



UNIVERSIDAD DE SALAMANCA
Facultad de Ciencias Químicas
Departamento de Química Inorgánica

**ESTUDIO DE ADSORBENTES ARCILLOSOS PARA
UNA APLICACIÓN SOSTENIBLE
TESIS DOCTORAL**

MARINA SOLANGE LOZANO GARCÍA

SALAMANCA, 2016

CARMEN MARIA DEL HOYO MARTÍNEZ, Profesora Titular del Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Salamanca y EBNER AZUARA NIETO, Investigador Titular del Instituto de Ciencias Básicas de la Universidad Veracruzana, México;

AUTORIZAN la presentación de la TESIS titulada “**ESTUDIO DE ADSORBENTES ARCILLOSOS PARA UNA APLICACIÓN SOSTENIBLE**”, realizada bajo su dirección por la Ingeniera Química, **D^a. MARINA SOLANGE LOZANO GARCÍA**.

Y para que conste, así lo firman en Salamanca, a cuatro de diciembre de 2015.

CARMEN MA. DEL HOYO MARTÍNEZ

EBNER AZUARA NIETO

AGRADECIMIENTOS

Deseo manifestar mi agradecimiento a la Dra. Carmen María Del Hoyo Martínez, por la confianza depositada en mi persona para contribuir en esta investigación y su invaluable apoyo en todas y cada una de las etapas de realización de este trabajo y, al Doctor Ebner Azuara Nieto, por su apoyo en la aplicación de la técnica de ultrasonidos para la realización de este trabajo.

A todos los profesores del Departamento de Química Inorgánica por su ayuda e interés en todo momento.

Al IRNA, por su ayuda en los análisis las muestras obtenidas en esta investigación, en especial a la Dra. Dña. Ma. Jesús Sánchez Martín y D. José Manuel Ordax de Castro.

Al Programa Internacional de Becas Santander, por darme la oportunidad de disfrutar de su ayuda.

A Milena y Juan, por la duradera y divertida amistad que hemos logrado.

Y a todos los que durante esta grandiosa experiencia han formado parte de mi vida haciendo que los momentos difíciles fueran diferentes y los buenos aún mejores: ♥Michel Ángel Campins, Manuel Rosa, Zanna Matos, Julie Díaz, Alejandro Martínez, Antonio Moutinho, Ana de Oliveira, Fabio Germano, Feride Durna, Monty Elviro, Silvana Revollar, Dilsia Sosa, Diana Ochoa, y a todos los que en este folio no alcanzaría a escribir sus nombres, pero que siempre estarán en mi memoria, ya que a través de los años he tenido el privilegio de conocerlos y convivir con ustedes.

Y por supuesto a Vicente, que la cafetería de esta Facultad de Ciencias no sería lo mismo sin él.

A mis padres, por todo su apoyo, comprensión y amor

A mis hermanos, por su compañerismo e incondicionalidad de siempre

A mi querido sobrino, por existir

A Dios, por todo

ÍNDICE

1	INTRODUCCIÓN.....	9
1.1	CONTAMINACIÓN DEL AGUA.....	11
1.2	ARCILLAS.....	17
1.2.1	Propiedades de las Arcillas.....	20
1.2.1.1	Capacidad de Cambio.....	20
1.2.1.2	Densidad de Carga Laminar.....	21
1.2.1.3	Origen de la Carga.....	22
1.2.1.4	Facilidad de Expansión.....	22
1.2.1.5	Área Superficial.....	23
1.2.1.6	Tratamiento Previo del Adsorbente.....	23
1.2.1.6.1	Tratamiento Ácido de la Sepiolita.....	23
1.2.2.6.2	Tratamiento Térmico de la Montmorillonita.....	24
1.2.1.7	Grado de Cristalinidad.....	26
1.2.2	PROPIEDADES DE LOS COMPUESTOS ORGÁNICOS.....	26
1.2.2.1	Carga Molecular.....	26
1.2.2.2	Pares de Electrones no Compartidos.....	26
1.2.2.3	Acidez.....	27
1.2.2.4	Punto Isoeléctrico.....	27
1.2.2.5	Polaridad.....	28
1.2.2.6	Peso Molecular.....	28
1.2.3	FACTORES DE MÉTODO.....	28
1.2.3.1	pH de la Solución.....	29
1.2.3.2	Fuerza Iónica de la Solución.....	30
1.2.3.3	Temperatura de Adsorción.....	30
1.2.3.4	Concentración del compuesto orgánico en solución.....	30
1.2.3.5	Ultrasonidos.....	31
1.2.4	MECANISMOS DE INTERACCIÓN COMPUESTOS ORGÁNICOS- ARCILLA.....	31
1.2.4.1	Compuestos Iónicos.....	32
1.2.4.1.1	Cambio Iónico.....	32
1.2.4.2	Compuestos no Iónicos.....	33
1.2.4.2.1	Protonación.....	33
1.2.4.2.2	Enlaces de Hidrógeno.....	33
1.2.4.2.3	Ión-Dipolo.....	34
1.2.4.2.4	Fuerzas de Van der Waals.....	34
1.2.4.2.5	Electrones π	34
1.3	DESCRIPCIÓN DE LOS ADSORBENTES.....	35
1.3.1	MONTMORILLONITA.....	35
1.3.1.1	Características Generales.....	35
1.3.1.2	Fórmula y Estructura.....	35
1.3.1.3	Propiedades Fisicoquímicas.....	38
1.3.1.4	Aplicaciones.....	39
1.3.2	SEPIOLITA.....	39
1.3.2.1	Características Generales.....	39

1.3.2.2	Fórmula y Estructura.....	40
1.3.2.3	Propiedades Físicoquímicas.....	41
1.3.2.4	Aplicaciones.....	42
1.4	ADITIVOS	42
1.4.1	Clasificación de Aditivos.....	42
1.4.2	Características de los Colorantes.....	45
1.4.2.1	Colorantes Naturales.....	46
1.4.2.2	Colorantes Sintéticos.....	47
1.4.3	Tartrazina (E102).....	48
1.4.4	Azul de Metileno (No. CAS 7220-79-3).....	49
1.4.5	Patent Blue V o Azul Patentado (E-131).....	50
1.4.6	Safranina (No. CAS 477-73-6).....	52
1.4.7	Amaranto (E-123).....	53
1.4.8	Goma Arábica o Goma Acacia (E-414).....	55
1.4.9	Cetrimida (No. CAS 8044-71-1).....	57
1.5	OBJETIVO DEL TRABAJO	61
2	MATERIALES Y MÉTODOS	63
2.1	MATERIALES	65
2.1.2	Montmorillonita.....	65
2.1.3	Sepiolita.....	65
2.2	MÉTODOS DE ESTUDIO	66
2.2.1	Adsorción.....	66
2.2.1.1	Aplicaciones del Proceso de Adsorción.....	69
2.2.1.2	Isotermas de Adsorción.....	70
2.2.1.3	Isoterma de Adsorción de Brunauer-Emmet-Teller (BET).....	74
2.2.2	Análisis Térmico.....	75
2.2.2.1	Aplicaciones del Análisis Térmico.....	77
2.2.2.2	Análisis Térmico Diferencial.....	78
2.2.2.3	Análisis Termogravimétrico.....	78
2.2.3	Espectroscopia.....	79
2.2.3.1	Aplicaciones de las Técnicas Espectroscópicas.....	80
2.2.3.2	Espectroscopia infrarroja.....	81
2.2.3.3	Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier.....	81
2.2.3.4	Espectroscopia UV-V.....	83
2.2.3.4.1	Ley de Beer-Lambert.....	84
2.2.4	Difracción de Rayos X.....	85
2.2.4.1	Aplicaciones de la Técnica de Difracción de Rayos X.....	87
2.2.5	Ultrasonidos.....	87
2.2.5.1	Aplicaciones de la Técnica de Ultrasonidos.....	89
2.2.6	Desorción.....	90
3	RESULTADOS	91
3.1	CARACTERIZACIÓN DE LAS ARCILLAS	93
3.1.1	Montmorillonita Natural y Calcinada	93
3.1.1.1	Superficie específica.....	93

3.1.1.2	Análisis Químico Elemental.....	95
3.1.1.3	Capacidad de Cambio.....	96
3.1.1.4	Difracción de Rayos X.....	96
3.1.1.5	Estudio térmico: Análisis Térmico Diferencial, Análisis Termogravimétrico y Derivada Termogravimétrica.....	98
3.1.1.6	Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier.....	100
3.1.2	Sepiolita Natural y Tratada Químicamente	102
3.1.2.1	Superficie específica.....	102
3.1.2.2	Análisis Químico Elemental.....	105
3.1.2.3	Capacidad de Cambio.....	106
3.1.2.4	Difracción de Rayos X.....	107
3.1.2.5	Estudio térmico: Análisis Térmico Diferencial, Análisis Termogravimétrico y Derivada Termogravimétrica.....	109
3.1.2.6	Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier.....	112
3.2	ADITIVOS ALIMENTARIOS	116
3.2.1	Tartrazina	116
3.2.1.1	Propiedades Fisicoquímicas.....	116
3.2.1.2	Espectroscopia UV-V.....	117
3.2.1.3	Difracción de Rayos X.....	118
3.2.1.4	Estudio térmico: Análisis Térmico Diferencial, Análisis Termogravimétrico y Derivada Termogravimétrica.....	119
3.2.1.5	Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier.....	120
3.2.2	Azul de Metileno	122
3.2.2.1	Propiedades Fisicoquímicas.....	122
3.2.2.2	Espectroscopia UV-V.....	123
3.2.2.3	Difracción de Rayos X.....	123
3.2.2.4	Estudio térmico: Análisis Térmico Diferencial, Análisis Termogravimétrico y Derivada Termogravimétrica.....	124
3.2.2.5	Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier.....	125
3.2.3	Patent blue V (Azul Patente V)	127
3.2.3.1	Propiedades Fisicoquímicas.....	127
3.2.3.2	Espectroscopia UV-V.....	128
3.2.3.3	Difracción de Rayos X.....	129
3.2.3.4	Estudio térmico: Análisis Térmico Diferencial, Análisis Termogravimétrico y Derivada Termogravimétrica.....	129
3.2.3.5	Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier.....	130
3.2.4	Safranina	132
3.2.4.1	Propiedades Fisicoquímicas.....	132
3.2.4.2	Espectroscopia UV-V.....	133
3.2.4.3	Difracción de Rayos X.....	134
3.2.4.4	Estudio térmico: Análisis Térmico Diferencial, Análisis Termogravimétrico y Derivada Termogravimétrica.....	134
3.2.4.5	Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier.....	135

3.3	SISTEMA TARTRAZINA-MONTMORILLONITA NATURAL, CALCINADA Y SISTEMAS SOMETIDOS A ULTRASONIDOS.....	137
3.3.1	Isotermas de Adsorción.....	137
3.3.2	Difracción de Rayos X.....	140
3.3.3	Estudio térmico: Análisis Térmico Diferencial, Análisis Termogravimétrico y Derivada Termogravimétrica.....	142
3.3.4	Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier.....	144
3.3.5	Desorción.....	150
3.4	SISTEMAS TARTRAZINA-SEPIOLITA NATURAL, TRATADA QUÍMICAMENTE Y SISTEMAS SOMETIDOS A ULTRASONIDOS.....	151
3.4.1	Isotermas de Adsorción.....	151
3.4.2	Difracción de Rayos X.....	153
3.4.3	Estudio térmico: Análisis Térmico Diferencial, Análisis Termogravimétrico y Derivada Termogravimétrica.....	154
3.4.4	Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier.....	157
3.4.5	Desorción.....	164
3.5	SISTEMAS AZUL DE METILENO –MONTMORILLONITA NATURAL, CALCINADA Y SISTEMAS SOMETIDOS A ULTRASONIDOS.....	164
3.5.1	Isotermas de Adsorción.....	164
3.5.2	Difracción de Rayos X.....	166
3.5.3	Estudio térmico: Análisis Térmico Diferencial, Análisis Termogravimétrico y Derivada Termogravimétrica.....	168
3.5.4	Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier.....	170
3.5.5	Desorción.....	176
3.6	SISTEMAS AZUL DE METILENO –SEPIOLITA NATURAL, TRATADA QUÍMICAMENTE Y SISTEMAS SOMETIDOS A ULTRASONIDOS.....	177
3.6.1	Isotermas de Adsorción.....	177
3.6.2	Difracción de Rayos X.....	179
3.6.3	Estudio térmico: Análisis Térmico Diferencial, Análisis Termogravimétrico y Derivada Termogravimétrica.....	180
3.6.4	Espectroscopia infrarroja por Transformada de Fourier.....	183
3.6.5	Desorción.....	189
3.7	SISTEMAS PATENT BLUE V –MONTMORILLONITA NATURAL, CALCINADA Y SISTEMAS SOMETIDOS A ULTRASONIDOS.....	189
3.7.1	Isotermas de Adsorción.....	189
3.7.2	Difracción de Rayos X.....	192
3.7.3	Estudio térmico: Análisis Térmico Diferencial, Análisis Termogravimétrico y Derivada Termogravimétrica.....	193
3.7.4	Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier.....	197
3.7.5	Desorción.....	202
3.8	SISTEMAS PATENT BLUE V –SEPIOLITA NATURAL, TRATADA QUÍMICAMENTE Y SISTEMAS SOMETIDOS A ULTRASONIDOS.....	203
3.8.1	Isotermas de Adsorción.....	203
3.8.2	Difracción de Rayos X.....	204

3.8.3	Estudio térmico: Análisis Térmico Diferencial, Análisis Termogravimétrico Y Derivada Termogravimétrica.....	205
3.8.4	Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier.....	207
3.8.5	Desorción.....	209
3.9	SISTEMAS SAFRANINA –MONTMORILLONITA NATURAL, CALCINADA Y SISTEMAS SOMETIDOS A ULTRASONIDOS.....	210
3.9.1	Isotermas de Adsorción.....	210
3.9.2	Difracción de Rayos X.....	212
3.9.3	Estudio térmico: Análisis Térmico Diferencial, Análisis Termogravimétrico y Derivada Termogravimétrica.....	213
3.9.4	Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier.....	217
3.9.5	Desorción.....	222
3.10	SISTEMAS SAFRANINA –SEPIOLITA NATURAL, TRATADA QUÍMICAMENTE Y SISTEMAS SOMETIDOS A ULTRASONIDOS.....	222
3.10.1	Isotermas de Adsorción.....	222
3.10.2	Difracción de Rayos X.....	224
3.10.3	Estudio térmico: Análisis Térmico Diferencial, Análisis Termogravimétrico y Derivada Termogravimétrica.....	225
3.10.4	Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier.....	228
3.10.5	Desorción.....	234
4	CONCLUSIONES.....	237
5	BIBLIOGRAFÍA.....	243

Figura 1.2.1.6.1	Reciclabilidad de los minerales arcillosos tratados térmicamente hasta los 350°C.....	25
Figura 1.3.1.2.1	Estructura de la montmorillonita.....	37
Figura 1.3.2.2.1	Estructura de sepiollita.....	41
Figura 1.4.3.1	Estructura química de la tartrazina.....	48
Figura 1.4.4.1	Estructura química del azul de metileno.....	50
Figura 1.4.5.1	Estructura química del patent blue V.....	51
Figura 1.4.6.1	Estructura química de safranina.....	53
Figura 1.4.7.1	Estructura química del amaranto.....	54
Figura 1.4.8.1	Estructura química de la goma arábica.....	57
Figura 1.4.9.1	Estructura química de cetrimida.....	59
Figura 2.2.1.1	Representación esquemática de los procesos de adsorción, absorción e intercambio iónico.....	67
Figura 2.2.1.1.1	Clasificación de las Isotermas según Giles.....	71
Figura 2.2.1.2.1	Isoterma de BET.....	74
Figura 2.2.3.3.1	Montaje básico para desarrollar la técnica de espectroscopia mediante Transformada de Fourier.....	82
Figura 2.2.3.4.1	Espectro UV-V.....	84
Figura 2.2.5.1	Frecuencias de sonido asociadas a la sonoquímica.....	88
Figura 3.1.1.1.1	(a) Clasificación IUPAC de isoterma de adsorción Gas/sólido; (b) Isoterma de Adsorción-desorción de N ₂ a 77°K de montmorillonita natural.....	93
Figura 3.1.1.1.2	Representación BET de montmorillonita natural.....	94
Figura 3.1.1.1.3	(a) Clasificación IUPAC de isoterma de adsorción Gas/sólido; (b) Isoterma de Adsorción-desorción de N ₂ a 77°K de montmorillonita calcinada.....	94
Figura 3.1.1.4	Representación BET de montmorillonita calcinada.....	95
Figura 3.1.1.4.1	Difractograma de Difracción de Rayos X: (a) montmorillonita natural; (b) montmorillonita calcinada...	97
Figura 3.1.1.5.1	Diagrama de ATD-TG-DTG: (a) montmorillonita natural; (b) montmorillonita calcinada.....	99
Figura 3.1.1.6.1	Espectro FT-IR: (a) montmorillonita natural; (b) montmorillonita calcinada.....	101
Figura 3.1.2.1.1	(a) Clasificación IUPAC de Isoterma de adsorción de Gas/sólido; (b) Isoterma de adsorción-desorción de N ₂ a 77°K de sepiolita natural.....	103
Figura 3.1.2.1.2	Representación BET de sepiolita natural.....	104
Figura 3.1.2.1.3	(a) Clasificación IUPAC de isoterma de adsorción de Gas/Sólido; (b) Isoterma de Adsorción-desorción de N ₂ a 77°K de sepiolita tratada químicamente.....	105
Figura 3.1.2.1.4	Representación BET de sepiolita tratada químicamente	105

Figura 3.1.2.4.1	Difractograma de Difracción de Rayos X: (a) sepiolita natural; (b) sepiolita tratada químicamente.....	107
Figura 3.1.2.5.1	Diagrama de ATD-TG-DTG: (a) sepiolita natural; (b) sepiolita sometida a tratamiento químico.....	110
Figura 3.1.2.6.1	Espectro de FT-IR: (a) sepiolita natural; (b) sepiolita tratada químicamente.....	112
Figura 3.2.1.2.1	Espectro UV-V de la tartrazina.....	118
Figura 3.2.1.3.1	Difractograma de Difracción de Rayos X de la tartrazina	119
Figura 3.2.1.4.1	Diagrama de ATD-TG-DTG de la tartrazina.....	120
Figura 3.2.1.5.1	Espectro de FT-IR de tartrazina.....	121
Figura 3.2.2.2.1	Espectro UV-V del azul de metileno.....	123
Figura 3.2.2.3.1	Difractograma de Difracción de Rayos X del azul de metileno.....	124
Figura 3.2.2.4.1	Diagrama de ATD-TG-DTG del azul de metileno.....	125
Figura 3.2.2.5.1	Espectro de FT-IR del azul de metileno.....	126
Figura 3.2.3.2.1	Espectro de UV-V del patent blue V.....	128
Figura 3.2.3.3.1	Difractograma de Difracción de Rayos X del patent blue V (azul patente V).....	129
Figura 3.2.3.4.1	Diagrama de ATD-TG-DTG del patent blue V (azul patente V).....	130
Figura 3.2.3.5.1	Espectro de FT-IR del patent blue V (azul patente V).....	131
Figura 3.2.4.2.1	Espectro UV-V de la safranina.....	133
Figura 3.2.4.3.1	Difractograma de Difracción de Rayos X de la safranina	134
Figura 3.2.4.4.1	Diagrama de ATD-TG-DTG de la safranina.....	135
Figura 3.2.4.5.1	Espectro de FT-IR de la safranina.....	136
Figura 3.3.1.1	Recta de Calibración de la tartrazina.....	138
Figura 3.3.1.2	Isoterma de adsorción: (a) Sistema tartrazina-montmorillonita natural (TZM); (b) Sistema tartrazina-montmorillonita calcinada (TZMC); (c) Sistema tartrazina-montmorillonita natural sometida a ultrasonidos (TZMUS); (d) Sistema tartrazina-montmorillonita calcinada sometido a ultrasonidos (TZMC US).....	139
Figura 3.3.2.1	Difractograma de Difracción de Rayos X: (a) Sistema de tartrazina –montmorillonita natural (TZM); (b) Sistema tartrazina-montmorillonita calcinada (TZMC); (c) Sistema tartrazina-montmorillonita natural sometida a ultrasonidos (TZMUS); (D) Sistema tartrazina-montmorillonita calcinada sometida a ultrasonidos (TZMCUS).....	141

Figura 3.3.3.1	Diagrama de ATD-TG-DT: (a) sistema tartrazina-montmorillonita natural (TZM); (b) sistema tartrazina-montmorillonita calcinada (TZMC); (c) sistema tartrazina-montmorillonita natural sometida a ultrasonidos (TZMUS); (d) : sistema tartrazina-montmorillonita calcinada sometida a ultrasonidos (TZMCUS).....	143
Figura 3.3.4.1	Espectro de FT-IR: (a) sistema tartrazina-montmorillonita natural (TZM); (b) tartrazina; (c) montmorillonita natural..	146
Figura 3.3.4.2	Espectro de FT-IR: (a) sistema tartrazina-montmorillonita calcinada (TZMC); (b) tartrazina; (c) montmorillonita calcinada.....	146
Figura 3.3.4.3	Espectro de FT-IR: (a) sistema tartrazina-montmorillonita natural sometida a ultrasonidos (TZMUS); (b) tartrazina; (c) montmorillonita natural.....	149
Figura 3.3.4.4	Espectro de FT-IR: (a) sistema tartrazina-montmorillonita calcinada sometida a ultrasonido (TZMCUS); (b) tartrazina; (c) montmorillonita calcinada.....	149
Figura 3.4.1.1	Isoterma de Adsorción: (a) Sistema tartrazina-sepiolita natural (TZS); (b) Sistema tartrazina-sepiolita tratada químicamente. (TZSQ); (c) Sistema tartrazina-sepiolita natural sometido a ultrasonidos (TZSUS); (d) Sistema tartrazina-sepiolita sometida a tratamiento químico y ultrasonidos (TZSQUS).....	152
Figura 3.4.2.1	Difractograma de Difracción de Rayos X: (a) Sistema tartrazina-sepiolita natural (TZS); (b) Sistema tartrazina-sepiolita tratada químicamente (TZSQ); (c) Sistema tartrazina-sepiolita natural sometida a ultrasonidos (TZSUS); (d) Sistema tartrazina- sepiolita tratada químicamente sometido a ultrasonidos (TZSQUS).....	154
Figura 3.4.3.1	Diagrama de ATD-TG-DT: (a) Sistema tartrazina-sepiolita natural (TZS); (b) Sistema tartrazina-sepiolita tratada químicamente (TZSQ); (c) Sistema tartrazina-sepiolita natural sometida a ultrasonidos (TZSUS); (d) Sistema tartrazina-sepiolita tratada químicamente sometido a ultrasonidos (TZSQUS).....	155
Figura 3.4.4.1	Espectro de FT-IR: (a) sistema tartrazina-sepiolita natural (TZS); (b) tartrazina; (c) sepiolita natural.....	158
Figura 3.4.4.2	Espectro de FT-IR: (a) Sistema tartrazina-sepiolita tratada químicamente (TZSQ); (b) tartrazina; (c) sepiolita tratada químicamente.....	159
Figura 3.4.4.3	Espectro de FT-IR: (a) sistema tartrazina-sepiolita natural sometido a ultradsonidos (TZSUS); (b) tartrazina; (c)sepiolita natural.....	162

Figura 3.4.4.4	Espectro de FT-IR: (a) Sistema tartrazina-sepiolita tratada químicamente, sometido a ultrasonidos (TZSQUS); (b) tartrazina; (c) sepiolita tratada químicamente.....	162
Figura 3.5.1.1	Recta de Calibración del azul de metileno.....	164
Figura 3.5.1.2	Isoterma de Adsorción: (a) Sistema azul de metileno-monmorillonita natural (AMM); (b) Sistema azul de metileno-montmorillonita calcinada (AMMC); (c) Sistema azul de metileno-montmorillonita natural, sometido a ultrasonidos (AMMUS); (d) Sistema azul de metileno-montmorillonita calcinada, sometido a ultrasonidos (AMMCUS).....	165
Figura 3.5.2.1	Difractograma de Difracción de Rayos X: (a) Sistema azul de metileno montmorillonita natural (AMM); (b) Sistema azul de metileno-montmorillonita calcinada (AMMC); (c) Sistema azul de metileno-montmorillonita natural, sometido a ultrasonidos (AMMUS); (d) Sistema azul de metileno-montmorillonita calcinada, sometido a ultrasonidos (AMMCUS).....	167
Figura 3.5.3.1	Diagrama de ATD-TG-DTG:(a) Sistema azul de metileno-montmorillonita natural (AMM); (b) Sistema azul de metileno-montmorillonita calcinada (AMMC); (c) Sistema azul de metileno-montmorillonita natural, sometido a ultrasonidos (AMMUS); (d) Sistema de azul de metileno-montmorillonita calcinada, sometido a ultrasonidos (AMMCUS).....	169
Figura 3.5.4.1	Espectro de FT-IR: (a) Sistema de azul de metileno-montmorillonita natural; (b) azul de metileno; (c) montmorillonita natural.....	171
Figura 3.5.4.2	Espectro de FT-IR: (a) Sistema azul de metileno-montmorillonita calcinada; (b) azul de metileno; (c) montmorillonita calcinada.....	172
Figura 3.5.4.3	Espectro de FT-IR: (a) Sistema azul de metileno-montmorillonita natural, sometido a ultrasonidos; (b) azul de metileno; (c) montmorillonita natural.....	175
Figura 3.5.4.4	Espectro de FT-IR: (a) Sistema azul de metileno-montmorillonita calcinada, sometido a ultrasonidos; (b) azul de metileno; (c) montmorillonita calcinada.....	175
Figura 3.6.1.1	Isoterma de Adsorción: (a) Sistema azul de metileno-sepiolita natural (AMS); (b) Sistema azul de metileno-sepiolita tratada químicamente (AMSQ); (c) Sistema azul de metileno-sepiolita natural, sometido a ultrasonidos (AMSUS); (d) Sistema azul de metileno-	

	sepiolita tratada químicamente, sometido a ultrasonidos (AMSQUS).....	178
Figura 3.6.2.1	Difractograma de Difracción de Rayos X: (a) Sistema azul de metileno-sepiolita natural (AMS); (b) Sistema azul de metileno-sepiolita tratada químicamente (AMSQ); (c) Sistema azul de metileno-sepiolita natural, sometido a ultrasonidos (AMSUS); (d) Sistema azul de metileno-sepiolita tratada químicamente, sometido a ultrasonidos (AMSQUS).....	180
Figura 3.6.3.1	Diagrama de ATD-TG-DTG:(a) Sistema azul de metileno-sepiolita natural (AMS); (b) Sistema azul de metileno-sepiolita tratada químicamente (AMSQ); (c) Sistema azul de metileno-sepiolita natural, sometido a ultrasonidos (AMSUS); (d) Sistema azul de metileno-sepiolita tratada químicamente, sometido a ultrasonidos (AMSQUS).....	181
Figura 3.6.4.1	Espectro de FT-IR: (a) Sistema azul de metileno-sepiolita natural; (b) azul de metileno; (c) sepiolita natural.....	184
Figura 3.6.4.2	Espectro de FT-IR: (a) Sistema azul de metileno-sepiolita tratada químicamente; (b) azul de metileno (c) sepiolita tratada químicamente.....	185
Figura 3.6.4.3	Espectro de FT-IR: (a) Sistema azul de metileno-sepiolita natural, sometido a ultrasonidos; (b) azul de metileno; (c) sepiolita natural.....	187
Figura 3.6.4.4	Espectro FT-IR: (a) Sistema azul de metileno-sepiolita tratada químicamente, sometido a ultrasonidos; (b) azul de metileno; (c) sepiolita tratada químicamente.....	188
Figura 3.7.1.1	Recta de Calibrado del patent blue V.....	190
Figura 3.7.1.2	Isoterma de Adsorción: (a) Sistema patent blue V-montmorillonita natural (PBVM); (b) Sistema patent blue V-montmorillonita calcinada (PBVMC); (c) Sistema patent blue V-montmorillonita natural, sometido a ultrasonidos (PBVMUS); (d) Sistema patent blue V-montmorillonita calcinada, sometido a ultrasonidos (PBVMCUS).....	191
Figura 3.7.2.1	Difractograma de Difracción de Rayos X: (a) Sistema patent blue V-montmorillonita natural (PBVM); (b) Sistema patent blue V-montmorillonita calcinada (PBVMC); (c) Sistema patent blue V-montmorillonita natural, sometido a ultrasonidos (PBVMUS); (d) Sistema patent blue-montmorillonita calcinada, sometido a ultrasonidos (PBVMCUS).....	193

Figura 3.7.3.1	Diagrama de ATD-TG-DTG: (a) Sistema patent blue V-montmorillonita natural (PBVM); (b) Sistema patent blue V-montmorillonita calcinada (PBVMC); (c) Sistema patent blue V-montmorillonita natural, sometido a ultrasonidos (PBVMUS); (d) Sistema patent blue V-montmorillonita calcinada, sometido a ultrasonidos (PBVMCUS).....	195
Figura 3.7.4.1	Espectros de FT-IR: (a) Sistema patent blue V-montmorillonita natural (PBVM); (b) patent blue V; (c) montmorillonita natural.....	198
Figura 3.7.4.2	Espectros de FT-IR: (a) Sistema patent blue V-montmorillonita calcinada (PBVMC); (b) patent blue V; (c) montmorillonita calcinada.....	199
Figura 3.7.4.3	Espectros de FT-IR: (a) Sistema patent blue V-montmorillonita natural, sometido a ultrasonidos (PBVMUS); (b) patent blue V; (c) montmorillonita natural.....	201
Figura 3.7.4.4	Espectros de FT-IR: (a) Sistema patent blue V-montmorillonita calcinada, sometido a ultrasonidos (PBVMCUS); (b) patent blue V; (c) montmorillonita calcinada.....	201
Figura 3.8.1.1	Isotherma de Adsorción. (a) Sistema patent blue V-sepiolita natural (PBVS); (b) Sistema patent blue V-sepiolita natural, sometido a ultrasonidos (PBVSUS).....	204
Figura 3.8.2.1	Difractograma de Difracción de Rayos X: (a) Sistema patent blue-sepiolita natural (PBVS); (b) Sistema patent blue V-sepiolita natural, sometido a ultrasonidos (PBVSUS).....	205
Figura 3.8.3.1	Diagrama de ATD-TG-DTG: (a) Sistema patent blue V-sepiolita natural (PBVS); (b) Sistema patent blue V-sepiolita natural, sometido a ultrasonidos (PBVSUS).....	206
Figura 3.8.4.1	Espectros de FT-IR: (a) Sistema patent blue V-sepiolita natural; (b) patent blue V; (c) sepiolita natural.....	208
Figura 3.8.4.2	Espectros de FT-IR: (a) sistema patent blue V-sepiolita natural, sometido a ultrasonidos; (b) patent blue V; (c) sepiolita natural.....	208
Figura 3.9.1.1	Recta de calibrado de la safranina.....	210
Figura 3.9.1.2	Isotherma de Adsorción: (a) Sistema safranina-montmorillonita natural (SAM); (b) Sistema safranina-montmorillonita calcinada (SAMC); (c) Sistema safranina-montmorillonita natural, sometido a ultrasonidos (SAMUS); (d) Sistema safranina-montmorillonita calcinada, sometido a ultrasonidos (SAMCUS).....	211

Figura 3.9.2.1	Difractograma de Difracción de Rayos X: (a) Sistema safranina-montmorillonita natural (SAM); (b) Sistema safranina-montmorillonita calcinada (SAMC); (c) Sistema safranina-montmorillonita natural, sometido a ultrasonidos (SAMUS); (d) Sistema safranina-montmorillonita calcinada, sometido a ultrasonidos (SAMCUS).....	213
Figura 3.9.3.1	Diagrama de ATD-TG-DTG: (a) Sistema safranina – monmorillonita natural (SAM); (b) Sistema safranina-montmorillonita calcinada (SAMC); (c) Sistema safranina-montmorillonita natural, sometido a ultrasonidos (SAMUS); (d) Sistema safranina-montmorillonita calcinada, sometido a ultrasonidos (SAMCUS).....	215
Figura 3.9.4.1	Espectro de FT-IR: (a) Sistema safranina-montmorillonita natural (SAM); (b) safranina; (c) montmorillonita natural	218
Figura 3.9.4.2	Espectro de FT-IR: (a) Sistema safranina-montmorillonita calcinada (SAMC); (b) safranina; (c) montmorillonita calcinada.....	218
Figura 3.9.4.3	Espectro de FT-IR: (a) Sistema safranina-montmorillonita natural, sometido a ultrasonidos (SAMUS); (b) safranina; (c) montmorillonita natural.....	220
Figura 3.9.4.4	Espectro de FT-IR: (a) Sistema safranina-montmorillonita calcinada, sometido a ultrasonidos (SAMCUS); (b) safranina; (c) montmorillonita calcinada.....	221
Figura 3.10.1.1	Isotherma de Adsorción: (a) Sistema safranina. Sepiolita natural (SAS); (b) Sistema safranina-sepiolita tratada químicamente (SASQ); (c) Sistema safranina-sepiolita natural, sometido a ultrasonidos (SASUS); (d) Sistema safranina-sepiolita tratada químicamente, sometido a ultrasonidos (SASQUS).....	223
Figura 3.10.2.1	Difractograma de Difracción de Rayos X: (a) Sistema safranina-sepiolita natural (SAS); (b) Sistema safranina-sepiolita tratada químicamente (SASQ); (c) Sistema safranina-sepiolita natural, sometido a ultrasonidos (SASUS); (d) Sistema safranina-sepiolita tratada químicamente, sometido a ultrasonidos (SASQUS).....	225

Figura 3.10.3.1	Diagrama de ATD-TG-DTG: (a) Sistema safranina-sepiolita natural (SAS); (b) Sistema safranina-sepiolita tratada químicamente (SASQ); (c) : Sistema safranina-sepiolita natural, sometido a ultrasonidos (SASUS); (d) Sistema safranina- sepiolita tratada químicamente, sometido a ultrasonidos (SASQUS).....	226
Figura 3.10.4.1	Espectro de FT-IR: (a) Sistema safranina-sepiolita natural (SAS); (b) safranina; (c) sepiolita natural.....	229
Figura 3.10.4.2	Espectro de FT-IR: (a) Sistema safranina-sepiolita tratada químicamente (SASQ); (b) safranina; (c) sepiolita tratada químicamente.....	230
Figura 3.10.4.3	Espectro de FT-IR: (a) Sistema safranina-sepiolita natural, sometido a ultrasonidos (SASUS); (b) safranina; (c) sepiolita natural.....	232
Figura 3.10.4.4	Espectro de FT-IR: (a) Sistema safranina-sepiolita tratada químicamente, sometido a ultrasonidos (SASQUS); (b) safranina; (c) sepiolita tratada químicamente.....	233

Tabla 1.4.1.1	Clasificación de los aditivos.....	43
Tabla 1.4.3.1	Propiedades Fisicoquímicas de la tartrazina.....	49
Tabla 1.4.4.1	Propiedades Fisicoquímicas del azul de metileno.....	50
Tabla 1.4.5.1	Propiedades Fisicoquímicas del patent blue V.....	52
Tabla 1.4.6.1	Propiedades Fisicoquímicas de safranina.....	53
Tabla 1.4.7.1	Propiedades Fisicoquímicas del amaranto.....	55
Tabla 1.4.8.1	Propiedades Fisicoquímicas de goma arábica.....	57
Tabla 1.4.9.1	Propiedades Fisicoquímicas de cetrimida.....	59
Tabla 3.1.1.2.1	Análisis Químico de la montmorillonita (M).....	95
Tabla 3.1.1.4.1	Datos de DRX de la montmorillonita natural (M) y montmorillonita calcinada (MC).....	98
Tabla 3.1.1.5.1	Resultados del estudio ATD-TG-DTG de la montmorillonita natural y montmorillonita calcinada.....	100
Tabla 3.1.1.6.1	Bandas de vibración características en FT-IR de M y MC	102
Tabla 3.1.2.2.1	Análisis químico de la sepiolita (S).....	106
Tabla 3.1.2.4.1	Datos de DRX de la sepiolita natural (S) y sepiolita química (SQ).....	108
Tabla 3.1.2.5.1	Resultados del estudio ATD-TG-DTG de la sepiolita natural y tratada químicamente.....	111
Tabla 3.1.2.6.1	Bandas de vibración características del FT-IR de S y SQ	116
Tabla 3.2.1.1.1	Propiedades Fisicoquímicas de la tartrazina.....	117
Tabla 3.2.1.4.1	Resultados del estudio ATD-TG-DTG de la tartrazina.....	120
Tabla 3.2.1.5.1	Principales bandas de Vibración características para la tartrazina.....	122
Tabla 3.2.2.1.1	Propiedades fisicoquímicas del azul de metileno.....	122
Tabla 3.2.2.4.1	Resultados del estudio ATD-TG-DTG del azul de metileno	125
Tabla 3.2.2.5.1	Principales bandas de vibración características para el azul de metileno.....	124
Tabla 3.2.3.1.1	Propiedades Fisicoquímicas del patent blue V.....	125
Tabla 3.2.3.4.1	Resultados del estudio ATD-TG-DTG del patent blue V....	127
Tabla 3.2.3.5.1	Principales bandas de vibración características para el patent blue V.....	129
Tabla 3.2.4.1.1	Propiedades Fisicoquímicas de la safranina.....	130
Tabla 3.2.4.4.1	Resultados del estudio ATD-TG-DTG de la safranina.....	132
Tabla 3.2.4.5.1	Principales bandas de vibración características para la safranina.....	134
Tabla 3.3.1.1	Constantes Freundlich y Langmuir para las diferentes isotermas de los sistemas de tartrazina-montmorillonita...	137
Tabla 3.3.1.2	Cantidades máximas adsorbidas en los sistemas de tartrazina-montmorillonita.....	137
Tabla 3.3.2.1	Espaciado basal e incremento del mismo en los Sistemas tartrazina-montmorillonita natural, calcinada y sistemas sometidos a ultrasonidos.....	138
Tabla 3.3.3.1	Resultados del estudio ATD-TG-DTG de los sistemas	

	tartrazina-montmorillonita natural, calcinada y sistemas sometidos a ultrasonidos.....	141
Tabla 3.3.4.1	Bandas de interacción en FT-IR de los sistemas TZM-TZMC.....	144
Tabla 3.3.4.2	Bandas de interacción en FT-IR de los sistemas TZMUS-TZMCUS.....	147
Tabla 3.4.1.1	Constantes de Freundlinch y Langmuir para las diferentes isothermas de adsorción de los sistemas tartrazina-sepiolita....	150
Tabla 3.4.1.2	Cantidades máximas adsorbidas en los sistemas de tartrazina – sepiolita.....	150
Tabla 3.4.3.1	Resultados del estudio ATD-TG-DTG de los sistemas tartrazina-sepiolita natural, tratada químicamente y sistemas a sometidos a ultrasonidos.....	154
Tabla 3.4.4.1	Bandas de interacción en FT-IR de los sistemas TZS-TZSQ...	157
Tabla 3.4.4.2	Bandas de interacción de FT-IR de los sistemas TZSUS-TZSQUS.....	160
Tabla 3.5.1.1	Constantes Freundlinch y Langmuir para las diferentes isothermas de adsorción de los sistemas azul de metileno montmorillonita.....	163
Tabla 3.5.1.2	Cantidades máximas adsorbidas en los sistemas azul de metileno-montmorillonita.....	163
Tabla 3.5.2.1	Espaciado basal e incremento del mismo en los sistemas azul de metileno- montmorillonita natural, calcinada y sistemas sometidos a ultrasonidos.....	164
Tabla 3.5.3.1	Resultados del estudio ATD-TG-DTG de los sistemas azul de metileno – montmorillonita natural, calcinada y sistemas a sometidos a ultrasonidos.....	167
Tabla 3.5.4.1	Bandas de interacción en FT-IR de los sistemas AMM-AMMC.....	170
Tabla 3.5.4.2	Bandas de interacción en FT-IR de los sistemas AMMUS-AMMCUS.....	173
Tabla 3.6.1.1	Constantes Freundlinch y Langmuir para las diferentes isothermas de adsorción de los sistemas azul de metileno-sepiolita.....	176
Tabla 3.6.1.2	Cantidades máximas adsorbidas en los sistemas de azul de metileno- sepiolita.....	176
Tabla 3.6.3.1	Resultados del estudio ATD-TG-DTG de los sistemas azul de metileno – sepiolita natural, tratada químicamente y sistemas sometidos a ultrasonidos.....	181
Tabla 3.6.4.1	Bandas de interacción en FT-IR de los sistemas AMS-AMSQ.....	184
Tabla 3.6.4.2	Bandas de interacción en FT-IR de los sistemas AMSUS-AMSQUS.....	186

Tabla 3.7.1.1	Constantes de Freundlinch y Langmuir para las diferentes isothermas de adsorción de patent blue V – montmorillonita.....	189
Tabla 3.7.1.2	Cantidades máximas adsorbidas de PBV en montmorillonita.....	190
Tabla 3.7.2.1	Espaciado basal e incremento del mismo en los sistemas patent blue V- montmorillonita natural, calcinada y sistemas sometidos a ultrasonidos.....	191
Tabla 3.7.3.1	Resultados del estudio ATD-TG-DTG de los sistemas patent blue V – montmorillonita natural, calcinada y sistemas sometidos a ultrasonidos.....	195
Tabla 3.7.4.1	Bandas de interacción en FT-IR de los sistemas PBVM-PBVMC.....	198
Tabla 3.7.4.2	Bandas de interacción en FT-IR de los sistemas PBVMUS-PBVMCUS.....	200
Tabla 3.8.1.1	Constantes Freundlinch y Langmuir para las diferentes isothermas de adsorción del patent blue V-sepiolita.....	202
Tabla 3.8.1.2	Cantidades máximas adsorbidas de patent blue V en sepiolita.....	202
Tabla 3.8.3.1	Resultados del estudio ATD-TG-DTG de los sistemas patent blue V – sepiolita natural y sistema sometido a ultrasonidos.....	205
Tabla 3.8.4.1	Bandas de interacción en FT-IR de los sistemas PBVS-PBVSUS.....	207
Tabla 3.9.1.1	Constantes Freundlinch y Langmuir para las diferentes isothermas de adsorción de safranina –Montmorillonita....	210
Tabla 3.9.1.2	Cantidades máximas adsorbidas de safranina en montmorillonita.....	210
Tabla 3.9.2.1	Espaciado basal e incremento del mismo en los sistemas safranina-montmorillonita natural, calcinada y sistemas sometidos a ultrasonidos.....	211
Tabla 3.9.3.1	Resultados del estudio ATD-TG-DTG de los sistemas safranina–montmorillonita natural, calcinada y sistemas sometidos a ultrasonidos.....	214
Tabla 3.9.4.1	Bandas de interacción en FT-IR de los sistemas SAM-SAMC.....	217
Tabla 3.9.4.2	Bandas de interacción en FT-IR de los sistemas SAMUS-SAMCUS.....	219
Tabla 3.10.1.1	Constantes Freundlinch y Langmuir para las diferentes isothermas de adsorción de safranina-sepiolita.....	222
Tabla 3.10.1.2	Cantidades máximas adsorbidas de safranina en sepiolita.....	222

Tabla 3.10.3.1	Resultados del estudio ATD-TG-DTG de los sistemas safranina-sepiolita natural, tratada químicamente y sistemas sometidos a ultrasonidos.....	226
Tabla 3.10.4.1	Bandas de interacción en FT-IR de los sistemas SAS-SASQ	229
Tabla 3.10.4.2	Bandas de interacción en FT-IR de los sistemas SASUS-SASQUS.....	232

1. INTRODUCCIÓN

1.1 CONTAMINACIÓN DEL AGUA

El agua potable es un bien cada vez más escaso, especialmente en los países con menor índice de desarrollo humano, donde millones de personas no cuentan con acceso alguno a fuentes de agua limpia para satisfacer sus necesidades básicas, y en muchas ocasiones se convierte en vehículo de enfermedades; asimismo la contaminación del agua se convierte en un círculo vicioso ya que estas personas, al no contar con efluentes limpios o adecuados para su consumo, en muchas ocasiones tampoco pueden ser autosuficientes para producir su propia comida, lo que se refleja en las grandes cantidades de comida que países altamente industrializados les proveen continuamente.

Según el Consejo de Europa, la contaminación del agua consiste en una modificación generalmente provocada por el hombre, de la calidad del agua, haciéndola impropia o peligrosa para todas aquellas actividades en que se vea involucrada así como para el consumo humano o animal y la vida natural. (Consejo de Europa, 1968). Las alteraciones del agua (Echarri, 1998; Metcalf & Eddy, 2002), pueden se pueden dividir en: 1) Alteraciones físicas cómo color, olor y sabor, temperatura, materias en suspensión, radiactividad, espumas, conductividad, 2) Alteraciones químicas como, pH, oxígeno disuelto (OD), materia orgánica biodegradable, materia oxidable, nitrógeno total, fósforo total, compuestos orgánicos, cationes y aniones, 3) Alteraciones biológicas que se deben principalmente a la presencia de microorganismos en el agua, tales como bacterias coliformes, virus, animales, plantas, microorganismos diversos, etc.

Por otro lado, gracias al desarrollo de la ciencia y la tecnología de la alimentación en los últimos 50 años, se han descubierto nuevas sustancias que pueden cumplir funciones beneficiosas en los alimentos debido a la necesidad de conservarlos fuera de las estaciones de recolección para aumentar la vida útil del alimento. Además de considerar la demanda alimenticia, también se

debe tener en cuenta la producción de alimentos de calidad. Estas sustancias, denominadas aditivos alimentarios, están hoy al alcance de todos y cumplen múltiples funciones en los alimentos ya que desempeñan un papel muy importante en el complejo abastecimiento alimenticio actual. Los alimentos están sometidos a diferentes condiciones medioambientales que pueden llevar a la modificación de su composición original, como pueden ser los cambios de temperatura, la oxidación o la exposición a microbios. Los aditivos alimentarios tienen un papel fundamental a la hora de mantener las cualidades y características de los alimentos que exigen los consumidores, y ayudan a mantener la seguridad, los nutrientes y las propiedades organolépticas en el transcurso del "campo a la mesa". La utilización de aditivos está estrictamente regulada, y los criterios que se tienen en cuenta para su uso es que tengan una eficacia demostrada, sean seguros y no induzcan a error al consumidor (Directiva Marco 89/107/EEC, Directiva 94/35/EC relativa al uso de edulcorantes, Directiva 94/36/EC relativa a los colorantes y la Directiva 06/52/EC, relativa a los aditivos alimentarios distintos de los colorantes y edulcorantes; Reglamento (UE) No. 1129/2011 UE; Reglamento (UE) No. 231/2012; Reglamento (UE) No. 601/2014 .

Sin embargo el uso generalizado de aditivos alimentarios en la producción de alimentos también influye en la salud pública. Las industrias alimentarias, vierten los residuos resultantes de su actividad que debían ser controlados para evaluar el impacto ambiental y para brindar la información necesaria sobre la evaluación cuantitativa del riesgo químico del uso de aditivos alimentarios. Mientras los métodos de evaluación de riesgos han sido en gran medida armonizados, los enfoques de prevención y gestión medioambiental de riesgos necesariamente variarán dependiendo de si la sustancia química se agrega intencionadamente a los alimentos o si se halla presente como resultado de contaminación accidental o inevitable. Además, la elección de una opción de prevención de riesgos para el medio ambiente

puede variar entre los diferentes países según el nivel de protección de la salud deseado y según factores técnicos, económicos, socioculturales y de otra naturaleza.

Uno de los principales riesgos de contaminación del agua procede del vertido en ella de los diferentes tipos de aditivos. Entre las estrategias empleadas en la actualidad para preservar la calidad del agua y, de esta forma, disminuir el riesgo medioambiental que supone la contaminación química se pueden mencionar, entre otros: absorción, oxidación química, adsorción, destilación, etc. Entre todas estas tecnologías, la adsorción ha sido empleada como una herramienta de separación en casi todos los sectores con diferentes propósitos como secado de aire, tratamiento de aguas, remoción de olor o para separar componentes de sus mezclas entre otras. Es precisamente la adsorción, la opción más viable, en términos económicos y medioambientales, para el tratamiento de las aguas residuales de origen industrial ya que pueden contener una gran cantidad de aditivos peligrosos. Comúnmente los adsorbentes más usados son las arcillas tanto naturales como modificadas ya sea por calcinación, tratamiento químico, etc. (Alkan et al. 2005; Nogueira et al. 2009; Li et al. 2011; Salleh et al. 2011; Sharma et al. 2013).

Existen distintos materiales que se emplean en la adsorción e inmovilización de contaminantes químicos, la mayor parte de ellos continúan bajo patente, por lo que no se conocen los procedimientos y los productos empleados, pero en todos los casos la inocuidad y/o biodegradabilidad de los materiales empleados es un aspecto importante en cuanto a su elección para aplicaciones medioambientales. Algunos materiales biodegradables usados para retener dichos contaminantes son las ligninas (Cotterill et al. 1996; Ludvik y Zuman. 2000; Valderrábano et al. 2006), alginatos tipo gel (Pepperman y Kuan. 1993, 1995), y algunos derivados de la celulosa (Dailey y Dowler. 1998; Pérez - Martínez et al. 2001; Sopeña et al. 2005; Rodríguez-Cruz et al. 2008).

En lo que se refiere a materiales inocuos, hay que mencionar a las arcillas y los minerales de la arcilla, cuyas propiedades coloidales, facilidad de generar modificaciones estructurales, abundancia en la naturaleza, y bajo coste les hacen muy adecuados para la adsorción de contaminantes químicos. Las más empleadas se basan en el uso de organomontmorillonitas y de hidrotalcitas (Del Hoyo et al. 1998a, 1999, 2007a; El-Nahhal et al. 1999, 2001, 2003; Undabeytia et al. 2000, 2008; Inacio et al. 2001; Celis et al. 2000; Carrizosa et al. 2003; Cornejo et al. 2008; Sánchez-Verdejo et al. 2008). Muchos de los estudios que usan organomontmorillonitas se han realizado mediante el cambio de los cationes interlaminares con alquilamonios cuaternarios y posterior adsorción de la solución del plaguicida (El-Nahhal et al. 2000).

Los materiales arcillosos han dado lugar a numerosas aplicaciones en el campo de la salud pública (Konta. 1995; Murray. 2000; Carretero. 2002; Del Hoyo. 2007b; Volzone. 2007), habiendo sido demostrada su efectividad como adsorbentes de todo tipo de contaminantes. La interacción de las arcillas con los diferentes compuestos adsorbidos se ha estudiado de forma exhaustiva (Theng. 1974; Rausell-Colom y Serratosa. 1987; Del Hoyo. 1995; Del Hoyo et al. 1998b, 2001; Yariv y Cross. 2002).

En cuanto a la modificación fisicoquímica de los materiales arcillosos, la molienda (tanto húmeda como seca) aplicada a los minerales de la arcilla ha constituido unos de los métodos que ha registrado mayor desarrollo para obtener materiales con pequeño tamaño de partícula. Asimismo, mediante tratamientos mecánicos y químicos los adsorbentes se pueden transformar en materiales con una alta superficie (mayor de 300 m²) y alta reactividad. El tratamiento ácido sobre los adsorbentes provoca la disolución parcial de la capa octaédrica dando lugar a un aumento de los sitios ácidos tipo Brønsted (Torres Sánchez et al. 1999). Otros tratamientos de las arcillas que podrían optimizar la adsorción de aditivos alimentarios, son la utilización de la molienda

por atrición y el tratamiento térmico de montmorillonitas y caolinitas (Del Hoyo et al., 1999). La molienda por atrición provoca una modificación en la estructura cristalina de las arcillas, que produce un cambio en las propiedades de carga superficial, modificación de la coordinación del Al^{3+} octaédrico y colapso irreversible de la intercapa. El tratamiento térmico genera modificaciones en la estructura, principalmente colapso en la interlámina (Arocena y Opio. 2003; Damonte et al. 2007; Del Hoyo et al. 2013; Del Hoyo et al. 2015; Zhu et al. 2015) pudiendo ser reversible a temperaturas inferiores a 350 °C.

Sin embargo, se ha propuesto recientemente el uso de los ultrasonidos de alta energía como una alternativa a estos tratamientos. Esta técnica de ultrasonidos produce un efecto de deslaminación en la dirección (001), además de la rotura de las láminas en las otras direcciones, pero la cristalinidad se ve mínimamente afectada (Pérez-Maqueda et al. 2001; Sonawane et al. 2009; Zhang et al. 2010; Shirsath et al. 2013; Dakonva et al. 2014; Lozano y Del Hoyo. 2015; Lozano et al. 2015).

Aunque en las industrias alimentarias se utilizan aditivos alimentarios de tipo inorgánico (nitratos, sulfitos, etc.), la mayor parte de los aditivos utilizados son compuestos orgánicos, algunos de los cuales son no iónicos, hidrofóbicos, con solubilidad en agua de baja a moderada, que tienden a permanecer como residuos en el medio hídrico. Las arcillas tenderían, en las condiciones adecuadas, a adsorber con mayor facilidad compuestos orgánicos catiónicos. Sin embargo, debido a la propiedad de intercambio iónico es fácil mejorar las características de adsorción de las arcillas para compuestos orgánicos hidrofóbicos. El reemplazamiento de los cationes inorgánicos intercambiables, por ejemplo, por surfactantes aniónicos, tales como el dodecilmecanosulfonato de sodio (SDS) o el bromuro de octadeciltrimetilamonio (ODTMA). Estos compuestos poseen largas cadenas orgánicas hidrofóbicas en su composición con un número de átomos de

carbono superior a 9. Gracias a esta sustitución, se puede cambiar la superficie de la arcilla de hidrofílica a hidrofóbica (organofílica) y como resultado las organoarcillas formadas pueden poseer una fuerte capacidad de adsorción de aditivos alimentarios hidrofóbicos. La capacidad de adsorción de las arcillas con respecto a los surfactantes aniónicos está ampliamente demostrada. (Dorado et al. 2006; Del Hoyo et al. 2007a; Del Hoyo et al. 2008; Ruiz-Hitzky et al. 2010; Gamba et al. 2015; Yang et al. 2015).

El incremento de la capacidad de adsorción de las arcillas modificadas depende, inicialmente, del anión orgánico modificador y del incremento del contenido en carbono orgánico resultante de la adsorción de este anión orgánico. La fase hidrofóbica de las organoarcillas actúa como un medio de partición poderoso para los aditivos alimentarios hidrofóbicos. La disolución de los aditivos alimentarios hidrofóbicos en la fase orgánica de las arcillas es funcional y conceptualmente similar a la disolución de estos compuestos en una fase solvente.

La modificación de arcillas con surfactantes aniónicos puede constituir una herramienta importante para una respuesta inmediata en la inmovilización rápida de contaminantes hidrofóbicos desde una fuente accidental de contaminación, impidiendo que la contaminación se extienda y previniendo la contaminación de las aguas. Esta inmovilización puede permitir la degradación lenta de los aditivos alimentarios con el tiempo, o constituir un paso previo para que el contaminante quede concentrado en un área pequeña, lo que es imprescindible para la aplicación del diseño de ingeniería ambiental adecuado, químico o biológico, para su detoxificación posterior, por ejemplo, a través de biorremediación.

1.2 ARCILLAS

La palabra arcilla posee un significado muy distinto según sea el ámbito de su utilización, industrial o científico; aunque hoy en día las aplicaciones de las materias primas arcillosas son muy variadas. (Díaz Rodríguez y Torrecillas. 2002; Murray. 2000, 2003; Volzone. 2007; Carretero y Pozo. 2009, 2010; Garrido-Ramírez et al. 2010; Gholam et al. 2013; Chaw et al. 2012; Yan et al. 2014; Ahmed et al. 2015; Dasgupta et al. 2015).

Las principales aplicaciones de las arcillas conocidas hasta el momento se orientan a la industria de los cerámicos, refractarios y arcillas activadas. Sin embargo, por sus propiedades químicas y de su estructura cristalina demuestran una gran aplicación para la descontaminación de efluentes debido a sus propiedades de intercambio iónico y de adsorción. Se han realizado diversos estudios sobre la adsorción de las arcillas sobre contaminantes orgánicos presentes en aguas residuales, con la finalidad de desarrollar tratamientos efectivos sobre la remoción de estos. (Breen y Watson. 1998; Del Hoyo, 2007b; Francesco et al. 2012; Jin y Zhong. 2013; Shams y Ahi. 2013; Alexey y Simon. 2014; Megha et al. 2014; Yan et al. 2014).

Los avances recientemente logrados en los métodos de la investigación científica, los nuevos conceptos en la física y la química de la materia, las técnicas espectroscópicas y el conocimiento de los mecanismos de interacción entre las arcillas y los compuestos a adsorber hacen que veamos a los minerales de la arcilla, a través de una lente conceptual más poderosa de la que se deriva que un conocimiento más rico acerca de sus propiedades que nos conduce a un mundo de aplicaciones en donde el límite es la imaginación.

El 95% de la corteza terrestre está formada por silicatos. La corteza tiene una densidad media de 2.7, mientras que la densidad media de la Tierra es de

5.5, o sea que en el interior se concentran los elementos más pesados, hierro, níquel, etc.

Los silicatos forman el árbol genealógico de las arcillas. La familia de los silicatos comprende la mayoría de los minerales de la corteza terrestre, incluido el cuarzo y, como veremos, su composición y estructura están relacionados directamente con la historia geológica de la Tierra, es decir, que dependen de la naturaleza de la roca madre que les dio origen, así como del ambiente a que fueron sometidos durante la etapa de arrastre o deposición. Las arcillas son, pues, una rama de los silicatos y su formación obedeció a tres mecanismos principales: 1) por herencia, 2) por neoformación y 3) por transformación. El primer mecanismo indica que el material arcilloso fue derivado directamente de una roca madre y es este tipo de arcillas el que predomina en los sedimentos de lagos y mares. Los otros dos mecanismos implicaron una reacción química entre varios componentes —o bien a partir de la arcilla original—, por lo que este tipo de formación requirió de mayor energía y de ciertas condiciones hidrotérmicas. Curiosamente, estos mecanismos están relacionados con la latitud en el planeta, de modo que encontramos que el primer mecanismo fue más común en las regiones árticas, mientras que la neoformación y la transformación resultaron dominantes en los trópicos húmedos. A las arcillas que se presentan en la naturaleza como una pasta suave se les llama "lodos", mientras que aquellas que tienen la apariencia de un sólido blancuzco se les denomina *piedra lodosa* o bien *roca laminada* (en inglés: *shale*). Es importante que a los depósitos de arcilla se les nombre arcillosos, a fin de distinguirlos de los depósitos arenosos y además *plásticos*, a fin de diferenciarlos de las rocas ígneas. (Caillere. 1982; Domínguez-Shifter. 1992; Baioumy e Ismael. 2014; Frings et al. 2015; Marfil et al. 2015).

Las arcillas, al igual que el resto de los filosilicatos, presentan una estructura basada en el apilamiento de planos de iones oxígeno e hidroxilos. Los

grupos tetraédricos $(\text{SiO})_4^{4-}$ se unen compartiendo tres de sus cuatro oxígenos con otros vecinos formando capas, de extensión infinita y fórmula $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$, que constituyen la unidad fundamental de los filosilicatos. En ellas los tetraedros se distribuyen formando hexágonos. El silicio tetraédrico puede estar, en parte, sustituido por Al^{3+} o Fe^{3+} .

Estas capas tetraédricas se unen a otras octaédricas de tipo gibbsita o brucita. En ellas algunos Al^{3+} o Mg^{2+} , pueden estar sustituidos por Fe^{2+} o Fe^{3+} y más raramente por cationes de Li, Cr, Mn, Ni, Cu o Zn.

El plano de unión entre ambas capas está formado por los oxígenos de los tetraedros que se encontraban sin compartir con otros tetraedros (oxígenos apicales), y por grupos $(\text{OH})^-$ de la capa brucítica o gibbsítica, de forma que, en este plano, quede un $(\text{OH})^-$ en el centro de cada hexágono formado por 6 oxígenos apicales. El resto de los $(\text{OH})^-$ son reemplazados por los oxígenos de los tetraedros, como se puede apreciar en la Fig. 1.3.1.2.1.

Una unión similar puede ocurrir en la superficie opuesta de la capa octaédrica. Así, los filosilicatos pueden estar formados por dos capas: tetraédrica más octaédrica y se denominan **bilaminares, 1:1**, o **T:O**; o bien por tres capas: una octaédrica y dos tetraédricas, denominándose **trilaminares, 2:1** o **T:O:T**. A la unidad formada por la unión de una capa octaédrica más una o dos tetraédricas se la denomina **lámina**.

Si todos los huecos octaédricos están ocupados, la lámina se denomina **trioctaédrica** (Mg^{2+} dominante en la capa octaédrica). Si sólo están ocupadas dos tercios de las posiciones octaédricas y el tercio restante está vacante, se denomina **dioctaédrica** (el Al^{3+} es el catión octaédrico dominante).

En algunos filosilicatos (esmeclitas, vermiculitas, micas, etc.) las láminas no son eléctricamente neutras debido a las sustituciones de unos cationes por otros de distinta carga. El balance de carga se mantiene por la presencia, en el

espacio interlaminar, o espacio existente entre dos láminas consecutivas, de cationes (como por ejemplo en el grupo de las micas), cationes hidratados (como en las vermiculitas y esmectitas) o grupos hidroxilo coordinados octaédricamente, similares a las capas octaédricas, como sucede en las cloritas. A éstas últimas también se las denomina **T:O:T:O** ó **2:1:1**. La unidad formada por una lámina más la interlámina es la unidad estructural. Los cationes interlaminares más frecuentes son alcalinos (Na^+ y K^+) o alcalinotérreos (Mg^{2+} y Ca^{2+}).

Las fuerzas que unen las diferentes unidades estructurales son más débiles que las existentes entre los iones de una misma lámina, por ese motivo los filosilicatos tienen una clara dirección de exfoliación, paralela a las láminas (Doval et al. 1991).

1.2.1 PROPIEDADES DE LAS ARCILLAS

Para que tenga lugar la adsorción de moléculas orgánicas por un mineral de la arcilla, éste debe tener propiedades químicas y físicas adecuadas.

1.2.1.1 Capacidad de Cambio

Las causas de capacidad de cambio catiónico en los minerales de la arcilla tiene tres orígenes (Grim. 1968),

- Rotura de los bordes de las unidades sílice/alúmina que dan lugar a una descompensación de carga, que puede ser resuelta por cationes adsorbidos. La cantidad de cadenas rotas y la capacidad de cambio debida a esta causa aumenta con la disminución del tamaño de partícula.
- Sustituciones en el interior de la red de Si^{4+} por Al^{3+} , en la lámina tetraédrica, y por iones de valencia más grande como Al^{3+} por Mg^{2+} en la

lámina octaédrica, dando lugar a una descompensación de carga en las unidades estructurales de algunos minerales. A veces, tales sustituciones están compensadas por otros cambios en la red, como por ejemplo, hidroxilo por oxígeno, pero frecuentemente se equilibran por cationes adsorbidos.

- Sustitución del protón de los hidroxilos exteriores (que, en principio, son parte integrante de la estructura) por un catión que puede ser de cambio.

En los minerales de la arcilla, en los que el catión de cambio aparece como resultado de la rotura de las cadenas, éste puede situarse alrededor de los bordes de las láminas y alargar las unidades. La sepiolita cumple estas características.

Cuando el mineral está saturado con un catión básico, la adsorción de moléculas orgánicas pequeñas tiene lugar normalmente por reacción de cambio de cationes y está limitada por la capacidad de cambio del mineral. Sin embargo, la adsorción de cationes orgánicos de gran tamaño, está limitada por sus dimensiones moleculares, más que por el número de lugares de adsorción del mineral cargados negativamente.

1.2.1.2 Densidad de Carga Laminar

Durante años, se ha discutido sobre si la carga estructural estaba uniformemente distribuida en la superficie del mineral o si se presentaba como cargas puntuales. Esta última hipótesis está generalmente aceptada. Posteriormente, la validez del modelo de carga ha sido confirmada por estudios de adsorción de compuestos orgánicos, que demuestran que la densidad de carga superficial afecta a la cantidad de compuesto adsorbido por el mineral (Sánchez-Martín et al. 2006; Lavikainen et al. 2015; Leroy et al. 2015).

La densidad de carga laminar depende del grado y naturaleza de las sustituciones isomórficas en las capas tetraédrica y octaédrica. Una densidad de carga alta conduce a una mayor atracción de las moléculas polares y a un empaquetamiento más compacto de las mismas dentro de la interlámina. También la densidad de carga laminar afecta la orientación de los compuestos adsorbidos, así como la cantidad adsorbida (Barshad. 1952, Serratosa. 1966; Zadaka et al. 2010).

1.2.1.3 Origen de la Carga

La formación de complejos de adsorción también depende de la carga del mineral, es decir, que provenga de las capas tetraédrica u octaédrica. Para una densidad de carga laminar dada, la fuerza electrostática en la superficie de la arcilla será mayor en minerales en los cuales la fuente de carga primaria sea la capa tetraédrica, afectando así a los tipos de enlace que pueden ser formados.

La mayor localización de la carga originada en la capa tetraédrica (Swobode y Kunze. 1968; Mortland. 1970) puede también contribuir a la adsorción preferencial de ciertos compuestos orgánicos. Las variaciones en las fuerzas electrostáticas de la superficie, debidas a las de carga, pueden afectar asimismo a la fuerza del enlace entre el mineral y los cationes inorgánicos.

1.2.1.4 Facilidad de Expansión

La cantidad de compuesto orgánico que puede ser adsorbido en la superficie del mineral depende del área superficial expuesta a la solución. Por consiguiente, los minerales que pueden expandirse se distinguen por su susceptibilidad al hinchamiento. Esta variación es una función de la energía de hidratación del catión interlaminar. La montmorillonita saturada con Li^+ , H^+ y Na^+ es capaz de hincharse considerablemente; sin embargo, a medida que la energía de hidratación del ion interlaminar disminuye, tiene lugar un menor

hinchamiento, con poca probabilidad de que montmorillonitas saturadas con iones monovalentes más pesados que K^+ se expandan por encima de 20 Å. Las variaciones de hinchamiento con la valencia del ion saturante pueden ser explicadas por la regla de Shultze-Hardy que postula que cuando la valencia del ion saturante aumenta, la arcilla es más fuertemente floculada, es decir, resistente a la dispersión. (Norrish. 1954; Thadros. 2007).

1.2.1.5 Área Superficial

En silicatos fibrosos, como la sepiolita, éste puede ser el factor que condicione su interacción con las moléculas del compuesto a adsorber, dado que presenta una baja capacidad de cambio.

Teniendo en cuenta la estructura de estos minerales, puede distinguirse un área superficial externa, representada por el volumen que contienen las fibras y un área superficial interna constituida por los pequeños canales que aparecen en dicha estructura. Dada la imposibilidad de obtener láminas orientadas de la sepiolita – hecho factible en silicatos laminares, como la montmorillonita, el adsorbato podrá situarse solamente en el seno del adsorbente, aprovechando los espacios que quedan entre las fibras y los vacíos dejados por los canales. (Adamson. 1982).

1.2.1.6 Tratamiento Previo del Adsorbente

1.2.1.6.1 Tratamiento Ácido de la Sepiolita

Si se somete a tratamiento ácido la sepiolita – siendo su superficie específica el factor determinante para la adsorción de compuestos - se pueden activar los centros ácidos de Lewis de la misma, muy útil si se quiere que dicho mineral actúe de catalizador, pero, por otra parte, su estructura sufrirá cambios importantes.

Se han llevado a cabo diversos estudios de la sepiolita (Corma et al. 1986) por activación ácida, llegándose a las mismas conclusiones. Pesquera et al. (1992) confirman la pasivación de la montmorillonita por la sílice creada durante el proceso.

1.2.1.6.2 Tratamiento Térmico de la Montmorillonita

Para comprobar los cambios de la montmorillonita al sufrir un proceso térmico se estudian la superficie específica total, la superficie específica externa y la superficie específica interna como diferencia de las anteriores.

Según estudios realizados, se ha demostrado que la superficie específica externa aumenta con la calcinación mientras que, la superficie total disminuye por lo que hace disminuir la superficie específica interna. Por el contrario el PI (punto isoeléctrico) llega hasta casi triplicarse.

La reducción de la superficie interna indica un colapso de los espacios interlaminares de la montmorillonita impidiendo la entrada de cualquier partícula externa.

Por lo tanto no hay diferencias morfológicas de partícula en cuanto a forma y tamaño entre los dos tipos de arcilla utilizados excepto algunas diferencias en la agregación (Mackenzie. 1970; Torres Sánchez. 1997; Sarikaya et al. 2000; Bojemueller et al., 2001; Reid-Soukup, 2002; Lombardi et al. 2003; Damonte et al. 2007; Del Hoyo et al. 2014).

El tratamiento térmico (temperaturas superiores a 500 °C) genera principalmente un colapso de la intercapa (Arocena y Opio, 2003, Damonte et al., 2007), el cual puede ser reversible con tratamientos a temperaturas inferiores a 350 °C. Esta característica hace de los minerales de la arcilla tratados térmicamente por debajo de 350°C materiales reciclables para la adsorción sucesiva de contaminantes presentes en el agua.

El incremento de la superficie de la montmorillonita, medida por adsorción de N_2 , con temperaturas superiores a $500^{\circ}C$ (Bojemueller et al. 2001) transforma al producto en un material con mayores condiciones adsorbentes de ciertos contaminantes. La recuperación de la estructura de los minerales de la arcilla tras el tratamiento térmico a temperaturas inferiores a $350^{\circ}C$ supone la reciclabilidad de estos adsorbentes y la posibilidad de varios ciclos en su utilización y eliminación completa de los contaminantes.



1.2.1.6.1 Reciclabilidad de los minerales de la arcilla tratados térmicamente hasta los $350^{\circ}C$

1.2.1.7 Grado de Cristalinidad

Cuanto mayor sea el grado de cristalinidad de la muestra, mayor será el tamaño del cristal del mineral y, por tanto, menor su superficie específica. Si disminuye ésta, la adsorción también decrecerá (De Souza et al. 2007).

1.2.2 PROPIEDADES DE LOS COMPUESTOS ORGÁNICOS

Además de las características de la arcilla correspondiente, se deben tener en cuenta las propiedades de la molécula orgánica que condicionan fundamentalmente el tipo de enlace que se producirá en la interacción arcilla-aditivo.

1.2.2.1 Carga Molecular

Si una molécula orgánica lleva una carga intrínseca, normalmente es aniónica. Sin embargo, existen ciertos compuestos orgánicos que pueden estar cargados positivamente. Estos compuestos contienen generalmente uno o más átomos de nitrógeno y el átomo de nitrógeno puede, en ciertas condiciones, formar el correspondiente ion cargado positivamente. Normalmente los compuestos orgánicos con carga molecular neta positiva son adsorbidos, por norma general, más fácilmente por los minerales de la arcilla al tener éstos el mismo tipo de carga en los canales o en la interlámina (minerales de la arcilla fibrosos y laminares). En el caso de que la carga molecular del compuesto orgánico fuese aniónica, las propiedades superficiales de las arcillas deben cambiar de hidrofílicas a hidrofóbicas (Nejib et al. 2015).

1.2.2.2 Pares de Electrones no Compartidos

Los pares de electrones no compartidos en una molécula orgánica son de particular importancia en las reacciones con las arcillas. En lo referente a los pares de electrones no compartidos del oxígeno, son importantes en la

polaridad de las moléculas orgánicas y en la formación de los enlaces de coordinación. No obstante, un gran número de las reacciones estudiadas se refieren a moléculas orgánicas que contienen nitrógeno. En disolución acuosa, estos pares de electrones no compartidos del nitrógeno son fácilmente protonados formando moléculas cargadas positivamente (Min et al. 2014).

1.2.2.3 Acidez

El pK_a de una molécula orgánica se puede considerar como una descripción matemática de la dependencia de las moléculas orgánicas del pH. Para un grupo funcional dado, el pK_a está relacionado con el pH de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$pKa = pH - \frac{(base)}{(ácido)}$$

De esta manera, si se conoce el pK_a de un compuesto, se puede predecir la proporción relativa de las dos formas, ácida y básica, a un pH determinado (Elaziouti y Laouedj. 2010; Liu et al. 2013).

1.2.2.4 Punto Isoeléctrico

Para compuestos que tienen ambos grupos funcionales, ácido y básico, el concepto de punto isoeléctrico (PI) es de gran valor para predecir la adsorción. El PI es el pH al que cada molécula del compuesto tiene una carga neta igual a cero.

A valores de pH por encima de este punto, las moléculas tienen una carga neta negativa y a valores de pH por debajo de este punto, las moléculas tienen una carga neta positiva (Min et al. 2014).

1.2.2.5 Polaridad

Las moléculas neutras pueden ser adsorbidas por las superficies de los minerales como consecuencia de la existencia de diferencias de densidad electrónica dentro de las moléculas orgánicas individuales. La cantidad de carga transferida (momento dipolar) dentro de la molécula puede ser medida cuantitativamente.

Los compuestos orgánicos pueden tener momentos dipolares permanentes (frecuentemente debidos a pares de electrones no compartidos), mientras que en otros la polaridad puede ser inducida por la presencia de un campo cargado, tal como el que existe alrededor de las partículas de arcilla. Esta transferencia de carga juega un papel importante en la adsorción de compuestos orgánicos por minerales de la arcilla (Min et al. 2014).

1.2.2.6 Peso Molecular

En las reacciones arcillas-compuestos orgánicos, hay que tener en cuenta el impedimento estérico. La capacidad de un mineral para adsorber una cantidad máxima de un compuesto dado dependerá de la posibilidad de adaptación de las moléculas individuales al lugar de adsorción y de la posibilidad de movimiento dentro de las posiciones interlaminares (Gamba et al. 2015).

1.2.3 FACTORES DE MÉTODO

El procedimiento empleado puede influir sobre la cantidad y forma en que un compuesto es adsorbido por un silicato. En este trabajo, se ha utilizado el método de adsorción desde disoluciones para estudiar la interacción entre

los aditivos empleados (tartrazina, azul de metileno, patent blue V, safranina, goma arábiga, amaranto y cetrimida) con ambas arcillas empleadas. Los factores que van a condicionar el proceso van a ser los que se mencionan a continuación,

1.2.3.1 pH de la Solución

La adsorción puede predecirse en muchos casos a partir del conocimiento de las características de la solución. En sistemas tamponados, cerca del cambio de pH, la adsorción máxima ocurre normalmente a una unidad de pH por debajo del pK_a del compuesto orgánico. Cuando el pH se aumenta por encima de este pK_a , las moléculas pasan progresivamente a estar menos positivamente cargadas, cuando está implicada la protonación del nitrógeno con pares de electrones no compartidos, o más negativamente cargada cuando está implicada la disociación de los protones carboxílicos. Así, la probabilidad de una interacción disminuye progresivamente cuando se incrementa el pH.

También se ha observado una disminución en la adsorción a medida que el pH de la suspensión disminuye por debajo del pK_a o del PI y ha sido atribuido a una competición de los protones o iones Al (III) liberados de la estructura del silicato por los lugares de adsorción. La actividad del protón cerca de las superficies cargadas es casi siempre mayor que la de la solución total. (Armstrong y Chesters.1964; Thompson y Brindley.1969; Albert y Harter. 1973; Min et al. 2014).

Una arcilla saturada con cationes básicos puede tener un incremento de la actividad del ion H^+ cerca de la superficie, debido a la hidrólisis. El ion OH^- pasará a la solución y el resultado de esta hidrólisis será un incremento en el pH de la suspensión y una actividad del ion H^+ cerca de la superficie de la arcilla

sustancialmente mayor a la que era de esperar de las medidas del pH de la suspensión.

1.2.3.2 Fuerza Iónica de la Solución

Cualquier incremento en la fuerza iónica de la solución alterará el campo eléctrico próximo a la superficie cargada. El efecto de esta alteración sobre la adsorción de moléculas orgánicas por la superficie dependerá de la naturaleza de la molécula orgánica.

El efecto de la fuerza iónica se manifiesta cuando la concentración es mayor de 0,5-1 M. Los cationes en solución compiten con las moléculas orgánicas por los lugares de adsorción. (Harter. 1975; Min et al. 2014).

1.2.3.3 Temperatura de Adsorción

Las consideraciones termodinámicas llevan a la conclusión de que un aumento de temperatura provoca una disminución en la adsorción. A pesar de esto, parece ser que las reacciones de cambio son independientes de la temperatura. A veces, sin embargo, la adsorción puede aumentar con la temperatura como resultado de un aumento en la solubilidad del compuesto orgánico (Chang et al. 2015).

1.2.3.4 Concentración del Compuesto Orgánico en Solución

Siempre hay una partición del adsorbato entre la solución y la superficie adsorbente y un aumento en la concentración de adsorbato en la solución conduce normalmente a un aumento de adsorción por la arcilla. En general, la concentración de adsorbato se mantiene a niveles más bajos que el requerido para la saturación de la superficie, los resultados son útiles para el estudio de interacciones arcillas-compuestos orgánicos; aunque si la concentración se aumenta por encima del nivel requerido para saturar la superficie, pueden ser adsorbidas por el complejo de moléculas orgánicas adicionales fácilmente

eliminables. (Harter y Stotzky. 1971; Anirudhan y Ramachandran. 2015; Cabrera Lafaurie et al. 2015).

1.2.3.5 Ultrasonidos

El uso de ultrasonidos se considera como una tecnología novedosa para el tratamiento de aguas residuales. Los fenómenos de cavitación acústica pueden ser logrados mediante la introducción de ondas ultrasónicas con un rango de frecuencia entre 18 y 100 MHz en el agua. Las ondas de ultrasonido, como todas las ondas de sonido, consisten en ciclos de compresión y expansión. Los ciclos de compresión ejercen una presión positiva sobre el líquido, empujando las moléculas; los ciclos de expansión ejercen una presión negativa, tirando las moléculas entre ellas. Durante el ciclo de expansión de una ola de sonido puede generar suficiente intensidad para provocar cavidades. La presión negativa necesaria depende del tipo y la pureza del líquido. (Breitbach y Bathen. 2001)

Estas ondas se traducirán en la formación, el crecimiento y colapso de las burbujas de la cavidad que puede atrapar gases o vapores disueltos. La alta temperatura y la presión de los puntos calientes generados a partir de la cavitación acústica son responsable de la sonolisis de moléculas de agua para producir grandes cantidad de radicales libres que pueden atacar directamente el soluto. (Suslick. 1989; Suslick y Doktycz. 1990; Shams y Ani. 2013; Alexey y Simon. 2014; Del Hoyo et al. 2014; Kaiser y Berhe. 2014; Lozano et al. 2015; Lozano y Del Hoyo. 2015; Del Hoyo y Lozano. 2015).

1.2.4 MECANISMOS DE INTERACCIÓN COMPUESTOS ORGÁNICOS-ARCILLA

Entre las sustancias orgánicas y los minerales de la arcilla son posibles una variedad de mecanismos de interacción, que han sido ampliamente descritos (Greenland.1965; Mortland. 1970; Brindley y Thompson. 1970; Cloos. 1972; Calvet y Chassin. 1973; Theng. 1974; Jones. 1983; Barrer. 1989; Siantas et al. 1994;

Permien y Lagaly. 1994; Yamaguchi y Hoffman. 1994; Grandjean. 1998; Yariv y Cross. 2002; Azejjel et al. 2009; Gupta y Suhas. 2009; Nasser y Mingelgrin. 2012; He et al. 2014; Kaiser et al. 2014; Moyo et al. 2014; Okada et al. 2014; Skorb et al. 2014; Tonle et al. 2015).

Se agrupan estos mecanismos de interacción en dos grupos, el primero que atañe a los compuestos orgánicos iónicos y el segundo a los polares.

1.2.4.1 Compuestos Iónicos

1.2.4.1.1 Cambio iónico

Debido a la sustitución isomórfica, las arcillas llevan una carga negativa permanente en su esqueleto estructural. En estado natural esta deficiencia de carga positiva es compensada por la adsorción de una cantidad equivalente de cationes inorgánicos, tales como Na (I), K (I), Mg (II) y Ca (II), que son cambiables. Los compuestos orgánicos cargados positivamente pueden igualmente ser capaces de neutralizar el esqueleto aniónico de los silicatos laminares.

Tales compuestos cargados positivamente contienen casi invariablemente nitrógeno en su molécula y entre ellos las aminas forman quizás el grupo más numeroso.

El proceso de adsorción es esencialmente de cambio catiónico, ya que lavando los complejos formados con agua, no se desplazan las moléculas orgánicas, mientras que en solución acuosa de NaCl al 1% se liberan cantidades apreciables de dichas moléculas adsorbidas.

Una importante consideración es que la adsorción de cationes orgánicos por la arcilla está influenciada por fuerzas atractivas electrostáticas (Coulomb) y fuerzas de Van der Waals. El espaciado basal d de los complejos interlaminares

formados de esta manera está determinado frecuentemente por el espesor de la molécula intercalada, más que por la dimensión global de la molécula. Así, los cationes y las bases orgánicas adsorbidas tienden a adoptar la configuración más plana posible.

1.2.4.2 Compuestos no iónicos

1.2.4.2.1 Protonación

Un gran número de compuestos orgánicos pueden adquirir una carga eléctrica positiva por protonación sobre la superficie de la arcilla. Los protones necesarios para que este fenómeno tenga lugar pueden proceder de los cationes de cambio de la arcilla, cuando ésta saturada con iones H^+ , o de la disociación del agua de hidratación de los cationes de cambio, debido al efecto polarizante de los mismos (Min et al. 2014).

1.2.4.2.2 Enlaces de Hidrógeno

Las moléculas orgánicas pueden ser enlazadas a través de enlaces de hidrógeno con moléculas de agua, con otras moléculas orgánicas o con la red del silicato. Cuando los cationes compensadores tienen una energía elevada, retienen fuertemente a las primeras moléculas de agua que les rodean, las cuales se polarizan debido al campo eléctrico y son capaces de establecer enlaces de hidrógeno con las moléculas orgánicas.

También, las primeras moléculas orgánicas polares adsorbidas por la superficie de la arcilla por interacciones ion-dipolo pueden, a su vez, enlazarse a otras mediante enlaces de hidrógeno (Meister et al. 2015).

1.2.4.2.3 Ión-Dipolo

La adsorción de moléculas orgánicas neutras por los minerales de la arcilla tiene lugar por interacción entre los dipolos y los cationes de cambio o por coordinación. Cuando el catión de cambio es un metal de transición, en el que los orbitales *d* no están completos, puede formar complejos de coordinación con las moléculas orgánicas polares capaces de dar electrones.

Los iones de cambio alcalinos y alcalinotérreos tienen menor afinidad y, por esta razón, dan lugar a interacciones más débiles del tipo ion-dipolo. La interacción puede tener lugar directamente entre el catión y el grupo orgánico dador de electrones o bien indirectamente a través de las moléculas de agua de hidratación del catión de cambio (Kremleva et al. 2015).

1.2.4.2.4 Fuerzas de Van der Waals

Las fuerzas de Van der Waals son fuerzas débiles. La energía de interacción es pequeña y es inversamente proporcional a la sexta potencia de la distancia entre los átomos que interaccionan.

Son fuerzas aditivas, se superponen generalmente a las demás interacciones. La contribución de las fuerzas de Van der Waals a los mecanismos de interacción de los compuestos orgánicos con las arcillas se incrementa con el peso molecular y es, por consiguiente, de considerable importancia en las interacciones con polímeros (Min et al. 2014).

1.2.4.2.5 Electrones π

Esta forma de enlace tiene relativamente poca importancia y se da en sistemas completamente anhidros. Para que se formen enlaces π se requiere la presencia de metales de transición como catión de cambio. Las características especiales de los orbitales *d* de estos cationes hacen que se enlacen con los

hidrocarburos no saturados a través de electrones donados por el compuesto orgánico (Xu et al. 2014).

1.3 DESCRIPCIÓN DE LOS ADSORBENTES

1.3.1. MONTMORILLONITA

Es un silicato laminar del grupo de las esmectitas que posee una red cristalina del tipo denominado tres capas: dos de tetraedros de sílice y una capa constituida por aluminio coordinado octaédricamente con átomos de oxígeno o grupos hidroxilo.

Se encuentra frecuentemente como producto de alteración de rocas eruptivas de tipo ácido (pegmatitas, granulitas, dioritas), aunque también se pueden encontrar montmorillonitas de origen sedimentario. Los depósitos más importantes de ésta, se encuentran en Wyoming (USA), Camp Berteaux (Marruecos) y Marnia (Argelia) (Del Hoyo. 1995; Jelinek et al. 2014).

1.3.1.1 Características Generales

La montmorillonita presenta una densidad de 2.04 g/L. No posee una gran dureza. Puede tener diferentes colores los cuales van desde el blanco grisáceo pasando por el blanco verdoso hasta el rosa más o menos claro. Es un mineral untuoso al tacto, formando masas compactas parecidas a las formadas por la parafina o el jabón. La montmorillonita es cálcica, funde a temperatura muy elevada; las variedades saturadas por sodio, funden hacia los 1000 °C. Este mineral es fácilmente atacable, parcialmente soluble en el ácido clorhídrico y totalmente descompuesto por el ácido sulfúrico.

1.3.1.2 Fórmula Y Estructura

Para la semired de $\text{Si}_4\text{O}_{10} (\text{Al}_{(2-x)} \text{R}_x)_2 (\text{H}_2\text{O}) \text{CEx} \text{nH}_2\text{O} \text{R}^{2+}$ está constituida por magnesio en las montmorillonitas tipo. El nombre procede del yacimiento existente en la localidad austriaca de Montmorillon. Se pueden encontrar

numerosas variedades químicas donde R^{2+} puede estar reemplazado por diferentes cationes divalentes, tales como Fe, Mn, Cr y V. Este último se aloja en la capa octaédrica, pero sólo cuando se presenta en cantidades pequeñas. (Güven y Hower. 1979; Meunier. 1994).

La estructura de la montmorillonita fue dada por Hoffman et al. (1933). Los tetraedros de sílice se disponen compartiendo tres de sus cuatro vértices, dando lugar a una lámina indefinida, como se muestra en la Fig. 1.3.1.2.1. Estos tetraedros a su vez, se disponen en un enrejado hexagonal, con las bases en un mismo plano y los vértices señalando todos en el mismo sentido. Las capas tetraédrica y octaédrica están combinadas de tal forma que los vértices de los tetraedros de cada capa de sílice y los hidroxilos de la capa octaédrica forman una capa común. Los átomos comunes de ambas capas, tetraedro y octaedro son oxígenos, en lugar de hidroxilos.

En el empaquetamiento de las unidades sílice-aluminio-sílice, los átomos de oxígeno de cada unidad son adyacentes a los átomos de oxígeno de otras unidades y existe entre ellas una unión muy débil. Esta estructura no es suficiente para explicar propiedades de la montmorillonita, tales como la capacidad de cambio de cationes, retención de considerables cantidades de agua y líquidos orgánicos polares con aumento del espaciado interlamina y la existencia en el silicato de cationes como Mg^{2+} , en situación de no cambiables.

Para justificar estas propiedades, la estructura de Hoffman fue modificada posteriormente por Maegdefrau y Hoffman (1937), Ross y Hendricks (1945), admitiendo la existencia de sustituciones isomórficas de Si^{4+} por Al^{3+} en la capa tetraédrica y de Al^{3+} en coordinación octaédrica por Mg^{2+} , dando lugar a la aparición de un exceso de carga negativa en las láminas que es compensada en parte, por la entrada de cationes en posiciones octaédricas vacantes y por cationes externos o de cambio.

En esta estructura, existen 3 tipos de agua:

- El agua se presenta ligada a la superficie de la montmorillonita o agua superficial.
- El agua coordina a los cationes de cambio que compensan la carga negativa de las láminas o agua de hidratación.
- La correspondiente a los hidroxilos estructurales o agua estructural.

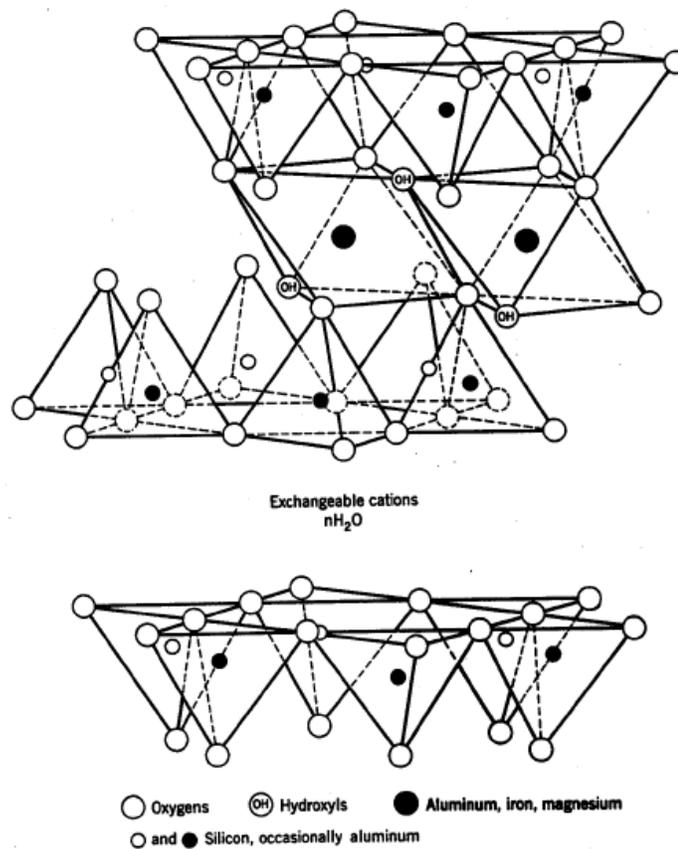


Fig. 1.3.1.2.1 Estructura de montmorillonita (Hoffman et al. 1933)

Teniendo en cuenta los diversos aspectos que presenta y los distintos cationes interlaminares que puede poseer, hay muchos sinónimos otorgados a la montmorillonita. *Esmectita* es el término general que engloba a todas las

filitas de 14 Å (montmorillonita, saponita, nontronita, beidelita, etc.) susceptibles de presentar un “hinchamiento” de la interlámina (Norrish. 1954).

1.3.1.3 Propiedades Fisicoquímicas

El cambio, en la montmorillonita, de silicio por aluminio en la capa tetraédrica, determina la aparición de un exceso de carga negativa en las láminas de silicato, que es compensada en parte por la entrada de cationes en los espacios interlaminares. Estos cationes pueden ser reemplazados por otros, principalmente en medio acuoso, dando lugar al conocido fenómeno de cambio catiónico.

La sustitución isomórfica es la principal responsable de la capacidad de cambio en la montmorillonita, contribuyendo además a la ruptura de enlaces en los extremos de las unidades estructurales Si-Al. Por esta última causa, a medida que disminuyen el tamaño de partícula y el grado de cristalinidad la capacidad de cambio aumenta.

La carga debida a las sustituciones isomórficas se ha llamado “permanente”, mientras que la debida a la ruptura de enlaces se ha llamado carga pH-dependiente, debido a que muchos de los enlaces rotos atraen H⁺ con mayor facilidad que otros cationes cuando el pH está por debajo de la neutralidad.

Las montmorillonitas poseen una capacidad de cambio de cationes característica de 80-150 mEq/100 g de arcilla. Los cationes de cambio, según Marshall, (1935) están situados preferentemente en los espacios interlaminares, estableciendo uniones entre láminas por interacción con las superficies negativamente cargadas. La naturaleza débil de estas uniones determina la accesibilidad del agua y otros compuestos a los espacios interlaminares, con la consiguiente variación del espaciado basal d_{001} de la montmorillonita.

Las moléculas de agua pueden penetrar en el espacio interlaminar de la montmorillonita, produciendo una importante expansión en la dirección del eje C de los cristales, que es proporcional al número de capas de agua adsorbida entre las láminas de silicato. El agua de hidratación de los cationes cambiabiles forma la primera capa, con capas adicionales retenidas con menor energía (Barshad. 1949, 1960).

1.3.1.4 Aplicaciones

La montmorillonita se puede utilizar en diversos campos: como en la industria de extracción de petróleo como componente de lodo de perforación, haciendo que la suspensión de lodo viscoso que ayuda a mantener la broca fresca y la eliminación de sólidos de perforación; como aditivo del suelo para retener el agua del suelo en suelos propensos a la sequía, en la construcción de diques de tierra para evitar la fuga de fluidos. También se utiliza como un componente de la arena de fundición y como desecante para eliminar la humedad del aire y de los gases (Murray. 2003; Volzone. 2007).

1.3.2 SEPIOLITA

La sepiolita pertenece al grupo de las arcillas denominadas filosilicatos. Es un hidrosilicato de magnesio, de aspecto arcilloso, que se encuentra asociado a la serpentina, como mineral secundario. (Klein y Hurlbut. 1996) Su nombre deriva del griego "sepia", nombre del pez que es tan ligero y poroso como el mineral que nos ocupa. Se deposita en medios básicos, ricos en magnesio y parece que se forma durante los procesos de sedimentación. Los depósitos más importantes se encuentran en Vallecas (España), Eski-seir (Asia Menor), Utah y Colorado (USA).

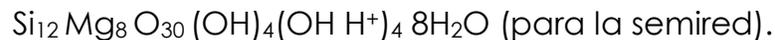
1.3.2.1 Características Generales

La densidad de la sepiolita es de aproximadamente 2.08 g/ml. Su dureza, según la escala de Mosh, se encuentra comprendida entre 2 y 2.25. El índice de

refracción es de 1.42. Las masas compactas son blancas, grisáceas o rosas, las variedades fibrosas también pueden ser blancas o ligeramente amarillentas. Asimismo, la sepiolita se presenta en masas vacuolares o compactas y más raramente en el estado de fibras entrecruzadas o paralelas. El punto de fusión es de 1673 K. Es un mineral muy atacable y poco resistente al HCl, dejando un residuo gelatinoso después de haber perdido sucesivamente Mg, Fe y Al.

1.3.2.2 Fórmula y Estructura

En esta fórmula las 8H₂O constituyen el agua denominada zeolítica que está fijada en las lagunas de la estructura.



Posee la característica de estar constituida por capas de oxígeno, hexagonales y continuas, separadas alternativamente por dos capas de silicio con un apilamiento compacto que forma octaedros extendiéndose en una larga cinta, el crecimiento estando limitado a una dimensión, como se puede apreciar en la Fig. 1.3.2.2.1.

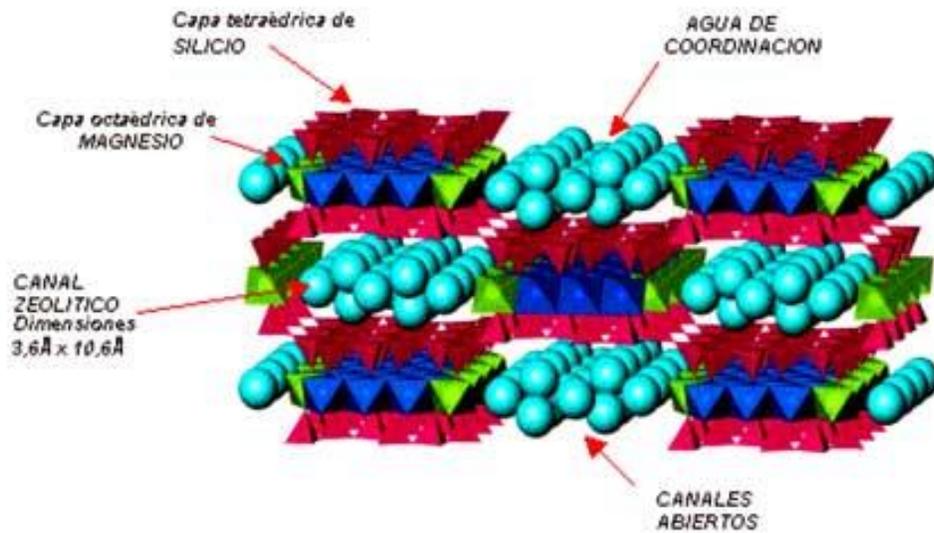


Fig. 1.3.2.2.1 Estructura de Sepiolita

1.3.2.3 Propiedades Físicoquímicas

Se hallan ligadas a la textura y estructura de la sepiolita, La existencia de canales intercristalinos le confiere características de sólido con propiedades adsorbentes. La adsorción depende de la dimensión de las moléculas que se ponen en contacto con dichos canales. El agua puede penetrar en los canales y, en principio, todas las moléculas del mismo tamaño pueden reemplazarla; es lo que se denomina propiedad zeolítica.

En la estructura de la sepiolita, se debe distinguir, en función de la propiedad zeolítica, una superficie externa dependiente del volumen de las fibras y otra interna correspondiente a los pequeños canales antes mencionados.

La capacidad de cambio es de 20 a 30 mEq por 100 g de la arcilla. Esta capacidad de cambio puede variar en función del procedimiento utilizado para su determinación. Birrell (Birrell y Gradwell. 1956) indica que la capacidad

de cambio catiónico aumenta al hacerlo el pH mientras que la capacidad de cambio aniónico aumenta al descender el pH.

1.3.2.4 Aplicaciones

La sepiolita es usada en diversos procesos industriales incluyendo la elaboración de cosméticos, cerámica, detergente, papel y pinturas. También se han observado altos niveles de remoción de metales pesados en el tratamiento de aguas residuales. (Doğan et al., 2007).

Entre algunas aplicaciones comunes de la sepiolita son en las que actúa como adsorbente, decolorante y soporte de catalizadores. También es de gran utilidad en la fabricación de boquillas y pipas de fumar e incluso para la elaboración de objetos de adorno, como lo fue en la época entre 1735 y 1808, en la que se utilizaba para fabricar la porcelana del Buen Retiro (Madrid). Asimismo la sepiolita está siendo ampliamente utilizada en la producción de biomateriales. (Ruiz-Hitzky et al. 2013, 2015).

1.4 ADITIVOS

1.4.1 Clasificación de Aditivos

La clasificación más utilizada para los aditivos es en función de los usos a que se destinan y los efectos que producen en los alimentos (Primo. 1987; Coultate. 1998).

FUNCIÓN	TIPO DE ADITIVO
Conservación	Conservantes
	Antioxidantes
	Acidulantes
Apariencia	Colorantes
Sabor y aroma	Saborizantes
	Edulcorantes y potenciadores del sabor
	Aromatizantes
Textura	Emulsionantes
	Gelificantes
	Espesantes

Tabla 1.4.1.1 Clasificación de los aditivos

A continuación se describen las funciones de cada tipo de aditivo (Cubero et al. 2002):

1) Conservantes

Evitan la alteración microbiana de los alimentos. Existen una serie de factores que influyen en el desarrollo de una alteración microbiana: tiempo, temperatura, pH, potencial redox, presión osmótica, actividad de agua, etc. Los conservantes están representados por compuestos como el benzoato sódico, acetatos y diacetatos, sulfitos o los nitritos y nitratos.

2) Colorantes

La coloración es un factor importante, e incluso decisivo en la elección de un alimento. El color es un aspecto relevante a la hora de considerar la calidad de un alimento ya que está directamente relacionado con la madurez, presencia de impurezas, malas condiciones de almacenamiento, alteración por microorganismos, tratamientos tecnológicos y otros aspectos.

Los colorantes se pueden clasificar en dos grandes grupos según su procedencia natural o sintética.

3) Edulcorantes

Los edulcorantes son compuestos, naturales o sintéticos, con sabor dulce, pero con un poder energético nulo o insignificante en comparación con la sacarosa. Destacan la sacarina y los ciclamatos ya que son utilizados por diabéticos o por personas que tienen limitada la ingestión de calorías.

4) Aromatizantes

Dentro de los aromas se hallan las sustancias aromatizantes y los potenciadores del sabor.

Las sustancias aromatizantes aportan un determinado aroma, para modificar el de los productos empleados, o para enmascararlo, y casi todos influyen en la sensación sávida y en la odorífera. En general, las sustancias aromatzadas tienen un umbral olfativo bajo. Existen compuestos naturales como la oleoresina del pimentón o artificiales como el diacetilo, típico de la mantequilla.

Los potenciadores del sabor son sustancias capaces de variar o reforzar el sabor y aroma propio de los alimentos sin que, a las concentraciones utilizadas, posean por sí mismos unas características sávidas destacables. El representante de este conjunto de compuestos es el glutamato monosódico (GMS).

5) Aditivos acondicionadores de alimentos

Este grupo engloba los ácidos, bases y sales; los productos que aumentan la viscosidad, espesantes y gelificantes; secuestradores y antiglomerantes.

6) Levaduras químicas y mejorantes de harinas

Las levaduras químicas son las causantes de generar dióxido de carbono gracias a la reacción que se produce al poner en contacto una sal y un ácido. Esta liberación es la responsable de dotar al producto de una mayor

esponjosidad. La levadura química más empleada en el mundo de la repostería es el bicarbonato sódico.

7) Emulgentes:

Facilitan la preparación de alimentos en forma de emulsiones, es decir, de mezclas homogéneas de grasas y aguas. La lecitina es una de las más conocidas.

8) Sustancias auxiliares en los procesos de fabricación de alimentos

Engloban al grupo de antiespumantes, clarificantes y enzimas.

9) Hidrocoloides

El nombre de hidrocoloides engloba a sustancias naturales poliméricas solubles o dispersables en agua. Se les puede considerar como fibras solubles. Aunque se incluyen en este grupo almidones y proteínas como la gelatina, generalmente el término hidrocoloide se aplica a sustancias de composición polisacárida. De forma coloquial, se les denomina "gomas". La goma arábiga, aditivo sometido a estudio en este trabajo, es un ejemplo de hidrocoloide, junto con los alginatos o las pectinas.

1.4.2. Características de los Colorantes

Dentro de los aditivos, los colorantes tienen dos partes: la parte cromófora responsable del color y la auxócroma que colabora en la disolución del compuesto en agua. De hecho, la principal clasificación de colorantes se realiza en función de su solubilidad y se clasifican en función de su aplicación para establecer el índice de color (IC). La mayoría se caracteriza por tener un grupo azo en su estructura pero también hay colorantes de antraquinona hasta rondar la docena de grupos químicos.

El color, es la primera sensación que se percibe de un alimento, es la que determina el primer juicio sobre su calidad, ya que tiende a veces a modificar subjetivamente otras sensaciones como el sabor y el olor, condicionando el éxito o fracaso de un producto en el mercado.

La mayoría de los alimentos naturales llevan colorantes que refuerzan y homogenizan el color para hacerlo más apetecible de cara al consumidor, sin embargo queda prohibido el uso de colorantes para enmascarar defectos del producto. El uso de colorantes tiene tres funciones principales: recuperar el color perdido tras un proceso industrial, acentuar el color original y/o dotar al alimento de un color más atractivo.

Tienen un uso limitado, no deben emplearse de una manera arbitraria, sino que la cantidad en cada alimento debe atender a la corrección de la pérdida de color producida por algún inconveniente que se pueda plantear durante el proceso de fabricación o almacenamiento del alimento (Cubero et al. 2002; Bellir et al. 2012).

Se pueden clasificar en dos grandes grupos según su procedencia sea natural o sintética.

1.4.2.1 Colorantes Naturales

Son pigmentos coloreados que se encuentran en la naturaleza y que se extraen por diferentes métodos. Estos a su vez se pueden dividir en colorantes naturales de origen animal, vegetal y mineral. Como, por ejemplo, clorofila, caroteno o betaína. Pueden ser lipo o hidrosolubles.

Características:

- Tienen un poder de tinción menor que los colorantes sintéticos, esto hace que se necesite más dosis de aplicación y que, por tanto, aumente el coste.

- Son más inestables a las diferencias de condiciones: pH, temperatura, humedad.
- No ofrecen una uniformidad de color tan clara como los sintéticos.
- Algunos además de influir en el color del alimento, también modifican su aroma y sabor.
- Ofrecen una imagen de producto “natural” allí donde se aplican.

1.4.2.2 Colorantes Sintéticos

Son pigmentos obtenidos por síntesis química, debido a su origen son más estudiados respecto a su interacción con el hombre. Su inocuidad está más cuestionada que en los colorantes naturales, su rendimiento es de menor calidad por lo que son más baratos.

Pueden ser de dos clases: síntesis de moléculas nuevas o síntesis de moléculas iguales a las que se encuentran en el medio natural.

Se clasifican en azoicos y no azoicos. Los ejemplos más comunes son la tartrazina, amaranto o la eritrosa.

Características:

- Cubren toda la gama de colores.
- Son de más alta pureza que los naturales, por lo que tienen más rendimiento con menos cantidad, lo que hace que sean más baratos.
- Son más estables a los cambios de condiciones del medio.
- Ofrecen un color más homogéneo al producto.
- Tienen una inocuidad más cuestionada y estudiada.
- Poseen un mercado más limitado a consecuencia de las diferencias de legislación de cada país.

Los colorantes que, a continuación, se describen son los que formaron parte de este estudio.

1.4.3 Tartrazina (E-102)

La tartrazina es uno de los colorantes artificiales más utilizados en la industria de alimentos y pertenece a la familia de los colorantes azoicos, dicho colorante le confiere a los alimentos y bebidas un tono amarillo, más o menos anaranjado, dependiendo de la cantidad añadida, adicionalmente se emplea para obtener colores verdes al mezclarlo con colorantes azules.

Dicho colorante es ampliamente utilizado desde 1916 en productos de repostería, derivados cárnicos, sopas preparadas, conservas vegetales, salsas, helados, postres, caramelos y otras golosinas. También se utiliza para colorear bebidas refrescantes de naranja y limón. Es uno de los colorantes más empleados en más de sesenta países del mundo, incluyendo Estados Unidos y la Unión Europea.

Este colorante es de origen sintético, de un espectro amplio de utilización, en investigaciones recientes se ha tratado de generar productos sustitutos para dicho colorante buscando reducir su consumo, debido a que éste se ha ido desfavoreciendo por algunos posibles efectos, como reacciones alérgicas, tipo de angioedema, asma, urticaria, shock anafiláctico (Borzelleca y Hallagan.1988; Arroyave et al. 2008; Klett et al. 2014; Goscianska y Pietrzak. 2015).

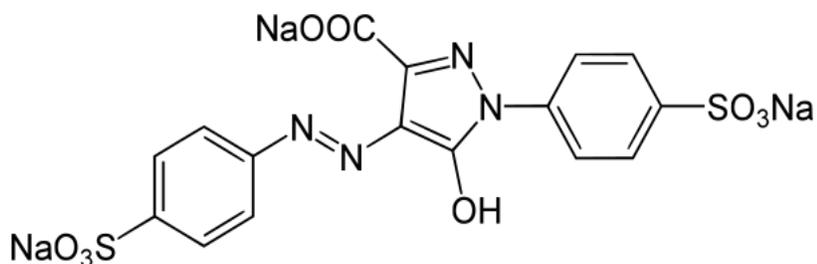


Fig. 1.4.3.1 Estructura química de la tartrazina

ORIGEN	Sintético
COLOR	Amarillo
FÓRMULA EMPÍRICA	$C_{16}H_9O_9N_4S_2Na_3$
PESO MOLECULAR	534,39 g/mol
pH	Inestable en medios alcalinos, las soluciones viran a color rojo
TEMPERATURA	Estable
PUNTO DE FUSIÓN	183°C
LUZ	Estable
SOLUBILIDAD	Agua 10%
	Etanol: Poco
	Glicerina 7%
	Propilenglicol 2%

Tabla 1.4.3.1 Propiedades Físicoquímicas de la Tartrazina.

1.4.4. Azul de Metileno (No. CAS: 7220-79-3)

Es un colorante orgánico de la familia de las tiazinas. Su estructura molecular se muestra en la Fig. 1.4.4.1. El azul de metileno es un polvo cristalino de color verde oscuro con brillo bronceado, además de inodoro, estable al aire y soluble en agua.

Este colorante tiene una gran variedad de aplicaciones como agente del teñido del papel, colorante temporal de pelo, algodón y lana (Yi y Zhang, 2008). Se utiliza también en los laboratorios de análisis ambiental para la determinación de sustancias activas al azul de metileno (SAAM), como son los detergentes. También se utiliza como materia prima para fabricar agentes antipalúdicos y es empleado para el teñido directo, para embellecer tintes amortiguados como el azul de alizarina, el índigo y el palo Campeche. En la industria alimentaria se emplea en la prueba de inocuidad de la leche.

Aunque no es muy peligroso, en algunas ocasiones puede ser causa de incrementar el riesgo de ataques cardíacos, vómitos, shock, cianosis, ictericia, cuadriplejía y necrosis en los tejidos de seres humanos.

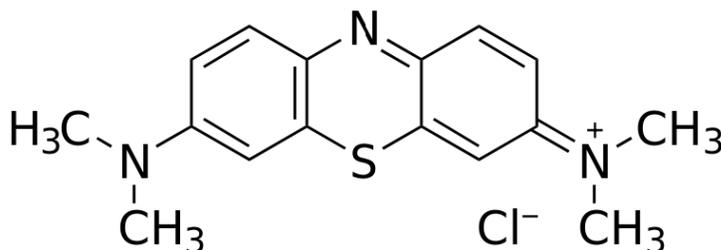


Fig. 1.4.4.1 Estructura química del azul de metileno.

ORIGEN	Sintético
COLOR	Tiene forma de cristales o polvo cristalino, presenta un verde oscuro con brillo
PUNTO DE FUSIÓN	100°C
FÓRMULA QUÍMICA	$C_{16}H_{18}ClN_3S \times H_2O$
PESO MOLECULAR	319,85
pH	3
ESTABILIDAD	Inodoro y estable al aire. Sus disoluciones en agua o alcohol son de color azul profundo
SOLUBILIDAD	Agua, cloroformo y medianamente soluble en alcohol

Tabla 1.4.4.1 Propiedades Físicoquímicas de azul de metileno.

1.4.5 Patent Blue V o Azul Patentado V (E-131)

Es un colorante sintético de color azul oscuro, se obtiene derivado del petróleo. Pertenece al grupo de colorantes azoicos. También califica como Azul Patentado 5, CI Food Blue 5.

Es un colorante utilizado para conseguir tonos verdes en los alimentos al combinarlo con colorantes amarillos como el E-102 y el E-104. Se utiliza en

conservas vegetales y mermeladas (guindas verdes y mermelada de ciruela), pastelería, caramelos y bebidas. También se utiliza en medicina en casos de cáncer para la detección de linfomas. Su consumo debe reducirse como máximo a 15 mg por cada kg de peso corporal al día. En caso de ingestas superiores, pueden producirse reacciones alérgicas debidas al acoplamiento del colorante a las proteínas corporales. También puede actuar como un liberador de histamina y puede aumentar los síntomas del asma y producir eczemas. También se le asocia con posible hiperactividad en los niños. Debido a que es un colorante azoico, puede provocar intolerancia en las personas alérgicas al ácido salicílico. A largo plazo podría ser cancerígeno. Está prohibido su uso en Australia.

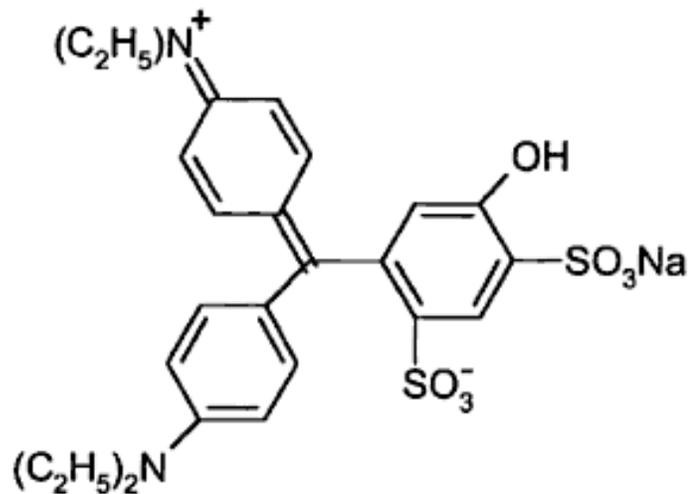


Fig. 1.4.5.1 Estructura química del patent blue V

ORIGEN	Sintético
COLOR	Azul
FÓRMULA EMPÍRICA	$C_{27}H_{31}O_7N_2S_2Na$
PESO MOLECULAR	582,66
pH	Varía en ácidos
TEMPERATURA	Estable
LUZ	Estable
REDOX	Regular Agua 4%
SOLUBILIDAD	Glicerina 3% Propilenglicos 20%

Tabla 1.4.5.1 Propiedades Físicoquímicas de patent blue V.

1.4.6 Safranina (No. CAS 477-73-6)

La safranina es un colorante catiónico y es uno de los más usados colorantes sintéticos, conocido como Ci 50240, 3,7-diamino-2,8-dimetil-5-fenil-fenaziniumcloro dimetilsafranina y rojo básico 2. También es conocido como colorante textil ya que es usado para teñir algodón, fibras, lana, seda, piel y papel. También se usa como colorante alimenticio como condimento y dar color a los dulces y galletas, lo cual es perjudicial para los seres humanos porque es causa de irritación de ojos, también puede crear daños permanentes en la corneas y la conjuntiva de los ojos en humanos y de conejos. También causa irritación de piel y del tracto respiratorio. (Chowdhury et al. 2012) Comúnmente utilizado para teñir tejidos biológicos, conocido como colorante de contraste y sirve como herramienta en la detección de estructuras en células eucariontes y procariontes. (Aguirre Sánchez. 2012).

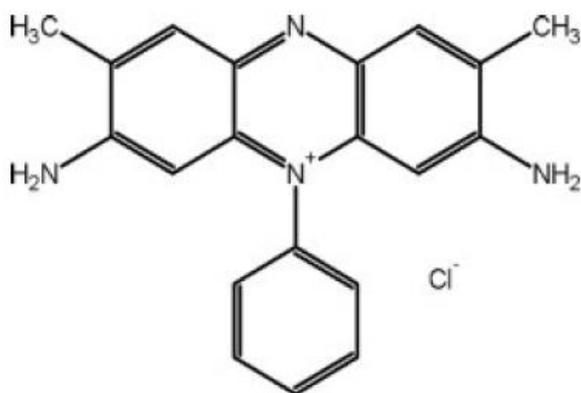


Fig. 1.4.6.1 Estructura química de la safranina

ORIGEN	Biológico
COLOR	Rojo
FÓRMULA EMPÍRICA	$C_{20}H_{19}ClN_4$
PESO MOLECULAR	350,85
TEMPERATURA	Estable
PUNTO DE FUSIÓN	62°C
SOLUBILIDAD	Agua Alcohol

Tabla 1.4.6.1 Propiedades Físicoquímicas de la safranina.

Los siguientes aditivos se estudiaron y por eso se mencionan en el presente trabajo. Sin embargo, no fueron adsorbidos por las arcillas.

1.4.7 Amaranto (E-123)

Conocido también como rojo alimentario 9, es un colorante sintético azoico que se ha utilizado como aditivo alimentario desde principios del siglo XX, sin embargo a partir de 1970 se cuestionó la seguridad de su empleo. Se

utiliza para colorear diferentes alimentos como los helados o las salsas, fruta confitada, glaseados, caramelos y confitería. Debido a su toxicidad no se puede utilizar en conservas vegetales, mermeladas o conservas de pescado.

Debido a que es un colorante azoico, puede provocar intolerancia en aquellas personas que se vean afectadas por los salicilatos. Además, es un liberador de histamina y puede intensificar los síntomas del asma. También está implicado en casos de hiperactividad en niños cuando es utilizado en combinación con los benzoatos.

Se ha establecido una conexión entre el consumo de amaranto y la producción de tumores en ratas, pero aún no está comprobada en los seres humanos. No obstante, muchos países han restringido su uso y se hallan a la espera de mayores pruebas, aunque en USA está prohibido desde 1976. (Cubero et al. 2002; Alwash et al. 2012; Anjaneya et al. 2013).

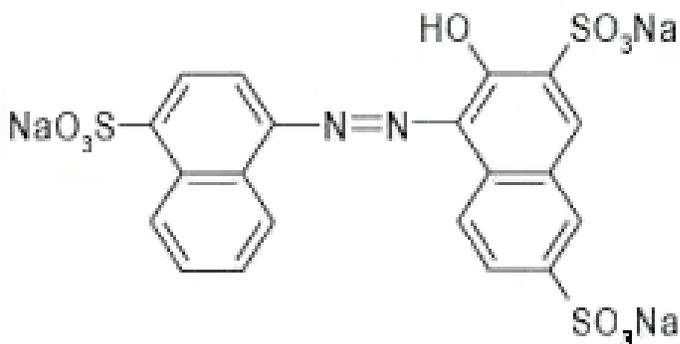


Fig. 1.4.7.1 Estructura química del amaranto

ORIGEN	Sintético
COLOR	Rojo intenso, Burdeos
FÓRMULA EMPÍRICA	$C_{20}H_{11}O_{10}N_2S_3Na_{3+}$
PESO MOLECULAR	604.49
pH	Coloración se incrementa con NaOH
PUNTO DE FUSION	183°C
TEMPERATURA	Estable
LUZ	Estable
REDOX	Poco estable
SOLUBILIDAD	Agua 7%
	Glicerina 1%
	Etanol poco
	Propilenglicos poco

Tabla 1.4.7.1 Propiedades Físicoquímicas del amaranto

1.4.8 Goma Arábica o Goma Acacia (E-414)

El nombre de hidrocoloides engloba a sustancias naturales poliméricas solubles o dispersables en agua. Por esa razón, se les puede considerar como fibras solubles. Aunque en este grupo también se incluye a los almidones y algunas proteínas como la gelatina, generalmente el término hidrocoloide se aplica a sustancias de composición polisacárida. De forma coloquial se les denomina "gomas".

Este grupo de sustancias, de origen tan diverso, tiene una gran importancia tecnológica en la industria de los alimentos, debido a sus propiedades funcionales.

Como característica principal y común se puede destacar que son moléculas altamente hidrofílicas que actúan sobre el agua que se encuentra

libre en el medio donde se aplican, llegando a reducir la movilidad y aumentando así la viscosidad. En este sentido, la estructura del polímero (lineal o ramificado, su grado de ramificación, etc.) es de gran importancia ya que de ella depende la capacidad de retención de agua (volumen de agua que pueden llegar a incorporar) y, por tanto, las características reológicas y de textura que impartirá al producto acabado.

La goma arábica o goma acacia tiene la característica de ser muy soluble en agua alrededor de 1g/2 ml. Su viscosidad es máxima a pH 6.7 y tiende a aumentar en presencia de electrolitos y por efecto de la temperatura. Por otro lado, pierde estabilidad en medio muy ácido ya que se hidroliza.

Como espesante tiene un rendimiento inferior al resto de hidrocoloides ya que se ha de aplicar una concentración muy alta de goma arábica para conseguir viscosidades similares al resto de hidrocoloides.

En la industria alimentaria, tiene aplicación tecnológica para la encapsulación de aromas, emulsiones, retarda la cristalización del azúcar en confitería, estabiliza espumas, aporte de fibra soluble, etc. En grandes dosis puede provocar alergias, inhibir la absorción de minerales y dañar la actividad de diversas enzimas. (Cubero et al. 2002).

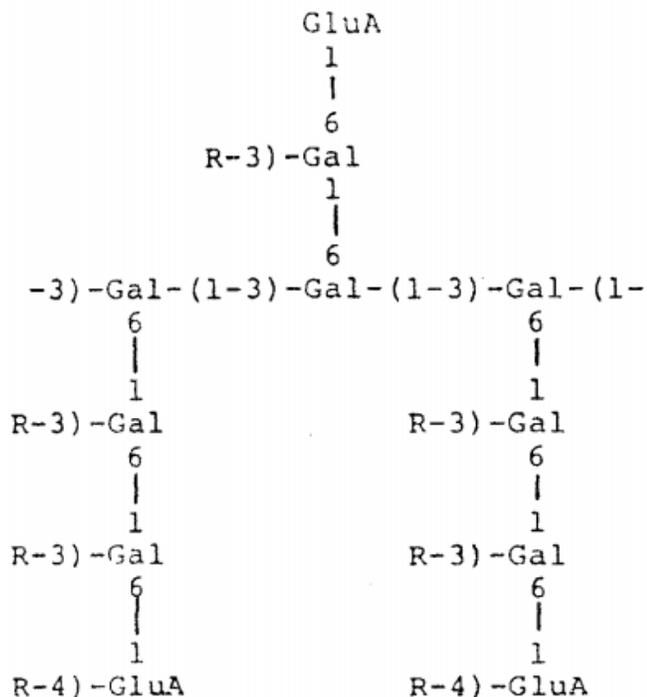


Figura 1.4.8.1 Estructura química de la goma arábiga; en la cual "Gal" es D-Galactopiranososa; "GluA" es β-D-Acido glucurónico y "R" es uno de los siguientes radicales: L-Ara-(1- ; L Ra-(1- ; α-D-Gal-) 1-3)-L-Ara; ó β-LArap(1-3)-L-Araf(1-

ORIGEN	Natural
COLOR	Amarillento a pardo
pH	5
TEMPERATURA	Estable
LUZ	Estable
SOLUBILIDAD	Agua alta

Tabla 1.4.8.1 Propiedades Fisicoquímicas de la goma arábiga

1.4.9 Cetrimida (No. CAS 8044-71-1)

Su uso está indicado para el tratamiento de quemaduras, heridas, desinfección de la piel, desinfección y limpieza de utensilios. Las propiedades

más destacadas de la cetrimida están basadas en el carácter como detergente catiónico, derivado de amonio cuaternario. Es un antiséptico de amplio espectro, actúa de forma más marcada sobre gram positivos que sobre gram negativos. Su uso es incompatible con la utilización de jabones, detergentes u otros productos de carácter aniónico. Los efectos secundarios aparecen tras el uso prolongado, consisten en reacciones de hipersensibilidad. Formando parte de formulaciones dermatológicas, está desarrollada para favorecer la selección de *Pseudomonas Aeruginosa* y estimular la formación de pigmentos. Es éste un medio muy semejante al King A, en el cual el cloruro de magnesio y el sulfato de potasio promueven la formación de piocianina, pioverdina y piomelanina de *Pseudomonas Aeruginosa*. La cetrimida es un detergente catiónico que actúa como agente inhibidor, libera el nitrógeno y el fósforo de las células de casi toda la flora acompañante, aunque inhibe también algunas especies de *Pseudomonas*.

En la industria alimenticia, hay dos métodos para la cuantificación de aerobios mesófilos totales: el método del número más probable (NMP) y el método del filtro de membrana (MF). En el recuento de microorganismos en alimentos, encontrarás un tercer método, basado en la inoculación de diluciones de alimentos. La habitual escasa concentración de microorganismos en agua impide la utilización directa de diluciones del agua para su análisis. Para la evaluación microbiológica de las aguas se utiliza el medio agar/cetrimida/*Pseudomonas* base para medir la concentración *Pseudomonas Aeruginosa*.

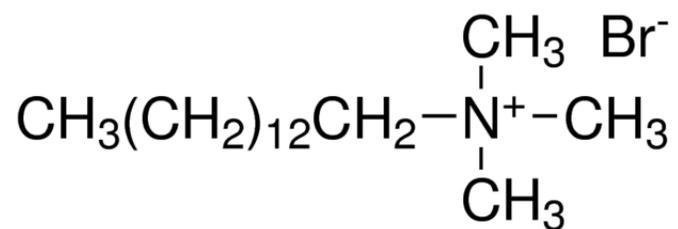


Fig. 1.4.9.1 Estructura química de la Cetrimida.

ORIGEN	Sintético
COLOR	Polvo blanco
FÓRMULA EMPÍRICA	$\text{C}_{17}\text{H}_{38}\text{NBr}$
PESO MOLECULAR	336.41

Tabla 1.4.9.1 Propiedades Físicoquímicas de la cetrimida

1.5 OBJETIVOS DEL TRABAJO

1) Modificar distintos minerales de la arcilla (montmorillonita, sepiolita) mediante tratamientos térmicos, mecánicos (ultrasonidos) y químicos (tratamiento ácido). Así, distinguiremos los siguientes tipos de arcillas:

- a) Naturales: N
- b) Tratadas térmicamente hasta 350°C: C
- c) Modificadas por ultrasonidos: US
- e) Modificadas por ataque ácido: Q

2) Evaluar la capacidad adsorbente frente a los aditivos alimentarios seleccionados de los distintos tipos de arcillas tanto naturales como modificadas. Modelización matemática de las curvas obtenidas y determinación de los parámetros de adsorción a partir de las ecuaciones a las que mejor se ajusten los datos experimentales. Los aditivos alimentarios seleccionados fueron: tartrazina, azul de metileno, patent blue V, safranina, amaranto, goma arábiga y cetrimida.

3) Optimizar de los procesos de adsorción con objeto de conseguir el máximo contenido de aditivo alimentario adsorbido con la mínima cantidad de adsorbente empleado.

4) Caracterizar desde el punto de vista fisicoquímico los complejos: aditivo alimentario-arcilla, obtenidos mediante distintas técnicas, con objeto de obtener información sobre sus características estructurales y el mecanismo de interacción adsorbato/adsorbente, etc. Se utilizaron las técnicas de Difracción de Rayos X, Análisis Térmico Diferencial y Termogravimétrico, Derivada del

Análisis Termogravimétrico, Espectroscopía Infrarroja FT-IR y Espectroscopia UV-V.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 MATERIALES

2.1.2 Montmorillonita

La montmorillonita usada en este estudio es la K-10 de la casa Fluka Chemika (ref. 69866).

Dicha montmorillonita se caracterizó por la determinación de la capacidad de cambio de cationes, adsorción de N_2 a baja temperatura, diagramas de Difracción de Rayos X, curvas termogravimétricas, derivadas termogravimétricas y termodiferenciales, espectroscopía infrarroja por Transformada de Fourier, espectroscopía UV-V de reflectancia difusa y análisis químico.

Con objeto de analizar la posible influencia del tratamiento térmico para activar las propiedades de adsorción de la montmorillonita, a partir de la muestra original se preparó una muestra obtenida por tratamiento de 4 horas a $350^{\circ}C$. La muestra natural se designa como M y la tratada como MC.

2.1.3 Sepiolita

La sepiolita usada en este estudio, fue una sepiolita natural de Vallecas (Madrid) suministrada por TOLSA, S.A. (Madrid), comercializada con el nombre de PANGEL S-9. El producto se obtiene a partir de sepiolita extremadamente pura (superior al 90%), desaglomerando los haces de fibras y consiguiendo de esta manera separar las partículas sin romper su característica forma alargada. Se dispersa fácilmente en agua y otros disolventes polares, proporcionando suspensiones viscosas.

De acuerdo con los datos proporcionados por la casa comercial, el contenido en agua es del $8\pm 2\%$, con una densidad aparente del 60 ± 20 g/l, dando lugar en suspensión a un pH de 8.5 ± 0.5 . Se emplea la fracción $< 2 \mu$.

Se caracterizó la arcilla mediante la determinación de la capacidad de cambio de cationes, adsorción de N_2 a baja temperatura, diagramas de polvo de difracción de rayos X, curvas termogravimétricas, derivadas termogravimétricas y termodiferenciales, espectroscopía infrarroja FT-IR, espectroscopía UV-V por la técnica de reflectancia difusa y análisis químico.

Con objeto de analizar la posible influencia del tratamiento en medio ácido, habitualmente utilizado para activar las propiedades de adsorción de los silicatos, a partir de la sepiolita original se preparó una muestra obtenida por tratamiento durante 1.5 horas a temperatura ambiente con HCl 30%. La muestra natural se designa como S y la tratada como SQ.

2.2 MÉTODOS DE ESTUDIO

2.2.1 Adsorción

Es el proceso en el cual las moléculas se concentran en una capa interfacial se conoce como adsorción. Si las moléculas penetran al interior de la fase sólida, el proceso es conocido como absorción. El término sorción generalmente es utilizado cuando los procesos de adsorción y absorción ocurren simultáneamente y no se pueden distinguir uno de otro, mientras que si la adsorción de una o varias especies iónicas es acompañada por la desorción simultánea de una cantidad de especies iónicas, el proceso se denomina intercambio iónico. (Adamson. 1982, Dabrowski. 2001). La representación esquemática puede observarse en la siguiente figura:

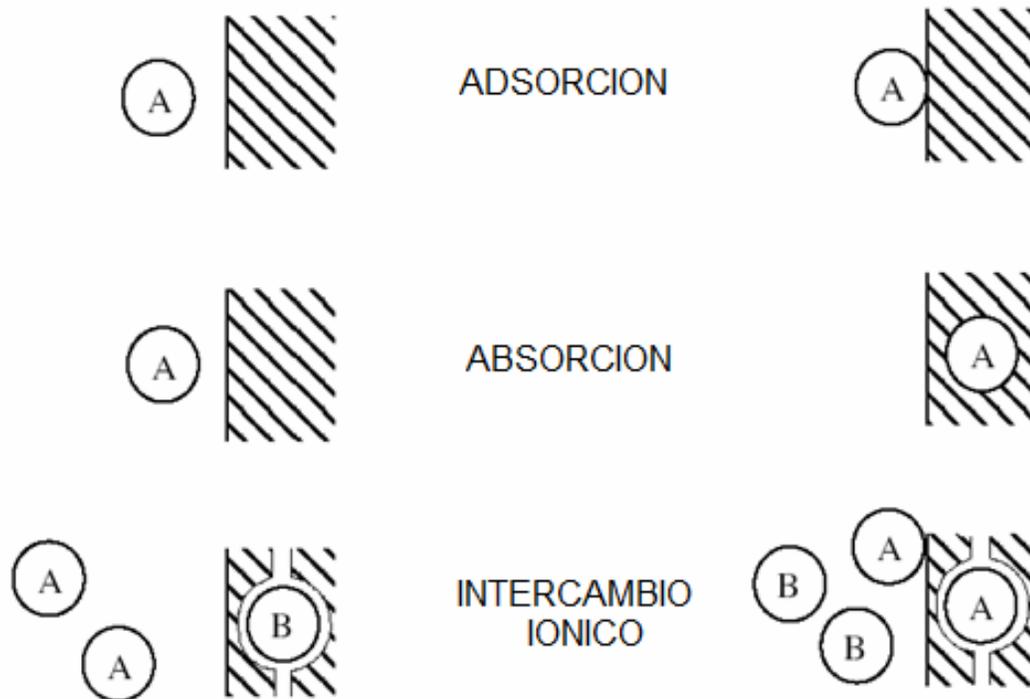


Fig. 2.2.1.1 Representación esquemática de los procesos de adsorción, absorción e intercambio iónico. (Agouborde, 2008).

La adsorción puede ser resultado de interacciones de Van der Waals (adsorción física o fisorción) o puede ser resultado de procesos de carácter químico (adsorción química o quimisorción). La diferencia fundamental entre ambas es que en el caso de la fisorción la especie adsorbida (fisorbida) conserva su naturaleza química, mientras que durante la quimisorción la especie adsorbida (quimisorbida) sufre una transformación, dando lugar a una especie distinta. (Agouborde. 2008).

Entre las características de la fisorción se encuentra que:

1) es una interacción débil;

2) proceso exotérmico en donde el calor liberado es semejante a la entalpía de condensación de la sustancia adsorbida;

3) la molécula fisisorbida mantiene su identidad ya que la energía es insuficiente para romper el enlace, aunque su geometría puede estar distorsionada;

4) proceso no específico, ya que no existe una selectividad marcada entre adsorbato y adsorbente;

5) se produce en multicapas, es decir, sobre una capa fisisorbida que puede adsorber a otra.

Entre las características de la quimisorción se encuentran:

1) es una interacción más fuerte que la fisorción;

2) las entalpías de quimisorción son mucho mayores que las de fisorción y del orden de las que se liberan en la formación de enlaces químicos;

3) es específica;

4) ya que implica la formación de un enlace entre adsorbato y adsorbente, el proceso se detiene tras la formación de una monocapa sobre la superficie. Aunque sólo una capa puede estar quimisorbida, puede producirse adsorción física de nuevas capas de adsorbato sobre la primera;

5) implica la rotura y formación de enlaces, por lo que la molécula quimisorbida no mantiene la misma estructura electrónica.

En el proceso de adsorción intervienen las propiedades de los compuestos que se requiere extraer, las características del adsorbente y las condiciones de contacto entre las fases fluida y sólida. Propiedades del adsorbato tales como peso molecular, concentración, grupos funcionales,

solubilidad en el líquido al igual que las propiedades del sólido adsorbente, son determinantes en la mayor o menor afinidad del adsorbato por el sólido adsorbente.

El intercambio iónico, es un proceso por medio del cual un sólido insoluble remueve iones de cargas positivas o negativas de una solución electrolítica y transfiere otros iones de carga similar a la solución en una cantidad equivalente. Este proceso ocurre sin que existan cambios estructurales en el sólido.

2.2.1.1 Aplicaciones del Proceso de Adsorción.

Algunas de las principales aplicaciones de la adsorción son las que se enumeran a continuación:

- Purificación de aguas residuales
- Descontaminación de gases
- Eliminación de olores, sabores o colores no deseados, por ejemplo, en aceites
- Deshumidificación de gasolinas
- Secado de aire
- Ciencia forense (revelado de huellas dactilares)
- Industria alimentaria

Para estos procesos, se utilizan diversos tipos de adsorbentes, pero para este estudio se aplican los minerales de arcilla mencionados anteriormente. (Dabrowski. 2001).

2.2.1.2 Isotermas de Adsorción

Dentro de los diferentes métodos más usados en el estudio de complejos orgánicos interactuando con arcillas, son las isotermas de adsorción, difracción de rayos X y espectroscopía infrarroja por Transformada de Fourier. También se emplean técnicas de análisis térmico diferencial, análisis termogravimétrico y su derivada, resonancia magnética nuclear, entre otros.

Se define como adsorción a la transferencia de una sustancia química de una fase líquida o gaseosa, a la superficie de una fase sólida sin sufrir cambios en la composición de ésta última.

Las isotermas de adsorción permiten determinar las cantidades de compuesto orgánico adsorbidas mediante la adición de concentraciones crecientes del compuesto a una cantidad dada de arcilla. La cantidad adsorbida corresponde con la pérdida de compuesto orgánico de la solución. (Adamson. 1982; Dorado Paniagua et al. 2005).

Según Giles et al. (1960), las isotermas de adsorción proporcionan información sobre el mecanismo de interacción en función de los tipos de isotermas obtenidos. Clasifica las curvas en cuatro clases (S, L, H, C):

Isoterma Tipo S: Son convexas con respecto a la abscisa (pendiente no lineal). La adsorción inicial es baja y se incrementa cuando el número de moléculas de soluto adsorbidas sobre la superficie aumenta. De acuerdo con Giles et al., las isotermas Tipo S, indican una fuerte competencia entre las moléculas de soluto y el disolvente, en general agua, por los lugares disponibles de adsorción. Ejemplos de estas isotermas son las interacciones entre los solutos lipofílicos y superficies hidrofílicas y solutos hidrofílicos y superficies lipofílicas.

Isoterma Tipo L: Son cóncavas con respecto a la abscisa (pendiente inicial no-lineal). El soluto tiene inicialmente una adsorción preferencial comparado con el solvente, pero su adsorción disminuye a medida que aumenta su concentración en la solución. Esto es debido a la dificultad de las moléculas de soluto para encontrar un lugar vacante de adsorción a medida que aumenta la concentración, indicando que pueden estar implicados lugares de interacción específica. Ejemplos de estas isothermas son interacciones entre solutos y superficies lipofílicas o entre solutos moderadamente hidrofílicos y superficies hidrofílicas.

Isoterma Tipo H: Indican una alta afinidad del soluto por el adsorbente, es un caso especial de isoterma tipo L, en el cual el soluto se adsorbe preferencialmente en tal extensión que en la solución no queda una cantidad medible. La parte inicial de la isoterma es vertical; estas isothermas se observan, en general, cuando las especies adsorbidas son iones que se intercambian con otros del adsorbente de carga similar pero que tienen una afinidad mucho más baja por la superficie.

Isoterma Tipo C: Indican una partición constante del soluto entre la solución y el adsorbente. Este tipo de isothermas tienen pendientes lineales e indican que la disponibilidad de lugares vacantes permanece constante a todas las concentraciones hasta la saturación típica de la partición de un soluto entre dos solventes inmiscibles.

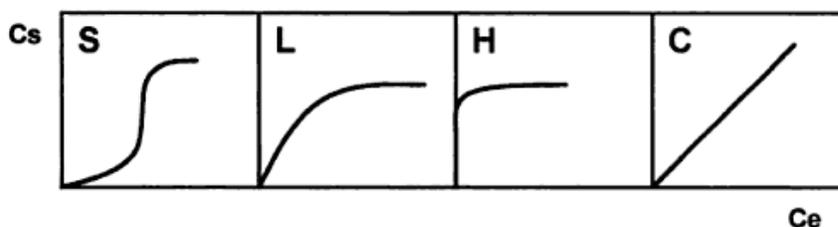


Fig. 2.2.1.1.1 Clasificación de las Isothermas según Giles (1960)

Las isothermas experimentales de adsorción pueden ajustarse a las ecuaciones de Langmuir o Freundlich. Estas ecuaciones, aunque en un principio fueron descritas y utilizadas para describir la adsorción de un gas sobre la superficie sólida, (Calvet. 1980), sin embargo, se utilizan de forma general para describir la adsorción de compuestos orgánicos por suelos y sus componentes, siendo la ecuación de Freundlich la más utilizada.

La ecuación de Freundlich viene expresada por la ecuación:

$$C_s = K_f C_e^{n_f}$$

Donde:

C_s es la cantidad del compuesto orgánico adsorbido por unidad de peso de adsorbente (µg/g),

C_e es la concentración de equilibrio del compuesto orgánico en la solución en contacto con el adsorbente (µg/mL),

K_f es la cantidad adsorbida para una concentración de equilibrio igual a la unidad; constante característica de la adsorción del compuesto orgánico por el adsorbente, se utiliza como indicador de la capacidad de adsorción de los adsorbentes,

n_f es medida de la intensidad de la adsorción que refleja el grado en el que la adsorción depende de la concentración; constante característica de la adsorción del compuesto orgánico por el adsorbente, se utiliza como indicador de la capacidad de adsorción de los adsorbentes.

Cuando los valores de **n_f** no están próximos a la unidad, se utiliza frecuentemente como indicador de la capacidad de adsorción, en lugar de **K_f**, el coeficiente de distribución, **K_d**, que mide la relación entre la concentración

del compuesto orgánico en el adsorbente y en la solución de equilibrio para una concentración de equilibrio dada y se determina por la expresión:

$$K_d = C_s / C_e$$

La ecuación de Langmuir viene expresada por la ecuación:

$$C_s = K_1 K_2 C_e / (1 + K_2 C_e)$$

Donde,

C_s es la cantidad de compuesto orgánico adsorbido por unidad de peso de adsorbente ($\mu\text{g/g}$),

C_e es la concentración de equilibrio del compuesto orgánico en la solución en contacto con el adsorbente ($\mu\text{g/mL}$),

K_1 es una constante que representa la capacidad máxima de adsorción (mg/g o mol/g), constante característica de la adsorción del compuesto orgánico por el adsorbente,

K_2 es un indicador de la intensidad de adsorción y representa la magnitud de la pendiente inicial de la isoterma, constante característica de la adsorción del compuesto orgánico por el adsorbente.

Los valores de ambas constantes se calculan a partir de la forma lineal de la ecuación expresada como:

$$C_e / C_s = C_e / K_1 + 1 / K_1 K_2$$

Donde,

K_1 es la inversa de la pendiente

K_2 se deduce a partir de la ordenada del origen.

2.2.1.3 Isotherma de Adsorción de Brunauer- Emmet - Teller (BET)

La ecuación de BET se emplea rutinariamente para la determinación del área específica superficial total de un adsorbente, propuesta en 1938 por Brunauer, Emmet y Teller. (Brunauer et al. 1938, Adamson. 1982). Este modelo de adsorción linealiza la isoterma del Tipo II.

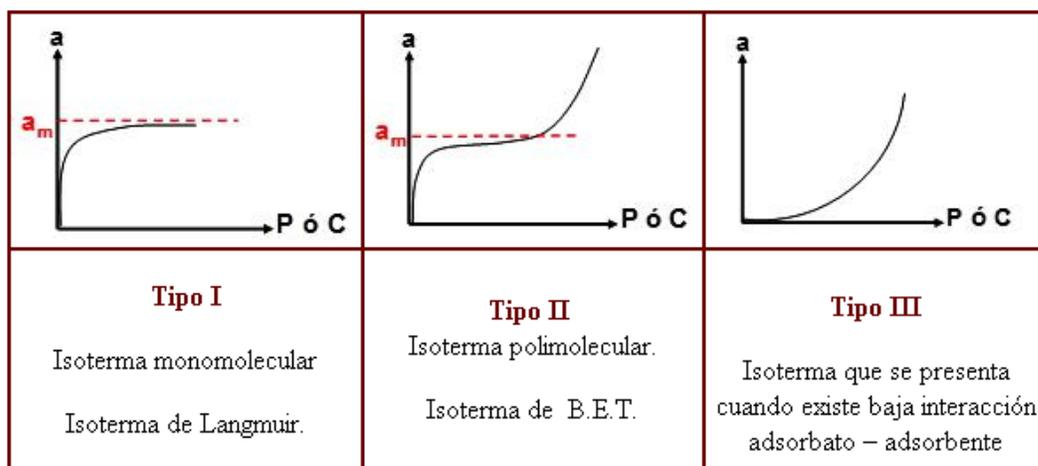


Figura 2.2.1.2.1 Isotherma de BET

En la teoría de BET se amplía la teoría del modelo de monocapa de Langmuir mediante la introducción de ciertas suposiciones, que incluyen adsorción en multicapa y la condensación capilar.

- La adsorción en la primera capa tiene lugar sobre sitios en la superficie de energía homogénea.
- Las moléculas adsorbidas en la primera capa actúan como sitios de adsorción de la segunda capa y así sucesivamente, lo que en el caso

más simple se aproxima a un espesor infinito conforme la presión de vapor P_v , se aproxima a la presión de vapor de saturación del líquido, P^0 (presión de vapor de líquido puro).

- Las características de condensación y evaporación son idénticas en todas las capas excepto en la primera. El calor de adsorción en la segunda y demás capas son iguales al calor de condensación del gas (DH_v).

$$\frac{P/P^0}{a(1-P/P^0)} = \frac{1}{a_m C} + \frac{C-1}{a_m C} \frac{P}{P^0}$$

Donde,

a = cantidad de soluto adsorbida

a_m = adsorción máxima, cuando se forma la monocapa

C = es una constante que relaciona el calor de adsorción de la primera capa y el calor de adsorción de las multicapas (DH_v)

2.2.2 Análisis Térmico

El término análisis térmico, engloba una serie de técnicas en las cuales, las variaciones de peso y energéticas son medidas de manera continua en función de la temperatura, mientras la muestra es sometida a una variación controlada de temperatura. La eliminación del agua y de otros compuestos volátiles lleva asociada una pérdida de peso que tiene lugar a distinta temperatura, según la sustancia de la que se trate y de las condiciones de calentamiento. Los procesos de evaporación y cualquier reacción que se produzca durante el calentamiento (deshidrataciones, combustiones,

reacciones Redox, cambios de fase cristalina, etc.), según sean endotérmicos o exotérmicos, darán lugar a absorciones o cesiones de calor, detectables lo mismo que la pérdida de peso con la instrumentación adecuada. Los efectos del calor sobre los materiales pueden ser varios y producir cambios en muchas de sus propiedades. En el Análisis Térmico, los cambios en peso configuran la base de la Termogravimetría (TG), mientras que la medida de los cambios de energía constituyen la base del Análisis térmico Diferencial (ATD) y de la Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC= Del inglés, Differential Scanning Calorimetry). Estas dos técnicas son las más importantes del Análisis Térmico.

Estas técnicas se pueden aplicar al estudio de casi cualquier sustancia. Sin embargo, existen otra serie de propiedades que también pueden ser medidas, aunque las técnicas a las que dan lugar sean de aplicación más limitada. Por ejemplo, el Análisis Termomecánico (ATM) mide los cambios en las dimensiones de un material en función de la temperatura. La Termooptometría estudia la variación de alguna propiedad óptica de una muestra durante el tratamiento térmico. Cuando la conductividad eléctrica se estudia en función de la temperatura, la técnica se denomina Análisis Electrotérmico y se usa ampliamente en el estudio de semiconductores y polímeros. La variación de las propiedades magnéticas de un material con la temperatura, se puede estudiar por medio de la Termomagnetometría. (Dodd y Tonge. 1987; Albella et al. 1993; Haines. 1995).

La termogravimetría (TG) es una técnica en la cual el peso de una muestra se mide continuamente en función de la temperatura, mientras que la muestra está sometida a un programa controlado de calentamiento o enfriamiento.

La termogravimetría derivada (DTG) es una forma de expresar los resultados de TG por medio de la primera derivada de la curva, en función de la temperatura

o el tiempo. La curva DTG representa por tanto, la variación de peso frente a la temperatura, pero de forma diferente al TG.

El ATD es una técnica en la cual se mide la diferencia de temperatura entre la muestra y un material inerte, en función de la temperatura. Los efectos endotérmicos y exotérmicos significan cambios de energía térmica en la muestra. Para que una muestra funda, es necesario suministrar energía en forma de calor con el fin de vencer las fuerzas que mantienen la muestra en estado sólido. Este aporte de energía corresponde a un efecto endotérmico. Los procesos de ebullición y vaporización, que son también cambios de estado, son asimismo procesos endotérmicos. Inversamente, la solidificación es un proceso exotérmico ya que se libera energía térmica cuando la muestra cristaliza del fundido.

El DSC es una técnica muy similar al ATD y suministra un tipo de información semejante, por lo que se usa más a menudo para medidas cuantitativas de cambios de energía, por ello se denomina Calorimetría diferencial. Esta técnica no fue utilizada en este estudio.

2.2.2.1 Aplicaciones del Análisis Térmico

Existe una amplia serie de fenómenos que pueden ser estudiados por métodos térmicos:

Determinación de datos térmicos: Entre ellos se incluyen: calor específico, conductividad térmica, calor de fusión y los más conocidos de todos: los puntos de fusión y ebullición de una sustancia. A menudo, los puntos de fusión de metales puros tales como Au, Pb, Sn, In, etc., se utilizan como patrones de calibrado de los equipos.

Cambios estructurales: Los cambios estructurales que tienen lugar en las transiciones sólido-sólido, pueden ser endotérmicos o exotérmicos. Los picos

correspondientes en las curvas ATD o DSC son generalmente reproducibles (Haines. 1995).

2.2.2.2 Análisis Térmico Diferencial

Este método pone en evidencia las variaciones de calor resultante en las transformaciones sufridas por la muestra. Cuando la arcilla se deshidrata, se produce una absorción de calor que crece hasta un máximo para luego tender a cero cuando la reacción ha terminado. Durante el calentamiento pueden producirse cambios estructurales que van acompañados de una señal térmica positiva o negativa. Cuando estos fenómenos se registran por comparación con un material inerte calentado en un horno, con un dispositivo que permita medir la diferencia de temperatura a medida que aumenta la temperatura del horno, se obtienen curvas con máximos y mínimos. (Dodd y Tonge. 1987; Del Hoyo. 1995; Haines. 1995). El Análisis Térmico Diferencial, completado con otras técnicas, nos permite estudiar con profundidad el mecanismo de interacción entre los aditivos alimentarios y los minerales de la arcilla, utilizados como adsorbentes.

2.2.2.3 Análisis Termogravimétrico

Con esta técnica se determinan las cantidades de constituyentes volátiles desprendidos por una muestra en función de la temperatura. Las curvas termogravimétricas registran las pérdidas de peso que experimenta un material al someterlo a un calentamiento progresivo. Cada material tiene un comportamiento característico, que depende de su contenido en agua de hidratación y agua reticular y de la temperatura a la que tiene lugar la eliminación de las mismas. La disminución del agua reticular, depende de la energía de hidratación de la superficie de la arcilla; así, para cationes interlaminares monovalentes, la influencia del agua superficial es dominante,

mientras que para los cationes divalentes es el agua de hidratación de estos cationes la que predomina. (MacKenzie. 1970).

Otra forma de representar los datos es por medio de la llamada Termogravimetría Derivada (DTG), que es cuando se grafica la velocidad de cambio de la masa (dm/dt), en función de la temperatura. La curva DTG representa por lo tanto, la variación del peso frente a la temperatura y representa el resultado del mismo experimento que la curva TG (variación del peso frente a la temperatura o el tiempo) pero de forma diferente. Una curva TG de un compuesto puro puede ser considerada como característica de tal compuesto, debido a la secuencia de procesos físico-químicos que experimenta en unas determinadas condiciones en un intervalo de temperaturas. Si se representa el porcentaje de peso frente a la temperatura, podemos relacionar las variaciones de peso con las estequiometrías de las reacciones, lo cual nos conduce directamente al análisis cuantitativo de muestras cuya composición cualitativa se desconoce. (Dodd y Tonge. 1987; Haines. 1995)

2.2.3 ESPECTROSCOPIA

Las técnicas espectroscópicas tratan de la interacción de la radiación con la materia. Esta interacción se traduce, en general, en transiciones entre diferentes niveles de energía de los sistemas y, por consiguiente, en el cambio de frecuencia de la radiación. Dependiendo de la energía puesta en juego en el proceso, se pueden considerar las siguientes clases de espectros:

- Espectros rotacionales, producidos por cambios de la energía de rotación de las moléculas o grupos moleculares y que corresponden, esencialmente, a frecuencias de radiación dentro de microondas.

- Espectros vibracionales producidos por la interacción de la radiación y los modos de vibración de las moléculas o de los cristales y corresponden a frecuencias de la región infrarroja.
- Espectros electrónicos, debidos a cambios de energía como consecuencia de los diferentes estados electrónicos de los sistemas y que, en general corresponden a frecuencias de la región visible y ultravioleta.

Además de éstos, existen dos clases de espectroscopias que están relacionadas con las anteriores y que dan información complementaria sobre las moléculas, cristales y, en general, sobre cualquier sistema material. Estas son la resonancia magnética nuclear y la resonancia de spin electrónico.

2.2.3.1 Aplicaciones de las Técnicas Espectroscópicas

Algunas de las principales aplicaciones de las Técnicas Espectroscópicas son las que se enumeran a continuación:

- Análisis químicos puesto que el espectro de un elemento determinado es absolutamente característico de ese elemento, el análisis espectral permite estudiar o identificar la composición y la estructura de las moléculas, por lo que se puede aplicar en diversos campos desde la industria agroalimentaria, industria petrolera, industria cosmética laboratorios de análisis clínicos, hospitales, etc.
- Aplicaciones astrofísicas, ya que la distancia a la que puede situarse un espectroscopio de la fuente de luz es ilimitada, lo que permite que el estudio espectroscópico de la luz de las estrellas permita un análisis preciso de su estructura. Además permite medir con cierta precisión la velocidad relativa de cualquier fuente de radiación.

2.2.3.2 Espectroscopía Infrarroja

La espectroscopía infrarroja permite determinar las energías correspondientes a vibraciones interatómicas en la muestra objeto de estudio que dan lugar a cambios del momento dipolar en el enlace correspondiente.

Las muestras se prepararon mediante la técnica de pastillas de KBr (Panreac ref. 141489), que se conservó en estufa constantemente a 100°C para evitar la interferencia de agua en el análisis posterior de la muestra. En todos los casos, se realizó un “background” de la atmósfera previo al registro del espectro. El barrido del espectro se basa en que el instrumento automáticamente divide la transmitancia en el espectro de la muestra para cada longitud de onda en el rango registrado, por la transmitancia a esa longitud de onda en el espectro del “background”, el espectro así registrado es el que se almacena en el disco duro, de dónde posteriormente puede ser grabado en cualquier soporte informático.

2.2.3.3 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier

Un interferómetro IR consta de los siguientes módulos: Módulo óptico, dónde se localiza la fuente. Este módulo se puede dividir a su vez en: área interferométrica, área de muestra y área de detección. La fuente es una cerámica estabilizada térmicamente a 1.127°C. El área interferométrica consta de un interferómetro de Michelson con barrido rotatorio y colección de datos bidireccional.

El principio de funcionamiento de este instrumento se basa en el interferómetro de Michelson. La radiación de la fuente se divide en dos rayos mediante el divisor de haz. Parte de la radiación es transmitida a un espejo fijo, mientras que la otra parte se refleja a un espejo móvil que está conectado a un motor. Así, el camino recorrido por estos rayos se puede variar ajustando el espejo móvil. La intensidad resultante de los rayos combinados será el resultado

de una interferencia constructiva o destructiva de acuerdo a que la diferencia de camino entre los dos rayos sea o no un múltiplo entero de la longitud de onda. Esta radiación atraviesa luego un sistema de lentes convergentes, que incide sobre la muestra y de allí va al detector. (Bellamy. 1975; Dorado. 2005).

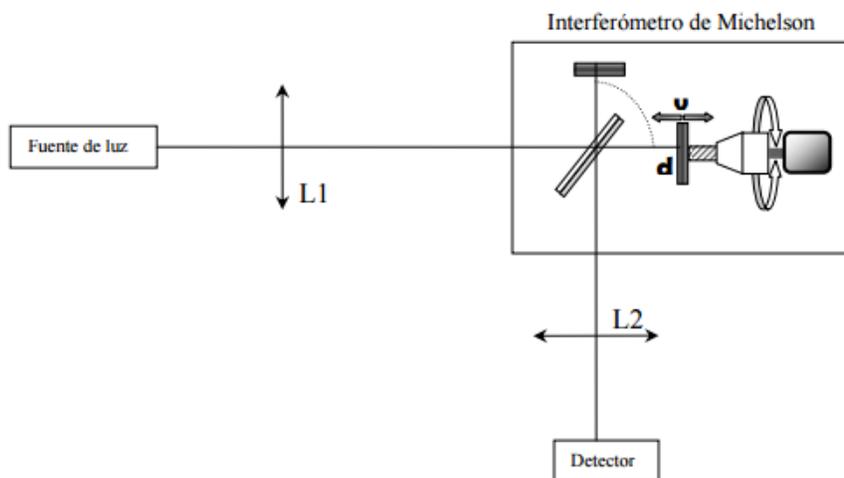


Fig. 2.2.3.3.1 Montaje básico para desarrollar la técnica de espectroscopia mediante Transformada de Fourier

Aunque el uso en espectroscopia del interferómetro de Michelson fue indicado por el propio Michelson con anterioridad, la primera aplicación espectrocópica data de 1911, por Rubens y Wood, principalmente porque ya disponían de detector, pero el problema de calcular la transformada inversa llevaba a realizar únicamente un análisis cualitativo de los interferogramas, a partir de sus características. Sin embargo, el empleo de ésta técnica espectrocópica se relanzó entre la década de 1950-1960 (Jacquinot. 1960), aunque la herramienta definitiva que permitió utilizar esta espectroscopía fue el

algoritmo de transformada rápida de Fourier desarrollado por Cooley y Turkey en 1965 (Brinham. 1974). En la actualidad los espectrómetros por transformada de Fourier son una herramienta básica; aunque los interferómetros de Michelson han sufrido modificaciones técnicas fundamentales desde su inicio (en el propio interferómetro, en la detección, en la captura de datos, etc.) para llevar a cabo una espectroscopía fiable.

2.2.3.4 Espectroscopía UV-V

El espectrofotómetro es un instrumento que permite comparar la radiación absorbida o transmitida por una solución que contiene una cantidad de soluto, y una que contiene una cantidad conocida de la misma sustancia. Todas las sustancias pueden absorber energía radiante. La absorción de radiación ultravioleta o visible, proviene de la excitación de los electrones enlazantes y, como consecuencia, las longitudes de onda de los picos de absorción pueden correlacionarse con los tipos de enlaces que existen en las especies en estudio. El vidrio, que parece ser completamente transparente, absorbe longitudes de onda que pertenecen al espectro visible; el agua absorbe fuertemente en la región del IR. La absorción de las radiaciones UV, visibles e IR depende de la estructura de las moléculas y es característica para cada sustancia química. El color de las sustancias se debe a que absorben ciertas longitudes de onda de la luz blanca que incide sobre ellas y sólo dejan pasar a nuestros ojos aquellas longitudes de onda no absorbida.

Esta espectrofotometría utiliza radiaciones del campo UV de 800 a 400 nm, subdividiéndose a su vez en UVA desde los 400 a 320 nm, en UVB desde 320 a 280 nm y UVC desde 280 a 100 nm y de luz visible de 400 a 800 nm, por lo que es de gran utilidad para caracterizar las soluciones en la región ultravioleta-visible del espectro. Se rige por una ley importante: la ecuación de Beer-Lambert (Albella et al. 1993).

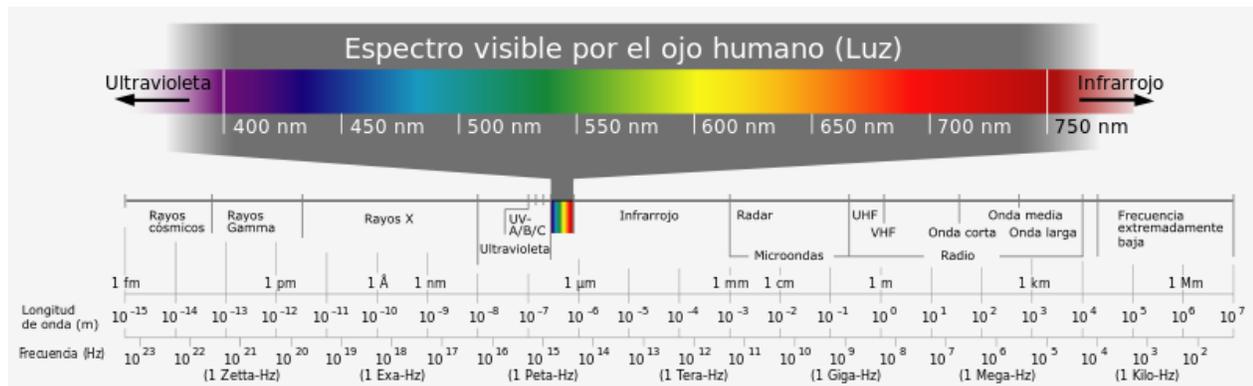


Fig. 2.2.3.4.1 Espectro UV-V

2.2.3.4.1 Ley de Beer-Lambert

Una expresión para la ecuación de Beer-Lambert es la siguiente:

$$I_t / I_0 = e^{-klc}$$

Donde:

- I_t es el rango de luz captado por el tubo de fotocolorimetría,
- I_0 es el rango de luz que sale del tubo de fotocolorimetría y que va a llegar a la celda fotoeléctrica donde es captada y medida
- k es la capacidad de captación del haz del campo electromagnético,
- l es la longitud del tubo de fotocolorimetría, en cm.
- c es la concentración de la muestra ya ubicada en el tubo de fotocolorimetría.

La ley de Beer permite cuantificar la concentración de una muestra por UV, también puede ser expresada de la siguiente manera:

$$A = \epsilon Cl$$

Donde:

A es la Absorbancia

ϵ es el Coeficiente de extinción (Característico de cada sustancia).

l es el Largo del paso de la cuba (cm).

C es la Concentración (moles/l).

La zona de longitudes de onda que se registra en un espectro UV-Vis es de entre 200 y 800 nm. En esta zona no absorben dobles ni triples enlaces aislados.

Sólo van absorber enlaces pi conjugados y heteroátomos con pares de electrones no compartidos (O, N), como los grupos cromóforos.

2.2.4 Difracción de Rayos X

El estudio de los minerales de la arcilla se ha realizado empleando la técnica de Difracción de Rayos X. Esta técnica proporciona información suficiente como para elaborar un modelo, imaginando la disposición de los constituyentes de un cristal (átomos, redes, láminas), teniendo en cuenta los defectos en el interior de una red cristalina y los diferentes modos de ordenamiento de estos elementos.

Los difractogramas de las muestras cristalinas en polvo, se registran mediante el método difractométrico que permite una medida exacta del ángulo de incidencia y la intensidad de la radiación. En este método, la muestra se mueve a una velocidad angular determinada por el usuario, comandada por el goniómetro y el detector a una velocidad doble alrededor del eje común.

Cuando, durante el giro, se pasa a través de un ángulo para el que se cumple la condición de Bragg ($2d \cdot \sin(\theta) = n\lambda$), parte de la radiación es difractada por la muestra y es registrada en el detector; éste convierte los cuantos de Rayos X (RX) en pulsos eléctricos, que se cuentan o se registran. El haz de RX está limitado en su camino a la muestra y al detector por un sistema de ranuras. Las ranuras I, II y III se denominan ranuras de divergencia, y su función es colimar y focalizar la radiación sobre toda la muestra; están ubicadas entre el tubo de RX y la muestra. La ranura IV, llamada de recepción y la II de divergencia están ubicadas entre la muestra y el detector. Además, entre las ranuras III y IV se sitúa otro dispositivo, el "soller", cuya función es conseguir un haz de rayos difractados paralelos.

Para obtener reflexiones agudas se utiliza un haz monocromático, que se produce en el tubo de RX como consecuencia del siguiente proceso: los electrones generados por un filamento de wolframio caliente son acelerados en el cátodo mediante la aplicación de una tensión. Estos electrones se desaceleran rápidamente al chocar con el ánodo de Cu y producen el diagrama de RX. Si toda la energía adquirida por los electrones, eV, fuese convertida a energía del fotón de RX, hu, la longitud de onda de los RX estaría dada por la ley de Duane-Hunt:

$$\lambda_{\min} = hc/eV$$

donde,

h, es la constante de Planck

c, es la velocidad de la luz

e, es la carga del electrón

λ_{\min} , es la longitud de onda mínima o energía máxima de los RX, obtenidos a una tensión aplicada V

En la mayoría de los casos, los electrones no pierden toda su energía de esta forma, sino que sufren colisiones múltiples con el ánodo, transfiriéndole parte de su energía. Esto origina un espectro continuo, que se conoce como espectro de radiación blanca.

2.2.4.1 Aplicación de las Técnicas de Difracción de Rayos X

Hay una amplia gama de aplicaciones para las técnicas de Difracción de Rayos X, entre las que podemos mencionar:

- Identificación de sustancias cristalinas desconocidas.
- Análisis cualitativo y cuantitativo de fases cristalinas.
- Caracterización y desarrollo de nuevos materiales.
- Control de calidad de materias primas y productos finales.
- Especiación de arcillas.
- Determinación de transformaciones de fase.
- Determinación de parámetros estructurales.
- Determinación del grado de orden estructural.
- Detección de imperfecciones cristalinas.
- Aplicaciones médicas.

2.2.5 ULTRASONIDOS

El ultrasonido (US) se define como sonido de una frecuencia que está por encima del límite en el cual el oído humano no puede responder. El rango normal de audición está entre 16 Hz y 18 Hz (Hz = Hertz = ciclo por segundo) generalmente se considera que el ultrasonido se encuentra en frecuencias que van desde los 20 Hz hasta más allá de 100Hz. La sonoquímica generalmente usa

frecuencias entre 20 y 40 kHz y éste es el rango empleado en los equipos comunes de laboratorio. Sin embargo, la cavitación acústica puede ser generada por encima de estos valores de frecuencias como se puede ver en la Figura 2.2.5.1 (Clark y Macquarrie, 2002.)

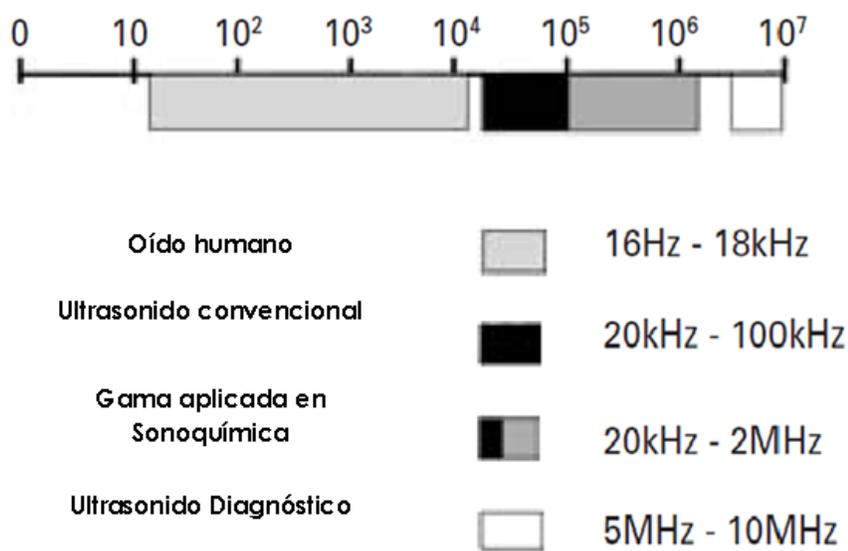


Fig. 2.2.5.1 Frecuencias de sonido asociadas a la sonoquímica (Clark y Macquarrie, 2002)

Como toda forma de energía, el ultrasonido es propagado por medio de una serie de ondas de compresión y rarefacción (expansión) inducidas en las moléculas del medio a través del cual pasa. Los efectos del ultrasonido están bien documentados (Suslick y Doktycz. 1990, Suslick et al. 1999, Thompson y Doraiswamy. 1999.). El efecto más notable es la fuerte agitación dentro de la interfaz líquido-sólido por la onda de choque resultante de la implosión de la cavitación de las burbujas. (Le Naour et al. 2001) Con suficiente potencia, el ciclo de rarefacción puede exceder las fuerzas de atracción de las moléculas del líquido y las burbujas de cavitación se formarán. Estas burbujas crecerán

después de algunos ciclos tomando algo de vapor o gas del medio (difusión rectificada) hasta alcanzar un tamaño de equilibrio en el que coincide la frecuencia de resonancia de la burbuja con la frecuencia del sonido aplicado. El campo acústico (forma en que se distribuye el sonido) experimentado por la burbuja no es estable debido a la interferencia de otras burbujas que se forman y resuenan (se encuentran en la misma frecuencia) a su alrededor.

La frecuencia utilizada en los estudios con ultrasonidos en esta investigación, fue la máxima permitida por el equipo, de 60 Hz.

2.2.5.1 Aplicaciones de las Técnicas de Ultrasonidos

Son numerosos los factores que intervienen en los ultrasonidos que son clave para su aplicación: frecuencia, potencia radiada, duración de las radiaciones, pérdidas en el medio, etc. También hay que considerar los efectos sobre el medio: desplazamiento de las partículas, presión acústica, etc., (Bollou. 1991; Recuero. 2000). Dentro de sus principales aplicaciones se encuentran las siguientes:

- Guiado y sondeo: Aquí entra en juego el tema de acústica submarina, aplicando el sondeo en el fondo del mar, navegación de submarinos, detección de bancos de peces, etc. No se puede olvidar el famoso sónar, que se basa en el principio del radar para estudiar el espacio marino y detectar obstáculos en la trayectoria de submarinos, bancos pesqueros, icebergs, etc.
- Medicina y biología: Siendo la ecografía la técnica más conocida en estos campos, siendo utilizada en la diagnosis.
- Tratamiento de productos alimenticios: Estas técnicas en ésta área están en investigación, la aplicación de ultrasonidos se llama de procesado mínimo puesto que la idea es destruir los microorganismos que dañan los alimentos sin cambiar la apariencia externa de los mismos. También se ha considerado

la aplicación de ésta técnica a la purificación del agua, principalmente para la limpieza de filtros.

- Aplicaciones Químicas: En el campo de la química su principal función es la de activar ciertos compuestos con el fin de acelerar las reacciones químicas en los procesos de fabricación de materiales organometálicos.
- Aplicaciones Técnicas: La utilización de los ultrasonidos en la industria es variada, ya que se pueden encontrar desde detectores de defectos de piezas metálicas, en la medición de espesor de las mismas, en la apertura automática de puertas, hasta la soldadura de plásticos por ultrasonidos.

2.2.6 Desorción

Dado que uno de los objetivos del presente estudio es conocer el compuesto de interacción formado entre el colorante y el adsorbente si tiene suficiente estabilidad para ser utilizado en columnas de adsorción, es interesante analizar como se desorbe el colorante.

Para los estudios de desorción realizados se utilizaron inicialmente 30 ml de agua destilada en la que se suspendió la arcilla saturada con el colorante, agitando a 300 r.p.m. durante 8 horas a temperatura ambiente, al concluir el tiempo de agitación, se extrajo la mitad del volumen inicial, remplazándolo con 15 ml de agua destilada y volviendo a someter a agitación durante el mismo tiempo y velocidad ya mencionados. Este procedimiento se repitió hasta que no fue detectada la presencia del colorante en la solución.

3. RESULTADOS

3.1 CARACTERIZACIÓN DE LAS ARCILLAS

3.1.1 Montmorillonita Natural y Calcinada

3.1.1.1 Superficie Específica

En la siguiente Fig. 3.1.1.1.1 se puede observar la isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno a 77K de montmorillonita natural. Esta pertenece al tipo II de la clasificación IUPAC (Sing et al. 1985).

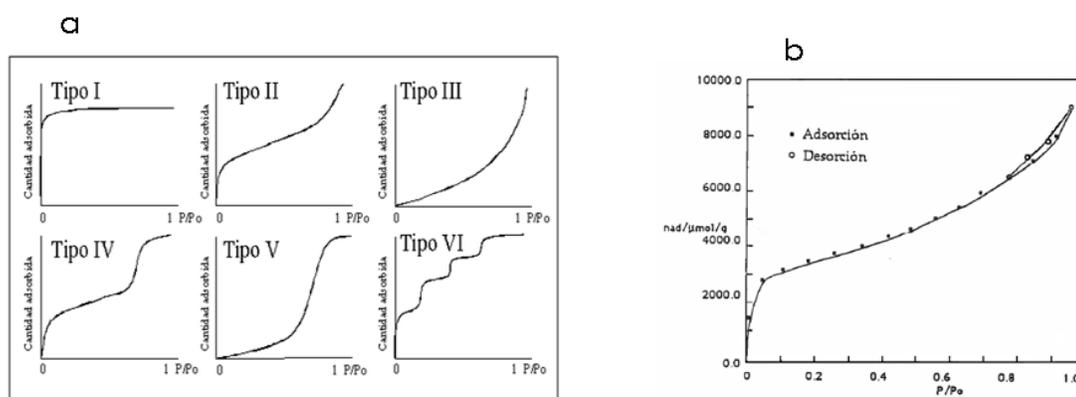


Fig. 3.1.1.1.1 (a) Clasificación IUPAC de Isothermas de adsorción de Gas/Sólido (b) Isotherma de Adsorción – desorción de N₂ a 77K de montmorillonita natural

La representación BET (Brunauer et al. 1938) de la Fig. 3.1.1.1.2 conduce a una recta con un aceptable coeficiente de regresión, de la que puede calcularse un valor de 274m²g⁻¹ para la superficie específica de esta muestra. Se puede concluir que hay una ausencia total de microporos en la muestra estudiada.

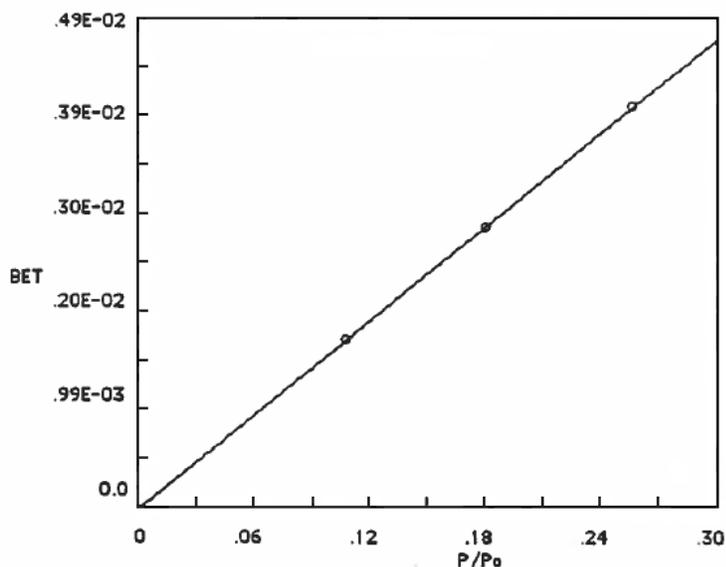


Fig. 3.1.1.1.2 Representación BET de montmorillonita natural

En la siguiente Fig. 3.1.1.1.3 se puede observar la isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno a 77K de montmorillonita calcinada. Esta pertenece al tipo II de la clasificación IUPAC (Sing et al. 1985).

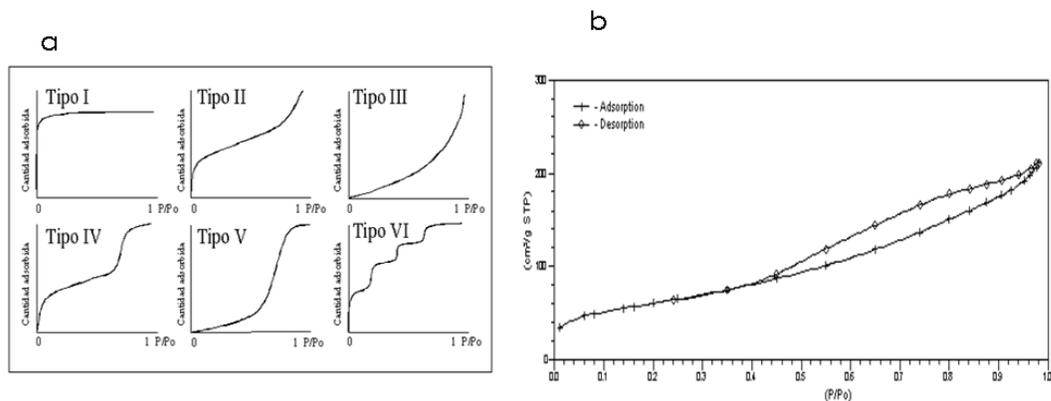


Fig. 3.1.1.1.3 (a) Clasificación IUPAC de Isothermas de adsorción de Gas/Sólido (b) Isotherma de Adsorción – desorción de N₂ a 77K de montmorillonita calcinada.

En la Fig. 3.1.1.1.4 Se puede observar la representación BET que indica una recta con un muy aceptable coeficiente de regresión, de la que puede

calcularse un valor de 215 m²/g para la superficie específica de la montmorillonita calcinada (MC) en condiciones suaves.

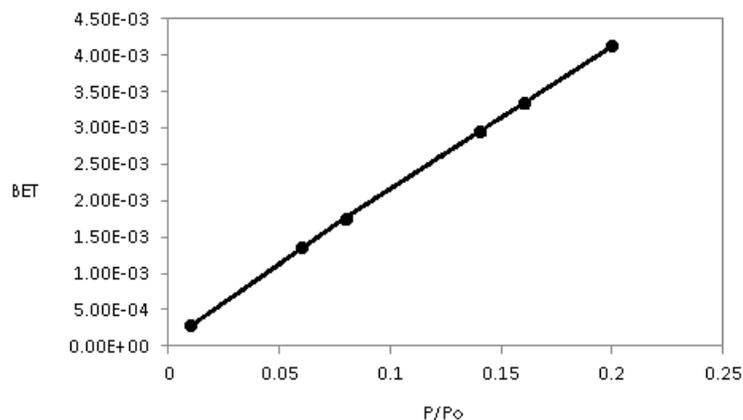


Fig. 3.1.1.1.4 Representación BET de montmorillonita calcinada

3.1.1.2 Análisis Químico Elemental

Los resultados obtenidos del análisis químico elemental de la montmorillonita (M) se muestran en la siguiente Tabla 3.1.1.2.1

COMPONENTES	M (%)	MONTMORILLON (%)
SiO ₂	61.84	50.04
Al ₂ O ₃	11.52	20.16
TiO ₂	0.27	-
Fe ₂ O ₃	1.96	0.68
MnO	0.01	-
MgO	1.37	0.23
CaO	0.04	1.46
Na ₂ O	2.94	-
K ₂ O	0.56	1.27
P ₂ O ₅	0.01	-
H ₂ O	19.48	26

Tabla 3.1.1.2.1 Análisis Químico de la montmorillonita (M)

En la tabla 3.1.1.2.1, se han incluido también los porcentajes en peso de los mismos componentes en la montmorillonita originaria de Montmorillon,

localidad austríaca de donde toma su nombre este mineral de arcilla (Caillere et al. 1982). Se pueden observar varias diferencias en los contenidos al comparar las muestras. La cantidad de SiO_2 es superior en la muestra utilizada en este trabajo y, sin embargo, el porcentaje de Al_2O_3 , es inferior al del mineral de Montmorillon. Además el porcentaje de Fe_2O_3 es mayor en nuestra muestra. Este hecho puede sugerir que la gran mayoría de las sustituciones isomórficas afectan fundamentalmente a los iones Al^{3+} , los cuales habrán sido intercambiados por Fe^{3+} .

3.1.1.3 Capacidad de Cambio

Se determinó la capacidad de cambio de la montmorillonita natural mediante el método del acetato amónico dando un resultado de 85.96 mEq/100 g del mineral de arcilla y para la montmorillonita calcinada de 70 mEq/100 g, esto concuerda con los resultados experimentales obtenidos previamente por otros autores (Sarıkaya et al. 2000; Damonte et al. 2007).

3.1.1.4 Difracción de Rayos X

El difractograma de Difracción de Rayos X de la montmorillonita natural se muestra en la figura 3.1.1.4.1(a), en el que se pueden observar varias impurezas, como la illita con máximos de difracción de 9.81 \AA y de kaolinita a 7.13 \AA ; y en la figura 3.1.1.4.1 (b) se muestra el difractograma de Rayos X de montmorillonita calcinada que se ha utilizado en este trabajo.

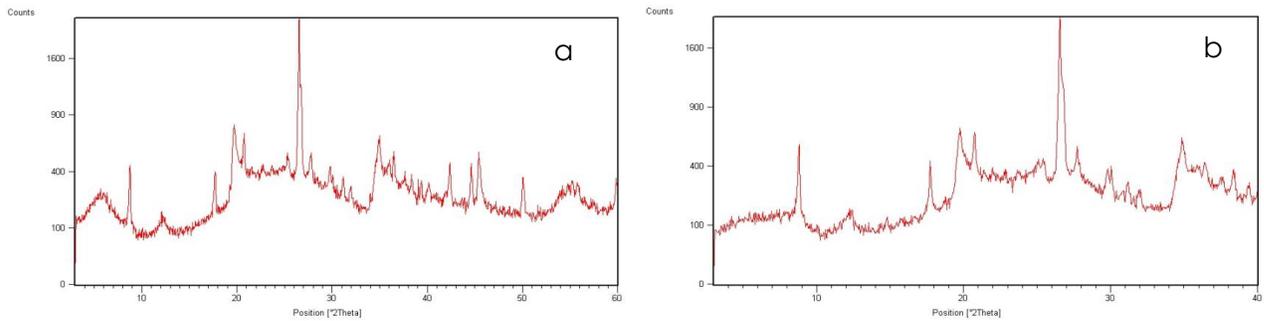


Fig. 3.1.1.4.1 Difractograma de Difracción de Rayos X: (a) montmorillonita natural; (b) montmorillonita calcinada

En cuanto al difractograma de Rayos X, Fig. 3.1.1.4.1 (b), de la muestra de monmorillonita calcinada a 350°C durante 4 horas se aprecia que, según lo previamente expuesto en bibliografía (Sarıkaya et al. 2000; Damonte et al. 2007), la estructura del mineral la arcilla no se ve muy afectada el contenido de agua se pierde de forma irreversible a temperaturas superiores a 400°C. El cambio de la distancia $d(001)$ se muestra en las respectivas figuras y consiste en el desplazamiento de la posición $d(001)$ en la montmorillonita natural desde un valor de 1.50 nm hasta un valor de 0.99 nm en la montmorillonita calcinada.

Montmorillonita Natural			Montmorillonita Calcinada		
2 θ	d	I/I ₀	2 θ	d	I/I ₀
5.9	14.24	25	3.31	14.24	25
9	9.81	60	3.66	24.17	1
12.6	7.13	8	8.81	10.04	26
18	4.92	44	12.32	7.19	4
20	4.43	50	17.73	5	15
21.1	4.32	48	19.77	4.49	26
23	4.27	25	20.76	4.28	22
24	3.7	25	25.44	3.5	6
25.1	3.54	27	26.55	3.36	100
25.8	3.46	27	26.81	3.33	46
26.7	3.33	100	27.73	3.21	15
27	3.29	26	29.81	2.99	9
27.9	3.18	18	30.06	2.97	10
30	2.97	15	31.17	2.87	5

Tabla 3.1.1.4.1 Datos de DRX de la montmorillonita natural (M) y montmorillonita calcinada (MC)

3.1.1.5 Estudio Térmico: Análisis Térmico Diferencial, Análisis Termogravimétrico Y Derivada Termogravimétrica

La curva de análisis térmico diferencial de la montmorillonita, presenta una serie de cuatro fenómenos endotérmicos y un último fenómeno exotérmico. El primer pico endotérmico debido a la eliminación del agua superficial, generalmente finalizando alrededor de 100 °C. El segundo pico endotérmico es el más importante y, a menudo, aparece con un desdoblamiento, el cual se origina por la presencia de cationes divalentes de calcio y magnesio particularmente.

El tercer pico endotérmico se debe a la deshidratación del mineral de la arcilla y se manifiesta sobre los 650°C. El cuarto y último pico endotérmico, de menor intensidad, por regla general, suele darse alrededor de los 800°C. Parece estar relacionado con la pérdida de los grupos hidroxilo más fuertemente unidos en la red del silicato (Del Hoyo, 1995).

En la Fig. 3.1.1.5.1 (a), se muestra el ATD-TG-DTG de la montmorillonita natural, donde se puede observar un primer pico endotérmico a 134°C, que corresponde a la pérdida de agua de hidratación y un segundo pico endotérmico a 485°C, debido a la eliminación del agua estructural de la montmorillonita.

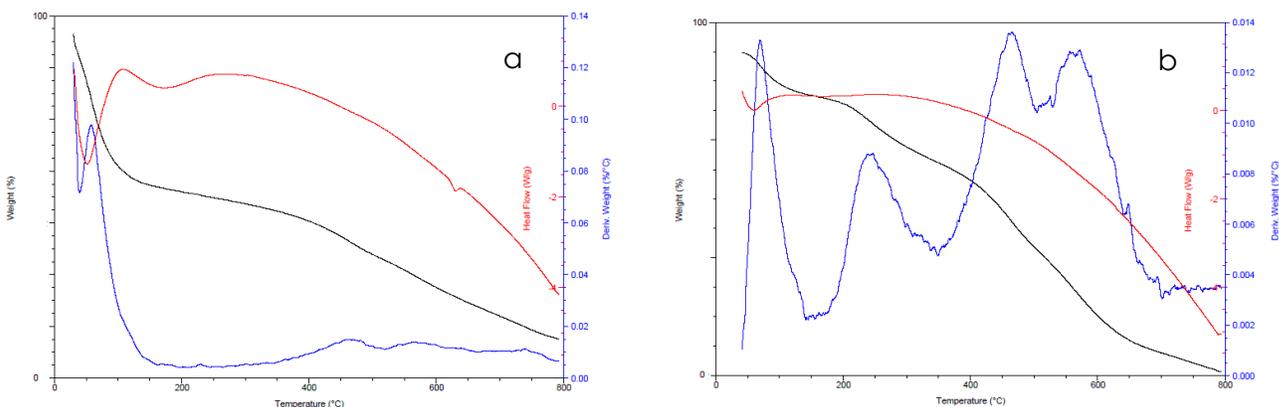


Fig. 3.1.1.5.1 Diagrama de ATD- TG- DTG: (a) montmorillonita natural; (b) montmorillonita calcinada

Las curvas TG, DTG y DTA en la Fig. 3.1.1.5.1 (b), correspondiente a la montmorillonita calcinada, nos indican algunos cambios: **1)** la deshidratación de la montmorillonita calcinada genera dos cambios endotérmicos, en el intervalo de 100-400°C; **2)** los picos resultantes de la deshidroxilación y la recristalización se pueden observar en el intervalo de 450-650°C; **3)** el pico exotérmico resultante de la pérdida de estructura cristalina bilaminar 2:1, por

encima de los 650°C, es causado por el tratamiento térmico suave al que ha sido sometida la montmorillonita.

SISTEMA	ATD	TG
M	MIN 134°C	0-550°C 40%
	MIN 485°C	600-800°C 60%
	MIN 800°C	
MC	MIN 150°C MAX 460°C	0-185°C 20%
	MIN 350°C MAX 650°C	200-450°C 30%
		475-800°C 50%

Tabla 3.1.1.5.1 Resultados del estudio ATD-TG-DTG de la montmorillonita natural y montmorillonita calcinada

3.1.1.6 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier

En la Fig. 3.1.1.6.1 (a); se puede observar el espectro FT-IR de montmorillonita natural, donde se distinguen varias señales características del mineral de la arcilla. Se pueden distinguir bandas correspondientes a la vibración de tensión y deformación de los grupos OH del agua de hidratación a 3437 cm⁻¹ y 1634 cm⁻¹, respectivamente.

Asimismo también se detectan bandas a 3621 cm⁻¹ correspondientes a la vibración de tensión de los grupos OH estructurales. Además las vibraciones de la red estructural del silicato se registran en el intervalo de 1110 cm⁻¹ a 450 cm⁻¹.

La banda que aparece a 1050 cm⁻¹ resulta de la combinación de R³⁺-O-H; también se observan señales para el grupo R³⁺-O-R³⁺ a 798 cm⁻¹. También se registran bandas de vibración de Si-O-R³⁺ a 526 cm⁻¹ y, por último, aparecen señales para la secuencia Si-O-Si a 470 cm⁻¹. Es importante señalar que todas las señales se deben referir para R = Al, Mg, Si.

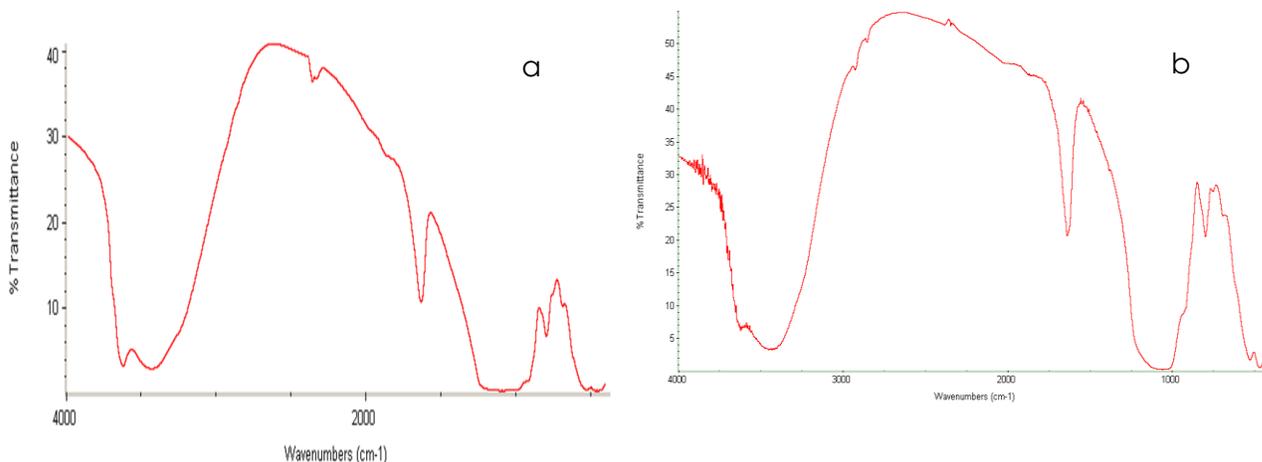


Fig. 3.1.1.6.1 Espectro FT-IR: (a) montmorillonita natural ; (b) montmorillonita calcinada

En la Fig. 3.1.1.6.1 (b); se puede observar el espectro FT-IR de montmorillonita calcinada, donde se distinguen varias señales características del mineral, en primer lugar se registran bandas de tensión del grupo OH, tanto superficial como estructural entre 4000 -3800 cm^{-1} debido a la presencia de agua. Asimismo se pueden diferenciar bandas debidas a la vibración de tensión del grupo OH del agua de hidratación en 3452 cm^{-1} . Además también se registran bandas de deformación de los grupos OH del agua de hidratación a 1638 cm^{-1} . También se detectan señales de vibración de la red estructural del silicato y del Grupo R^{3+} -OH a 1058 cm^{-1} . Se registran bandas de vibración de la red estructural del silicato y del grupo R^{3+} -O - R^{3+} y Si-O-Si, según se explica en la Tabla 3.1.1.6.1.

Se muestra un resumen de las bandas de vibración características para montmorillonita natural y montmorillonita calcinada:

M (cm ⁻¹)		MC (cm ⁻¹)	
3621	BANDAS DE VIBRACIÓN DE TENSIÓN DE LOS GRUPOS OH ESTRUCTURALES	3861	
3437	BANDAS DE VIBRACIÓN DE TENSIÓN DE LOS GRUPOS OH DEL AGUA DE HIDRATACIÓN	3850	BANDAS DE TENSIÓN SUPERFICIAL Y ESTRUCTURAL DEL GRUPO OH DEL AGUA
1634	BANDAS DE DEFORMACIÓN DE LOS GRUPOS OH DEL AGUA DE HIDRATACIÓN	3744	
1110	BANDAS DE VIBRACIÓN DE LA RED ESTRUCTURAL DEL SILICATO	3452	BANDAS DE VIBRACIÓN DE TENSIÓN DE LOS GRUPOS OH DEL AGUA DE HIDRATACIÓN
1050	BANDAS DE VIBRACIÓN DE LA RED ESTRUCTURAL DEL SILICATO, GRUPO R ³⁺ -OH	1638	BANDAS DE DEFORMACIÓN DE LOS GRUPOS OH DEL AGUA DE HIDRATACIÓN
798	BANDAS DE VIBRACIÓN DE LA RED ESTRUCTURAL DEL SILICATO, GRUPO R ³⁺ -O- R ³⁺	1058	BANDAS DE VIBRACIÓN DE LA RED ESTRUCTURAL DEL SILICATO, GRUPO R ³⁺ -OH
526	BANDAS DE VIBRACIÓN DE SI-O-R ³⁺	799	BANDAS DE VIBRACIÓN DE LA RED ESTRUCTURAL DEL SILICATO, GRUPO R ³⁺ -O- R ³⁺
470	BANDAS DE VIBRACIÓN DE LA RED ESTRUCTURAL DEL SILICATO, GRUPO Si-O- Si	468	BANDAS DE VIBRACIÓN DE LA RED ESTRUCTURAL DEL SILICATO, GRUPO Si-O- Si

Todas las señales se deben referir para R = Al, Mg, Si.

Tabla 3.1.1.6.1 Bandas de vibración características en FT-IR de M y MC

3.1.2 Sepiolita Natural y Tratada Químicamente

3.1.2.1 Superficie Específica

En la siguiente figura 3.1.2.1.1 se puede observar la isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno a 77K correspondiente a la sepiolita natural, que

pertenece al Tipo II de la clasificación de la IUPAC (Sing et al. 1985), aunque la fuerte adsorción para bajas presiones relativas y el tramo prácticamente horizontal para valores medios de P/P_0 la aproximan, en cierto modo a las isothermas Tipo I, correspondientes a adsorción sobre sólidos microporosos. El pequeño bucle de histéresis tipo H3 que se registra para presiones relativas por encima de 0.5, señala la presencia de agregados de partículas, lo que está de acuerdo con la naturaleza del estudio. La representación BET (Brunauer et al. 1938) de la figura 3.1.2.1.2 conduce a una recta aceptable con un coeficiente de regresión de la que puede calcularse un valor de $340 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ para la superficie específica de esta muestra.

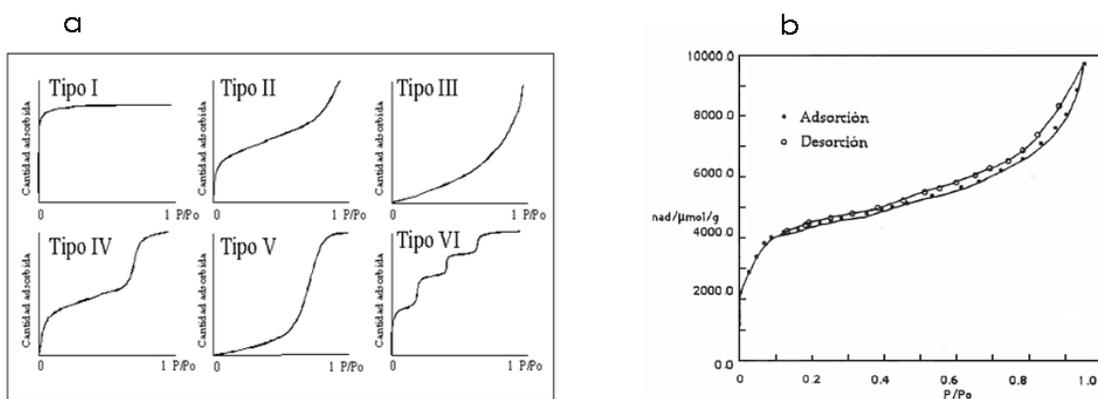


Fig. 3.1.2.1.1 (a) Clasificación IUPAC de Isothermas de adsorción de Gases/Sólidos; (b) Isotherma de Adsorción – desorción de N_2 a 77K de sepiolita natural

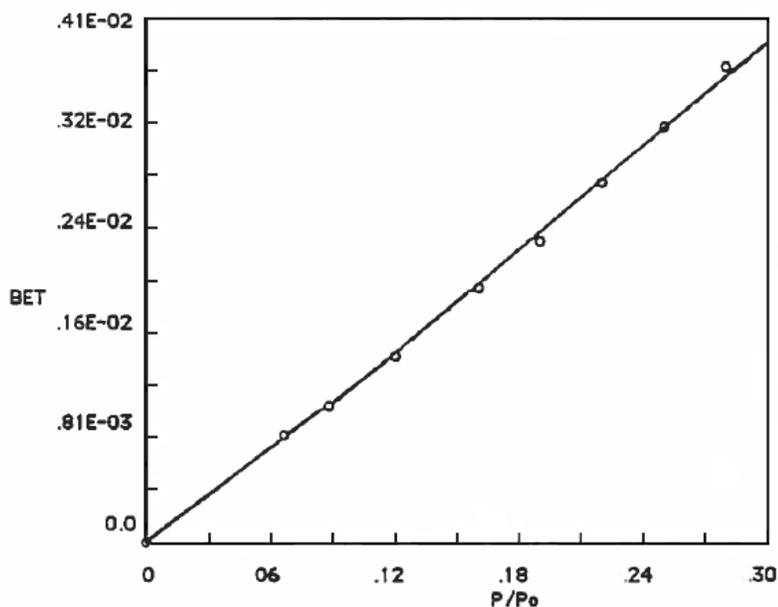


Fig. 3.1.2.1.2 Representación BET de sepiolita natural

El tratamiento prolongado en medio ácido, muestra a la sepiolita tratada químicamente de forma diferente como se muestra en la figura 3.1.2.1.3 ya que, aunque la capacidad “global” de adsorción se indica en cierto modo por la cantidad del gas adsorbido a P/P_o ; es importante destacar la fuerte interacción nitrógeno-superficie, que da lugar a un valor extremadamente elevado en la cantidad de gas adsorbido a valores de P/P_o próximos a cero. A partir de $P/P_o=0.25$, la curva es prácticamente horizontal, lo que sugiere la presencia de microporos. Este hecho se muestra en la figura 3.1.2.1.4 donde se observa una pendiente mucho menor que en la figura anterior.

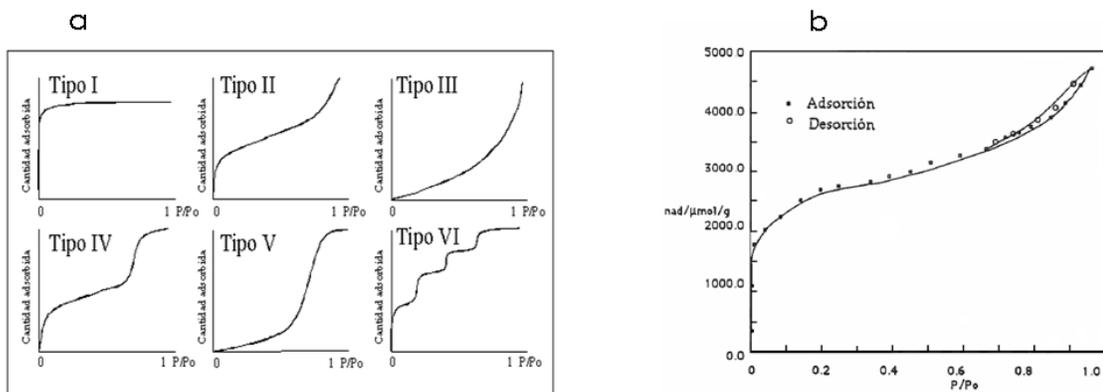


Fig. 3.1.2.1.3 (a) Clasificación IUPAC de Isothermas de adsorción de Gases/Sólidos (b) Isotherma de Adsorción – desorción de N₂ a 77K de sepiolita tratada químicamente.

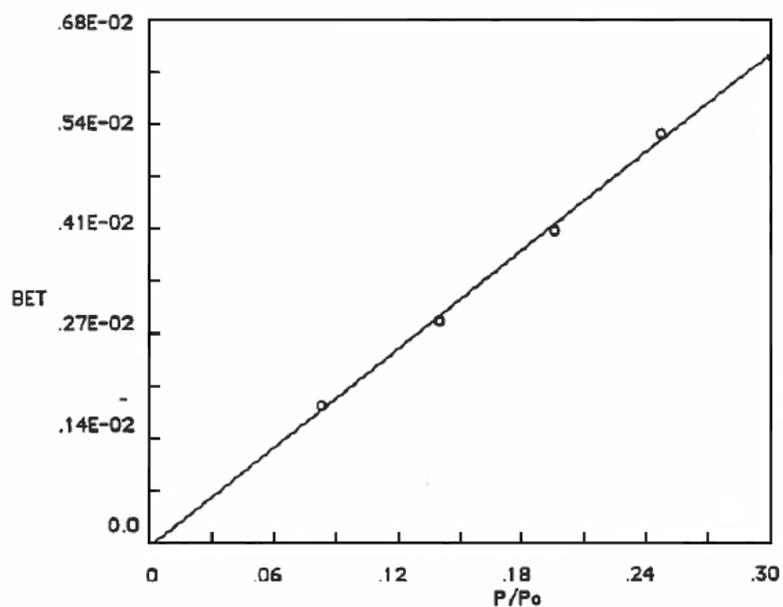


Fig. 3.1.2.1.4 Representación BET de sepiolita tratada químicamente

3.1.2.2 Análisis Químico Elemental

Los resultados del análisis químico elemental de la sepiolita (S) se muestran en la tabla 3.1.2.2.1,

COMPONENTE	S (%)	FÓRMULA IDEAL (%)
SiO ₂	53.86	51.08
MgO	20.01	27.46
Al ₂ O ₃	1.72	-
CaO	0.98	-
Fe ₂ O ₃	0.55	-
K ₂ O	0.51	-
TiO ₂	0.08	-
Na ₂ O	0.07	-
P ₂ O ₅	0.03	-
MnO	0.01	-
H ₂ O	22.22	21.46

Tabla 3.1.2.2.1 Análisis químico de la sepiolita (S)

En esta tabla se ha incluido también el porcentaje, en peso de SiO₂, MgO y agua que corresponden a la fórmula ideal [(Si₁₂)(Mg₈) O₃₀ (OH)₄ (H₂O)₄]. 8H₂O. Como puede observarse, existe una concordancia bastante aceptable en los contenidos en agua para ambas formulaciones, mientras que, en el caso de la sepiolita, los porcentajes de SiO₂ y MgO resultan el primero superior y el segundo inferior a los valores correspondientes a la citada fórmula ideal. Este hecho confirma que la gran mayoría de las sustituciones en la estructura de la sepiolita deben corresponder a sustituciones isomórficas que afectan fundamentalmente a los iones Mg²⁺.

3.1.2.3 Capacidad de Cambio

Siguiendo el método del acetato amónico, se determinaron las capacidades de cambio de la sepiolita natural y de la tratada químicamente.

El resultado de la capacidad de cambio para la sepiolita natural fue de 5.2 mEq/100 g y para la sepiolita tratada químicamente durante 1.5 h con HCl 30%, fue de 10.5 mEq/100 g.

3.1.2.4 Difracción de Rayos X

Los difractogramas de Rayos X de la sepiolita natural y sepiolita tratada químicamente se muestran en la figura 3.1.2.4.1 respectivamente. En dichas figuras, se pueden observar claras y marcadas diferencias entre las muestras debido al tratamiento químico al que fue sometida la sepiolita previamente.

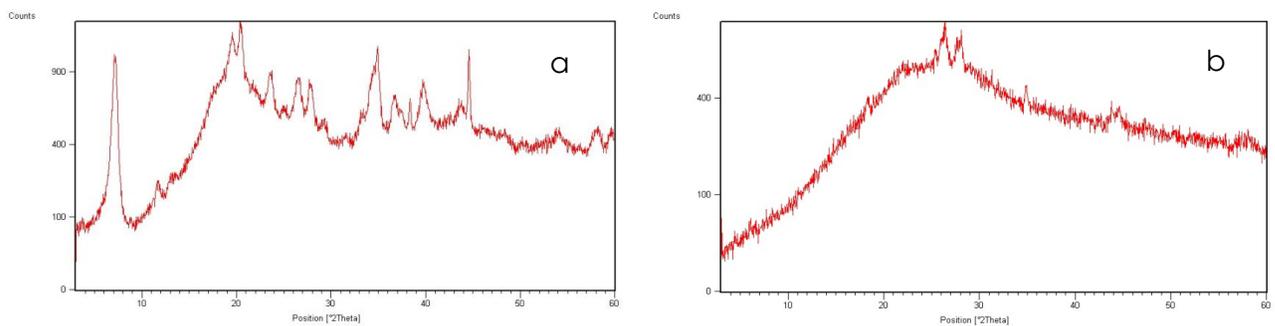


Fig. 3.1.2.4.1 Difractograma de Difracción de Rayos X: (a) sepiolita natural; (b) sepiolita tratada químicamente

Dado el carácter no laminar de este silicato, no se ha considerado necesario registrar el difractograma de Rayos X mediante la técnica de agregado orientado pues no es posible, en este compuesto, la magnificación de los picos correspondientes a la difracción por los planos basales. En la Tabla 3.1.2.4.1, se recoge el resultado de la lectura de dichos diagramas, junto con los datos para una sepiolita de composición $Mg_2Si_3O_8 \cdot 2H_2O$ procedente de Little Cottonwood (Utah, USA).

2θ	JCPDS		S		SQ	
	d	I/Io	d	I/Io	d	I/Io
7.4	12.1	100	11.94	100	28.6	5
11.9	7.5	10	7.43	7	24.3	1
13.4	6.7	6	6.6	5	4.8	23
17.9	5.0	8	4.95	6	3.4	100
19.9	4.5	25	4.48	18	3.2	82
20.8	4.3	40	4.26	31	2.6	44
23.8	3.8	30	3.73	25		
25.3	3.5	12	3.52	12		
26.7	3.4	30	3.34	34		
28.1	3.2	35	3.17	28		
29.4	3.1	12	3.04	20		

Tabla 3.1.2.4.1 Datos de DRX de la Sepiolita natural (S) y Sepiolita química (SQ). Los valores señalados como JCPDS corresponden a la ficha 101 del fichero JDPDS (1971) y corresponden a la comparación realizada con la sepiolita de procedente de Little Cottonwood (Utah, USA).

De la comparación de los correspondientes difractogramas, puede comprobarse que el tratamiento en HCl 30% durante 1.5 h conduce a variaciones apreciables en los valores de los espaciados, la explicación de esta variación está en el ataque a las fibras de la sepiolita; en el caso de materiales laminares podría haber tenido lugar algún proceso de intercambio de los protones con los cationes interlaminares, que habría dado lugar a variación en los espaciados de los planos basales.

En el caso de la sepiolita, por el contrario el espaciado no cambia con variaciones de humedad relativa o moderado calentamiento, hasta temperaturas próximas a los 300°C y tampoco por tratamiento con moléculas orgánicas polares (Longchambon. 1937; Migeon. 1936; Caillere. 1951).

Corma et al., (1986) han estudiado las modificaciones en las propiedades estructurales de la sepiolita por tratamiento ácido, concluyendo que la capa octaédrica, es atacada en su conjunto, formándose entonces sílice libre. Este hecho se reproduce en el caso de las muestras aquí estudiadas, en cuyos diagramas de DRX se observa una pérdida progresiva de las intensidades de los picos con el tratamiento ácido, variando, como se ha indicado los valores de los espaciados. Por lo tanto, debe concluirse que el ataque ácido puede llevar a la formación de una nueva fase cristalina, debido a una pérdida progresiva de cristalinidad y al colapso de la estructura de la sepiolita.

3.1.2.5 Estudio Térmico: Análisis Térmico Diferencial, Análisis Termogravimétrico y Derivada Termogravimétrica

En la zona de temperaturas inferiores a 200°C, se produce la pérdida del agua libre situada en la superficie externa de las fibras o canales, pérdida que se manifiesta en el registro de ATD como un acusado efecto endotérmico y en la curva TG por una pérdida de peso que varía con la humedad ambiental, tamaño de partícula del silicato y procedencia del mismo que oscila entre 7 y 12%.

En la zona central de los registros de ATD, se produce el desprendimiento del agua enlazada, dando lugar a la aparición de una fase anhidra que se mantiene hasta temperaturas próximas a los 700°C. En la curva TG, aparece en esta zona una pérdida de peso que suele oscilar entre el 2 y 4%.

En las proximidades de 800°C, el registro de ATD presenta un efecto endotérmico, seguido de otro exotérmico muy acusado. El primero es debido a la deshidroxilación de la red de la sepiolita y el segundo a la formación de la clinoenstatita. La pérdida de grupos hidroxilo de la red se manifiesta en la curva TG por una pérdida de peso que comienza por encima de los 500°C y finaliza alrededor de los 800°C

En la Fig. 3.1.2.5.1, se pueden apreciar los Diagramas de análisis térmico diferencial para la sepiolita natural y sepiolita tratada químicamente; donde en la Fig. 3.1.2.5.1(a) se observa un primer pico endotérmico que empieza a notarse hacia los 70°C con un mínimo próximo a 120°C. Entre 240°C y 360°C, aparece un segundo pico endotérmico muy extendido y poco pronunciado, con un mínimo hacia los 325°C; por último se observa un pico endotérmico hacia los 800°C con un mínimo en 715°C; inmediatamente a la salida de la curva; debido a que el estudio térmico sólo llega hasta 800°C se intuyen el pico endotérmico y exotérmico que aparecen en bibliografía (Ruiz-Hitzky et al. 2013, 2015).

Las curvas TG para la sepiolita natural presentan una pérdida de peso del 30% hasta 128°C; una caída de la curva pérdida muy suave del 35% hasta 236°C. Se registra asimismo una pérdida de peso de 35% entre 236-800°C.

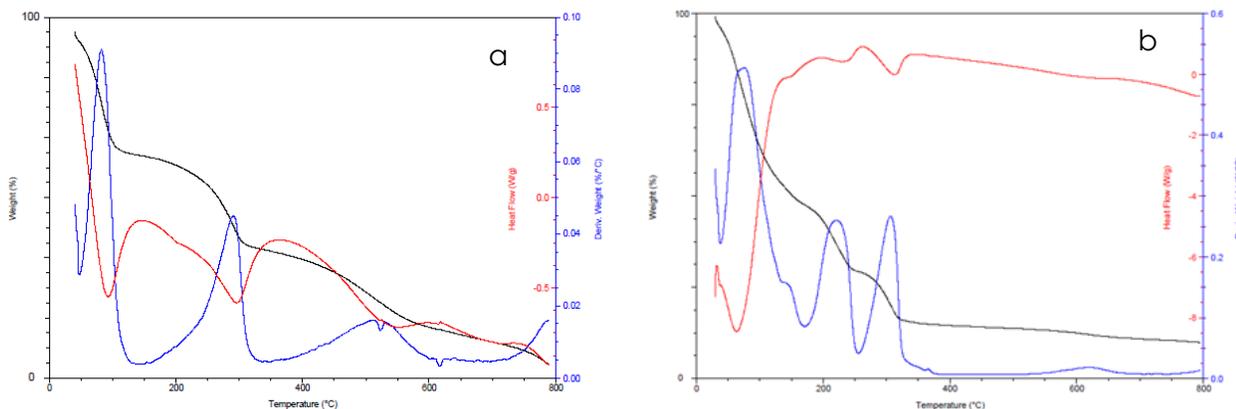


Fig. 3.1.2.5.1 Diagrama de ATD-TG-DTG: (a) sepiolita natural; (b) sepiolita sometida a tratamiento químico

Con respecto a la Fig. 3.1.2.5.1 (b), de la sepiolita tratada químicamente se observa un comportamiento diferente al de la sepiolita natural. En primer lugar el efecto endotérmico a baja temperatura es notablemente más

acusado, aunque el peso de muestra es el mismo en ambos casos, existe una cierta diferencia en la escala utilizada en el eje de ordenadas, y abarca un margen de temperaturas más amplio (hasta 350°C), mientras que el mínimo aparece a 152°C, valor superior al correspondiente para la muestra S. El segundo pico endotérmico, que era débil en el caso de la sepiolita natural, no se registra, presentando únicamente una inflexión muy ligera, casi inapreciable. Muy probablemente, el ataque superficial, sufrido por las fibras hace desaparecer la diferencia de energía de unión entre el agua libre y ligada, siendo la pérdida de ambos tipos de moléculas de agua la responsable del primer efecto endotérmico. Alternativamente, este hecho ha sido atribuido por otros autores (Corma et al. 1986) a un aumento de la cantidad del agua retenida como consecuencia del desarrollo superficial que puede haber tenido lugar por efecto del ataque ácido. Por último, el efecto endotérmico en la zona de 700-800°C, atribuido a la deshidroxilación de la red, se hace casi imperceptible y es desplazado a temperatura ligeramente más baja.

Para las curvas TG de sepiolita tratada químicamente, se registran pérdidas de peso del 30% a temperaturas inferiores a 200°C en forma continua; a partir de 200°C hay una pérdida suave y continua hasta 750°C que en ambas representa una pérdida de peso del 70%; presentando en este margen de temperaturas, un comportamiento similar al de la sepiolita natural

SISTEMA	ATD	TG	
S	MIN 120°C	0-128°C	30%
	MIN 325°C	140-236°C	35%
	MIN 715°C	236-800°C	35%
SQ	MIN 152°C	0-200°C	30%
	MIN 800°C	410-750°C	70%

Tabla 3.1.2.5.1 Resultados del estudio ATD-TG-DTG de la sepiolita natural y sepiolita tratada químicamente

3.1.2.6 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier

Para una mejor interpretación de los espectros FT-IR de la sepiolita natural y sepiolita tratada químicamente que se muestran en la Fig. 3.1.2.6.1 respectivamente; para su análisis e interpretación, la Fig. 3.1.2.6.1 (a), se ha dividido en dos zonas:

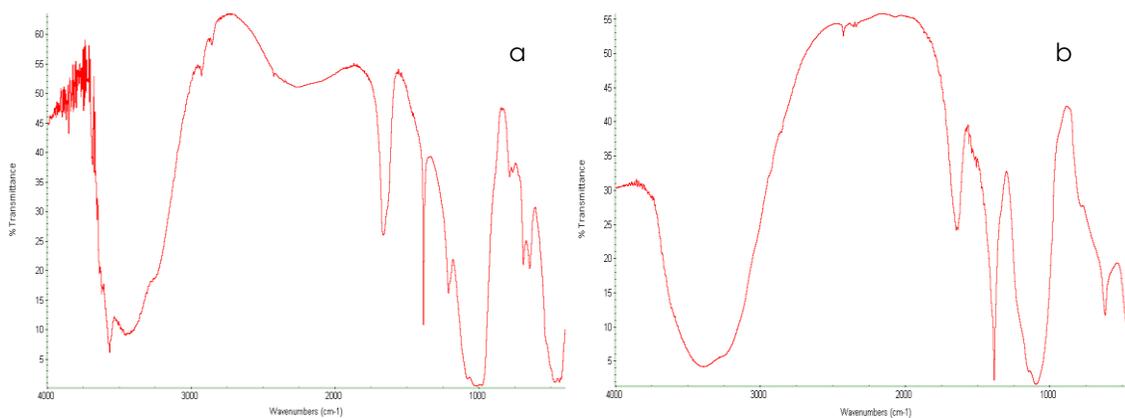


Fig. 3.1.2.6.1 Espectro de FT-IR: (a) sepiolita natural; (b) sepiolita tratada químicamente

1) Región 4000-1400cm⁻¹

En esta zona se registran las bandas de tensión ν OH de los grupos hidroxilo y de las moléculas de agua existentes en la red de la sepiolita a 4000-3000 cm^{-1} , así como las bandas de deformación δ OH de las moléculas de agua de 1660-1600 cm^{-1} .

En la Fig. 3.1.2.6.1 (b), se puede observar el FT-IR de la sepiolita natural y de acuerdo con la estructura de ésta, existen tres tipos de moléculas de agua: El agua zeolítica tipo I, enlazada por puentes de hidrógeno a iones óxido reticulares y a otras moléculas de agua; el agua zeolítica tipo II, unida también por enlaces de hidrógeno, pero únicamente a moléculas de agua sin establecer enlace directo con la red del mineral y, agua de cristalización o tipo III, que es aquella que completa la coordinación octaédrica de los iones Mg^{+2}

formando asimismo, enlaces por puentes de hidrógeno con otras moléculas de agua zeolítica (Rives y Munuera. 1978; Hayashi et al. 1969; Serna y Vanscoyoc. 1979; Prost. 1975).

La banda a 3569 cm^{-1} se debe a la vibración de tensión νOH de las moléculas de agua tipo I, cuya vibración de deformación se registra a 1620 cm^{-1} ; por otro lado las moléculas tipo II presentan una banda de tensión ancha νOH próxima a 3400 cm^{-1} y otra de deformación a 1655 cm^{-1} , la distinción entre estos dos tipos de moléculas de agua en cuanto a la posición de bandas características en el IR está basada en el hecho de que la mayor facilidad de eliminación de las moléculas tipo I se debe a que forman un solo enlace de hidrógeno con otras moléculas de agua, mientras que las de tipo II establecen dos enlaces de hidrógeno con agua de cristalización o tipo III. Precisamente estas moléculas de agua tipo III son las responsables de la banda de tensión νOH a 3631 cm^{-1} , que es la única que permanece en el espectro FT-IR tras evacuar a 500°C junto con una débil banda a 3685 cm^{-1} , asignada a los grupos OH aislados que coordinan a los iones Mg^{2+} . Para las moléculas tipo III, la banda de deformación δOH se registra aproximadamente a 1625 cm^{-1} , pero sólo resulta visible tras la eliminación de las bandas a 1620 cm^{-1} y 1655 cm^{-1} , asignadas a las moléculas de agua tipo I y II a 300°C .

El ancho hombro a 3250 cm^{-1} ha sido identificado por Prost (1975) mediante intercambio isotópico H/D, como un sobretono de la banda de deformación a 1625 cm^{-1} .

2) Región $1400\text{-}400\text{ cm}^{-1}$

En esta zona se registran las vibraciones debidas a la red de la arcilla. Las que aparecen entre 1200 y 600 cm^{-1} se deben a las vibraciones de tensión Si-O y las bandas registradas por debajo de 600 cm^{-1} están originadas por

vibraciones de deformación de los ángulos O-Si-O y Si-O-Si. También aparecen en esta última región las tensiones M-O (M=Mg²⁺ y otros cationes de la red).

La complejidad de la estructura de la arcilla hace enormemente difícil un estudio teórico detallado de su espectro vibracional mediante la aplicación de la Teoría de Grupos y otros métodos aplicados con éxito para sistemas cristalinos más sencillos. De todos modos (Ishii et al. 1967), se han calculado las posiciones correspondientes a las bandas originadas por las vibraciones en la capa hexagonal ideal (Si₂O₅)_n del talco, encontrando una coincidencia bastante aceptable entre las mismas y los resultados experimentales. Dichos resultados, así como los de otros autores, son utilizados habitualmente para la interpretación del espectro de la sepiolita.

Según estudios anteriores (Farmer. 1974; Ostrooumov. 2007; Repacholi. 2012), las bandas más importantes registradas en el espectro pueden asignarse de la siguiente manera:

La banda en 1095 cm⁻¹ se debe a la vibración de tensión antisimétrica Si-O-Si, cuya correspondiente simétrica se registra a 675 cm⁻¹; la banda ancha próxima a 1000 cm⁻¹ está realmente compuesta por dos bandas a 1020 cm⁻¹ y 980 cm⁻¹, también adscrita a tensiones de Si-O-Si, lo mismo que el intenso hombro registrado a 1060 cm⁻¹.

La banda a 770 cm⁻¹ puede estar originada por tensiones Mg (OH) aunque, de acuerdo con otros autores puede ser debida a la tensión Si-O. La última banda en esta región 625 cm⁻¹ ha sido adscrita a la tensión Si-O-Si.

La ancha banda entre 520-400 cm⁻¹, con máximos definidos a 472 cm⁻¹ y 415 cm⁻¹, se debe a la superposición de vibraciones de deformación Si-O-Si y vibraciones de tensión Mg-O en la primera de ellas.

En la Fig. 3.1.2.6.1 (b), se puede observar el FT-IR para la sepiolita tratada químicamente donde puede distinguirse la desaparición de las bandas de tensión νOH y de deformación debidas al agua zeolítica tipo II y al agua de cristalización o tipo III. El espectro resulta menos definido en este margen de número de ondas, lo que está de acuerdo con los datos de ATD que señalan un mayor grado de “homogeneidad” entre los distintos tipos de agua existentes tras el tratamiento ácido. De todos modos, se puede destacar la banda próxima a 1600 cm^{-1} que está evidentemente, formada por dos componentes.

En la segunda zona ($1400\text{-}400\text{ cm}^{-1}$), el espectro de la sepiolita tratada es muy similar al de la sepiolita natural, aunque debe señalarse la mayor definición del hombro a 1200 cm^{-1} .

En la tabla 3.1.2.6.1, se expone un resumen de las principales bandas de vibración características para la sepiolita natural y sepiolita tratada químicamente:

S (cm ⁻¹)		SQ (cm ⁻¹)	
3685	BANDA DE TENSIÓN ν_{OH} DE MOLÉCULAS DE AGUA TIPO III DEL GRUPO OH QUE COORDINAN IONES Mg ²⁺	3679	BANDAS DE TENSIÓN DE ν_{OH} DE LOS GRUPOS HIDROXILOS Y DE LAS MOLÉCULAS DE AGUA DE LA RED
3631	BANDA DE TENSIÓN ν_{OH} DE MOLÉCULAS DE AGUA TIPO III	3392	
3569	BANDAS DE VIBRACIÓN DE TENSIÓN DE ν_{OH} DE LAS MOLÉCULAS DE AGUA TIPO I	1646	BANDAS DE DEFORMACIÓN DE δ_{OH} DE LAS MOLÉCULAS DE AGUA
3400	BANDA DE TENSIÓN ANCHA ν_{OH} DE MOLÉCULAS DE AGUA TIPO II	1094	
1655	BANDA DE DEFORMACIÓN DEL GRUPO ν_{OH} DE MOLÉCULAS DE AGUA TIPO II		BANDAS DE VIBRACIÓN DE TENSIÓN DEL GRUPO Si-O-Si
1625	BANDA DE DEFORMACIÓN DEL GRUPO δ_{OH} DE MOLÉCULAS DE AGUA TIPO III	617	
1620	BANDAS DE VIBRACIÓN DE DEFORMACIÓN DE LAS MOLÉCULAS DE AGUA TIPO I	459	BANDA DE VIBRACIÓN DE DEFORMACIÓN DEL GRUPO Si-O-Si
1095			
1060			
1020	BANDAS DE VIBRACIÓN DE TENSIÓN DEL GRUPO Si-O-Si		
980			
770	BANDAS DE TENSIÓN DEL GRUPO MgOH		
625	BANDAS DE VIBRACIÓN DE TENSIÓN DEL GRUPO Si-O-Si		
472	BANDA DE VIBRACIÓN DE DEFORMACIÓN DEL GRUPO Si-O-Si		
415	BANDAS DE VIBRACIÓN DE TENSIÓN DEL GRUPO Mg-O		

Tabla 3.1.2.6.1 Bandas de vibración de vibración características del FT-IR de S y SQ

3.2 ADITIVOS ALIMENTARIOS

3.2.1 Tartrazina

3.2.1.1 Propiedades Físicoquímicas

En la siguiente Tabla, se encuentran resumidas las principales propiedades físicoquímicas de la tartrazina.

ORIGEN	Sintético
COLOR	Amarillo
FÓRMULA EMPÍRICA	$C_{16}H_9O_9N_4S_2Na_3$
PESO MOLECULAR	534,39 g/mol
pH	Inestable en medios alcalinos, las soluciones viran a color rojo
TEMPERATURA	Estable
PUNTO DE FUSIÓN	183°C
LUZ	Estable
SOLUBILIDAD	Agua 10%
	Etanol: Poco
	Glicerina 7%
	Propilenglicol 2%

Tabla 3.2.1.1.1 Propiedades fisicoquímicas de la tartrazina

3.2.1.2 Espectroscopia UV-V

Se analizó la tartrazina por medio de espectroscopia UV-V. En la figura 3.2.1.2.1 puede observarse el espectro UV-V con máximos a 258 y 425 nm.

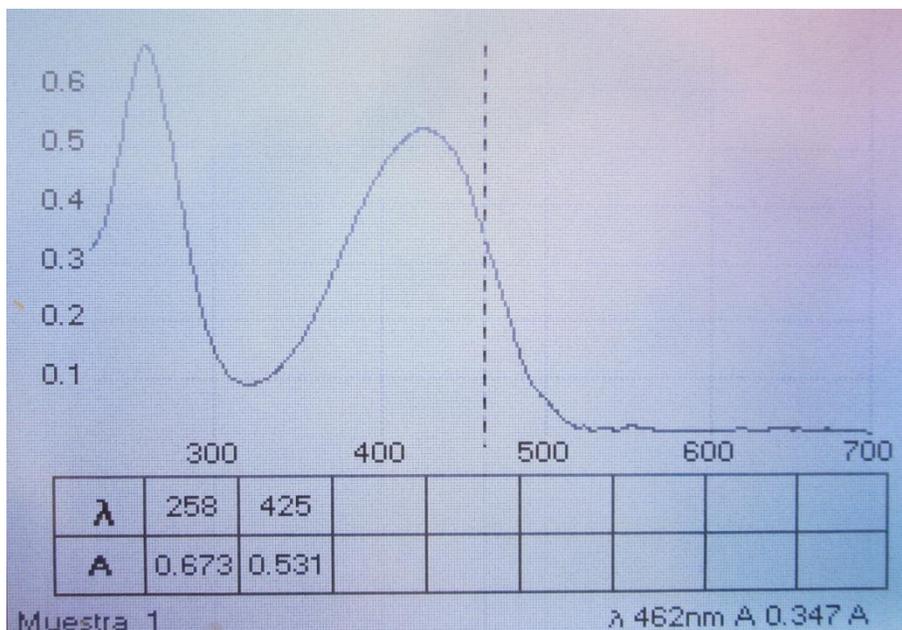


Fig. 3.2.1.2.1 Espectro UV-V de la tartrazina

3.2.1.3 Difracción de Rayos X

Con objeto de comprobar su posible presencia en los sistemas de adsorción aditivo alimentario/mineral de la arcilla, se ha estimado conveniente registrar el Diagrama de Rayos X para verificar con exactitud las posiciones de los picos debidos al aditivo alimentario y determinar su presencia posterior, una vez producida su interacción con el mineral de la arcilla correspondiente.

En la Fig. 3.2.1.3.1 se puede observar el difractograma de Difracción de Rayos X de la tartrazina que fue empleada en este estudio.

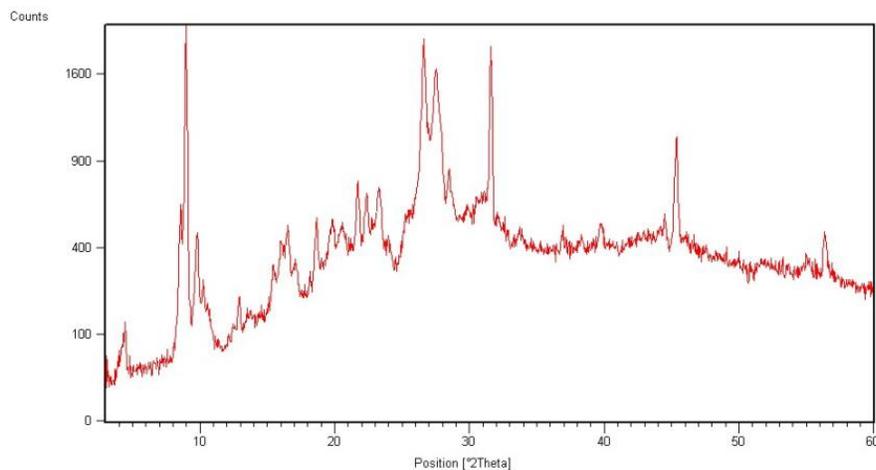


Fig. 3.2.1.3.1 Difractograma de Difracción de Rayos X de la tartrazina

3.2.1.4 Estudio Térmico: Análisis Térmico Diferencial, Análisis Termogravimétrico y Derivada Termogravimétrica

En la Fig. 3.2.1.4.1 se muestran las curvas TG, DTG y ATD de la tartrazina, donde se pueden observar algunos fenómenos endotérmicos, el primer pico y el segundo fenómeno endotérmico se sitúan a 58°C y 84°C debidos a la ruptura de enlaces y el tercer pico endotérmico a 196°C está causado por la fusión de la tartrazina. Asimismo, se pueden apreciar tres picos exotérmicos, el primero se sitúa a 350°C; el siguiente pico exotérmico se registra a 451°C y el último fenómeno exotérmico se puede observar a 550°C con dos hombros posteriores a 590°C y 710°C.

La curva TG muestra que hay una pérdida de peso del 14% desde 0°C hasta 128°C, ocasionado por la ruptura de los enlaces y pérdida de los grupos funcionales $-\text{NaOOC}-$ y OH ; se registra una segunda pérdida de peso del 27% entre 213°C y 383°C que se debe a la pérdida del pirazol y del benceno anexo; se puede observar una pérdida de peso del 35% desde 412°C hasta 800 °C

debido a la pérdida del puente diazo y el anillo de benceno adyacente y se registra una última pérdida del 24% correspondiente al SO_3Na .

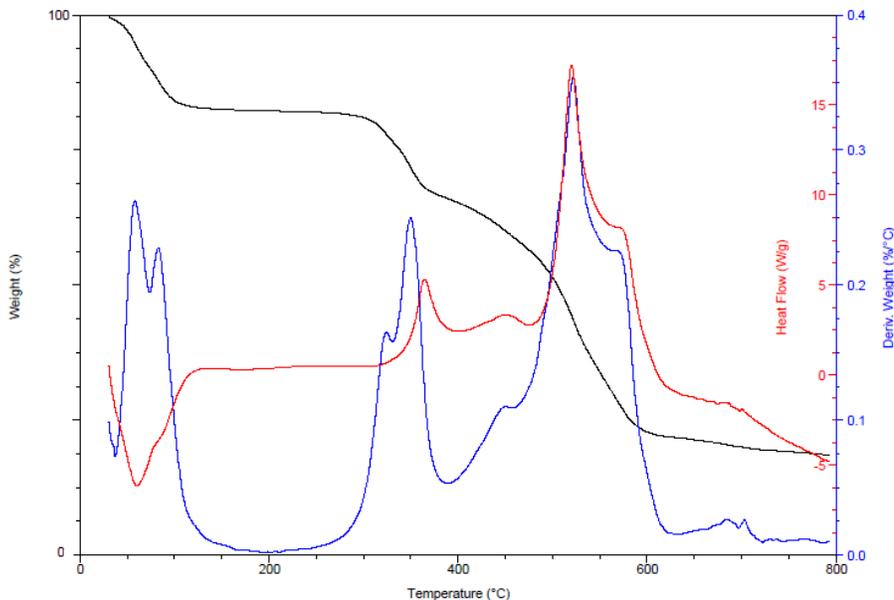


Fig. 3.2.1.4.1 Diagrama de ATD-TG-DTG de la tartrazina

SISTEMA	ATD		TG	
TZ	MIN 58°C	MAX 350°C	0-128°C	14%
	MIN 84°C	MAX 451°C	213-383°C	27%
	MIN 196°C	MAX 550°C	412-800°C	35%
			800°C	24%

Tabla 3.2.1.4.1 Resultados del estudio ATD-TG-DTG de la tartrazina

3.2.1.5 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier

En la Fig. 3.2.1.5.1, se puede observar el espectro de FT-IR de la tartrazina. Se registran señales de vibración de tensión a 3467 cm^{-1} y de

deformación a 1643 cm^{-1} para el del grupo O-H. Las señales correspondientes a vibraciones de tensión C-H del grupo C-H_3 se registran a 2918 cm^{-1} y 2850 cm^{-1} . Asimismo se detectan bandas de vibración de tensión C=O de arilésteres a 1730 cm^{-1} y 1717 cm^{-1} . Las señales de vibración esquelética de los anillos aromáticos aparecen a 1599 cm^{-1} y 1560 cm^{-1} , respectivamente. También se pueden observar vibración de defomación del grupo -C-O del fenol a 1350 cm^{-1} y de deformación del grupo -OH fenólico a 1182 cm^{-1} .

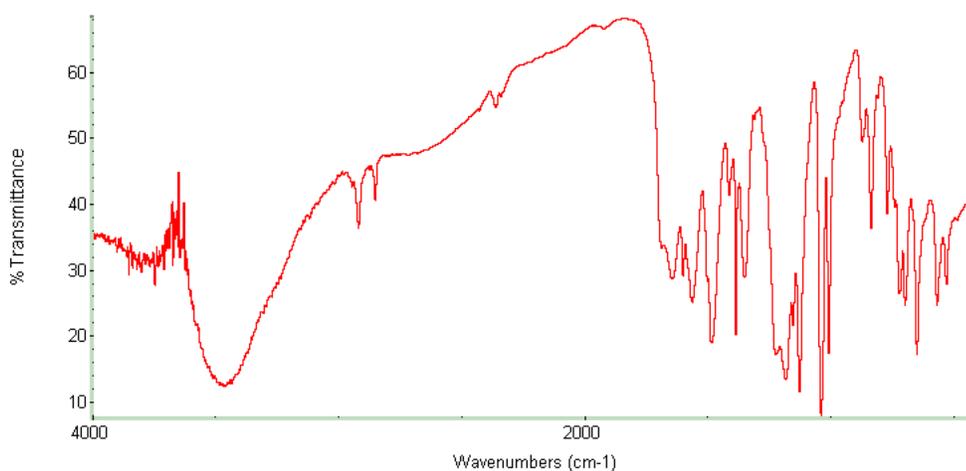


Fig. 3.2.1.5.1 Espectro de FT-IR de la tartrazina

En la tabla 3.2.1.5.1 se expone un resumen de las principales bandas de vibración características para la tartrazina:

TZ (cm ⁻¹)	
3467	BANDA DE VIBRACIÓN DEL GRUPO OH
2918	BANDA DE TENSÓN C-H DEL GRUPO METILO
2850	
1730	VIBRACIÓN DE TENSION C=O ARILÉSTERES
1717	
1643	BANDAS DE VIBRACIÓN DE DEFORMACIÓN DEL GRUPO OH
1599	BANDA DE VIBRACIÓN ESQUELETAL DE LOS ANILLOS AROMATICOS
1560	
1350	BANDA DE DEFORMACIÓN DEL GRUPO C-O DEL FENOL
1182	BANDA DE DEFORMACIÓN - OH FENÓLICO

Tabla 3.2.1.5.1 Principales bandas de vibración características para la tartrazina

3.2.2 AZUL DE METILENO

3.2.2.1 Propiedades Físicoquímicas

En la siguiente tabla, se encuentran resumidas las propiedades físicoquímicas del azul de metileno.

ORIGEN	Sintético
COLOR	Tiene forma de cristales o polv o cristalino, presenta un v verde oscuro con brillo
PUNTO DE FUSIÓN	100°C
FÓRMULA QUÍMICA	C ₁₆ H ₁₈ ClN ₃ S x H ₂ O
PESO MOLECULAR	319,85
pH	3
ESTABILIDAD	Inodoro y estable al aire. Sus disoluciones en agua o alcohol son de color azul profundo
SOLUBILIDAD	Agua, cloroformo y medianamente soluble en alcohol

Tabla 3.2.2.1.1 Propiedades Físicoquímicas del azul de metileno

3.2.2.2 Espectroscopia UV-V

Se analizó el azul de metileno por medio de espectroscopia V-UV. En la Fig. 3.2.2.2.1 puede observarse el espectro UV-V con máximos en 247, 292, 611 y 660 nm.

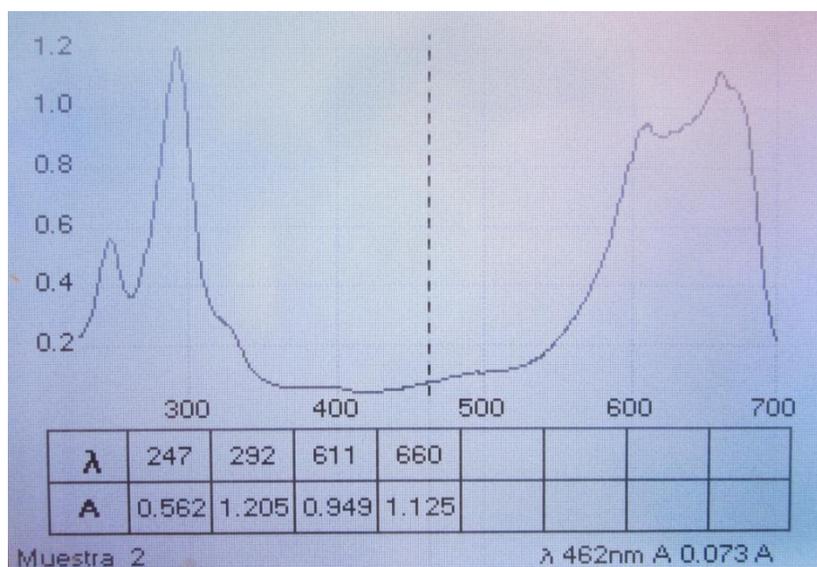


Fig. 3.2.2.2.1 Espectro V-UV del azul de metileno

3.2.2.3 Difracción de Rayos X

En la Fig. 3.2.2.3.1, se puede observar el difractograma de Rayos X del azul de metileno, que fue empleada en este estudio.

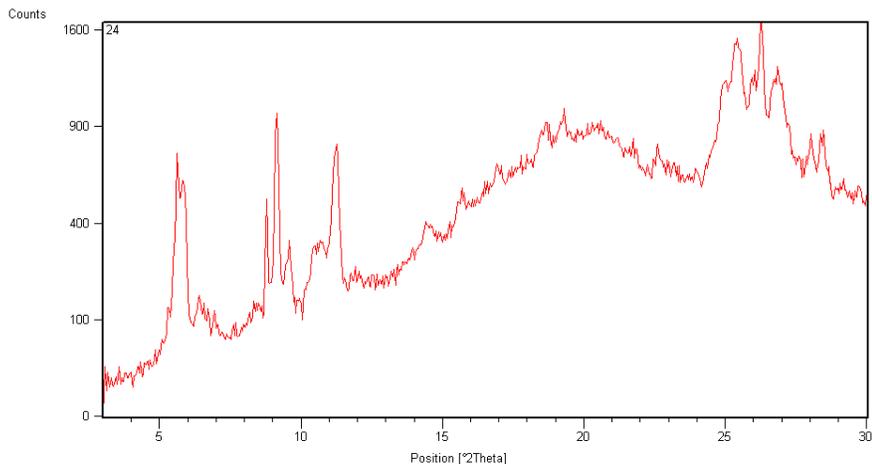


Fig. 3.2.2.3.1 Difractograma de Difracción de Rayos X del azul de metileno

3.2.2.4 Estudio Térmico: Análisis Térmico Diferencial, Análisis Termogravimétrico y Derivada Termogravimétrica

En la Fig. 3.2.2.4.1, se puede observar el Diagrama de análisis térmico diferencial del azul de metileno, en el cual se registran algunos fenómenos endotérmicos, siendo el primer pico endotérmico a 123°C debido a la fusión del azul de metileno. Posteriormente se registran tres picos exotérmicos con máximos a 194°C, 450°C con un hombro a 650°C.

La curva TG muestra una pérdida de peso del 9% entre 0°C y 183°C debido probablemente a la pérdida de los grupos metilos de la amina trisustituida; también se registra otra pérdida de peso del 24% desde 215°C hasta 350°C, correspondiente a la pérdida de la sal de amonio y la última pérdida de peso del 67% desde 350°C hasta 800°C corresponde al resto de la molécula.

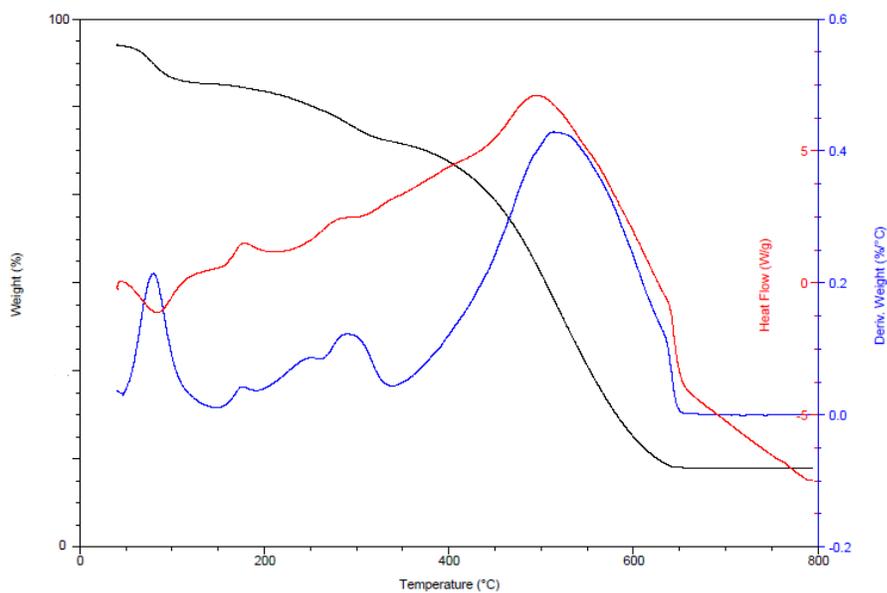


Fig. 3.2.2.4.1 Diagrama de ATD-TG-DTG del azul de metileno

SISTEMA	ATD		TG	
AM	MIN 123°C	MAX 194°C	0-183°C	9%
		MAX 450°C	215-350°C	24%
		MAX 650°C	350-800°C	67%

Tabla 3.2.2.4.1 Resultados del estudio ATD-TG-DTG de azul de metileno

3.2.2.5 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier

En la Fig. 3.2.2.5.1 se puede observar el espectro de FT-IR del azul de metileno, en el cual se registran bandas de tensión del grupo $-C-H$ de los CH_3 a 3048 cm^{-1} , 3027 cm^{-1} , 2927 cm^{-1} y 2954 cm^{-1} ; además se registran bandas de vibración de tensión del grupo amonio a 1604 cm^{-1} . La vibración esqueletal de los anillos aromáticos origina bandas a 1533 cm^{-1} y 1490 cm^{-1} . En lo que respecta a las vibraciones de deformación del grupo $C-H$ de los metilos, podemos detectar bandas a 1421 cm^{-1} y 1354 cm^{-1} . Las vibraciones de tensión del grupo $C-N$ de la arilamina terciaria presente en el azul de metileno

aparecen a 1357 cm^{-1} y 1341 cm^{-1} . Asimismo, se detectan vibraciones de tensión del enlace del S-C del heterociclo a 1249 cm^{-1} y 1223 cm^{-1} y las correspondientes vibraciones de deformación del grupo de C-S a 1066 cm^{-1} y 1038 cm^{-1} .

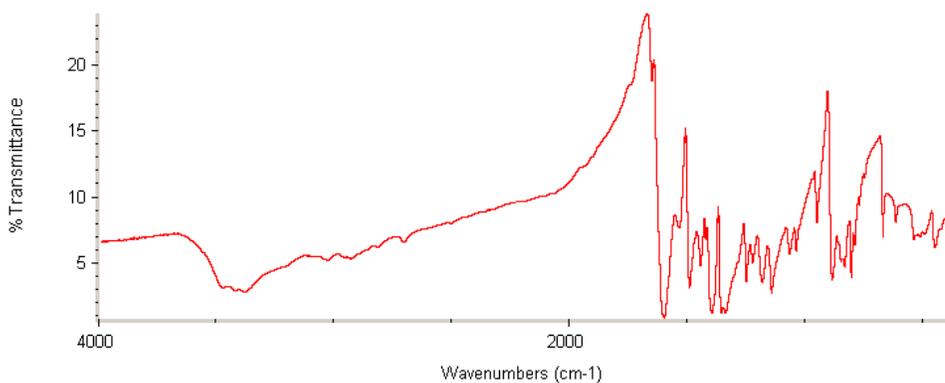


Fig. 3.2.2.5.1 Espectro de FT-IR del azul de metileno

En la tabla 3.2.2.5.1 se expone un resumen de las principales bandas de vibración características para el azul de metileno:

AM (cm-1)	
3048	
3027	BANDAS DE TENSIÓN C-H DE LOS GRUPOS METILOS
2927	
2954	
1604	BANDAS DE VIBRACIÓN DE TENSIÓN EL GRUPO AMONIO
1533	BANDAS DE VIBRACIÓN ESQUELETAL DE LOS ANILLOS AROMÁTICOS
1490	
1421	BANDAS DE VIBRACIÓN DE DEFORMACIÓN DEL GRUPO C-H DE LOS METILOS
1357	BANDAS DE TENSIÓN DEL GRUPO C-N DE ARILAMINAS TERCIARIAS
1354	BANDAS DE VIBRACIÓN DE DEFORMACIÓN DEL GRUPO C-H DE LOS METILOS
1341	BANDAS DE VIBRACIÓN DE DEFORMACIÓN DEL GRUPO C-H DE LOS METILOS
1249	BANDA DE TENSIÓN DEL ENLACE S-C DEL HETEROCICLO
1223	
1066	BANDAS DE DEFORMACIÓN DEL GRUPO C-S
1038	

Tabla 3.2.2.5.1 Principales bandas de vibración características para el azul de metileno

3.2.3 PATENT BLUE V (AZUL PATENTE V)

3.2.3.1 Propiedades Físicoquímicas

En la siguiente tabla, se encuentran resumidas las principales propiedades fisicoquímicas del patent blue V.

ORIGEN	Sintético
COLOR	Azul
FÓRMULA EMPÍRICA	$C_{27}H_{31}O_7N_2S_2Na$
PESO MOLECULAR	582,66
pH	Varía en ácidos
TEMPERATURA	Estable
LUZ	Estable
REDOX	Regular
SOLUBILIDAD	Agua 4%
	Glicerina 3%
	Propilenglicos 20%

Tabla 3.2.3.1.1 Propiedades fisicoquímicas del patent blue V

3.2.3.2 Espectroscopia UV-V

Se analizó el patent blue V por medio de espectroscopia UV-V. En la Fig. 3.2.3.2.1 puede observarse el espectro UV-V con máximos en 310, 384, 411 y 636 nm.

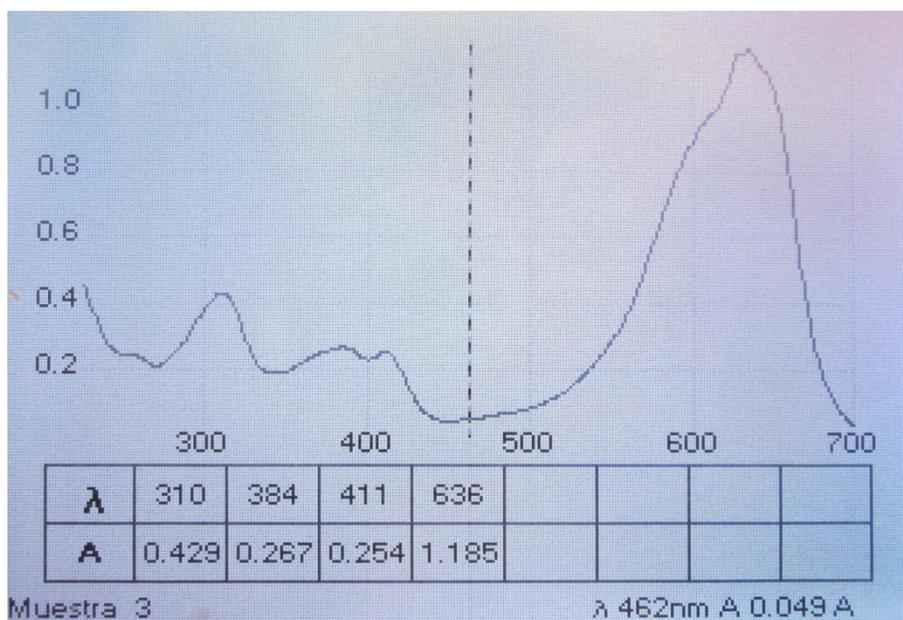


Fig. 3.2.3.2.1 Espectro de UV-V del patent blue V

3.2.3.3 Difracción de Rayos X

En la Fig. 3.2.3.3.1 se puede observar el difractograma de Difracción de Rayos X del patent blue V que fue usado en este estudio. Este difractograma se ha llevado a cabo con una muestra líquida, con la que se ha trabajado.

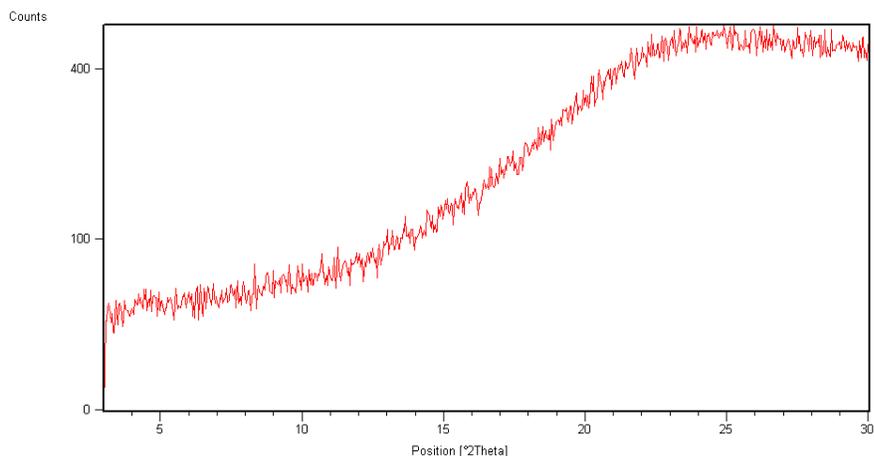


Fig. 3.2.3.3.1 Difractograma de Difracción de Rayos X del patent blue V (azul patente V)

3.2.3.4 Estudio Térmico: Análisis Térmico Diferencial, Análisis Termogravimétrico Y Derivada Termogravimetrica

En la Fig. 3.2.3.4.1 se observa la el Diagramas de Análisis térmico diferencial del patent blue V en el que se registra un fenómeno endotérmico con un pico mínimo en 184°C, se asocia a la ruptura de los enlaces de los radicales sobre los bencenos del patent blue V. Se registra un primer fenómeno exotérmico a 285°C, debido a la pérdida de los radicales antes mencionados y un segundo pico exotérmico con máximo 555°C con un hombro de inicio a 500°C, por la combustión del resto de la molécula.

La curva TG muestra una pérdida de peso de 12% de 35°C hasta 400°C y una segunda pérdida de peso de 14% desde 450°C hasta 800°C.

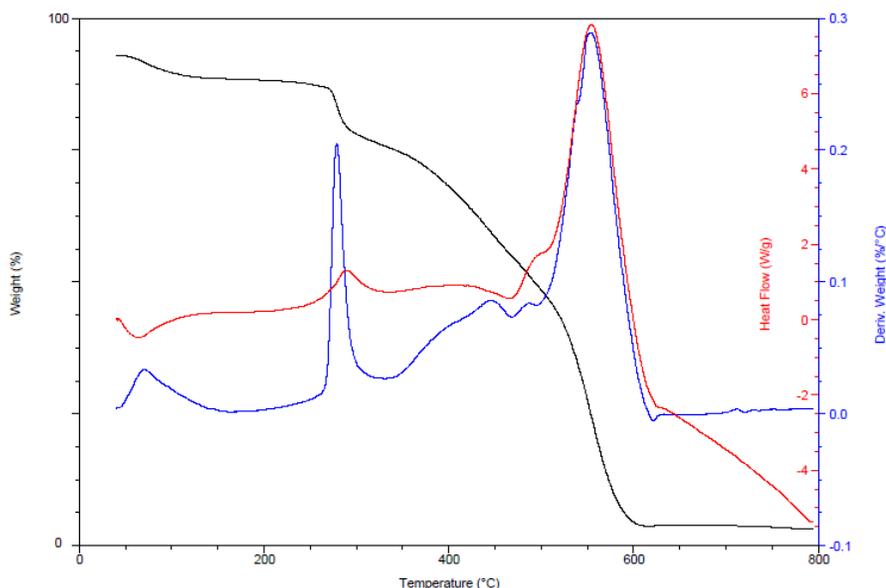


Fig. 3.2.3.4.1 Diagrama de ATD-TG-DTA del patent blue V (azul patente V)

SISTEMA	ATD		TG	
PBV	MIN 184°C	MAX 285°C	35-400°C	12%
		MAX 555°C	450-800°C	88%

Tabla 3.2.3.4.1 Resultados del estudio ATD-TG-DTG del patent blue V

3.2.3.5 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier

En la Fig. 3.2.3.5.1 se puede observar el espectro de FT-IR del patent blue V. Se registran bandas de vibraciones de tensión del grupo O-H a 3460 cm^{-1} . Asimismo se detectan señales de tensión -C-H del grupo CH_3 a 2975 cm^{-1} y 2930 cm^{-1} .

Se observan señales correspondientes a vibraciones de deformación del grupo OH a 1632 cm^{-1} . Las bandas de respiración esquelética del anillo aromático se registran a 1582 cm^{-1} . El enlace C-O del grupo fenol origina la señal correspondiente a la vibración de tensión a 1415 cm^{-1} y la señal de la

vibración de deformación del O-H a 1189 cm^{-1} . La señal de vibración de tensión causada por la arilamina terciaria presente en el patent blue V se detecta a 1344 cm^{-1} . En lo que respecta al enlace S=O de los grupos $-\text{SO}_3$, se observan bandas de vibraciones de tensión en 1158 cm^{-1} .

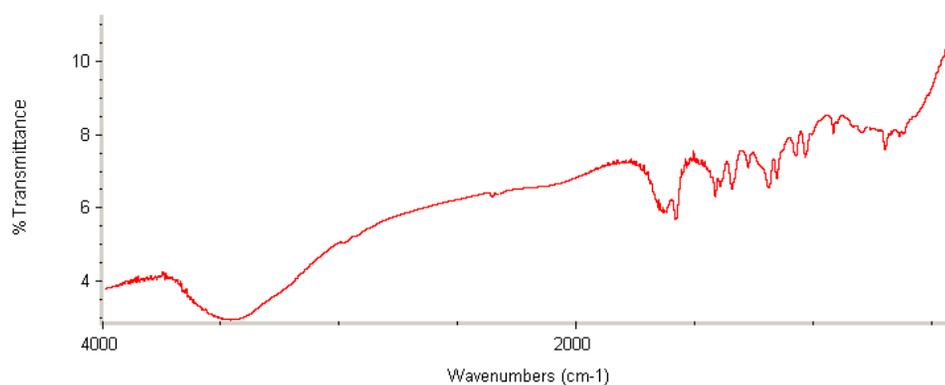


Fig. 3.2.3.5.1 Espectro de FT-IR del patent blue V (azul patente V)

En la tabla 3.2.3.5.1 se expone un resumen de las principales bandas de vibración características para el patent blue V:

PBV (cm-1)	
3460	BANDAS DE VIBRACIÓN DE TENSIÓN DEL GRUPO O-H
2975	BANDAS DE VIBRACIÓN DE TENSIÓN -C-H DEL GRUPO CH ₃
2930	
1632	BANDAS DE VIBRACIÓN DE DEFORMACIÓN DEL GRUPO O-H
1582	BANDAS DE RESPIRACIÓN ESQUELETAL DE ANILLOS AROMÁTICOS
1415	BANDAS DE VIBRACIÓN DE TENSIÓN DEL ENLACE C-O DEL GRUPO FENOL
1344	BANDAS DE VIBRACIÓN DE TENSIÓN DE ARILAMINAS TERCIARIA
1189	BANDAS DE DEFORMACIÓN DEL GRUPO O-H
1158	BANDAS DE VIBRACIÓN DE TENSIÓN DEL ENLACE S=O DE LOS GRUPOS -SO ₃

Tabla 3.2.3.5.1 Principales bandas de vibración características para el patent blue V

3.2.4 SAFRANINA

3.2.4.1 Propiedades Fisicoquímicas

En la siguiente tabla, se muestran las principales propiedades fisicoquímicas de la safranina.

ORIGEN	Sintético
COLOR	Rojo
FÓRMULA EMPÍRICA	$C_{20}H_{19}ClN_4$
PESO MOLECULAR	350,85
TEMPERATURA	Estable
PUNTO DE FUSIÓN	62°C
SOLUBILIDAD	Agua Alcohol

Tabla 3.2.4.1.1 Propiedades fisicoquímicas de la safranina

3.2.4.2 ESPECTROSCOPIA UV-V

Se analizó la safranina por medio de espectroscopia U V-V. En la figura 3.2.2.2.1 puede observarse espectro UV-V con máximos de 215, 250, 276 y 520 nm.

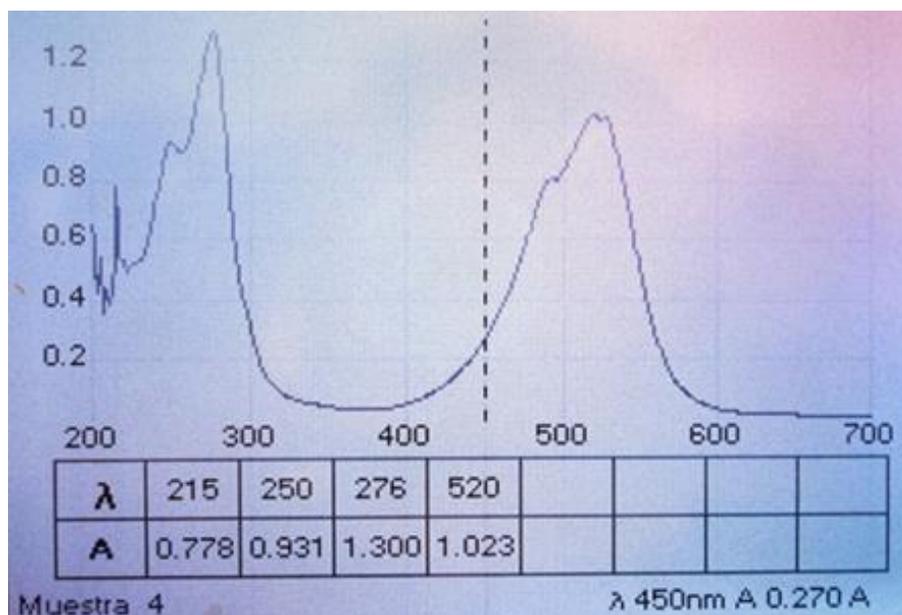


Fig. 3.2.4.2.1 Espectro U V-V de la safranina

3.2.4.3 Difracción de Rayos X

En la Fig. 3.2.4.3.1 se puede observar el difractograma de Difracción de Rayos X de la safranina que se utilizó en este estudio.

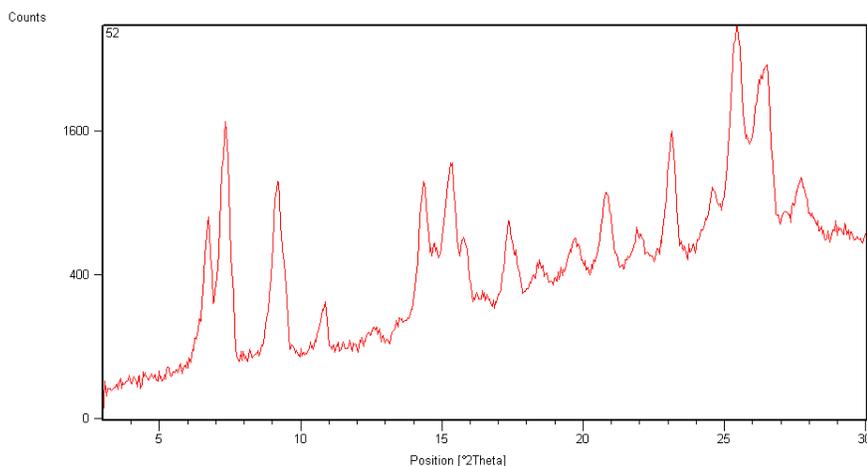


Fig. 3.2.4.3.1 Difractograma de Difracción de Rayos X de la safranina

3.2.4.4 Estudio Térmico: Análisis Térmico Diferencial, Análisis Termogravimétrico Y Derivada Termogravimétrica

En la Fig. 3.2.4.4.1, se puede observar el ATD-TG-DTG de la safranina utilizada en este estudio, donde se puede registrar un fenómeno endotérmico con un mínimo a 62°C y varios fenómenos exotérmicos, el primero con un pico máximo a 304°C; el segundo pico exotérmico con un máximo que se registra a 496°C y el último pico exotérmico con un máximo en 648°C.

La curva TG registra la pérdida de peso de 20 % de 0°C hasta 350°C, correspondiente a los grupos metilo, amino y grupo benceno. Después se detecta una segunda pérdida de peso de 80 % desde 400°C hasta 700°C correspondiente a la combustión del heterociclo fenacina.

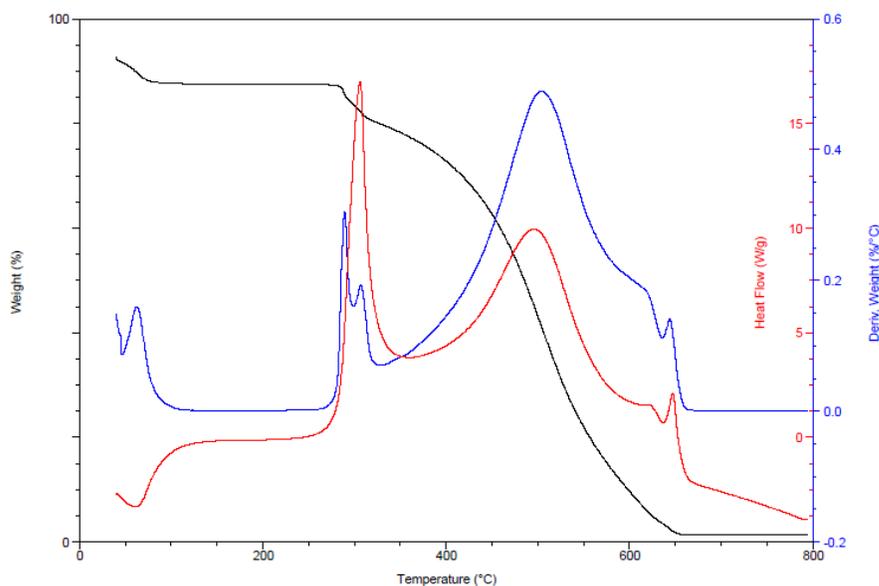


Fig. 3.2.4.4.1 Diagrama de ATD-TG-DTG de la safranina

SISTEMA	ATD		TG	
SA	MIN 62°C	MAX 304°C	0-350°C	20%
		MAX 496°C	400-700°C	80%
		MAX 648°C		

Tabla 3.2.4.4.1 Resultados del estudio ATD-TG-DTG de la safranina

3.2.4.5 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier

En la Fig. 3.2.4.5.1 se puede observar el espectro FT-IR de la safranina, en el que se registran bandas de vibración de tensión de grupo N-H que está presente en las diarilaminas primarias de la safranina a 3326 cm^{-1} y 3167 cm^{-1} . También se detectan señales de vibración de grupo C-H de los metilos a 2905 cm^{-1} . Se registran bandas de deformación -N-H a 1646 cm^{-1} . Asimismo se registran bandas de tensión de $\text{C}=\text{N}^+$ tetrasustituido a 1613 cm^{-1} . Las señales que aparecen a 1334 cm^{-1} y 1252 cm^{-1} se pueden asignar a las vibraciones de tensión del grupo C-N de las arilaminas primarias. Se registran bandas de

deformación -C-H a 1445 cm^{-1} . Además pueden observarse bandas de vibración esquelética de los anillos aromáticos a 1537 cm^{-1} , 1488 cm^{-1} ; se observan una señal de vibración de tensión correspondiente a la dimetil fenacina a 1192 cm^{-1} (Stammer y Taurins. 1963).

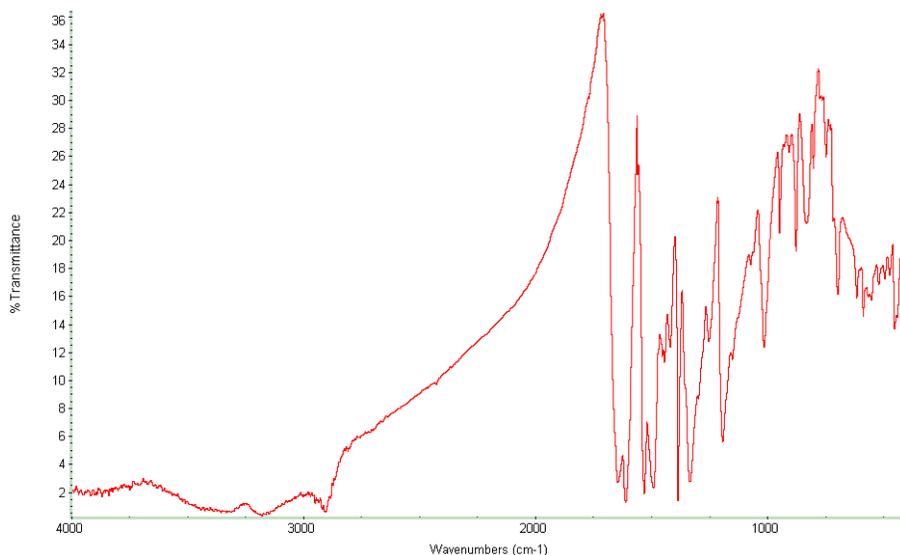


Fig. 3.2.4.5.1 Espectro FT-IR de la safranina

En la tabla 3.2.4.5.1 se expone un resumen de las principales bandas de vibración características para la safranina:

SA (cm-1)	
3326	BANDAS DE VIBRACIÓN TENSION DEL GRUPO N-H DE LAS DIARILAMINAS PRIMARIAS
3167	
2905	BANDAS DE VIBRACIÓN - C-H DE GRUPOS METILOS
1646	BANDAS DE DEFORMACIÓN - N-H
1613	BANDAS DE TENSION DEL GRUPO C=N ⁺ TETRASUSTITUIDO
1537	BANDAS DE VIBRACIÓN ESQUELETAL DE LOS ANILLOS AROMÁTICOS
1488	
1445	BANDAS DE DEFORMACIÓN -C-H
1334	BANDAS DE VIBRACIÓN DE TENSION DEL GRUPO C-N DE ARILAMINAS PRIMARIAS
1252	
1192	BANDAS DE VIBRACIÓN DE TENSION DE DIMETIL FENACINA

Tabla 3.2.4.5.1 Principales bandas de vibración características para la safranina

3.3 SISTEMAS TARTRAZINA- MONTMORILLONITA NATURAL, CALCINADA Y SISTEMAS SOMETIDOS A ULTRASONIDOS

3.3.1 Isotermas de Adsorción

En la Fig. 3.3.1.1 se observa la Recta de calibrado y su respectiva ecuación, calculada a 258 nm, basándonos en la Ley de Lambert-Beer, utilizada para desarrollar las isothermas de adsorción mostradas más adelante.

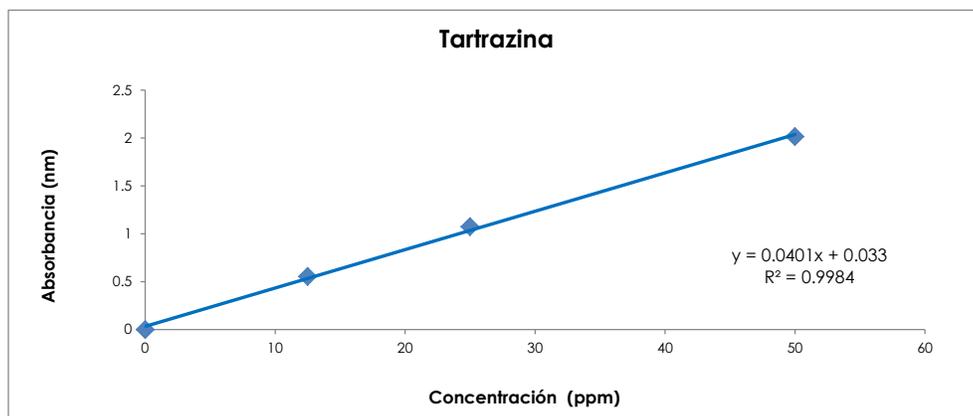


Fig. 3.3.1.1 Recta de calibrado de la tartrazina

En primer lugar trataremos la isoterma de adsorción de las diferentes concentraciones de tartrazina (TZ) con montmorillonita natural (M) y en segundo lugar la isoterma de adsorción con la montmorillonita calcinada (MC) a 350°C durante 4 horas. Por último, se estudiarán las isotermas de adsorción de tartrazina con montmorillonita natural y calcinada sometidas a ultrasonidos durante 15 minutos.

Se puede comprobar que algunas de las isotermas de adsorción obtenidas corresponden al tipo L de la clasificación de Giles. Este tipo de curva L, indica que a medida que los centros de adsorción son ocupados, las moléculas de adsorbato encuentran con mayor dificultad un lugar vacante. En el caso del Sistema TZMCUS corresponde al tipo S, el cual nos indica un aumento de afinidad para el adsorbato después de ser adsorbidas algunas moléculas e indica fuertes enlaces intermoleculares.

Los resultados de los cálculos de las constantes de adsorción, se muestran en la Tabla 3.3.1.1.

La isoterma de adsorción TZM, en la Fig. 3.3.1.2 (a), muestra la saturación de la adsorción ajustándose, según los valores de las constantes calculadas a un ajuste Langmuir, mientras que la isoterma de adsorción TZMC, en la Fig.

3.3.1.2 (b), muestra un ajuste a Freundlich debido al efecto del tratamiento térmico sobre la montmorillonita que activa más lugares de adsorción para que ésta se produzca.

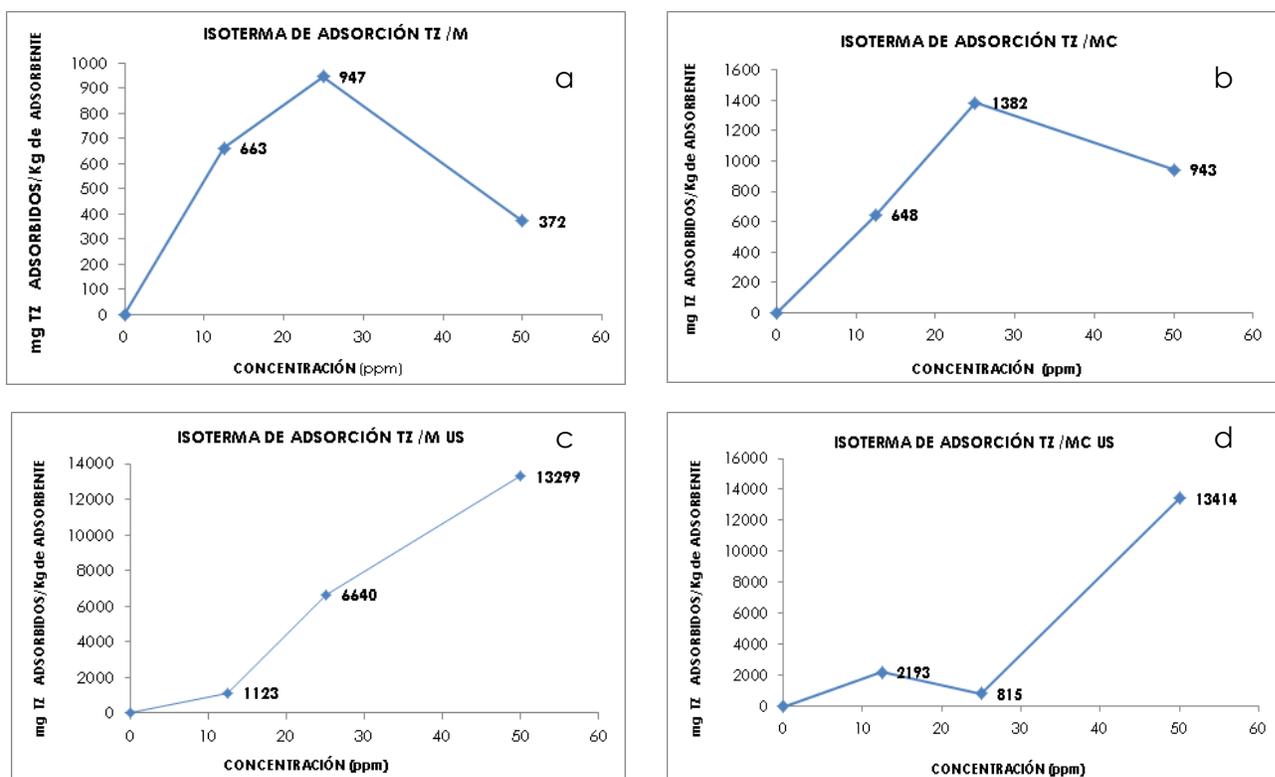


Fig. 3.3.1.2 Isothermas de Adsorción: (a) Sistema tartrazina-montmorillonita natural (TZM); (b) Sistema tartrazina-montmorillonita calcinada (TZMC); (c) Sistema tartrazina-montmorillonita natural sometido a ultrasonidos (TZM US); (d) Sistema tartrazina-montmorillonita calcinada sometido a ultrasonidos (TZMC US)

En el caso de las isothermas de adsorción obtenidas mediante ultrasonidos, los resultados se describen a continuación.

Para las muestras sometidas a ultrasonidos con montmorillonita calcinada, en la Fig. 3.3.1.2 (d), se observa un mayor ajuste a Langmuir mientras que las

muestras de ultrasonidos con montmorillonita natural, en la Fig. 3.3.1.2 (c), el ajuste es a Freundlinch.

TARTRAZINA							
SISTEMA	FREUNDLINCH				LANGMUIR		
	Ln Kf	Kf	nf	r ²	K1	K2	r ²
TZM	7.79	2406.67	1.65	0.003	149.25	0.0003	0.007
TZMC	11.02	61x10 ³	2.86	0.70	3.73	0.01	0.86
TZMUS	4.45	85.36	1.49	0.08	9.61	0.01	0.23
TZMCUS	11.48	96x10 ³	4.76	0.69	138.89	0.00	0.97

Tabla 3.3.1.1 Constantes Freundlinch y Langmuir para las diferentes isotermas de adsorción de los sistemas de tartrazina –montmorillonita.

CANTIDADES MÁXIMAS ADSORBIDAS

M	MC	MUS	MCUS
mg TZ/Kg de adsorbente			
663	648	1123	2193
947	1382	6640	815
372	943	13299	13414

Tabla. 3.3.1.2 Cantidades máximas adsorbidas de tartrazina-montmorillonita

3.3.2 Difracción de Rayos X

En las Fig. 3.3.2.1 se han representado los diagramas de difracción de Rayos X de los diferentes sistemas de adsorción con la mayor concentración de tartrazina utilizada (50 ppm). Del estudio de estas figuras, se confirma la formación de un complejo interlamina de la tartrazina con la montmorillonita tanto natural como calcinada y sometida a ultrasonidos.

Asimismo, también se puede constatar que la montmorillonita calcinada recupera su forma original al rehidratarse con la disolución de tartrazina. Los difractogramas de difracción de Rayos X de los sistemas TZMUS y TZMCUS (Fig. 3.3.2.1 (c) y 3.3.2.1 (d)) muestran una ligera pérdida de cristalinidad debido a

la exposición al tratamiento ultrasonidos, pero también una gran similitud con los difractogramas de las muestras que no fueron sometidas a ultrasonidos. En la tabla 3.3.2.1, se indica la magnitud del desplazamiento del espaciado basal para los diferentes tipos de muestras, siendo muy similar en todas ellas.

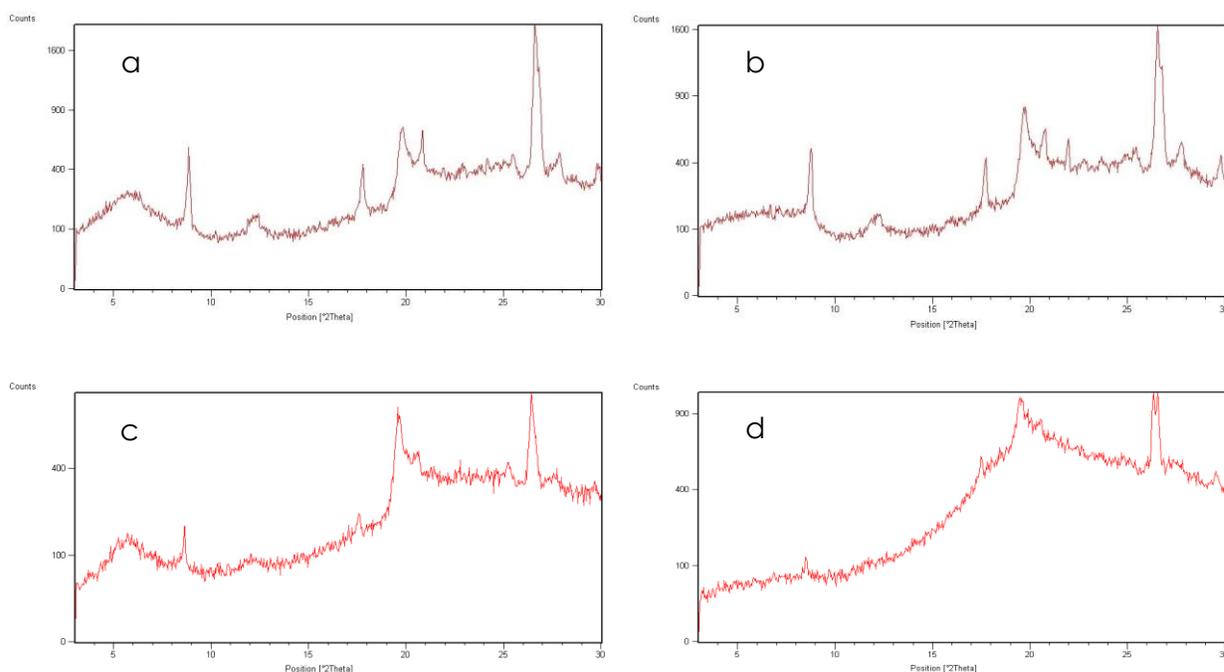


Fig. 3.3.2.1 Difractogramas de difracción de Rayos X: (a) Sistema tartrazina -montmorillonita natural (TZM); (b) Sistema tartrazina- montmorillonita calcinada (TZMC); (c) Sistema tartrazina- montmorillonita natural sometida a ultrasonidos (TZM US); (d) Sistema tartrazina- montmorillonita calcinada sometida a ultrasonidos (TZMCUS)

DIFRACCIÓN DE RAYOS X					
INCREMENTO DEL ESPACIADO BASAL					
	M	TZM	TZMC	TZMUS	TZMCUS
ESPACIADO BASAL (Å)	14.24	18.5	18.4	18.1	18.3
INCREMENTO (Å)	0	4.26	4.16	3.86	4.06

Tabla 3.3.2.1 Espaciado basal e incremento del mismo en los sistemas tartazina-montmorillonita natural, calcinada y sometidos a ultrasonidos.

3.3.3 Estudio Térmico: Análisis Térmico Diferencial, Análisis Termogravimétrico y Derivada Termogravimétrica

En las Fig. 3.3.3.1(a) se representan los ATD de las muestras TZM registrándose dos picos endotérmicos con mínimos de 47°C y 168°C correspondientes al comienzo de la eliminación del agua de hidratación del soporte y a la fusión de la tartrazina. Asimismo el segundo pico endotérmico también puede ser debido a la ruptura del enlace azo del colorante; se registran dos picos exotérmicos con máximos a 464°C y 558 °C debidos a la combustión de los dos fragmentos moleculares del compuesto orgánico.

Para el sistema TZMC, representado en la Fig. 3.3.3.1 (b), el comportamiento de las dos muestras es similar, registrándose dos picos endotérmicos con mínimos a 48 y 178 °C y se observan también dos picos exotérmicos con máximos a 464°C y 560 °C. En los dos casos, los efectos exotérmicos se detectan a mayores temperaturas que los detectados en el análisis térmico de la tartrazina pura. Esto implica la formación de un enlace real entre el colorante y la montmorillonita.

En las mismas figuras se pueden observar las curvas TG de los sistemas TZM se registran dos pérdidas de peso; la primera en un 30% desde 40°C hasta 217°C, que se corresponde con los dos primeros efectos endotérmicos que se observan en los diagramas ATD y la segunda pérdida de peso en un 70% desde 244°C hasta 758°C y para el sistema TZMC también se registra una primera pérdida de peso en un 30% desde 40°C hasta 253 °C y la segunda pérdida de peso en un 70% desde 313°C hasta 721°C.

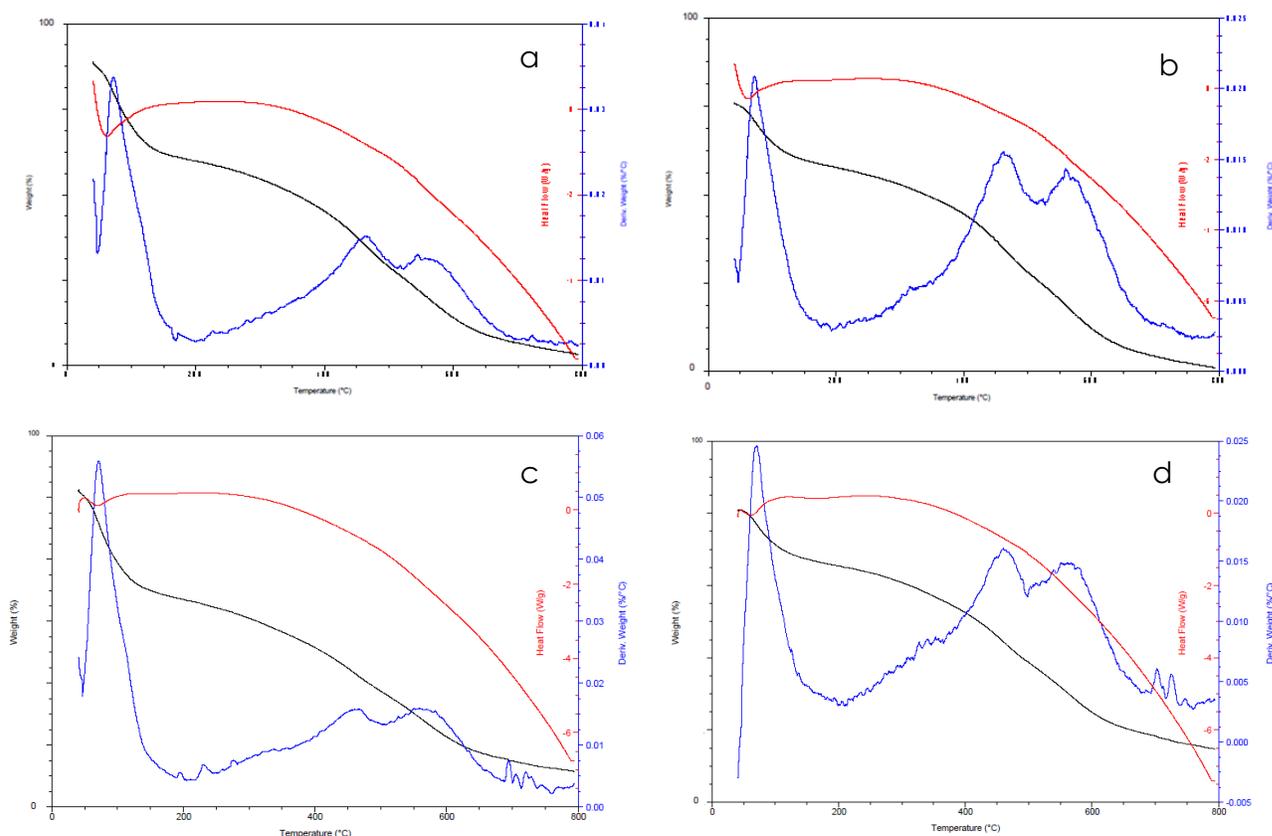


Fig. 3.3.3.1 Diagramas de ATD-TG-DTG: (a) Sistema tartrazina –montmorillonita natural (TZM); (b) Sistema tartrazina –montmorillonita calcinada (TZMC); (c) Sistema tartrazina –montmorillonita natural sometida a ultrasonidos (TZM US); (d) Sistema tartrazina –montmorillonita calcinada sometida a ultrasonidos (TZMCUS)

En la figura 3.3.3.1(c), se exponen el análisis térmico del sistema TZMUS registrándose un pico endotérmico en 100°C y dos picos exotérmicos, el primero a 595°C y el segundo a 700°C.

Para el sistema TZMCUS en la figura 3.3.3.1 (d) se registran un pico endotérmico con mínimo a 110°C. También se pueden observar dos picos exotérmicos con máximos a 475 y el segundo se observa a 700°. Como en el caso de las muestras no tratadas con ultrasonidos, se puede observar que las temperaturas de los efectos exotérmicos son mayores en los sistemas de adsorción que en la tartrazina pura.

En las mismas figuras se pueden observar las curvas TG de los sistemas TZMUS donde se registran dos pérdidas de peso; la primera en un 30% desde 40°C hasta 220°C y la segunda pérdida de peso del 70% desde 250°C hasta 650°C. Para el sistema TZMCUS, se registra una primera pérdida de peso en un 20% desde 40°C hasta 250 °C y la segunda pérdida de peso desde 313°C hasta 275°C hasta 650°C del 80%.

SISTEMA	ATD		TG	
TZMN	MIN 47°C	MAX 464°C	40-217 °C	30.0%
	MIN 168°C	MAX 558°C	244-758°C	70%
TZMC	MIN 48°C	MAX 462°C	40-253°C	30.0%
	MIN 178°C	MAX 560°C	315-721°C	70%
TZMUS	MIN 100°C	MAX 595°C	40-220°C	30.0%
		MAX 700°C	250-650°C	70%
TZMCUS	MIN 110°C	MAX 475°C	40-250°C	20%
		MAX 700°C	275-650°C	80%
M	MIN 134°C		0-550°C	40%
	MIN 485°C		600-800°C	60%
	MIN 800°C			
MC	MIN 150°C	MAX 460°C	0-185°C	20%
	MIN 350°C	MAX 650°C	200-450°C	30%
			475-800°C	50%
TZ	MIN 58°C	MAX 350°C	0-128°C	14%
	MIN 84°C	MAX 451°C	213-383°C	27%
	MIN 196°C	MAX 550°C	412-800°C	35%
			800°C	24%

Tabla 3.3.3.1 Resultados del estudio ATD-TG-DTG de los sistemas tartrazina-montmorillonita natural, calcinada y sometidos a ultrasonidos.

3.3.4 Espectroscopia Infrarroja Por Transformada De Fourier

En las Fig. 3.3.4.1 y 3.3.4.2 correspondientes a los sistemas de adsorción TZM y TZMC respectivamente, se observa que la estructura de la montmorillonita

calcinada ha sido regenerada. En cuanto al mecanismo de interacción entre la tartrazina y la montmorillonita se registran bandas tensión superficial y estructural del grupo OH del agua en el soporte calcinado a 3850 cm^{-1} y 3744 cm^{-1} frente a bandas desplazadas ligeramente hacia 3854 cm^{-1} y 3755 cm^{-1} respectivamente en el sistema TZMC. Asimismo se registran bandas de vibración de tensión de los grupos OH estructurales en el soporte natural a 3628 cm^{-1} frente a bandas a 3621 cm^{-1} en el sistema TZM.

Además se registran bandas de tensión del grupo OH a 3467 cm^{-1} del aditivo estudiado frente a bandas desplazadas en 3452 cm^{-1} en el sistema TZMC. Se registran bandas de vibración de tensión y de deformación de los grupos OH del agua de hidratación de la montmorillonita natural a 3437 cm^{-1} y 1634 cm^{-1} y en la montmorillonita calcinada en la correspondiente a la deformación O-H a 1638 cm^{-1} frente a bandas a 3442 cm^{-1} y 1637 cm^{-1} en el sistema TZM y bandas a 1638 cm^{-1} en el sistema TZMC.

Asimismo se registran bandas de tensión del grupo metilo del aditivo a 2918 cm^{-1} frente a un gran desplazamiento de ésta en el sistema TZMC hacia 2975 cm^{-1} . También se registran bandas de vibración de deformación del grupo O-H a 1643 cm^{-1} en el aditivo frente a bandas desplazadas hacia 1654 cm^{-1} del sistema TZMC.

Se observan bandas de vibración de la red estructural del silicato en el soporte calcinado a 1058 cm^{-1} y en el soporte natural a 1050 cm^{-1} frente a bandas en el sistema TZMC a 1047 cm^{-1} y en el sistema TZM con una banda desplazada a 1028 cm^{-1} .

En la Tabla 3.3.4.1 se resumen las bandas de vibraciones registradas entre el aditivo y la arcilla estudiados en este apartado.

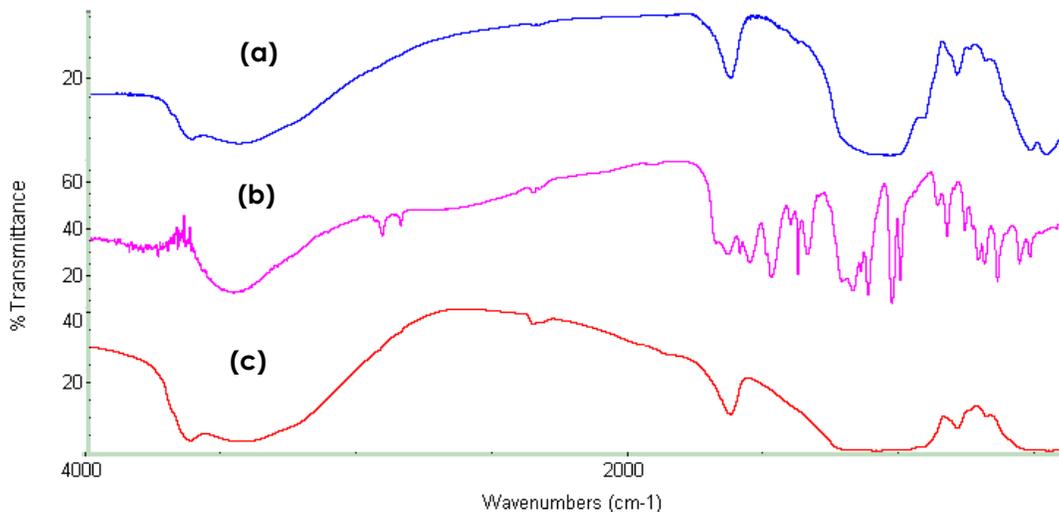


Fig. 3.3.4.1 Espectros de FT-IR: **(a)** Sistema tartrazina -montmorillonita natural (TZM); **(b)** tartrazina ; **(c)** montmorillonita natural.

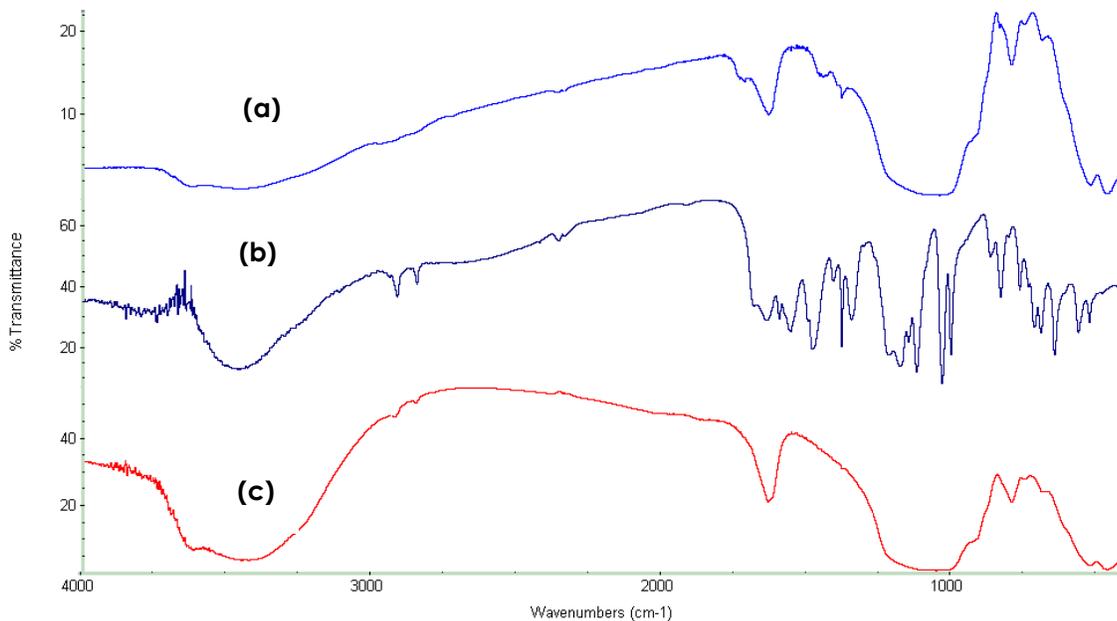


Fig. 3.3.4.2 Espectros de FT-IR: **(a)** Sistema tartrazina- montmorillonita calcinada (TZMC); **(b)** tartrazina; **(c)** montmorillonita calcinada.

SISTEMA	cm ⁻¹		TZM	TZMC
MC	3850	BANDAS DE TENSIÓN SUPERFICIAL Y ESTRUCTURAL DEL GRUPO OH DEL AGUA	-	3854
	3744			3755
M	3628	BANDAS DE VIBRACIÓN DE TENSIÓN DE LOS GRUPOS OH ESTRUCTURALES	3621	
TZ	3467	BANDAS DE TENSIÓN DEL GRUPO OH	-	3452
M	3437	BANDAS DE VIBRACIÓN DE TENSIÓN DE LOS GRUPOS OH DEL AGUA DE HIDRATACIÓN	3442	-
TZ	2918	BANDA DE TENSIÓN DE GRUPO METILO	-	2975
TZ	1643	BANDAS DE VIBRACIÓN DE DEFORMACIÓN DEL GRUPO OH	-	1654
MC	1638	BANDAS DE DEFORMACIÓN DE LOS GRUPOS OH DEL AGUA DE HIDRATACIÓN	-	1637
M	1634		1637	-
MC	1058	BANDAS DE VIBRACIÓN DE LA RED ESTRUCTURAL DEL SILICATO, GRUPO R ³⁺ -OH	-	1047
M	1050		1028	-
M	798	BANDAS DE VIBRACIÓN DE LA RED ESTRUCTURAL DEL SILICATO, GRUPO R ³⁺ -O- R ³⁺	797	-
M	526	BANDAS DE VIBRACIÓN DE Si-O-R ³⁺	526	-
M	470	BANDAS DE VIBRACIÓN DE LA RED ESTRUCTURAL DEL SILICATO, GRUPO Si-O- Si	465	-
MC	468		-	466

*Todas las señales deben referirse para R³⁺=Al, Mg,Si.

Tabla 3.3.4.1 Bandas de interacción en FT-IR de los sistemas TZM-TZMC

En las figuras 3.3.4.3 y 3.3.4.4 corresponden a los espectros FT-IR de los sistemas TZMUS y TZMCUS respectivamente, los cambios observados son similares a los registrados para los sistemas de adsorción sin tratar con ultrasonidos.

En cuanto a las bandas que indican la formación de un enlace de hidrógeno y el cambio de orientación de la molécula del colorante. Los cambios que podemos observar son las referentes a las señales de vibración de tensión de los grupos OH del agua de hidratación en la montmorillonita calcinada a 3452 cm^{-1} frente a bandas desplazadas a 3435 cm^{-1} en el sistema TZMCUS.

Además se registran bandas de tensión del grupo metilo del aditivo a 2850 cm^{-1} frente a bandas desplazadas en el sistema TZMCUS a 2782 cm^{-1} ; así como bandas de vibración de tensión C=O de arilésteres de la tartrazina a 1730 cm^{-1} y 1717 cm^{-1} frente a bandas desplazadas a 1790 cm^{-1} y 1756 cm^{-1} del sistema TZMUS.

También se registran bandas de vibración de la red estructural del silicato grupo R^{3+} -OH de la montmorillonita calcinada a 1058 cm^{-1} frente a bandas desplazadas a 1035 cm^{-1} del sistema TZMCUS. En la Tabla 3.3.4.2 1 se resumen los mecanismos de interacción y las bandas de vibraciones registradas entre el aditivo y la arcilla estudiados en este apartado.

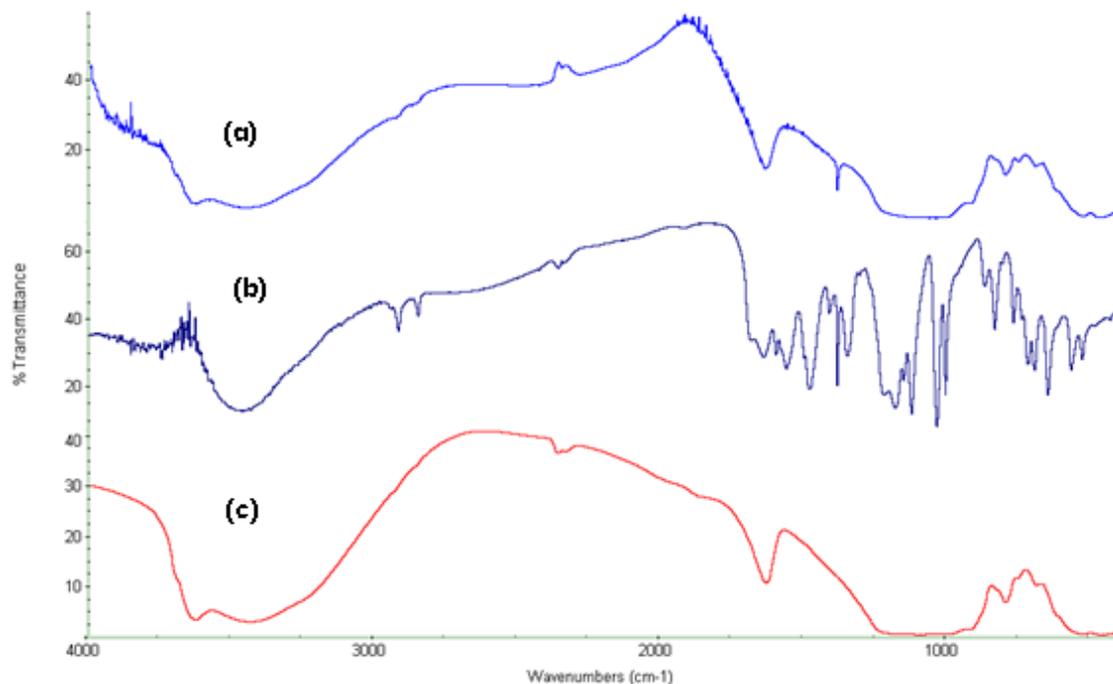


Fig. 3.3.4.3 Espectro de FT-IR: **(a)** Sistema tartrazina –montmorillonita natural sometida a ultrasonidos (TZM US); **(b)** Tartrazina; **(c)** Montmorillonita natural.

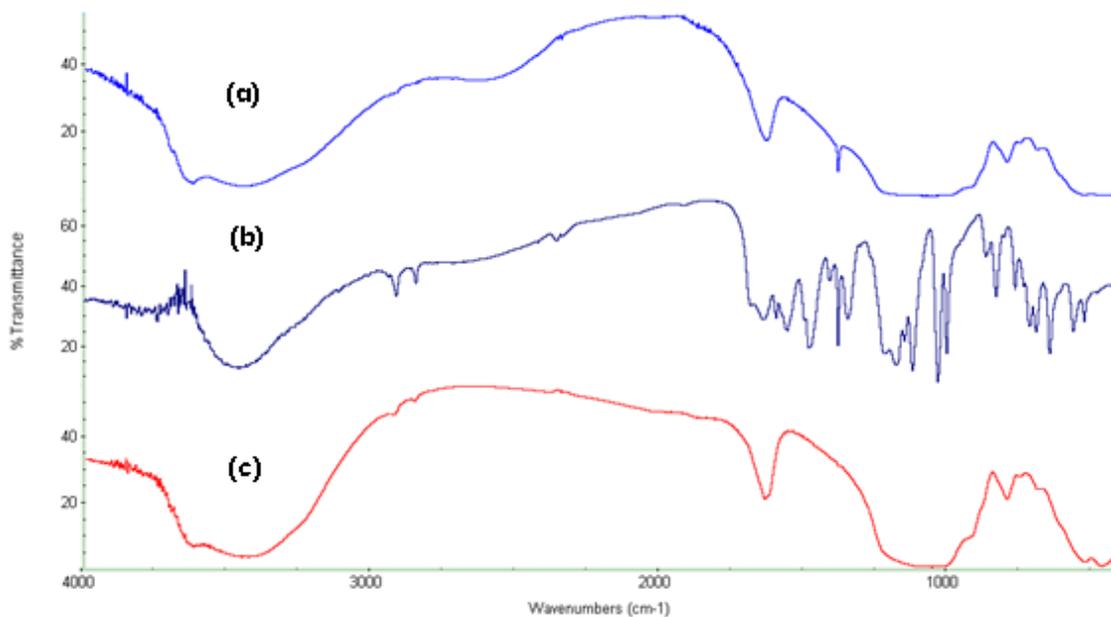


Fig. 3.3.4.4 Espectro de FT-IR: **(a)** Sistema tartrazina –montmorillonita calcinada sometida a ultrasonidos (TZMCUS); **(b)** Tartrazina; **(c)** Montmorillonita Calcinada.

SISTEMA	cm ⁻¹		TZMUS	TZSMCUS
MC	3850	BANDAS DE TENSIÓN SUPERFICIAL Y ESTRUCTURAL DEL GRUPO OH DEL AGUA	-	3858
MC	3452	BANDAS DE VIBRACIÓN DE TENSIÓN DE LOS GRUPOS OH DEL AGUA DE HIDRATACIÓN	-	3435
M	3437	BANDAS DE VIBRACIÓN DE TENSIÓN DE LOS GRUPOS OH DEL AGUA DE HIDRATACIÓN	3434	-
TZ	2918		2923	2914
TZ	2850	BANDA DE TENSIÓN DE GRUPO METILO	2856	2872
TZ	1730 1717	VIBRACIÓN DE TENSION C=O DE ARILÉSTERES	1790 1756	-
MC	1638	BANDAS DE DEFORMACIÓN DE LOS GRUPOS OH DEL AGUA DE HIDRATACIÓN	-	1636
M	1634	BANDAS DE DEFORMACIÓN DE LOS GRUPOS OH DEL AGUA DE HIDRATACIÓN	1630	-
MC	1058	BANDAS DE VIBRACIÓN DE LA RED ESTRUCTURAL DEL SILICATO, GRUPO R ³⁺ -OH	-	1035
M	1050	BANDAS DE VIBRACIÓN DE LA RED ESTRUCTURAL DEL SILICATO, GRUPO R ³⁺ -OH	1043	-
MC	799	BANDAS DE VIBRACIÓN DE LA RED ESTRUCTURAL DEL SILICATO, GRUPO R ³⁺ -O- R ³⁺	-	798
M	798	BANDAS DE VIBRACIÓN DE LA RED ESTRUCTURAL DEL SILICATO, GRUPO R ³⁺ -O- R ³⁺	797	-

*Todas las señales deben referirse para R³⁺=Al, Mg,Si.

Tabla 3.3.4.2 Bandas de interacción en FT-IR de los sistemas TZMUS-TZMCUS

3.3.5 Desorción

La desorción para la montmorillonita calcinada es la misma que para la montmorillonita natural, ya que se recupera su forma natural. De acuerdo a los resultados de adsorción obtenidos con montmorillonita, la recuperación del

colorante de los sistemas es del 100% y en los sistemas que se trataron mediante ultrasonidos fue del 22%.

MONTMORILLONITA	DESORCIÓN (%)
N	100
US	22

3.4 SISTEMAS TARTRAZINA –SEPIOLITA NATURAL, TRATADA QUÍMICAMENTE Y SISTEMAS SOMETIDOS A ULTRASONIDOS

3.4.1 Isotermas de Adsorción

A continuación trataremos la isoterma de adsorción de las diferentes concentraciones de tartrazina ((TZ) con sepiolita natural (S) y posteriormente la isoterma de adsorción con la sepiolita tratada químicamente con HCl al 30%. Por último se estudiarán las isotermas de adsorción de tartrazina con sepiolita natural y tratada químicamente sometida a ultrasonidos durante 15 minutos.

Se puede observar que las isotermas de adsorción obtenidas corresponden Al tipo L de la clasificación de Giles y Col. Este tipo de curva L, indica que a medida que los centros de adsorción son ocupados, las moléculas de adsorbato encuentran con mayor dificultad un lugar vacante.

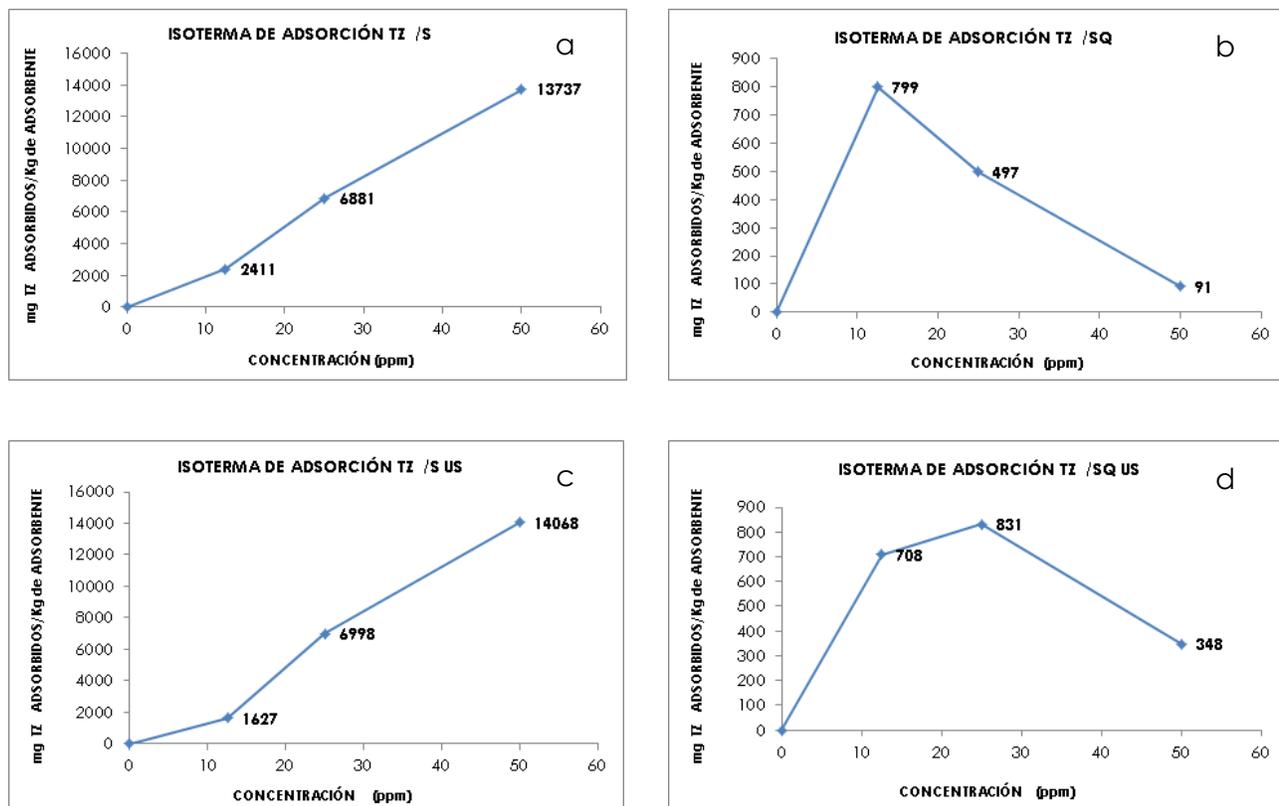


Fig. 3.4.1.1 Isoterma de Adsorción: (a) Sistema tartrazina -sepiolita natural (TZS); (b) Sistema tartrazina-sepiolita tratamiento químico (TZSQ); (c) Sistema tartrazina-sepiolita natural sometido a ultrasonidos (TZS US); (d) Sistema tartrazina- sepiolita tratamiento químico sometido a ultrasonidos (TZSQ US).

La isoterma de adsorción TZS muestra la saturación de adsorción ajustándose, según los valores de las constantes calculadas a un ajuste a Freundlinch debido probablemente a que los canales de la sepiolita pueden alojar a determinados grupos funcionales de la tartrazina para que se formen enlaces de hidrógeno. Sin embargo, la isoterma de adsorción TZSQ muestra un ajuste intermedio entre Freundlinch y Langmuir.

En el caso de las isotermas de adsorción obtenidas mediante ultrasonidos, mientras que la TZSUS sigue mostrando un ajuste a Langmuir, para las muestras con sepiolita sometida a tratamiento químico y ultrasonidos se observa un mayor ajuste a Freundlinch.

TARTRAZINA							
SISTEMA	FREUNDLINCH				LANGMUIR		
	Ln Kf	Kf	nf	r ²	K1	K2	r ²
TZS	1.96	7.09	1.83	0.29	2.68	0.047	0.08
TZSQ	8.66	57x10 ²	2.69	0.96	2.53	0.01	0.99
TZSUS	4.11	60.95	1.34	0.11	3.76	0.04	0.35
TZSQUS	0.65	1.91	0.28	0.50	2.54	0.04	0.13

Tabla 3.4.1.1 Constantes Freundlinch y Langmuir para las diferentes isothermas de adsorción de los sistemas de tartrazina –Sepiolita

CANTIDADES MÁXIMAS ADSORBIDAS			
S	SQ	SUS	SQUS
mg TZ /Kg de adsorbente			
2411.00	7.99	1627	708
6881.00	497.00	6928	831
13737.00	91.00	14068	348

Tabla 3.4.1.2 Cantidades máximas adsorbidas de tartrazina-sepiolita.

3.4.2 Difracción de Rayos X

En las Fig. 3.4.2.1 se han representado los diagramas de difracción de Rayos X de los diferentes sistemas de adsorción con la mayor concentración de tartrazina utilizada (50 ppm).

Los diagramas de difracción de Rayos X de las muestras TZSUS y TZSQUS se pueden observar en las figuras 3.4.2.1 (c) y (d), que muestran una ligera pérdida de cristalinidad debido a la exposición al tratamiento ultrasonidos, pero también una gran similitud con los difractogramas de las muestras que no fueron sometidas a ultrasonidos. Debido a la naturaleza fibrosa de la sepiolita no se observan desplazamientos en los picos en los DRX.

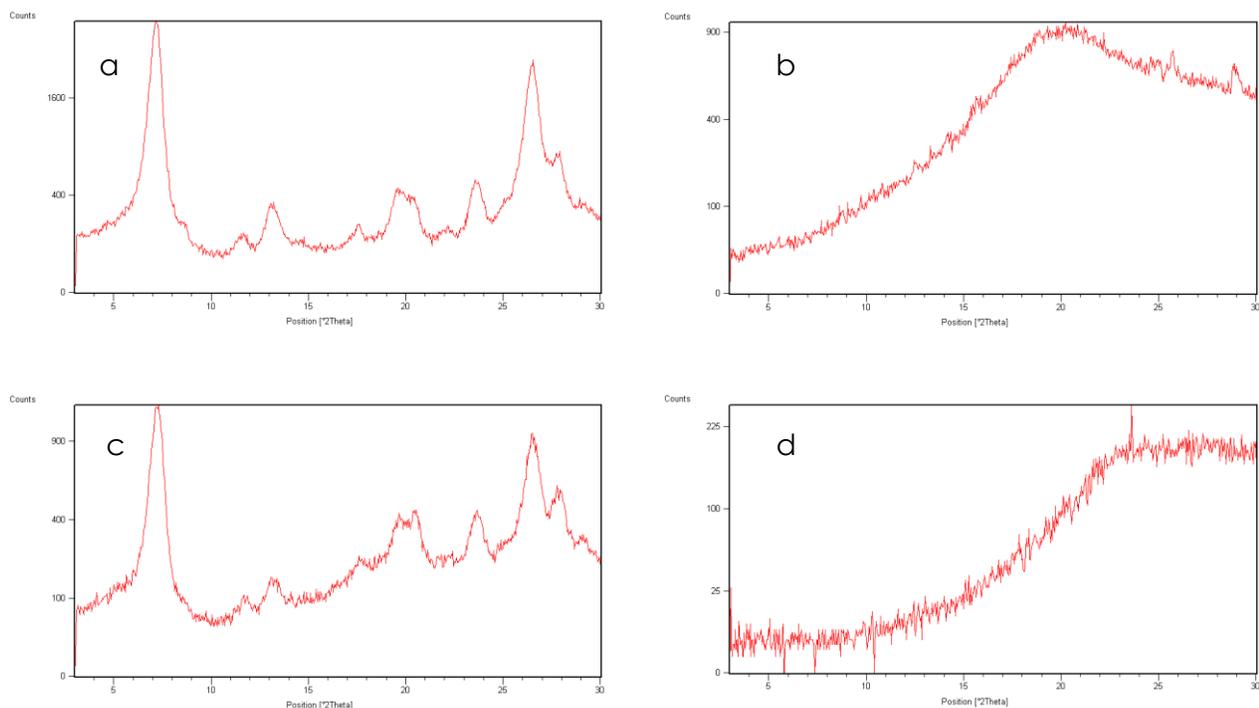


Fig. 3.4.2.1 Difractograma de Difracción de Rayos X: (a) Sistema tartrazina-sepiolita natural (TZS); (b) Sistema tartrazina- sepiolita tratada químicamente (TZSQ); (c) Sistema tartrazina-sepiolita natural sometido a ultrasonidos (TZSUS); (d) Sistema tartrazina- sepiolita tratada químicamente sometido a ultrasonidos (TZSQUS)

3.4.3 Estudio Térmico: Análisis Térmico Diferencial, Análisis Termogravimétrico y Derivada Termogravimétrica

En la Fig. 3.4.3.1 (a), se representa los ATD del sistema TZS, donde puede observarse un pico endotérmico a 71°C desde 45°C hasta 115°C y un pico exotérmico a 280°C desde 220°C hasta 311°C. En la figura 3.4.3.1 (b), se representan los ATD del sistema TZSQ donde pueden observarse un pico endotérmico con un mínimo a 383°C desde 339°C hasta 433°C; también se observan dos picos exotérmicos, el primero con un máximo a 261°C desde 241°C hasta 300°C y el último con un máximo a 410°C.

Las curvas TG de los sistemas TZS y TZSQ se exponen en la Tabla 3.4.3.1.

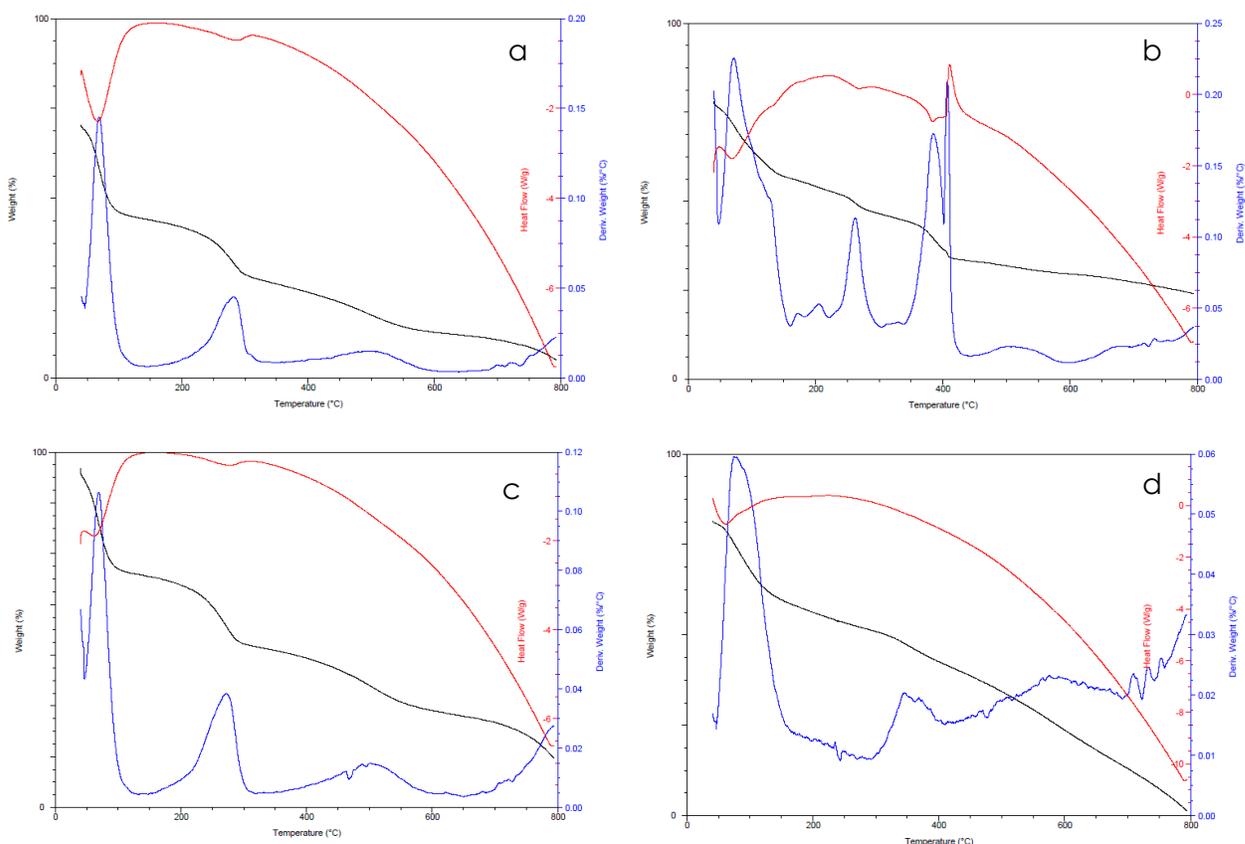


Fig. 3.4.3.1 Diagrama de ATD-TG-DTG: (a) Sistema tartrazina – sepiolita natural (TZS); (b) Sistema tartrazina –sepiolita tratada químicamente (TZSQ); (c) Sistema tartrazina –sepiolita natural sometida a ultrasonidos (TZSUS); (d) Sistema tartrazina–sepiolita tratada químicamente sometida a ultrasonidos (TZSQUS)

En la Fig. 3.4.3.1 (c), se exponen los ATD del sistema TZSUS donde se puede observar dos picos endotérmicos, el primero con un mínimo a 47°C y el segundo pico endotérmico con un mínimo a 468°C. También se detectan, dos picos exotérmicos, el primero con un máximo a 273°C desde 213°C hasta 322°C y el segundo con un máximo a 500°C desde 44°C hasta 607°C. Para el sistema TZSQUS expuesto en la Fig. 3.4.3.1 (d), puede observarse un pico endotérmico con un mínimo a 77°C desde 46°C hasta 168°C y tres picos exotérmicos, donde el primero tiene un máximo a 344°C desde 293°C hasta 410°C, el segundo con un máximo a 572°C desde 550°C hasta 639°C y el tercero con un máximo a 708°C desde 692°C hasta 724°C.

En las mismas figuras se pueden observar las curvas TG de los sistemas TZSUS donde puede observarse: una primera pérdida de peso del 11% desde 0°C hasta 175°C; otra pérdida de peso del 14% desde 390°C hasta 318°C; la siguiente caída de peso del 15% desde 390°C hasta 403°C y la última del 20% desde 500°C hasta 800°C.

Para el sistema TZSQUS pueden observarse dos pérdidas de peso: la primera de un 14% desde 0°C hasta 192°C y la segunda de 86 % desde 253°C hasta 800°C.

Los picos exotérmicos que aparecen en los sistemas de adsorción obtenidos son debidos a la combustión de los diferentes fragmentos de tartrazina más o menos fuertemente enlazados, bien si aparecen a temperaturas más bajas que en el estudio térmico de la tartrazina pura o, si lo hacen a temperaturas más altas, esto nos muestra la formación de un enlace entre el adsorbato y el adsorbente.

SISTEMA	ATD		TG	
TZS	MIN 71°C	MAX 280°C	0-82°C	27%
			120-325°C	28%
			350-753°C	45%
TZSQ	MIN 110°C	MAX 261°C	0-134°C	44%
	MIN 383°C	MAX 410°C	220-292°C	38%
			400-711°C	18%
TZSUS	MIN 47°C	MAX 273°C	0-175°C	21%
	MIN 468°C	MAX 500°C	295-318°C	24%
			390-403°C	25%
		500-800°C	30%	
TZSQUS	MIN 77°C	MAX 344°C	0-192°C	14%
		MAX 572°C	253-800°C	86%
		MAX 708°C		
S	MIN 120°C		0-128°C	30%
	MIN 325°C		140-236°C	35%
	MIN 715°C		236-800°C	35%
SQ	MIN 152°C		0-200°C	30%
	MIN 800°C		410-750°C	70%
TZ	MIN 58°C	MAX 323°C	0-128°C	14%
	MIN 84°C	MAX 350°C	213-383°C	27%
	MIN 196°C	MAX 451°C	412-800°C	35%
		MAX 522°C		

Tabla 3.4.3.1 Resultados del estudio ATD-TG-DTG de los sistemas tartrazina - sepiolita natural, tratada químicamente y sistemas a sometidos a ultrasonidos.

3.4.4 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier.

En las Fig. 3.4.4.1 y 3.4.4.2 de los sistemas de adsorción TZS y TZSQ se observa en cuanto al mecanismo de interacción entre la tartrazina y la sepiolita que se registra la formación de un enlace de hidrógeno por el desplazamiento de la banda de vibración de tensión del grupo O-H de la tartrazina desde 3532 cm^{-1} del sistema TZSQ. Asimismo se registran bandas de tensión del grupo uOH de las moléculas de agua Tipo II a 3400 cm^{-1} en el soporte natural frente a una banda desplazada a 3434 cm^{-1} del sistema TZS.

Además se registran bandas de tensión del grupo metilo en el aditivo a 2918 cm^{-1} frente a bandas desplazadas a 2930 cm^{-1} para ambos sistemas. Se

detectan bandas de deformación νOH de las moléculas del agua Tipo II de la sepiolita natural en 1655 cm^{-1} frente a bandas ligeramente desplazadas en 1663 cm^{-1} en el sistema TZS.

En la sepiolita química las señales de deformación δOH de las moléculas de agua a 1646 cm^{-1} sufren un desplazamiento a 1638 cm^{-1} en el sistema TZSQ.

En la tartrazina se registran bandas de vibración de deformación del grupo O-H a 1643 cm^{-1} frente a desplazamientos a 1663 cm^{-1} en el sistema TZS y a 1638 cm^{-1} en el sistema TZSQ, debido probablemente a la formación de puentes de hidrógeno entre cada soporte y el aditivo.

Se registran bandas de deformación del $-\text{O}-\text{H}$ fenólico de la tartrazina a 1182 cm^{-1} frente a bandas ligeramente desplazadas en 1174 cm^{-1} en el sistema TZSQ.

En la Tabla 3.4.4.1 se resumen los mecanismos de interacción y las bandas de vibraciones registradas entre el aditivo y la arcilla estudiados en este apartado.

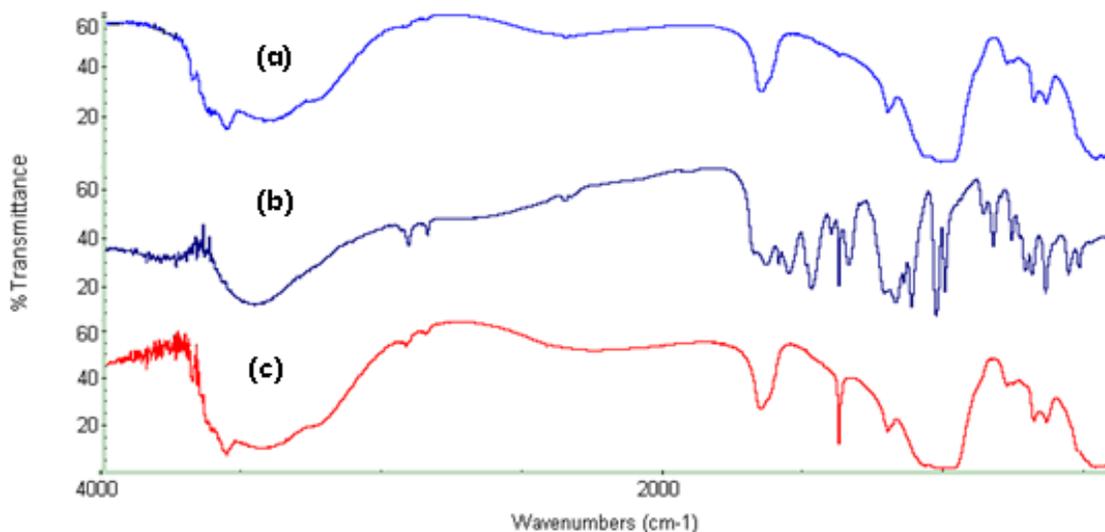


Fig. 3.4.4.1 Espectros de FT-IR: **(a)** Sistema tartrazina – sepiolita natural (TZS); **(b)** tartrazina; **(c)** sepiolita natural

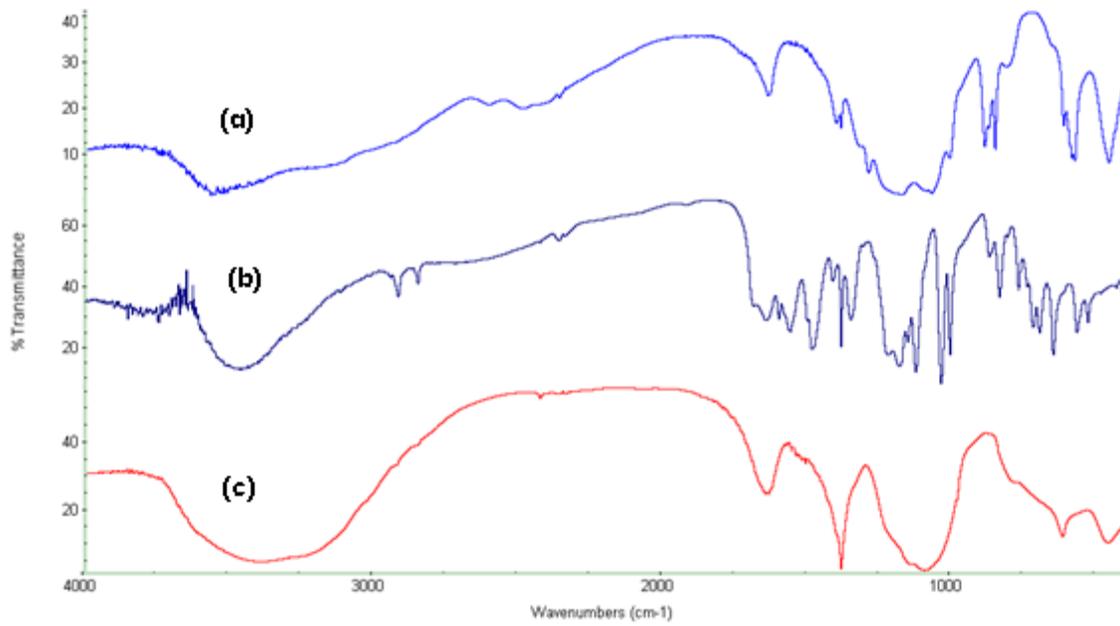


Fig. 3.4.4.2 Espectros de FT-IR: **(a)** Tartrazina-sepiolita tratada químicamente (TZSQ); **(b)** tartrazina; **(c)** sepiolita tratada químicamente

SISTEMA	cm ⁻¹		TZS	TZSQ
S	3685	BANDA DE TENSIÓN ν OH DE MOLÉCULAS DE AGUA TIPO III DEL GRUPO OH QUE COORDINAN IONES Mg ²⁺	3680	-
S	3569	BANDAS DE VIBRACIÓN DE TENSIÓN DE ν OH DE LAS MOLÉCULAS DE AGUA TIPO I	3569	-
TZ	3467	BANDA DE VIBRACIÓN DE TENSIÓN DEL GRUPO O-H	-	3532
S	3400	BANDA DE TENSIÓN ANCHA ν OH DE MOLÉCULAS DE AGUA TIPO II	3434	-
TZ	2918	BANDA DE TENSIÓN DE GRUPO METILO	2930	2930
S	1655	BANDA DE DEFORMACIÓN ν OH DE MOLÉCULAS DE AGUA TIPO II	1663	-
SQ	1646	BANDAS DE DEFORMACIÓN δ OH DE LAS MOLÉCULAS DE AGUA	-	1638
TZ	1643	BANDAS DE VIBRACIÓN DE DEFORMACIÓN DEL GRUPO O-H	1663	1638
TZ	1182	BANDA DE DEFORMACIÓN DEL -OH FENÓLICO	-	1174
S	1020	BANDAS DE VIBRACIÓN DE TENSIÓN DEL GRUPO Si-O-Si	1019	-
S	617	BANDAS DE TENSIÓN DEL GRUPO Si-O-Si	-	613

Tabla 3.4.4.1 Bandas de interacción en FT-IR de los sistemas TZS-TZSQ

En las Fig. 3.4.4.3 y 3.4.4.4 correspondientes a los espectros FT-IR de los sistemas de adsorción TZSUS y TZSQUS se observa en cuanto al mecanismo de interacción entre la tartrazina y la sepiolita que se registran bandas de tensión

ν OH en las moléculas de agua tipo II que coordinan iones Mg^{2+} a 3685 cm^{-1} de la sepiolita natural frente a bandas desplazadas a 3669 cm^{-1} del sistema TZSUS. Asimismo se detectan señales de tensión de ν OH de los grupos hidroxilos y de las moléculas de agua de la red a 3679 cm^{-1} en la sepiolita tratada químicamente frente a bandas desplazadas a 3633 cm^{-1} del sistema TZSUS.

También se registran bandas de tensión del grupo metilo del aditivo a 2918 cm^{-1} frente a bandas desplazadas en 2911 cm^{-1} y 2928 cm^{-1} de los sistemas TZSUS y TZSQUS respectivamente. Las bandas de deformación del grupo ν OH de las moléculas del agua Tipo II de la sepiolita natural que se observan a 1655 cm^{-1} se desplazan hasta 1666 cm^{-1} en el sistema TZSUS. Las señales de deformación δ OH de las moléculas de agua de la sepiolita química a 1646 cm^{-1} se desplazan a 1638 cm^{-1} en el sistema TZSQUS. La vibración de deformación del grupo $-O-H$ de la tartrazina a 1643 cm^{-1} se desplaza a 1666 cm^{-1} en el sistema TZSUS y a 1638 cm^{-1} en el sistema TZSQUS, debido probablemente a la formación de puentes de hidrógeno entre cada soporte y el aditivo. Las señales de deformación del grupo C-O del fenol a 1350 cm^{-1} que aparecen cambian hasta 1384 cm^{-1} en ambos sistemas.

En la Tabla 3.4.4.2 se resumen los mecanismos de interacción y las bandas de vibraciones registradas entre el aditivo y la arcilla estudiados en este apartado.

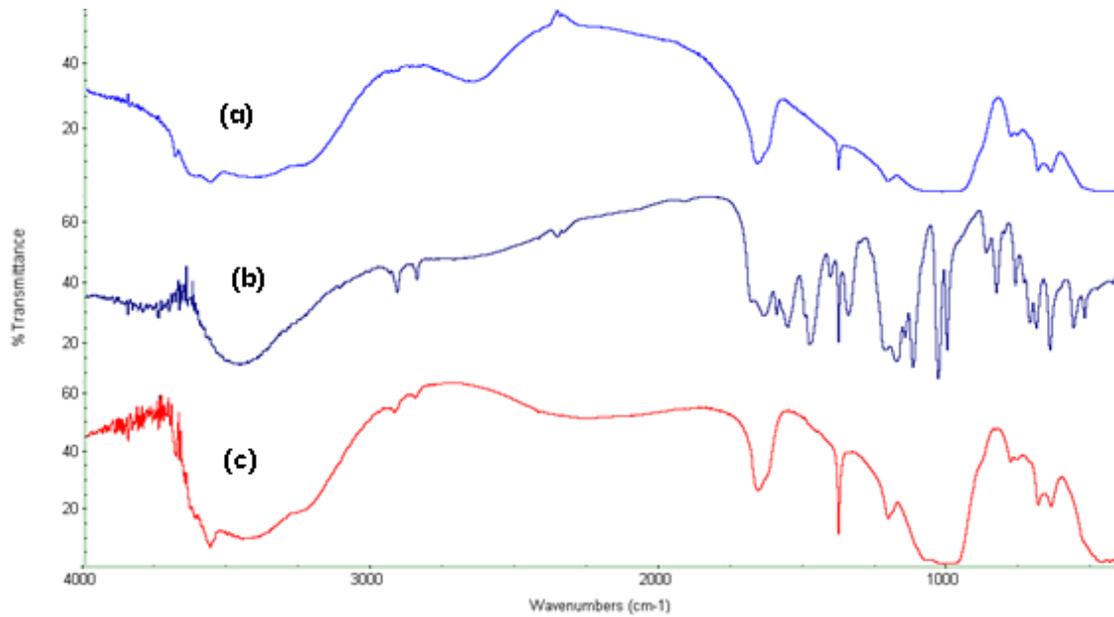


Figura 3.4.4.3 Espectros de FT-IR: **(a)** Sistema tartrazina – sepiolita natural sometida a ultrasonidos (TZSUS); **(b)** tartrazina; **(c)** sepiolita natural

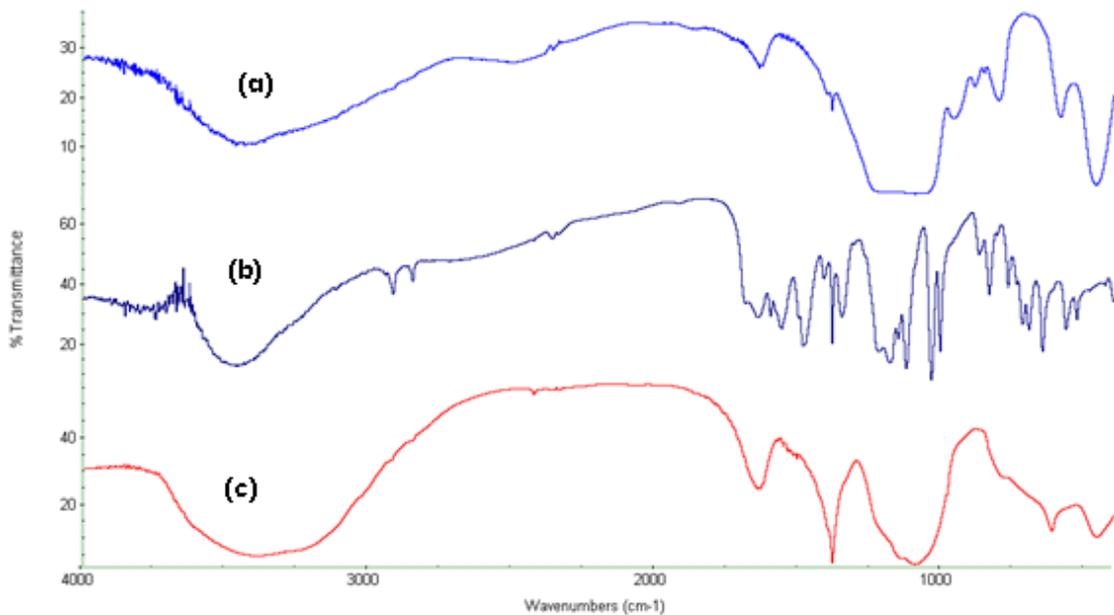


Figura 3.4.4.4 Espectros de FT-IR: **(a)** Sistema tartrazina –sepiolita tratada químicamente, sometido a ultrasonidos (TZSQ US); **(b)** tartrazina; **(c)** sepiolita tratada químicamente

SISTEMA	cm ⁻¹		TZSUS	TZSQUS
S	3685	BANDA DE TENSIÓN ν OH DE MOLÉCULAS DE AGUA TIPO III DEL GRUPO OH QUE COORDINAN IONES Mg ²⁺	3669	-
SQ	3679	BANDAS DE TENSIÓN DE ν OH DE LOS GRUPOS HIDROXILOS Y DE LAS MOLÉCULAS DE AGUA DE LA RED	-	3633
S	3569	BANDAS DE VIBRACIÓN DE TENSIÓN DE ν OH DE LAS MOLÉCULAS DE AGUA TIPO I	3569	-
TZ	3467	BANDA DE VIBRACIÓN DE TENSIÓN DEL GRUPO O-H	-	3467
TZ	2918	BANDA DE TENSIÓN DE GRUPO METILO	2911	2928
S	1655	BANDA DE DEFORMACIÓN DEL GRUPO ν OH DE MOLÉCULAS DE AGUA TIPO II	1666	-
SQ	1646	BANDAS DE DEFORMACIÓN DE δ OH DE LAS MOLÉCULAS DE AGUA	-	1638
TZ	1643	BANDAS DE VIBRACIÓN DE DEFORMACIÓN DEL GRUPO O-H	1666	1638
TZ	1350	BANDA DE DEFORMACIÓN DEL GRUPO C-O DEL FENOL	1384	1384
SQ	1094	BANDAS DE VIBRACIÓN DE TENSIÓN DEL GRUPO Si-O-Si	-	1092
S	1020	BANDAS DE VIBRACIÓN DE TENSIÓN DEL GRUPO Si-O-Si	1024	-
S	770	BANDAS DE TENSIÓN DEL GRUPO MgOH	785	-

Tabla 3.4.4.2 Bandas de interacción en FT-IR de los sistemas TZSUS-TZSQUS

3.4.5 DESORCIÓN

La desorción para los sistemas obtenidos con la sepiolita tratada químicamente es similar al de la sepiolita natural.

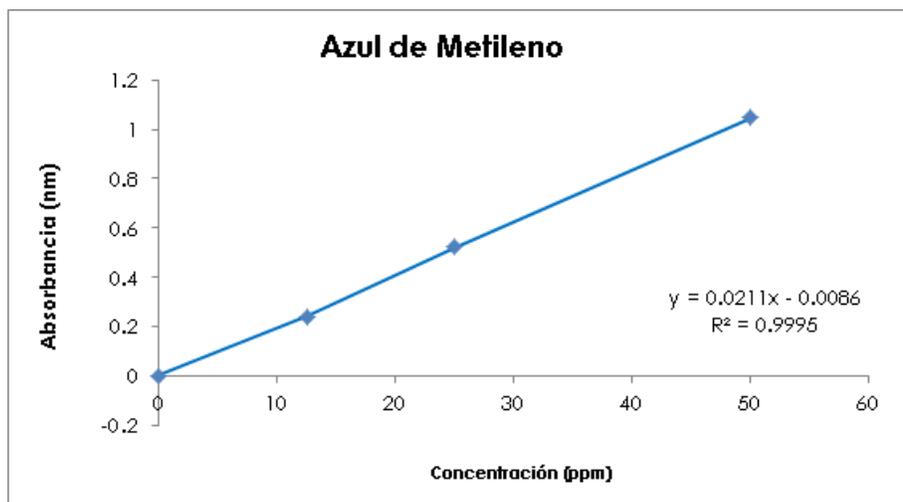
De acuerdo a los resultados de adsorción obtenidos, la recuperación del colorante de los sistemas TZS y TZSQ fue del 70% y en los sistemas que se trataron mediante ultrasonidos fue del 43%.

SEPIOLITA	DESORCIÓN (%)
N	70
US	43

3.5 SISTEMAS AZUL DE METILENO –MONTMORILLONITA NATURAL, CALCINADA Y SISTEMAS SOMETIDOS A ULTRASONIDOS

3.5.1 Isotermas de Adsorción

En la Fig. 3.5.1.1 se observa la Recta de calibrado y su respectiva ecuación, calculada a 247 nm. utilizadas para desarrollar las isotermas de adsorción mostradas más adelante.



3.5.1.1 Recta de calibración del azul de metileno

Se tratará la Isoterma de adsorción de las diferentes concentraciones de Azul de metileno (AM) con montmorillonita natural (M), posteriormente la isoterma de adsorción con la montmorillonita calcinada (MC) a 350°C durante 4 horas. Por último se estudiarán las isotermas sometidas a ultrasonidos durante 15 minutos.

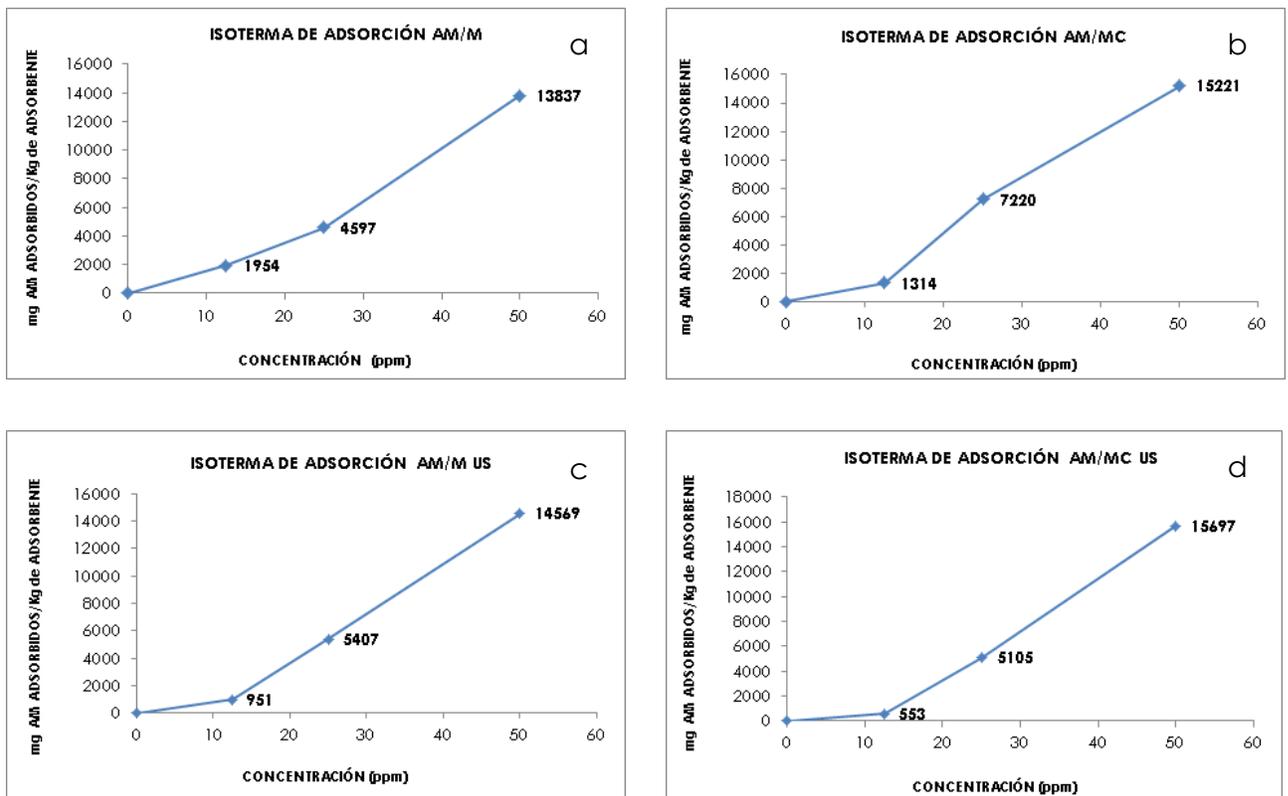


Fig. 3.5.1.2 Isotermas de Adsorción: (a) Sistema azul de metileno-montmorillonita natural (AMM); (b) Sistema azul de metileno-montmorillonita calcinada (AMMC); (c) Sistema azul de metileno-montmorillonita natural, sometido a ultrasonidos (AMM US); (d) Sistema azul de metileno-montmorillonita calcinada mediante ultrasonidos (AMMC US)

Se puede apreciar que todas las isotermas de adsorción obtenidas corresponden al tipo L/S de la clasificación de Giles y Col.

AZUL DE METILENO

SISTEMA	FREUNDLINCH				LANGMUIR		
	Ln Kf	Kf	nf	r ²	K1	K2	r ²
AMM	1.8	6.02	1.52	0.21	2.86	0.04	0.04
AMMC	5.6	267.01	2.42	0.67	1.5	0.17	0.94
AMMUS	13.4	687 x 10 ³	5.72	0.66	5.07	0.03	0.42
AMMCUS	4.9	137.74	1.9	0.63	3.38	0.05	0.39

Tabla 3.5.1.1 Constantes Freundlinch y Langmuir para las diferentes isothermas de adsorción de los sistemas de azul de metileno – montmorillonita

La isoterma de adsorción AMM muestra el aumento de la adsorción ajustándose, según los valores de las constantes calculadas a un modelo Freundlinch. En el caso de la isoterma de adsorción para AMMC, se observa claramente un ajuste a Langmuir, probablemente por someter a tratamiento térmico la montmorillonita que puede activar lugares para que esta se produzca. Para las muestras sometidas a ultrasonidos, se ve claramente también un ajuste a Freundlinch.

CANTIDADES MÁXIMAS ADSORBIDAS			
M	MC	MUS	MCUS
mg AM /Kg de adsorbente			
1954	1314	951	553
4597	7220	5407	5105
13837	15221	14569	15967

Tabla 3.5.1.2 Cantidades máximas adsorbidas en los sistemas de azul de metileno- montmorillonita

3.5.2 Difracción de Rayos X

En las Fig. 3.5.2.1 se han representado los diagramas de difracción de Rayos X de los diferentes sistemas de adsorción con la mayor concentración de azul de metileno utilizada (50 ppm). Del estudio de estas figuras, se puede

observar que se forma un complejo interlaminar del azul de metileno tanto con la montmorillonita natural como calcinada y sometidas a ultrasonidos.

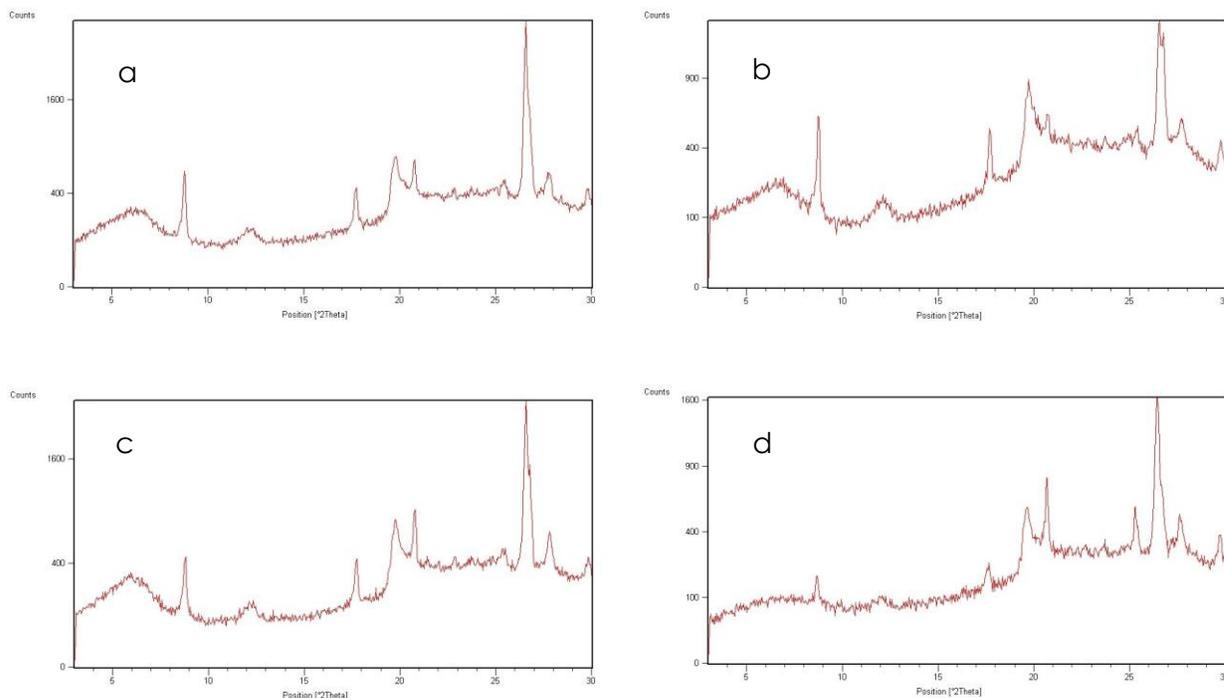


Fig. 3.5.2.1 Difractograma de Difracción de Rayos X: (a) Sistema azul de metileno-montmorillonita natural (AMM); (b) Sistema azul de metileno- montmorillonita calcinada (AMMC); (c) Sistema azul de metileno- montmorillonita natural, sometido a ultrasonidos (AMM US); (d) Sistema azul de metileno- montmorillonita calcinada, sometido a ultrasonidos (AMMCUS)

En el diagrama de difracción de Rayos X de la muestra AMMCUS, Fig. 3.5.2.1 (d) se observa una ligera pérdida de cristalinidad debido a la exposición de ultrasonidos, pero hay una gran similitud en los demás difractogramas.

DIFRACCIÓN DE RAYOS X					
INCREMENTO DEL ESPACIADO BASAL					
	M	AMM	AMMC	AMMUS	AMMCUS
ESPACIADO BASAL (Å)	14.24	18.4	18.4	18.4	18.3
INCREMENTO (Å)	0	4.16	4.16	4.16	4.06

Tabla 3.5.2.1 Espaciado basal e incremento del mismo en los sistemas azul de metileno-montmorillonita natural y calcinada y sistemas sometidos a ultrasonidos

3.5.3 Estudio Térmico: Análisis Térmico Diferencial, Análisis Termogravimétrico y Derivada Termogravimétrica.

En las Fig. 3.5.3.1 (a) y (b), se representan los ATD de las muestras AMM y AMMC. El comportamiento de las dos muestras es similar, registrándose un pico endotérmico con mínimo a 200°C, correspondiente al comienzo de la eliminación del agua de hidratación del soporte y fusión del azul de metileno. Se registran picos exotérmicos con máximos a 469°C y 610°C en el sistema AMM y máximos a 471°C y 620°C en el AMMC que muestran una clara interacción de la arcilla natural y calcinada y el colorante. Los picos exotérmicos muestran claramente que la combustión de los fragmentos del colorante se registra a temperaturas más altas que las observadas en el análisis térmico del azul de metileno puro.

En las mismas figuras se pueden observar las curvas TG para todos los sistemas de adsorción obtenidos. Las pérdidas de peso se ordenan en la Tabla 3.5.3.1.

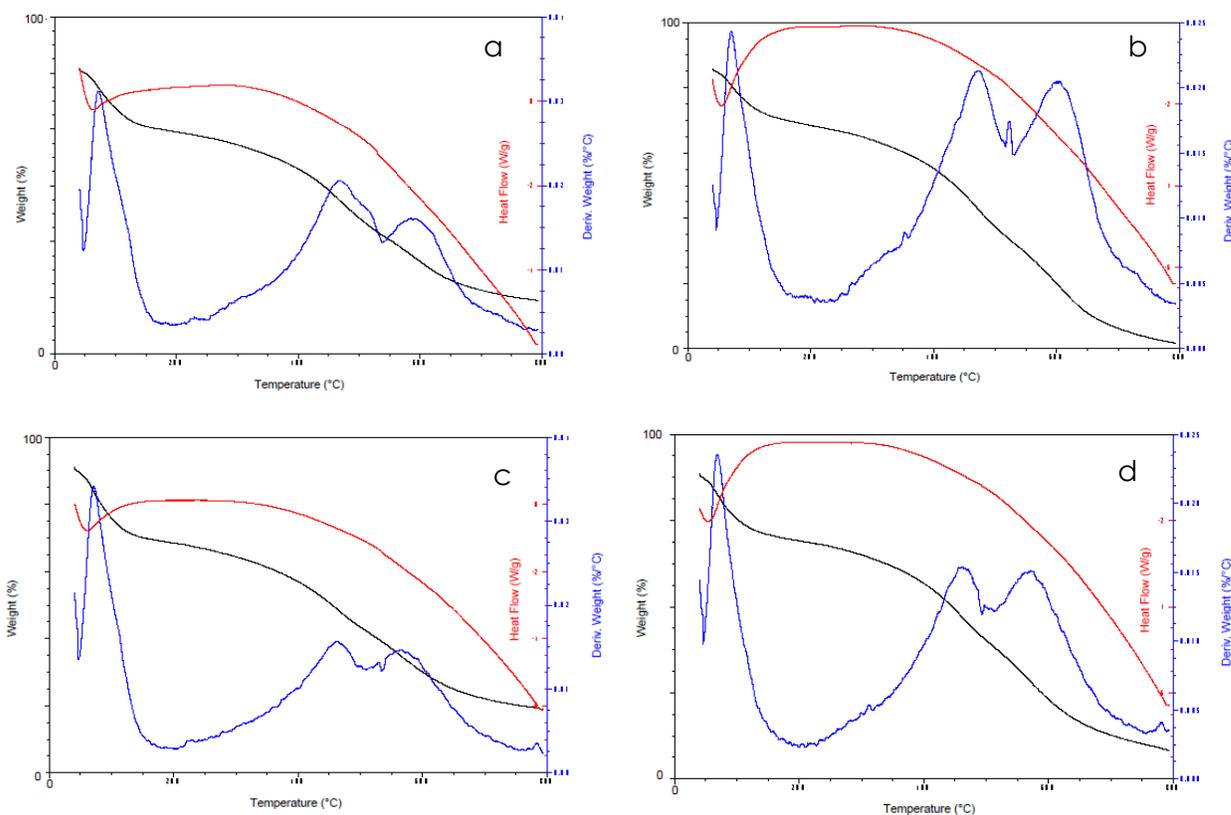


Fig. 3.5.3.1 Diagramas de ATD-TG-DTG: (a) Sistema azul de metileno –montmorillonita natural (AMM); (b) Sistema azul de metileno –montmorillonita calcinada (AMMC); (c) Sistema azul de metileno –montmorillonita natural, sometido a ultrasonidos (AMM US); (d) Sistema azul de metileno –montmorillonita calcinada, sometido a ultrasonidos (AMMCUS)

En las Fig. 3.5.3.1 (c) y (d) se exponen los ATD de las muestras AMMUS Y AMMCUS, el comportamiento de estas dos muestras también es bastante similar a los ATD anteriores, registrándose picos endotérmicos, con mínimos a 200°C y 225°C respectivamente a cada sistema debidos a la eliminación del agua de hidratación del soporte. También se pueden señalar picos exotérmicos con máximos a 475°C y 580°C en el sistema AMMUS y para el sistema AMMCUS, máximos a 498°C y 600°C. Las temperaturas a las cuales los efectos exotérmicos se registran en los sistemas intercambiados con ultrasonidos son más altas que las detectadas en el intercambio llevado a cabo por adsorción desde disoluciones acuosas, acorde a la mayor adsorción detectada en los sistemas obtenidos con ultrasonidos.

Los porcentajes de pérdida de peso se exponen en la tabla 3.5.3.1.

SISTEMA	ATD		TG	
AMM	MIN 200°C	MAX 469°C	40-261°C	20%
		MAX 610°C	300-784°C	80%
AMMC	MIN 210°C	MAX 471°C	40-306°C	20%
		MAX 620°C	343-800°C	80%
AMMUS	MIN 200°C	MAX 475°C	41-206°C	20%
		MAX 580°C	341-800°C	80%
AMMCUS	MIN 225°C	MAX 498°C	41-187°C	20%
		MAX 600°C	317-800°C	80%
M	MIN 134°C		0-550°C	40%
	MIN 485°C		600-800°C	60%
	MIN 800°C			
MC	MIN 150°C	MAX 460°C	0-185°C	20%
	MIN 350°C	MAX 650°C	200-450°C	30%
			475-800°C	50%
AM	MIN 123°C	MAX 194°C	0-183°C	9%
		MAX 450°C	215-350°C	24%
		MAX 650°C	350-800°C	67%

Tabla 3.5.3.1 Resultados del estudio ATD-TG-DTG de los sistemas azul de metileno – montmorillonita natural, calcinada y sistemas a sometidos a ultrasonidos

3.5.4 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier

En las Fig. 3.5.4.1 y 3.5.4.2 de los espectros FT-IR de los sistemas de adsorción AMM y AMMC se observa en cuanto al mecanismo de interacción entre el azul de metileno y la montmorillonita, que se registran bandas de tensión del agua superficial y estructural del grupo O-H de agua a 3850 cm^{-1} y 3744 cm^{-1} en la montmorillonita calcinada frente a bandas a 3855 cm^{-1} y 3622 cm^{-1} en el sistema AMMC. También se pueden observar bandas de vibración de tensión de los grupos OH del agua de hidratación a 3452 cm^{-1} en el soporte calcinado y 3437 cm^{-1} en el soporte natural frente a bandas desplazadas a 3436 cm^{-1} del sistema AMMC y 3440 cm^{-1} del sistema AMM respectivamente.

Las señales de deformación del grupo CH_3 a 1421 cm^{-1} en el azul de metileno se desplazan a 1394 cm^{-1} y 1333 cm^{-1} en el sistema AMM y 1391 cm^{-1} y 1333 cm^{-1} en el sistema AMMC.

En la Tabla 3.5.4.1 se registran las vibraciones principales en los sistemas de adsorción obtenidos, comparándolas con las de los adsorbentes y colorante puros.

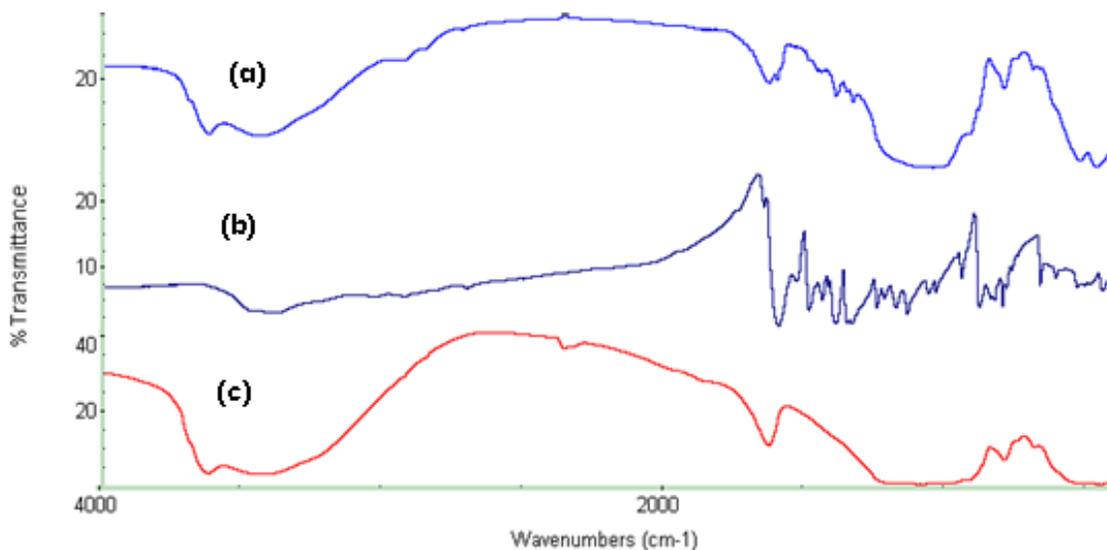


Fig. 3.5.4.1 Diagramas de espectros FT-IR: **(a)** Sistema Azul de metileno- montmorillonita natural; **(b)** Azul de metileno; **(c)** Montmorillonita natural

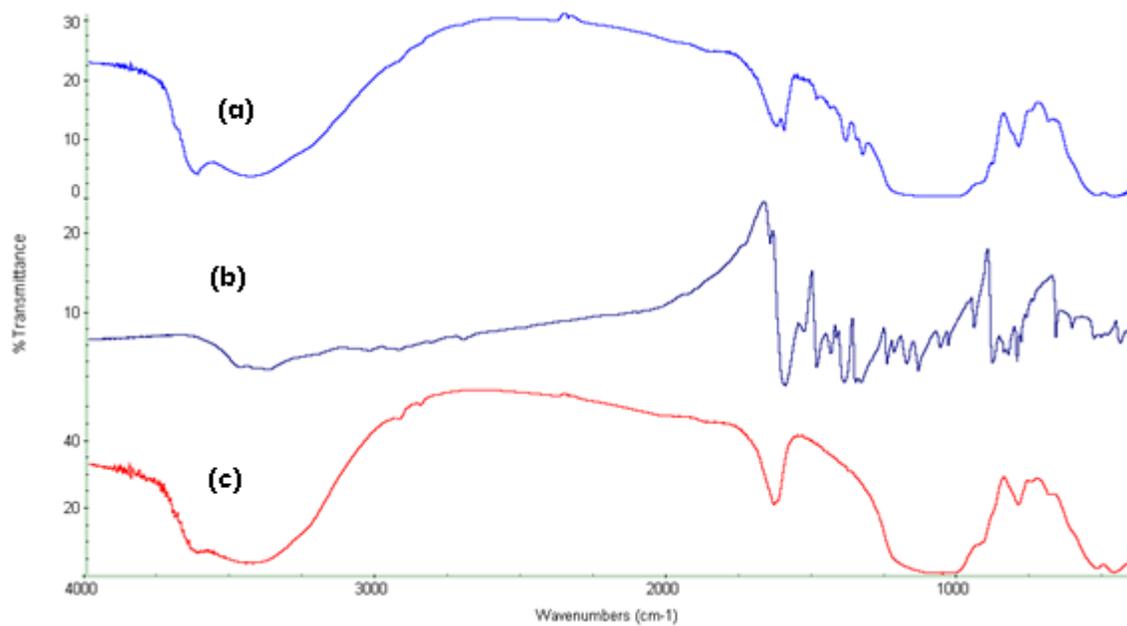


Fig. 3.5.4.2 Diagramas de espectros FT-IR: **(a)** Sistema azul de metileno- montmorillonita calcinada; **(b)** Azul de metileno; **(c)** Montmorillonita calcinada.

SISTEMA	cm ⁻¹		AMM	AMMC
MC	3850	BANDAS DE TENSIÓN DEL AGUA SUPERFICIAL Y ESTRUCTURAL DEL GRUPO O-H	-	3855
	3744		-	3622
M	3621	BANDAS DE VIBRACIÓN DE TENSIÓN DE LOS GRUPOS O-H ESTRUCTURALES	3620	-
MC	3452	BANDAS DE VIBRACIÓN DE TENSIÓN DE LOS GRUPOS O-H DEL AGUA DE HIDRATACIÓN	-	3436
M	3437		3440	-
AM	2954	BANDAS DE TENSIÓN DEL GRUPO CH	2958	
AM	2927		2926	2927
MC	1638	BANDAS DE DEFORMACIÓN DE LOS GRUPOS OH DEL AGUA DE HIDRATACIÓN	-	1630
M	1634		1636	-
AM	1604	BANDAS DE GRUPO C=N*	1603	1603
AM	1421	BANDAS DE DEFORMACIÓN DEL GRUPO C-H ₃	1394	1391
AM	1357	BANDAS DE TENSIÓN DE ARILAMINAS TERCIARIAS C-N	1354	
AM	1341	BANDAS DE DEFORMACIÓN DEL GRUPO C-H ₃	1333	1333
M	1050	BANDAS DE VIBRACIÓN DE LA RED ESTRUCTURAL DEL SILICATO, GRUPO R ³⁺ -OH	1051	-
M	798	BANDAS DE VIBRACIÓN DE LA RED ESTRUCTURAL DEL SILICATO, GRUPO R ³⁺ -O- R ³⁺	797	-
MC	799		-	798

*Todas las señales deben referirse para R³⁺=Al, Mg,Si.

Tabla 3.5.4.1 Bandas de interacción en FT-IR de los sistemas AMM-AMMC

En las Fig. 3.5.4.3 y 3.5.4.4 de los espectros FT-IR de los sistemas de adsorción AMMUS y AMMCUS se observa en cuanto al mecanismo de interacción entre el azul de metileno y la montmorillonita sometidos a ultrasonidos, que se registran bandas de vibración de tensión de los grupos O-H estructurales a 3628 cm^{-1} y 3437 cm^{-1} en la montmorillonita natural frente a bandas desplazadas a 3620 cm^{-1} y 3421 cm^{-1} en el sistema AMMUS.

También se detectan señales de deformación del grupo C-H en 1421 cm^{-1} frente a bandas desplazadas a 1436 cm^{-1} en el sistema AMMUS y bandas en 1421 cm^{-1} en el sistema AMMCUS. En cuanto a las vibraciones de tensión C-N de arilaminas terciarias a 1341 cm^{-1} del aditivo frente a bandas a 1329 cm^{-1} en el sistema AMMCUS.

Las vibraciones características de la red estructural del silicato del grupo $R^{3+} - OH$ que aparecen a 1050 cm^{-1} en el soporte natural y a 1058 cm^{-1} en el soporte calcinado se desplazan a 1031 cm^{-1} en el sistema AMMUS y bandas a 1050 cm^{-1} en el sistema 1050 cm^{-1} .

En la Tabla 3.5.4.2 se registran las vibraciones principales en los sistemas de adsorción obtenidos, comparándolas con las de los adsorbentes y colorante puros.

De la observación y estudio de los espectros FT-IR de los sistemas intercambiados, se llega a la conclusión de que el azul de metileno se adsorbe mediante el intercambio catiónico en el espacio interlaminar de la montmorillonita. Esto conlleva un efecto hidrofugante del agua de hidratación del adsorbente y un reordenamiento del colorante en la interlámina de la montmorillonita. Como en el caso de la tartrazina, la técnica de ultrasonidos activa la interacción entre el azul de metileno y el mineral de la arcilla.

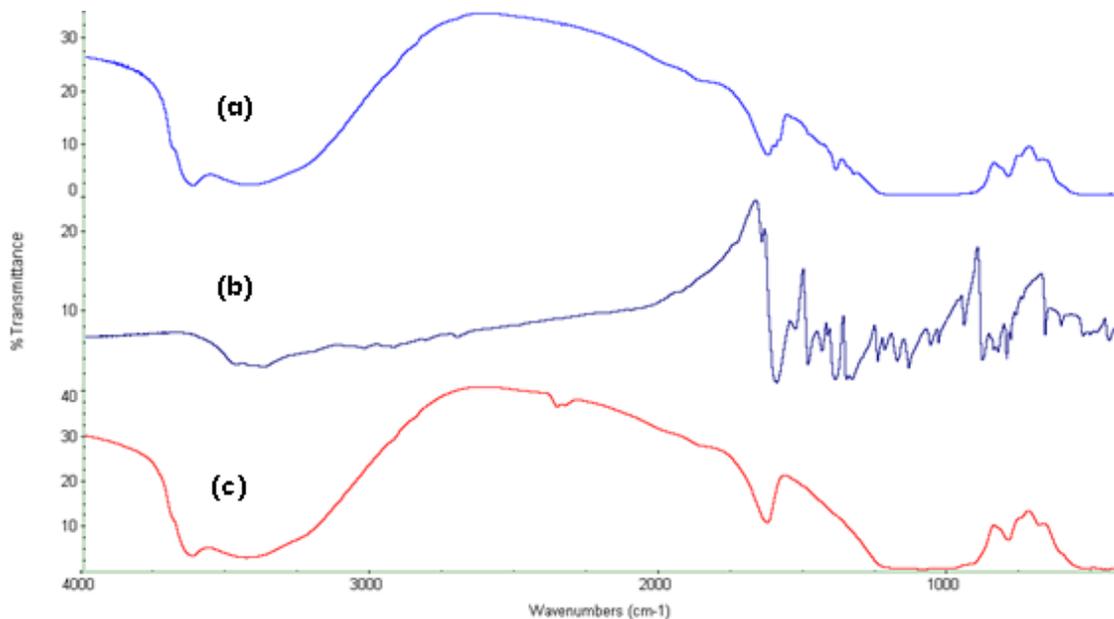


Fig. 3.5.4.3 Diagramas de espectros FT-IR: **(a)** Sistema azul de metileno- montmorillonita natural, sometido a ultrasonidos; **(b)** azul de metileno; **(c)** montmorillonita natural

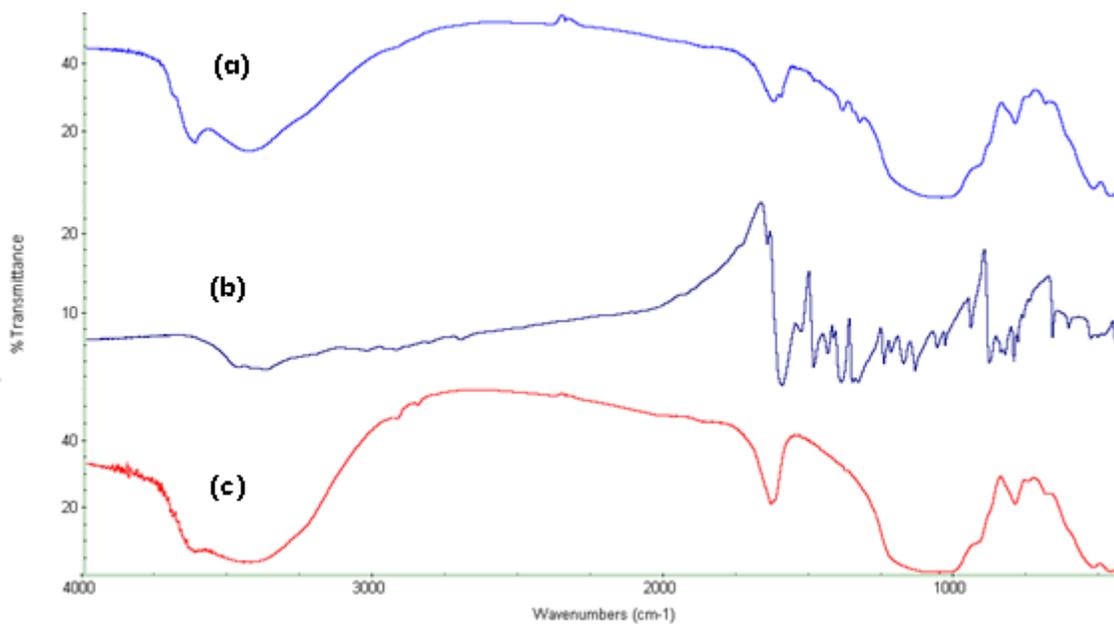


Fig. 3.5.4.4 Diagramas de espectros FT-IR: **(a)** Sistema azul de metileno- montmorillonita calcinada, sometido a ultrasonidos; **(b)** azul de metileno; **(c)** montmorillonita calcinada

SISTEMA	cm ⁻¹		AMMUS	AMMCUS
M	3628	BANDAS DE VIBRACIÓN DE TENSIÓN DE LOS GRUPOS O-H ESTRUCTURALES	3620	-
M	3437		3421	-
M	1634	BANDAS DE DEFORMACIÓN DE LOS GRUPOS OH DEL AGUA DE HIDRATACIÓN	1629	-
MC	1638	BANDAS DE DEFORMACIÓN DE LOS GRUPOS OH DEL AGUA DE HIDRATACIÓN	-	1629
AM	1490	BANDAS DE VIBRACIÓN ESQUELETAL DE LOS ANILLOS AROMÁTICOS	1491	1488
AM	1421	BANDAS DE DEFORMACIÓN DEL GRUPO C-H ₃	1436	1421
AM	1341		-	1329
M	1050	BANDAS DE VIBRACIÓN DE LA RED ESTRUCTURAL DEL SILICATO, GRUPO R ³⁺ -OH	1031	-
MC	1058	BANDAS DE VIBRACIÓN DE LA RED ESTRUCTURAL DEL SILICATO, GRUPO R ³⁺ -OH	-	1050
M	798	BANDAS DE VIBRACIÓN DE LA RED ESTRUCTURAL DEL SILICATO, GRUPO R ³⁺ -O- R ³⁺	797	-
MC	799	BANDAS DE VIBRACIÓN DE LA RED ESTRUCTURAL DEL SILICATO, GRUPO R ³⁺ -O- R ³⁺	-	798

*Todas las señales deben referirse para R³⁺=Al, Mg,Si.

Tabla 3.5.4.2 Bandas de interacción en FT-IR de los sistemas AMMUS-AMMCUS

3.5.5 DESORCIÓN

La desorción para la montmorillonita calcinada es la mismo que para la montmorillonita natural.

De acuerdo a los resultados, la recuperación del colorante de los sistemas con la montmorillonita natural fue del 17% y en los sistemas que se trataron mediante ultrasonidos fue del 35.6%. Al contrario que en el caso de la tartrazina, al tener lugar la adsorción del azul de metileno por intercambio catiónico los porcentajes de desorción son bajos y bastante semejantes entre sí

para la montmorillonita, tanto natural como calcinada, y los sistemas obtenidos por ultrasonidos.

AM- MONTMORILLONITA	DESORCIÓN (%)
N	17
US	35.6

3.6 SISTEMAS AZUL DE METILENO –SEPIOLITA NATURAL, TRATADA QUÍMICAMENTE Y SISTEMAS SOMETIDOS A ULTRASONIDOS

3.6.1 Isotermas de Adsorción

Inicialmente se tratará la isoterma de adsorción de las diferentes concentraciones de azul de metileno (AM) con sepiolita natural (S) y posteriormente, la isoterma de adsorción con la sepiolita tratada químicamente (SQ) a temperatura ambiente con 30 ml de HCl 30%. Por último se estudiarán las isothermas de adsorción de azul de metileno con sepiolita natural y tratada químicamente sometida a ultrasonidos durante 15 minutos.

Se puede observar que las isothermas de adsorción obtenidas corresponden al tipo S. Esto indica una fuerte interacción entre el adsorbato y el adsorbente.

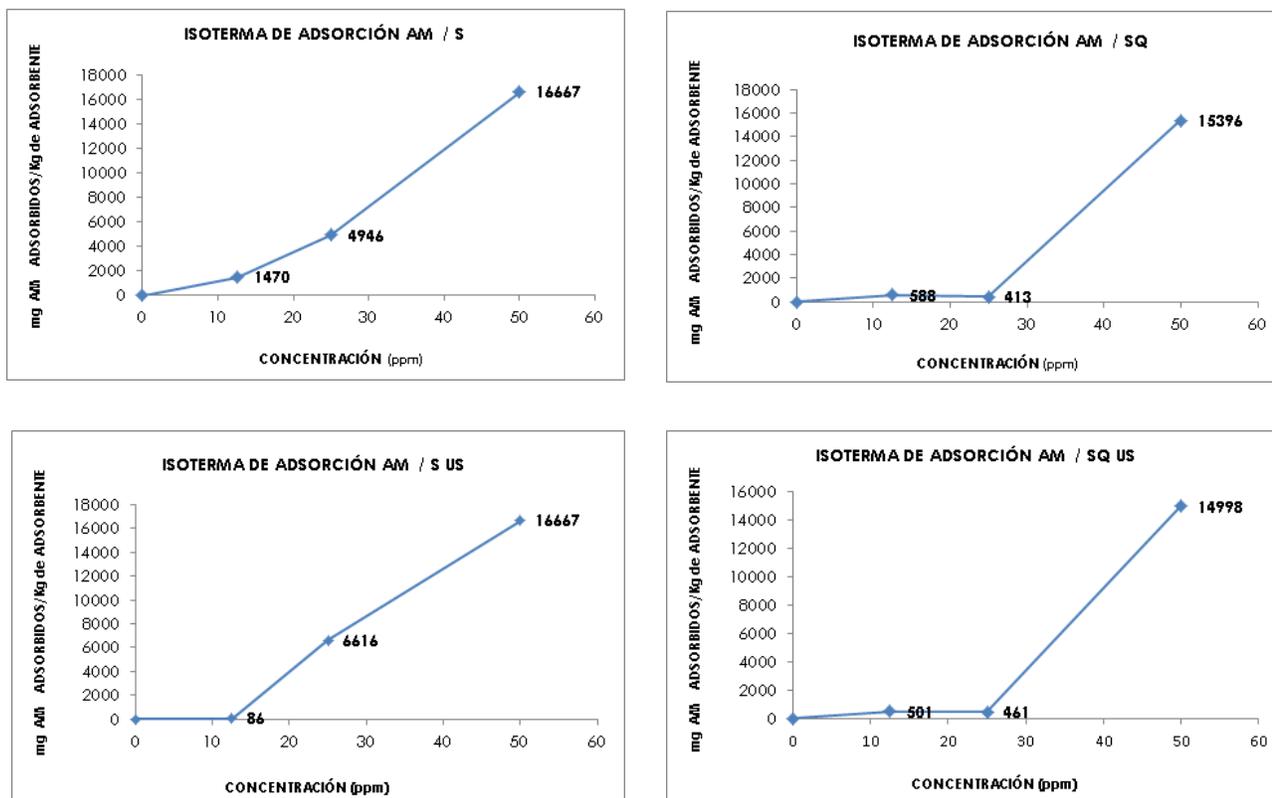


Fig. 3.6.1.1 Isotermas de Adsorción: (a) Sistema azul de metileno -sepiolita natural (AMS); (b) Sistema azul de metileno-sepiolita tratada químicamente (AMSQ); (c) Sistema azul de metileno -sepiolita natural, sometido a ultrasonidos (AMSUS); (d) Sistema azul de metileno- sepiolita tratada químicamente, sometido a ultrasonidos (AMSQ US)

Las isotermas de adsorción de las muestras con sepiolita natural muestran un aumento de la adsorción ajustándose, según los valores de las constantes calculadas a un ajuste Freundlinch. El sistema AMSQ tiene un ajuste intermedio a Freundlinch y Langmuir, mientras que las sometidas a ultrasonidos muestran un ajuste a Langmuir.

AZUL DE METILENO							
SISTEMA	FREUNDLINCH				LANGMUIR		
	Ln Kf	Kf	nf	r ²	K1	K2	r ²
AMS	2.15	8.55	0.55	0.70	0.81	0.42	0.42
AMSQ	5.45	231.81	2.21	0.91	4.26	0.04	0.98
AMSUS	2.12	8.3	0.98	0.67	4.83	0.07	0.81
AMSQUS	6.1	444.52	2.4	0.82	3.82	0.05	0.99

Tabla 3.6.1.1 Constantes Freundlinch y Langmuir para las diferentes isothermas de adsorción de los sistemas azul de metileno- sepiolita

CANTIDADES MÁXIMAS ADSORBIDAS			
S	SQ	SUS	SQUS
mg AM /Kg de adsorbente			
1470	588	86	501
4946	413	6616	461
16667	15396	16667	14998

Tabla 3.6.1.2 Cantidades máximas adsorbidas en los sistemas de azul de metileno-sepiolita

3.6.2 Difracción de Rayos X

En la Fig. 3.6.2.1 se han representado los diagramas de difracción de Rayos X de los diferentes sistemas de adsorción con la mayor concentración de azul de metileno utilizada (50 ppm). No se observan, debido al carácter fibroso de la sepiolita variación de los espaciados cuando se produce la adsorción del azul de metileno.

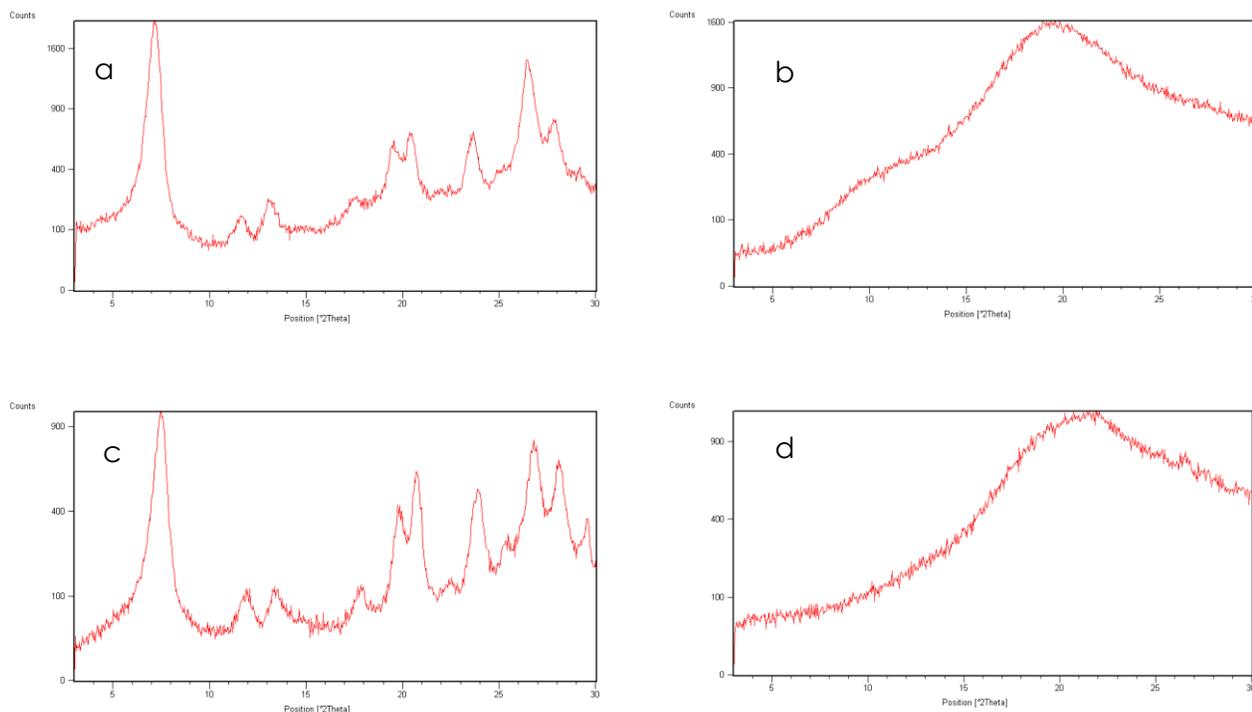


Fig. 3.6.2.1 Diagrama de difracción de Rayos X: (a) Sistema Azul de metileno- sepiolita natural (AMS); (b) Sistema azul de metileno- sepiolita tratada químicamente (AMSQ); (c) Sistema azul de metileno- sepiolita natural, sometido a ultrasonidos (AMS US); (d) Sistema azul de metileno- sepiolita tratada químicamente, sometido a ultrasonidos (AMSQUS)

3.6.3 Estudio Térmico: Análisis Térmico Diferencial, Análisis Termogravimétrico y Derivada Termogravimétrica

En las Fig. 3.6.3.1 (a) y (b), se representan los ATD de las muestras AMS Y AMSQ, en el primer sistema se registra un efecto endotérmico con mínimo de 125°C, que va desde 100 a 150°C y un segundo efecto endotérmico a 300°C que va desde 290 a 320°C.

Para el sistema AMSQ, se pueden observar un pico endotérmico con mínimo a 130°C desde 100 a 150°C.

También pueden observarse un pico exotérmico para el sistema de AMS con un máximo a 483°C desde 402°C a 593°C. Para el sistema AMSQ se pueden observar dos picos exotérmicos, con un máximo a 540°C desde 427°C

a 614°C y el siguiente con un máximo a 680°C desde 653°C a 800°C nuevamente estos máximos relacionados claramente con el colorante.

En las mismas figuras se pueden observar las curvas TG de los sistemas AMS se registran una primera pérdida de peso de un 20% desde 0°C hasta 105°C, la segunda pérdida de peso es de un 20% desde 47° hasta 421°C y la tercera pérdida de peso es de un 60% desde 400°C hasta 800°C.

Para el sistema AMSQ se observa una primera pérdida de peso en un 40% desde 0°C hasta 407°C, la siguiente pérdida de peso se observa en un 60% desde 446°C hasta 800°C, aquí se puede apreciar una relación entre el colorante y la arcilla muy marcada.

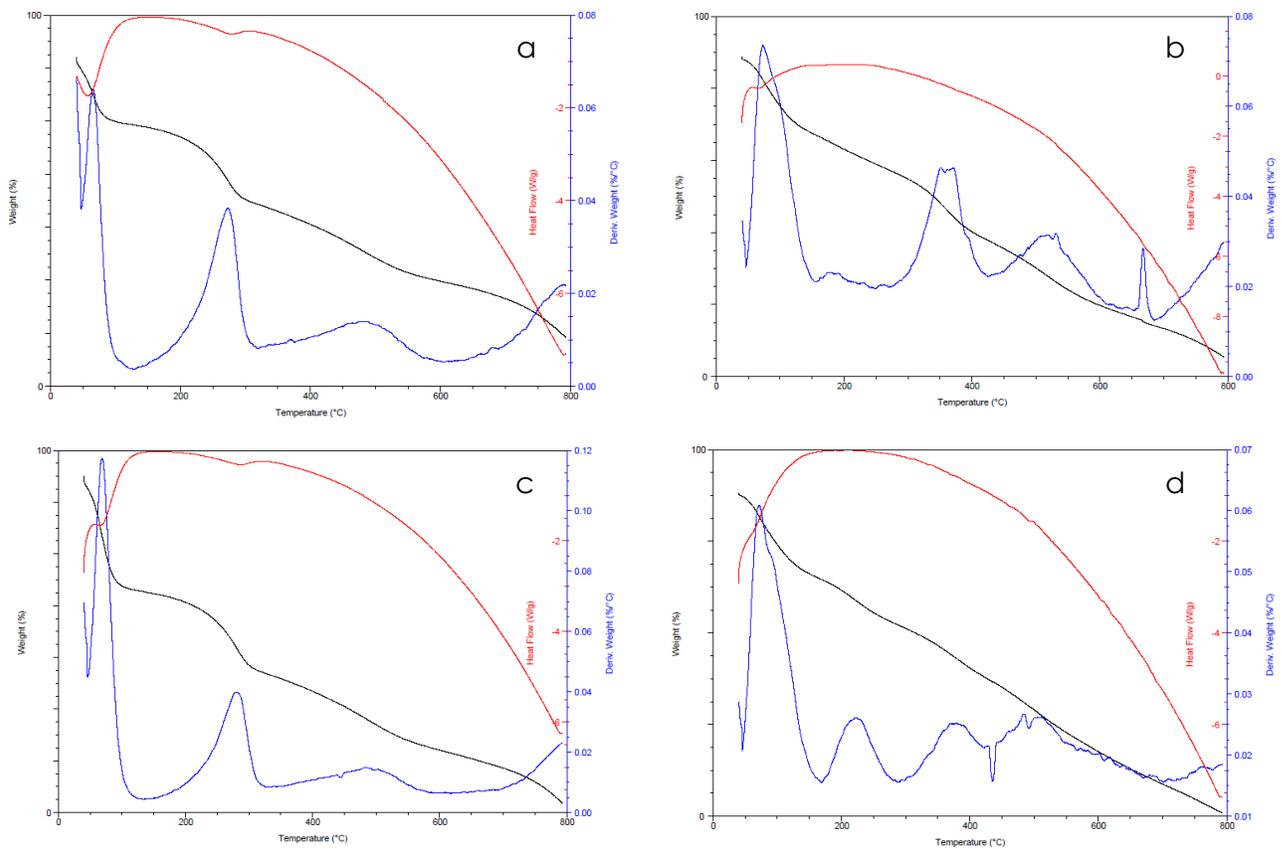


Fig. 3.6.3.1 Diagrama de DTA-TG-DTG: (a) Sistema azul de metileno– sepiolita natural (AMS); (b) Sistema azul de metileno– sepiolita tratada químicamente (AMSQ); (c) Sistema azul de metileno–sepiolita natural, sometido a ultrasonidos (AMS US); (d) Sistema azul de metileno–sepiolita tratada químicamente, sometido a ultrasonidos (AMSQ US)

En las Fig. 3.6.3.1 (c) y (d), se representan los ATD de las muestras AMSUS Y AMSQUS, en el primer sistema se registra un pico endotérmico con mínimo a 130°C, que va desde 105 a 160°C y un segundo pico endotérmico con mínimo a 320°C que va desde 300 a 350°C

En el sistema AMSQUS, se pueden observar dos picos endotérmicos con mínimos en el primero de estos a 165°C desde 100 a 180°C y el segundo con mínimo a 300°C desde 250°C hasta 320°C, y se puede apreciar una marcada relación en ambos sistemas con el colorante.

También pueden observarse un pico exotérmico para el primer sistema de AMSUS a 502°C desde 445°C hasta 550°C.

Para el sistema AMSQUS se pueden observar dos picos exotérmicos, el primero con un máximo a 370°C desde 350°C a 410°C y el último con un máximo a 530°C desde 500°C a 550°C; estos picos exotérmicos relacionados claramente con el colorante.

En las mismas figuras se pueden observar las curvas TG de los sistemas AMSUS se registran una primera pérdida de peso de un 30% desde 0°C hasta 129°C, la segunda pérdida de peso es de un 20% desde 159°C hasta 350°C y la tercera pérdida de peso es de un 50% desde 412°C hasta 800°C.

Para el sistema AMSQUS se registra la primera pérdida de peso en un 12% desde 0°C hasta 132°C y la segunda pérdida de peso en un 88% desde 150°C hasta 800°C; las pérdidas de peso en ambos sistemas están claramente relacionadas al colorante.

De la observación y del estudio del Análisis térmico de todos los sistemas de adsorción obtenidos con azul de metileno y sepiolita, se observa una fuerte interacción entre adsorbato y adsorbente. Los efectos exotérmicos aparecen a mayores temperaturas que en el colorante puro.

SISTEMA	ATD		TG	
AMS	MIN 125°C	MAX 483°C	0-105°C	20%
	MIN 300°C		47-321°C	20%
			400-800°C	60%
AMSQ	MIN 130°C	MAX 540°C	0-407°C	40%
	MIN 275°C	MAX 680°C	446-800°C	60%
AMSUS	MIN 130°C	MAX 502°C	0-129°C	30%
	MIN 320°C		159-350°C	20%
			412-800°C	50%
AMSQUS	MIN 165°C	MAX 230°C	0-132°C	12%
	MIN 300°C	MAX 370°C	150-800°C	88%
		MAX 530°C		
S	MIN 120°C		0-128°C	30%
	MIN 325°C		140-236°C	35%
	MIN 715°C		236-800°C	35%
SQ	MIN 152°C		0-200°C	30%
	MIN 800°C		410-750°C	70%
AM	MIN 123°C	MAX 194°C	0-183°C	9%
		MAX 450°C	215-350°C	24%
		MAX 650°C	350-800°C	67%

Tabla 3.6.3.1 Resultados del estudio ATD-TG-DTG de los sistemas azul de metileno – sepiolita natural, tratada químicamente y sistemas a sometidos a ultrasonidos

3.6.4 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier.

En las Fig. 3.6.4.1 y 3.6.4.2 de los sistemas de adsorción AMS y AMSQ se observa referente al mecanismo de interacción entre el azul de metileno y la sepiolita que se registra bandas de tensión νOH de moléculas de agua tipo III a 3631 cm^{-1} de la sepiolita natural frente a bandas desplazadas a 3656 cm^{-1} en el sistema AMS. Asimismo se detectan señales de tensión νOH de los grupos hidroxilo y de las moléculas de agua de la red a 3679 cm^{-1} de la sepiolita tratada químicamente frente a señales desplazadas a 3648 cm^{-1} del sistema AMSQ.

Las señales de deformación uOH de las moléculas de agua Tipo II a 1655 cm^{-1} en el soporte natural se mueven a 1664 cm^{-1} en el sistema AMS. Asimismo, se registran bandas de deformación δOH de las moléculas de agua en la sepiolita natural a 1655 cm^{-1} y a 1646 cm^{-1} de la sepiolita tratada químicamente frente a señales ligeramente desplazadas en el sistema AMSQ a 1635 cm^{-1} y a 1664 cm^{-1} en el sistema AMS.

Además, se observan señales de vibración de deformación del grupo C-H de los metilos del aditivo a 1421 cm^{-1} frente a bandas ligeramente desplazadas en 1399 cm^{-1} en el sistema AMSQ. También se confirman bandas de tensión S-C de doble enlace del heterociclo a 1223 cm^{-1} del azul de metileno frente a bandas a 1211 cm^{-1} en el sistema AMS. Las vibraciones del grupo Si-O-Si a 980 cm^{-1} del aditivo hasta 957 cm^{-1} en el sistema AMSQ.

En la Tabla 3.6.4.1 se registran las vibraciones principales en los sistemas de adsorción obtenidos, comparándolas con las de los adsorbentes y colorante puros.

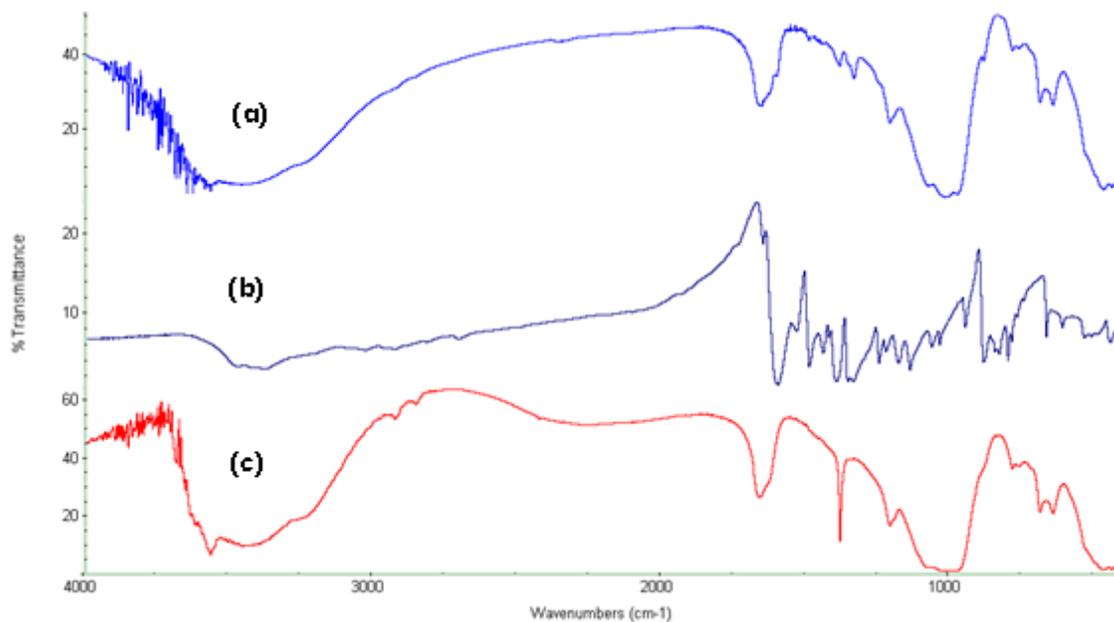


Fig. 3.6.4.1 Diagrama de espectro FT-IR: **(a)** Sistema azul de metileno- sepiolita natural; **(b)** Azul de metileno; **(c)** sepiolita natural.

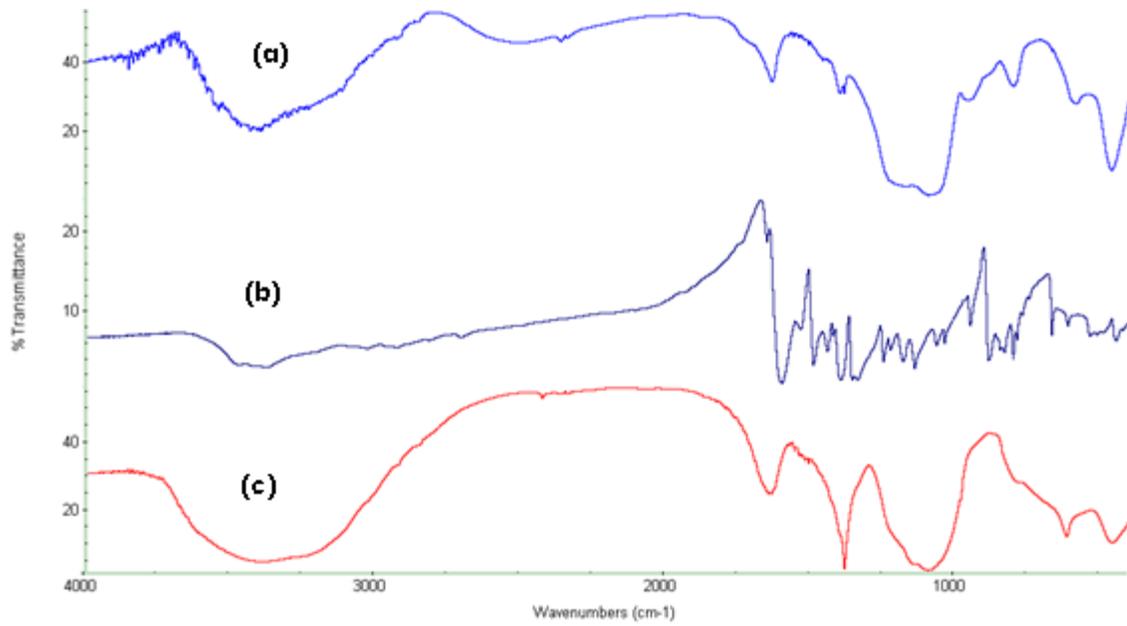


Fig. 3.6.4.2 Diagrama de espectro FT-IR: **(a)** Sistema azul de metileno- sepiolita tratada químicamente; **(b)** azul de metileno; **(c)** sepiolita tratada químicamente.

SISTEMA	cm ⁻¹		AMS	AMSQ
S	3631	BANDA DE TENSIÓN ν OH DE MOLÉCULAS DE AGUA TIPO III	3656	-
SQ	3679	BANDAS DE TENSIÓN DE ν OH DE LOS GRUPOS HIDROXILO Y DE LAS MOLÉCULAS DE AGUA DE LA RED	-	3648
S	3569	BANDAS DE VIBRACIÓN DE TENSIÓN DE ν OH DE LAS MOLÉCULAS DE AGUA TIPO I	3567	-
S	1655	BANDA DE DEFORMACIÓN DEL GRUPO ν OH DE MOLÉCULAS DE AGUA TIPO II	1664	-
SQ	1646	BANDAS DE DEFORMACIÓN DE δ OH DE LAS MOLÉCULAS DE AGUA	-	1635
AM	1421		-	1399
AM	1341	BANDAS DE DEFORMACIÓN DEL GRUPO C-H ₃	1336	-
AM	1223	BANDA DE TENSIÓN S-C DEL DOBLE ENLACE DEL HETEEROCICLO	1211	-
S	1095		-	1093
S	1020	BANDAS DE VIBRACIÓN DEL GRUPO Si-O-Si	1019	-
	980		-	957
S	770	BANDAS DE TENSIÓN DEL GRUPO MgOH	785	-

Tabla 3.6.4.1 Bandas de interacción en FT-IR de los sistemas AMS-AMSQ

En las Fig. 3.6.4.3 y 3.6.4.4 de los espectros FT-IR de los sistemas de adsorción AMSUS y AMSQUS se observa lo referente al mecanismo de interacción entre el azul de metileno y la sepiolita sometida a ultrasonidos, se destaca lo siguiente: se registran señales de tensión ν OH de las moléculas de agua Tipo III que coordinan a los iones Mg^{2+} a 3685 cm^{-1} de la sepiolita natural frente a señales a 3660 cm^{-1} en el sistema AMSUS.

Las señales de tensión ν OH de moléculas de agua Tipo III que aparecen a 3631 cm^{-1} en el soporte natural se mueven hasta 3644 cm^{-1} en el sistema AMSUS. Además se registran bandas de deformación δ OH de moléculas de agua a 1646 cm^{-1} de la sepiolita tratada químicamente frente a bandas a 1637

cm^{-1} en el sistema AMSQUS. Las señales de tensión del grupo C-N a 1357 cm^{-1} en el colorante se desplazan a 1384 cm^{-1} en ambos sistemas.

Del estudio de todos los espectros FT-IR obtenidos con los sistemas de adsorción azul de metileno-sepiolita se puede concluir que la incorporación del azul de metileno a la sepiolita genera un fuerte efecto hidrofugante del agua presente en los canales de este mineral de la arcilla. Y se detecta una reordenación del colorante al ser adsorbido por la sepiolita.

En la Tabla 3.6.4.2 se registran las vibraciones principales en los sistemas de adsorción obtenidos, comparándolas con las de los adsorbentes y colorante puros.

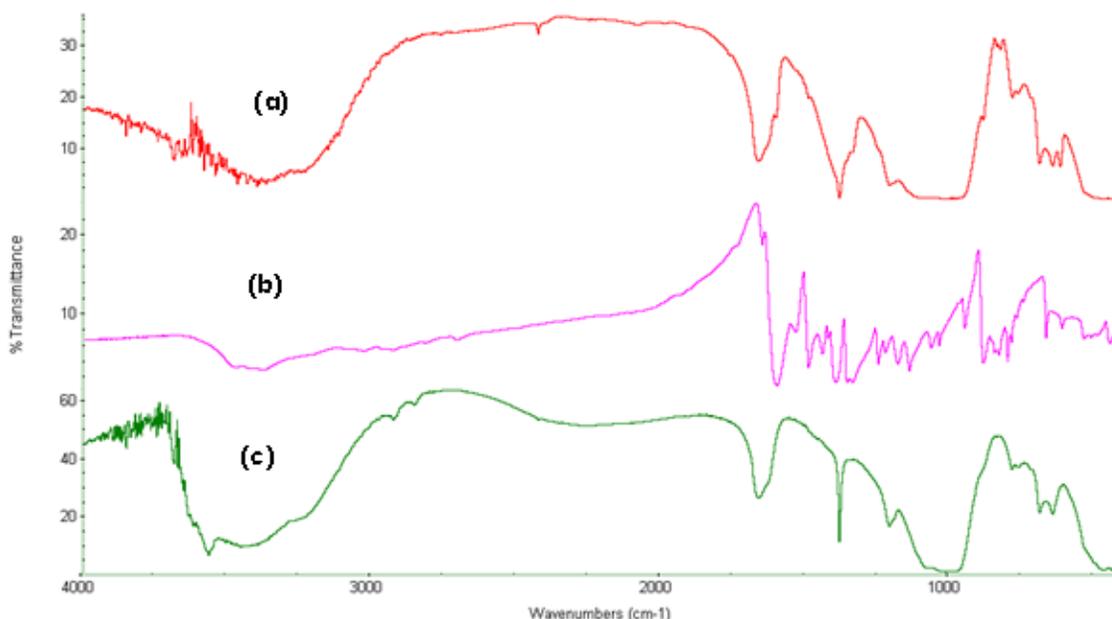


Fig. 3.6.4.3 Diagrama de espectro FT-IR: **(a)** Sistema azul de metileno- sepiolita natural; sometido a ultrasonidos; **(b)** azul de metileno; **(c)** sepiolita natural

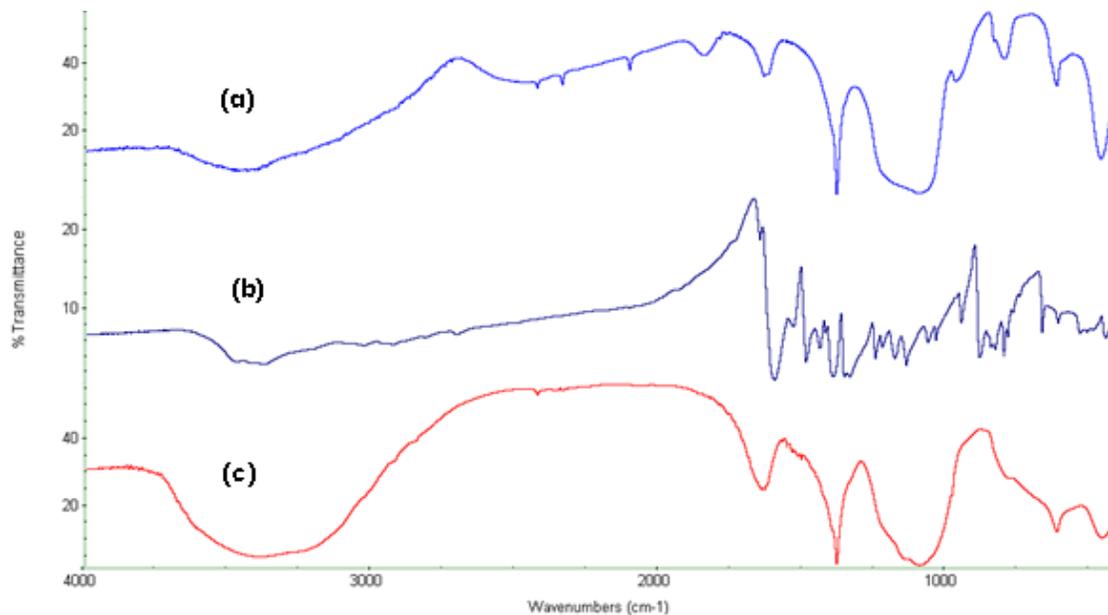


Fig. 3.6.4.4 Diagrama de espectro FT-IR: **(a)** Azul de metileno- sepiolita tratada químicamente, sometido a ultrasonidos; **(b)** azul de metileno; **(c)** sepiolita tratada químicamente.

SISTEMA	cm ⁻¹		AMSUS	AMSQUS
S	3685	BANDA DE TENSIÓN ν OH DE MOLÉCULAS DE AGUA TIPO III QUE COORDINAN IONES Mg^{2+}	3660	-
S	3631	BANDA DE TENSIÓN ν OH DE MOLÉCULAS DE AGUA TIPO III	3644	-
S	3400	BANDA DE TENSIÓN ANCHA ν OH DE MOLÉCULAS DE AGUA TIPO II	3400	-
S	1655	BANDA DE DEFORMACIÓN ν OH DE MOLÉCULAS DE AGUA TIPO II	1664	-
SQ	1646	BANDAS DE DEFORMACIÓN DE δ OH DE LAS MOLÉCULAS DE AGUA	-	1637
AM	1357	BANDAS DE TENSIÓN DEL GRUPO C-N DE ARILAMINAS TERCIARIAS	1384	1384
SQ	1094	BANDAS DE VIBRACIÓN DE TENSIÓN DEL GRUPO Si-O-Si	-	1097
S	980		974	-
S	770	BANDAS DE TENSIÓN DEL GRUPO MgOH	785	-

Tabla 3.6.4.2 Bandas de interacción en FT-IR de los sistemas AMSUS-AMSQUS

3.6.5 Desorción

La desorción para la sepiolita tratada químicamente es similar al de la sepiolita natural.

De acuerdo a los resultados, la recuperación del colorante de los sistemas AMS fue del 9% y en los sistemas que se trataron mediante ultrasonidos fue del 100%.

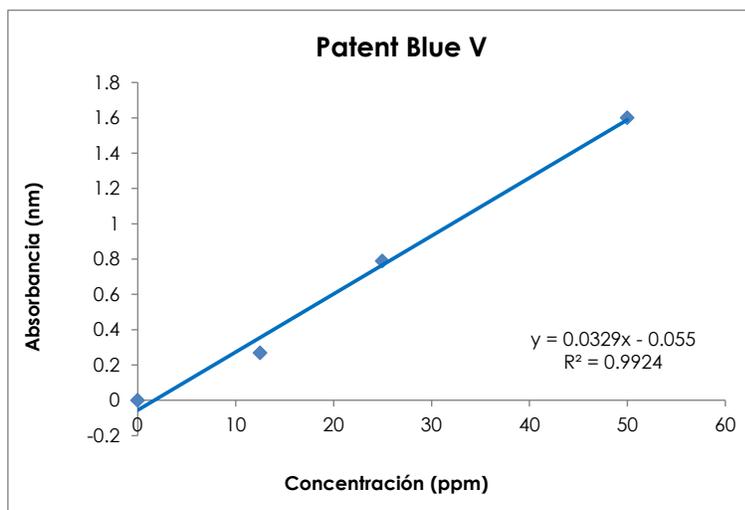
En el caso de los sistemas obtenidos utilizando la técnica de ultrasonidos se origina un efecto contraproducente en la interacción entre el azul de metileno y la sepiolita.

AM -SEPIOLITA	DESORCIÓN (%)
N	9
US	100

3.7 SISTEMAS PATENT BLUE V – MONTMORILLONITA NATURAL, CALCINADA Y SISTEMAS SOMETIDOS A ULTRASONIDOS

3.7.1 Isotermas de Adsorción

En la Fig. 3.7.1.1 se observa la Recta de calibrado y su respectiva ecuación calculada a 411 nm, utilizadas para desarrollar las isotermas de adsorción mostradas más adelante.



3.7.1.1 Recta de calibrado del patent blue V

En primer lugar trataremos la isoterma de adsorción de las diferentes concentraciones de patent blue V (PBV) con montmorillonita natural (M) y en segundo lugar la isoterma de adsorción con la montmorillonita calcinada (MC) a 350°C durante 4 horas. Por último, se estudiarán las isotermas de adsorción de patent blue V con montmotillonita natural y calcinada sometidas a ultrasonidos durante 15 minutos.

Se puede comprobar que todas las isotermas de adsorción obtenidas corresponden al tipo S para el caso de los sistemas PBVMC, PBVMUS, PBVMCUS y L, para el sistema PBVM, de la clasificación de Giles. El tipo de curva S, indica un aumento de afinidad para el adsorbato, después de ser adsorbidas algunas moléculas e indica fuertes enlaces intermoleculares. El tipo de curva L, indica que a medida que los centros de adsorción son ocupados, las moléculas de adsorbato encuentran con mayor dificultad un lugar vacante.

La isoterma de adsorción PBVM, según los valores de las constantes calculadas a un ajuste Langmuir así como la isoterma de adsorción PBVMC corresponde a un ajuste Freundlinch. Para las muestras sometidas a ultrasonidos con montmorillonita natural se observa un mayor ajuste a Freundlinch mientras

que las muestras de ultrasonidos con montmorillonita calcinada, el ajuste es un ajuste intermedio entre Freundlinch y Langmuir.

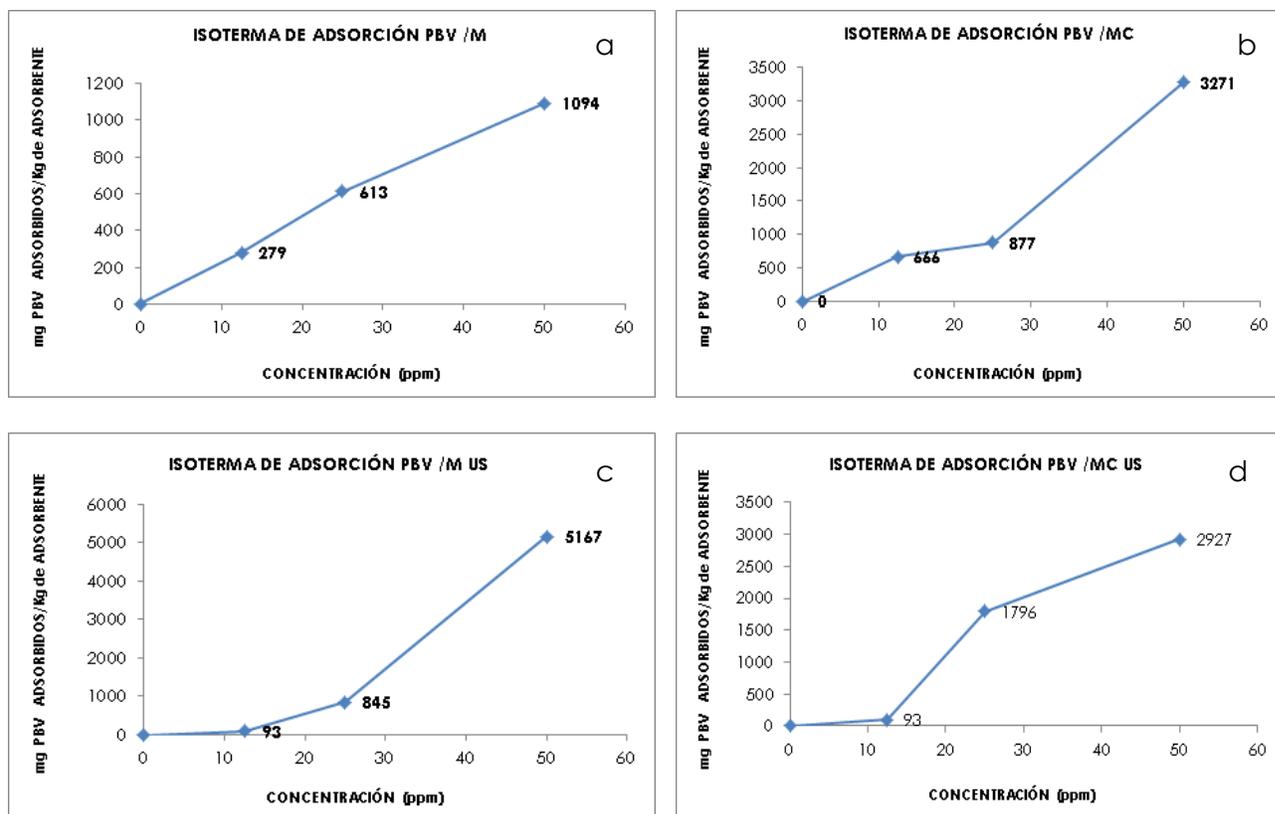


Fig. 3.7.1.2 Isoterma de Adsorción: (a) Sistema patent blue V - montmorillonita natural (PBVM); (b) Sistema patent blue V-montmorillonita calcinada (PBVMC); (c) Sistema patent blue V - montmorillonita natural, sometido a ultrasonidos (PBVM US); (d) Sistema patent blue V-montmorillonita calcinada, sometido a ultrasonidos (PBVMC US)

PATENT BLUE V							
SISTEMA	FREUNDLINCH				LANGMUIR		
	Ln Kf	Kf	nf	r ²	K1	K2	r ²
PBVM	0.03	1.03	0.13	0.03	2.81	0.03	0.36
PBVMC	0.98	2.66	0.39	0.15	7.09	0.01	0.02
PBVMUS	2.75	15.68	1.00	0.35	29.41	0.002	0.003
PBVMCUS	1.84	6.3	0.73	0.99	0.19	0.10	0.86

Tabla 3.7.1.1 Constantes Freundlinch y Langmuir para las diferentes isotermas de patent blue V – montmorillonita

CANTIDADES MÁXIMAS ADSORBIDAS			
M	MC	MUS	MCUS
mg PBV /Kg de adsorbente			
279	666	93	93
613	877	845	1796
1094	3271	5167	2927

Tabla 3.7.1.2 Cantidades máximas adsorbidas de PBV en montmorillonita

3.7.2 Difracción de Rayos X

En la Fig. 3.7.2.1, se han representado los diagramas de difracción de Rayos X de los diferentes sistemas de adsorción con la mayor concentración de patent blue V utilizado (50 ppm). Del estudio de estas figuras se confirma la formación de un complejo interlaminar de patent blue V con la montmorillonita tanto natural como calcinada y sometida a ultrasonidos. Asimismo, también se puede constatar que la montmorillonita calcinada así como las tratadas con ultrasonidos recupera su forma original al rehidratarse con la disolución de patent blue V. En la tabla 3.7.2.1, se indica la magnitud del desplazamiento del espaciado basal para los diferentes tipos de muestras, siendo muy similar en todas ellas.

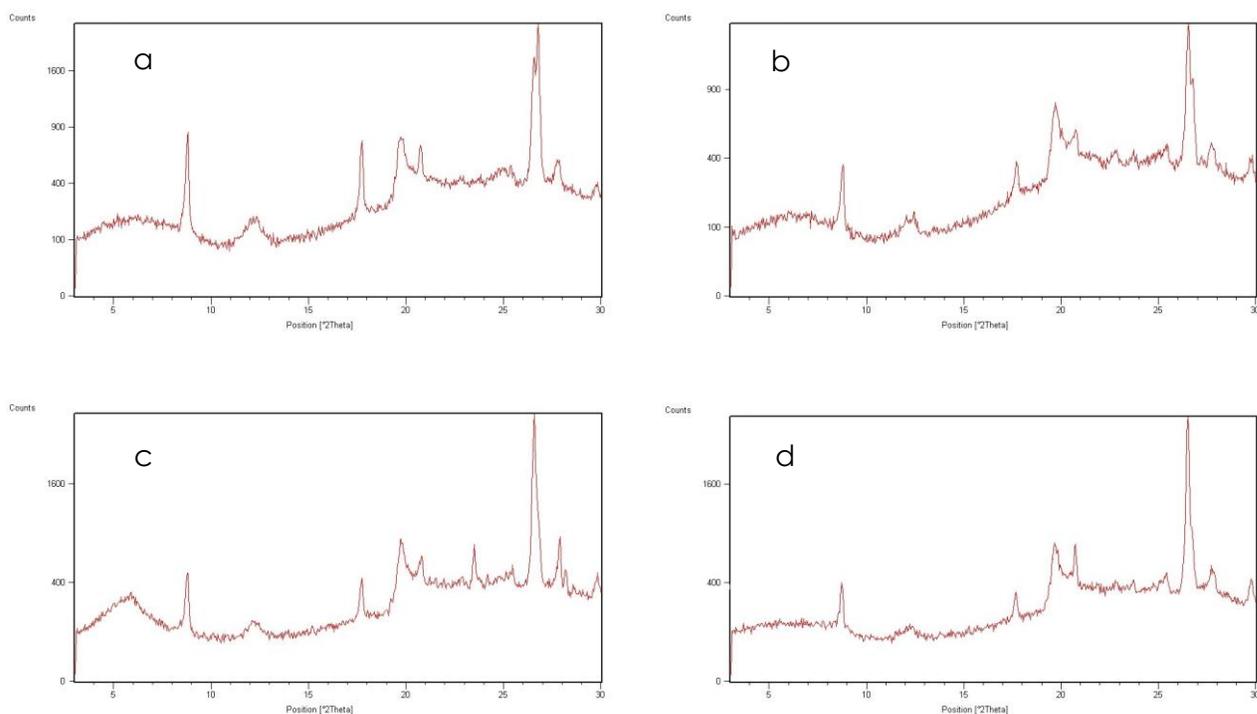


Fig. 3.7.2.1 Difractograma de Difracción de Rayos X:(a) Sistema patent blue V-montmorillonita natural (PBVM); (b) Sistema patent blue V - montmorillonita calcinada (PBVMC); (c) Sistema patent blue V-montmorillonita natural, sometido ultrasonidos (PBVM US); (d) Sistema patent blue V- montmorillonita calcinada, sometido a ultrasonidos (PBVMC US)

DIFRACCIÓN DE RAYOS X					
INCREMENTO DEL ESPACIADO BASAL					
	M	PBVM	PBMC	PBVMUS	PBVMCUS
ESPACIADO BASAL (Å)	14.24	18.4	18.4	18.4	18.4
INCREMENTO (Å)	0	4.16	4.16	4.16	4.16

Tabla 3.7.2.1 Espaciado basal e incremento del mismo en las muestras Patent Blue V-montmorillonita natural, calcinada y sistemas sometidos a ultrasonidos

3.7.3 Estudio Térmico: Análisis Térmico Diferencial, Análisis Termogravimétrico y Derivada Termogravimétrica

En las Fig. 3.7.3.1 (a) y (b) se representan los ATD de los sistemas PBVM y PBVMC, respectivamente. Se puede observar para el sistema PBVM, un primer

pico endotérmico con mínimos a 180°C desde 0°C hasta 190°C, de forma similar al observado en estudio térmico del colorante puro y un segundo pico endotérmico a 201°C desde 195°C hasta 208°C, a temperatura más alta que para el PBV por la posible formación de un enlace de hidrógeno con el grupo hidroxilo del compuesto orgánico, haciendo más difícil su liberación. Se observa un hombro exotérmico con máximo a 330°C desde 300°C hasta 350°C, y un máximo más alto a 468°C desde 380°C hasta 500°C y un tercer pico exotérmico en 568°C desde 510°C hasta 700°C. De los efectos exotérmicos detectados, se puede concluir que la combustión transcurre en dos etapas, siendo la etapa final demostrativa de una interacción fuerte entre el adsorbato y el adsorbente.

Para el sistema PBVMC se pueden observar un pico endotérmico con mínimos en 197°C desde 0°C hasta 200°C. Además puede observarse un pico exotérmico con máximo en 340°C desde 320 a 350°C, uno más con máximo a 500°C desde 360°C hasta 540°C y un tercer pico exotérmico en 610°C desde 550°C hasta 700°C. La interpretación para este sistema de adsorción obtenido con montmorillonita calcinada es similar a la correspondiente realizada anteriormente para la montmorillonita natural.

La tabla 3.7.3.1 detalla los porcentajes de pérdida de peso para los sistemas PBVM y PBVMC

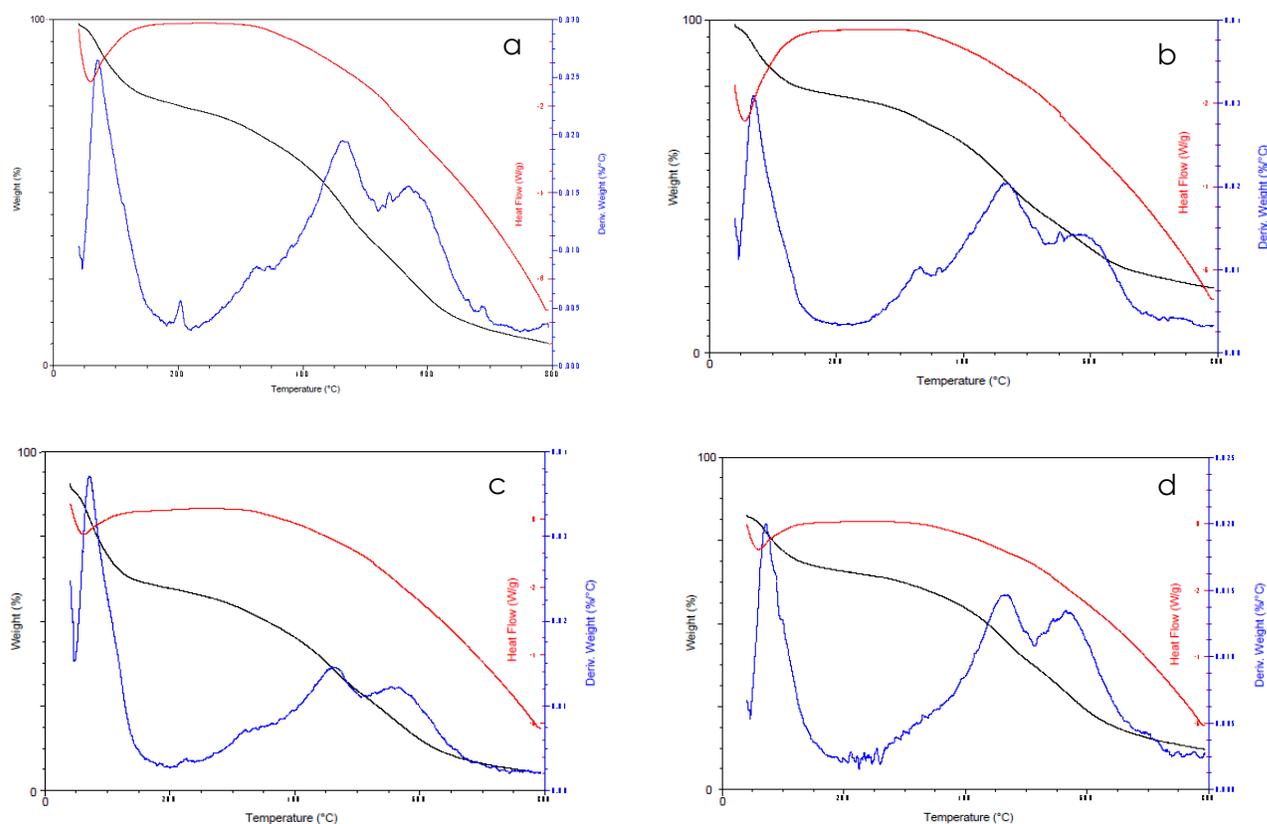


Fig. 3.7.3.1 Diagrama de ATD-TG-DTG: (a) Sistema patent blue V –montmorillonita natural (PBVM); (b) Sistema patent Blue V –montmorillonita calcinada (PBVMC); (c) Sistema Patent Blue V–montmorillonita natural, sometido a ultrasonidos (PBVM US); (d) Sistema patent Blue V –montmorillonita calcinada, sometido a ultrasonidos (PBVMCUS)

Para el sistema PBVMUS en la Fig. 3.7.3.1 (c), se pueden observar dos picos endotérmicos, el primero con mínimos 200°C desde 0°C hasta 210°C y el segundo con mínimos a 260°C desde 150°C hasta 275°C y dos picos exotérmicos, el primero con máximos a 467° desde 350°C hasta 500°C y el segundo a 562°C desde 510°C hasta 800°C. Todos los efectos observados para este sistema de adsorción aparecen a temperaturas más altas que las registradas para el colorante puro. Esto indica una fuerte afinidad del adsorbato por el adsorbente, debido al intercambio catiónico y a la formación de enlaces con los grupos funcionales del paten blue.

Para el segundo sistema PBVMCUS en la figura 3.7.3.1 (d), se registran dos picos endotérmicos, el primero con mínimos a 230°C desde 0°C hasta 235°C y el segundo con mínimos a 270°C desde 150°C hasta 300°C y se observan tres picos endotérmicos, el primero con máximos a 340°C desde 310°C hasta 350°C, el segundo a 450°C desde 390°C hasta 500°C y el tercero a 580°C desde 520°C hasta 800°C. La interpretación de los datos proporcionados por el análisis térmico de este sistema es similar a la llevada a cabo anteriormente.

Para el sistema PBVMUS se registra una primera pérdida de peso de 7% desde 40°C hasta 272°C y una segunda pérdida de peso de 93% desde 348°C hasta 800°C y para el sistema PBVMCUS se registra una primera pérdida de carga de 5% desde 40°C a 247°C y se puede observar una segunda pérdida de peso de 95% desde 314°C hasta 800°C; éstas pérdidas de peso estrechamente relacionadas con el comportamiento del colorante.

De la interpretación de lo registrado en los termogramas de los sistemas obtenidos con ultrasonidos cuyos datos se reflejan en la Tabla 3.7.3.1, se deduce una fuerte interacción entre el patent blue V y la montmorillonita además se confirma una fuerte sustitución del agua de hidratación del adsorbente.

SISTEMA	ATD		TG	
PBVM	MIN 180°C	MAX 330°C	40-217°C	20%
	MIN 201°C	MAX 468°C	281-800°C	80%
		MAX 568°C		
PBVMC	MIN 197°C	MAX 340°C	40-200 °C	25%
		MAX 500°C	257-800°C	75%
		MAX 610°C		
PBVMUS	MIN 200°C	MAX 467°C	40-272°C	20%
	MIN 260°C	MAX 562°C	348-800°C	80%
PBVMCUS	MIN 230°C	MAX 340°C	40-247°C	10%
	MIN 270°C	MAX 450°C	314-800°C	90%
		MAX 580°C		
M	MIN 134°C		0-550°C	40%
	MIN 485°C		600-800°C	60%
	MIN 800°C			
MC	MIN 150°C	MAX 460°C	0-185°C	20%
	MIN 350°C	MAX 650°C	200-450°C	30%
			475-800°C	50%
PBV	MIN 184°C	MAX 285°C	35-400°C	12%
		MAX 555°C	450-800°C	88%

Tabla 3.7.3.1 Resultados del estudio ATD-TG-DTG de los sistemas patent blue V – montmorillonita natural, calcinada y sistemas sometidos a ultrasonido

3.7.4 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier

En las Fig. 3.7.4.1 y 3.7.4.2, se observan los espectros FT-IR de los sistemas de adsorción PBVM y PBVMC. En cuanto al mecanismo de interacción entre el Patent Blue V y la montmorillonita, se confirman bandas de vibración de tensión de los grupos O-H del agua de hidratación a 3437 cm^{-1} de la montmorillonita natural frente a bandas desplazadas a 3449 cm^{-1} en el sistema PBVMC.

Asimismo se registran señales de respiración esquelética de anillos aromáticos en 1582 cm^{-1} en el aditivo frente a señales desplazadas a 1559 cm^{-1} en el sistema PBVM. También se observan bandas de vibración de tensión del enlace C-O del grupo fenol a 1415 cm^{-1} del patent blue frente a bandas desplazadas a 1399 cm^{-1} en los sistemas PBVM y PBVMC.

Por último se registran señales de vibración de la red estructural del silicato en el grupo $R^{3+}-OH$ a 1058 cm^{-1} en la montmorillonita calcinada frente a bandas en el sistema PBVMC a 1048 cm^{-1} .

De la interpretación de los espectros FT-IR para los sistemas de adsorción obtenidos con montmorillonita natural y calcinada se puede concluir que la interacción del patent blue V con los soportes arcillosos transcurre por intercambio catiónico, formación de enlaces por puente de hidrógeno con el grupo hidroxilo del patent blue V y otros enlaces de Van Der Waals con otros grupos funcionales del colorante y el posible reordenamiento del compuesto orgánico en la interlámina de la montmorillonita.

En la Tabla 3.7.4.1 se registran las vibraciones principales en los sistemas de adsorción obtenidos, comparándolas con las de los adsorbentes y colorante puros.

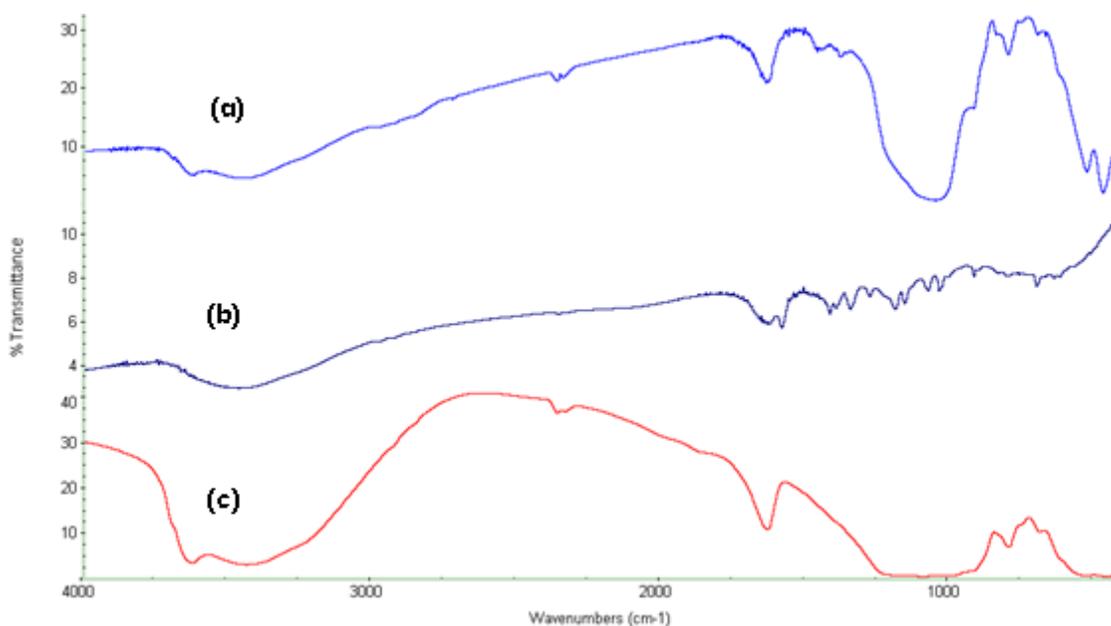


Fig. 3.7.4.1 Espectros de FT-IR: **(a)** Sistema patent blue V – montmorillonita natural (PBVM); **(b)** patent blue V; **(c)** montmorillonita natural

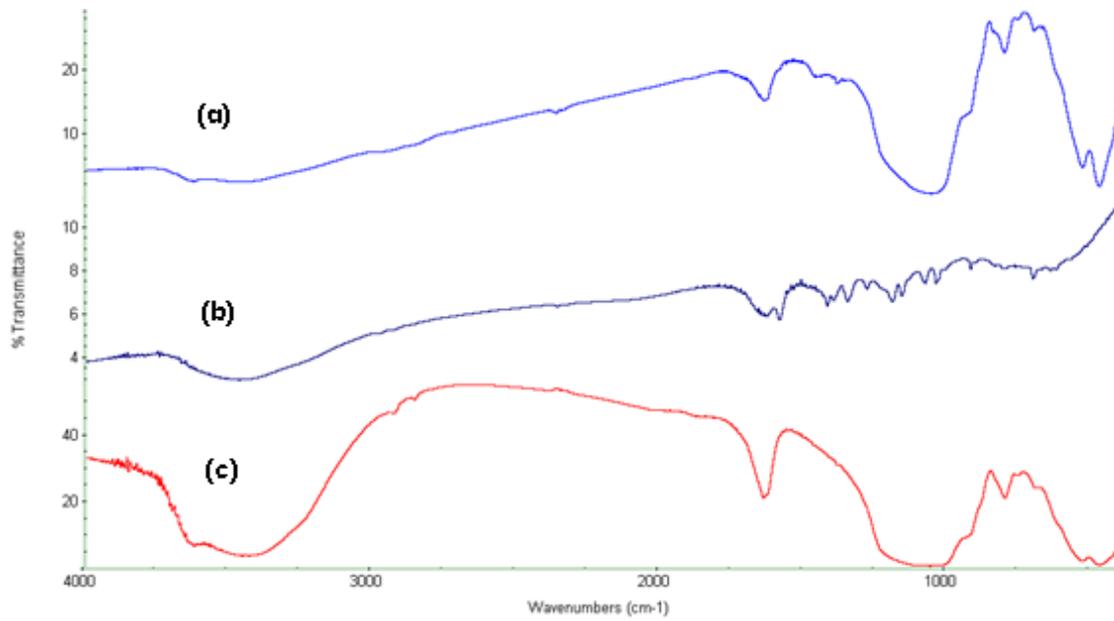


Fig. 3.7.4.2 Espectros de FT-IR: **(a)** Sistema patent blue V –montmorillonita calcinada (PBVMC); **(b)** patent blue V; **(c)** montmorillonita calcinada.

SISTEMA	cm ⁻¹		PBVM	PBVMC
M	3621	BANDAS DE VIBRACIÓN DE TENSIÓN DE LOS GRUPOS O-H ESTRUCTURALES	3620	-
MC	3452	BANDAS DE VIBRACIÓN DE TENSIÓN DE LOS GRUPOS O-H DEL AGUA DE HIDRATACIÓN	-	3447
M	3437		3449	-
PBV	2927	BANDAS DE TENSIÓN -C-H DEL GRUPO CH ₃	2929	2929
MC	1638	BANDAS DE DEFORMACIÓN DE LOS GRUPOS O-H DEL AGUA DE HIDRATACIÓN	-	1635
M	1634		1636	-
PBV	1582	BANDAS DE RESPIRACIÓN ESQUELETAL DE ANILLOS AROMÁTICOS	1559	1583
PBV	1415	BANDAS DE VIBRACIÓN DE TENSIÓN DEL ENLACE C-O DEL GRUPO FENOL	1399	1417 1399
PBV	1344	BANDAS DE VIBRACIÓN DE TENSIÓN DE ARILAMINAS TERCIARIA	-	1340
MC	1058	BANDAS DE VIBRACIÓN DE LA RED ESTRUCTURAL DEL SILICATO, GRUPO R ³⁺ -OH	-	1048
M	1050		1053	-

Tabla 3.7.4.1 Bandas de interacción en FT-IR de los sistemas PBVM-PBVMC

Las Fig. 3.7.4.3 y 3.7.4.4 corresponden a los sistemas sometidos a ultrasonidos. Se observan señales de vibración de tensión del grupo O-H a 3460 cm⁻¹ del patent blue frente a señales desplazadas a 3433 cm⁻¹ en el sistema PBVMUS y bandas a 3437 cm⁻¹ en el sistema PBVMCUS. También se detectan señales de tensión -C-H del grupo CH₃ a 2930 cm⁻¹ del aditivo frente a las detectadas a 2917 cm⁻¹ en el sistema PBVMUS.

Lo que el estudio de espectroscopía FT-IR de los sistemas de adsorción obtenidos mediante la técnica de ultrasonidos nos indica es que el aditivo

forma un enlace de hidrógeno a través del grupo hidroxilo y que se reordena en la interlámina de la montmorillonita.

En la Tabla 3.7.4.2 se registran las vibraciones principales en los sistemas de adsorción obtenidos, comparándolas con las de los adsorbentes y colorante puros.

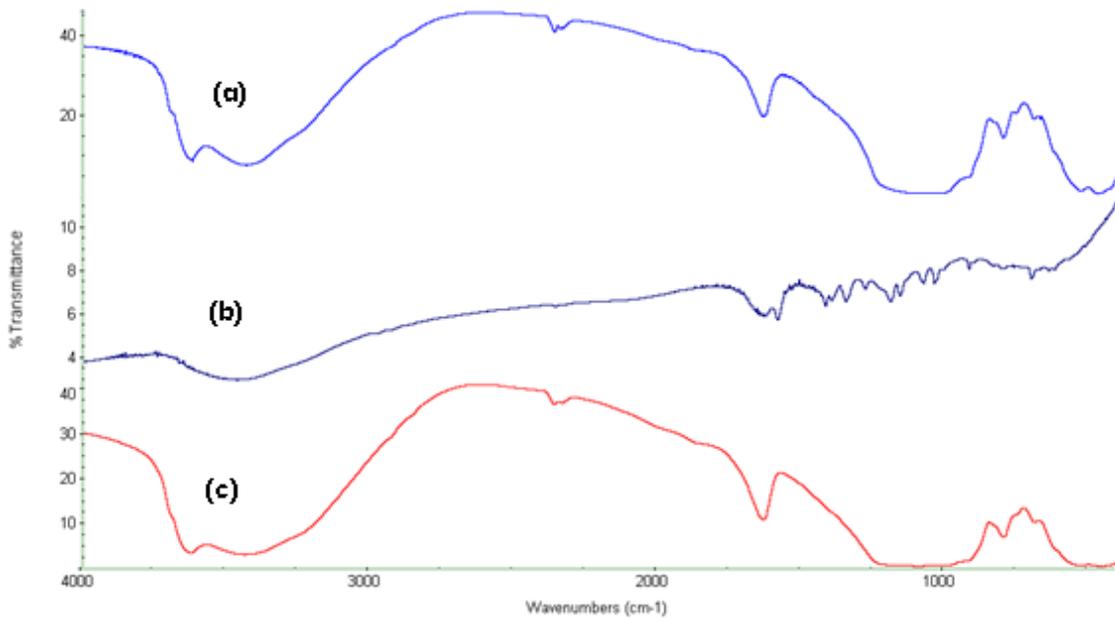


Fig. 3.7.4.3 Espectros de FT-IR: **(a)** Sistema patent blue V – montmorillonita natural, sometido a ultrasonidos (PBVM US); **(b)** patent blue V; **(c)** montmorillonita natural.

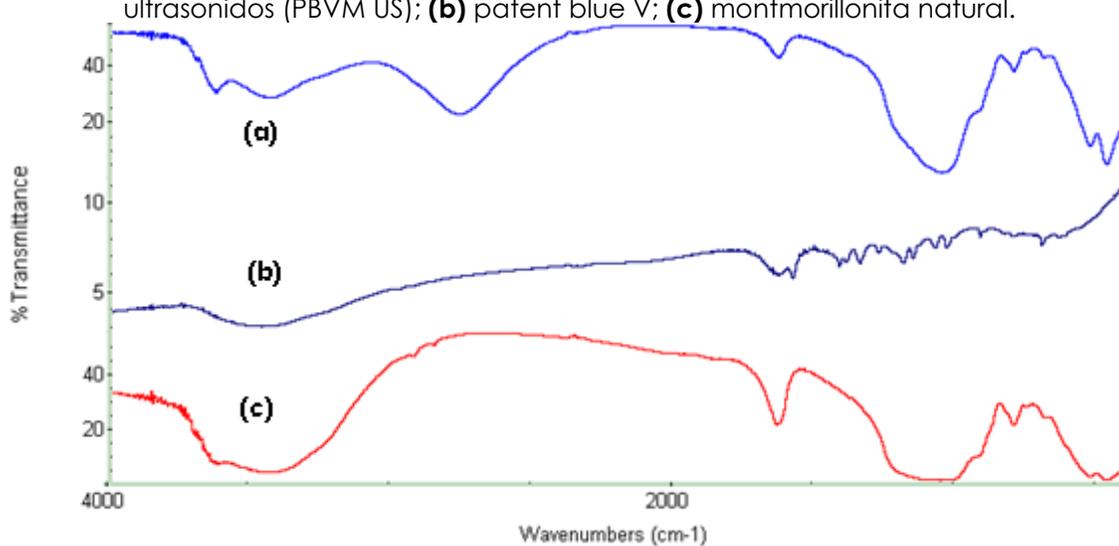


Fig. 3.7.4.4 Espectros de FT-IR: **(a)** Sistema patent blue V –montmorillonita calcinada, sometido a ultrasonidos (PBVMCUS); **(b)** patent blue V; **(c)** monmorillonita calcinada

SISTEMA	cm ⁻¹		PBVMUS	PBVMCUS
MC	3861	BANDAS DE TENSIÓN SUPERFICIAL Y ESTRUCTURAL DEL GRUPO OH DEL AGUA	-	3854
MC	3744		-	3745
M	3621	BANDAS DE VIBRACIÓN DE TENSIÓN DE LOS GRUPOS OH ESTRUCTURALES	3620	-
PBV	3460	BANDAS DE VIBRACIÓN DE TENSIÓN DEL GRUPO O-H	3433	3437
PBV	2930	BANDAS DE VIBRACIÓN DE TENSIÓN -C-H DEL GRUPO CH ₃	2917	-
PBV	1632	BANDAS DE VIBRACIÓN DE DEFORMACIÓN DEL GRUPO O-H	1630	
MC	1058	BANDAS DE VIBRACIÓN DE LA RED ESTRUCTURAL DEL SILICATO, GRUPO R ³⁺ -OH	-	1054
M	1050		1043	-
MC	799	BANDAS DE VIBRACIÓN DE LA RED ESTRUCTURAL DEL SILICATO, GRUPO R ³⁺ -O- R ³⁺	-	798
M	798		798	-

*Todas las señales deben referirse para R³⁺=Al, Mg,Si.

Tabla 3.7.4.2 Bandas de interacción en FT-IR de los sistemas PBVMUS-PBVMCUS

3.7.5 Desorción

La desorción para la montmorillonita calcinada es la misma que para la montmorillonita natural.

De acuerdo a los resultados, la recuperación del patent blue de los sistemas con el adsorbente natural fue del 100% y en los sistemas que se trataron mediante ultrasonidos fue del 79%.

En el caso de los sistemas PBVM, la estructura molecular de este aditivo alimentario no favorece su posterior fijación en la interlámina, como muestran los datos de desorción obtenidos.

MONTMORILLONITA	DESORCIÓN (%)
N	100
US	79

3.8 SISTEMA PATENT BLUE –SEPIOLITA NATURAL Y SISTEMA SOMETIDO A ULTRASONIDOS

3.8.1 Isotermas de Adsorción

En primer lugar trataremos la isoterma de adsorción de las diferentes concentraciones de patent blue V (PBV) con sepiolita natural (S) y en segundo lugar la isoterma de adsorción con la sepiolita natural tratada mediante ultrasonidos durante 15 minutos (PBVS US).

No se llevaron a cabo la experimentación con sepiolita tratada químicamente ya que el colorante no es estable en medio ácido.

Se puede comprobar que todas las isotermas de adsorción obtenidas corresponden al tipo S de la clasificación de Giles. Este tipo de curva S, indica un aumento de afinidad para el adsorbato después de ser adsorbidas algunas moléculas e indica fuertes enlaces moleculares.

Las isotermas de adsorción para los sistemas PBVS y PBVSUS muestran el aumento de la adsorción ajustándose, según los valores de las constantes calculadas a un ajuste Freundlich en ambos casos.

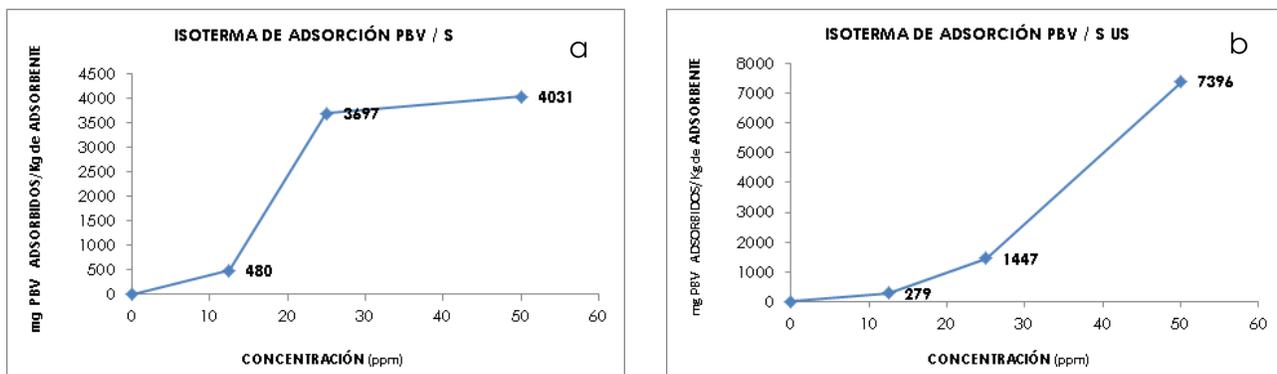


Fig. 3.8.1.1 Isotherma de Adsorción: (a) Sistema Patent blue V- sepiolita natural (PBVS); (b) Sistema patent blue V- Sepiolita natural, sometido a ultrasonidos (PBVSUS)

PATENT BLUE V							
SISTEMA	Ln Kf	FREUNDLINCH			LANGMUIR		
		Kf	nf	r ²	K1	K2	r ²
PBVS	1.23	3.43	0.71	0.71	0.27	0.39	0.54
PBVSUS	3.22	24.97	1.33	0.53	4.63	0.0097	0.03

Tabla 3.8.1.1 Constantes Freundlinch y Langmuir para las diferentes isotermas de adsorción de patent blue V –sepiolita

CANTIDADES MÁXIMAS ADSORBIDAS	
S	SUS
mg PBV /Kg de adsorbente	
480	279
3697	1447
4031	7396

Tabla 3.8.1.2 Cantidades máximas adsorbidas de patent blue V – sepiolita

3.8.2 Difracción de Rayos X

En las Fig. 3.8.2.1 (a) y (b), se han representado los difractogramas de difracción de Rayos X de los diferentes sistemas de adsorción con la mayor concentración patent blue V utilizado (50 ppm). Del estudio de estas figuras se

puede observar que los diagramas de difracción de Rayos X de las muestras PBVSUS son similares al correspondiente a la sepiolita natural y los diagramas de PBVSQUS muestran una ligera pérdida de cristalinidad debido a la exposición al tratamiento ultrasonidos.

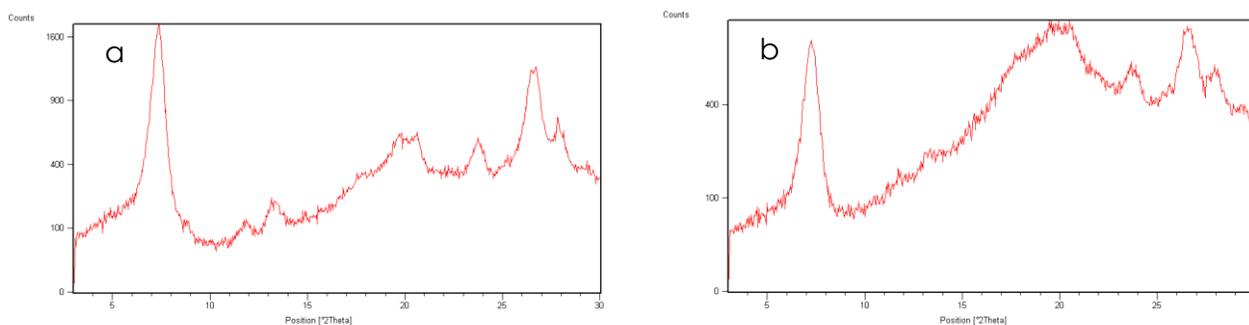


Fig. 3.8.2.1 Difractograma de Difracción de Rayos X: (a) Sistema patent blue V - sepiolita natural (PBVS); (b) Sistema patent blue V- sepiolita natural, sometido a ultrasonidos (PBVSUS)

3.8.3 Estudio Térmico: Análisis Térmico Diferencial, Análisis Termogravimétrico y Derivada Termogravimétrica

En la Fig. 3.8.3.1(a), se representan los ATD del sistema PBVS, donde puede observarse dos picos endotérmicos, el primero con mínimo a 125°C desde 100°C hasta 150°C y el segundo con mínimo a 340°C desde 320°C hasta 350°C; se registra un fenómeno exotérmico a 505°C desde 500°C hasta 530°C. Se pueden observar las curvas TG del sistema PBVS donde se registran diferentes pérdidas de peso, la primera pérdida de peso es del 15% desde 0°C hasta 116°C; la segunda pérdida de peso es del 25% entre 151°C y 334°C y la tercera pérdida de peso es del 60 % entre 381°C y 800°C.

En la figura 3.8.3.1 (b), se representa el sistema PBVSUS donde se registran dos fenómenos endotérmicos, el primero con un mínimo a 130°C desde 0°C hasta 66°C y un segundo, con un mínimo a 300°C desde 295°C hasta 320°C y

dos fenómenos exotérmicos, donde el primero registra un máximo a 280°C desde 200°C hasta 300°C; el segundo, con máximo a 510°C desde 400°C hasta 550°C. Los picos exotérmicos son debidos a la combustión de los fragmentos del colorante en ambos sistemas de adsorción.

Para el sistema PBVSUS, se registran tres pérdidas de peso, la primera del 15% desde 0°C hasta 109°C; la segunda pérdida de peso del 30% desde 143°C hasta 320°C y la tercera pérdida de peso del 55% desde 370°C hasta 800°C.

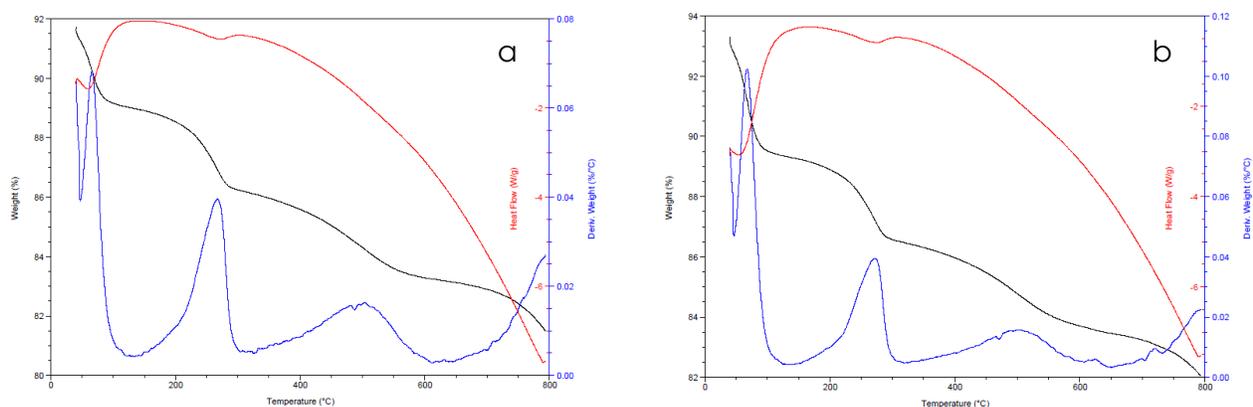


Fig. 3.8.3.1 Diagrama de ATD-TG-DTG: (a) Sistema patent blue V –sepiolita natural (PBVS); (b) Sistema patent blue V –sepiolita natural, sometido a ultrasonidos (PBVS US)

SISTEMA	ATD		TG	
PBVS	MIN 125°C	MAX 505°C	0-116°C	15%
	MIN 340°C		151-334°C	25%
			381-800°C	60%
PBVSUS	MIN 130°C	MAX 280°C	0-109°C	15%
	MIN 300°C	MAX 510°C	143-320°C	30%
			370-800°C	55%
S	MIN 120°C		0-128°C	30%
	MIN 325°C		140-236°C	35%
	MIN 715°C		236-800°C	35%
PBV	MIN 152°C		0-200°C	30%
	MIN 800°C		410-750°C	70%

Tabla 3.8.3.1 Resultados del estudio ATD-TG de los sistemas patent blue V – sepiolita natural y sistema sometido a ultrasonido

3.8.4 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier.

En las figuras 3.8.4.1 y 3.8.4.2 corresponden a los sistemas PBVS y PBVSUS. Se observa que se registran señales de tensión ν_{OH} de moléculas de agua tipo III a 3631 cm^{-1} en la sepiolita natural frente a una señal desplazada a 3658 cm^{-1} en el sistema PBVSUS.

Además se registran bandas de vibración de tensión del grupo O-H a 3460 cm^{-1} del colorante frente a bandas desplazadas a 3435 cm^{-1} en el sistema PBVS y a 3339 cm^{-1} en el sistema PBVSUS.

También se observan señales de vibración de tensión del enlace C-O del grupo fenol a 1415 cm^{-1} frente a señales desplazadas a 1399 cm^{-1} en el sistema PBVS y a 1384 cm^{-1} en el sistema PBVSUS.

Del estudio e interpretación de los espectros FT-IR se concluye que el colorante forma un enlace de hidrógeno a través de su grupo hidroxilo. Asimismo, se percibe una reordenación del colorante cuando es adsorbido por la sepiolita y la sustitución del agua zeolítica por el compuesto orgánico en los canales del mineral de la arcilla.

En la Tabla 3.8.4.1 se registran las vibraciones principales en los sistemas de adsorción obtenidos, comparándolas con las de los adsorbentes y colorante puros.

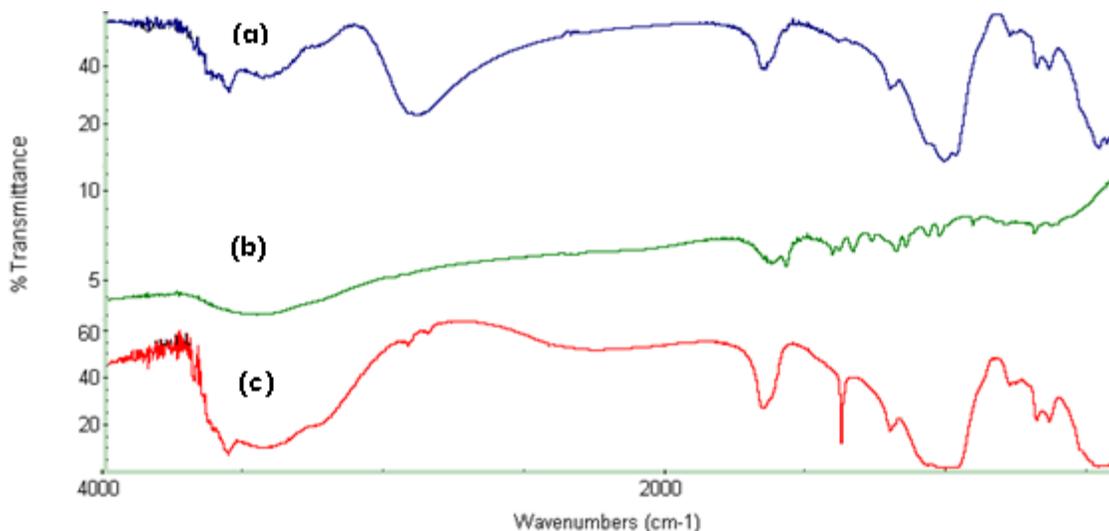


Fig. 3.8.4.1 Diagrama de espectros FT-IR: **(a)** Sistema patent blue V - sepiolita natural; **(b)** patent blue V; **(c)** sepiolita natural.

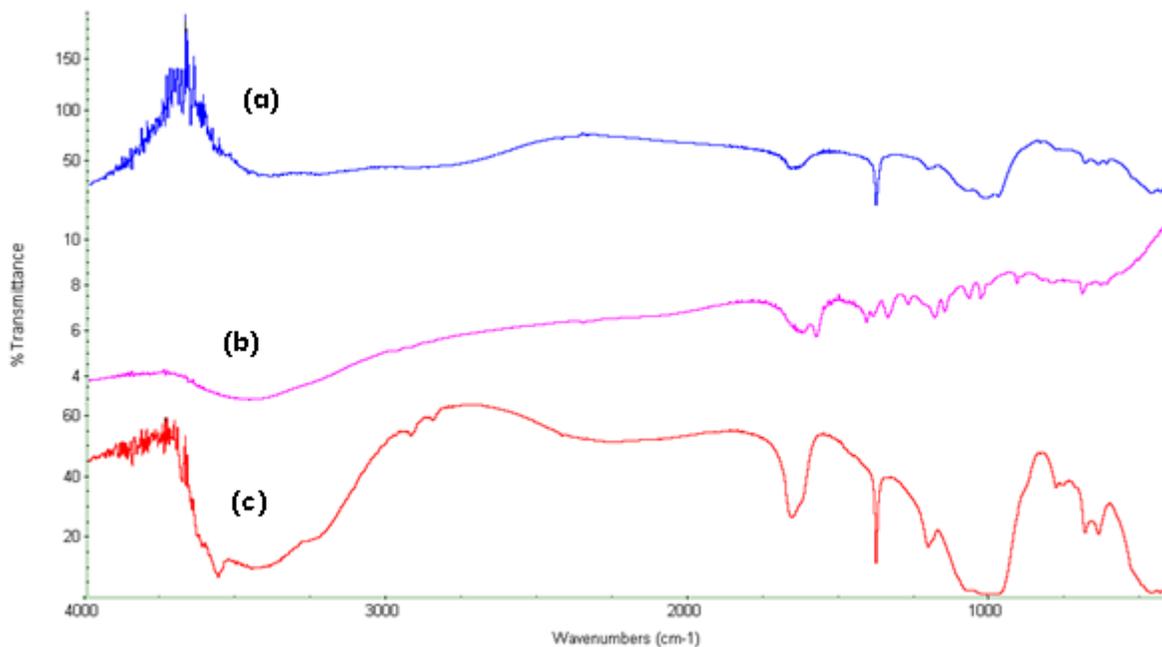


Fig. 3.8.4.2 Diagrama de espectros FT-IR: **(a)** Sistema patent blue V - sepiolita natural, sometido a ultrasonidos; **(b)** patent blue V; **(c)** sepiolita natural

SISTEMA	cm ⁻¹		PBVS	PBVSUS
S	3685	BANDA DE TENSIÓN ν OH DE MOLÉCULAS DE AGUA TIPO III DEL GRUPO OH QUE COORDINAN IONES Mg ²⁺	3685	-
S	3631	BANDA DE TENSIÓN ν OH DE MOLÉCULAS DE AGUA TIPO III	-	3658
S	3569	BANDAS DE VIBRACIÓN DE TENSIÓN ν OH DE LAS MOLÉCULAS DE AGUA TIPO I	3572	3570
PBV	3460	BANDAS DE VIBRACIÓN DE TENSIÓN DEL GRUPO O-H	3435	3339
S	1655	BANDA DE DEFORMACIÓN ν OH DE MOLÉCULAS DE AGUA TIPO II	1664	1650
PBV	1415	BANDAS DE VIBRACIÓN DE TENSIÓN DEL ENLACE C-O DEL GRUPO FENOL	1399	1384
PBV	1344	BANDAS DE VIBRACIÓN DE TENSIÓN DE ARILAMINAS TERCIARIA	1347	-
S	1020	BANDAS DE VIBRACIÓN DE TENSIÓN DEL GRUPO Si-O-Si	1023	1020
S	980		978	-

Tabla 3.8.4.1 Bandas de interacción en FT-IR de los sistemas PBVS-PBVSUS

3.8.5 Desorción

De acuerdo a los resultados, la recuperación de la sepiolita en los sistemas obtenidos tanto con sepiolita natural como los que se trataron mediante ultrasonidos fue del 100%.

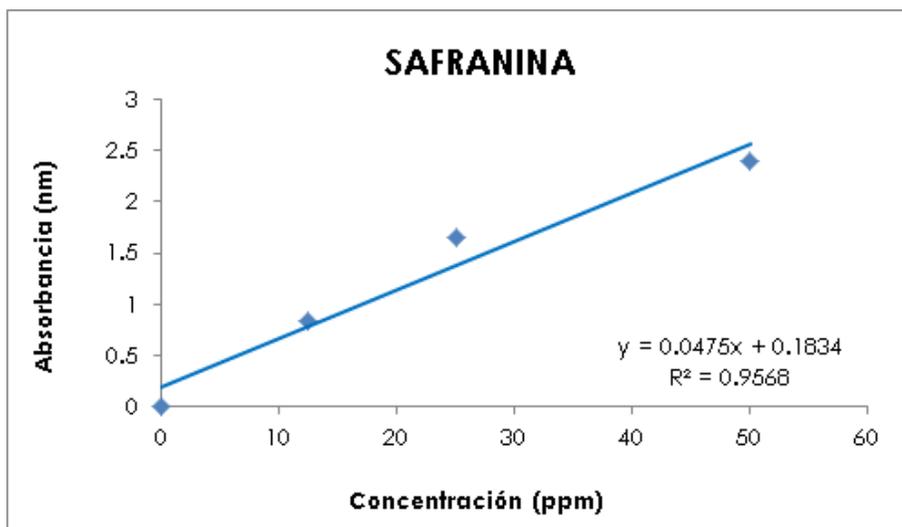
En el caso de los sistemas estudiados en este apartado, la estructura molecular de este aditivo alimentario no favorece su posterior fijación en el adsorbente como muestran los datos de desorción obtenidos.

SEPIOLITA	DESORCIÓN (%)
N	100
US	100

3.9 SISTEMAS SAFRANINA-MONTMORILLONITA NATURAL, CALCINADA Y SISTEMAS SOMETIDOS A ULTRASONIDOS

3.9.1 Isoformas de Adsorción

En la Fig. 3.9.1.1 se observa la Recta de calibrado y su respectiva ecuación calculada 250 nm, utilizadas para desarrollar las isothermas de adsorción mostradas más adelante.



3.9.1.1 Recta de calibrado de la safranina

Trataremos la isoterma de adsorción de las diferentes concentraciones de safranina (SA) con montmorillonita natural (M) y en segundo lugar la isoterma de adsorción con la montmorillonita calcinada (MC) a 350°C durante 4 horas. Por último, se estudiarán las isothermas de adsorción de safranina con montmorillonita natural y calcinada sometidas a ultrasonidos durante 15 minutos.

Se puede comprobar que las isothermas de adsorción obtenidas en los sistemas de la figura 3.9.1.2, corresponden a los tipos S y L, de la clasificación de Giles. El tipo de curva S, indica un aumento de afinidad para el adsorbato, después de ser adsorbidas algunas moléculas e indica fuertes enlaces

intermoleculares. El tipo de curva L, indica que a medida que los centros de adsorción son ocupados, las moléculas de adsorbato encuentran con mayor dificultad un lugar vacante.

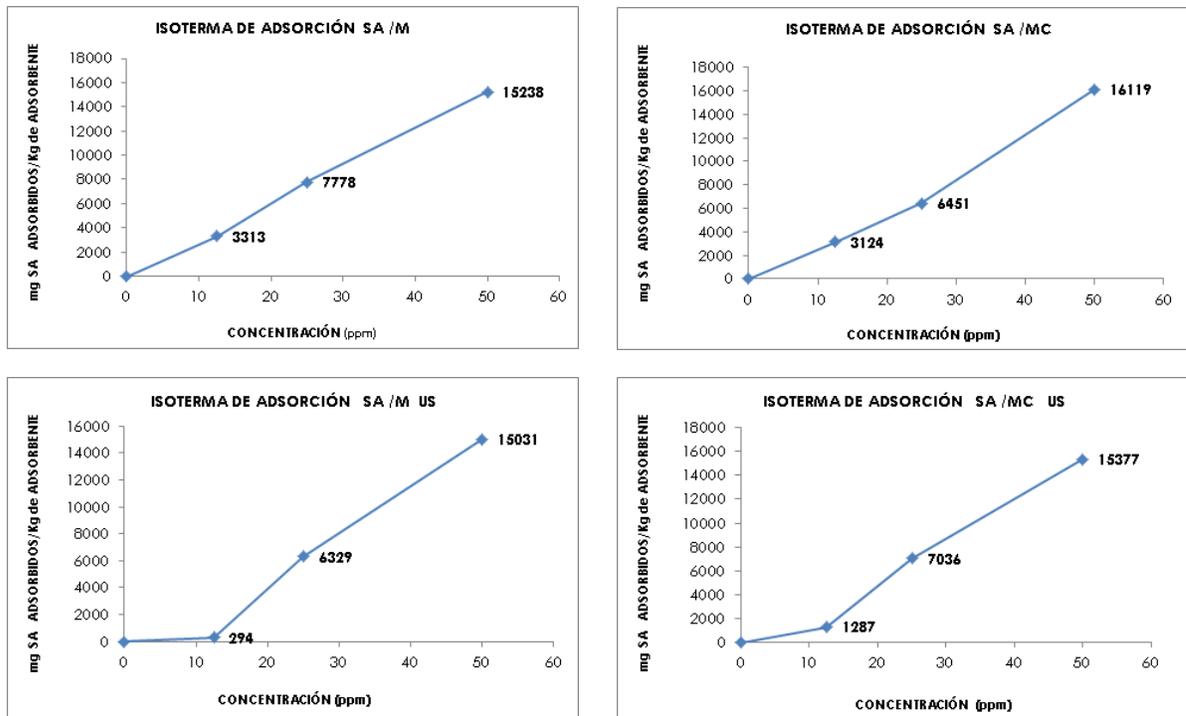


Fig. 3.9.1.2 Isoterma de Adsorción. Sistema safranina - montmorillonita natural (SAM); Sistema safranina-montmorillonita calcinada (SAMC); Sistema safranina - montmorillonita natural, sometido a ultrasonidos (SAM US); Sistema safranina -montmorillonita calcinada, sometido a ultrasonidos (SAMC US)

La isoterma de adsorción SAM, según los valores de las constantes calculadas corresponde a un ajuste a Freundlinch; con respecto a la isoterma de adsorción SAMC, esta tiene un ajuste intermedio entre Freundlinch y langmuir. Para las muestras sometidas a ultrasonidos con montmorillonita natural y calcinada, se observa que tienen también un ajuste intermedio entre Freundlinch y langmuir.

SAFRANINA							
SISTEMA	FREUNDLINCH				LANGMUIR		
	Ln Kf	Kf	nf	r ²	K1	K2	r ²
SAMN	1.86	6.44	0.85	0.08	7.54	0.12	0.01
SAMC	2.14	8.47	0.75	0.36	0.35	4.06	0.48
SAMNUS	3.41	30.26	1.69	1.00	0.64	0.98	0.97
SAMCUS	2.95	19.02	1.62	0.96	0.56	1.53	1.00

Tabla 3.9.1.1 Constantes Freundlinch y Langmuir para las diferentes isothermas de safranina – montmorillonita.

CANTIDADES MÁXIMAS ADSORBIDAS			
M	MC	MUS	MCUS
mg SA / kg de adsorbente			
3313	3124	294	1287
7778	6451	6329	7036
15238	16119	15031	15377

Tabla 3.9.1.2 Cantidades máximas adsorbidas de safranina en montmorillonita.

3.9.2 Difracción de Rayos X

Del estudio de estas figuras se confirma la formación de un complejo interlaminar de safranina con la montmorillonita tanto natural como calcinada y sometida a ultrasonidos. Asimismo, también se puede constatar que la montmorillonita calcinada, así como las tratadas con ultrasonidos recuperan su forma original al rehidratarse con la disolución de safranina.

En la tabla 3.9.2.1, se indica la magnitud del desplazamiento del espaciado basal para los diferentes tipos de muestras, siendo muy similar en todas ellas.

En la figura 3.9.2.1; se han representado los diagramas de difracción de Rayos X de los diferentes sistemas de adsorción con la mayor concentración de safranina utilizado (50 ppm).

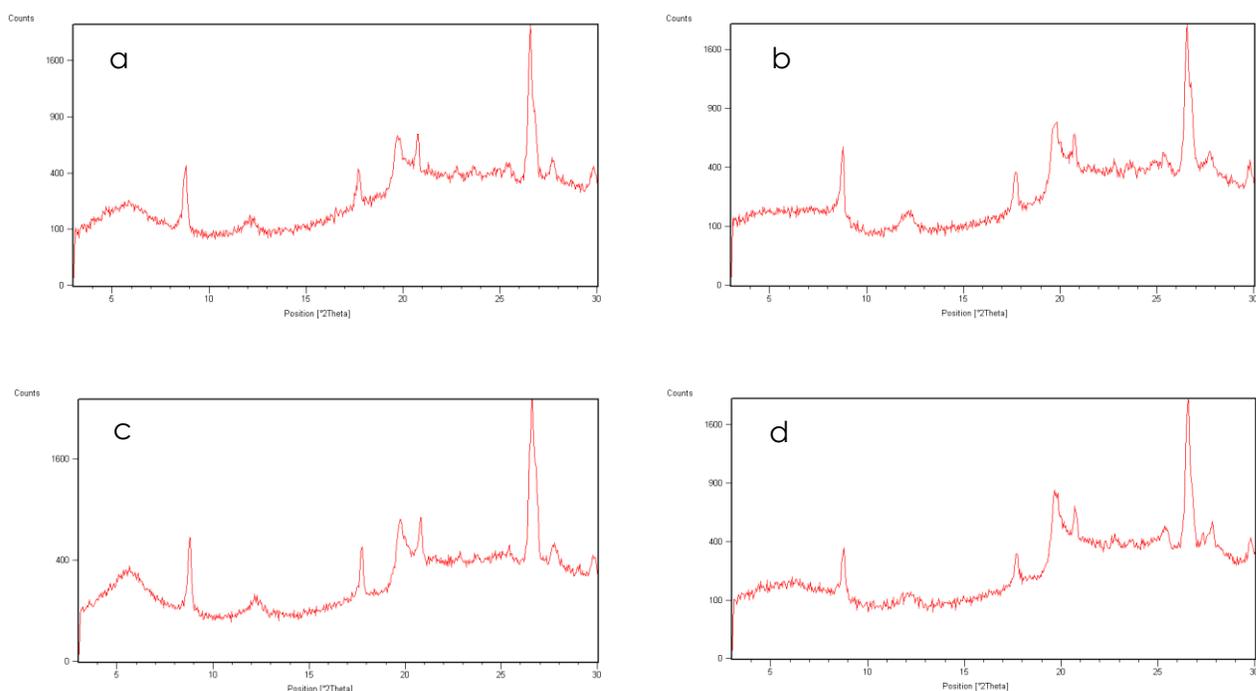


Fig. 3.9.2.1 Difractograma de difracción de Rayos X: (a) Sistema safranina -montmorillonita natural (SAM); (b) Sistema safranina- montmorillonita calcinada (SAMC); (c) Sistema safranina - montmorillonita natural, sometido a ultrasonidos (SAM US); (d) Sistema safranina - montmorillonita calcinada, sometido a ultrasonidos (SAMC US)

DIFRACCIÓN DE RAYOS X					
INCREMENTO DEL ESPACIADO BASAL					
	M	SAM	SAMC	SAMUS	SAMCUS
ESPACIADO BASAL (Å)	14.24	18.43	18.41	18.44	18.38
INCREMENTO (Å)	0	4.19	4.17	4.2	4.14

Tabla 3.9.2.1 Espaciado basal e incremento del mismo en los sistemas safranina-montmorillonita natural, calcinada y sistemas sometidos a ultrasonidos

3.9.3 Estudio Térmico: Análisis Térmico Diferencial, Análisis Termogravimétrico y Derivada Termogravimétrica

En las figuras 3.9.3.1 (a) y (b) se representan los ATD de los sistemas SAM y SAMC; se puede observar fenómenos endotérmicos en el sistema SAM

asociados a la montmorillonita y al colorante con el que interactúa, con un mínimo a 175°C. Los fenómenos exotérmicos con máximos a 462°C, 575°C y 623°C.

Para el sistema SAMC50 se pueden observar tres picos endotérmicos con mínimos a 151°C, 293°C, 344°C y picos exotérmicos con máximos a 470°C, 514°C y 558°C.

En las figuras 3.9.3.1 (a) y (b), se observan las curvas TG correspondientes a los sistemas SAM y SAMC respectivamente; donde para el primer sistema se puede observar una primera pérdida de peso del 20% desde 0°C a 140°C, otra caída del 14% desde 450°C hasta 800°C.

Para el sistema SAMC, pueden observarse también dos pérdidas de peso, siendo la primera del 10% desde 0 a 124°C, la segunda pérdida de peso en 90%, de 250°C hasta 800°C.

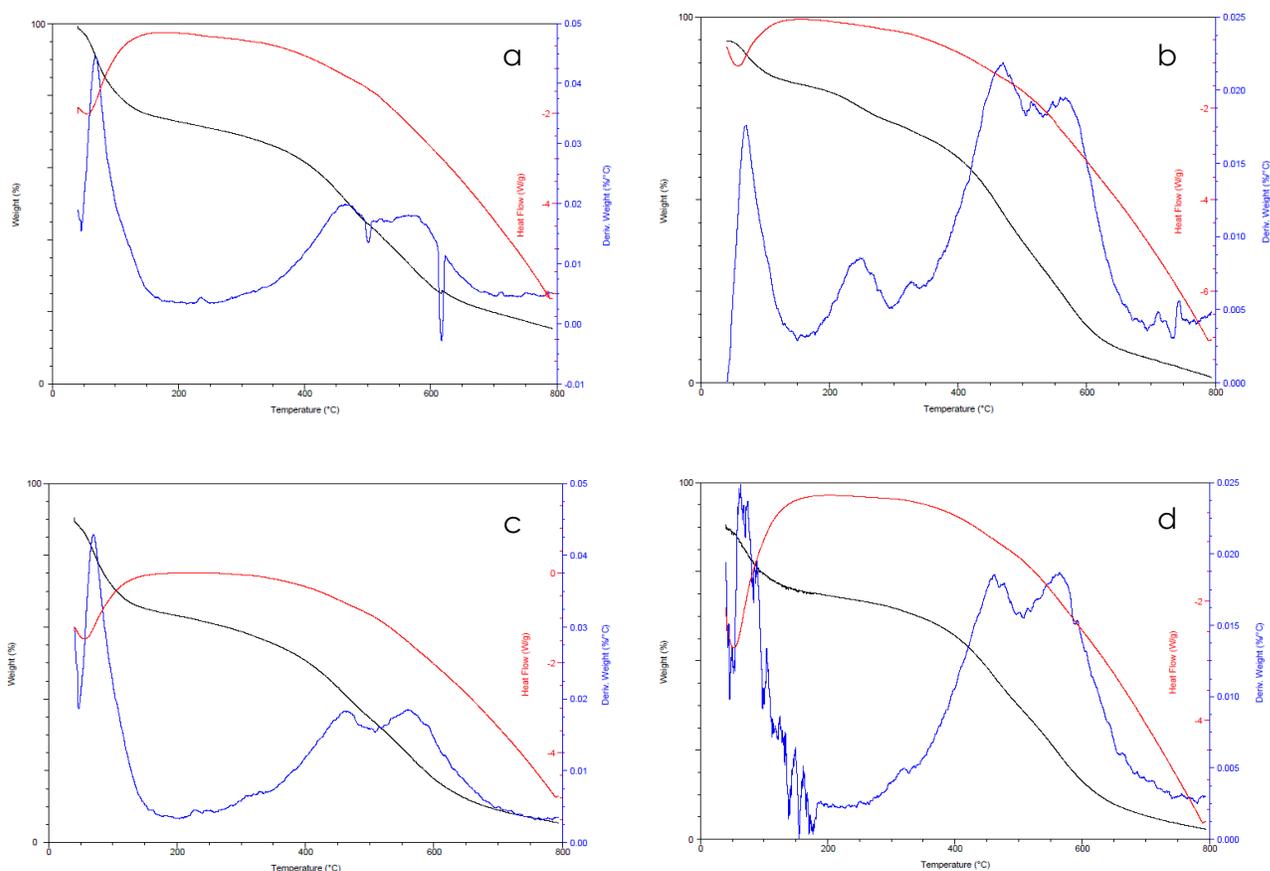


Fig. 3.9.3.1 Diagrama de ATD-TG-DTG: (a) Sistema safranina –montmorillonita natural (SAM); (b) Sistema safranina –montmorillonita calcinada (SAMC); (c) Sistema safranina –montmorillonita natural, sometido a ultrasonidos (SAM US); (d) Sistemas safranina –montmorillonita calcinada, sometido a ultrasonidos (SAMCUS)

En las figuras 3.9.3.1 (c) y (d), se representan los ATD de los sistemas SAMUS y SAMC US; se puede observar un efecto endotérmico en el sistema SAMUS asociados a la montmorillonita y al colorante con el que interactúa, con un mínimo a 170°C y dos efectos exotérmicos con máximos a 461°C desde 350°C hasta 500°C y 580°C desde 505°C hasta 710°C.

Para el sistema SAMCUS se pueden observar picos endotérmicos con mínimos a 180°C desde 0°C hasta 90°C y picos exotérmicos con máximos a 461°C desde 340°C hasta 500°C y 595°C desde 525°C hasta 630°C.

En las figuras 3.9.3.1 (c) y (d), se observan las curvas TG correspondientes a los sistemas SAMUS y SAMCUS; donde para el primer sistema se puede

observar dos pérdidas de peso; la primera del 30% desde 0°C hasta a 136°C y la última pérdida de peso del 70% desde 300°C hasta 680°C.

Para el sistema SAMCUS, se puede apreciar una pérdida de peso del 20% desde 0°C hasta 161°C y una segunda pérdida de peso del 80% desde 390°C hasta 772°C.

Los efectos exotérmicos debidos a la combustión de los fragmentos de la safranina aparecen a mayores temperaturas que los detectados para el colorante puro. Esto indica una fuerte interacción entre el adsorbato y el adsorbente.

SISTEMA	ATD		TG	
SAM	MIN 175°C	MAX 462°C	0-140°C	20%
		MAX 575°C	450-800°C	80%
		MAX 623°C		
SAMC	MIN 151°C	MAX 470°C	0-124°C	10%
	MIN 293°C	MAX 514°C	250- 800°C	90%
	MIN 344°C	MAX 558°C		
SAMUS	MIN 170°C	MAX 461°C	0-136°C	30%
		MAX 580°C	300-680°C	70%
SAMCUS	MIN 180°C	MAX 461°C	0-161°C	20%
		MAX 595°C	390-772°C	80%
M	MIN 134°C		0-550°C	40%
	MIN 485°C		600-800°C	60%
	MIN 800°C			
MC	MIN 150°C	MAX 460°C	0-185°C	20%
	MIN 350°C	MAX 650°C	200-450°C	30%
			475-800°C	50%
SA	MIN 62°C	MAX 304°C	0- 78°C	12%
		MAX 496°C	265-313°C	9%
		MAX 648°C	410-653°C	80%

Tabla 3.9.3.1 Resultados del estudio ATD-TG-DTA de los sistemas safranina – montmorillonita natural, calcinada y sistemas sometidos a ultrasonidos

3.9.4 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier

En las figuras 3.9.4.1 y 3.9.4.2, se representan los espectros de FT-IR de los sistemas SAM y SAMC. Se registran bandas de vibración de tensión de grupos OH estructurales a 3628 cm^{-1} en la montmorillonita natural frente a bandas a 3618 cm^{-1} del sistema SAM.

Asimismo, se registran señales de tensión N-H de arilaminas primarias a 3167 cm^{-1} de la safranina frente a señales desplazadas a 3132 cm^{-1} del sistema SAM y señales a 3135 cm^{-1} del sistema SAMC. También se detectan bandas de tensión del grupo C-H a 2905 cm^{-1} del colorante frente a bandas a 3014 cm^{-1} del sistema SAM y bandas desplazadas a 2925 cm^{-1} y a 3003 cm^{-1} del sistema SAMC.

Además se pueden observar bandas de vibración esquelética de los anillos aromáticos a 1488 cm^{-1} en la safranina frente a bandas a 1478 cm^{-1} del sistema SAMC.

Como consecuencia de los cambios en las señales de los espectros FT-IR ya mencionados anteriormente, se puede afirmar que tiene lugar la formación de un enlace de hidrógeno a través de los grupos amino del colorante y una reordenación del mismo en la interlámina de la montmorillonita.

En la Tabla 3.9.4.1 se registran las vibraciones principales en los sistemas de adsorción obtenidos, comparándolas con las de los adsorbentes y colorante puros.

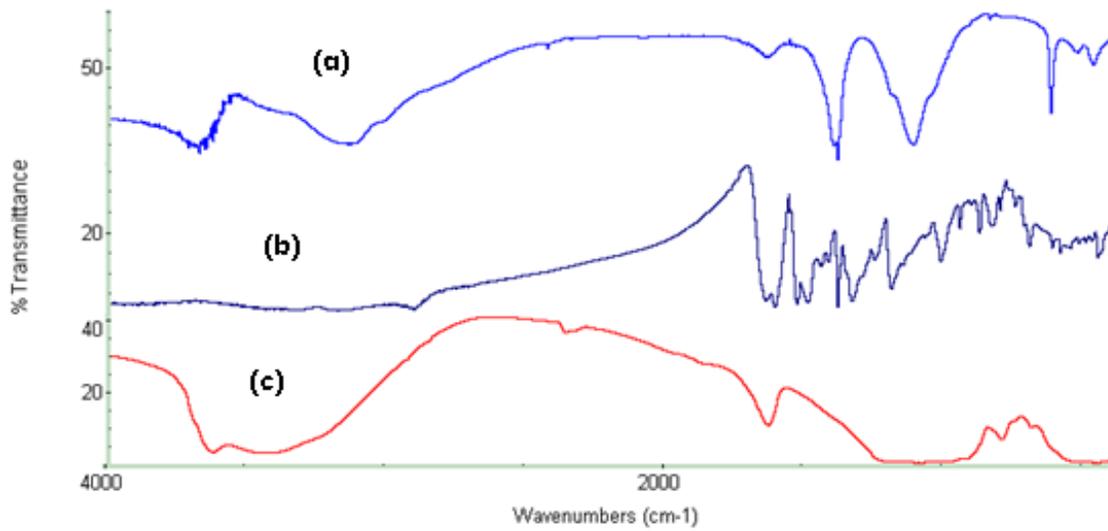


Fig. 3.9.4.1 Espectro de FT-IR: **(a)** Sistema safranina -montmorillonita natural (SAM); **(b)** safranina; **(c)** montmorillonita natural

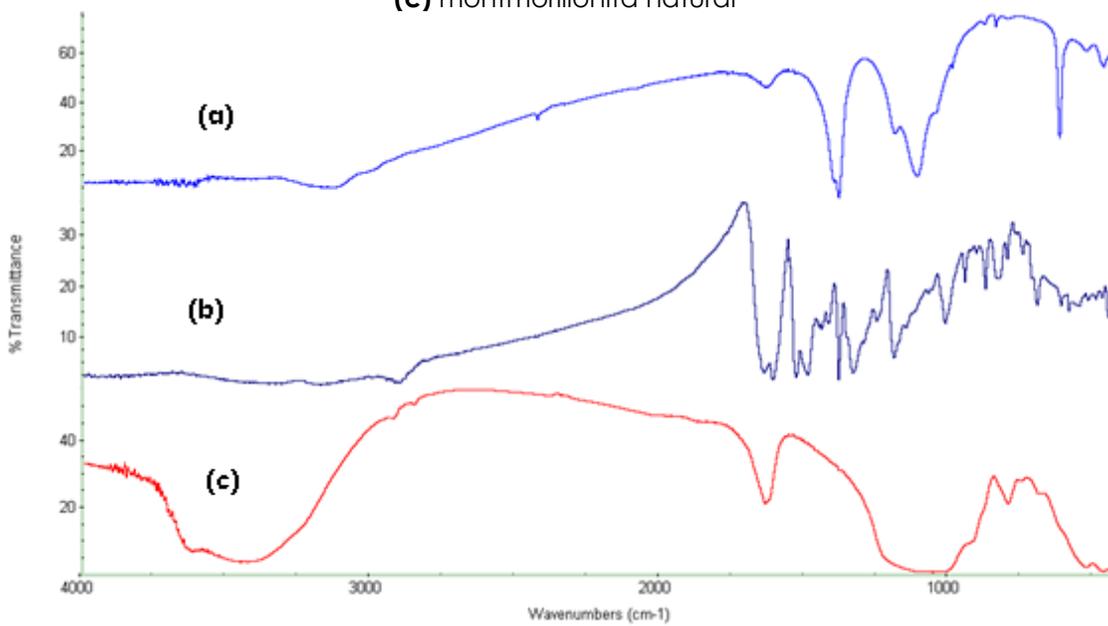


Fig. 3.9.4.2 Espectro de FT-IR: **(a)** Sistema safranina –montmorillonita calcinada (SAMC); **(b)** safranina; **(c)** montmorillonita calcinada.

SISTEMA	cm ⁻¹		SAM	SAMC
M	3628	BANDAS DE VIBRACIÓN DE TENSIÓN DE LOS GRUPOS O-H ESTRUCTURALES	3628 3618	-
SA	3167	BANDAS DE TENSION N-O DE ARILAMINAS PRIMARIAS	3132	3135
SA	2905	BANDAS DE TENSION DEL GRUPO C-H	3014 2910	3003 2925
SA	1537		1534	1532
SA	1488	BANDAS DE VIBRACIÓN ESQUELETAL DE LOS ANILLOS AROMÁTICOS	1487	1478
SA	1192	BANDAS DE VIBRACIONES DE TENSION DE DIMETIL FENACINA	-	1189
M	1110	BANDAS DE VIBRACIÓN DE LA RED ESTRUCTURAL DEL SILICATO	1113	-

Tabla 3.9.4.1 Bandas de interacción en FT-IR de los sistemas SAM-SAMC

Las figuras 3.9.4.3 y 3.9.4.4, corresponden a los espectros de FT-IR del sistema SAMUS y SAMCUS. Se observa que se registran bandas de tensión del agua superficial y estructural del grupo O-H 3861cm⁻¹ y 3744 cm⁻¹ de la montmorillonita calcinada frente a bandas a 3820 cm⁻¹ y 3743 cm⁻¹ del sistema SAMCUS.

Además se registran señales de vibración de tensión de los grupos O-H estructurales a 3621 cm⁻¹ de la montmorillonita natural frente a señales a 3639 cm⁻¹ y 3648 cm⁻¹ en el sistema SAMUS.

También se detectan bandas de tensión del grupo N-H de diarilaminas primarias a 3167 cm⁻¹ del colorante frente a bandas desplazadas en 3131 cm⁻¹ del sistema SAMUS y a 3130 cm⁻¹ del sistema SAMCUS.

Asimismo se registran bandas de vibración esquelética de los anillos aromáticos en 1537 cm⁻¹ de la safranina frente a bandas desplazadas a 1552 cm⁻¹ del sistema SAMUS.

Se observa el mismo comportamiento que en los sistemas de adsorción no sometidos a ultrasonidos. Sin embargo, también se detecta a través de la interpretación de estos últimos espectros la sustitución del agua interlaminar del mineral de la acilla por la safranina.

En la Tabla 3.9.4.2 se registran las vibraciones principales en los sistemas de adsorción obtenidos, comparándolas con las de los adsorbentes y colorante puros.

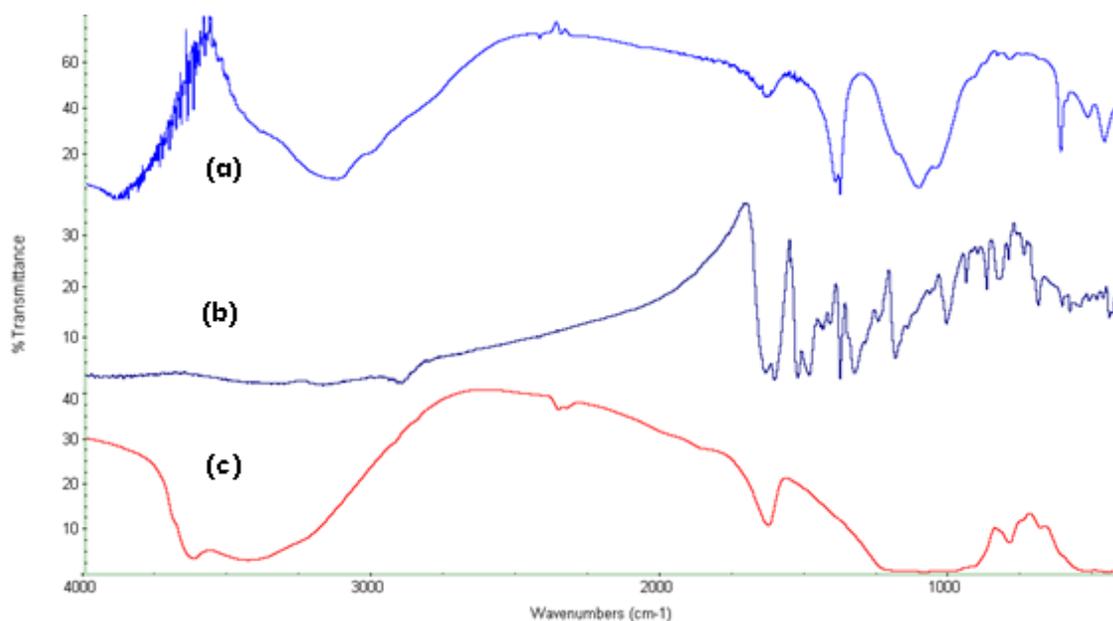


Fig. 3.9.4.3 Espectro de FT-IR: **(a)** Sistema safranina – montmorillonita natural, sometido a ultrasonidos (SAM US); **(b)** safranina; **(c)** montmorillonita natural

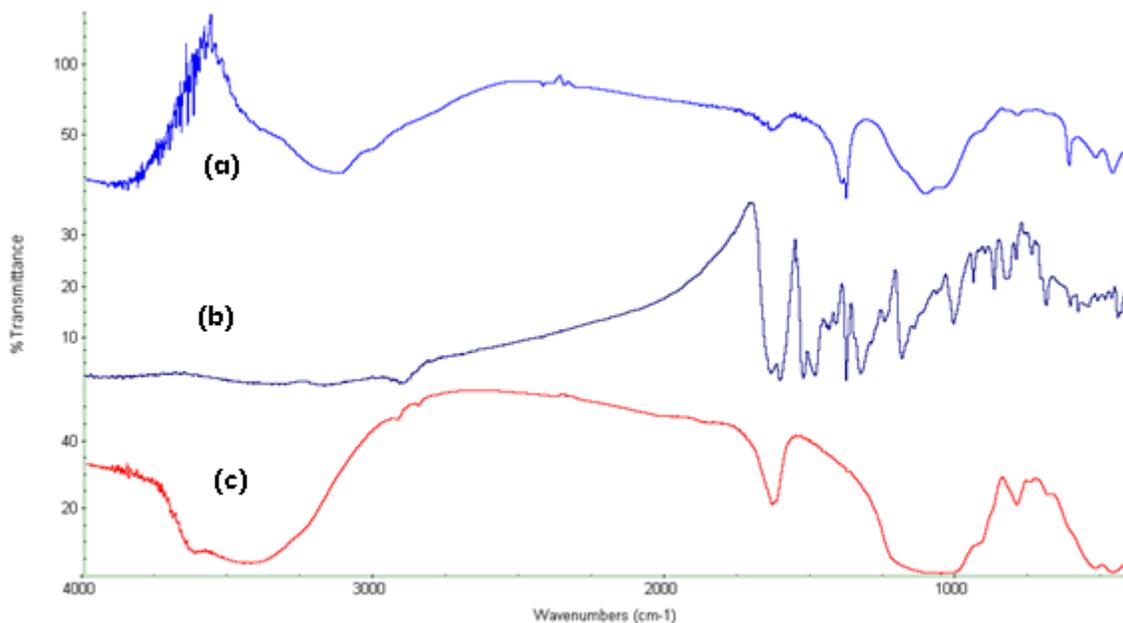


Figura 3.9.4.4 Espectro de FT-IR: **(a)** Sistema safranina –montmorillonita calcinada, sometido a ultrasonidos (SAMC US50; **(b)** safranina; **(c)** montmorillonita calcinada.

SISTEMA	cm ⁻¹		SAMUS	SAMCUS
MC	3861	BANDAS DE TENSIÓN DEL AGUA SUPERFICIAL Y ESTRUCTURAL DEL GRUPO O-H	-	3820
	3744		-	3743
M	3621	BANDAS DE VIBRACIÓN DE TENSIÓN DE LOS GRUPOS O-H ESTRUCTURALES	3648 3639 3628	-
SA	3167	BANDAS DE TENSION DE TENSIÓN DEL GRUPO N-H DE DIARILAMINAS PRIMARIAS	3131	3130
SA	1646	BANDAS DE DEFORMACIÓN DEL GRUPO N-H	1645	1645
SA	1537	BANDAS DE VIBRACIÓN ESQUELETAL DE LOS ANILLOS AROMÁTICOS	1552	-
M	1110	BANDAS DE VIBRACIÓN DE LA RED ESTRUCTURAL DEL SILICATO	1112	-

Tabla 3.9.4.2 Bandas de interacción en FT-IR de los sistemas SAMUS-SAMCUS

3.9.5 DESORCIÓN

La desorción para la montmorillonita calcinada es la misma que para la montmorillonita natural, ya que se recupera su forma natural.

De acuerdo a los resultados, la recuperación de la montmorillonita de los sistemas obtenidos con montmorillonita natural fue del 30% y en los sistemas que se trataron mediante ultrasonidos fue del 42%.

La estructura del heterociclo fenacina que forma parte de la estructura de la safranina estabiliza la retención del colorante en la montmorillonita cuando se le somete al proceso de desorción.

MONTMORILLONITA	DESORCIÓN (%)
N	30
US	42

3.10 SISTEMAS SAFRANINA-SEPIOLITA NATURAL, TRATADA QUÍMICAMENTE Y SISTEMAS SOMETIDOS A ULTRASONIDOS

3.10.1 Isotermas De Adsorción

Trataremos la isoterma de adsorción de las diferentes concentraciones de safranina (SA) con sepiolita natural (S) y en segundo lugar la isoterma de adsorción con la sepiolita tratada químicamente (SQ) con HCl al 30%. Por último se estudiarán las isotermas de adsorción de safranina con sepiolita natural y tratada químicamente sometida a ultrasonidos durante 15 minutos.

Se puede comprobar que las isotermas de adsorción obtenidas en los sistemas de SAS Y SASUS de la figura 3.10.1.1 (a) y (b), corresponden al tipo L de la clasificación de Giles. Este tipo de curva L, indica que a medida que los lugares de adsorción son ocupados, las moléculas de adsorbato encuentran con mayor dificultad un lugar vacante. Las isotermas de adsorción obtenidas en

los sistemas SASQ y SASQUS de las figuras 3.10.1.1 (c) y (d), corresponden al tipo C, de la clasificación de Giles. Este tipo de curva, indica un resultado de partición constante entre solución y adsorbente.

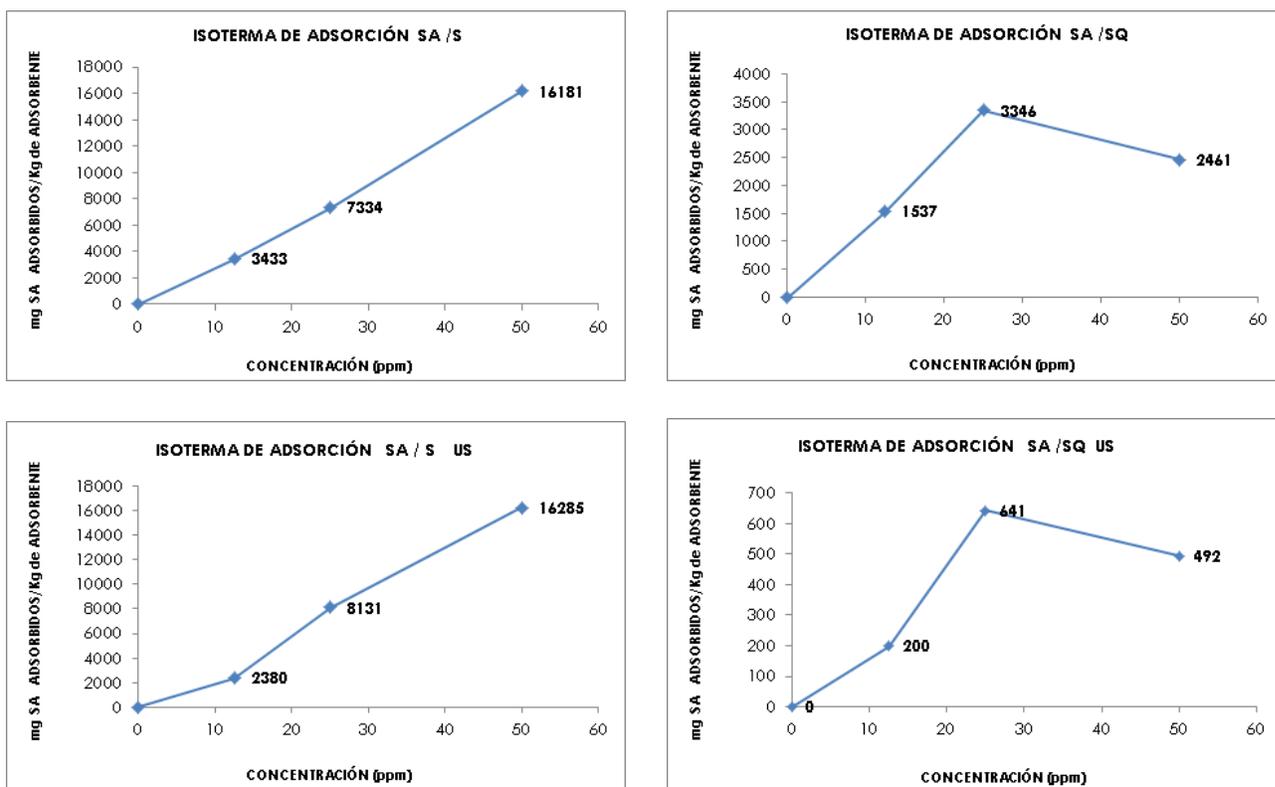


Fig. 3.10.1.1 Isotherma de Adsorción. Sistema safranina - sepiolita natural (SAS); Sistema safranina- sepiolita tratada químicamente (SASQ); Sistema safranina - sepiolita natural, sometido a ultrasonidos (SAS US); Sistema safranina – sepiolita tratada químicamente, sometido a ultrasonidos (SASQ US)

La isoterma de adsorción SAS, SASUS y SASQUS, según los valores de las constantes calculadas tiene un ajuste intermedio a Freundlinch y Langmuir. Con respecto a la isoterma de adsorción SASQ, ésta tiene claramente un ajuste a Freundlinch.

SAFRANINA							
SISTEMA	FREUNDLINCH				LANGMUIR		
	Ln Kf	Kf	nf	r ²	K1	K2	r ²
SAS	1.92	6.83	1.30	0.45	0.59	2.38	0.41
SASQ	0.18	1.20	1.09	1.00	0.03	0.83	0.44
SAS US	1.80	6.05	0.79	0.72	0.39	6.52	0.99
SASQ US	1.42	4.12	1.46	0.98	0.10	0.41	0.94

Tabla 3.10.1.1 Constantes Freundlinch y Langmuir para las diferentes isothermas de safranina – sepiolita.

CANTIDADES MÁXIMAS ADSORBIDAS			
S	SQ	SUS	SQUS
mg SA /Kg de adsorbente			
3433	1537	2380	200
7334	3346	8131	641
16181	2461	16285	492

Tabla 3.10.1.2 Cantidades máximas adsorbidas de safranina en sepiolita.

3.10.2 Difracción de Rayos X

En las Fig. 3.10.2.1; se han representado los diagramas de difracción de Rayos X de los diferentes sistemas de adsorción con la mayor concentración de safranina utilizada (50 ppm).

Del estudio de estas figuras, se observa la invariabilidad de las señales en los difractogramas de los sistemas de adsorción con respecto a la sepiolita natural y a la sepiolita sometida a tratamiento químico debido a la naturaleza fibrosa de ambos soportes.

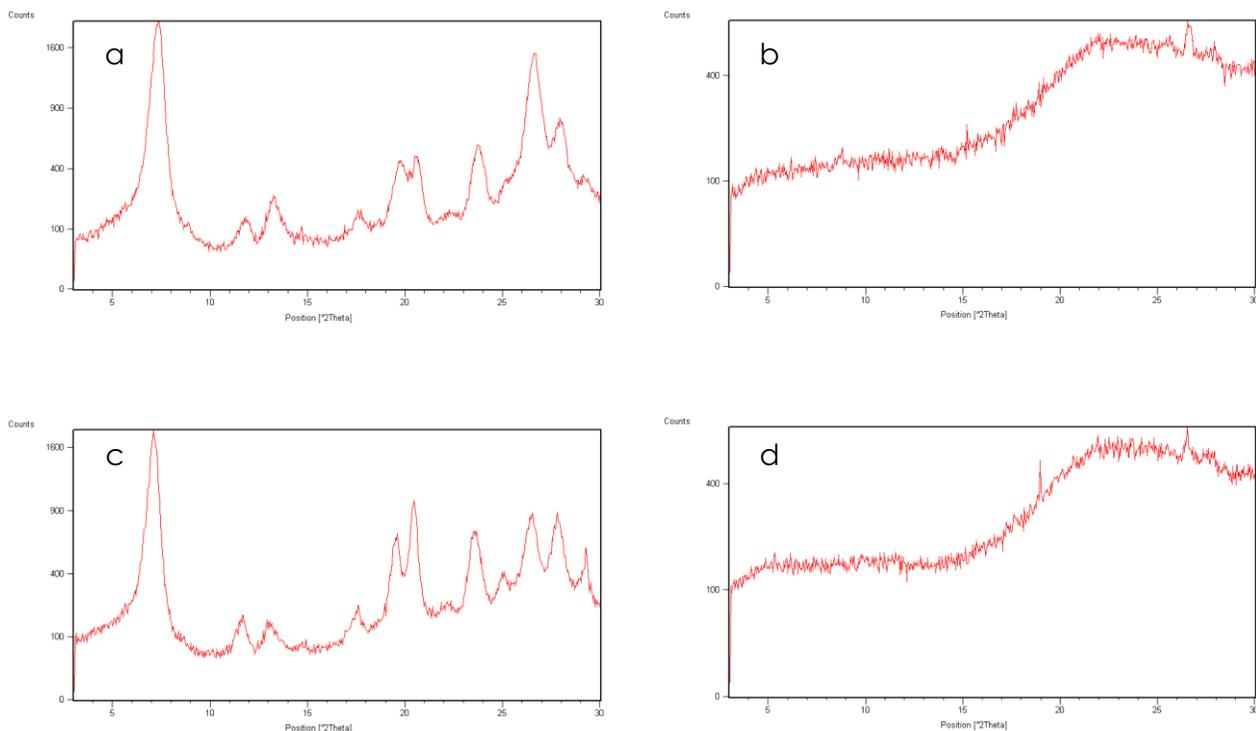


Fig. 3.10.2.1 Difractograma de DRX: (a) Sistema safranina - sepiolita natural (SAS); (b) Sistema safranina- sepiolita tratada químicamente (SASQ); (c) Sistema safranina- sepiolita natural, sometido a ultrasonidos (SAS US); (d) Sistema safranina- sepiolita tratada químicamente, sometido a ultrasonidos (SASQ U)

3.10.3 Estudio Térmico: Análisis Térmico Diferencial, Análisis Termogravimétrico y Derivada Termogravimétrica

En las Fig. 3.10.3.1 (a) y (b), se representan los ATD de los sistemas SAS y SASQ; se puede observar fenómenos térmicos en el sistema SAS asociados al colorante al interactuar con la sepiolita, con un efecto endotérmico mínimo a 125°C y fenómenos exotérmicos con máximos a 267°C, 490°C y 525°C.

Para el sistema SASQ se pueden observar un efecto endotérmico con mínimo a 220°C y picos exotérmicos con máximos 390°C y 510°C.

En las Fig. 3.10.3.1 (a) y (b), se observan las curvas TG correspondientes a los sistemas SAS y SASQ; donde para el primer sistema se puede observar una primera pérdida de peso del 10% desde 0°C a 135°C, una segunda pérdida de

peso del 20% desde 183°C hasta 320°C y por último una pérdida de peso del 70% desde 382°C hasta 800°C. Asimismo para el sistema SASQ, se puede observar una pérdida de peso del 42% desde 0°C hasta 153°C y una pérdida de peso del 58% desde 200°C hasta 800°C.

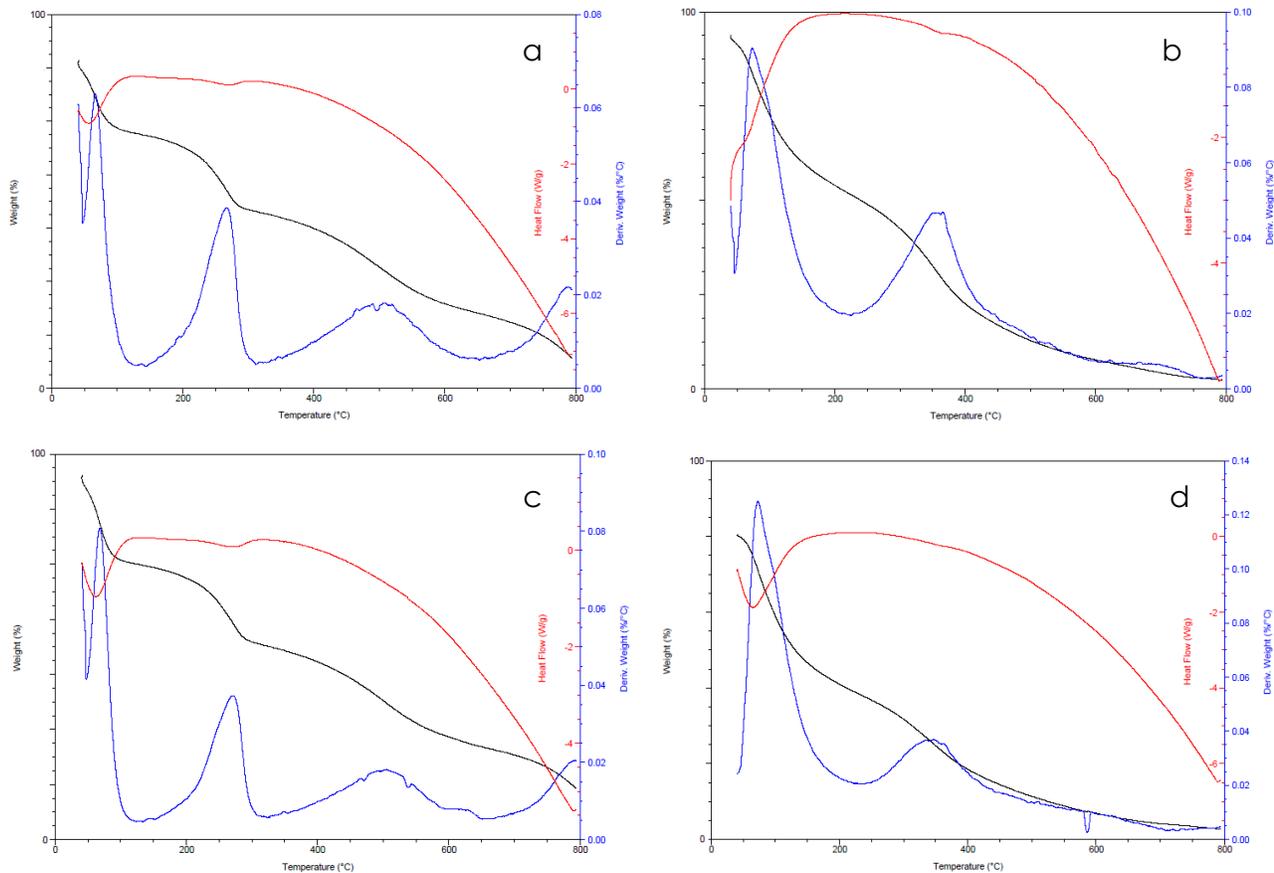


Fig. 3.10.3.1 Diagrama de ATD-TG-DTG: (a) Sistema safranina –sepiolita natural (SAS); (b) Sistema safranina –sepiolita tratada químicamente (SASQ); (c) Sistema safranina – sepiolita natural, sometido a ultrasonidos (SAS US); (d) Sistema safranina – sepiolita tratada químicamente, sometido a ultrasonidos (SASQ US)

En la Fig. 3.10.3.1 (c) y (d), se representan los ATD de los sistemas SASUS y SASQUS; se pueden observar fenómenos térmicos en el sistema SASUS asociados al colorante al interactuar con la sepiolita, con un pico endotérmico con mínimo a 120 °C y tres picos exotérmicos, el primero con máximo 271°C

desde 150°C hasta 300°C; el segundo en 506°C desde 450°C hasta 560°C y el tercero en 633°C desde 590°C hasta 690°C.

Para el sistema SASQUS se pueden observar un pico endotérmico, con mínimos a 250°C y dos picos exotérmicos con máximos a 360°C y 510°C.

En las Fig. 3.10.3.1 (c) y (d), se observan las curvas TG correspondientes a los sistemas SASUS y SASQUS; donde para el primer sistema se puede observar una primera pérdida de peso del 10% desde 0°C a 97°C, una segunda pérdida de peso del 20% desde 143°C hasta 334°C y por último una pérdida de peso del 70% desde 334°C hasta 800°C.

Asimismo para el sistema SASQUS, se puede observar una pérdida de peso del 52% desde 0°C hasta 127°C y una pérdida de peso del 48 % desde 125°C hasta 800°C.

Los efectos exotérmicos registrados en todos los sistemas de adsorción obtenidos confirman una fuerte interacción entre la safranina y la sepiolita, tanto natural como tratada químicamente. Asimismo la sustitución del agua zeolítica por el colorante también se puede confirmar por el análisis térmico de las muestras obtenidas.

SISTEMA	ATD		TG	
SAS	MIN 125°C	MAX 267°C	0-135°C	10%
		MAX 490°C	183-320°C	20%
			382-800°C	70%
SASQ	MIN 220°C	MAX 390°C	0-153°C	42%
		MAX 510°C	200-800°C	58%
SASUS	MIN 120°C	MAX 271°C	0-97°C	10%
		MAX 506°C	143-334°C	20%
		MAX 633°C	334-800°C	70%
SASQUS	MIN 250°C	MAX 360°C	0-127°C	52%
		MAX 510°C	125-800°C	48%
S	MIN 120°C		0-128°C	30%
	MIN 325°C		140-236°C	35%
	MIN 715°C		236-800°C	35%
SQ	MIN 152°C		0-200°C	30%
	MIN 800°C		410-750°C	70%
SA	MIN 62°C	MAX 304°C	0-78°C	12%
		MAX 496°C	265-313°C	9%
		MAX 648°C	410-653°C	80%

Tabla 3.10.3.1 Resultados del estudio ATD-TG-DTG de los sistemas safranina-sepiolita natural, tratada químicamente y sistemas sometidos a ultrasonidos

3.10.4 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier.

En las Fig. 3.10.4.1 y 3.10.4.2 se representan a los espectros de FT-IR de los sistemas SAS y SASQ. Se se registran señales de tensión ν_{OH} de los grupos hidroxilos y de las moléculas de agua de la red a 3679 cm^{-1} de la sepiolita tratada químicamente frente a señales ligeramente desplazadas hasta 3669 cm^{-1} del sistema SASQ.

También se pueden observar bandas de vibración de tensión ν_{OH} de las moléculas de agua Tipo I en 3569 cm^{-1} de la sepiolita natural frente a bandas desplazadas a 3587 cm^{-1} del sistema SAS.

Asimismo, se detectan señales de tensión de arilaminas primarias N-H a 3167 cm^{-1} del colorante frente a señales desplazadas a 3133 cm^{-1} del sistema SAS y a 3185 cm^{-1} del sistema SASQ.

Por último, se registran bandas de vibración de tensión del grupo C-N de arilaminas primarias a 1334 cm^{-1} de la safranina frente a bandas a 1384 cm^{-1} en ambos sistemas.

En la Tabla 3.10.4.1 se registran las vibraciones principales en los sistemas de adsorción obtenidos, comparándolas con las de los adsorbentes y colorante puros.

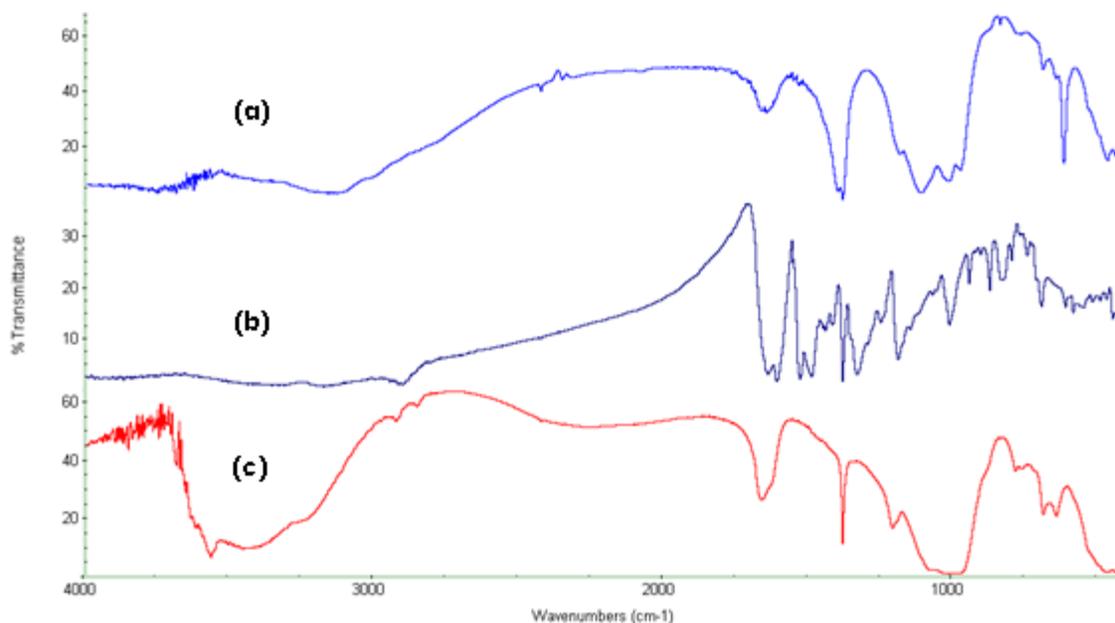


Figura 3.10.4.1 Espectro de FT-IR: **(a)** Sistema safranina – sepiolita natural (SAS), **(b)** Safranina; **(c)** sepiolita natural.

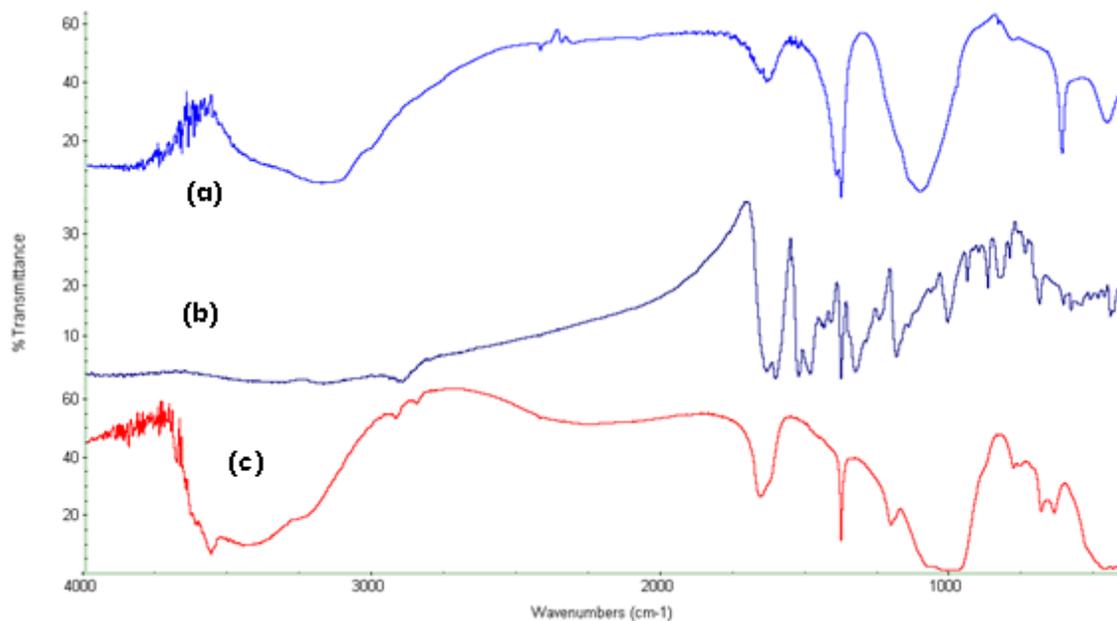


Fig. 3.10.4.2 Espectro de FT-IR: **(a)** Sistema safranina –sepiolita tratada químicamente (SASQ); **(b)** Safranina; **(c)** sepiolita tratada químicamente.

SISTEMA	cm ⁻¹		SAS	SASQ
S	3685	BANDA DE TENSION ν OH DE MOLÉCULAS DE AGUA TIPO III DEL GRUPO O-H QUE COORDINAN IONES Mg ²⁺	3689	-
SQ	3679	BANDAS DE TENSION DE ν OH DE LOS GRUPOS HIDROXILOS Y DE LAS MOLÉCULAS DE AGUA DE LA RED	-	3669
S	3631	BANDA DE TENSION ν OH DE MOLÉCULAS DE AGUA TIPO III	3628	-
S	3569	BANDAS DE VIBRACION DE TENSION ν OH DE LAS MOLÉCULAS DE AGUA TIPO I	3587	-
SA	3167	BANDAS DE TENSION DE ARILAMINAS PRIMARIAS N-H	3133	3185
SA	1646	BANDAS DE C-N HETEROCICLO (PIRIMIDINA)	1646	1644
SA	1334	BANDAS DE VIBRACION DE TENSION DEL GRUPO C-N DE ARILAMINAS PRIMARIAS	1384	1384
S	1020	BANDAS DE VIBRACION DE TENSION DEL GRUPO Si-O-Si	1017	-

Tabla 3.10.4.1 Bandas de interacción en FT-IR de los sistemas SAS-SASQ

En las Fig. 3.10.4.3 y 3.10.4.4 se representan los espectros de FT-IR de los sistemas SASUS y SASQUS. Se observan que se registran señales de tensión ν OH de las moléculas de agua tipo III del grupo O-H que coordinan iones Mg²⁺ en la sepiolita natural a 3685 cm⁻¹ frente a señales a 3648 cm⁻¹ del sistema SASUS.

También se registran bandas de tensión ν OH de los grupos hidroxilos y de las moléculas de agua de la red a 3679 cm⁻¹ en la sepiolita tratada químicamente frente a bandas a 3648 cm⁻¹ y 3627 cm⁻¹ del sistema SASQUS.

Además se detectan señales de tensión ν OH de moléculas de agua Tipo III a 3631 cm⁻¹ de la sepiolita natural frente a bandas desplazadas a 3618 cm⁻¹ del sistema SASUS.

Asimismo se pueden observar de tensión uOH de los grupos hidroxilos y de las moléculas de agua en la red a 3392 cm^{-1} de la sepiolita tratada químicamente frente a bandas desplazadas a 3369 cm^{-1} en el sistema SASQUS.

Las señales de tensión de arilaminas primarias N-H aparecen a 3167 cm^{-1} en la safranina frente a las reflejadas a 3139 cm^{-1} en el sistema SASUS.

Los principales desplazamientos de señales en los espectros FT-IR de las muestras obtenidas nos confirman la formación de enlaces de hidrógeno a través de los grupos amino del colorante. El cambio en las bandas de los diferentes tipos de agua de la sepiolita son debidos al intercambio catiónico y a la sustitución del agua zeolítica por la safranina.

En la Tabla 3.10.4.2 se registran las vibraciones principales en los sistemas de adsorción obtenidos, comparándolas con las de los adsorbentes y colorante puros.

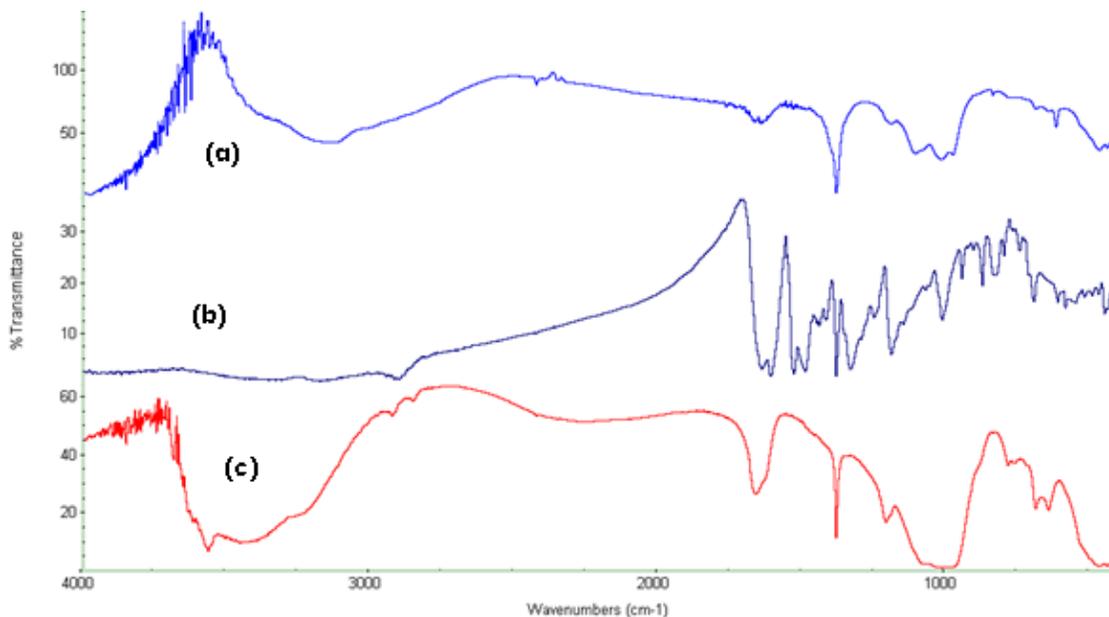


Figura 3.10.4.3 Espectro de FT-IR: **(a)** Sistema safranina – sepiolita natural, sometido a ultrasonidos (SAS US); **(b)** Safranina; **(c)** sepiolita natural

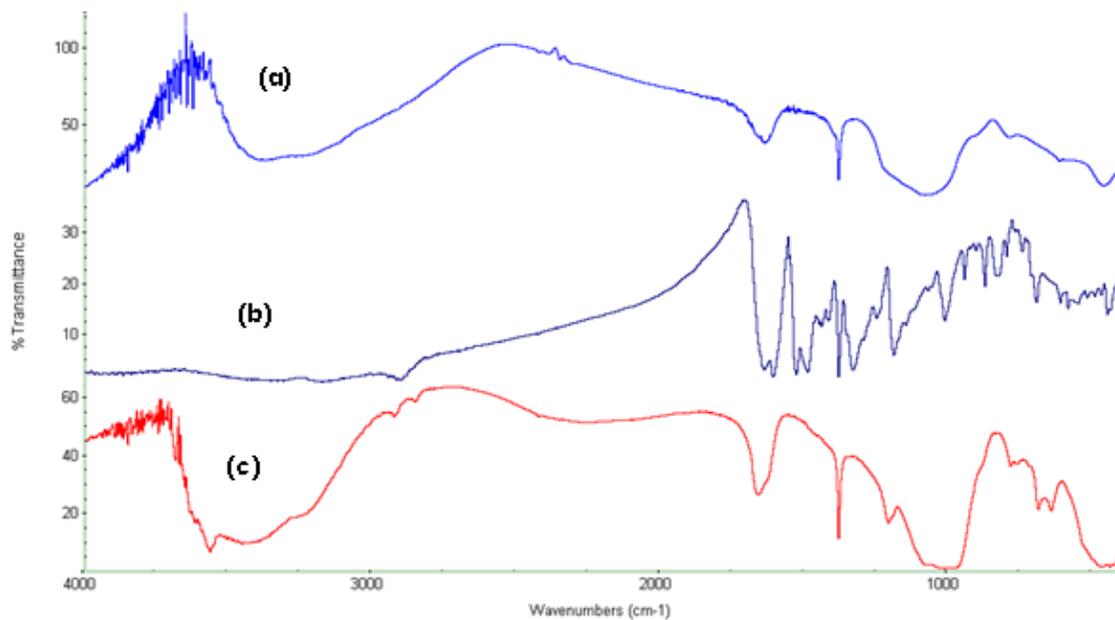


Fig. 3.10.4.4 Espectro de FT-IR: **(a)** Sistema safranina –sepiolita tratada químicamente, sometido a ultrasonidos (SASQ US); **(b)** Safranina; **(c)** sepiolita tratada químicamente.

SISTEMA	cm ⁻¹		SASUS	SASQUS
S	3685	BANDA DE TENSIÓN OOH DE MOLÉCULAS DE AGUA TIPO III DEL GRUPO O-H QUE COORDINAN IONES Mg ²⁺	3648	-
SQ	3679	BANDAS DE TENSIÓN DE OOH DE LOS GRUPOS HIDROXILOS Y DE LAS MOLÉCULAS DE AGUA DE LA RED	-	3648 3627
S	3631	BANDA DE TENSIÓN OOH DE MOLÉCULAS DE AGUA TIPO III	3627 3618	-
SQ	3392	BANDAS DE TENSIÓN DE OOH DE LOS GRUPOS HIDROXILOS Y DE LAS MOLÉCULAS DE AGUA DE LA RED	-	3369
SA	3167	BANDAS DE TENSIÓN DE ARILAMINAS PRIMARIAS N-H	3139	-
SA	1646	BANDAS DE DEFORMACIÓN DEL GRUPO N-H	1645	1645
SA	1334	BANDAS DE VIBRACIÓN DE TENSIÓN DEL GRUPO C-N DE ARILAMINAS PRIMARIAS	1384	1384
S	1020	BANDAS DE VIBRACIÓN DE TENSIÓN DEL GRUPO Si-O-Si	1109	-

Tabla 3.10.4.2 Bandas de interacción en FT-IR de los sistemas SASUS-SASQUS

3.8.6 Desorción

La desorción para la sepiolita tratada químicamente como para la natural es muy similar.

De acuerdo a los resultados, la recuperación de la safranina de los sistemas obtenidos con sepiolita natural fue del 36% y en los sistemas que se trataron mediante ultrasonidos fue del 11%.

Los resultados obtenidos referentes a la desorción de safranina de los sistemas de adsorción con sepiolita, tanto natural como tratada químicamente,

nos muestran que la estructura molecular del colorante estabiliza y refuerza los enlaces entre el adsorbato y el adsorbente.

SEPIOLITA	DESORCIÓN (%)
N	36
US	11

4. CONCLUSIONES

4.1 CONCLUSIONES

1) Para el caso de los sistemas de tartrazina –Montmorillonita, la adsorción mejora con respecto al tratamiento térmico y con la utilización de las técnicas de ultrasonidos.

En cuanto al mecanismo de interacción, es por formación de enlaces de hidrógeno a través del OH y reordenamiento del colorante.

La desorción es muy baja en los sistemas obtenidos con la técnica de ultrasonidos.

2) Para el caso de los sistemas de tartrazina –sepiolita, se observa una alta afinidad con la sepiolita y una mejora de la adsorción con la técnica de ultrasonidos.

En el mecanismo de interacción, hay formación de enlaces de hidrógeno con los OH de la tartrazina y reordenamiento del colorante, además de sustitución del agua zeolítica.

La técnica de ultrasonidos estabiliza el colorante en la sepiolita y la desorción es menor.

3) Para los sistemas de azul de metileno- montmorillonita, el tratamiento térmico de la arcilla y la técnica de ultrasonidos mejora levemente la adsorción debido al carácter catiónico del colorante.

El mecanismo de interacción es por intercambio catiónico y por reordenación del colorante.

Debido al carácter catiónico, la estructura molecular del colorante y a la afinidad con la montmorillonita, los porcentajes de desorción del azul de metileno son muy bajos.

4) La técnica de ultrasonidos y el tratamiento químico al que fue sometida la sepiolita no mejoran, pero mantienen la adsorción del azul de metileno.

El mecanismo de interacción refleja la sustitución del agua zeolítica por el colorante y la reordenación del mismo en los canales de la sepiolita.

En el caso de la desorción, las técnicas de los ultrasonidos no ayudan a la retención del compuesto debido a la dispersión estructural de la sepiolita.

5) En el caso del sistema patent blue V- montmorillonita, el tratamiento térmico y las técnicas de ultrasonido mejoran la adsorción del colorante catiónico solo en el caso de la montmorillonita natural.

El mecanismo de interacción, transcurre por intercambio catiónico, formación de enlaces de hidrógeno, enlaces Van der Waals y reordenamiento de la montmorillonita natural.

La desorción para este caso es muy alta, es debido a la estructura molecular del paten blue ya que se observa una muy alta desorción para montmorillonita natural y para la calcinada.

6) Para el sistema patent blue- sepiolita, la técnica de ultrasonidos mejora la adsorción

El mecanismo de interacción con sepiolita es la formación de enlaces de hidrógeno a través del hidroxilo, reordenamiento del colorante y sustitución del agua zeolítica.

La desorción es prácticamente total, para este caso, es debido a la estructura molecular del patent blue.

7) La adsorción para el sistema safranina-montmorillonita, se ve mantenida o mejorada por el tratamiento térmico y la técnica de ultrasonidos, sobre todo en el caso de la montmorillonita natural.

El mecanismo de interacción transcurre mediante enlaces de hidrógeno a partir del grupo amino y la reordenación del colorante y el intercambio catiónico.

La desorción es baja por la estructura molecular del colorante.

8) Para el caso del sistema safranina-sepiolita, el tratamiento químico no facilita la adsorción y la técnica de ultrasonidos la favorece, pero solo en el caso de la sepiolita natural.

El mecanismo de interacción se lleva a cabo mediante enlaces de hidrógeno a través del grupo amino, intercambio catiónico y sustitución del agua zeolítica.

La desorción, para este caso es muy baja debido a la estructura química y al mecanismo de interacción que presenta la safranina.

9) La adsorción de los colorantes tartrazina, azul de metileno, patent blue V y safranina por montmorillonita y sepiolita naturales y/o modificadas puede suponer su aplicación en columnas de adsorción que formen parte de una E.D.A.R. de industrias alimentarias.

5. BIBLIOGRAFÍA

- Adamson, A.W. "Physical Chemistry of surfaces" 4th. Edition. John Wiley & Sons, Inc. PP. 492-595. 1982.
- Agouborde Manosalva Lina Inés. "Remoción de Metales Pesados por Medio de Adsorbentes No Convencionales" Facultad de Ingeniería, Ciencias y Administración. Universidad de La Frontera. Temuco, Chile. 2008.
- Aguirre Sánchez H. I. "Colorante Safranina O". Investigación en Discapacidad. Vol. 1, Num. 2. PP.83-85. Septiembre-Diciembre 2012
- Ahmed, M.B.; Zhou, J.L.; Ngo, H.H. "Adsorptive removal of antibiotics from wáter and wastewater: Progress and challenges." The Science of the total environment. Vol. 532. PP. 112-126. Nov. 2015
- Albella J.M.; Cintas A.M.; Miranda T.; Serratos J.M. "Introducción a la Ciencia de los Materiales. Técnicas de Preparación Y Caracterización" Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Madrid 1993.
- Albert, J.T.; Harter, R.D. "Adsorption of lysozyme and ovalbumin by clay: effect of clay suspension pH and clay mineral type." Soil Sci. Vol. 115. PP.130-136. 1973.
- Alexey, S.P.; Simon, B. "Continous-flow production of a pharmaceutical nanoemulsion by high-amplitude ultrasound: Process scale-up." ChemicalEngineering and Processing Intensification. No. 82. PP 132-136. 2014.
- Alkan M.; Çelikçapa, S.; Demirbaş, Ö.; Doğan M. "Removal or reactive blue 221 and acid blue 62 anionic dyes from aqueous solution by sepiolite". Dyes and Pigments Vol. 65. PP. 251-259. 2005.
- Alwash, A.H.; Abdullah, A.Z.; Ismail, N. "Zeolite Y encapsulated with Fe-TiO₂ for ultrasound-assited degradation of amaranth dye in water." Journal of hazardous Materials. Vol 233-234. PP.184-193. 2012.

- Anirudhan, T.S.; Ramachandran, M. "Adsorptive removal of basic dyes from aqueous solutions by surfactant modified bentonite clay (organoclay): Kinetic and competitive adsorption isotherm." *Process Safety and Environmental Protection*. Vol. 95. PP. 215-225. 2015.
- Anjaneya, O.; Shrishailnath, S.S.; Guruprasad, K.; Nayak, A.S.; Mashetty, S.B.; Karegoudar, T.B. "Decolourization of amaranth dye by bacterial biofilm in batch and continuous packed bed bioreactor." *International Biodeterioration & Biodegradation* Vol. 79. PP. 64-72. 2013.
- Armstrong, D.E.; Chesters, G. "Properties of protein-bentonite complexes as influenced by equilibrium conditions." *Soil Sci.* Vol. 98. PP. 39-52. 1964
- Arocena, J.M.; Opio, C. "Prescribed fire-induced changes in properties of sub-boreal forest soils." *Geoderma*. Vol. 113. PP. 1-16. 2003.
- Arroyave Rojas, J.A.; Garcés Giraldo, L.F.; Arango Ruiz, A.J.; Agudelo López, C.M. "La tartrazina, un colorante de la Industria Agroalimentaria, degradado mediante procesos de oxidación avanzada." *Revista Lasallista de Investigación*. Vol. 5 No. 1. PP. 20-27. Enero-Junio 2008.
- Azejjel, H.; Del Hoyo, C.; Draoui, K.; Rodríguez-Cruz, M.S.; Sánchez-Martín, M.J. "Natural and modified clays from Morocco as adsorbents or ionizable herbicides in aqueous medium." *Desalination* Vol. 249. PP. 1151-1158. 2009.
- Baioumy H.M.; Ismael, I.S. "Composition, origin and industrial suitability of the Aswan ball clays, Egypt." *Applied Clay Science*. Vol. 102. PP 202-212. 2014.
- Barrer, R.M. "Shape-selective sorbents based on clay minerals: a review." *Clays Clay Miner.* Vol. 37. PP. 385-395. 1989.
- Barshad I. "The nature of lattice expansion and its relation to hydration in montmorillonite and vermiculite." *Am. Mineral* Vol. 34. PP. 675-684. 1949.

- Barshad, I. "Factors affecting the interlayer expansion of vermiculite and montmorillonite with organic substances." *Soil Science Soc. Am. Proc.* Vol. 16. PP. 176-182. 1952.
- Barshad I. "Thermodynamics of water adsorption and desorption on montmorillonite." *Clays and clay minerals*, Pergamon press. New York. Vol. 8. PP. 84-101. 1960.
- Bellamy, L.J. "The Infra-Red Spectra of Complex Molecules." Chapman and Hall, London. Volume One, Third Edition. 1975.
- Bellir, K.; Bouziane, I.S.; Boutamine, Z. "Sorption study of a basic dye Gentian Violet from aqueous solutions using activated bentonite." *TERRAGREEN 2012: Clean Energy solutions for Sustainable Environment. (CESSE). Energy Procedia.* Vol. 18. PP. 924-933. 2012.
- Birrell K, S.; Gradwell, M. "Ion exchange phenomena in some soils containing amorphous mineral constituents". *Journal of Soil science* Vol. 7. PP. 130-47. 1956.
- Bojemueller, E.; Nennemann, A.; Lagaly, G. "Enhanced pesticide adsorption by thermally modified bentonites." *Applied Clay Science.* Vol. 18. PP. 277-284. 2001.
- Bollou, M. "Handbook for sound engineers: The new audio cyclopedia." Editorial Focal Press. 1991.
- Borzelleca, J.F.; Hallagan, J.B. "Chronic toxicity/carcinogenicity studies of FD&C Yellow No. 5 (Tartrazine) in rats." *Fd. Chem. Toxic.* Vol. 26. No. 3. PP. 179-187. 1988.
- Breen, C.; Watson, R. "Polycation-Exchanged Clays as Sorbents Form Organic Pollutants: Influence of Layer Charge on Pollution Sorption Capacity." *Journal of Colloid and Interface Science* 208. PP. 422-429. 1998.

- Breitback, M.; Bathen, D. "Influence of ultrasound on adsorption processes." Ultrasonic Sonochemistry No. 8. PP 277-283. 2001.
- Brigham, E.O. "The fast Fourier Transform." Ed. Prentice-Hall. New Jersey. 1974.
- Brindley, G.W.; Thompson, T.D. "Methylene blue absorption by montmorillonites – Determinations of surface areas and exchange capacities with different initial saturations." Israel Journal of Chemistry Vol. 8. PP. 409. 1970.
- Brunauer S.; Emmet, P.H.; Teller, E. "Adsorption of Gases in Multimolecular Layers." J. Am. Chem. Soc. Vol. 60. PP. 309. 1938.
- Cabrera- Lafaurie, W.A.; Roman, F.R.; Hernández-Maldonado, A.J. "Single and multi-component adsorption of salicylic acid, clorfibric acid, carbamazepine and caffeine from water onto transition metal modified and partially calcined inorganic-organic pillared clay fixed beds." Journal of Hazardous Materials. Vol. 282. No. SI. PP.174-182. 2015.
- Caillere, S. "X-Ray identification and structures of clay minerals: Sepiolite." Mineralogical Society, London. Ch. 8. PP. 224. 1951.
- Caillere S.; Henin S.; Rautereau M. "Minéralogie des Argiles" Tome 1 Et 2. 2nd. Ed. Inra Actualités Scientifiques et Agronomiques. Ed. Masson. Paris. 1982.
- Calvet, R. "Adsorption-Desorption Phenomena in Interactions Between Herbicides And The Soil." Edited By R.J. Hance. Chapter 1, PP. 1-30. 1980.
- Calvet, R.; Chassin, P. "Clay-organic complexes: formation mechanisms, methods of study and applications." Bulletin du Groupe Francais des Argiles Vol. 25. PP. 87-113. 1973.
- Carretero, M.I. "Clay Minerals and Their Beneficial Effects upon Human Health. A review." Applied Clay Science Vol. 21. PP. 155-163. 2002.

- Carretero, M.I.; Pozo M. "Clay and non-clay minerals in the pharmaceutical industry: Part I. Excipients and medical applications." *Applied Clay Science*. No. 46. PP. 73-80. 2009.
- Carretero, M.I.; Pozo, M. "Clay and non-clay minerals in the pharmaceutical and cosmetics industries: Part II. Active ingredients." *Applied Clay Science*. No. 47. PP. 171-181. 2010.
- Carrizosa, M.J.; Hermosin M.C.; Koskinen W.C.; Cornejo, J. "Use of organosmectites to reduce leaching losses of acidic herbicides." *Soil Science Vol 67*. PP. 511-517. 2003.
- Celis, R.; Koskinen, W.C.; Hermosin, M.C.; Morillo, E. "Triadimefon interactions with organoclays and organohydrotalcites." *Soil Science Society of America Journal*. Vol. 64. PP. 36-43. 2000.
- Clark, J.; Macquarrie D. "Handbook of Green Chemistry and Technology" Blackwell Science Ltd. 2002
- Cloos, P. "Interactions between pesticides and the mineral soil fraction." *Pedologie Vol. 22*. PP. 148-173. 1972.
- Consejo de Europa. Carta Del Agua. 1968.
- Cooley, J.W.; Turkey J.W. "An algorithm for machine calculation of Complex Fourier Series." *Mathematics of Computation*. Vol. 19. PP. 297-301. 1965.
- Corma, A.; Mifsud, A.; Pérez, J. "Kinetic-study of the acidic influence of sepiolite – Modifications of textural properties." *Clay Minerals Vol. 21*. PP. 69-84. 1986 .
- Cornejo, J.; Celis, R.; Pavlovic I.; Morillo, E. "Interactions of pesticides with clays and layered double hydroxides: a review." *Clay Minerals Vol. 43*. PP. 155-175. 2008.

- Cotterill, J.V.; Wilkins, R.M.; Da Silva, F.T. "Controlled release of diuron from granules based on a lignin matrix system." *Journal of Controlled Release* Vol. 40. PP. 133-142. 1996.
- Coultate, T.P. "Manual Química y Bioquímica de los alimentos." *Acribia* Vol. 144. PP. 167-168. 1998.
- Cubero N.; Monferrer A.; Villalta J. "Aditivos Alimentarios" Colección Tecnología de Los Alimentos. Coedición A. Madrid Vicente. Ediciones Mundi-Prensa. 2002.
- Chang, P.H.; Li, Z.; Jiang, W.T. "Adsorption of tetracycline on montmorillonite: influence of solution pH, temperature and ionic strength." *Desalination and Water Treatment*. Vol. 55. No. 5. PP. 1380-1392. 2015.
- Chaw, L.J.; Mahiran, B.; Dzolkhifli, O.; Mohd, B.A.R.; Abu, B.S.; Raja, N.Z.R.A.R. "Green nano-emulsion intervention for water-soluble glyphosate isopropylamine (IPA) formulations in controlling *Eleusine indica* (*E. indica*)." *Pesticide Biochemistry and Physiology*. No. 102. PP. 19-29. 2012.
- Chowdhury, S.; Mishra, R.; Kushwaha, P.; Saha, P. "Removal of safranin from aqueous solutions by NaOH-treated rice husk: thermodynamics, kinetics and isosteric heat of adsorption." *Asia-Pacific Journal of Chemical engineering* Vol. 7. PP. 236-249. 2012
- Dabrowski, A. "Adsorption- From Theory to Practice" *Advances in Colloid and Interface Science* Vol. 93. PP. 135-224. 2001.
- Dailey, O.D.; Dowler C.C. "Polymeric microcapsules of cyanazine: Preparation and evaluation of efficacy." *Journal of Agricultural and Food Chemistry* Vol. 46. PP. 3823-3827. 1998.

- Dankova, Z.; Mockovciakova, A.; Dolinska, S. "Influence of ultrasound irradiation on cadmium adsorption by montmorillonite." *Desalination and Water Treatment*. Vol. 52. No. 28-30. PP. 5462-5469. 2014.
- Damonte, M.; Torres Sánchez, R.M.; Dos Santos Afonso, M. "Some aspects of the glyphosate adsorption on montmorillonite and its calcined form." *Applied Clay Science* Vol. 36. PP. 86-94. 2007.
- Dasgupta, N.; Ranjan, Sh.; Mundekkad, D.; Ramalingam, Ch.; Shanker R.; Kumar, A. "Nanotechnology in agro-food: From field to plate." *Food Research International*. No. 69. PP. 381-400. 2015.
- Del Hoyo Martínez C.M. "Sistemas Fármaco Arcilla: Preparación, Caracterización y Aplicación Como Filtros De Radiaciones Ultravioleta". Universidad De Salamanca. Departamento De Química Inorgánica. 1995.
- Del Hoyo, C.; Hansen, H.C.B.; Rives, V. "Study of Adsorption of Glyphosate by Hydrotalcite-like Compounds." *Ninth International Congress of Pesticide Chemistry* Vol. 2. PP. 51-54. 1998a.
- Del Hoyo, C.; Rives, V.; Vicente, M.A. "Application of Phenyl Salicylate-Sepiolite Systems as Ultraviolet Radiation Filters." *Clay Minerals* Vol. 33. PP. 467-474. 1998b.
- Del Hoyo, C.; Rives, V.; Vicente, M.A. "Procedimiento para la obtención de complejos fármaco-arcilla, y aplicaciones de los complejos así obtenidos." *Patente nº 2126506*. Oficina Española de Patentes. 1999.
- Del Hoyo, C.; Rives, V.; Vicente, M.A. "Preparation of Drug-Montmorillonite UV-Radiation Protection Compounds by Gas-Solid Adsorption." *Clay Minerals* Vol. 36. PP. 541-546. 2001.
- Del Hoyo, C.; Azejjel, H.; Draoui, K.; Rodríguez-Cruz, S.; Sánchez-Martín, M.J. "Natural and Modified Clays from Morocco as Adsorbents of Ionizable

Pesticides." EUROCLAY 2007: Conference of the European Clay Groups Association Vol. 1. PP. 77-79. 2007a.

- Del Hoyo, C. "Layered Double Hydroxides and Human Health: An Overview." Applied Clay Science Vol. 36. PP. 103-121. 2007b.
- Del Hoyo, C.; Dorado, C.; Rodríguez-Cruz, S.; Sánchez-Martín, M.J. "Physicochemical Study of Selected Surfactant-Clay Mineral Systems." Journal of Thermal Analysis and Calorimetry Vol. 94. PP. 65-73. 2008.
- Del Hoyo Martínez, C.; Cuéllar Antequera, J.; Sánchez Escribano, V.; Lozano García, M.S.; Cutillas Díez, R. "Clays and Clay Minerals and their Environmental Application in Food Technology" Geophysical Research. European GeoSciences Union (EGU) General Assembly. Vol. 15, PP. 13726-13728. Viena 2013
- Del Hoyo Martínez, C.; Lozano García, M.S.; Sánchez Escribano, V.; Cuéllar Antequera, J. "Searching for recyclability of modified clays for an environmental application." EGU2014-707-1 Vol. 16. European GeoSciences Union (EGU) General Assembly 2014. Viena 2014.
- Del Hoyo Martínez, C.; Lozano García, M.S.; Sánchez Escribano, V.; Cuéllar Antequera, J. "Modified Nanoclays for an Environmental Application" Phantoms Foundation Imaginenano Vol. 3. PP. 8-10. Bilbao 2015.
- Del Hoyo Martínez, C.; Lozano García M.S. "Clays as adsorbents of tartrazine: a sustainable application." Third International Conference on Advances in Civil, Structural and Environmental Engineering. Institute of Research Engineers and Doctors. Zurich. 2015.
- De Souza, I.G. Jr.; Saraiva de Costa, A.C.; Peternele W.S. "Contribution of clay fraction minerals of subtropical soils to the specific surface area and cation

- exchange capacity." *Revista Brasileira de Ciencia do Solo*. Vol. 31. No. 6. PP. 1355 – 1365. 2007.
- Díaz Rodríguez, L.A.; Torrecillas R. "Arcillas Cerámicas: Una Revisión de sus Distintos Tipos, Significados y Aplicaciones." *Boletín De La Sociedad Española De Cerámica Y Vidrio*. Vol. 41. No. 5. Septiembre- Octubre 2002.
 - Dodd, J.W.; Tonge, K.H. "Thermal Methods." John Wiley & Sons. Londres. (UK) 1987.
 - Doğan, M.; Özdemir, Y.; Alkan, M. "Adsorption Kinetics and Mechanism of Cationic Methylviolet and Methylene Blue Dyes onto Sepiolite". *Dyes and Pigments* Vol. 75. PP. 701-713. 2007
 - Domínguez J. M.; Schiffer I. "Las Arcillas: El Barro Noble". Fondo De Cultura Económica, S. A. De C.V. 1992.
 - Dorado, C.; Del Hoyo, C.; Rodríguez-Cruz, S.; Sánchez-Martín, M.J. "Adsorción de surfactantes de diferente estructura química por minerales de la arcilla. *Materiales arcillosos: De la Geología a las nuevas aplicaciones.*" SEA Ediciones. PP. 77-86. 2006.
 - Dorado Paniagua, M. C. "Adsorción de Surfactantes de Diferente Estructura Química por Minerales de Arcilla" Universidad De Salamanca. 2005.
 - Doval Montoya, M.; García Romero, E.; Luquedel Villar, J.; Martín-Vivaldi Caballero, J.L.; Rodas González, M. "Arcillas Industriales: Yacimientos Y Aplicaciones en: Yacimientos Minerales". Editores: R. Lunar Y R. Oyarzun. Editorial Centro De Estudios Ramón Areces, S. A. PP. 582-608. Madrid. 1991
 - Echarri, Luis. "Ciencias De La Tierra y Medio Ambiente". Editorial Teide. P. 63. 1998.

- Elaziouti, A.; Laouedi, N. "Influence of pH solution on the optical properties of methylene blue in aqueous suspension of Maghnia montmorillonite." The Korean Journal of Vision Science. Vol. 12. No. 2. PP. 139-146. 2010.
- El-Nahhal, Y.; Nir, S.; Margulies, L.; Serban, C. "Reduction of photodegradation and volatilization of herbicides in organo-clay formulations." Applied Clay Science Vol. 14. PP. 105-119. 1999.
- El-Nahhal, Y.; Nir, S.; Serban, C.; Margulies, L. "Montmorillonite-phenyltrimethyl ammonium yields environmentally improved formulations of hydrophobic herbicides." Journal of Agricultural and Food Chemistry Vol. 48. PP. 4791-4801. 2000.
- El-Nahhal, Y.; Undabeytia, T.; Polubesova, T.; Morillo, E. "Organo-clay formulations of pesticides: reduced leaching and photodegradation." Applied clay Science Vol. 18. PP. 309-326. 2001.
- El-Nahhal, Y. "Adsorptive behavior of acetochlor on organoclay complexes." Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology Vol. 70. PP.1104-1111. 2003.
- European Parliament and Council Directive 89/107/EEC on the approximation of the laws of the Member States concerning food additives authorised for use in foodstuffs intended for human consumption. Official Journal of the European Communities L40, 11.2.89, 27-33. 1988
- European Parliament and Council Directive 94/35/EC on sweeteners for use in foodstuffs. Official Journal of the European Communities L237, 10.9.94, PP. 3-12. 1994
- European Parliament and Council Directive 94/36/EC on colours for use in foodstuffs. Official Journal of the European Communities L237, 10.9.94, PP. 13-29. 1994

- European Parliament and Council Directive 06/52/EC on food additives other than colours or sweeteners. Official Journal of the European Communities L161, 26.7.06, PP. 10-22. 2006.
- Farmer, V.C. "The infrared spectra of minerals" Mineralogical Society. London. 1974.
- Francesco, D.; Marianna, A.; Mariarosaria, V.; Giovanna, F. "Design of nanoemulsion-based delivery systems of natural antimicrobials: Effect of the emulsifier." Journal of Biotechnology. No. 159. PP. 342-350. 2012.
- Frings, P.J.; Clymans, W.; Fontorbe, G. "Silicate weathering in the Ganges alluvial plain." Earth and Planetary Science Letters. Vol. 427. PP. 136-148. 2015.
- Gamba, M.; Flores, F.M.; Madejova, J. "Comparison of Imazalil removal onto montmorillonite and nonomontmorillonite and adsorption surface sites involved: An approach for agricultural wastewater treatment." Industrial & Engineering Chemistry Research. Vol. 54. No. 5. PP. 1529-1538. Feb. 2015.
- Garrido-Ramírez, E.G.; Theng, B.K.G.; Mora, M.L. "Clays and oxide minerals as catalysts and nanocatalysts in Fenton-like reactions: a review." Applied Clay Science. No. 47. PP. 182-192. 2010.
- Gholam, R.M.; Javad, H.; Zeinab, R.; Shiva, E.; Hossein, E. "Nanocomposite hydrogel from grafting of acrylamide onto HPMC using sodium montmorillonite nanoclay and removal of crystal violet dye." Cellulose. No. 20. PP. 2591-2604. 2013.
- Giles, C.H.; Macewan, T.H.; Nakhwa, S.N.; Smith, D. "Studies in Adsorption. Part XI. A System of Classification of Solution Adsorption Isotherms and its Use in Diagnosis of Adsorption Mechanisms and its Measurement of Specific Surface Areas of Solids. J. Chem. Soc. Vol. 111, PP. 3973-3993. 1960.

- Grandjean, J. "Interaction of poly(ethylene glycol) monoalkylethers with synthetic saponites in aqueous suspensions: a multinuclear magnetic resonance study." *Langmuir* Vol. 14, 1037-1040. 1998.
- Greenland, D.J. "Interaction between clays and organic compounds in soils. Mechanisms of interaction between clays and defined organic compounds." *Soils and Fertilizers* Vol. 28. PP. 415-425. 1965.
- Grim, R.E. "Clay mineralogy." Editorial McGraw-Hill. 1968.
- Goscianska, J., Pietrzak, R. "Removal of tartrazine from aqueous solution by carbon nanotubes decorated with nanoparticles" *Catalysis Today* Vol. 249. PP. 259-264. 2015
- Gupta, V.K.; Suhas. Application of low-cost adsorbents for dye removal. A review. *Journal of Environmental Management*. 90, 2313-2342. (2009).
- Güven, N.; Hower, W.F. "A Vanadium Smectite." *Clay Miner.* Vol. 14. P. 241. 1979.
- Haines, P.J. "Thermal Methods of Analysis. Principles, applications and problems." Blackie Academic & Professional. Primera Edición. Glasgow (UK). 1995.
- Harter R.D.; Stotzky, G. "Formation of Clay-Protein complexes." *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* Vol. 35. PP. 383-389. 1971.
- Harter, R.D. "Effect of exchange cations and solution ionic strength on formation and stability of smectite-protein complexes." *Soil. Sci.* Vol. 120. PP. 174-181. 1975.
- Hayashi, H.; Otsuka, R.; Imai, N. "Infrared study of sepiolite and palygorskite on heating." *Am. Miner.* 53. PP. 1613 -1624. 1969.

- He, H.; Ma, L.; Zhu, J. "Synthesis of organoclays: A critical review and unresolved issues." *Applied Clay Science*. Vol 100. No. SI. PP. 22-28. 2014.
- Hoffman, U.; Endell, K.; Wilm, D. "Struktur und quellung von montmorillonit." *Z. Kristallogr.* Vol. 86. P. 340. 1933.
- Inacio, J.; Taviot-Gueho, C.; Forano, C.; Morillo, E. "Adsorption of MCPA pesticide by MgAl-layered double hydroxides." *Applied Clay Science* Vol. 18. PP. 255-264. 2001.
- Ishii, M.; Shimanouchi, T.; Nakahira, M. "Far infrared absorption of layer silicates." *Inorg. Chim. Acta*. Vol. 1. PP. 387-392. 1967.
- Jacquinet, P. "New developments in interference spectroscopy." *Reports on Progress in Physics*. Vol. 23. PP. 268-312. 1960.
- Jelinek, P.; Dobosz, S.M.; Beno, J. "Thermostability of montmorillonite clays." *China Foundry*. Vol.11. No. 3. PP. 201-207. 2014.
- Jin, M.; Zhong, Q. "Transglutaminase cross-linking to enhance elastic properties of soy protein hydrogels with intercalated montmorillonite nanoclay." *Journal of Food Engineering*. Vol. 115. PP. 33-40. 2013.
- JOINT COMMITTEE ON POWDER DIFFRACTION STANDARDS. JCPDS 1971. "Powder Diffraction File alphabetical Index. Inorganic Compounds". International Centre for Diffraction Data, Pennsylvania, USA.
- Jones, T. R. "Properties and industrial applications of clays which swell in organic solvents." *Clay Miner.* Vol. 18. PP. 399-410. 1983.
- Kaiser, M.; Berhe, A.A. "How does sonication affect the mineral and organic constituents of soil aggregates? –A review. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*. Vol 177. No. 4. PP. 479-495. 2014.

- Klein, Cornelius; Hurlbut, Cornelius S. "Manual De Mineralogía" 4a. Edición. Basado En La Obra De J. Dana. (Versión Española Por J. Aguilar Peris) Ed. Reverté. 1996.
- Klett, C.; Barry, A.; Balti, I.; Lelli, P.; Schoenstein, F.; Jouini, N. "Niquel doped zinc oxide as potential sorbent for decolorization of specific dyes, methyloange and tartrazine by adsorption process." Journal of Environmental Chemical Engineering Vol. 2. PP. 914-926. 2014.
- Konta, J. "Clay and man: Clay raw materials in the service of man." Applied Clay Science Vol. 10. PP. 275-335. 1995.
- Kremleva, A.; Krueger, S.; Roesch, N. "Uranyl adsorption at solvated edge surfaces of 2: 1 smectites. A density functional study." Physical Chemistry Chemical Physics. Vol. 17. No. 20. PP. 13757-13768. 2015.
- Lavikainen, L. P.; Tanskanen, J.T.; Schatz, T. " Montmorillonite interlayer surface chemistry: effect of magnesium ion substitution on cation adsorption." Theoretical Chemistry Accounts. Vol. 134. No. 4. No. de Artículo 51. 2015.
- Le Naour, C.; Moisy Ph.; Léger, L.M.; Petrier, C.; Madic, C, "Effect of power ultrasound on the electrochemical platinum-HCOOH interface" Journal of Electroanalytical Chemistry Vol. 501. PP. 215-221. 2001
- Leroy, P.; Tournassat, C.; Bernard O. " The electrophoretic mobility of montmorillonite. Zeta potential and surface conductivity effects." Journal of Colloid and Interface Science. Vol. 451. PP. 21-39. 2015.
- Li, Z.; Chang, P.H.; Jiang, W.T.; Jean J.S.; Honh, H. "Mechanism of methylene blue removal from water by swelling clays." Chemical Engineering Journal Vol. 168. PP. 1193-1200. 2011.
- Liu, X.; Lu, X.; Sprik, M. "Acidity of edge sites of montmorillonite and kaolinite." Geochimica et Cosmochimica Acta. Vol. 117. PP. 180-190. 2013.

- Lombardi, B.; Baschini, M.; Torres Sánchez, R.M. "Bentonite deposits of Northern Patagonia." *Applied Clay Science* Vol 22. PP. 309–312. 2003.
- Longchambon, H. "Thermal properties of sepiolites." *Bulletin de la Société Française de Minéralogie et de Cristallographie*. Vol. 60. PP. 232-276. 1937.
- Lozano García, M.S.; Del Hoyo Martínez, C.; Cuéllar Antequera, J.; Sánchez Escribano, V. "Technique for Adsorption of Contaminants by Nanoclays" *Phantoms Foundation Imaginenano* Vol. 3. PP. 17-19. Bilbao 2015.
- Lozano García, M.S.; Del Hoyo Martínez, C. "Clays as adsorbents of blue methylene: a sustainable application." *Virtual Science Conference 2015*. Thomson Ed. Zilina (Eslovaquia). Mayo 2015.
- Ludvík, J.; Zuman, P. "Adsorption of 1,2,4-triazine pesticides met amitron and metribuzin on lignin." *Microchemical Journal* Vol. 64. PP. 15-20. 2000.
- Mackenzie, R.C. "Differential Thermal Analysis." Vol.I. Mackenzie, R.C. Edition. PP. 511. 1970.
- Maegdefrau, E.; Hofmann, U. "Kristallstruktur des Montmorillonits." *Z, Kristallogr.* Vol. 98. PP. 299-323. 1937.
- Marfil, R.; La Iglesia A.; Herrero, M.J. "Clay mineral occurrence and burial transformations: reservoir potential of the Permo-Triassic sediments of the Iberian Range." *Basin Research*. Vol. 27. No. 3. PP. 295-309. 2015.
- Marshall C.E. "Layer lattices and the base exchange of clays." *Z. Kristallographie* Vol. 91. P. 433. 1935.
- Megha, P.; Saurabh, D.; Patanjali, P.K.; Naik, S.N.; Satyawati, S. "Insecticidal activity of eucalyptus oil nanoemulsion with and jatropha aqueous filtrates." *International Biodeterioration & Biodegradation*. No. 91. PP. 119-127. 2014.

- Meister, M; Stela M.; Jardim, A.I.; Brandelli, A. "Adsorption of nisin and pediocin on nanoclays." Food Chemistry. Vol. 188. PP. 161-169. 2015.
- Metcalf & Eddy. "Wastewater Engineering. Treatment and Reuse". Mc Graw Hill. Fourth Edition. PP. 57-117. 2002.
- Meunier, J.D. "The Composition and Origin Of Vanadium-Rich Clay Minerals In Colorado Plateau Jurassic Sandstones" Clay and Clay Minerals. Vol. 42. No. 4. PP. 391-401. 1994.
- Migeon, G. "Sepiolites." Bulletin de la Société Française de Minéralogie et de Cristallographie. Vol. 59. PP. 6-134. 1936.
- Min, F.; Peng, Ch.; Song, Sh. "Hydration layers on clay mineral surfaces on aqueous solutions: A Review." Archives of mining Sciences. Vol. 59. No. 2. PP. 489 – 500. 2014.
- Mortland, M.M. "Clay-Organic Complexes and Interactions." Advances in Agronomy Vol. 22. PP. 75-117. 1970.
- Moyo, F.; Tandlich, R.; Wilhelmi, B.S. "Sorption of hydrophobic organic compounds on natural sorbents and organoclays from aqueous and non-aqueous solution: A mini-review. International Journal of Environmental Research and Public Health. Vol. 11. No. 5. PP. 5020-5048. 2014.
- Murray, H.H. "Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: a general overview." Applied Clay Science Vol. 17. PP. 207-221. 2000.
- Murray, H.H. "Clays in Industry." Editado por Domínguez, E.; Mas, G.R.; Cravero, F. 12th. International Clay Conference. Univ. Nacl. Sur Bahía Blanca, Argentina del 22-28 de julio del 2001. Patrocinadores: Assoc. Int. Etude Argiles; Clay Mineral Soc. 2001, A Clay Odyssey. PP. 3-14. 2003.

- Nasser, A.; Mingelgrin, Uri. "Mechanochemistry: A review of Surface reactions and environmental applications." *Applied Clay Science*. Vol. 67-68. No. Especial. SI. PP: 141-150. 2012.
- Nejib, A.; Joelle, D.; Fadhila, A. "Adsorption of anionic dya on natural and organophilic clays: effect of textile dyeing additives." *Desalination and Water Treatment*. Vol. 54. No. 6. PP.1754-1769. 2015.
- Nogueira, F.G.E.; Lopes, J.H.; Silva A.C.; Gonçalves, M.; Anastácio, A. S.; Sapag, K.; Oliveira, L.C.A. "Reactive adsorption of methylene blue on montmorillonite via ESI-MS study." *Applied Clay Science* Vol. 43. PP. 190-195. 2009.
- Norrish, K. "The swelling of montmorillonite" *Discuss. Faraday Soc.* Vol. 18. 120-134. 1954.
- Okada, T.; Seki, Y.; Ogawa, M. "Designed nanostructures of clay for controlled adsorption of organic compounds." *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. Vol. 14. No. 3. PP. 2121-2134. 2014.
- Ostrooumov, M. "Espectrometría Infrarroja de Reflexión en Mineralogía Avanzada, Geomología y Arqueometría." Vol. 12 de Monografías de Geofísica. UNAM. 2007.
- Pepperman, A.B.; Kuan, J.C.W. "Slow release formulations of metrobuzin based on alginate-kaolin-linseed-oil." *Journal of Controlled Release* Vol. 26. PP. 21-30. 1993.
- Pepperman, A.B.; Kuan, J.C.W. "Controlled release formulations ofalachlor based on calcium alginate." *Journal of Controlled Release* Vol. 34. PP. 17-23. 1995.

- Pérez-Maqueda, L.A.; Caneo, O.B.; Poyato, J.; Morillo, E. "Preparation and characterization of micron and submicron-sized vermiculite." *Physics and Chemistry of Minerals* Vol. 28. PP. 61-66. 2001.
- Pérez-Martínez, J.I.; Morillo, E., Maqueda, C.; Undaibeytia, T. "Ethyl cellulose polymer microspheres for controlled release of norfluazon." *Pesticide Management Science* Vol. 57. PP. 688-694. 2001.
- Permien, T.; Lagaly, G. "The rheological and colloidal properties of bentonite dispersions in the presence of organic compounds. III. The effect of alcohols on the coagulation of sodium montmorillonite." *Colloid Polym. Sci.* Vol. 272. PP. 1306 -1312. 1994.
- Pesquera, C.; González, F.; Benito, I.; Blanco, C.; Mendioroz, S.; Pajares, J. "Passivation of a montmorillonite by the silica created in acid activation." *Materials Chemistry* Vol. 2. PP. 907-911. 1992.
- Primo Yúfera, E. "Química Agrícola III. Alimentos." Ed. Alhambra. 1987.
- Prost, R. "Infrared study of the interactions between the different kinds of water molecules present in sepiolite." *Spectrochimica Acta.* Vol. 31A. PP. 1497-1499. 1975.
- Rausell-Colon, J.A.; Serratosa, J.M. "Reactions of clays with organic substances." *Chem. Clays Miner. A.C.D. Newman Edition.* PP. 371-422. 1987.
- Recuero, M. "Ingeniería Acústica." Editorial Paraninfo. 2000.
- Reglamento (UE) No. 1129/2011 de la Comisión de 11 de noviembre de 2011 por el que se modifica el anexo II del Reglamento (CE) No. 1333/2008 del Parlamento Europeo y del Consejo para establecer una lista de aditivos alimentarios de la Unión.

- Reglamento (UE) No. 231/2012 de la Comisión de 9 de marzo de 2012 por el que se establecen especificaciones para los aditivos alimentarios que figuran en los anexos II y III del Reglamento (CE) No. 1333/2008 del Parlamento Europeo y del Consejo.
- Reglamento (UE) No. 601/2014 de la Comisión de 4 de junio de 2014 por el que se modifica el anexo II del Reglamento (CE) No. 1333/2008 del Parlamento Europeo y del Consejo en lo que respecta a las categorías de carnes y a la utilización de aditivos alimentarios en preparados de carne.
- Reid-Soukup, U. "SSSA Book Series: 7 Soil Mineralogy with Environmental Applications." Soil Science Society of America, Inc. Madison, Wisconsin. USA. 2002.
- Repacholi, M.H. "Clay Mineralogy: Spectroscopic and Chemical Methods." Springer Science & Business Media. Edited by M.J. Wilson. 2012.
- Rives, V.; Munuera, G. "Comparative-study of some methods of analysis of N₂ Isotherms at 77-K on porous oxides." Anales de Química. Sup. 1. PP. 90-104. 1978.
- Rodríguez-Cruz, S.; Valderrábano, M.; Del Hoyo, C.; Sánchez-Martín, M.J. "Physicochemical study of the adsorption of pesticides by wood components." Journal of Environmental Quality Vol. 38. PP. 44-53. 2008.
- Ross, C.S.; Hendricks S.B. "Minerals of The Montmorillonite Group." U.S. Department of The Interior. Geological Survey. Washington. 1945.
- Ruiz-Hitzky E.; Aranda, P.; Darder, M. "Hybrid materials base on clays for environmental and biomedical applications." Journal of Material Chemistry. Vol. 20. No. 42. PP. 9306.9321. 2010.

- Ruiz-Hitzky, E.; Darder, M.; Fernandes, F.M. "Fibrous clays based bionanocomposites." *Progress in Polymer Science.* Vol. 38. No. 10-11. PP. 1392-1414. 2013.
- Ruiz-Hitzky, E.; Darder, M.; Alcantara, A.C.S. "Recent advances on fibrous clay-based nanocomposites." Editado por: Kalia, S.; Halrai, Y. *Organic-Inorganic Hybrid Nonomaterials. Colección. Advances in polymer Science. Vol. 267. PP. 39-86. 2015.*
- Salleh, MA.M.; Mahmoud, D.K.; Karim, W.A.W.A.; Idris, A. "Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: a comprehensive review." *Desalination Vol. 280. PP. 1-13. 2011.*
- Sánchez-Martín, M.J.; Rodríguez-Cruz, M.S.; Andrades, M.S. " Efficiency of different clay minerals modified with a cationic surfactant in the adsorption of pesticides: Influence of clay type and pesticide hydrophobicity." *Applied Clay Science. Vol. 31. No. 3-4. PP. 216-228. 2006.*
- Sánchez-Verdejo, T.; Undabeytia, T.; Nir, S.; Morillo, E. "Environmentally friendly slow release formulations of alachlor based on clay-phosphatidylcholine." *Environmental Science and Technology Vol. 42. PP. 5779-5784. 2008.*
- Sarikaya, Y.; Önal, M.; Baran, B.; Alemdaroglu, T. "The effect of thermal treatment on some of the physicochemical properties of a bentonite." *Clays Clay Miner. Vol. 48. PP. 557-562. 2000.*
- Serna, C.J.; Van Scoyoc, G.E. "Infrared study of sepiolite and palygorskite surfaces." *Developments in Sedimentology. Vol .27. PP. 197-206. 1979.*
- Serratosa, J.M. "Infrared Analysis of the Orientation of Pyridine Molecules in Clay Complexes." *Clays and Clay Minerals Vol. 14. PP. 385-391. 1966.*

- Shams, K.; Ahi, H. "Synthesis of 5A zeolite nanocrystals using kaolin via nanoemulsion technique and study of its sorption using a known kerosene cut." *Microporous and Mesoporous Materials*. No. 180. PP. 61-70. 2013.
- Sharma, M.; Vyas R.K.; Singh K. "A review on reactive adsorption for potential environmental." *Adsorption* Vol. 19. PP. 161-188. 2013.
- Shirsath, S.R.; Patil, A.P.; Patil, R. "Removal of brilliant green from wastewater using conventional and ultrasonically prepared poly (acrylic acid) hydrogel loaded with kaolin clay: A comparative study." *Ultrasonic Sonochemistry*. Vol. 20. No. 3. PP. 914-923. May 2013.
- Siantas, D.P.; Feinberg, B.A.; Fripiat, J.J. "Interaction between organic and inorganic pollutants in clay interlayer." *Clays Clay Miner.* Vol. 42. PP. 187-196. 1994.
- Skorb, E.V.; Volkova, A.; Andreeva, D.V. "Layer by Layer assembled hybrid materials for sustainable applications." *Current Organic Chemistry*. Vol. 18. No. 18. PP. 2315-2333. 2014.
- Sonowane, S.; Chaudhari, P.; Ghodke, S.; " Ultrasound assisted adsorption of basic dye organically modified bentonite (nanoclay)." *Journal of Scientific & Industrial Research*. Vol. 68. No. 2. PP. 162-167. Feb 2009.
- Sopeña, F.; Cabrera, A.; Maqueda, C.; Morillo, E. "Controlled release of the herbicide norflurazon into water from ethylcellulose formulations." *Journal of Agricultural and Food Chemistry* Vol. 53. PP. 3540-3547. 2005.
- Suslick, K.S. "The chemical effects of ultrasound." *Scientific American*. PP. 80-86. February 1989.
- Suslick, K.S.; Doktycz, S.J." Effects of ultrasound on surfaces and solids" T.J. Mason (Ed.) *Advances in Sonochemistry*, Vol 1 J.A.I. Press. London pp. 197–230. 1990.

- Suslick, K.S.; Fang, M.M.; Hyeon, T.; Mdleleni, M.M. "Applications of sonochemistry to materials synthesis." *Sonochemistry and Sonoluminescence, Series C, NATO ASI Series*, vol. 524, pp. 291–320. Kluwer Academic Publishers. London. 1999.
- Stammer, Ch.; Taurins, Alfred. "Infrared spectra of phenazines." *Spectrochimica Acta*. Vol. 19. PP. 1625-1653. Pergamon Press Ltd. Printed in Northern Ireland. 1963.
- Swoboda, R.; Kunze, G.W. "Reactivity of Montmorillonite Surfaces with Weak Organic Bases." *Soil. Sci. Soc. Am. Proc.* Vol. 32. PP. 806-811. 1968.
- Tadros, T.F. "Colloid and Interface Science Series " Vol. 1. Chapter Colloid Stability : The Role of Surface Forces. Part 1. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. 2007.
- Theng, B.K. "The Chemistry of Clay-Organic Reactions." John Wiley and Sons. New York. 1974.
- Thompson, T.D. Brindley, G.W. "Absorption of pyrimidines, purines and nucleosides by Na-Mg and Cu (II)-illite. Clay-organuc studies XVI. *Am. Mineral* Vol. 54. PP. 858-868. 1969.
- Thompson, L.H.; Doraiswamy, L.K. "Sonochemistry: Science and engineering." *Ind. Eng. Chem. Res.* Vol. 38. PP. 1215. 1999.
- Tonle, I.K.; Ngameni, E.; Tchieno, F.M.M. "Organoclay modified electrodes: preparation, characterization and recent electroanalytical applications." *Journal of solid State Electrochemistry*. Vol. 19. No.7. PP. 1949-1973. 2015.
- Torres Sánchez, R.M.; Falasca, S. "Specific surface and surface charges of some Argentinean soils." *Z. Pflanzenernähr Bodenkd.* Vol. 160. PP. 223–226. 1997.

- Torres Sánchez, L.; Lopez-Carrillo, L.; Rios, C. "Lead elimination by traditional acidic curing." *Salud Pública de México* Vol. 41. PP. 106-108. 1999.
- Undabeytia, T.; Nir, S.; Rubin, B. "Organo-clay formulations of the hydrophobic herbicide norflurazon yield reduced leaching." *Journal of Agricultural and Food Chemistry* Vol. 48. PP. 4767-4773. 2000.
- Undabeytia T.; Nir, S.; Sánchez-Verdejo, T.; Morillo, E. "A clay-vesicle system for water purification from organic pollutants." *Water Research* Vol. 42. PP. 1211-1219. 2008.
- Valderrábano, M.; Rodríguez-Cruz, S.; Del Hoyo, C.; Sánchez-Martín, M.J. "Physicochemical study of the adsorption of pesticides by lignins." 4th International Workshop Bioavailability of pollutants and soil remediation Vol. 1. PP. 5-6. 2006.
- Volzone, C. "Retention of pollutant gases: Comparison between clay minerals and their modified products." *Applied Clay Science* Vol. 36. PP. 191-196. 2007.
- Xu, L.; Zhang, M.; Zhu, L. "Adsorption-desorption behaviour of naphthalene onto CDMBA modified bentonite: Contribution of de pi-pi interaction." *Applied Clay Science*. Vol. 100. No. Especial. SI. PP 29-34. 2014.
- Yamaguchi, Y.; Hoffmann, H. "Interaction between saponite and cationic, zwitterionic and non-ionic surfactants." *Colloids Surface* Vol. 121. PP. 67-80. 1994.
- Yan, L.C.; Andrew, G.S.; Mikel, D. "Enhanced abrasion resistant PVDF/nanoclay hollow fibre composite membranes for water treatment." *Journal of Membrane Science*. No. 449. PP. 146-157. 2014.
- Yang, S.; Gao, M.; Luo, Z. "The characterization of organo-montmorillonite modified with a novel aromatic-containing gemini surfactant and its

comparative adsorption for 2-naphthol and phenol." *Chemical Engineering Journal*. Vol. 268. PP. 125-134. May 2015.

- Yariv, S.; Cross, H. "Organo-Clay Complexes and Interactions." Marcel Dekker. New York. 2002.
- Yariv, S.; Borisover, M.; Lapidés, I. "Few introducing comments on the thermal analysis of organoclays." *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. Vol. 105. No. 3. PP. 897-906. 2011.
- Yi, J.Z.; Zhang, L.M. "Removal of methylene blue dye from aqueous solution by adsorption onto sodium humate/polyacrylamide/clay hybrid hydrogels." *Bioresource Technology* Vol. 99. PP. 2182-2186. 2008.
- Zakada, D.; Radian, A.; Mishaël, Y.G. "Applying zeta potential measurements of characterize the adsorption on montmorillonite of organic cations as monomers, micelles or polymers." *Journal of Colloid and Interface Science*. Vol. 352. No. 1. PP. 171-177. 2010.
- Zhang, Z.; Liao, L.; Xia, Z. "Ultrasound-assisted preparation and characterization of anionic surfactant modified montmorillonites." *Applied Clay Science*. Vol. 50. No. 4. PP. 576-581. Dec 2010.
- Zhu, R.; Runhong, Ch.; Zhu, R. "Sequestration of heavy metal cations on montmotillonite by thermal treatment." *Applied Clay Science*. Vol. 107. PP. 90-97. April 2015.