

Síntesis y caracterización de un material geopolimérico derivado de desechos industriales para la remoción de colorantes presentes en aguas residuales de la industria textil

Laura Fernanda Pinto Silva

Trabajo de grado para optar el título de Química

Directora

Ángela Marcela Montaña Angarita, Ph.D en Química.

Codirectora

Claudia Paulina González Cuervo, Ph.D en Ciencias-Física.

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ciencias

Escuela de Química

Bucaramanga

2020

## **Dedicatoria**

*A la vida, por darme oportunidades.*

### **Agradecimientos**

A mi familia, por sus enseñanzas.

A la Universidad Industrial de Santander, por propiciar espacios para la investigación.

A la doctora Ángela Marcela Montaña Angarita por permitirme trabajar bajo su dirección, sus enseñanzas, respaldo y plena disposición para dar orientaciones.

A la doctora Claudia Paulina González, codirectora del trabajo, por los aportes dados para el desarrollo de la investigación.

A la Vicerrectoría de Investigación y Extensión y el proyecto código SIVIE 2423 “Optimización del método sintético para la obtención de geopolímeros dopados con desechos industriales, para la remoción de colorantes en aguas residuales”

A Drummond Ltda Colombia por la donación de la materia prima para la presente investigación.

Al Laboratorio de Microscopía de la Universidad Industrial de Santander y a Carlos Alberto Villarreal, por su colaboración en la adquisición de las imágenes SEM y análisis EDS.

Al Laboratorio de Difracción de Rayos X de la Universidad Industrial de Santander, por su contribución en la toma de datos en el análisis mineralógico realizado en este trabajo.

A la Escuela de Ingeniería Metalúrgica, por su cooperación para el tratamiento de las materias primas.

**Tabla de Contenido**

	Pág.
Introducción .....	12
1. Objetivos.....	15
1.1. Objetivo General.....	15
1.2. Objetivos Específicos .....	15
2. Marco teórico.....	16
2.1. Geopolímeros.....	16
2.2. Geopolimerización.....	17
2.3. Remoción de contaminantes .....	18
2.4. Geopolímeros para remoción de contaminantes.....	19
2.5. Ganga de carbón .....	19
2.6. Colorantes sintéticos.....	20
3. Metodología.....	21
3.1. Adecuación de la materia prima .....	21
3.2. Determinación del método sintético .....	22
3.3. Caracterización .....	24
3.3.1. Análisis con espectroscopia Infrarrojo con Transformada de Fourier con Reflectancia Total Atenuada (FTIR-ATR).....	24
3.3.2. Análisis con Difracción de Rayos X (DRX).....	24
3.3.3. Análisis con Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Espectroscopia de Dispersión de Rayos X (EDS) .....	24
3.4. Evaluación del efecto de algunos parámetros sobre la capacidad de sorción de AM ....	25
3.4.1. Efecto del pH .....	25
3.4.2. Efecto de la concentración inicial de la solución de azul de metileno. ....	25
3.4.3. Efecto de la dosis de geopolímero.....	26
3.5. Estudio cinético de sorción.....	26

3.5.1.	Modelos cinéticos .....	27
3.5.2.	Modelos de isotermas de adsorción .....	28
4.	Análisis y discusión de resultados .....	30
4.1.	Tratamiento y caracterización de la materia prima.....	30
4.1.1.	Caracterización mediante DRX .....	30
4.1.2.	Caracterización mediante FTIR-ATR.....	31
4.1.3.	Caracterización mediante SEM y EDS de la GC.....	32
4.2.	Determinación del método sintético .....	34
4.3.	Caracterización del material geopolimérico .....	36
4.3.1.	Caracterización del GPCG mediante DRX.....	37
4.3.2.	Caracterización del GPGC mediante FTIR-ATR .....	38
4.3.3.	Caracterización del GPGC mediante SEM y EDS .....	40
4.4.	Evaluación del efecto de la variación de parámetros en pruebas de sorción.....	42
4.4.1.	Efecto de pH .....	42
4.4.2.	Efecto dosis de GP.....	43
4.4.3.	Efecto concentración inicial de AM .....	44
4.5.	Estudio cinético de adsorción .....	45
4.5.1.	Modelo de pseudo primer orden.....	46
4.5.2.	Modelo de pseudo segundo orden .....	47
4.5.3.	Modelo de difusión intrapartícula.....	48
4.6.	Estudio de equilibrio de adsorción .....	49
4.6.1.	Isoterma de equilibrio de Langmuir .....	49
4.6.2.	Isoterma de equilibrio de Freundlich.....	50
4.6.3.	Isoterma de equilibrio de Flory-Huggins .....	51
	Conclusiones.....	52
	Referencias Bibliográficas .....	53

**Lista de Tablas**

Tabla 1 *Variables evaluadas en la determinación del método sintético del geopolímero*..... 22

Tabla 2 *EDS ganga de carbón* ..... 33

Tabla 3 *Capacidad de sorción de AM de GP con diferentes condiciones de síntesis*..... 34

Tabla 4 *EDS geopolímero ganga de carbón* ..... 41

Tabla 5 *EDS del GPGC luego de adsorción* ..... 42

Tabla 6 *Parámetros de modelos de cinéticas de adsorción evaluados*..... 46

Tabla 7 *Parámetros de las isothermas de adsorción utilizadas* ..... 49

### Lista de Figuras

<i>Figura 1.</i> Representación esquemática del proceso de geopolimerización .....	17
<i>Figura 2:</i> Estructura química del azul de metileno.....	21
<i>Figura 3.</i> Etapas de adecuación de la ganga de carbón, .....	21
<i>Figura 4.</i> Patrón de difracción de ganga carbón calcinada.....	31
<i>Figura 5.</i> Espectro FTIR de ganga de carbón calcinada.....	32
<i>Figura 6.</i> Micrografía SEM de ganga de carbón calcinada .....	33
<i>Figura 7.</i> Espectro EDS de la ganga de carbón .....	33
<i>Figura 8.</i> Patrón de difracción de GPGC antes y luego del proceso de sorción de AM.....	38
<i>Figura 9.</i> Espectro IR de ganga de carbón y geopolímero antes y luego de sorción de AM...	39
<i>Figura 10.</i> Micrografía SEM de GPGC. a) Magnificación de 1600x y b) 3000x .....	40
<i>Figura 11.</i> Espectro EDS de geopolímero .....	41
<i>Figura 12.</i> Micrografía SEM de GPGC luego de sorción .....	41
<i>Figura 13.</i> Espectro EDS del GPGC luego de adsorción .....	42
<i>Figura 14.</i> Efecto del pH sobre la capacidad de sorción de AM .....	43
<i>Figura 15.</i> Efecto de la dosis de GP sobre la capacidad de sorción de AM .....	44
<i>Figura 16.</i> Efecto de la concentración inicial de AM sobre la capacidad de sorción de AM..	45
<i>Figura 17.</i> Efecto del tiempo de contacto sobre la capacidad de sorción de AM.....	45
<i>Figura 18.</i> Ajuste de datos experimentales a modelo de pseudo primer orden .....	47
<i>Figura 19.</i> Ajuste de datos experimentales a modelo de pseudo segundo orden .....	48
<i>Figura 20.</i> Ajuste de datos experimentales a modelo de difusión intrapartícula.....	48
<i>Figura 21.</i> Ajuste de datos experimentales a modelo de isoterma de Langmuir .....	50
<i>Figura 22.</i> Ajuste de datos experimentales a modelo de isoterma de Freundlich .....	51
<i>Figura 23.</i> Ajuste de datos experimentales a modelo de isoterma de Flory-Huggins .....	51

## Resumen

**Título:** Síntesis y caracterización de un material geopolimérico derivado de desechos industriales para la remoción de colorantes presentes en aguas residuales de la industria textil\*

**Autor:** Laura Fernanda Pinto Silva\*\*

**Palabras clave:** Geopolimerización, activación alcalina, aluminosilicatos, sorción, azul de metileno•

### Descripción:

La creciente demanda de métodos de tratamiento eficientes y de bajo costo para la descontaminación del agua ha dado lugar a la fabricación de materiales sorbentes alternativos como los geopolímeros, cuyas propiedades están estrechamente relacionadas con sus parámetros de síntesis. En este trabajo se utilizó ganga de carbón procedente del departamento del Cesar, Colombia, para la fabricación de un geopolímero mediante activación alcalina. Se establecieron como mejores condiciones de síntesis del geopolímero para obtener su mayor capacidad de sorción de azul de metileno la temperatura de geopolimerización de 90° C y la composición de la solución activadora con relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de 3,3, relación  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  de 2,0, NaOH 12M y 0,15 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . El geopolímero obtenido bajo las mejores condiciones de síntesis fue caracterizado estructuralmente mediante Difracción de Rayos X, Microscopía Electrónica de Barrido y Espectroscopia Infrarrojo. Cuantificando la cantidad de colorante sorbido por el material utilizando espectrofotometría ultravioleta-visible se evaluó el efecto del pH, concentración inicial de solución de azul de metileno y dosis de geopolímero sobre la capacidad de sorción. Así mismo se realizó un estudio de la cinética de sorción ajustando los resultados obtenidos a modelos matemáticos utilizados en la literatura para describir el proceso de remoción del colorante, de esta manera se estableció que el modelo de pseudo segundo orden e isoterma de equilibrio de Langmuir fueron los modelos que presentaron el mejor ajuste a los datos experimentales.

---

\* Trabajo de grado

\*\*Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ciencias, Escuela de Química. Directora: Ángela Marcela Montaña Angarita, Química, Ph.D. Codirectora: Claudia Paulina González Cuervo, Física, Ph.D.

### Abstract

**Title:** Synthesis and characterization of geopolymer from industrial wastes for the removal of dyes in textile industry wastewater \*\*

**Author:** Laura Fernanda Pinto Silva\*\*

**Keywords:** Geopolymerization, alkaline activation, aluminosilicates, sorption, methylene blue.

### Description:

The growing demand for efficient and low-cost treatment methods for water decontamination has led to the manufacture of alternative sorbent materials such as geopolymers, whose properties are closely related to their synthesis parameters. In this work, coal gangue from the department of Cesar, Colombia, was used to manufacture a geopolymer by alkaline activation. The best conditions for the synthesis of the geopolymer to obtain its higher methylene blue sorption capacity were established as the geopolymerization temperature of 90° C and the composition of the activating solution with SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ratio of 3.3, SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O ratio of 2.0, NaOH 12M and 0.15 mL of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. The geopolymer obtained under the best synthesis conditions was structurally characterized by X-Ray Diffraction, Scanning Electron Microscopy and Infrared Spectroscopy. UV-visible spectrophotometry was used to quantify the amount of dye removed by the material and the effect of pH, initial concentration of methylene blue solution and geopolymer dose on sorption capacity was evaluated. Likewise, a study of sorption kinetics was carried out by adjusting the results obtained to mathematical models used in the literature to describe the dye removal process. The Langmuir pseudo second order model and equilibrium isotherm were the models that presented the best fit to the experimental data.

---

\*Bachelor thesis

\*\* Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ciencias, Escuela de Química. Directora: Ángela Marcela Montaña Angarita, Química, Ph.D. Codirectora: Claudia Paulina González Cuervo, Física, Ph.D.

## Introducción

La contaminación del agua es una de las mayores problemáticas mundiales en el siglo XXI y trae consigo consecuencias catastróficas, teniendo en cuenta que muchos de los procesos vitales en el planeta se encuentran asociados a ella; es una necesidad básica, y la vida tal como se conoce no existiría sin ella, las fuentes de contaminación de las vertientes hídricas son muy diversas, sin embargo, las descargas industriales son unas de las más perjudiciales. Con el constante crecimiento industrial y de la población, es inminente la necesidad de diseñar alternativas para la conservación del agua a causa de la competencia por agua potable (Owa, 2013).

Los colorantes son sustancias ampliamente utilizadas a nivel industrial, sin embargo, después de los procesos de coloración, se vierten como efluentes a las fuentes hídricas; una de las industrias que genera mayor contaminación con colorantes es la industria textil (Lellis et al., 2019). La presencia de este tipo de sustancias en el agua provoca la pérdida de la actividad fotosintética debido a la disminución de la penetración de la luz, graves daños ecológicos (Ali, 2010a; Yagub et al., 2014) y muchos de ellos son cancerígenos y mutagénicos tanto para los animales como para los seres humanos (Zhou et al., 2019). La remoción de colorantes de las fuentes hídricas no solo se ha convertido en una importante preocupación ambiental, sino también en un desafío.

Aunque existen numerosos métodos para lograr la eliminación del tinte, la mayoría de ellos tiene como desventaja común la generación de contaminación secundaria para el medio ambiente. En general, entre los métodos empleados (biológicos, químicos y físicos) para el tratamiento de aguas, los métodos físicos son los más utilizados; elegidos por su simplicidad y eficiencia (Katheresan et al., 2018). La creciente demanda de métodos de tratamiento eficientes y de bajo costo ha dado lugar a la fabricación de materiales sorbentes alternativos como los geopolímeros; cuya implementación en esta área es relativamente nueva y el tipo de desechos industriales que se

puede emplear para su fabricación es extensa (Al-Mashaqbeh et al., 2018; Bai & Colombo, 2018; Siyal et al., 2018).

Los geopolímeros (GP), se consideran rentables y novedosos en el contexto de eliminar la contaminación orgánica del agua para mejorar el medio ambiente, estos polímeros son similares a las zeolitas y son excelentes sustitutos en múltiples aplicaciones debido a su rentabilidad y naturaleza respetuosa con el medio ambiente; son materiales con excelentes propiedades mecánicas, bajos costes de fabricación y que permiten el uso de residuos industriales como materia prima (Alehyen et al., 2017).

Un geopolímero es un polímero que se obtiene mediante la reacción de un aluminosilicato sólido con una solución alcalina activadora (Duxson et al., 2007). El estudio de las condiciones de la síntesis de geopolímeros se han estudiado para diferentes aplicaciones (Gao et al., 2014; Yung-Chin Ding et al., 2016) porque en el proceso de geopolimerización, la activación alcalina de los materiales de aluminosilicato, la naturaleza de la solución activadora es vital para disolver los átomos de Si y Al para formar los precursores de la geopolimerización y afecta a la microestructura y a las propiedades del material (Luukkonen et al., 2019). El potencial para controlar sus propiedades, método de preparación de bajo costo y la utilización de subproductos de la industria que representan graves problemas ambientales y pérdidas económicas como precursores, permitiendo su uso y valorización, hace que el estudio de los geopolímeros un área de investigación muy interesante y hace idónea la presente investigación.

En el presente trabajo, la ganga de carbón (GC), un material de desecho generado durante los procesos de extracción de carbón que presenta riesgos potenciales (Wu et al., 2019), se utilizó para sintetizar un geopolímero por activación alcalina y se empleó para remover azul de metileno (AM) en soluciones acuosas. El material geopolimérico derivado de ganga de carbón (GPGC) sintetizado

bajo las mejores condiciones de síntesis para maximizar su capacidad sorbente de azul de metileno, se caracterizó estructural y morfológicamente. Una vez establecidas las condiciones de síntesis más favorables para la eliminación del azul de metileno, se evaluó el efecto del pH, la concentración inicial de la solución de azul de metileno y la dosis de GPCG en las pruebas de sorción. Finalmente, se estudió el proceso de sorción de azul de metileno en el geopolímero utilizando modelos cinéticos. La síntesis de este geopolímero, su uso en la remoción de azul de metileno y el estudio de su proceso de adsorción, es una importante contribución en la búsqueda de métodos eficientes y amigables con el medio ambiente para la descontaminación del agua y representa una alternativa interesante, viable por su alta capacidad de remoción en cortos períodos de tiempo y el uso de un subproducto producido en grandes cantidades en la industria del carbón.

## **1. Objetivos**

### **1.1.Objetivo General**

Obtener y caracterizar un polímero inorgánico derivado de ganga de carbón para evaluar su capacidad de sorción de azul de metileno como una alternativa para el tratamiento de aguas residuales provenientes de la industria textil.

### **1.2.Objetivos Específicos**

- Seleccionar, acondicionar y caracterizar estructuralmente la ganga de carbón para su implementación en la fabricación del material geopolimérico.
- Encontrar las mejores condiciones de síntesis para el geopolímero como material sorbente.
- Realizar la caracterización estructural del material geopolimérico sintetizado.
- Evaluar la capacidad de sorción del material geopolimérico para remoción de azul de metileno en soluciones acuosas.
- Determinar la cinética de sorción de azul de metileno en el material geopolimérico por espectrofotometría UV-VIS.

## 2. Marco teórico

### 2.1. Geopolímeros

Tras los incendios catastróficos ocurridos en Francia en 1970, fue necesario investigar sobre nuevos materiales resistentes al calor; hasta 1978 la idea del desarrollo de una nueva familia de aglutinantes y polímeros minerales había sido totalmente ignorada, hasta que Joseph Davidovits descubrió unas estructuras de silico-aluminato tridimensionales amorfas a las cuales bautizó como geopolímeros. (Davidovits, 1991)

La reacción de un aluminosilicato sólido con una solución acuosa altamente concentrada de hidróxido alcalino o silicato produce el material de aluminosilicato alcalino sintético generalmente llamado geopolímero. (Duxson et al., 2007) Los GP se componen de aluminio y sílice interconectados tetraédricamente alternativamente al compartir átomos de oxígeno, formando una unidad básica de monómeros de sialato, que constituye el bloque de construcción de la estructura geopolimérica. Las estructuras de aluminosilicatos tridimensionales amorfas a semicristalinas son del tipo poli (sialato) (Si-O-Al-O-), del tipo poli (sialato-siloxo) (Si-O-Al-O-Si-O-), y poli (sialato-disiloxo) (Si-O-Al-O-Si-O-Si-O-) dependiendo de su relación Si:Al. (Davidovits, 1991) En general, los geopolímeros tienen como fórmula empírica  $M_n[-(SiO_2)_z-Al-O_2]_n \cdot wH_2O$ ; donde M es un catión monovalente, n es el grado de policondensación y z es 1, 2 o 3. El átomo de aluminio en esta coordinación está cargado negativamente compensando la carga de los cationes presentes en la solución alcalino activadora, tales como  $Na^+$  y  $K^+$  (Abdullah et al., 2011) Los geopolímeros, también llamados polímeros inorgánicos, son materiales sintéticos de aluminosilicato que exhiben muchas propiedades interesantes, y el proceso mediante el cual se obtienen se denomina geopolimerización. (Koleżyński et al., 2018)

## 2.2. Geopolimerización

En general, la geopolimerización es un proceso en el cual las moléculas pequeñas (oligómeros) se combinan para formar una red 3D, dando como resultado, una estructura densa amorfa. (Koleżyński et al., 2018) Aunque el mecanismo de reacción no se ha elucidado completamente, se sabe que el proceso de geopolimerización implica reacciones de disolución, reorganización, condensación y polimerización que ocurren para formar el material. Una solución alcalina fuerte (generalmente NaOH o KOH) disuelve los materiales de aluminosilicato y tras su reorganización se da la formación de varios tipos de oligómeros que a su vez se conectan para formar unidades tetraédricas de  $\text{AlO}_4$  y  $\text{SiO}_4$ . Cuando los oligómeros se conectan, los grupos OH en su extremo se liberan en forma de agua al compartir un átomo de oxígeno y los grupos tetraédricos  $\text{SiO}_4$  y  $\text{AlO}_4$  se unen alternativamente para producir precursores polimórficos ( $-\text{SiO}_4-\text{AlO}_4-$ ) al compartir los átomos de oxígeno entre unidades tetraédricas que forman un geopolímero amorfo a semicristalino en el que la carga negativa en Al se equilibra con cationes de metales alcalinos (Ahmaruzzaman, 2010; Singh & Middendorf, 2020). En la Figura 1 se representa de manera esquemática el proceso de geopolimerización.

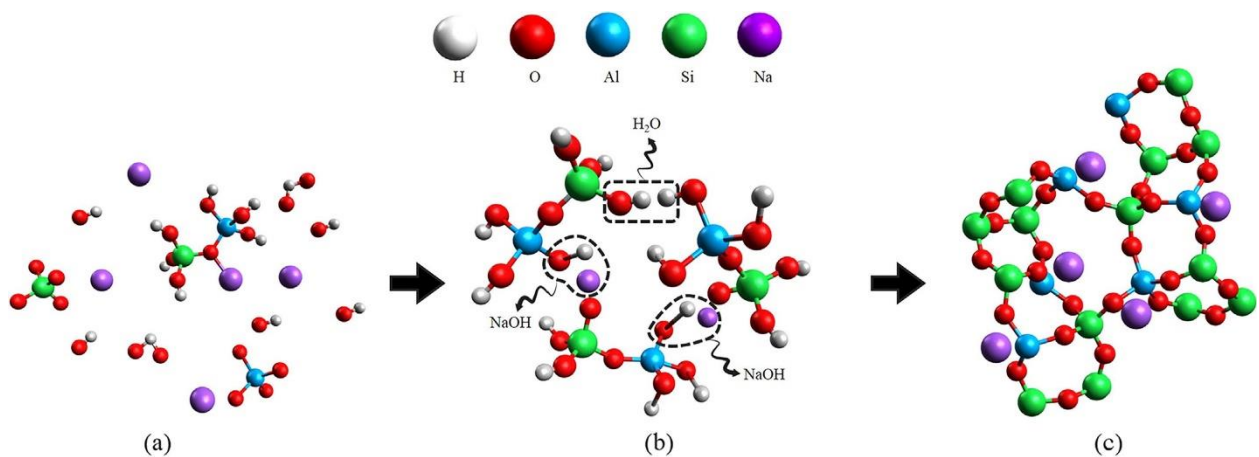


Figura 1. Representación esquemática del proceso de geopolimerización: (a) Reorganización de aluminosilicatos, (b) formación de gel a partir de la condensación de oligómeros, y (c) polimerización. Tomada de: Singh & Middendorf, 2020

### **2.3. Remoción de contaminantes**

Se han desarrollado métodos físicos, químicos y biológicos para la remoción de colorantes de las fuentes hídricas. Aunque los métodos biológicos son eficientes, presentan problemas en cuanto al control del crecimiento poblacional de los organismos vivos involucrados en el proceso. Por otro lado, los métodos químicos de eliminación tienen como principal desventaja la generación de contaminación tóxica secundaria producto del proceso (Ahmad et al., 2015). Así, los métodos físicos se han presentado como una buena alternativa para la eliminación de tintes. La adsorción es uno de los procesos más famosos utilizados para eliminar los colorantes, debido a su facilidad de uso y su efectividad para eliminar muchos tipos de contaminantes, especialmente los colorantes (Katheresan et al., 2018). La adsorción es producida por las interacciones entre el sólido y las moléculas en la fase líquida, existen dos tipos de adsorción: fisisorción y quimisorción.

La fisisorción o adsorción física, se produce cuando, debido a la diferencia de energía y/o fuerzas atractivas eléctricas, fuerzas de Van der Waals, las moléculas de adsorbato se fijan físicamente a la superficie del adsorbente. La fisisorción se caracteriza por una baja energía de activación (entalpía) y tiene un grado relativamente bajo de especificidad. Si una molécula es fisisorbida, conserva su identidad y en la desorción vuelve a la fase fluida en su forma original.

En la quimisorción o adsorción química, se produce una reacción química entre las moléculas adsorbidas y el adsorbente. Este tipo de interacción es fuerte, se caracteriza por una alta entalpía de adsorción y se forma un enlace covalente entre el adsorbato y la superficie del adsorbente. Si una molécula es quimisorbida sufre una reacción o disociación; pierde su identidad y no puede ser recuperada por desorción (Rouquerol et al., 2013).

#### **2.4. Geopolímeros para remoción de contaminantes**

El uso de geopolímeros como adsorbentes comenzó en la última década y se han llevado a cabo muchas investigaciones sobre la eliminación de metales pesados y colorantes porque poseen buenas propiedades de superficie, microestructura heterogénea y estructura amorfa. Los geopolímeros se componen de una estructura porosa tridimensional que se produce durante su síntesis por debajo de 100 ° C, lo cual es ventajoso para los procesos de adsorción. La estructura porosa y la carga negativa sobre el aluminio juegan un papel vital en la eliminación de metales pesados y colorantes de las aguas residuales, la presencia de carga negativa por desequilibrio de carga en el aluminio permite a los geopolímeros atraer cationes. (Siyal et al., 2018)

Debido a su estructura porosa y bajo costo de fabricación, recientemente los geopolímeros han sido usados exitosamente para el tratamiento de aguas para la remoción de metales pesados como Cd, Ni, Pb (II), boro (Ahmaruzzaman, 2010; Al-Harahsheh et al., 2015) y colorantes como el azul de metileno (Maleki et al., 2018).

#### **2.5. Ganga de carbón**

La ganga de carbón es un desecho sólido generado durante la extracción y lavado de carbón, representa aproximadamente del 10% al 15% de la producción total de carbón y constituye uno de los residuos industriales que se producen en mayor cantidad a nivel mundial. Debido a su bajo valor de utilización, normalmente se descarta en campos de ganga donde se apila formando colinas muy grandes ocupando una grandes extensiones de terreno y generando serios problemas ambientales. Las altas temperaturas y corrientes de aire conduce a una combustión espontánea de la ganga de carbón, liberando una gran cantidad de SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, CO y otros gases nocivos a la atmósfera (Wu et al., 2019), amenazando el entorno ecológico circundante y la vida (W. Li et al.,

2011). La utilización de este desecho industrial para eliminar sus impactos negativos en el medio ambiente es un desafío importante.

La composición mineral de la ganga del carbón incluye principalmente cuarzo, minerales arcillosos y materiales carbonosos, entre los cuales los minerales arcillosos representan el 50% - 70%, el cuarzo representa el 20% -30%, y otros minerales y las impurezas de carbono representan el 10% -20%. En general, la ganga de carbón se compone principalmente de elementos Al y Si, y contiene algunos elementos traza como Fe, Ca, Mg, K, Hg, Cr, Cu, Mn y Pb (J. Li & Wang, 2019). Debido al alto contenido de  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  este material constituye una alternativa viable para ser empleado como fuente de aluminosilicatos en el proceso de geopolimerización.

## **2.6. Colorantes sintéticos**

Comercialmente, se encuentran disponibles alrededor de 100000 colorantes sintéticos, estas sustancias son moléculas orgánicas complejas y se caracterizan por una alta intensidad de color, incluso a bajas concentraciones y la presencia de grupos cromóforos en su estructura química; poseen compuestos azoicos, antraquinonas, compuestos de triarilmetano y nitrocompuestos, grupos que les atribuyen propiedades cancerígenas y tóxicas tanto para los organismos acuáticos como para seres humanos. Adicionalmente, pueden afectar la actividad fotosintética en la vida acuática debido a la disminución de la penetración de la luz (Ali, 2010b; Yagub et al., 2014).

El azul de metileno es una molécula catiónica que contiene un anillo aromático de 6 carbonos, nitrógeno y azufre en su estructura molecular (Figura 2), grupos funcionales que influyen en su interacción con diferentes materiales y permite su remoción de soluciones acuosas a través de interacciones electrostáticas (Santoso et al., 2020). La industria textil emplea tintes como el azul de metileno, tintes de tiazina, en los procesos de tintura y terminación de telas, contaminando en gran medida el agua. El azul de metileno repercute de varias maneras sobre la salud humana, puede

causar náuseas intensas, vómitos, dolor de estómago, dolor en el pecho, piel pálida o azul, fiebre alta, latidos cardíacos fuertes, problemas respiratorios y finalmente daña los sistemas cardiovascular, gastrointestinal y nervioso central (Abdulla et al., 2019).

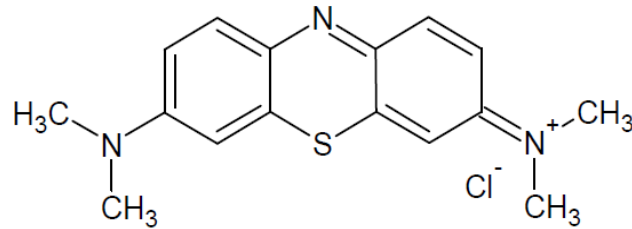


Figura 2: Estructura química del azul de metileno

### 3. Metodología

#### 3.1. Adecuación de la materia prima

Inicialmente, para emplear la ganga de carbón como fuente de aluminosilicatos en el proceso de geopolimerización se redujo su tamaño de partícula hasta 125  $\mu\text{m}$  mediante procesos de molturación y tamizado empleando un molino de bolas y tamiz ASTM E-11, respectivamente. El polvo obtenido se calcinó durante 10 horas a temperatura constante de 700°C. Finalmente, se almacenó la ganga de carbón calcinada a temperatura ambiente para su posterior caracterización y uso. En la Figura 3 se muestra la ganga de carbón en cada una de sus etapas de adecuación.

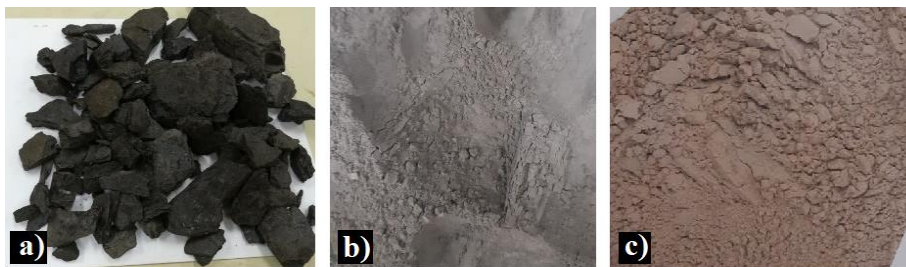


Figura 3. Etapas de adecuación de la ganga de carbón, a) ganga de carbón b) ganga de carbón molturada de 125  $\mu\text{m}$  c) ganga de carbón de 125  $\mu\text{m}$  calcinada a 700°C durante 10 horas

### 3.2. Determinación del método sintético

Para la determinación de las condiciones de síntesis del material geopolimérico de ganga de carbón bajo las cuales la capacidad de sorción de azul de metileno en medio acuoso fue mejor, se evaluó la temperatura de geopolimerización y cuatro parámetros de la composición de la solución activadora: relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , relación  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ , concentración de hidróxido de sodio (NaOH) y peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Con este fin, se planteó un diseño factorial con punto central para un total de 32 experimentos cuyos niveles se muestran en la Tabla 1.

**Tabla 1**

*Variables evaluadas en la determinación del método sintético del geopolímero*

<b>Variable</b>	<b>Nivel bajo</b>	<b>Nivel alto</b>
Temperatura	70 °C	90 °C
Relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	3.3	4.5
Relación $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$	1.7	2.0
Concentración de NaOH	8 M	12 M
$\text{H}_2\text{O}_2$	0 mL	0,15 mL

En general, el proceso de geopolimerización se llevó a cabo mediante activación alcalina, de esta manera, en la síntesis de los geopolímeros se emplearon básicamente dos componentes o fases: la solución activadora, constituida de silicato de sodio ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , 99%, Merck: %Na<sub>2</sub>O=13,3, %SiO<sub>2</sub>=27), hidróxido de sodio (NaOH, 99%, Merck) y peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ , 35% Merck) y la fase sólida, compuesta por la ganga de carbón calcinada como fuente de aluminosilicatos y óxido de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 99%; Merck). Primero, mediante mezcla mecánica se homogeneizaron los componentes sólidos, seguidamente se mezcló la solución activadora con los componentes sólidos y se agitó manteniendo la relación sólido/líquido de 1,4 g/mL en cada uno de los especímenes sintetizados. Una vez se logró la uniformidad de la pasta geopolimérica, se depositó en moldes de aluminio y se curó durante 31 horas a la temperatura de geopolimerización establecida. El material resultante se dejó en reposo a temperatura ambiente

durante 24 horas, se desmoldó, molturó y tamizó hasta obtener un tamaño de partícula de 125  $\mu\text{m}$  para su posterior caracterización y ensayos de sorción.

La capacidad de sorción de azul de metileno en soluciones acuosas de cada uno de los geopolímeros obtenidos fue evaluada mediante pruebas de sorción por lote. Se colocaron en contacto 0,05 gramos del material geopolimérico en polvo con 25mL de solución de 25 mg/L preparada a partir del colorante en polvo (C.I. 52015,  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}^*\text{xH}_2\text{O}$ ;  $\text{x}=2-3$ , Merck) en un recipiente de ambar durante 24 horas con agitación magnética constante de 200 rpm. Transcurrido este tiempo, para la separación del geopolímero de la solución se centrifugó la mezcla durante 10 minutos a 150 rpm y posteriormente se filtró por gravedad empleando papel filtro franja azul. El sólido recuperado fue secado en la estufa a  $40^\circ\text{C}$  durante 2 horas para su posterior caracterización.

Finalmente, se cuantificó la cantidad de colorante remanente en la solución luego de poner en contacto la solución con el material utilizando espectrofotometría ultravioleta-visible mediante una curva de calibración preparada de azul de metileno de 0,1 mg/L a 1,1 mg/L realizando las mediciones a una longitud de onda fija de 664 nm, longitud de onda de máxima absorción para el azul de metileno en el espectrofotómetro QLS UV5800 PC. Para la identificación del geopolímero con mejor capacidad de sorción se empleó como parámetro de referencia la capacidad de sorción ( $q_t$ ), parámetro que relaciona la capacidad de colorante removido por cantidad de geopolímero empleado. La  $q_t$  fue calculada usando la Ecuación (1) (Al-Harashsheh et al., 2015), donde  $C_0$  (mg/L) era la concentración inicial de azul de metileno,  $C_t$  (mg/L) era la concentración de azul de metileno en el tiempo  $t$ ,  $V$  (L) era el volumen de la solución de azul de metileno y  $m$  (g) era la dosis de geopolímero.

$$q_t \left( \frac{\text{mg}}{\text{g}} \right) = \frac{V(C_0 - C_t)}{m} \quad (1)$$

### **3.3.Caracterización**

#### **3.3.1. Análisis con espectroscopia Infrarrojo con Transformada de Fourier con Reflectancia Total Atenuada (FTIR-ATR)**

Las mediciones FTIR de la GC y del GPGC antes y luego de la prueba de sorción se llevaron a cabo con el espectrómetro Bruker Tensor 2, ubicado en el laboratorio de análisis químico de la Universidad Industrial de Santander, los análisis se realizaron en modo de reflectancia total atenuada (ATR) en el rango de números de onda de  $400\text{ cm}^{-1}$ - $4000\text{ cm}^{-1}$  y empleando 32 escaneos.

#### **3.3.2. Análisis con Difracción de Rayos X (DRX)**

Los difractogramas de la GC y del GPGC antes y luego de la prueba de sorción se tomaron en el Laboratorio de Difracción de Rayos X de la Universidad Industrial de Santander ubicado en el Parque Tecnológico Guatiguará. Para las mediciones se empleó un difractómetro de polvo BURKER D8 ADVANCE con geometría DaVinci, voltaje de 40kV, tamaño de paso de  $0,02035^\circ$ , en un rango de registro de  $2$  a  $70^\circ$  con radiación de Cobre ( $\text{Cu K}\alpha \lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ) empleando el detector Lineal LynxEye.

#### **3.3.3. Análisis con Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Espectroscopia de Dispersión de Rayos X (EDS)**

Para el análisis morfológico de la materia prima y el material geopolimérico se utilizó el Microscopio Electrónico de Barrido FEG (Field Emission Gun) QUANTA FEG 650 del Laboratorio de Microscopia Electrónica de Barrido del Parque Tecnológico de Guatiguará-UIS; las muestras se colocaron sobre “stubs” metálicos con cinta adhesiva de carbón y en el caso del material geopolimérico se utilizó un recubrimiento de oro; las imágenes fueron tomadas con las muestras en alto vacío y voltaje de aceleración 15kV, tomando imágenes con 2 magnificaciones: 1600X y 3000X. Para el análisis morfológico se usó un detector para imágenes de electrones

secundarios: Everhart Thornley detector (ETD). En el caso del análisis por EDS, para la determinación de la composición se empleó el detector de electrones retrodispersados: Back scattered electrón detector (BSED) tipo SSD

### **3.4.Evaluación del efecto de algunos parámetros sobre la capacidad de sorción de AM**

En la evaluación del efecto del pH, concentración inicial de la solución de azul de metileno y dosis de geopolímero sobre la capacidad de sorción, se empleó el geopolímero sintetizado bajo las condiciones seleccionadas como las mejores en la etapa de la determinación del método sintético.

#### **3.4.1. Efecto del pH**

El efecto del pH sobre la capacidad de sorción de azul de metileno se evaluó en el intervalo de pH de 2 a 13. Se colocaron en contacto 25 mL de solución de azul de metileno de 25 mg/L y 0,05 g de geopolímero, seguidamente se ajustó el pH usando soluciones de NaOH 0,05 M y HCl 0,05 M. La mezcla se dejó en contacto durante 24 horas utilizando agitación magnética constante de 200 rpm a temperatura ambiente (25 °C). Luego se centrifugaron las muestras durante 10 minutos a 150 rpm y se separó el material sólido restante en solución mediante filtración por gravedad empleando papel filtro franja azul. La cuantificación del azul de metileno remanente en solución se realizó utilizando un espectrofotómetro QLS UV5800 PC midiendo la absorbancia a la longitud de onda de absorbancia máxima (664 nm).

#### **3.4.2. Efecto de la concentración inicial de la solución de azul de metileno.**

Para evaluar el efecto de la concentración inicial de la solución de azul de metileno sobre la capacidad de sorción del geopolímero se emplearon soluciones en el rango de 8 mg/L–50 mg/L, una dosis fija de geopolímero de 0,05 gramos y 25 mL de solución del colorante. La solución se agitó de manera constante a 200 rpm durante 24 horas a temperatura ambiente. Finalmente, se separó el material geopolimérico de la solución mediante centrifugación y posterior filtración por

gravidad, luego, se midió la concentración de colorante remanente en cada solución mediante espectrofotometría ultravioleta visible y se calculó la capacidad de sorción.

### **3.4.3. Efecto de la dosis de geopolímero.**

El efecto de dosis de geopolímero empleada sobre la capacidad de sorción de azul de metileno se evaluó poniendo en contacto 25 mL de solución del colorante de concentración inicial de 25 mg/L con diferentes cantidades de geopolímero (0,01 g, 0,03 g, 0,05 g, 0,07 g, 0,09 g, 0,11 g, 0,15 g y 0,20 g) durante 24 horas utilizando agitación magnética constante de 200 rpm a temperatura ambiente y pH 10. Una vez transcurrido este tiempo, se centrifugaron a 150 rpm durante 10 minutos y se separó el material sólido remanente en solución mediante filtración por gravedad empleando papel filtro franja azul. La concentración de azul de metileno en la solución se analizó mediante espectrofotometría ultravioleta-visible.

### **3.5. Estudio cinético de sorción**

Para la determinación de la cinética de sorción se evaluó el efecto del tiempo de contacto del material con la solución sobre la sorción de azul de metileno usando 400 mL de una solución de 40 ppm y 0,15 gramo de la geopolímero a pH 10, temperatura ambiente y agitación constante de 800 rpm. La capacidad de sorción se calculó en tiempos de contacto que variaron de 15 minutos a 250 minutos tomando alícuotas de 10 mL a diferentes tiempos de contacto y usando centrifugación para la separación del geopolímero y posterior cuantificación del azul de metileno remanente en solución midiendo su absorbancia a 664 nm usando el espectrofotómetro QLS UV5800 PC. Finalmente, los datos experimentales obtenidos se ajustaron a los diferentes modelos para establecer el modelo que mejor describe el proceso de sorción a través de la comparación de los respectivos cuadrados de los coeficientes de correlación de Pearson ( $R^2$ ) de las rectas obtenidas. Los parámetros de los modelos cinéticos se determinaron a partir de los datos experimentales con

la ayuda del ajuste de la curva lineal. Para el estudio cinético de adsorción se evaluaron modelos de pseudo-primer, pseudo-segundo orden y difusión intrapartícula, y para el equilibrio de adsorción se emplearon las isothermas de Langmuir, Freundlich y Flory-Huggins.

### 3.5.1. Modelos cinéticos

#### 3.5.1.1. Modelo de pseudo primer orden

El modelo de pseudo primer orden puede ser descrito mediante la Ecuación (2):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (2)$$

Donde  $q_t$  es la cantidad de adsorbato removido en un tiempo  $t$  (mol/g),  $q_e$  es la capacidad de sorción en equilibrio (mol/g),  $k_f$  es la constante de velocidad del moledo de pseudo primer orden ( $\text{min}^{-1}$ ) y  $t$  es el tiempo de contacto (min). Realizando la integración respectiva y aplicando las condiciones iniciales del proceso donde  $q_t=0$  cuando  $t=0$ , y  $q_t=q_t$  cuando  $t=t$ , la ecuación queda redefinida como se muestra en la Ecuación (3):

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2.303} t \quad (3)$$

De esta manera, para establecer el ajuste con el modelo de pseudo-primer orden, se graficó  $\ln(q_e - q_t)$  vs  $t$  a partir de los datos experimentales y usando el valor de la pendiente e intersección de la curva se determinó el valor de  $k_1$  y  $q_e$ .

#### 3.5.1.2. Modelo de pseudo segundo orden

El modelo de pseudo segundo orden se describe a través de la Ecuación (4) (Aljeboree et al., 2017):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (4)$$

Donde  $q_t$  representa la cantidad de adsorbato removido en un tiempo  $t$  (mol/g),  $q_e$  es la capacidad de sorción en equilibrio (mol/g),  $k_2$  es la constante de velocidad del modelo de pseudo segundo orden (g/mol min) y  $t$  es el tiempo de contacto (min). De igual manera, realizando la respectiva integración de la anterior expresión y asumiendo que  $q_t=0$  cuando  $t=0$ , y  $q_t=q_t$  cuando  $t=t$ , la ecuación se re escribe como se muestra en la Ecuación (5):

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} \quad (5)$$

Así, la constante de la velocidad de pseudo-segundo orden ( $k_2$ ) y la capacidad de sorción en equilibrio ( $q_e$ ) pueden determinarse experimentalmente a partir de la pendiente e intersección de la gráfica de  $t/q_t$  versus  $t$ .

### 3.5.1.3. Modelo de difusión intrapartícula

La expresión matemática que define el modelo de difusión intrapartícula se muestra en la Ecuación (6):

$$q_t = k_i \sqrt{t} + C \quad (6)$$

Donde  $k_i$  ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$ ) es la constante de velocidad de difusión intrapartícula y  $C$  (mg/g) una constante que representa el grosor de la capa límite. De acuerdo con esta ecuación, al graficar  $q_t$  versus  $t^{0.5}$ , se debe obtener una línea recta con una pendiente  $k_i$  e intersectar en  $C$  cuando el mecanismo de adsorción sigue el proceso de difusión intraparticular.

## 3.5.2. Modelos de isotermas de adsorción

### 3.5.2.1. Isoterma de equilibrio de Langmuir

Para determinar el ajuste de los datos experimentales con la isoterma de equilibrio de Langmuir, se graficó  $C_e/q_e$  vs  $C_e$ . El modelo Langmuir se expresa como se muestra en la Ecuación (7), donde  $q_e$  es la cantidad de azul de metileno adsorbida en la superficie del geopolímero en equilibrio (mg/g),  $C_e$  es la concentración de azul de metileno en equilibrio (mg/L),  $K_L$  es la constante de

adsorción de Langmuir, y  $q_m$  es la máxima capacidad de adsorción del adsorbente (mg/g). De esta manera a partir de la pendiente e intersección de la recta resultante es posible conocer el valor de  $q_m$  y  $K_L$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m} \quad (7)$$

### 3.5.2.2. *Isoterma de equilibrio de Freundlich*

El modelo de isoterma de equilibrio de Freundlich se describe a través de la Ecuación (8):

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (8)$$

Donde  $q_e$  es la cantidad de azul de metileno adsorbida en la superficie del geopolímero en equilibrio (mg/g),  $K_F$  es la constante de Freundlich (L/mg) y  $1/n$  representa el factor de heterogeneidad. De esta manera, graficando  $\ln q_e$  versus  $\ln C_e$  es posible conocer el valor de  $K_F$  y el factor de heterogeneidad a partir de la información proporcionada en la regresión lineal de la recta resultante en caso de que los datos se ajusten al modelo propuesto.

### 3.5.2.3. *Isoterma de equilibrio de Flory-Huggins*

El modelo isotérmico de Flory-Huggins se describe mediante la Ecuación (9). Para evaluar el ajuste de los datos experimentales con este modelo, se graficó  $\log(\theta/C_0)$  vs  $\log(1-\theta)$ , donde  $\theta$  indica el grado de cobertura de la superficie del adsorbente ( $\theta=1-C_e/C_0$ ),  $C_e$  es la concentración en equilibrio (mg/g) y  $C_0$  la concentración inicial de azul de metileno (mg/g).

$$\log\left(\frac{\theta}{C_0}\right) = \log K_{FH} - n_{FH} * \log(1 - \theta) \quad (9)$$

## 4. Análisis y discusión de resultados

### 4.1. Tratamiento y caracterización de la materia prima

La ganga de carbón fue sometida a un proceso de activación térmica a 700°C porque se ha reportado que su actividad de reacción mejora mediante el proceso de calcinación a esta temperatura (L. Li et al., 2016). Esta activación es un método efectivo para estimular la actividad de la ganga de carbón debido al fuerte movimiento térmico producido en su microestructura a alta temperatura, eliminando el agua ligada en los minerales, y modificando las posiciones de los cationes intersticiales, como el ion calcio, hierro y magnesio. Se ha demostrado que el SiO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> amorfos reactivos generados luego de la activación térmica, mejoran la reactividad de la ganga de carbón, ya que los minerales arcillosos pasan a un estado amorfo cuando el hidroxilo (-OH) cristalino se pierde a altas temperaturas (Y. Li et al., 2013). De esta manera, resulta beneficioso realizar este tratamiento buscando mejorar su reactividad para ser empleada en el posterior proceso de geopolimerización.

#### 4.1.1. Caracterización mediante DRX

Para la identificación de las fases mineralógicas presentes en la ganga de carbón calcinada se utilizó la base de datos PDF-4 del Centro Internacional de Datos de Difracción (ICDD, 2017). La Figura 4 muestra el patrón de difracción obtenido, en este patrón se identificaron siete fases cristalográficas: cuarzo (PDF # 01-089-1961), hematita (PDF # 00-033-0664), albita (PDF # 01-084-0752), fengita (PDF # 01-084-0752), microclina (PDF # 00-001-0705), moscovita (PDF # 01-073-9857) y anatasa (PDF # 00-021-1272). El cuarzo es el componente principal observado, se ha demostrado que este no se activa con facilidad durante el proceso de calcinación, conserva su cristalinidad y por tanto los picos observados son de alta intensidad; por el contrario, fases como la Moscovita y Fengita eventualmente pueden perder cristalinidad debido a la deshidroxilación

que sufren estos materiales arcillosos a alta temperatura y por tanto la intensidad de sus picos es baja (Cao et al., 2016).

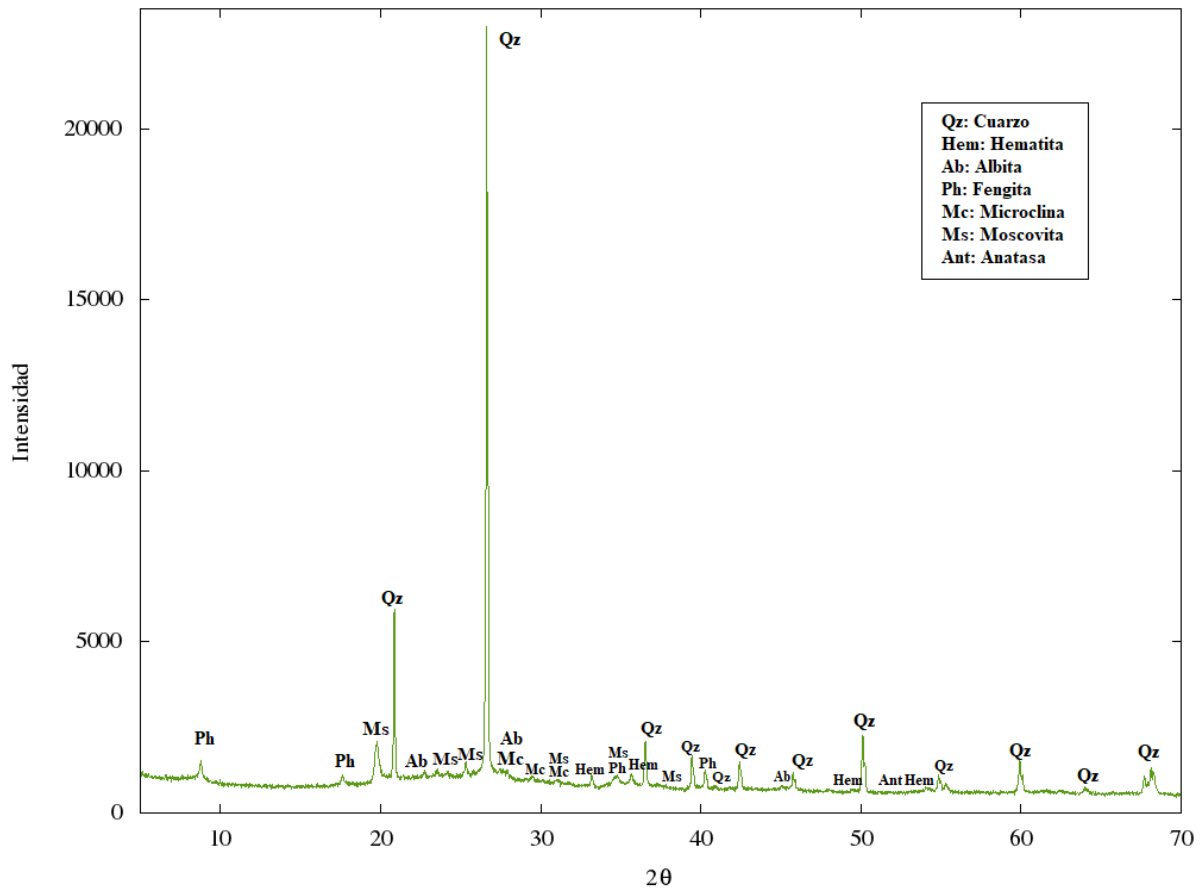


Figura 4. Patrón de difracción de ganga carbón calcinada

El alto contenido de Aluminio, Silicio y Oxígeno en las fases mineralógicas identificadas pertenecientes principalmente a fedespaltos, tectosilicatos y filosilicatos, sugiere la idoneidad del de la ganga de carbón calcinada como fuente de aluminosilicatos en el proceso de geopolimerización.

#### 4.1.2. Caracterización mediante FTIR-ATR

El espectro FTIR obtenido de la ganga de carbón calcinada se muestra en la Figura 5. Se observan varias bandas de absorción de diferente intensidad, atribuibles a vibraciones de los

enlaces entre átomos de oxígeno, aluminio y silicio, en concordancia con las fases mineralógicas presentes identificadas. La banda de absorción observada en  $1046\text{ cm}^{-1}$  es atribuible a la vibración de estiramiento simétrico del enlace Si-O-Si, la doble banda en la región comprendida entre  $800\text{ cm}^{-1}$  y  $700\text{ cm}^{-1}$  corresponde al modo de vibración de estiramiento de Si-O-Al o Si-O-Si. La banda en la región de  $600\text{ cm}^{-1}$  se atribuye al modo de vibración de flexión de Si-O-Al y la banda presente en  $500\text{ cm}^{-1}$  corresponde a las vibraciones de flexión de Si-O-Si. Estas bandas de absorción son características para este tipo de material tratado térmicamente. (L. Li et al., 2016)

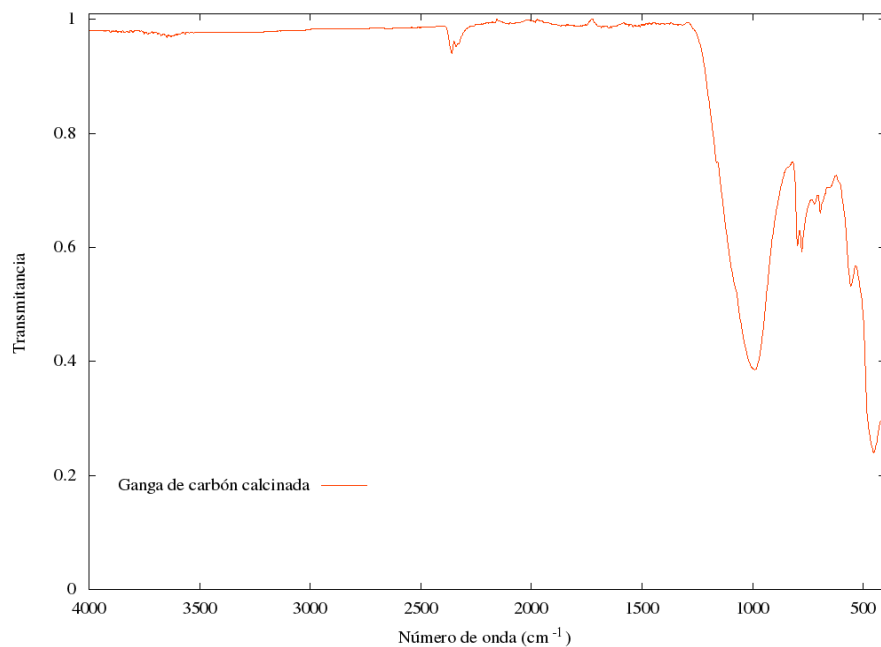


Figura 5. Espectro FTIR de ganga de carbón calcinada

#### 4.1.3. Caracterización mediante SEM y EDS de la GC

A través de las micrografías obtenidas de la ganga calcinada en polvo (Figura 6) se observó una apariencia de granos esféricos de forma irregular no homogénea y con notoria variación en su tamaño de grano en toda la región estudiada. Adicionalmente, la variación de color obtenida dentro de la escala de grises de la imagen en esta técnica de análisis sirve como indicativo de la composición diversa del material.

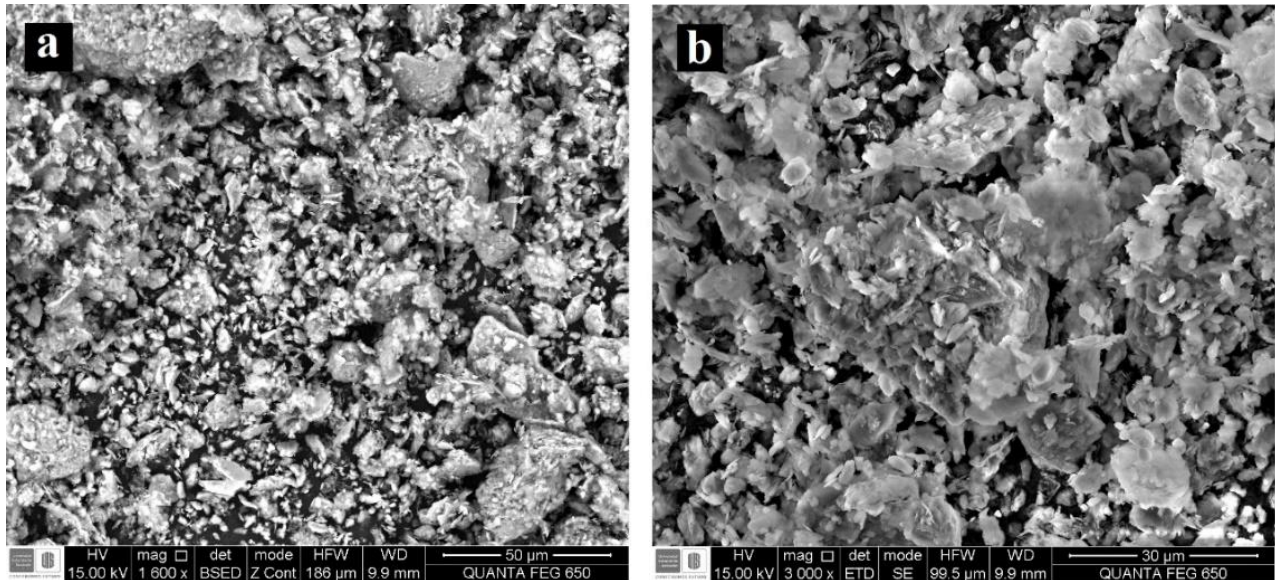


Figura 6. Micrografía SEM de ganga de carbón calcinada. a) Magnificación de 1600x y b) 3000x

Los resultados obtenidos en el análisis EDS realizado en toda el área de la región observada en la micrografía de magnificación 1600x son mostrados en la Tabla 2 y la Figura 7. Esta información indica que el material está constituido mayoritariamente por átomos de oxígeno, silicio, carbono y aluminio, y en menor proporción contiene potasio, hierro, magnesio, calcio, sodio y azufre, composición concordante con la composición mineralógica del material y confirma su idoneidad como fuente de aluminosilicatos

**Tabla 2**  
EDS ganga de carbón

Elemento	Wt%	At%
O	38,12	49,39
Si	29,75	21,96
C	6,88	11,88
Al	14,71	11,30
K	3,30	1,75
Fe	4,17	1,55
Mg	0,76	0,65
Ca	0,93	0,48
Na	0,65	0,58
S	0,73	0,47

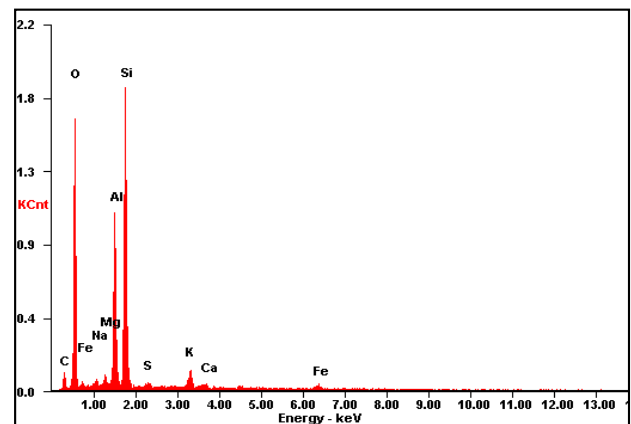


Figura 7. Espectro EDS de la ganga de carbón

#### 4.2. Determinación del método sintético

En la Tabla 3 se relaciona la capacidad de sorción de AM determinada para cada uno de los geopolímeros obtenidos bajo las condiciones de síntesis establecidas. La mejor capacidad de sorción se obtuvo con el GP 18, utilizando la temperatura de geopolimerización de 90° C y la composición de la solución activadora con relación SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 3,3, relación SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O de 2,0, NaOH 12M y con la adición de 0,15 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

**Tabla 3**

*Capacidad de sorción de AM de GP con diferentes condiciones de síntesis*

Nº muestra	Capacidad de sorción (mg/g)	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub> /Na <sub>2</sub> O	Concentración NaOH (M)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mL)	Temperatura (°C)
GP 1	12,182	4,5	2,0	12	2,5	70
GP 2	12,188	3,3	2,0	12	2,5	70
GP 3	12,032	4,5	1,7	12	2,5	70
GP 4	12,174	3,3	1,7	12	2,5	70
GP 5	12,112	4,5	2,0	8	0,0	70
GP 6	12,129	3,3	2,0	8	0,0	70
GP 7	12,309	4,5	1,7	8	0,0	70
GP 8	12,288	3,3	1,7	8	0,0	70
GP 9	12,319	4,5	2,0	12	2,5	70
GP 10	12,247	3,3	2,0	12	2,5	70
GP 11	12,133	4,5	1,7	12	2,5	70
GP 12	12,203	3,3	1,7	12	2,5	70
GP 13	12,099	4,5	2,0	8	0,0	70
GP 14	12,366	3,3	2,0	8	0,0	70
GP 15	11,955	4,5	1,7	8	0,0	70
GP 16	11,931	3,3	1,7	8	0,0	70
GP 17	11,960	2,8	2,0	12	2,5	90
GP 18	12,343	3,3	2,0	12	2,5	90
GP 19	12,288	4,5	1,7	12	2,5	90
GP 20	11,976	3,3	1,7	12	2,5	90
GP 21	12,256	4,5	2,0	8	0,0	90
GP 22	12,028	3,3	2,0	8	0,0	90
GP 23	12,002	4,5	1,7	8	0,0	90
GP 24	12,027	3,3	1,7	8	0,0	90
GP 25	12,038	4,5	2,0	12	2,5	90
GP 26	12,030	3,3	2,0	12	2,5	90
GP 27	12,122	4,5	1,7	12	2,5	90
GP 28	12,264	3,3	1,7	12	2,5	90

GP 29	11,900	4,5	2,0	8	0,0	90
GP 30	12,315	3,3	2,0	8	0,0	90
GP 31	12,274	4,5	1,7	8	0,0	90
GP 32	12,133	3,3	1,7	8	0,0	90

Los valores de  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  evaluados en este trabajo se encuentran dentro del rango reportado de relación másica de  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  para materiales adsorbentes obtenidos mediante activación alcalina que está comprendido entre 0,3 y 11,2. (Luukkonen et al., 2019). Estudios sobre disolución de materiales de aluminosilicato han encontrado que hay una tasa inicial alta de disolución de aluminio, seguida de una liberación estequiométrica de silicio y aluminio. También se ha demostrado una relación directa entre la composición del activador alcalino y la incorporación de aluminio en los geles geopoliméricos ya que la relación Si/Al resultante en la pasta geopolimérica es crítica para determinar la especiación del aluminio en los oligómeros de aluminosilicato. Dichos oligómeros son los bloques de construcción a partir de los cuales se asume que se forma el geopolímero; la cantidad de fase sin reaccionar en los geopolímeros aumenta con la relación Si/Al en la solución activadora. Se ha señalado que el aluminio se incorpora a los oligómeros de aluminosilicato cuando la relación Si/Al de estos oligómeros es mayor que la unidad (Duxson et al., 2005). En este caso, el geopolímero de ganga de carbón que presentó mayor capacidad de sorción tenía el valor más bajo de los valores evaluados de  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  (3,3) en la solución alcalina activadora, hecho atribuible a una mayor geopolimerización y por ende cantidad de aluminios con carga negativa en su coordinación tetraédrica en la estructura tridimensional característica de los geopolímeros.

En general, el contenido de Si y Al en la fase acuosa del sistema geopolimérico es crítico, porque su disolución es la primera etapa que libera los monómeros de aluminato y silicato por ataque alcalino en los aluminosilicatos, para dar inicio a la formación de precursores oligoméricos

y policondensación. El aumento de la relación  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  en el sistema geopolimérico, provoca la disolución de aluminosilicatos y el posterior cambio gradual de las cadenas de monosilicatos y trímeros cíclicos a especies con anillos más grandes y estructuras y polímeros complejos, para formar el marco polimérico 3D. Así mismo, en este tipo de materiales activados alcalinamente, el bajo contenido o concentración de hidróxido de sodio hace que la mezcla sea insuficientemente alcalina, lo que reduce la velocidad de polimerización y retrasa la polimerización. (Gao et al., 2014) Los valores más altos de  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  y concentración de NaOH en la solución activadora para la síntesis de geopolímero de ganga de carbón, arrojaron el mejor resultado para la utilización del material como sorbente de AM y se asocia con una mayor geopolimerización del material.

Por otro lado, la adición de un agente de expansión alternativo bien conocido como es el peróxido de hidrógeno, que es termodinámicamente inestable en medios básicos y altas temperaturas, descomponiéndose fácilmente en agua y gas oxígeno genera porosidad en el geopolímero.(Petlitchkaia & Poulesquen, 2019). Se ha demostrado que la incorporación de  $\text{H}_2\text{O}_2$  no altera la tasa de geopolimerización y que una mayor cantidad de agente espumante, una mayor concentración de activador alcalino y una temperatura más alta conducen comúnmente a un mayor grado de porosidad en la matriz de geopolímero.(Hajimohammadi et al., 2017) (Muñiz-Villarreal et al., 2011). De esta manera, la presencia de este agente en el proceso de geopolimerización y temperatura de geopolimerización mayor, aporta porosidad al material lo que a su vez resulta beneficioso para el proceso de sorción.

#### **4.3.Caracterización del material geopolimérico**

El material geopolimérico obtenido bajo las condiciones de síntesis establecidas como las mejores para obtener la mayor capacidad de sorción de AM (Tabla 3), fue caracterizado con el propósito de encontrar evidencia de geopolimerización. De igual manera, se caracterizó el

geopolímero luego de ser colocado en contacto con la solución de AM en búsqueda de posibles cambios estructurales.

#### **4.3.1. Caracterización del GPCG mediante DRX**

En la Figura 8 se muestra el difractograma obtenido para el GPGC sintetizado, y se contrasta con su patrón de difracción luego de estar en contacto con la solución de AM y con su precursor, (GC). Utilizando la base de datos PDF 4+ del Centro Internacional de Datos de Difracción (ICDD, 2017), se identificó la presencia de siete fases cristalográficas en el GPCG: cuarzo #PDF 01-089-1961, moscovita #PDF 01-073-9857, fengita #PDF 04-013-6129, albita # PDF 01-084-0752, microclina #PDF 00-001-0705, hematita #PDF 00-033-0664, anatasa #PDF 00-021-1272.

En el patrón de difracción del GPCG se observan fases cristalográficas iguales a las presentes en la GC, la ausencia de bandas amplias discernibles en el patrón indica que las fases amorfas están ausentes o no están presentes en grandes cantidades; los picos característicos de la GC calcinada permanecen en él con variaciones en su intensidad, siendo los picos de cuarzo los principales y más intensos. Se observa una disminución en la intensidad de los picos correspondientes a fases como la fengita, moscovita, microclina y albita, esta disminución es atribuible a la disolución y participación de estas fases en el proceso de geopolimerización. Sin embargo, otros picos característicos de las fases mineralógicas de la GC que permanecen en el patrón de DRX del GPGC no disminuyeron en intensidad comparados con los patrones de DRX del GC, demostrando que algunas fases cristalinas del GC como no participan en el proceso de geopolimerización y actúan como rellenos internos no reactivos en la estructura del GP. (He et al., 2013) Por otra parte, al comparar el patrón de difracción del GPGC antes y después de entrar en contacto con la solución AM: GPGC y GPGC+AM respectivamente, no fue posible observar ningún desplazamiento, cambio de intensidad o desaparición de picos característicos en el



$\text{cm}^{-1}$  es atribuible a la inclusión de carbonato de sodio, resultado de la reacción del sodio residual con dióxido de carbono atmosférico, lo que indica la formación del geopolímero. (Cheng et al., 2018).

La banda ubicada en alrededor de  $982 \text{ cm}^{-1}$  puede estar relacionada con el estiramiento de enlaces asimétricos de Al-O-Al/Si-O-Si. La banda ubicada a  $803 \text{ cm}^{-1}$  podría asignarse al estiramiento simétrico en el marco tetraédrico Al-O característico de la estructura geopolimérica. Finalmente, la banda a  $424 \text{ cm}^{-1}$  se debe a vibraciones de flexión simétrica de enlaces Si-O-Si o Al-O-Al en el geopolímero. (Acisli et al., 2020)

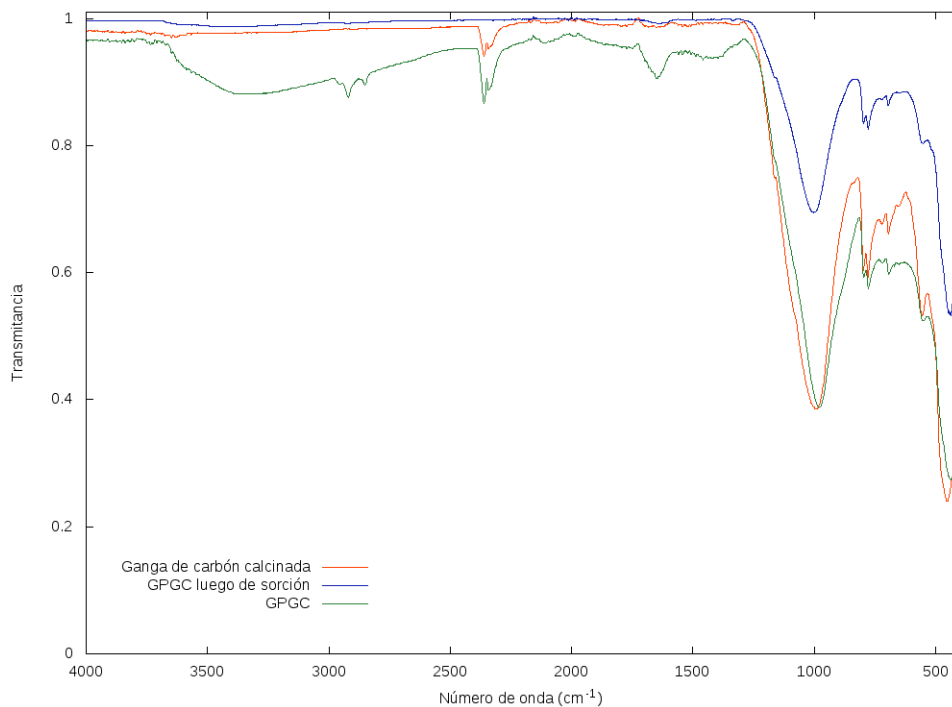


Figura 9. Espectro IR de ganga de carbón y geopolímero antes y luego de sorción de AM

El espectro obtenido del geopolímero después de la absorción de AM no permite elucidar un cambio estructural del material en cuanto a enlaces característicos del mismo como lo son Si-O-Al, Al-O-Al, ó Si-O-Si, se observan las mismas bandas de absorción, desapareciendo otras bandas como la ocasionada por la carbonatación y agua presente en la estructura.

### 4.3.3. Caracterización del GPGC mediante SEM y EDS

Las micrografías mostradas en la Figura 10 permiten evidenciar un cambio notorio en la morfología del GPGC respecto a su precursor (GC); sin embargo, en algunas regiones se conserva la forma granular correspondiente a la GC, lo que indica que no todo el material precursor fue geopolimerizado. La formación de aglomerados como los observados en la imagen obtenida es característica de este tipo de polímeros inorgánicos. La aparición de estructuras tubulares se atribuye a la presencia de silicato de sodio sin reaccionar en el proceso de geopolimerización.

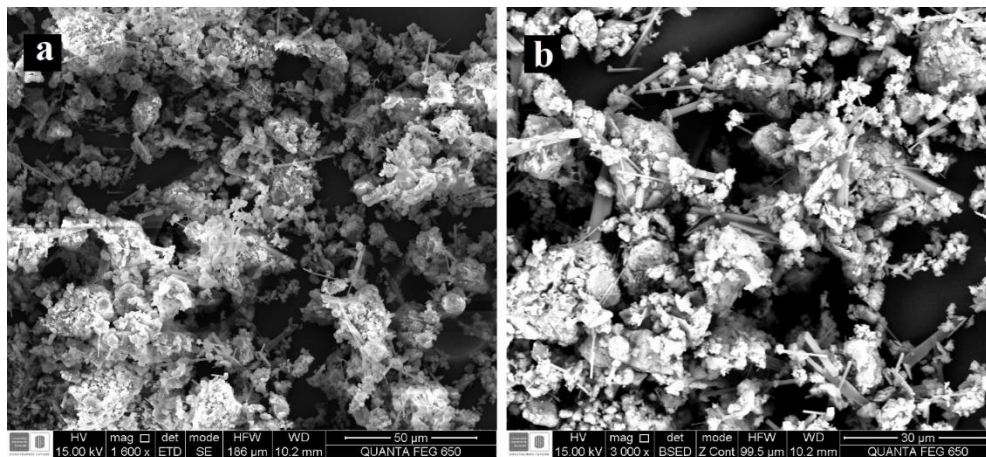


Figura 10. Micrografía SEM de GPGC. a) Magnificación de 1600x y b) 3000x

A partir del análisis realizado con EDS al geopolímero (Tabla 4 y Figura 11) se indica que el carbono, oxígeno, silicio y aluminio siguen siendo los átomos más abundantes en el material, al igual que en la GC; sin embargo, el porcentaje de sodio presente aumenta considerablemente, lo cual es razonable ya que en la geopolimerización se adiciona silicato de sodio e hidróxido de sodio, incrementando la proporción de este elemento

**Tabla 4**  
EDS geopolímero ganga de carbón

Elemento	Wt%	At%
C	33,55	46,05
O	33,87	34,90
Si	18,50	10,86
Al	05,81	03,55
Na	04,52	03,24
Fe	01,86	00,55
K	01,13	00,48
Ca	00,54	00,22
Mg	00,22	00,15

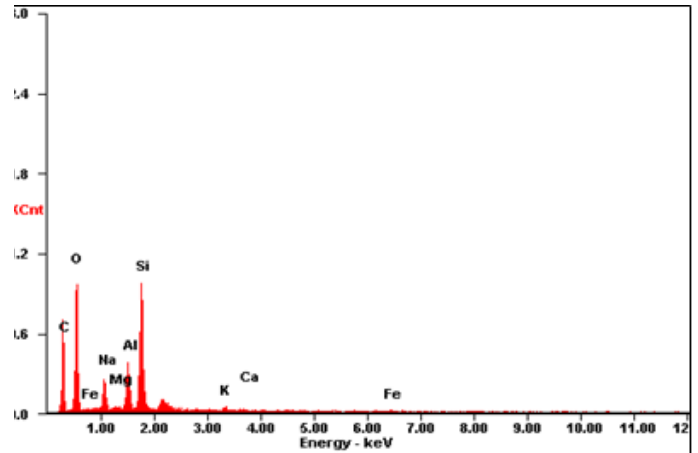


Figura 11. Espectro EDS de geopolímero

Finalmente, se presenta la micrografía del GPGC luego de estar en contacto con la solución de AM (Figura 12), donde el principal cambio percibido fue la desaparición de las estructuras tubulares evidenciadas en el GPGC antes de la prueba de adsorción. Se deduce que al entrar al entrar en contacto con la solución acuosa estas fueron disueltas. En general, la morfología del material se mantiene.

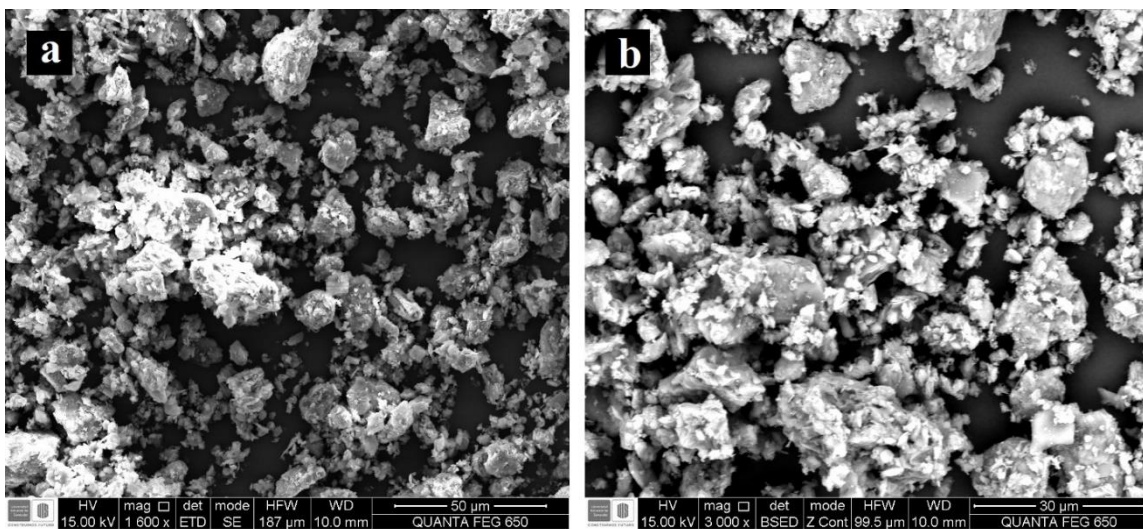


Figura 12. Micrografía SEM de GPGC luego de sorción: a) Magnificación de 1600x y b) 3000x

Por otra parte, mediante el análisis de EDS del geopolímero impregnado (Tabla 5y

Figura 13) fue posible detectar la presencia de nitrógeno, elemento que no había sido identificado ni en la ganga de carbón ni en su geopolímero, la aparición de este elemento se puede tomar como evidencia de adsorción de AM por parte del material ya que este elemento se encuentra presente en su estructura química y el porcentaje atómico detectado es relativamente alto (1,86%).

**Tabla 5**  
EDS del GPGC luego de sorción

Elemento	Wt%	At%
O	33,98	39,28
C	19,26	29,64
Si	27,41	18,04
Al	12,07	8,27
N	1,41	1,86
Na	1,00	0,81
Fe	2,31	0,76
K	1,61	0,76
Mg	0,46	0,35
Ca	0,46	0,35

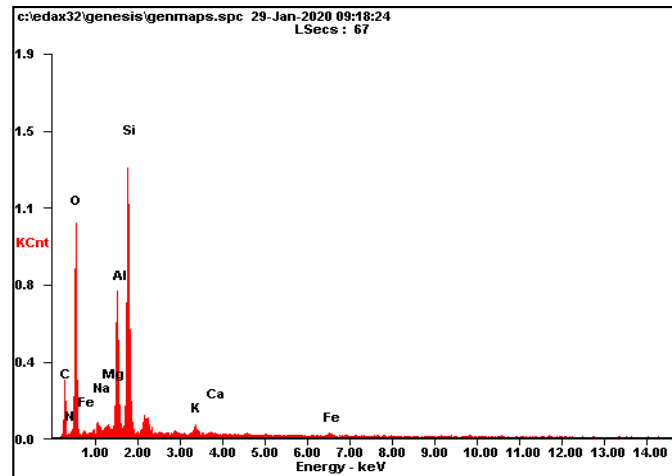


Figura 13. Espectro EDS del GPGC luego de sorción

#### 4.4. Evaluación del efecto de la variación de parámetros en pruebas de sorción

##### 4.4.1. Efecto de pH

El pH inicial de la solución de AM empleada fue de 7,2, una vez se colocó esta solución en contacto con el GPGC el pH resultante en todos los casos estuvo alrededor de pH 10, demostrando así la naturaleza básica del geopolímero. Teniendo en cuenta que el AM es un colorante de naturaleza catiónica, además de la importancia que tienen los sitios activos con carga negativa provocados por la coordinación tetraédrica del aluminio en el GP, los grupos funcionales de oxígeno en la superficie del geopolímero parecen jugar también un papel importante en el proceso de adsorción de colorante. El pH de la solución afecta la carga superficial de los adsorbentes, a mayor valor de pH aumentan los enlaces entre grupos OH en la superficie del geopolímero, lo que

resulta en una carga superficial negativa y disminuye la repulsión electrostática entre los sitios activos y el sorbato (Maleki et al., 2020).

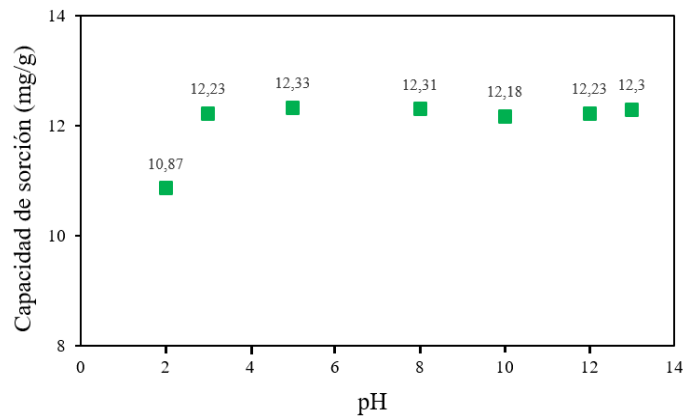


Figura 14. Efecto del pH sobre la capacidad de sorción de AM

Como se observa en la Figura 14, la capacidad de sorción del GPGC de AM aumentó con el incremento del pH de 2 a 3, lo que se puede atribuir a que la asociación de los cationes de AM con un sitio de carga más negativa pudo tener lugar fácilmente, aumentando así su remoción. En el rango de pH 3 a 14 se obtuvieron capacidades de sorción similares sin una variación notoria, la buena sorción de colorantes catiónicos en el rango de pH alcalino ya ha sido reportada en otros trabajos (Mall et al., 2006). El buen comportamiento del material en este amplio rango de pH (3-13) lo hace idóneo como una alternativa para su aplicación en efluentes de agua producidos en la industria textil.

#### 4.4.2. Efecto dosis de GP

En la Figura 15 se muestran las capacidades de sorción de AM obtenidas para diferentes dosis de GPCG empleadas. Un incremento en la cantidad de GPCG agregado en la prueba de sorción, provoca una disminución en su capacidad de sorción, así, la mayor capacidad de sorción se obtuvo usando la menor cantidad de GPCG. El hecho de que la capacidad de sorción se vea afectada negativamente por el aumento de la cantidad de adsorbente es atribuible a un fenómeno de

insaturación que suele ocurrir en este tipo de procesos. Teniendo en cuenta que la capacidad de sorción es un parámetro que está relacionado con la cantidad de AM sorbido por unidad de masa de GPGc, un incremento de la cantidad de GPCG también aumenta el número de sitios disponibles para ser sitios activos, generando una insaturación/competencia en los sitios de sorción lo que se ve reflejado en una disminución de la capacidad de sorción. (Aljeboree et al., 2017).

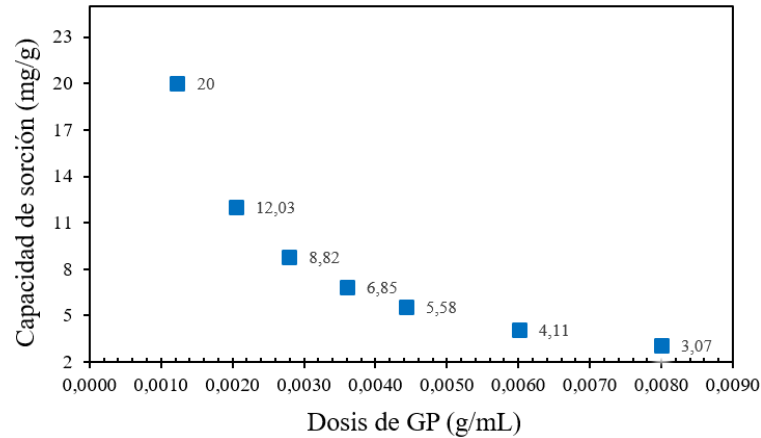


Figura 15. Efecto de la dosis de GP sobre la capacidad de sorción de AM

#### 4.4.3. Efecto concentración inicial de AM

La Figura 16 muestra la variación en la capacidad de sorción respecto al cambio en la concentración inicial de la solución AM. En general, en el proceso de adsorción la capacidad de sorción depende de la relación entre la concentración inicial de colorante y los sitios disponibles en una superficie adsorbente (Doğan et al., 2007), el incremento en la capacidad de sorción a medida que aumenta la concentración de AM permite inferir que los sitios de adsorción en el GPCG aún no están saturados en el rango de concentración estudiado. Incluso utilizando una solución de 50 ppm MB, todavía hay sitios activos disponibles en él y por lo tanto la capacidad de sorción sigue aumentando.

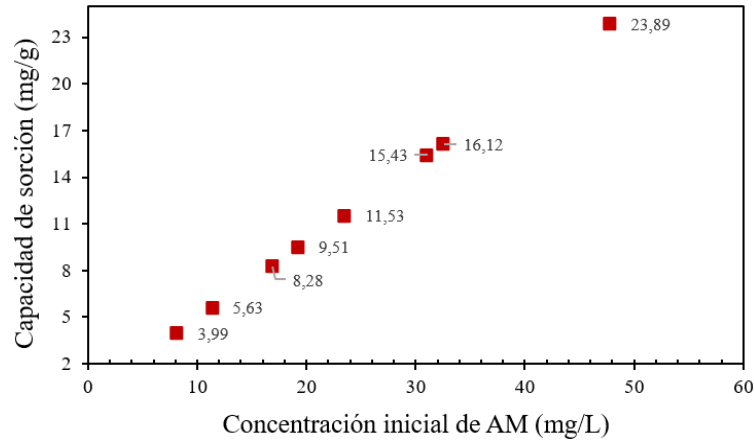


Figura 16. Efecto de la concentración inicial de AM sobre la capacidad de sorción de AM.

#### 4.5. Estudio cinético de adsorción

Para realizar el estudio cinético del proceso de adsorción fue necesario monitorear la capacidad de sorción del material a diferentes periodos de tiempo de contacto ya que en la adsorción, como proceso dependiente del tiempo, es necesario conocer la rapidez para el diseño y evaluación de adsorbente. En la Figura 17 se observa la variación de  $q_t$  de GPGC al aumentar el tiempo de contacto con la solución. La gráfica permite demostrar que la variación de  $q_t$  comienza a ser casi constante a partir de 120 minutos de contacto, asumiendo así que el tiempo de equilibrio de adsorción se alcanza rápidamente y se determina la capacidad de sorción en equilibrio,  $q_e$ : 49,1 mg/g.

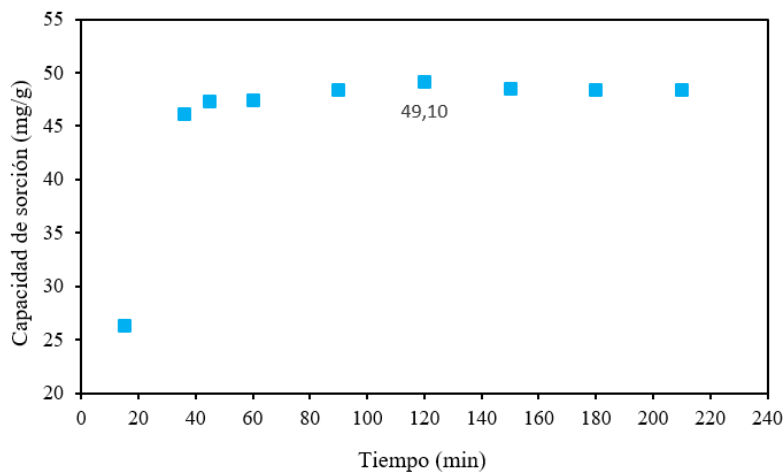


Figura 17. Efecto del tiempo de contacto sobre la capacidad de sorción de AM

Se emplearon tres modelos cinéticos: pseudo primer orden, pseudo segundo orden y difusión intrapartícula para evaluar la cinética de adsorción de AM en la superficie del geopolímero. Las constantes cinéticas determinadas para cada uno de los modelos a partir de la ecuación de la recta resultante del ajuste lineal en cada modelo cinético se resumen en la Tabla 6.

**Tabla 6**  
*Parámetros de modelos de cinéticas de adsorción evaluados*

Modelo	Ecuación	Parámetros	
Primer orden	$\text{Log}(q_e - q_t) = \log(q_e) - K_1 t/2.303$	$R^2$	0,8115
		$K_1$	0,0949 (1/min)
		$q_e$	20,766 (mg/g)
Segundo orden	$t/q_t = 1/K_s q_e^2 + t/q_e$	$R^2$	0,9974
		$K_s$	0,0052 (g/mg*min)
		$q_e$	49,75 (mg/g)
Difusión intrapartícula	$q_t = K_i*(t^{1/2}) + C$	$R^2$	0,4213
		$K_i$	1,3031 (mg/(g*min <sup>1/2</sup> ))

**4.5.1. Modelo de pseudo primer orden**

En la se representa la variación de  $\ln(q_e - q_t)$  frente al tiempo de contacto del sistema estudiado, la ecuación de la recta resultante de la línea de tendencia de los datos experimentales se utilizó para establecer la concentración de adsorción de equilibrio teórico ( $q_e$ ), la constante de velocidad del modelo cinético de pseudo primer orden ( $k_1$ ) y coeficiente de correlación  $R^2$ . El modelo de pseudo primer orden supone que la tasa de adsorción es directamente proporcional solo al número de sitios de adsorción activos en el adsorbente, este modelo no presenta un buen ajuste con los datos experimentales ( $R^2=0,8115$ ) demostrando que el proceso no se rige bajo esta suposición. La discrepancia entre el valor de  $q_e$  determinado experimentalmente y el valor predicho a partir del modelo ratifica el no ajuste del modelo a los datos experimentales.

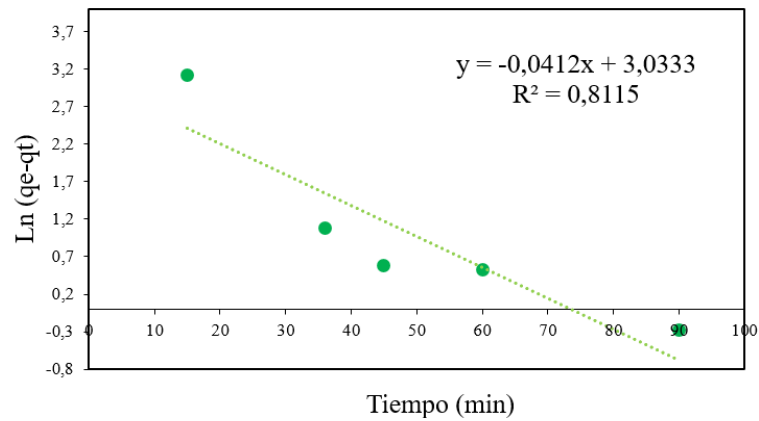


Figura 18. Ajuste de datos experimentales a modelo de pseudo primer orden

#### 4.5.2. Modelo de pseudo segundo orden

Con base en los datos de la Tabla 6 y la Figura 19 donde se relaciona  $t/q_t$  en función del tiempo, se infiere que los resultados experimentales se correlacionan mejor con este modelo debido al valor más elevado de  $R^2$  (0,997), lo que sugiere la aplicabilidad de este modelo para el proceso de adsorción. Adicionalmente, la capacidad de sorción en equilibrio calculada experimentalmente y la predicha a partir del modelo, 49,1 y 49,75 mg/g respectivamente, son muy semejantes. En este modelo, la velocidad de sorción inicial,  $h_0$ , expresada en mg/g\*min, se puede obtener cuando  $t$  se acerca a cero mediante la Ecuación (10) (Aljeboree et al., 2017).

$$h_0 = K_s q_e^2 \quad (10)$$

De esta manera para el material en estudio se obtuvo una velocidad de sorción inicial de 12,85 mg/g\*min; esta alta tasa de sorción puede atribuirse a la buena disponibilidad del área de superficie disponible. En general, el modelo de pseudo segundo orden se atribuye a procesos de quimisorción (Aljeboree et al., 2017), por lo tanto como el modelo de pseudo-segundo orden exhibió el mejor ajuste para los estudios cinéticos de los datos experimentales, esto sirve como indicativo de que la adsorción de AM en el GPGC está gobernada por un proceso de esta naturaleza.

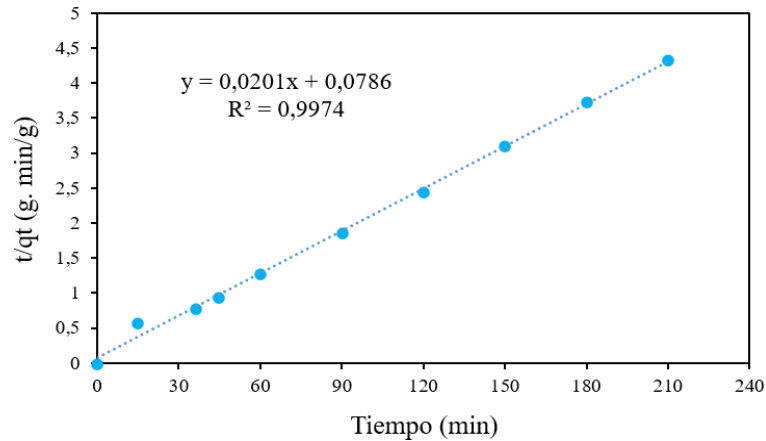


Figura 19. Ajuste de datos experimentales a modelo de pseudo segundo orden

### 4.5.3. Modelo de difusión intrapartícula

En este modelo se plantea que la capacidad de sorción del adsorbato varía casi proporcionalmente con la raíz cuadrada del tiempo de contacto,  $t^{1/2}$ . De esta manera, al graficar  $qt$  vs  $t^{1/2}$  se debería obtener una línea recta en caso de que los datos experimentales siguieran este comportamiento. Sin embargo, como se observa en la Figura 20, los datos experimentales presentan un ajuste muy bajo ( $R^2=0,4214$ ); es claro que el proceso de adsorción de AM en GPGC no concuerda con este modelo.

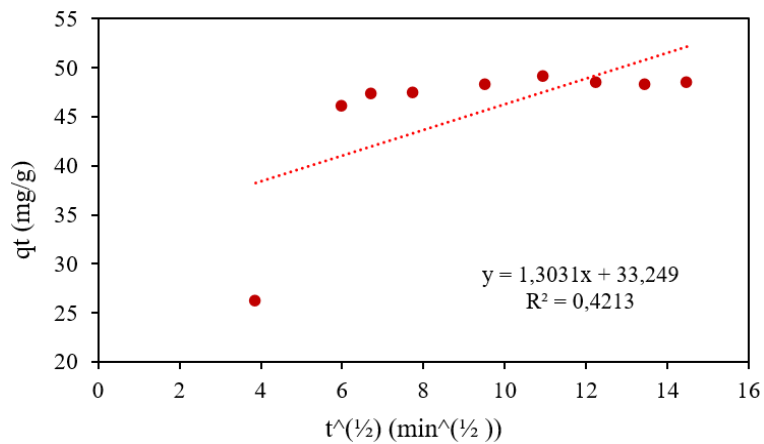


Figura 20. Ajuste de datos experimentales a modelo de difusión intrapartícula

**4.6. Estudio de equilibrio de adsorción**

Las isotermas de adsorción describen las interacciones que ocurren entre adsorbato y adsorbente en el equilibrio, así como la capacidad máxima de adsorción; la determinación del tipo de isoterma apropiado es muy importante para el diseño de sistemas de adsorción. Se evaluó el ajuste de los datos experimentales a tres isotermas de equilibrio: Langmuir, Freundlich y Flory-Huggins. En la Tabla 7 se presentan los parámetros hallados para cada uno de las isotermas evaluadas.

**Tabla 7**  
*Parámetros de las isotermas de adsorción utilizadas*

Isoterma	Ecuación	Parámetros	
Langmuir	$C_e/q_e = C_e/q_m + 1/K_L * q_m$	R <sup>2</sup>	0,989
		K <sub>L</sub>	1,3425 (L/mg)
		q <sub>m</sub>	25,51 (mg/g)
Freundlich	$\ln(q_e) = \ln(K_F) + (\ln C_e)/n$	R <sup>2</sup>	0,8994
		K <sub>F</sub>	53,84(mg/g)((mg/L) <sup>1/n</sup> )
		N	4,466
Flory-Huggins	$\text{Log}(\theta/C_0) = \log K_{FH} + \log n_{FH} * \log(1-\theta)$	R <sup>2</sup>	0,8974
		K <sub>FH</sub>	5,171 (L/mg)
		n <sub>FH</sub>	0,2243 (L/mg)

**4.6.1. Isoterma de equilibrio de Langmuir**

El modelo de isoterma de Langmuir se basa en el supuesto de disponibilidad de sitios de adsorción homogéneos y en monocapa sin interacciones internas entre los iones adsorbidos, atribuyendo el proceso de adsorción a interacciones físicas y fuertes atracciones electrostáticas. (Acisli et al., 2020) La adsorción debida a interacciones físicas ocurre cuando el radio de poro es lo suficientemente grande como para unir adsorbato en una sola capa, mientras que la adsorción por fuerzas electrostáticas ocurre cuando hay una atracción electrostática entre adsorbente y adsorbato, como el caso del geopolímero y el colorante, donde el geopolímero tiene un carga residual negativa sobre el aluminio y el AM carga positiva en solución. Como se puede

evidenciar en la Figura 21, con base en la correlación medida con el parámetro  $R^2$  (0,989) este modelo describe muy bien el comportamiento de los datos experimentales.

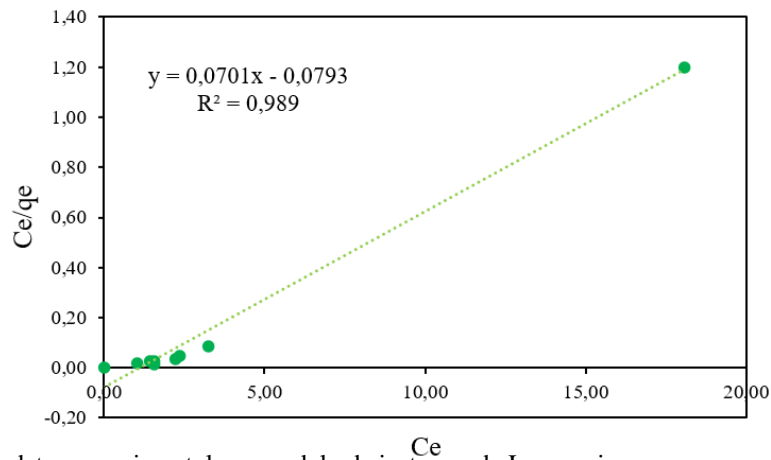


Figura 21. Ajuste de datos experimentales a modelo de isoterma de Langmuir

Adicionalmente, la favorabilidad de la isoterma de Langmuir puede expresarse mediante una constante adimensional, llamada  $R_L$ , dada por la Ecuación (11) (Acisli et al., 2020):

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (11)$$

Donde  $K_L$  y  $C_0$  son la constante de Langmuir y la concentración inicial de colorante (40 ppm), respectivamente. El valor de  $R_L$  obtenido fue de 0,018, como este valor se encuentra entre 0 y 1, se puede decir que la isoterma de Langmuir es favorable para la sorción de AM en el geopolímero.

#### 4.6.2. Isoterma de equilibrio de Freundlich

La isoterma de Freundlich se puede usar para describir un proceso de adsorción no ideal con sitios de adsorción activos de diferentes energías y la formación de una multicapa en la superficie adsorbente ya que este modelo supone que la adsorción ocurre en una superficie heterogénea con una distribución no uniforme de los sitios de adsorción activos. En la Figura 22 se observa un ajuste no muy bueno ( $R^2=0,8994$ ) de los datos experimentales en la gráfica correspondiente, como este modelo se utiliza para evaluar la heterogeneidad del proceso, un parámetro muy importante es el factor de heterogeneidad,  $n$ . En este caso,  $n < 1$ , lo que sugiere una interacción química entre

el adsorbente y el adsorbato (Acisli et al., 2020) , en congruencia con lo establecido por la cinética de pseudo segundo orden, sin embargo, como se mencionó anteriormente, la isoterma de Langmuir describe mejor el proceso de adsorción observado.

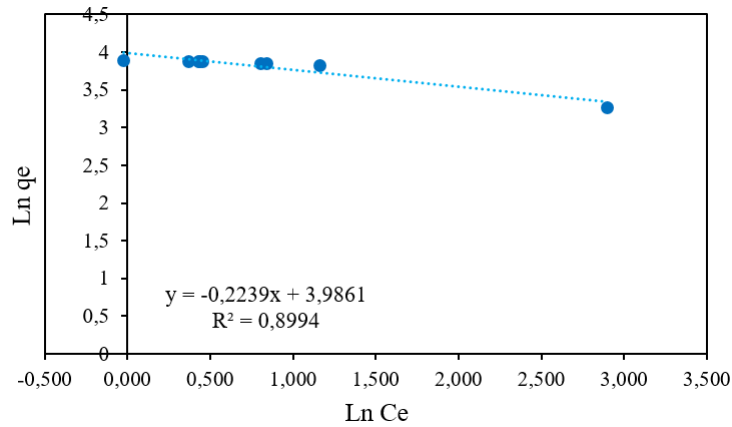


Figura 22. Ajuste de datos experimentales a modelo de isoterma de Freundlich

#### 4.6.3. Isoterma de equilibrio de Flory-Huggins

En la Figura 23 se muestra la gráfica resultante correspondiente a la linealización del modelo de Flory-Huggins, en este modelo se tiene en cuenta el grado de cobertura de superficie ( $\theta$ ) del material y se contempla la viabilidad y la naturaleza espontánea de adsorción. De los modelos de isotermas evaluados, fue el que obtuvo el valor más pequeño de correlación respecto a los datos experimentales ( $R^2=0,8974$ ) haciendo poco viable su aplicabilidad para la descripción del proceso de adsorción observado.

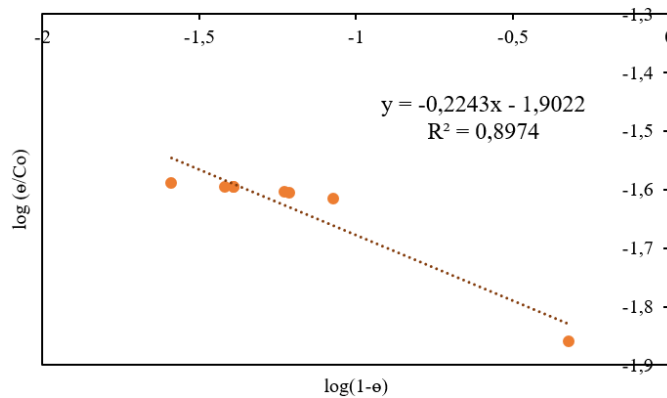


Figura 23. Ajuste de datos experimentales a modelo de isoterma de Flory-Huggins

### Conclusiones

El geopolímero basado en la ganga de carbón sintetizado por activación alcalina, fue investigado como un absorbente de bajo costo y de fácil fabricación para la remoción del azul de metileno de soluciones acuosas, el material sintetizado fue caracterizado estructural y morfológicamente. Se determinaron como mejores condiciones de síntesis del geopolímero para lograr su mayor capacidad de sorción de azul de metileno, una temperatura de geopolimerización de 90°C y la composición de la solución activadora con relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de 3,3, relación  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  de 2,0, NaOH 12M y 0,15 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Asimismo, se estableció que el aumento en el pH de la solución y en la concentración inicial del colorante tiene un efecto positivo en la capacidad de sorción, mientras que se observaron efectos negativos cuando se aumentó la dosis del geopolímero. Finalmente, se estableció que los resultados experimentales obtenidos se ajustaron mejor al modelo cinético de pseudo segundo orden y a la isoterma de equilibrio de Langmuir que supone la disponibilidad de sitios de adsorción homogéneos y en monocapa sin interacciones internas entre los iones removidos. Es importante resaltar que en el trabajo se logró evidenciar que el geopolímero basado en la ganga de carbón puede ser explotado como un prometedor absorbente de bajo costo para la remoción del azul de metileno, especialmente por su alta capacidad de absorción en un periodo de tiempo menor a 3 horas.

### Referencias Bibliográficas

- Abdulla, N. K., Siddiqui, S. I., Tara, N., Hashmi, A. A., & Chaudhry, S. A. (2019). Psidium guajava leave-based magnetic nanocomposite  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@GL: A green technology for methylene blue removal from water. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(6), 103423. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103423>
- Abdullah, M., Hussin, K., Bnhussain, M., Ismail, K., & Ibrahim, W. (2011). Mechanism and chemical reaction of fly ash geopolymer cement-a review. *Int. J. Pure Appl. Sci. Technol*, 6(1), 35-44.
- Acisli, O., Acar, I., & Khataee, A. (2020). Preparation of a fly ash-based geopolymer for removal of a cationic dye: Isothermal, kinetic and thermodynamic studies. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 83, 53-63. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2019.11.012>
- Ahmad, A., Mohd-Setapar, S. H., Chuong, C. S., Khatoon, A., Wani, W. A., Kumar, R., & Rafatullah, M. (2015). Recent advances in new generation dye removal technologies: Novel search for approaches to reprocess wastewater. *RSC Advances*, 5(39), 30801-30818.
- Ahmaruzzaman, M. (2010). A review on the utilization of fly ash. *Progress in energy and combustion science*, 36(3), 327-363.
- Alehyen, S., Achouri, M., & Taibi, M. (2017). Characterization, microstructure and properties of fly ash-based geopolymer. *J. Mater. Environ. Sci*, 8(5), 1783-1796.
- Al-Harashsheh, M. S., Zboon, K. A., Al-Makhadmeh, L., Hararah, M., & Mahasneh, M. (2015). Fly ash based geopolymer for heavy metal removal: A case study on copper removal. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3(3), 1669-1677. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.06.005>

- Ali, H. (2010a). Biodegradation of Synthetic Dyes—A Review. *Water, Air, & Soil Pollution*, 213(1), 251-273. <https://doi.org/10.1007/s11270-010-0382-4>
- Ali, H. (2010b). Biodegradation of Synthetic Dyes—A Review. *Water, Air, & Soil Pollution*, 213(1), 251-273. <https://doi.org/10.1007/s11270-010-0382-4>
- Aljeboree, A. M., Alshirifi, A. N., & Alkaim, A. F. (2017). Kinetics and equilibrium study for the adsorption of textile dyes on coconut shell activated carbon. *Arabian Journal of Chemistry*, 10, S3381-S3393. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.01.020>
- Al-Mashaqbeh, A., El-Eswed, B., Banat, R., & Khalili, F. I. (2018). Immobilization of organic dyes in geopolymeric cementing material. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 10, 351-359. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2018.08.004>
- Bai, C., & Colombo, P. (2018). Processing, properties and applications of highly porous geopolymers: A review. *Ceramics International*, 44(14), 16103-16118. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.05.219>
- Cao, Z., Cao, Y., Dong, H., Zhang, J., & Sun, C. (2016). Effect of calcination condition on the microstructure and pozzolanic activity of calcined coal gangue. *International Journal of Mineral Processing*, 146, 23-28. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2015.11.008>
- Cheng, Y., Hongqiang, M., Hongyu, C., Jiaxin, W., Jing, S., Zonghui, L., & Mingkai, Y. (2018). Preparation and characterization of coal gangue geopolymers. *Construction and Building Materials*, 187, 318-326. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.07.220>
- Davidovits, J. (1991). Geopolymers: Inorganic polymeric new materials. *Journal of Thermal Analysis and calorimetry*, 37(8), 1633-1656.

- Doğan, M., Özdemir, Y., & Alkan, M. (2007). Adsorption kinetics and mechanism of cationic methyl violet and methylene blue dyes onto sepiolite. *Dyes and Pigments*, 75(3), 701-713. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2006.07.023>
- Duxson, P., Fernández-Jiménez, A., Provis, J. L., Lukey, G. C., Palomo, A., & van Deventer, J. S. J. (2007). Geopolymer technology: The current state of the art. *Journal of Materials Science*, 42(9), 2917-2933. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-0637-z>
- Duxson, P., Lukey, G. C., Separovic, F., & van Deventer, J. S. J. (2005). Effect of Alkali Cations on Aluminum Incorporation in Geopolymeric Gels. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44(4), 832-839. <https://doi.org/10.1021/ie0494216>
- Gao, K., Lin, K.-L., Wang, D., Hwang, C.-L., Shiu, H.-S., Chang, Y.-M., & Cheng, T.-W. (2014). Effects SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O molar ratio on mechanical properties and the microstructure of nano-SiO<sub>2</sub> metakaolin-based geopolymers. *Construction and Building Materials*, 53, 503-510. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.12.003>
- Hajimohammadi, A., Ngo, T., Mendis, P., Nguyen, T., Kashani, A., & van Deventer, J. S. J. (2017). Pore characteristics in one-part mix geopolymers foamed by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: The impact of mix design. *Materials & Design*, 130, 381-391. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.05.084>
- He, J., Jie, Y., Zhang, J., Yu, Y., & Zhang, G. (2013). Synthesis and characterization of red mud and rice husk ash-based geopolymer composites. *Cement and Concrete Composites*, 37, 108-118. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2012.11.010>
- ICDD, Dr. S. K. (2017). *PDF-4+*. International Center for Diffraction Data.
- Katheresan, V., Kansedo, J., & Lau, S. Y. (2018). Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(4), 4676-4697. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.06.060>

- Koleżyński, A., Król, M., & Żychowicz, M. (2018). The structure of geopolymers—Theoretical studies. *Journal of Molecular Structure*, *1163*, 465-471.
- Lellis, B., Fávaro-Polonio, C. Z., Pamphile, J. A., & Polonio, J. C. (2019). Effects of textile dyes on health and the environment and bioremediation potential of living organisms. *Biotechnology Research and Innovation*, *3*(2), 275-290. <https://doi.org/10.1016/j.biori.2019.09.001>
- Li, J., & Wang, J. (2019). Comprehensive utilization and environmental risks of coal gangue: A review. *Journal of Cleaner Production*, *239*, 117946. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.117946>
- Li, L., Zhang, Y., Zhang, Y., Sun, J., & Hao, Z. (2016). The thermal activation process of coal gangue selected from Zhungeer in China. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, *126*(3), 1559-1566. <https://doi.org/10.1007/s10973-016-5711-4>
- Li, W., Chen, L., Zhou, T., Tang, Q., & Zhang, T. (2011). Impact of coal gangue on the level of main trace elements in the shallow groundwater of a mine reclamation area. *Mining Science and Technology (China)*, *21*(5), 715-719. <https://doi.org/10.1016/j.mstc.2011.03.004>
- Li, Y., Yao, Y., Liu, X., Sun, H., & Ni, W. (2013). Improvement on pozzolanic reactivity of coal gangue by integrated thermal and chemical activation. *Fuel*, *109*, 527-533. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.03.010>
- Luukkonen, T., Heponiemi, A., Runtti, H., Pesonen, J., Yliniemi, J., & Lassi, U. (2019). Application of alkali-activated materials for water and wastewater treatment: A review. *REVIEWS IN ENVIRONMENTAL SCIENCE AND BIO-TECHNOLOGY*, *18*(2), 271-297. <https://doi.org/10.1007/s11157-019-09494-0>

- Maleki, A., Mohammad, M., Emdadi, Z., Asim, N., Azizi, M., & Safaei, J. (2018). Adsorbent materials based on a geopolymer paste for dye removal from aqueous solutions. *Arabian Journal of Chemistry*. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2018.08.011>
- Maleki, A., Mohammad, M., Emdadi, Z., Asim, N., Azizi, M., & Safaei, J. (2020). Adsorbent materials based on a geopolymer paste for dye removal from aqueous solutions. *Arabian Journal of Chemistry*, 13(1), 3017-3025. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2018.08.011>
- Mall, I. D., Srivastava, V. C., & Agarwal, N. K. (2006). Removal of Orange-G and Methyl Violet dyes by adsorption onto bagasse fly ash—Kinetic study and equilibrium isotherm analyses. *Dyes and pigments*, 69(3), 210-223.
- Muñiz-Villarreal, M. S., Manzano-Ramírez, A., Sampieri-Bulbarela, S., Gasca-Tirado, J. R., Reyes-Araiza, J. L., Rubio-Ávalos, J. C., Pérez-Bueno, J. J., Apatiga, L. M., Zaldivar-Cadena, A., & Amigó-Borrás, V. (2011). The effect of temperature on the geopolymerization process of a metakaolin-based geopolymer. *Materials Letters*, 65(6), 995-998. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2010.12.049>
- Owa, F. D. (2013). Water Pollution: Sources, Effects, Control and Management. *Mediterranean Journal of Social Sciences; Vol 4, No 8 (2013): Special Issue - September 2013*. <http://www.mcser.org/journal/index.php/mjss/article/view/1760/1764>
- Petlitchkaia, S., & Poulesquen, A. (2019). Design of lightweight metakaolin based geopolymer foamed with hydrogen peroxide. *Ceramics International*, 45(1), 1322-1330. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.10.021>
- Rouquerol, J., Rouquerol, F., Llewellyn, P., Maurin, G., & Sing, K. S. (2013). *Adsorption by powders and porous solids: Principles, methodology and applications*. Academic press.

- Santoso, E., Ediati, R., Kusumawati, Y., Bahruji, H., Sulistiono, D. O., & Prasetyoko, D. (2020). Review on recent advances of carbon based adsorbent for methylene blue removal from waste water. *Materials Today Chemistry*, 16, 100233. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2019.100233>
- Singh, N. B., & Middendorf, B. (2020). Geopolymers as an alternative to Portland cement: An overview. *Construction and Building Materials*, 237, 117455. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117455>
- Siyal, A. A., Shamsuddin, M. R., Khan, M. I., Rabat, N. E., Zulfiqar, M., Man, Z., Siame, J., & Azizli, K. A. (2018). A review on geopolymers as emerging materials for the adsorption of heavy metals and dyes. *Journal of Environmental Management*, 224, 327-339. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.07.046>
- Siyal, A. A., Shamsuddin, M. R., Rabat, N. E., Zulfiqar, M., Man, Z., & Low, A. (2019). Fly ash based geopolymer for the adsorption of anionic surfactant from aqueous solution. *Journal of Cleaner Production*. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.04.384>
- Wu, Y., Yu, X., Hu, S., Shao, H., Liao, Q., & Fan, Y. (2019). Experimental study of the effects of stacking modes on the spontaneous combustion of coal gangue. *Process Safety and Environmental Protection*, 123, 39-47. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2018.12.025>
- Yagub, M. T., Sen, T. K., Afroze, S., & Ang, H. M. (2014). Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 209, 172-184. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2014.04.002>
- Yung-Chin Ding, Yin-Shya Fang, & Ta-Wui Cheng. (2016). Preparation and characterization of vitrified slag/geopolymers for construction and fire-resistance applications. *Materials and Structures*, 49(5), 1883-1891. inh.

Zhou, Y., Lu, J., Zhou, Y., & Liu, Y. (2019). Recent advances for dyes removal using novel adsorbents: A review. *Environmental Pollution*, 252, 352-365.  
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.05.072>