

Síntesis y Caracterización de Composites de Zeolita tipo SAPO/Biocarbono para la Remoción de Naranja y Verde de Metilo

María Alejandra Lozada Alvarez

Trabajo de Grado para Optar el título de Química

Director

José Antonio Henao Martínez

Doctor en Química

Codirector

Jose Hernando Quintana Mendoza

Químico

Universidad Industrial de Santander

Grupo de Investigación en Química Estructural (GIQUE)

Facultad de Ciencias

Escuela de Química

Bucaramanga

2018

Dedicatoria

A mi mamá, por enseñarme que siempre debo ser fuerte y luchar por todo lo que quiero, por creer todos los días en mí, por la paciencia brindada y apoyarme hasta el final. A mi hermana, por impulsarme a cumplir con todas mis metas, a no rendirme nunca y ser un ejemplo a seguir.

A mi sobrino Pablo, que pueda ser un ejemplo de que en la vida el mejor camino es el difícil, porque te enseña lo paciente y perseverante que puedes llegar a ser, aceptando las cosas buenas y malas con humildad, siempre seré ese apoyo que necesites. Pulga, recuerda que tu tía te ama con el corazón.

A mis compañeros de laboratorio, Deysi y Yeison, por su compañía en esos días largos, por las risas, la confianza y porque siempre seremos los anticheveres del grupo.

A Luis, que es de esos amigos que aunque no sean de todos los días en presencia, estamos siempre de corazón.

A todas esas personas que entraron a mi vida en este proceso, porque deben saber que de cualquier forma aportaron de gran manera, me enseñaron a ser fuerte, consiente, paciente, justa, feliz, dedicada y a dejar ir lo que no es bueno para mí.

A Laura Díaz, por ser una de las mejores personas que he conocido, porque siempre tenga ese bonito corazón lleno de compasión por cada ser viviente, gracias por escucharme todos los días, por ser cómplice de todas mis locuras, por no juzgarme nunca y ayudarme a sobrellevar los momentos que pesan.

Y por último, a quien me dedicó un espacio en su vida, a quien hizo de mis días los mejores, ese que me enseñó a ver las estrellas de la forma más bonita, que me hizo sentir que tenía el universo entero en mis manos, gracias por las risas, miradas, por el tiempo, porque puedo decir que llenaste mi alma, me aconsejaste y estuviste siempre conmigo en todo este proceso, no pude elegir mejor compañero de aventuras, la vida tiene grandes cosas para ti, siempre estarás en mi corazón.

Agradecimientos

Agradezco al doctor José Antonio Henao por haberme permitido formar parte del grupo de investigación en química estructural (GIQUE) y por dirigir el trabajo.

Al profesor José Hernando Quintana por codirigir el proyecto y por estar pendiente durante todo este periodo de aprendizaje y por su colaboración en cada etapa del proceso.

Al laboratorio de difracción de Rayos X de la Universidad Industrial de Santander y al grupo de investigación GIQUE por los servicios prestados durante este proceso.

De igual manera agradezco a cada una de las personas pertenecientes a diferentes grupos de investigación, quienes de alguna forma colaboraron para que éste proyecto fuera posible y por la compañía prestada.

Tabla de Contenido

	Pág.
Introducción	16
1 Objetivos.....	18
1.1 Objetivo general.....	18
1.2 Objetivos específicos	18
2 Marco teórico y antecedentes	18
2.1 Estudio general de la biomasa.....	19
2.2 Materia prima: <i>Manihot esculenta</i> Crantz.	24
2.3 Degradación térmica de la biomasa	26
2.4 Biocarbón.....	27
2.5 Zeolitas.....	30
2.5.1. Cajas tipo SOD.	32
2.5.2. Sustitución isomórfica.	33
2.6 Zeolitas tipo SAPO	33
2.6.1. SAPO-20.....	36
2.7 Composites.....	36
2.8 Naranja y verde de metilo.....	37
3 Hipótesis	40
4 Metodología.....	40
4.1 Etapa 1. Síntesis y caracterización de la zeolita tipo SAPO.....	41
4.1.1 Síntesis de precursores.....	41
4.1.2 Síntesis zeolita tipo SAPO.....	43
4.1.3 Determinación de fósforo por un método espectrofotométrico.....	47
4.2 Etapa 2. Degradación térmica de la biomasa.....	49

4.3 Etapa 3. Obtención y caracterización del composite de zeolita SAPO/Biocarbón.....	50
4.4 Etapa 4. Estudio de la remoción de los colorantes.....	50
5 Resultados y discusión.....	51
5.1 Etapa 1. Síntesis y caracterización de la zeolita tipo SAPO.....	51
5.1.1 Síntesis y caracterización zeolita tipo SAPO.....	51
5.1.2 Determinación de fósforo por un método espectrofotométrico.....	73
5.2 Etapa 2. Degradación térmica de la biomasa.....	75
5.3 Etapa 3. Obtención y caracterización del composite de zeolita SAPO/Biocarbón.....	82
5.3.1. Resultados adsorción y desorción.....	97
5.4 Etapa 4. Estudio de la remoción de los colorantes.....	102
6 Conclusiones.....	115
7 Recomendaciones.....	117
Referencias bibliográficas.....	118
Apéndices.....	130

Lista de tablas

Tabla 1. Relaciones molares síntesis zeolita tipo SAPO.	43
Tabla 2. Identificación de zeolitas obtenidas por variación de la concentración de aluminio.....	44
Tabla 3. Relaciones molares síntesis zeolitas ZO029, ZO030 y ZO031.	45
Tabla 4. Curva de calibración fósforo.....	48
Tabla 5. Concentración y volumen de los precursores adicionados en cada síntesis.	52
Tabla 6. Concentración y volumen de los precursores adicionados en cada síntesis con un tiempo de maduración de 24h a temperatura ambiente.....	53
Tabla 7. Concentración y volumen de los precursores adicionados en cada síntesis con un tiempo de maduración de 24h a temperatura ambiente y envejecimiento de 24h a 90°C.	54
Tabla 8. Relación de letras de la figura 17 con el tipo de zeolita.	56
Tabla 9. Resultados FRX para los sólidos ZO012, ZO013 y ZO014.	57
Tabla 10. Concentración y volumen de los precursores adicionados en cada síntesis con un tiempo de maduración de 24h a temperatura ambiente, reacción de 24h a 90°C y variación en la concentración de aluminio.	58
Tabla 11. Relación de letras de la figura 18 con el tipo de zeolita	59
Tabla 12. Relación de letras de la figura 18 con el tipo de zeolita.	60
Tabla 13. Relaciones molares para la síntesis de zeolitas tipo SAPO.	61
Tabla 14. Concentración y volumen de los precursores adicionados en cada síntesis.	62
Tabla 15. Relación de letras de la figura 20 con el tipo de zeolita.	63
Tabla 16. Concentración y volumen de los precursores adicionados en la síntesis de los sólidos ZO054, ZO055, ZO070 Y ZO071.	64
Tabla 17. Relación de letras de la figura 21 con el tipo de zeolita.	65

Tabla 18. Concentración y volumen de los precursores adicionados en la síntesis de los sólidos ZO056, ZO072, ZO073.....	66
Tabla 19. Relación de letras de la figura 22 con el tipo de zeolita.	67
Tabla 20. Resultados cristalinidad para ZO072 y ZO073 por Powder X.	69
Tabla 21. Vibración de enlaces característicos del etilenglicol.	71
Tabla 22. Resultados UV-vis para la determinación de fósforo.	74
Tabla 23. Resumen resultados para las muestras analizadas.	101
Tabla 24. Control UV-vis blanco para el verde de metilo.	106
Tabla 25. Control UV-vis para el verde de metilo con la zeolita ZO073.	107
Tabla 26. Control UV-vis para el verde de metilo con el biocarbón ZO087.....	108
Tabla 27. Control UV-vis para el verde de metilo con los composites ZB07, ZB08 y ZB09....	109
Tabla 28. Control UV-vis para el naranja de metilo con la zeolita ZO073.	111
Tabla 29. Control UV-vis para el naranja de metilo el biocarbón ZO087.....	111
Tabla 30. Control UV-vis para el naranja de metilo con los composites ZB07, ZB08 y ZB09.	112

Lista de figuras

Figura 1. Principales constituyentes de la biomasa lignocelulósica.	20
Figura 2. Estructura de la celulosa.	21
Figura 3. Principales constituyentes de la hemicelulosa.	22
Figura 4. Monómeros primarios de la lignina.	23
Figura 5. Ejemplo de la estructura de la lignina con enlaces principales.	23
Figura 6. Características morfológicas de la yuca, follaje (Derecha) y raíz (Izquierda).	25
Figura 7. Corte transversal de la raíz de la yuca.	26
Figura 8. Formación de armazones a partir de unidades tetraédricas primarias.	31
Figura 9. Jaula- β (izquierda), estructura tridimensional SOD (derecha).	32
Figura 10. Mecanismos de sustitución en zeolitas tipo SAPO.	34
Figura 11. Modelo de jaula de sodalita con molécula de TMA.	36
Figura 12. Estructura naranja de metilo.	38
Figura 13. Estructura verde de metilo.	39
Figura 14. Montaje experimental pirólisis de la yuca.	49
Figura 15. Estudio de la variación molar de fósforo en la zeolita SAPO.	52
Figura 16. Estudio de la variación molar de fósforo en la zeolita SAPO con un tiempo de maduración de 24 h.	54
Figura 17. Estudio de la variación molar de fósforo en la zeolita SAPO con un tiempo de maduración de 24 h y envejecimiento de 24h a 90°C.	55

Figura 18. Fases obtenidas para los sólidos con una concentración de aluminio de 55918 mg/L, un tiempo de maduración de 24 h y reacción de 24h a 90°C.....	59
Figura 19. Fases obtenidas para los sólidos con una concentración de aluminio de 22.367 mg/L, un tiempo de maduración de 24 h y envejecimiento de 24h a 90°C.....	60
Figura 20. Perfiles de difracción para los sólidos ZO029, ZO030 y ZO031.....	62
Figura 21. Perfiles de difracción para los sólidos ZO054, ZO055, ZO070 y ZO071.....	65
Figura 22. Perfiles de difracción para los sólidos ZO056, ZO072 y ZO073.....	67
Figura 23. Espectro infrarrojo para la zeolita ZO073.....	70
Figura 24. Resultados SEM-EDS para la zeolita ZO073.....	72
Figura 25. Análisis TGA-DSC para la zeolita ZO073.....	73
Figura 26. Curva de calibración para la determinación de fósforo.....	74
Figura 27. Espectro IR biomasa deshidratada BIO01.....	75
Figura 28. Vía primaria de la formación de biocarbón a T<500°C.....	76
Figura 29. Espectro IR biocarbón ZO087.....	76
Figura 30. Patrón DRX del biocarbón ZO087.....	78
Figura 31. Resultados SEM-EDS para el biocarbón ZO087.....	78
Figura 32. Análisis TGA-DSC para la biomasa BIO01.....	79
Figura 33. Análisis TGA-DSC para el biocarbón ZO087.....	81
Figura 34. Resultados SEM-EDS para el composite ZB07.....	83
Figura 35. Espectro IR mezcla ZB07.....	84
Figura 36. Espectro IR composite ZB07.....	85
Figura 37. Análisis TGA-DSC para el composite ZB07.....	86
Figura 38. Resultados SEM-EDS para el composite ZB08.....	88

Figura 39. Espectro IR mezcla ZB08.....	89
Figura 40. Espectro IR composite ZB08.....	90
Figura 41. Análisis TGA-DSC para el composite ZB08.	91
Figura 42. Resultados SEM-EDS para el composite ZB09.	93
Figura 43. Espectro IR mezcla ZB09.....	94
Figura 44. Espectro IR composite ZB09.....	95
Figura 45. Análisis TGA-DSC para el composite ZB09.	96
Figura 46. Isoterma de adsorción de Ar a 87K para la muestra ZO073.	98
Figura 47. Isoterma de adsorción de Ar a 87K para la muestra ZB09 (50Z/50B).....	99
Figura 48. Isoterma de adsorción de Ar a 87K para la muestra ZB08 (60Z/40B).....	99
Figura 49. Isoterma de adsorción de Ar a 87K para la muestra ZB07 (70Z/30B).....	100
Figura 50. Curva de calibración para el naranja de metilo.	103
Figura 51. Curva de calibración para el verde de metilo.	103
Figura 52. Determinación de la absorbancia absoluta.	104
Figura 53. Formación del carbinol en solución.	105
Figura 54. Estudio UV-vis blanco verde de metilo.....	106
Figura 55. Mecanismos propuestos para la adsorción de contaminantes orgánicos.....	114

Listas de apéndices

Apéndice A. Estudio de la remoción del colorante verde de metilo por el composite ZB07. 130

Apéndice B. Estudio de la remoción del colorante verde de metilo por el composite ZB08. 130

Apéndice C. Estudio de la remoción del colorante verde de metilo por el composite ZB09. 131

Apéndice D. Estudio de la remoción del colorante naranja de metilo por el composite ZB07. . 131

Apéndice E. Estudio de la remoción del colorante naranja de metilo por el composite ZB08. . 132

Apéndice F. Estudio de la remoción del colorante naranja de metilo por el composite ZB09... 132

RESUMEN

TITULO: Síntesis y Caracterización de Composites de Zeolitas Tipo SAPO/Biocarbono para la Remoción de Naranja y Verde de Metilo.*

AUTORA: María Alejandra Lozada Alvarez **

PALABRAS CLAVE: SAPO-20, biocarbón, composites, *Manihot esculenta Crantz*, naranja de metilo, verde de metilo, adsorción.

DESCRIPCIÓN: Las zeolitas tipo SAPO generan un gran interés, debido a sus propiedades catalíticas, intercambio iónico, adsorción y desorción de moléculas de diferente tamaño y naturaleza. La adición de diversos materiales, como arcillas, minerales y materia orgánica a la síntesis de zeolitas, para la formación de un composite, puede inducir un material con mayor capacidad de intercambio y adsorción de contaminantes. La adsorción ha sido un método utilizado para el tratamiento de contaminantes orgánicos en efluentes de todo el mundo, entre los que se encuentran colorantes que no son fácilmente degradables, como el naranja de metilo (azoico) y verde de metilo (trifenilmetano).

En el presente trabajo, se sintetizaron tres composites a partir de la mezcla en diferentes proporciones de zeolita tipo SAPO-20, obtenida a partir de un proceso hidrotérmico, bajo condiciones elegidas luego de un estudio de las diferentes variables, y biomasa obtenida de desechos de yuca, y posteriormente bajo un proceso de pirólisis de la mezcla con una rampa de calentamiento de 5°C/min en ausencia parcial de oxígeno, permitió obtener tres composites SAPO/biocarbón con relaciones 70/30, 60/40 y 50/50.

Así mismo, se realizó un estudio de la capacidad de remoción de la zeolita, el biocarbón y los composites, para los colorantes naranja (aniónico) y verde de metilo (catiónico), encontrándose una capacidad máxima de remoción de 6,32% para el naranja y 45,30% para el verde, donde los materiales sintetizados se convierten en adsorbentes prometedores y de bajo costo para el tratamiento de aguas contaminadas.

*Trabajo de grado.

** Facultad de Ciencias Básicas. Escuela de Química. Director: José Antonio Henao Martínez, doctor en Química. Co-director: Jose Hernando Quintana Mendoza, Químico.

ABSTRACT

TITLE: Synthesis and Characterization of SAPO/biochar Type Zeolite Composites for the Removal of Orange and Green Methyl.

AUTHOR: María Alejandra Lozada Alvarez*

KEYWORDS: SAPO-20, biochar, composites, *Manihot esculenta Crantz*, *methyl orange*, *methyl green*, *adsorption*.

DESCRIPTION: The SAPO type zeolites generate a great interest, due to their catalytic properties, ion exchange, adsorption and desorption of molecules of different size and nature. The addition of various materials, such as clays, minerals and organic matter to the synthesis of zeolites, for the formation of a composite, can induce a material with greater capacity for exchange and adsorption of pollutants. Adsorption has been a method used for the treatment of organic pollutants in effluents around the world, including dyes that are not easily degradable, such as methyl orange (azoic) and methyl green (triphenylmethane).

In this sense, three composites were synthesized from the mixture in different proportions of SAPO-20 type zeolite, obtained from a hydrothermal process, under conditions chosen after a study of the different possible variables, and biomass obtained from waste from yucca, and later, under a process of pyrolysis of the mixture with a heating ramp of 5 ° C / min in partial absence of oxygen, obtain three SAPO / biocarbon composites with proportions 70/30, 60/40 and 50/50.

Likewise, a study of the removal capacity of zeolite, biocarbon and composites was carried out, for the orange (anionic) and green methyl (cationic) dyes, with a maximum removal capacity of 6.32% for the orange and 58.66% for green, where the synthesized materials become promising and low-cost adsorbents for the treatment of contaminated water.

*Bachelor Thesis

** Facultad de Ciencias Básicas. Escuela de Química. Director: José Antonio Henao Martínez, doctor in Chemistry. Co-director: Jose Hernando Quintana Mendoza, Chemistry.

Introducción

El agua es el recurso máspreciado en el planeta tierra, sin embargo, el aumento de la población, la rápida urbanización e industrialización generan como efectos colaterales la contaminación de todas las fuentes hídricas del planeta (Shaw, Sharma, Tiwari, & Tiwari, 2016). En América Latina y el Caribe, se estima que 77 millones de personas carecen de agua potable, reflejándose esta problemática en Colombia, donde el 15% de su población total no cuenta con suministro de agua (Restrepo, Rios, Marin, Montoya, y Velásquez, 2008).

Miles de contaminantes de tipo orgánico, inorgánicos y biológicos se han reportado a través de los años. Algunos de estos tienen efectos secundarios graves con un grado de toxicidad, incluso llegando a ser cancerígenos y letales para la vida humana (Garbarino, Steinheimer, & Taylor, 1985). La presencia de colorantes en los efluentes de agua es generada por los sectores industriales como el textil, papel, cosméticos, alimentos entre otros. Lo anterior implica que las fuentes hídricas reciben de los vertimientos de la industria sustancias recalcitrantes y no biodegradables, los cuales tienen efectos graves en los ecosistemas acuáticos, generando alteraciones genéticas, morfológicas, comportamentales y de supervivencia. La industria ha optado por la estabilización de estos materiales sin su descomposición, lo cual, no es una solución adecuada a largo plazo. (Restrepo, Rios, Marin, Montoya, y Velásquez, 2008).

El proceso de adsorción resulta ser una alternativa atractiva y de bajo costo para la decoloración de las aguas residuales debido a que se encuentran disponibles una gran variedad de adsorbentes que pueden ser aplicados, materiales tales como las arcillas, zeolitas, bentonitas, entre otros han sido muy utilizados debido a que son adsorbentes de bajo costo para las aplicaciones

medioambientales. La capacidad de adsorción de las zeolitas se debe en parte, a su estructura porosa que es regular y estable, los silicoaluminofosfatos o las zeolitas tipo SAPO, que corresponden a una gran cantidad de materiales zeolíticos reportados, con una estructura microporosa y una hidrofobicidad característica pueden ser usadas para retirar moléculas orgánicas de una solución acuosa.

La degradación térmica de la biomasa en un medio limitado de oxígeno para la obtención de biocarbono (Gómez, Klose, y Rincón, 2008) un material amorfo altamente poroso, contribuye generando un refuerzo de la capacidad de adsorción de las zeolitas tipo SAPO mediante la obtención de composites, induciendo un material final con mayor capacidad de intercambio superficial e incluso una mejor capacidad de adsorción de contaminantes.

El estudio de la remoción del naranja y verde de metilo presentado en este proyecto, pertenecientes a distintas familias de colorantes, es llevada a cabo mediante la obtención de composites a partir zeolita tipo SAPO y biocarbono producido por la descomposición térmica de la yuca (*Manihot esculenta Crantz*).

1 Objetivos

1.1 Objetivo general

Estudiar la adsorción y/o fijación de colorantes como el naranja y verde de metilo por composites sintéticos de zeolitas y biocarbono derivado de tubérculos.

1.2 Objetivos específicos

- Sintetizar y caracterizar por vía hidrotérmica la zeolita tipo SAPO estudiando condiciones de temperatura y concentración de los precursores para la obtención de la estructura deseada.
- Llevar a cabo la descomposición y caracterización de la biomasa bajo una atmósfera inerte.
- Preparar el composite adsorbente tipo SAPO/Biocarbono.
- Estudiar la capacidad de remoción de naranja y verde de metilo por parte de la zeolita tipo SAPO, el biocarbono y los composites sintetizados.

2 Marco teórico y antecedentes

2.1 Estudio general de la biomasa

La actividad humana y el rápido desarrollo industrial, ha sugerido la necesidad de utilizar fuentes primarias como alternativas para la producción de energía y la solución a ciertos problemas ambientales, aprovechando millones de toneladas de residuos que se producen en todo el mundo y reduciendo así el impacto generado por el uso de diversos materiales y los desechos desprendidos de su uso.

El término “Biomasa” se atribuye a la fracción biodegradable procedente de animales, plantas y microorganismos, incluyendo productos, residuos industriales, municipales y de agricultura, siendo una fuente única debido a su alta disponibilidad a nivel mundial (Proskurina, Heinimö, Schipfer & Vakkilainen, 2017). El uso sostenible de la biomasa permite disminuir la emisión neta de gases debido al bajo contenido de nitrógeno y azufre, reduciendo considerablemente las emisiones de óxidos de azufre y de nitrógeno (SO_x y NO_x) a la atmósfera (Zhang, Chang, Wang & Xu, 2007). Los residuos biomásicos pueden tener una gran variedad de grupos de origen, por lo que en términos globales se ubican en cuatro categorías, como: residuos agrícolas de cultivos pequeños e industrias agroindustriales, explotaciones ganadera, residuos de biomasa en sólidos urbanos y residuos forestales (Castells, 2009).

Debido a los diferentes orígenes, la biomasa es considerada como una materia prima heterogénea, cuya composición fisicoquímica variable depende del tipo de especie, vegetal o animal y, el proceso de producción. La biomasa de origen vegetal, está constituida principalmente de celulosa, lignina y hemicelulosa, con una pequeña parte de compuestos orgánicos, agua y cenizas (Montoya et al., 2013). Las concentraciones, expresadas en porcentaje en peso, de

hemicelulosa, celulosa y lignina, son dependientes de cada especie y generalmente varían entre un 15-30%, 40-60% y 10-30% respectivamente (Yang, Yan, Chen, Lee & Zheng, 2007), la fracción orgánica o extraíble, que no forma parte de la pared celular, compuesta por terpenos, ácidos resínicos, ácidos grasos y fenoles, varían entre un 2-8% en peso en función de la especie, Cuando la biomasa se procesa en un horno a alta temperatura, aproximadamente a 750°C bajo atmosfera oxidante, se genera un residuo conocido como ceniza, que contiene elementos como calcio, potasio, magnesio silicio en forma de óxidos (Urien, 2013).

En las biomásas lignocelulósicas (Figura 1), la hemicelulosa, lignina y celulosa, se encuentran entrelazadas formando estructuras complejas que otorgan resistencia y flexibilidad estructural, además de un grado mínimo de permeabilidad.

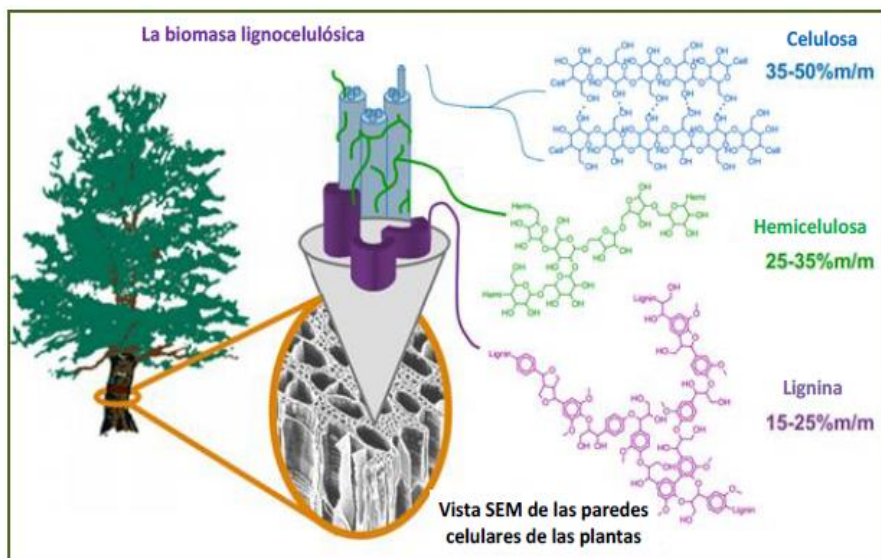


Figura 1. Principales constituyentes de la biomasa lignocelulósica. Nota: Adaptado de Charón (2012).

La celulosa (Figura 2) es el polisacárido macromolecular lineal más abundante en el planeta, consiste en una cadena de monómeros de glucosa unidas por enlaces β -1,4-glucosídicos, estos

enlaces no son fuertes y tienden a romperse bajo condiciones ácidas o a alta temperatura, formando dímeros conocidos como celobiosa que a su vez se estructuran en filamentos no ramificados. La formación de cadenas largas y lineales unidas entre sí mediante puentes de hidrógeno y fuerzas de Van de Waals, forman una estructura cristalina y organizada, separadas por ciertas regiones amorfas que se presentan en porcentajes de 5 a 20%, siendo esta última conformación la susceptible a la degradación térmica y enzimática (Quiroz y Folch-Mallol, 2011).

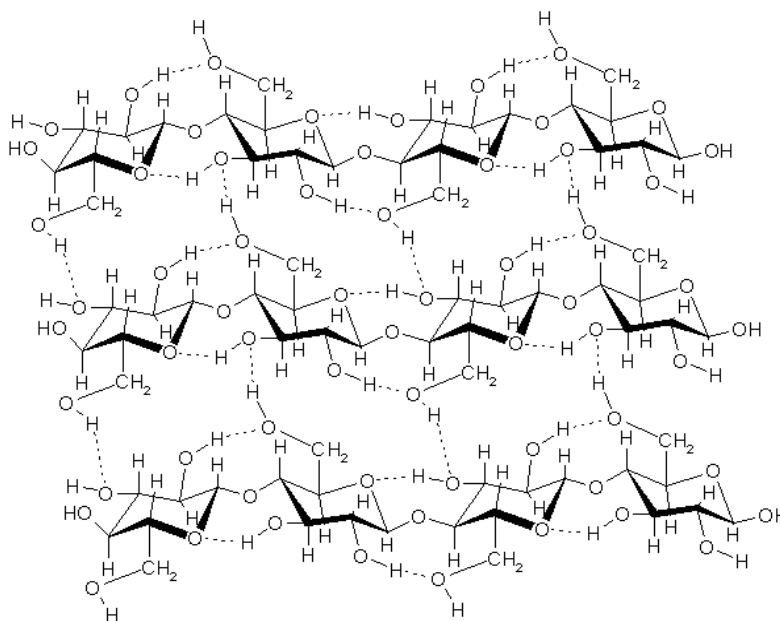


Figura 2. Estructura de la celulosa. Nota: Recuperado de (<https://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/wood/printall.php>) [17/03/2018].

La hemicelulosa es un polímero complejo de heteropolisacáridos que está formada principalmente por pentosas como D-xilosa, L-arabinosa, hexosas como D-glucosa, D-manosa y D-galactosa, encontrándose también azúcares ácidos como 4-o-metilglucurónico, D-galacturónico, que se encuentran unidos mediante enlaces glucosídicos β-1,4 y en ocasiones por enlaces β-1,3 (Figura 3). La hemicelulosa tiene carencia de cristalinidad y un alto grado de

ramificaciones, además de que presenta una gran diversidad tanto en tamaño como composición y características másicas dependiendo de la biomasa de origen (Ponce, 2012).

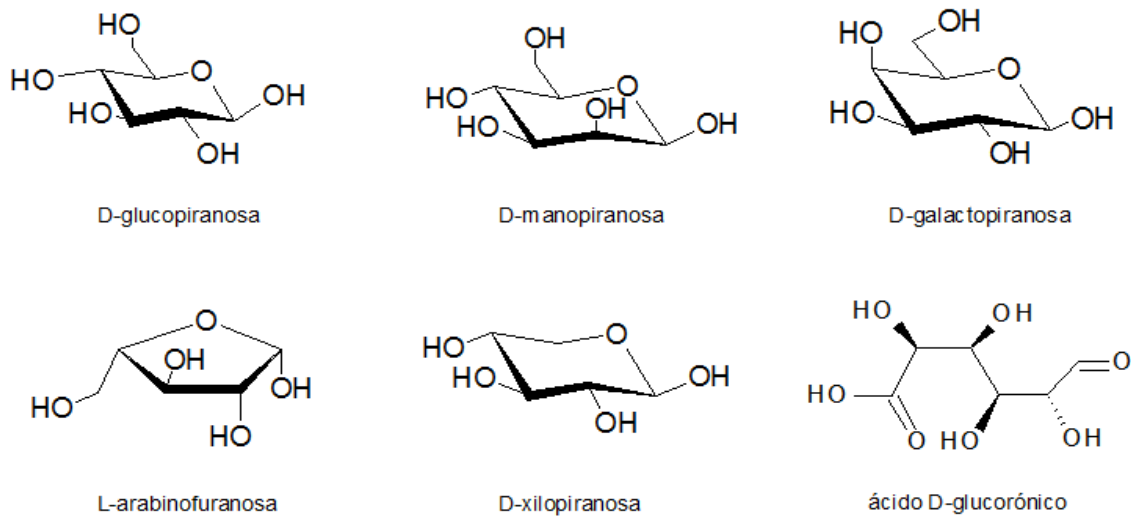


Figura 3. Principales constituyentes de la hemicelulosa.

En el planeta después de la celulosa, la lignina es uno de los polímeros orgánicos más abundantes, constituida principalmente de tres monómeros de alcohol como el cumarílico, coniferílico y sinapílico (Figura 4), cuando éstos se incorporan para formar el polímero, las unidades que se originan a partir de los monómeros se denominan unidades p-hidroxifenilo (H), guaiacilo (G) y siringilo (S) respectivamente (Godoy, de Carvalho Rodrigues, Martins y Álvarez, 2007)

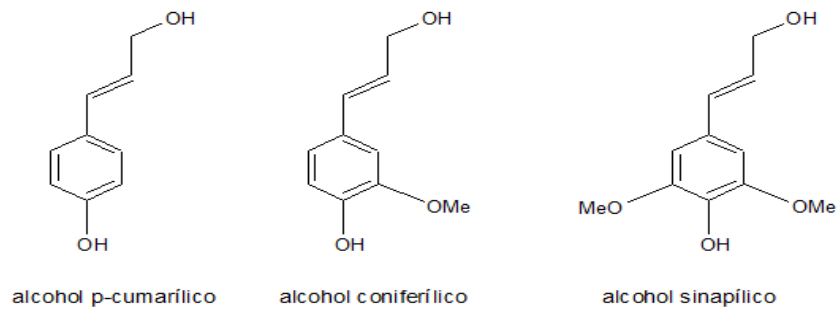


Figura 4. Monómeros primarios de la lignina.

La lignina es un polímero polifenólico (Ver figura 5) con una red tridimensional amorfa y aunque ha sido estudiada durante más de un siglo, siguen existiendo controversias en cuanto al modelo estructural y el proceso de lignificación (Sun, 2010).

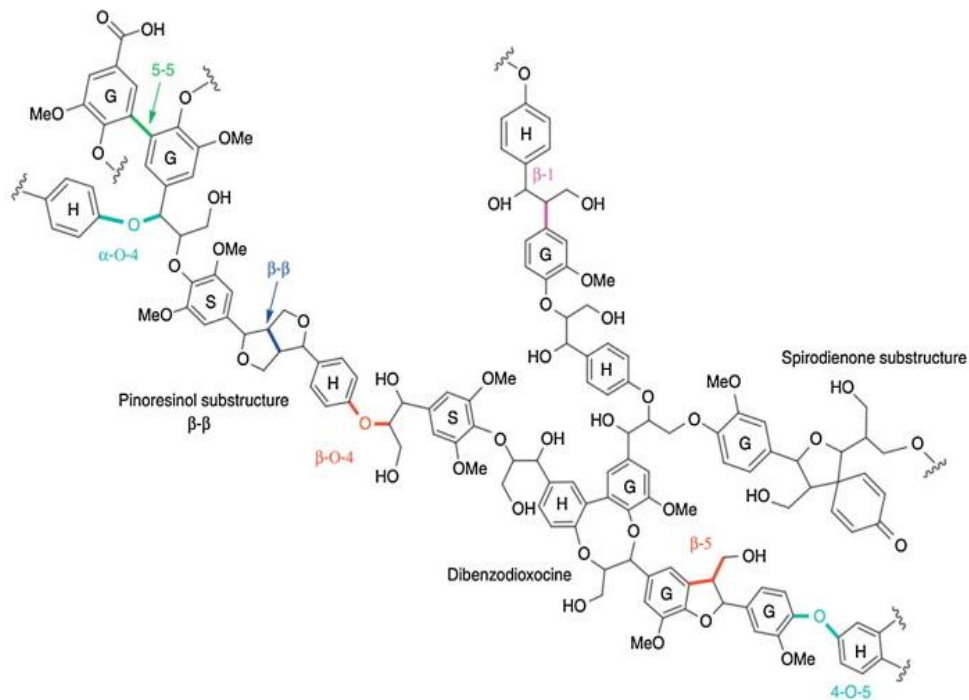


Figura 5. Ejemplo de la estructura de la lignina con enlaces principales. Nota: adaptado de Figueiredo, Lintinen, Hirvonen, Kostianen & Santos (2017).

En comparación con la hemicelulosa y la celulosa, la lignina garantiza una mayor resistencia a los ataques químicos como biológicos, lo que proporciona integridad estructural a la pared celular. Actividades antioxidantes, antifúngicas, antimicrobianas, ignífugas, afinidad con una amplia gama de productos industriales, hacen parte de las propiedades y ventajas de este polímero (Figueiredo, Lintinen, Hirvonen, Kostianen & Santos, 2017). Es una de las materias primas renovables más abundantes, teniendo aplicaciones importantes como dispersantes de pesticida, emulsificantes, secuestro de metales pesados, además podría ser usado como un precursor para la producción de carbón activado, debido a su alto contenido de carbono.

2.2 Materia prima: *Manihot esculenta* Crantz.

Manihot esculenta Crantz comúnmente conocida como yuca (Figura 6), es una planta lechosa cuya altura puede alcanzar hasta los 3 metros. Posee tallos cilíndricos, hojas alargadas y flores que no presentan cáliz, ni corola. La raíz de la yuca, es un tubérculo fibroso alargado, con una corteza externa leñosa y una pulpa interna de color blanco (Aguilera, 2012). El nombre científico fue otorgado por Crantz, en 1766 y su origen se atribuye al botánico De Candolle en 1967 quien estableció que el cultivo de yuca se daba únicamente en el noroeste de Brasil (Suárez & Mederos, 2011).



Figura 6. Características morfológicas de la yuca, follaje (Derecha) y raíz (Izquierda). Nota: adaptado de Suárez y Mederos (2011).

La yuca tiene una producción mundial alrededor de 203 millones de toneladas de raíces frescas, donde un 50% de las hectáreas que se dedican al cultivo están en África, 30% en Asia y en América Latina el 20% restante (Suárez & Mederos, 2011). Colombia ocupa el tercer lugar correspondiente al área sembrada con 185,000 ha, como en sus 2,1 millones de toneladas de producción. La principal zona productora a nivel nacional es la Costa Atlántica con el 42,4%, seguida con un 13,2% para los Llanos Orientales, 13% para los Santanderes, 4,6% para el Valle del Cauca, 2,8% para el Huila y Tolima y 2,4% para el Eje Cafetero (Alzate, 2009).

La raíz de la yuca se divide en: el periderma (cáscara), el parénquima cortical (corteza) y el parénquima interior (Ver figura 7), contando con un alto valor calórico y un bajo valor en proteínas (2,0%), grasas (1,0%) y minerales o cenizas (2,0%). La parénquima o pulpa tiene hasta un 45% en materia seca, de la cual un 90 a 95% corresponde al contenido de carbohidratos (Ospina, 2003). Contiene a su vez una composición porcentual de 11,8% de lignina, 38,8% de celulosa y 7,2% de hemicelulosa (Reales, Castaño & Zapata, 2016).

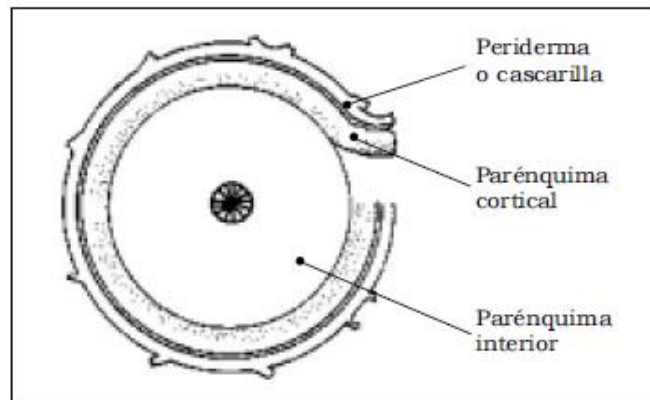


Figura 7. Corte transversal de la raíz de la yuca. Nota: adaptado de Ospina (2003).

El uso final de las raíces y de las hojas, puede ser determinado por la cantidad de glucósidos cianogénicos, las variedades dulces, usados para el consumo humano tienen bajos niveles de glucósidos y se encuentran comúnmente en el Amazonas y en el Caribe. Otras variedades, con altos niveles de glucósidos, se utilizan para procesos industriales como la producción de etanol y se encuentran mayoritariamente en el norte de América del Sur (Aristizábal, Sánchez & Mejía Lorío, 2007).

2.3 Degradación térmica de la biomasa

La obtención de diferentes productos a partir de la biomasa, se lleva a cabo mediante el uso de diferentes tipos de tecnologías, destacándose procesos bioquímicos, fisicoquímicos y termoquímicos. Entre los procesos termoquímicos, se destacan la pirólisis, la gasificación, la combustión y la licuefacción. Estos procesos transforman la biomasa a altas temperaturas en

presencia de oxígeno, vapor de agua y en atmosfera inerte de N₂ o Ar, incluso en algunos casos se puede disponer del uso de catalizadores (Giraldo & Montoya, 2015).

En atmósfera reactiva con oxígeno y a temperaturas cercanas a los 1.000°C, se realiza la combustión produciendo principalmente calor, la licuefacción tiene como objetivo la producción de líquidos a partir de la biomasa a bajas temperaturas y elevadas presiones y la gasificación puede ser clasificada como un tipo de pirólisis que se lleva a cabo en presencia de atmósfera reactiva, a temperaturas cercanas a los 850°C y busca la producción de gas (Gómez, Klose, Rincón & Wiest, 2004).

La pirólisis convierte la materia orgánica en combustibles con temperaturas moderadas (350-650 °C) y en ausencia total o parcial de oxígeno. Es un proceso complejo que se lleva a cabo mediante una serie de reacciones donde influyen factores como la estructura y composición de la materia prima, la velocidad de calentamiento y la temperatura del proceso (Urien, 2013). El proceso y las variables que se tienen en cuenta en la pirólisis determinan las características y los productos generados, dependiendo de la velocidad de calentamiento, la pirólisis puede ser lenta, con un calentamiento del orden de 1 a 10 °C/min prevaleciendo en los 500°C, promoviendo la formación de carbonizado con un 35% de rendimiento, por otro lado, la pirólisis rápida con velocidades de calentamiento de 500 a 1.000 °C/min, donde el tratamiento provoca la ruptura de los polímeros de los componentes de la biomasa promoviendo la producción de fase gaseosa hasta en un 80%, (García, 2011).

2.4 Biocarbón

El biocarbón tuvo su origen antes de que el enfoque moderno llegara a dominar la agricultura, el manejo de las condiciones del suelo dependía de la cantidad de carbono creado por diferentes actividades humanas, un suelo conocido antropológicamente como “Terra Preta de indio” en la amazonia de Brasil (Aker, 2014). Considerándose que las “Terras Pretas” tuvieron sus inicios correspondientes al periodo precolombino de la amazonia (Neves, Petersen, Bartone, & Silva, 2003). Según Lehmann y Joseph en el 2009 estudios de suelos con alto contenido de carbón mostraron excelentes propiedades entre las que se mencionan una alta capacidad de intercambio catiónico, adsorción de ciertos compuestos, actividad microbiológica y una elevada carga de nutrientes provechosos para la agricultura. Muchos investigadores resaltaron la idea de estudiar el uso de carbón en el trabajo del suelo, pero fue Wim Sombroek en 1966 quien dio interés a estos suelos promoviendo el desarrollo de estas tierras con alto contenido de carbón para diferentes cultivos. El intento de imitar o recrear este tipo de suelos con altos contenidos de carbón y tan buenas características y alta productividad, originó el interés particular en el estudio del biocarbón.

El biocarbón es un sólido de color negro, estable, amorfo que posee una alta porosidad y su estructura está ligada al tipo y tiempo de la pirólisis, es un producto obtenido por la descomposición térmica del material orgánico bajo un suministro limitado de oxígeno que se da a temperaturas moderadas por debajo de 700°C. El biocarbón, a comparación del carbón mineral que se forma por procesos geológicos, presenta relaciones O/C más altas, componentes recalcitrantes que resisten a la oxidación química y biológica en los suelos, características que lo hacen potencial sumidero de carbono reduciendo las emisiones de CO₂ a la atmósfera (Escalante et al., 2016). En 1833, Lefroy declaró las condiciones para la obtención del biocarbono a través de la pirólisis, apilando gran cantidad de biomasa, lo que proporcionó escasos de oxígeno en el montículo y de esta manera pudo realizar por primera vez el procedimiento de forma exitosa.

Para la producción de biocarbón, uno de los procesos más utilizados debido a que presenta rendimientos relativamente altos, es la pirólisis lenta, demostrando un aumento en el contenido de carbono proporcional al aumento de la temperatura y a su vez una disminución de hidrógeno y oxígeno (Ahmed, Kurian & Raghavan, 2016).

A partir de la biomasa lignocelulósica, el biocarbón obtenido contiene principalmente grupos funcionales ácidos, como fenoles y carboxilos, que se descomponen a medida que transcurre el tratamiento y la temperatura aumenta (Mendonça, Cunha, Soares, Tristão & Lago, 2017), otorgando al material una carga negativa superficial y pH generalmente alcalino (Yang, Li, Zhang, Wu & Pan, 2017). Cuando la biomasa se piroliza, se forma una superficie porosa debido a la deshidratación y volatilización de ciertos compuestos. La variación del tamaño del poro va desde nanoporos (<0,9 nm), microporos (<2 nm) y macroporos (>50 nm), considerando que una temperatura elevada generalmente conduce a un tamaño de poro mayor, por otro lado una biomasa rica en lignina, desarrolla un biocarbón macroporoso, mientras que una biomasa abundante en celulosa predomina en la producción de microporos (Li et al., 2017).

Debido a las propiedades características del biocarbón, estudios de retención de diferentes contaminantes (Song et al., 2013), estabilización de metales pesados en diferentes desperdicios (Wells et al., 2014), comportamiento de sorción y desorción de ciertas moléculas (Cai, Qi, Liu & He, 2016), entre otros, han generado gran interés debido a que mundialmente cada año se producen 6,6 Gigatonnes de biomasa (Smith, Buzan & Lee, 2012) que no se utilizan efectivamente y por lo tanto la salida más rápida es la quema, donde problemas ambientales como las emisiones de CO₂ se ven en aumento.

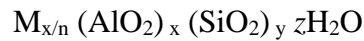
2.5 Zeolitas.

El estudio de los materiales zeolíticos ha ganado en los últimos años un fuerte interés por parte de los investigadores, debido a sus propiedades catalíticas, las cuales se presentan debido a la disponibilidad de una amplia gama de estructuras zeolíticas con diferentes propiedades y porosidad, lo cual, las lleva a realizar catálisis selectiva convirtiéndose en uno de los logros más significativos en la historia de la catálisis (Egeblad, Christensen, Kustova, & Christensen, 2008) propiedades de adsorción y desorción de moléculas que varían en tamaño y naturaleza, y su capacidad de intercambio iónico (Zhang, Primera-Pedrozo & Hernández-Maldonado, 2010) que han sido ampliamente usado en el tratamiento de agua debido a que los materiales zeolíticos resultan ser baratos, robustos y relativamente inofensivos en el medio ambiente (Mumford, Northcott, Shallcross, Snape & Stevens, 2008).

El estudio de las zeolitas se remonta al año de 1765, donde se obtiene el primer reporte científico de una zeolita de parte de Cronstedt (Zimmermann & Haranczyk, 2016) quien las nombro como “piedras de ebullición” debido que observó que perdía agua de manera significativa al calentarse. Luego en 1862, se conoce por primera vez la síntesis en un laboratorio de una zeolita por parte de Claire Deville (Cundy & Cox, 2003).

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos, dispuestos en una red tridimensional aniónica, formadas por estructuras tetraédricas de silicio y aluminio unidos por iones de oxígeno, a través de reacciones de condensación, que poseen una gran variedad de canales ocupados por ciertos iones y moléculas de agua (Klein & Hurlbut, 1998). La fórmula general de las zeolitas (Ecuación

1) donde x , m y n son números enteros correspondientes a la celda unidad y M es el catión metálico de valencia n (Blanco, 2016).



Ecuación 1. Fórmula general de las zeolitas.

La unión de varias unidades primarias tetraédricas de construcción (Figura 8) (Primary Building Unit “PBU”) a través de sus vértices dando una amplia variedad de anillos conocidos como unidades secundarias de construcción (Second Building Unit “SBU”), que a su vez cuando éstas se interconectan, forman diferentes poliedros o unidades terciarias (Tertiary Building Unit “TBU”) las cuales forman el retículo tridimensional o los armazones (Castrillón, 2011)

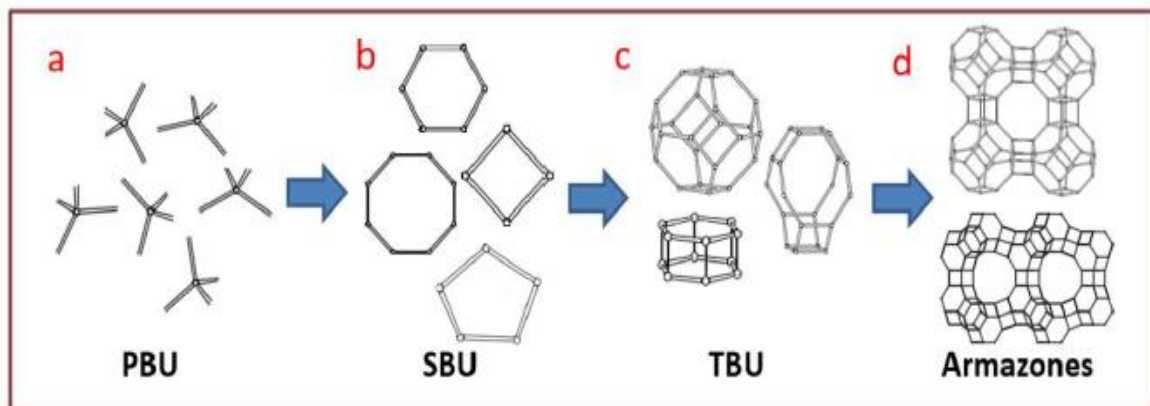


Figura 8. Formación de armazones a partir de unidades tetraédricas primarias. Nota: adaptado de Blanco (2016).

Desde la década de 1940, se han reportado diversos estudios sistemáticos de síntesis de estos materiales. En 1948, Barrer logra por primera vez la síntesis de zeolitas que no contienen ninguna contraparte natural. Sin embargo, la tecnología a gran escala de las zeolitas se inició a finales de la década de 1940, debido a que diferentes metodologías dadas por Milton y ayudantes lograron el

desarrollo de la síntesis hidrotérmico de zeolitas utilizando geles de aluminosilicatos de metales alcalinos reactivos a bajas temperaturas ($\approx 100^\circ\text{C}$) y presiones autógenas.

Estos compuestos son sintetizados generalmente por un proceso hidrotérmico en el cual un líquido, en este caso específico el agua, en un recipiente cerrado se calienta por encima de su punto de ebullición, generando una presión superior a la atmosférica. Ésta técnica tiene como objetivo lograr disolver o hacer reaccionar especies que son muy poco solubles en condiciones habituales tales como: sílice, aluminosilicatos, titanatos, sulfuros entre otros (Morán y Franco, 2002).

2.5.1. Cajas tipo SOD. Las sodalitas son tectosilicatos microporosos con una fórmula general $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6 (\text{X})_2$, donde X es un anión huésped monovalente, como el cloro (Zhang, Cui, Liu & Zhang, 2010). Tiene una estructura tipo SOD (Figura 9), con una relación Si/Al=1, compuesta de jaulas- β como unidades estructurales poliédricas. Es una zeolita de poro pequeño cuyo marco consiste en una abertura de anillo de seis miembros con un tamaño de poro de 2,8 Å (Li, Zeng, Yang, Wang & Luo, 2015).

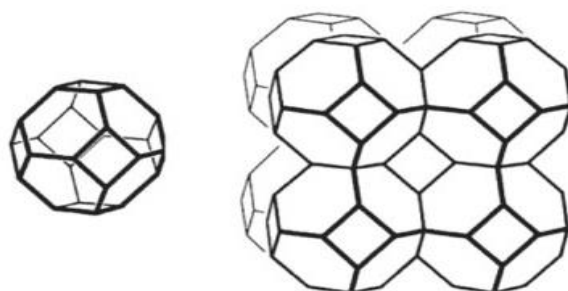


Figura 9. Jaula- β (izquierda), estructura tridimensional SOD (derecha). Nota: adaptado de Freitas, Lima & Couceiro (2011).

Debido a su tamaño de poro uniforme, la sodalita contiene grandes áreas de superficie interna y sitios con alta resistencia térmica y mecánica (SOD). La sodalita ha sido considerada como un material candidato para una variada gama de aplicaciones, entre las que se encuentran, materiales ópticos, gestión de residuos, soporte de catalizadores y almacenamiento y separación de hidrógeno (Yao, Zhang & Wang, 2008).

2.5.2. Sustitución isomórfica. Las sustituciones isomórficas en zeolitas corresponden a la sustitución de un ion por otro sin presentarse una alteración que sea realmente significativa en la disposición estructural, tienen sus primeros estudios (Barrer, Baynham, Bultitude & Meier, 1959) en la década de los cincuenta del siglo XX, buscando darle nuevas propiedades a estos materiales o modificando las que ya están presentes (Zicovich-Wilson & Corma, 2000) y logrando condiciones de síntesis que sean más eficientes, generando una rápida cristalización de las muestras.

La sustitución isomórfica permitió la obtención de dos importantes grupos de tamices moleculares cristalinos, entre los que se encuentran los Aluminofosfatos (Tiemann & Fröba, 2001) y los silicoaluminofosfatos (Lok et al., 1984) los cuales se caracterizan por ser ampliamente utilizados como tamices moleculares debido a la estructura microporosa que éstos poseen.

2.6 Zeolitas tipo SAPO

Se conocen diferentes clases de tamices moleculares de zeolitas, algunos comprenden sustituciones de fósforo y aluminio por silicio llamados usualmente silicoaluminofosfatos o zeolitas tipo SAPO, siendo una nueva clase de estructuras microporosas cristalinas descubiertas en el año 1984 por Lok y colaboradores.

Todos los estudios realizados demuestran que las estructuras tipo SAPO llevan a cabo las sustituciones isomórficas mediante dos mecanismos (Franco, 1993) MS2 y MS3 como se muestra en la Figura 10.

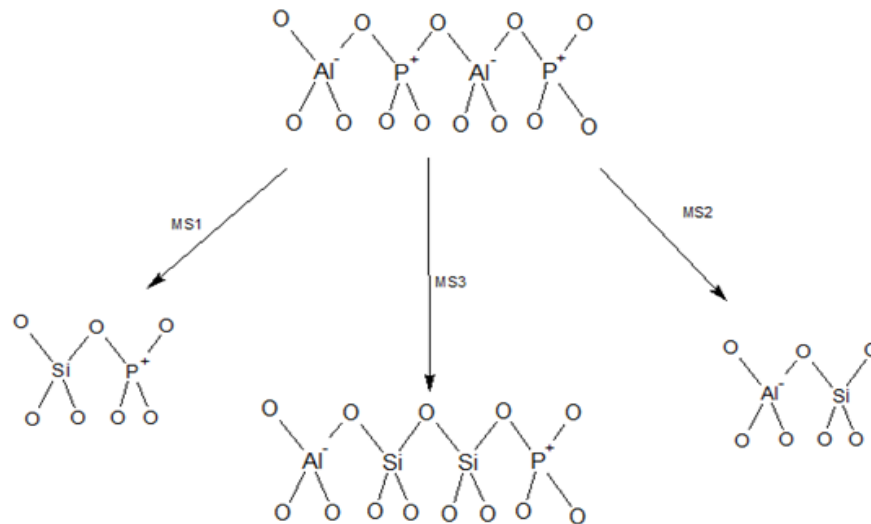


Figura 10. Mecanismos de sustitución en zeolitas tipo SAPO. Nota: adaptado de Franco (1993).

- Mecanismo MS1: introducción de 1 átomo de Si en una posición de Al.
- Mecanismo MS2: introducción de 1 átomo de Si en una posición de P.
- Mecanismo MS3: introducción simultánea de 2 átomos de Si uno en una posición de Al y el otro en una posición P contigua a la anterior.

Los mecanismos MS2 y MS3 otorgan al material una carga de -1 y 0 respectivamente, lo cual resulta aportando propiedades como la catálisis, adsorción y el intercambio iónico (Tian et al.,

2013). Las zeolitas tipo SAPO vienen dadas por la fórmula general $nR \cdot (SixAl_yP_z)O_2 \cdot bH_2O$ donde R corresponde a un componente orgánico y, “x”, “y” y “z” representan las fracciones molares de Si^{4+} , Al^{3+} y P^{5+} , cada uno con un valor de al menos 0,01.

La síntesis de las zeolitas tipo SAPO que se realizan en métodos hidrotérmicos emplean plantillas orgánicas, las cuales, contienen elementos del grupo VA, como nitrógeno, fósforo y arsénico y forman compuestos cuaternarios como el amonio (Lok et al., 1984).

Como procedimiento general (Muñoz, Márquez & Sastre 2011) se diluye la fuente de fósforo en agua y sobre esta se añade poco a poco la solución de aluminio, luego de cierto tiempo de agitación y se añade la fuente de silicio, posteriormente se adiciona el agente director de estructura (Pereira, Rodríguez, Gutiérrez y López, 2008), el cual facilita la cristalización, luego se introduce el gel obtenido en un autoclave, donde se mantiene a una temperatura determinada para llevarlo a un proceso de envejecimiento, y por último se obtiene el sólido final.

Para la síntesis de silicoaluminofosfatos, el uso de aditivos orgánicos como directores de estructura o plantillas en el gel de síntesis, es indispensable para la unión de los tetraedros en la estructura cristalina. Aunque el mecanismo de cómo éstos aditivos están incluidos en la estructura no está completamente claro, se admite que se encuentran encapsulados en los materiales y estabilizan los armazones a través de una combinación de fuerzas de Van der Waals e interacciones electrostáticas (Wang et al., 2015).

Algunos ejemplos reportados de estos materiales incluyen, la zeolita tipo SAPO-34 con un tamaño de poro de 0,38 nm con propiedades de separación, catálisis y adsorción (Venna & Carreon, 2008), SAPO-35 con una alta selectividad y actividad catalítica (Prakash, Hartmann &

Kevan, 1998), y SAPO-37 que debido a sus propiedades ácidas es muy usado en la catálisis ácidas (Derewinski, Bried, Peltre, Man & Barthomeuf, 1993).

2.6.1. SAPO-20. Los materiales SAPO-20 son silicoaluminofosfatos con una caja beta de estructura tectosilicato, la cual es microporosa tridimensionalmente, de unidades tetraédricas PO_2^+ , AlO_2^- y SiO_2 , y su composición en una base anhidra es $m\text{R}(\text{Si}_x\text{Al}_y\text{P}_z)\text{O}_2$, donde **R**, representa un agente de plantilla orgánica, presente en el sistema de poros, **m** representa las moles de **R** por mol de **Al**, **Si** y **P**, y corresponde a un valor entre 0 a 3 (Lok et al., 1984). Luego de que por primera vez las zeolitas tipo SAPO fueran reportadas, Hasha et al., (1988), estudian la estructura SAPO-20 bajo diferentes condiciones de síntesis usando hidróxido de tetrametilamonio pentahidratado (TMA) como plantilla orgánica y obteniendo una estructura tipo SOD (Ver figura 11) y confirmando que los enlaces Si-O-P no se dan en este tipo de materiales.

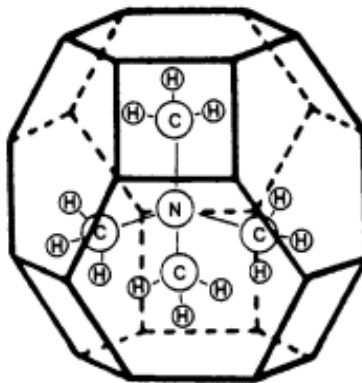


Figura 11. Modelo de jaula de sodalita con molécula de TMA. Hasha et al., (1988).

2.7 Composites

Diversos materiales pueden ser modificados o reforzados de manera que algunas de sus propiedades se vean afectadas ya sea positiva o negativamente, resultado que depende de la adecuada combinación para la formación del producto requerido.

El estudio de los composites ha generado gran interés, debido a que la adición de arcillas, minerales y materia orgánica bien sea antes o después del proceso de pirólisis, puede inducir un material con mayor capacidad de intercambio en su superficie e incluso una mejor capacidad de adsorción de contaminantes (Rawal et al., 2016). Karakoyun et al., (2011) desarrollaron un adsorbente para la eliminación de fenol del agua residual mediante la combinación de hidrogeles con una cantidad variable de biocarbón, aplicando hidróxidos doble laminares, LDH por sus siglas en inglés, coloidales, Zhang, Gao, Yao & Inyang en 2013, funcionalizaron materiales de biocarbón para el tratamiento de aguas residuales mediante la eliminación de fosfatos, Harikishore, Kumar, Reddy & Lee (2014) demostraron la fabricación de un composite magnético de biocarbón usando polvo de corteza de pino y ferrita de cobalto, usando el material producido para la adsorción de metales pesados, en el mismo año, el objetivo general del trabajo de Yao et al, fue desarrollar un composite de arcilla y biocarbón para aplicaciones ambientales para la adsorción de tintes orgánicos.

2.8 Naranja y verde de metilo.

La contaminación de los efluentes en todo el mundo es un tema de gran preocupación ambiental en los últimos años. Los tintes usados en algunas industrias como la textil, papel, alimentos y cosméticos son principales fuentes de contaminación, provocando grandes daños a la flora y fauna,

con efectos mutagénicos y carcinogénicos (Sharma, Saikia & Das, 2014). Por mucho tiempo, una gran variedad de métodos han sido usados para el tratamiento del agua, entre los que se destacan la filtración, centrifugación, extracción con solventes, destilación, osmosis reversa, y adsorción, ésta última es considerada como uno de los métodos más adecuado, debido a su facilidad de operación y a la gran variedad de materiales adsorbentes disponibles (Ali, 2012). Existen una gran variedad de colorantes, entre los que se encuentran los azoicos, que en su estructura poseen un grupo (-N=N-) que está conjugado con anillos aromáticos en ambos extremos y son los más usados en la industria (Tuesta, Vivas, Sun & Gutarra, 2005).

El naranja de metilo (Figura 12) es un compuesto azo derivado con características de ácido débil, cambiando de color de rojo a naranja en un intervalo de pH de 3,1 y 4,4. Los azo compuestos como el naranja de metilo se caracterizan por la presencia de uno o más enlaces tipo azo (-N=N-) en asociación con uno o más sistemas aromáticos (Hernández, García, García, Cueto, y Carmona, 2012).

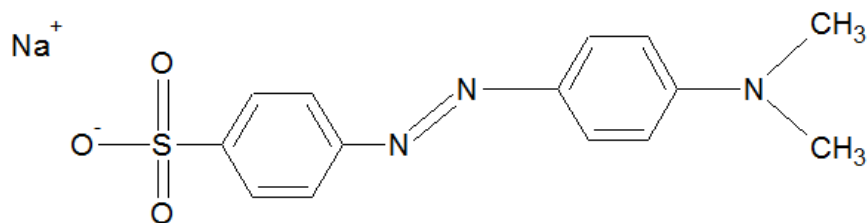


Figura 12. Estructura naranja de metilo.

En la actualidad se registran muchas aplicaciones como preparaciones farmacéuticas, indicador ácido-base y como colorante de tñido al 5% (Marín et al., 2007). Diversos estudios han demostrado que este compuesto no es biodegradable cuando está presente como contaminante en aguas residuales, por lo que existen diversos estudios donde se busca la remoción de este colorante. Belessi et al., (2009) sintetizaron

nanopartículas de TiO_2 para la remoción de colorantes reactivos de tipo azo, Ramirez, Jacobo y Martinez (2015) sintetizaron y caracterizaron hidróxidos dobles laminares para determinar sus propiedades adsorbentes con el naranja de metilo, en el 2017, Xiao & Hill, sintetizaron materiales magnéticos de carbón para la adsorción y degradación del colorante naranja de metilo.

Los colorantes catiónicos de tipo trifenilmetano constituyen una de las clases más antiguas de los colorantes sintéticos, son de color brillante, resistentes y aplicables a una gran cantidad de materias primas (Gonzales, 2011). El verde de metilo es un colorante dicatiónico de tipo trifenilmetano, cuya estructura puede ser observada en la Figura 13, usado ampliamente para tinción en medicina, como agentes antimicrobianos en diferentes industrias y como fotocromóforo para sensibilizar películas gelatinosas (Nezamzadeh-Ejhih & Shahriari, 2014).

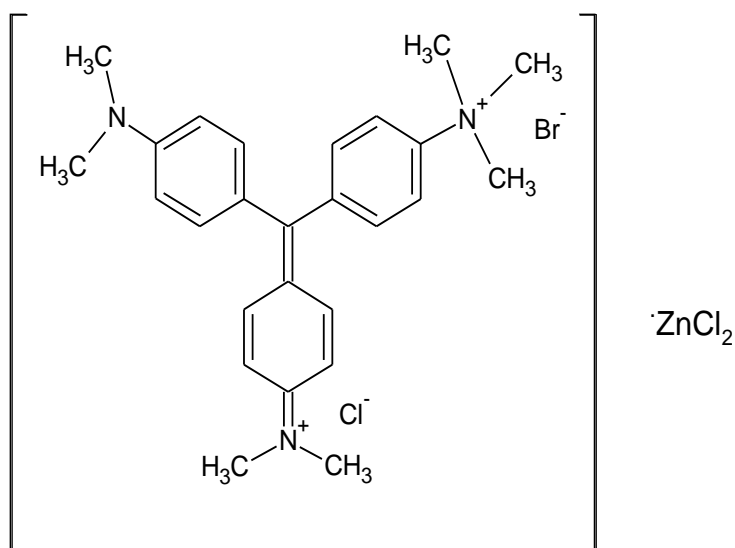


Figura 13. Estructura verde de metilo.

Al igual que el naranja de metilo, numerosos estudios han sido realizados para la eliminación del verde de metilo como contaminante de aguas residuales. Farghali, Bahgat, El Rouby & Khedr, en el 2013, produjeron láminas de grafeno a partir de grafito natural examinando la viabilidad de

eliminar el colorante verde de metilo de soluciones acuosas, adoptando la técnica de adsorción y utilizando óxido de grafeno reducido como material adsorbente Sharma, Saikia & Das (2014) estudiaron la eliminación del colorante catiónico en sistemas acuosos, nanopartículas de plata derivadas de ampicilina fueron sintetizadas en un medio acuoso por Junejo, Sirajuddin, Baykal, Safdar & Balouch, en 2014, exhibiendo una actividad catalítica excepcional para la reducción del colorante verde de metilo.

3 Hipótesis

Los composites de zeolita tipo SAPO/Biocarbono servirán como material adsorbente para estudiar los niveles de retención de los colorantes como el naranja y verde de metilo.

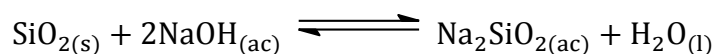
4 Metodología

En este proyecto se ejecutó la metodología en 4 etapas

4.1 Etapa 1. Síntesis y caracterización de la zeolita tipo SAPO

4.1.1 Síntesis de precursores.

Obtención solución de silicato: La sílice post-consumo se obtuvo de desechos cromatográficos de laboratorios de síntesis orgánica de la Universidad Industrial de Santander, se realizó un tratamiento de purificación (Aparicio, 2017) y se identificó como S1. Para obtener la solución de silicato, se tomaron 4,00 g de sílice recuperada haciéndola reaccionar estequiometricamente con 44,5 mL de NaOH 3M, seguida de un calentamiento durante 6 horas a 90°C en un autoclave de teflón de 66 mL debidamente sellado, según la reacción observada a continuación.

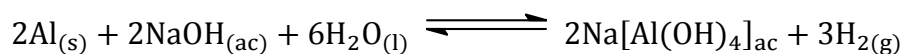


Reacción 1. Solubilización del óxido de silicio como silicato de sodio.

Luego de transcurridas las 6 horas, la mezcla se filtró, el precipitado se dejó secar a 60°C por 24 horas y el filtrado recogido se identificó como **Si1**. Se obtuvieron soluciones estándar de silicato de sodio cuyas concentraciones se determinaron por gravimetría y las cuales varían entre 30.000 a 40.000 mg/L.

Obtención solución de aluminio: el aluminio post consumo se obtuvo de desechos de los empaques de comida y de las placas de calentamiento del laboratorio, se lavó, secó y se cortó en pedazos pequeños. Se hizo reaccionar estequiometricamente, según la reacción 2, 8,0156 g de aluminio picado con 60,0 mL de NaOH 5M, manteniendo una agitación fuerte y constante, observando una reacción rápida y exotérmica, con liberación de $\text{H}_2(g)$, cuando el desprendimiento

del gas finalizó, se adicionaron 30,0 mL de agua tipo I, se agitó por unos minutos y se filtró. El volumen recuperado de la solución se identificó como **A11**.



Reacción 2. Extracción de aluminio.

Se obtiene un volumen de 37,5 mL de filtrado, en el cual se tiene una solución de aluminio solubilizado en medio acuoso, un precipitado de color gris oscuro con un peso neto de 6,1313 g el cual se caracterizó por Fluorescencia de Rayos-X (FRX) con el objetivo de determinar por gravimetría la concentración del aluminio solubilizado, obteniéndose un porcentaje de 69,221 en peso. Una concentración final de 100,573 mg/L de aluminio se determinó de la siguiente manera.

$$6,1313 \text{ g residuo} \times \left(\frac{69,221 \text{ g Al}}{100 \text{ g residuo}} \right) = 4,2441 \text{ g Al en el residuo}$$

$$8,0156 \text{ g Al} - 4,2441 \text{ g Al en residuo} = 3,7715 \text{ g Al en solución}$$

$$3,7715 \text{ g Al en sln} \times \left(\frac{1000 \text{ mg Al en sln}}{1 \text{ g Al en sln}} \right) = 3771,5 \text{ mg Al en sln}$$

$$[\text{Al}] = \left(\frac{3771,5 \text{ mg Al en sln}}{0,0375 \text{ L sln}} \right) = 100.573 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \text{Al}$$

Solución de fósforo: Se prepararon dos soluciones de fósforo, de una concentración de 100.000 mg/L y 200.000 mg/L, por lo tanto se disolvieron 10 y 20 g de $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ en 100 mL de agua destilada, para obtener dos soluciones saturadas de fósforo y se identificaron como **P1** y **P2**.

4.1.2 Síntesis zeolita tipo SAPO.

Estudio de la variación de la relación de fósforo: para poder tener en cuenta las posibles variables de síntesis, en primer lugar se mantuvo una relación molar Si/Al de 2,4, mientras que la relación molar de fósforo cambió en la mezcla de reacción como se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1. Relaciones molares síntesis zeolita tipo SAPO.

Autoclave	Silicio	Aluminio	Fósforo	Identificación
1	2,4	1,0	0,5	ZO015
2	2,4	1,0	1	ZO016
3	2,4	1,0	2	ZO017
4	2,4	1,0	3	ZO018
5	2,4	1,0	4	ZO019

Como procedimiento general, se adicionó gota a gota las soluciones de silicato y fósforo en una autoclave, tratando de que la adición se llevara a cabo de manera uniforme, manteniendo una agitación a 250 rpm y un calentamiento a 50°C. Posteriormente se adicionó la solución de aluminato y se dejó por 30 minutos en agitación a 750 rpm a 50°C.

Luego de este tiempo, los sólidos fueron filtrados, lavados con agua destilada a 50°C y secados a 60°C por 24h. Cada uno de los sólidos fueron caracterizados por difracción de rayos x de muestras policristalinas (DRX).

Estudio del proceso de cristalización: para determinar la influencia de los procesos de maduración y envejecimiento para la obtención de las fases cristalinas en la síntesis de las zeolitas

tipo SAPO, se mantuvieron las relaciones molares descritas en la Tabla 1 y se llevó a cabo el mismo procedimiento del apartado 2.1, pero en este caso, se tuvo en cuenta un tiempo de maduración por 24h a temperatura ambiente para 5 nuevos autoclaves, **ZO005**, **ZO006**, **ZO007**, **ZO008** y **ZO009**, luego los sólidos fueron filtrados, lavados con agua destilada a 50°C, secados a 60°C por 24h. De igual forma para otros 5 autoclaves, **ZO010**, **ZO011**, **ZO012**, **ZO013** y **ZO014**, se tuvo en cuenta un tiempo de maduración por 24h a temperatura ambiente y 24h de reacción a 90°C, luego los sólidos fueron filtrados, lavados con agua destilada a 50°C, secados a 60°C por 24h. En esta fase el resultado fue un total de 10 sólidos los cuales fueron caracterizados por Difracción de Rayos x de Muestras Policristalinas (DRX) y a los sólidos **ZO012**, **ZO013** y **ZO014** se les realizó un análisis cuantitativo mediante Fluorescencia de Rayos X (FRX).

Estudio de la concentración de la solución de aluminato: para esta fase, se tomaron las condiciones de síntesis de las zeolitas **ZO012**, **ZO013** y **ZO014** con relaciones molares de fósforo de 2, 3 y 4 respectivamente y una relación molar constante de Si/Al de 2,4. En este caso, se realizó una variación en la concentración de la solución de aluminio de 55.918 mg/L y 22.367 mg/L, para cada una de las zeolitas. Luego de la adición gota a gota de los precursores, se tuvo en cuenta un tiempo de maduración por 24h a temperatura ambiente y 24h de reacción a 90°C, luego los sólidos fueron filtrados, lavados con agua destilada a 50°C, secados a 60°C por 24h e identificados como se observa en la tabla 2. En esta fase el resultado fue un total de 9 sólidos los cuales fueron caracterizados por DRX.

Tabla 2. Identificación de zeolitas obtenidas por variación de la concentración de aluminio.

Concentración aluminato	Zeolita	Identificación
55918 (mg/L)	ZO012	ZO023
	ZO013	ZO024

	ZO014	ZO025
22367 (mg/L)	ZO012	ZO026
	ZO013	ZO027
	ZO014	ZO028

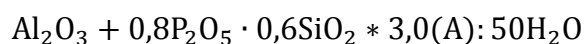
Estudio de replicación de fórmula reportada en la literatura: para esta etapa se tuvieron en cuenta las relaciones molares de la tabla 3

Tabla 3. Relaciones molares síntesis zeolitas ZO029, ZO030 y ZO031.

Autoclave	Relación molar	Identificación
1	$\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,8\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 0,6\text{SiO}_2 * 2,0(\text{A}): 50\text{H}_2\text{O}$	ZO029
2	$\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,8\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 0,6\text{SiO}_2 * 3,0(\text{A}): 50\text{H}_2\text{O}$	ZO030
3	$\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,8\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 0,6\text{SiO}_2 * 4,0(\text{A}): 50\text{H}_2\text{O}$	ZO031

En un balón de 250 mL se agregó 0,50 g de aluminio sólido finamente picado y se adicionó en proporciones equivalentes las soluciones de silicato y fósforo, a temperatura ambiente y con una agitación de 450 rpm. Cuando la reacción finalizó se agregó el etilenglicol (A), se dejó en agitación y el crudo de reacción se pasó al autoclave, el cual, se cerró y se mantuvo a 90 ° C por 48 horas. Luego de este tiempo, los sólidos fueron filtrados, lavados con agua destilada a 50°C y secados a 60°C por 24h. Cada uno de los sólidos se caracterizó por DRX.

Estudio del proceso de cristalización: para esta etapa, se tuvieron en cuenta las siguientes relaciones molares



Ecuación 2. Relaciones molares.

En un balón de 250 mL se agregó 0,50 g de aluminio sólido finamente picado y se adicionó en proporciones equivalentes las soluciones de silicato y fósforo, a temperatura ambiente y con una agitación de 450 rpm. Cuando la reacción finalizó se agregó el etilenglicol (A), se dejó en agitación y el crudo de reacción se pasó a la autoclave, el cual, fue debidamente sellado. El primer ensayo se realizó con 8 días de reacción a 90°C, el segundo ensayo contó con 24 horas de maduración a temperatura ambiente y 8 días de reacción a 90°C, el tercero con un tiempo de maduración de 24h y 15 días de reacción a 90°C y por último el cuarto ensayo contó con un tiempo de reacción de 15 días a 90°C. Luego de este tiempo, los sólidos fueron filtrados, lavados con agua destilada a 50°C, secados a 60°C por 24h e identificados como **ZO054**, **ZO055**, **ZO071** y **ZO070** respectivamente. Cada uno de los sólidos fueron caracterizados por DRX.

Adición de una sal de aluminio: teniendo en cuenta la relaciones molares de la etapa 2.4.1., en una balón de 250 mL se agregó 2,0 g de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y se adicionó en porciones la solución de fósforo, mientras se mantuvo una agitación de 650 rpm y se ajustó el pH a 9 con una solución de NaOH 3M. Posteriormente, se llevó a cabo la adición del silicato y el etilenglicol, y se dejó en agitación por unos minutos, cuando se homogenizó la mezcla, se llevó a un autoclave de 65 mL ocupando el 8,0% de su volumen total. En el ensayo se llevó a cabo un envejecimiento 48 h a 90°. El mismo procedimiento se realizó para dos ensayos donde se disminuyó la cantidad de sal de aluminio adicionada, el primero con 1 g de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y el segundo ensayo con 1,33 g de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ con igual tiempo de envejecimiento. Luego de este tiempo, los sólidos fueron filtrados, lavados con agua destilada a 50°C, secados a 60°C por 24h e identificados como **ZO056**, **ZO072** y **ZO073** respectivamente. Cada uno de los sólidos fueron caracterizados por DRX y la zeolita con las mejores características fue analizada mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopía infrarroja (FTIR) y análisis termogravimétricos (TGA-DSC).

4.1.3 Determinación de fósforo por un método espectrofotométrico.

Para la zeolita obtenida con las mejores características estructurales y mejor cristalinidad, se determinó la cantidad de fósforo a partir del método espectrofotométrico del molibdato de amonio (Pulliainen & Wallin, 1996) el cual se basa en la formación de fosfomolibdato que en presencia de ácido ascórbico se reduce a un complejo azul soluble. Para éste método se prepararon tres soluciones como se describe a continuación.

- **Solución 1**, tampón pH: se pesaron 34 gramos de acetato de sodio trihidratado ($\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), se disolvieron en agua y se mezcló con 57 mL de ácido acético glacial ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$), posteriormente se completó con 1 litro de agua y se controló el pH con peachímetro.
- **Solución 2**, ácido ascórbico: se preparó una solución de ácido ascórbico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) al 1% y se aforó con una solución de ácido oxálico ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$) al 0,5% recién reparado.
- **Solución 3**, molibdato de amonio sulfúrico: se preparó diluyendo 75 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4) en 200 mL de agua y se agregó a una solución que contenía 25g de molibdato de amonio [$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$] disueltos en 300 mL de agua.

Para la curva de calibración, se preparó a partir de ácido fosfórico una solución madre de 100 mg/L de fósforo, los patrones para la curva y el blanco fueron tratados como se describe a continuación.

- **Blanco**: se mezclaron 10 mL de la solución 1, 1 mL de la solución 2 y finalmente 5 mL de la solución 3 y se aforó a 50 mL.

- **Patrones:** para cada uno de los patrones se tomó el volumen requerido de la solución madre de 100 mg/L, según los cálculos para obtener las concentraciones que se observan de la tabla 4, y luego se agregaron 10 mL de la solución 1, 1 mL de la solución 2 y 5 mL de la solución 3 y por último se aforó a 50 mL.

Tabla 4. Curva de calibración fósforo.

Patrón	Concentración (mg/L)
1	0,000036
2	0,000054
3	0,000090
4	0,000126
5	0,000180

Por último, para el tratamiento de la muestra, se tomaron 0,1 g de la zeolita y se realizó una digestión con 10 mL de ácido clorhídrico (HCl) hasta observar que el material se disolviera. Luego se dejó evaporar hasta aproximadamente 2 mL, se dejó enfriar y se agregó 10 mL de la solución 1, 1 mL de la solución 2 y 5 mL de la solución 3 y se aforó a 50 mL. Finalmente de los 50 mL se tomaron 3 μ L y se aforó a 50 mL.

Las medidas se llevan a cabo en un Espectrofotómetro UV-Vis marca Genesys Thermolab con una longitud de onda máxima de 660 nm.

4.2 Etapa 2. Degradación térmica de la biomasa.

En el presente trabajo la yuca (*Manihot esculenta Crantz*) es la biomasa de partida, en Colombia se producen cerca de dos millones de toneladas de raíces al año con una tasa de crecimiento de 1.1% (Aguilera, 2012). Como etapa previa a la pirólisis, la yuca se lavó y se peló para quitar todos los residuos de tierra y retirar la concha, posteriormente se pasó el material por un rayador, para obtener tiras delgadas de la biomasa. El estudio de la descomposición térmica se llevó a cabo como se muestra en la Figura 14, donde se adicionó un total de 6,92 g de yuca, de manera que no se presentara acumulación entre las tiras y la descomposición se diera de una manera uniforme. Una rampa de calentamiento de 5°C/min, a una presión reducida de 80 mbar y llegando a una temperatura final de 230°C en un lapso de 2 horas. Finalizado éste tiempo se realizó un barrido de argón cada 30 minutos por 2 horas.



Figura 14. Montaje experimental pirólisis de la yuca.

El biocarbón obtenido se caracterizó mediante difracción de rayos x de muestras policristalinas (DRX), espectroscopía infrarroja (FTIR) y se realizó un estudio de la superficie y porosidad del

material mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), análisis termogravimétricos (TGA-DSC) e isothermas de adsorción y desorción de nitrógeno (BET).

4.3 Etapa 3. Obtención y caracterización del composite de zeolita SAPO/Biocarbón.

Se realizó una deshidratación controlada de la biomasa a una presión reducida y a una temperatura de 110°C, el producto obtenido se molturó y se realizó una mezcla física con el material zeolítico en proporciones de 70% zeolita y 30% biomasa deshidratada (ZB07), 60 % zeolita y 40% biomasa deshidratada (ZB08) y por último 50% zeolita y 50% biomasa deshidratada (ZB09), todas las mezclas con un peso final de 0,20 g. Después de homogenizar cada mezcla, se finalizó el proceso de pirólisis bajo las mismas condiciones de la **etapa 2**. Los composites obtenidos se caracterizaron por espectroscopía infrarroja (IR) y se les realizó un estudio de estabilidad por análisis termogravimétricos (TGA) y de superficie mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) e isothermas de adsorción y desorción de nitrógeno (BET).

4.4 Etapa 4. Estudio de la remoción de los colorantes.

Para esta etapa se tomaron cantidades de 0,0025g y 0,0050 g de los materiales obtenidos, tanto de las zeolitas, biocarbón y los composites, y se adicionaron a un vaso de precipitado que contenía un volumen de 10 mL de una solución acuosa de 10 mg/L de cada colorante, se mantuvo una agitación de 150 rpm a temperatura ambiente y luz ambiente. Se realizaron barridos espectrales por UV-vis en un equipo SHIMMADZU UV-2401PC de las soluciones, cada 15 minutos y se controló de esta

manera los cambios que sufrió la solución cuando ésta se encontró en contacto con los diferentes materiales en el tiempo. Bajo las mismas condiciones se determinó la estabilidad de cada colorante cuando no estaban en contacto con los materiales. Para poder establecer la cantidad removida de los colorantes, se preparó una curva de calibración, por lo que se pesó la cantidad correspondiente de naranja y verde de metilo para obtener soluciones de 0, 2, 4, 6, 8, 10 y 12 mg/L y 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6 mg/L respectivamente y se midió la absorbancia a la longitud de onda correspondiente para cada colorante.

5 Resultados y discusión

5.1 Etapa 1. Síntesis y caracterización de la zeolita tipo SAPO.

5.1.1 Síntesis y caracterización zeolita tipo SAPO.

Estudio de la variación de la relación de fósforo: Se realizó una variación en la relación de fósforo en cada reacción buscando las concentraciones que arrojaran la fase zeolítica deseada. La síntesis realizada bajo los parámetros de la Tabla 5, arrojó cinco sólidos codificados como **ZO015**, **ZO016**, **ZO017**, **ZO018** y **ZO019**, los cuales se caracterizaron por **DRX**, los patrones de difracción se observan en la Figura 15.

Tabla 5. Concentración y volumen de los precursores adicionados en cada síntesis.

Zeolita	Si		Al		P	
	Concentración (mg/L)	Volumen mL	Concentración (mg/L)	Volumen mL	Concentración (mg/L)	Volumen mL
ZO015	37.986	35,9		3,0		3,2
ZO016	45.314	35,9		3,6		7,5
ZO017	40.848	31,5	100573	2,8	100.000	11,8
ZO018	40.848	26,6		2,4		14,7
ZO019	43.277	37,1		3,6		7,3

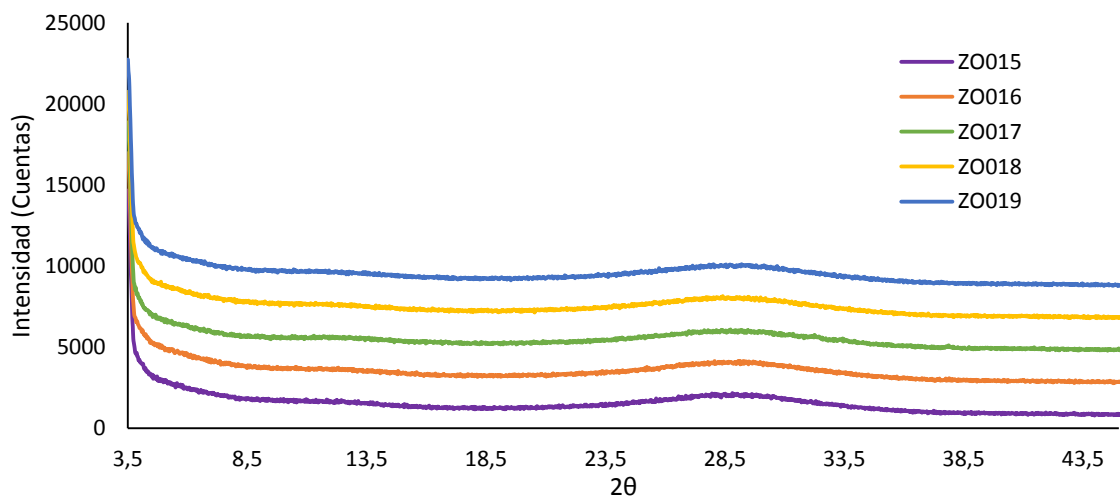


Figura 15. Estudio de la variación molar de fósforo en la zeolita SAPO.

Para esta etapa se puede observar que todos los materiales muestran un comportamiento similar en los perfiles de difracción, los cuales presentan amorficidad en su estructura es decir ausencia de un orden cristalino, debido a que cada una de las mezclas de reacción se filtró inmediatamente después de 30 minutos de agitación sin ser puestas a un tiempo de maduración ni tiempo de reacción, por lo tanto la red estructural formada no tuvo condiciones para que se formaran los

cristales y que tuvieran el tamaño necesario para poder garantizar la formación de una fase cristalina.

Estudio del proceso de cristalización: se evaluó la influencia del proceso de cristalización en la formación de las fases cristalinas, por lo tanto se sintetizaron nuevas zeolitas bajo las mismas relaciones molares que se muestran en la Tabla 1, pero esta vez con tiempos de maduración y reacción. La síntesis realizada bajo los parámetros de la Tabla 6, arrojó cinco sólidos codificados como **ZO005**, **ZO006**, **ZO007**, **ZO008** y **ZO009**, los cuales tuvieron un tiempo de maduración de 24 h a temperatura ambiente y se caracterizaron por **DRX**, los patrones de difracción se observan en la Figura 16.

Tabla 6. Concentración y volumen de los precursores adicionados en cada síntesis con un tiempo de maduración de 24h a temperatura ambiente.

Zeolita	Si		Al		P	
	Concentración (mg/L)	Volumen mL	Concentración (mg/L)	Volumen mL	Concentración (mg/L)	Volumen mL
ZO005	37.986	35,9		3,0		3,2
ZO006	45.314	35,9		3,6		7,5
ZO007	40.848	31,5	100.573	2,8	100.000	11,8
ZO008	40.848	26,6		2,4		14,7
ZO009	43.277	37,1		3,6		7,3

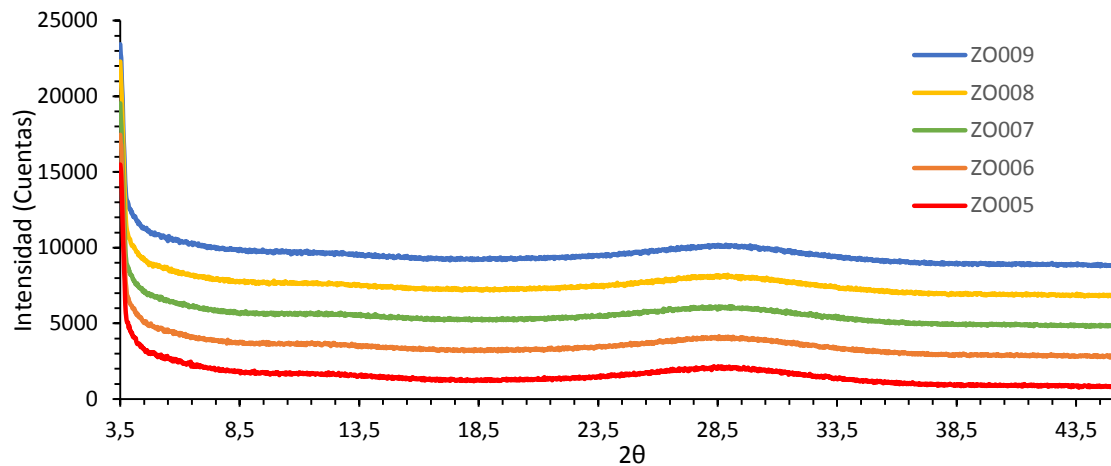


Figura 16. Estudio de la variación molar de fósforo en la zeolita SAPO con un tiempo de maduración de 24 h.

Para esta etapa se puede observar que todos los materiales muestran un comportamiento similar en los perfiles de difracción, analizados mediante el programa SEARCH/MATCH con una base de datos PDF-2 de la ICDD donde no se encontró ninguna fase cristalina en los sólidos, donde se dejó un tiempo de maduración de 24 horas a temperatura ambiente.

Por otro lado, la síntesis realizada bajo los parámetros de la Tabla 7, arrojó cinco sólidos codificados como **ZO010**, **ZO011**, **ZO012**, **ZO013** y **ZO014**, los cuales tuvieron un tiempo de maduración de 24h a temperatura ambiente y un tiempo de reacción de 24h a una temperatura de 90°C, fueron caracterizados por **DRX** y cuyos patrones de difracción se observan en la Figura 17.

Tabla 7. Concentración y volumen de los precursores adicionados en cada síntesis con un tiempo de maduración de 24h a temperatura ambiente y envejecimiento de 24h a 90°C.

Zeolita	Si		Al		P	
	Concentración (mg/L)	Volumen mL	Concentración (mg/L)	Volumen mL	Concentración (mg/L)	Volumen mL
ZO010	39.654	36,3		3,2		3,3
ZO011	37.662	36,8		3,1		6,3
ZO012	32.000	31,8	100.573	2,3	100.000	9,3
ZO013	38.501	26,0		2,2		13,8
ZO014	39.787	23,3		2,1		17,0

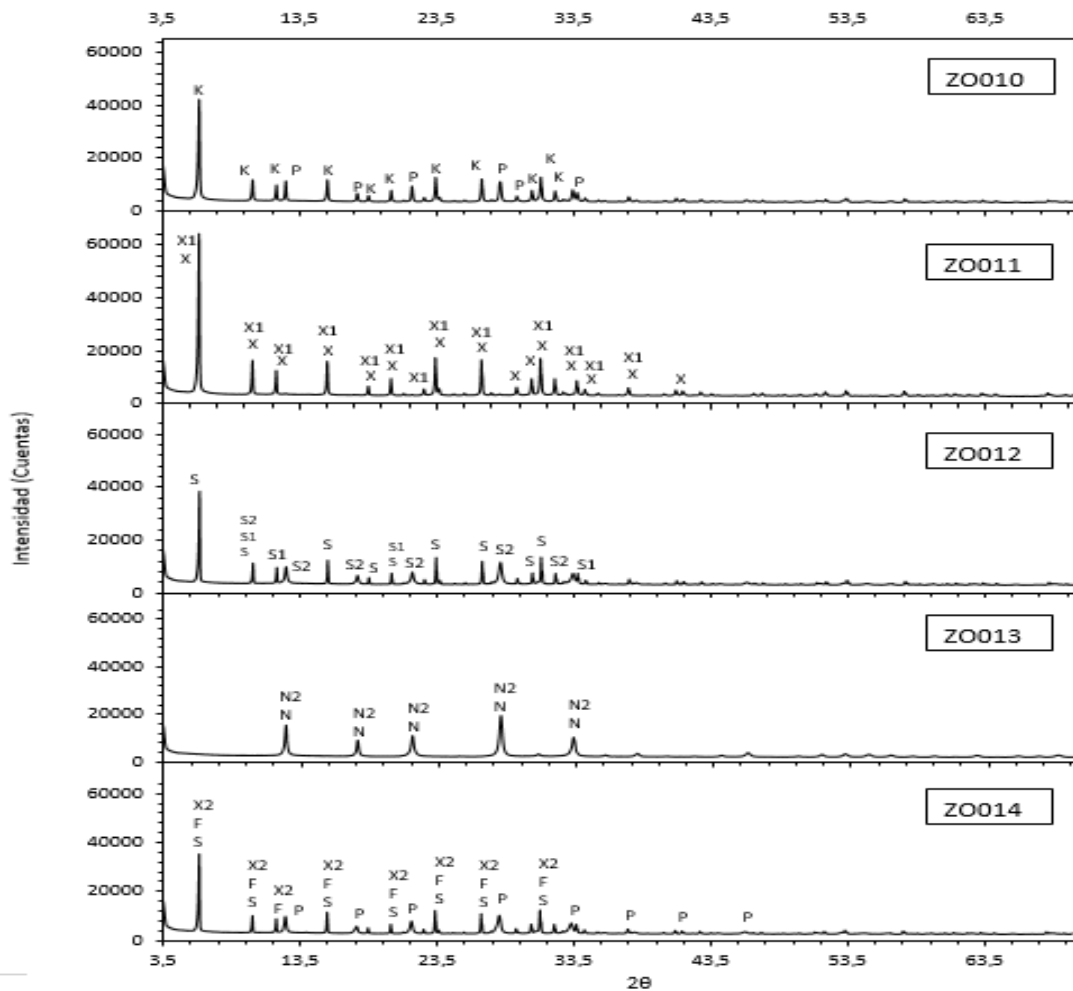


Figura 17. Estudio de la variación molar de fósforo en la zeolita SAPO con un tiempo de maduración de 24 h y envejecimiento de 24h a 90°C.

Se realizó un análisis comparativo empleando el programa SEARCH/MATCH para los cinco sólidos obtenidos bajo tiempos de maduración y envejecimiento, cuyas fases identificadas se observan en la Tabla 8.

Tabla 8. Relación de letras de la Figura 17 con el tipo de zeolita.

LETRA	FÓRMULA	PDF	FASE
K	$K_{69,8}Al_{69,8}Si_{122,2}O_{3,84}247H_2O$	000-26-0897	Faujasita (K)
P	$Na_6Al_6Si_{10}O_{32}(H_2O)_{12}$	000-71-0962	Zeolita P1
X	$(Na_{1,2}O)(Al_2O_3)(SiO_2)_{2,8}H_8$	000-76-0504	Zeolita X
X1	$Na_{4,43}Al_6Si_6O_{24}(H_2O)_{8,882}$	000-72-2421	Zeolita X
X2	$Na_2Al_2Si_{2,5}O_{9,6}2H_2O$	000-38-0237	Zeolita X
S	$Al_{0,51}Si_{0,125}P_{0,385}O_20,065C_{12}H_{28}N_{0,035}C_4H_{12}N_{0,22}H_2O$	000-47-0624	SAPO-37
S1	$Al_{0,51}Si_{0,125}P_{0,355}O_2$	000-47-0625	SAPO-37
S2	$Al_2Si_{0,35}P_{1,74}O_{8,05}$	000-47-0614	SAPO-11
N	$Na_6Al_6Si_{10}O_{32}12H_2O$	000-39-0219	Zeolita NaP
N2	$Na_{3,6}Al_{3,6}Si_{12,4}O_{32}14O$	000-40-1464	Zeolita NaP
F	$Na_2Al_2Si_{3,3}O_{10,6}7H_2O$	000-12-0228	Faujasita Na

Como se observa en la Figura 17, la síntesis de estos materiales con relaciones de fósforo ascendentes agregadas al crudo de reacción, influye favorablemente sobre la formación de fases tipo SAPO. Relaciones molares de fósforo de 2, 3 y 4 respectivamente, mostraron la inclusión de este elemento a la estructura zeolítica, donde se evidencia con la presencia de fases tipo SAPO y el corrimiento de los patrones de difracción a valores menores de 2θ con respecto a los PDF's de

cada material. Aunque para el sólido codificado como **ZO013** no se identificó fósforo en su estructura a partir del programa SEARCH/MATCH con base de datos PDF-2 de la ICDD, se realizó un análisis por Fluorescencia de Rayos X (FRX) en un equipo marca BRUKER S8 TIGER y de esta manera identificar la presencia de fósforo en los sólidos **ZO012**, **ZO013** y **ZO014**.

Tabla 9. Resultados FRX para los sólidos ZO012, ZO013 y ZO014.

Sólido	Concentración elementos mayoritarios (%)						
	Si	Al	Na	P	Ca	Ti	Fe
ZO012	18,31	13,18	11,69	0,03	0,02	0,02	0,01
ZO013	18,90	12,71	11,47	-	0,02	0,02	0,01
ZO014	17,52	13,40	12,54	0,09	0,02	0,01	0,01

A partir de los resultados de Fluorescencia de Rayos-X (FRX) de la tabla 9, se establecen relaciones molares Si/Al de 1,39 para el sólido codificado como **ZO012**, de 1,49 para el sólido **ZO013** y finalmente una relación molar Si/Al de 1,31 para el sólido **ZO014**. De igual manera, se confirma la presencia de fósforo en los sólidos codificados con **ZO012** y **ZO014**, lo cual era lo esperado según los perfiles de difracción observados en la Figura 17, cuyas fases correspondientes incluyen estructuras tipo SAPO. Para el sólido **ZO013** según los resultados de FRX el fósforo se detecta como elemento minoritario con una concentración de 46 mg/Kg, por lo tanto este valor no es observado en la Tabla 9.

Estudio de la concentración de la solución de aluminato: en esta etapa se sintetizaron diferentes materiales, disminuyendo la concentración de aluminio para favorecer la formación de la fase SAPO, bajo las mismas relaciones molares de los sólidos **ZO012**, **ZO013** y **ZO014**, como

se observa en la Tabla 2, con un tiempo de maduración de 24h a temperatura ambiente y de reacción de 24h a 90°C, la concentración de los precursores y los volúmenes adicionados se observa en la Tabla 10.

Tabla 10. Concentración y volumen de los precursores adicionados en cada síntesis con un tiempo de maduración de 24h a temperatura ambiente, reacción de 24h a 90°C y variación en la concentración de aluminio.

Zeolita	Si		Al		P	
	Concentración	Volumen	Concentración	Volumen	Concentración	Volumen
ZO023	45.597,6	27,1		4,9		11,4
ZO024	44.473,0	25,0	55.918	4,5	100.000	15,4
ZO025	38.885,4	24,5		3,8		18,1
ZO026	40.194,2	24,7		9,9		9,1
ZO027	37.132,9	24,8	22.367	9,2	100.000	12,7
ZO028	39.583,6	22,4		8,9		16,3

En la figura 18 se observan los perfiles de difracción para los sólidos **ZO023**, **ZO024** y **ZO025**, para los cuales se realizó la síntesis con una concentración de aluminio de 55.918 mg/L, las fases y los PDF's comparativos mediante el programa SEARCH/MATCH se observan en la tabla 11.

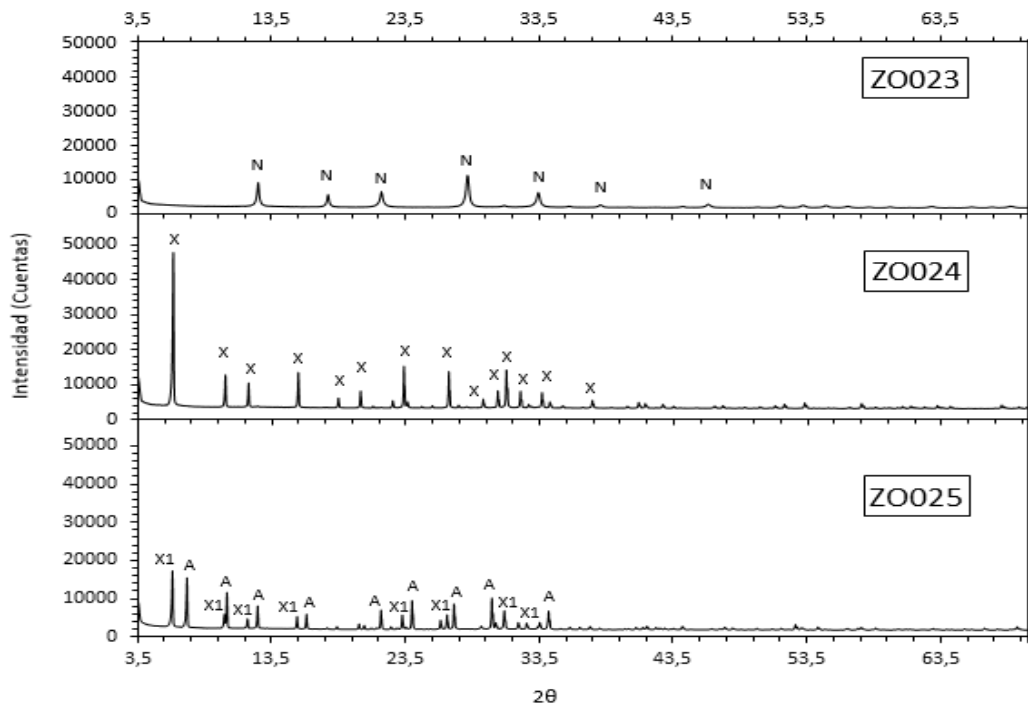


Figura 18. Fases obtenidas para los sólidos con una concentración de aluminio de 55.918 mg/L, un tiempo de maduración de 24 h y reacción de 24h a 90°C.

Tabla 11. Relación de letras de la Figura 18 con el tipo de zeolita

LETRA	FÓRMULA	PDF
P	$\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32}(\text{H}_2\text{O})_{12}$	000-71-0962
X	$(\text{Na}_{1.2}\text{O})(\text{Al}_2\text{O}_3)(\text{SiO}_2)_{2.8}\text{H}_8$	000-76-0504
A	$(\text{Na}_{12}\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48})\text{NaAlO}_2(\text{H}_2\text{O})_{29}$	000-89-3859
X1	$\text{Na}_{4.43}\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{H}_2\text{O})_{8.882}$	000-72-2421

Por otro lado en la Figura 19 se observan los perfiles de difracción para los sólidos **ZO026**, **ZO027** y **ZO028**, para los cuales se realizó la síntesis con una concentración de aluminio de 22.367 mg/L, las fases y los PDF's comparativos mediante el programa SEARCH/MATCH se observan en la Tabla 12.

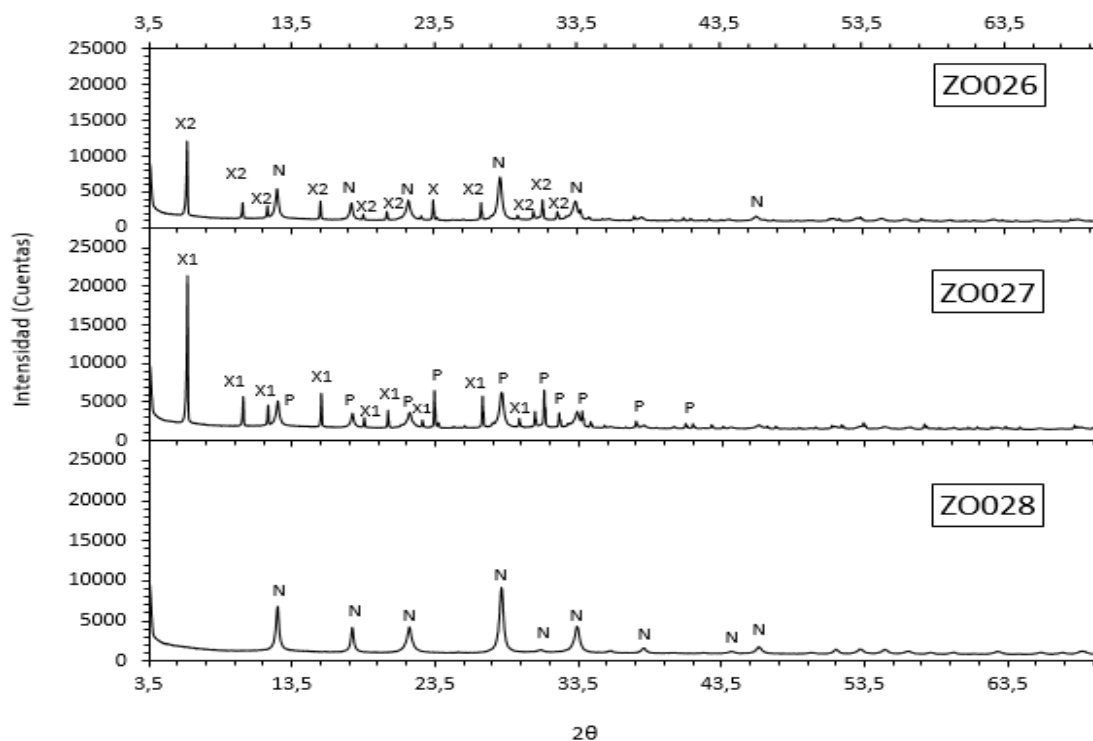


Figura 19. Fases obtenidas para los sólidos con una concentración de aluminio de 22.367 mg/L, un tiempo de maduración de 24 h y envejecimiento de 24h a 90°C.

Tabla 12. Relación de letras de la figura 18 con el tipo de zeolita.

LETRA	FÓRMULA	PDF
P	$\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32}(\text{H}_2\text{O})_{12}$	000-71-0962
X1	$\text{Na}_{4,43}\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{H}_2\text{O})_{8,882}$	000-72-2421
X2	$\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_{2,5}\text{O}_9,6,2\text{H}_2\text{O}$	000-38-0237
N	$\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32}12\text{H}_2\text{O}$	000-39-0219

Respecto al estudio de la variación en la concentración del aluminio en solución, se obtienen resultados concluyentes, donde se demuestra mediante éstos ensayos, que una disminución en la concentración de aluminio en solución en la síntesis de zeolitas SAPO no es conveniente, debido a que bajo las mismas condiciones de síntesis de las zeolitas codificadas como **ZO012**, **ZO013** y **ZO014** que se dieron con una concentración de aluminio de 100.573 mg/L, pero con una concentración considerablemente menor de aluminio, se obtienen fases como zeolita X, NaP, zeolita A y zeolita P1, no correspondientes a la fase esperada.

Estudio de replicación de fórmula reportada en la literatura: para ésta etapa, diferentes condiciones de síntesis llevadas a cabo hasta el momento fueron modificadas, manteniendo relaciones molares que se observan en la Tabla 13, propias de la literatura, donde en este caso (A) corresponde a un agente director de estructura (Malla & Komarneni 1991; Lok et al., 1984) para la síntesis de zeolitas tipo SAPO sin la presencia de una plantilla orgánica.

Tabla 13. Relaciones molares para la síntesis de zeolitas tipo SAPO.

Autoclave	Relación molar	Identificación
1	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 0,6 \text{SiO}_2 * 2,0 \text{ (A): } 50\text{H}_2\text{O}$	ZO029
2	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 0,6 \text{SiO}_2 * 3,0 \text{ (A): } 50\text{H}_2\text{O}$	ZO030
3	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 0,6 \text{SiO}_2 * 4,0 \text{ (A): } 50\text{H}_2\text{O}$	ZO031

Para cada una de las síntesis, llevados a cabo en un balón de reacción, se adicionaron 0,50 g de papel aluminio finamente picado y en agitación y proporciones iguales, se adicionaron las soluciones de silicato y fósforo de 80.000 mg/L y 200.000 mg/L respectivamente, permitiendo que en este caso el aluminio, sea consumido por estas soluciones y adicionando etilenglicol (A) como

solvente para la disminución de agua en la reacción. La concentración de los precursores y los volúmenes adicionados en cada síntesis se observa en la Tabla 14.

Tabla 14. Concentración y volumen de los precursores adicionados en cada síntesis.

Zeolita	Si		P		(A)	Al
	Concentración (mg/L)	Volumen (mL)	Concentración (mg/L)	Volumen (mL)	Volumen (mL)	(g)
ZO029	81.760	3,8		4,6	2,1	
ZO030	81.760	3,8	200.000	4,6	3,1	0,50
ZO031	81.760	3,8		4,6	4,2	

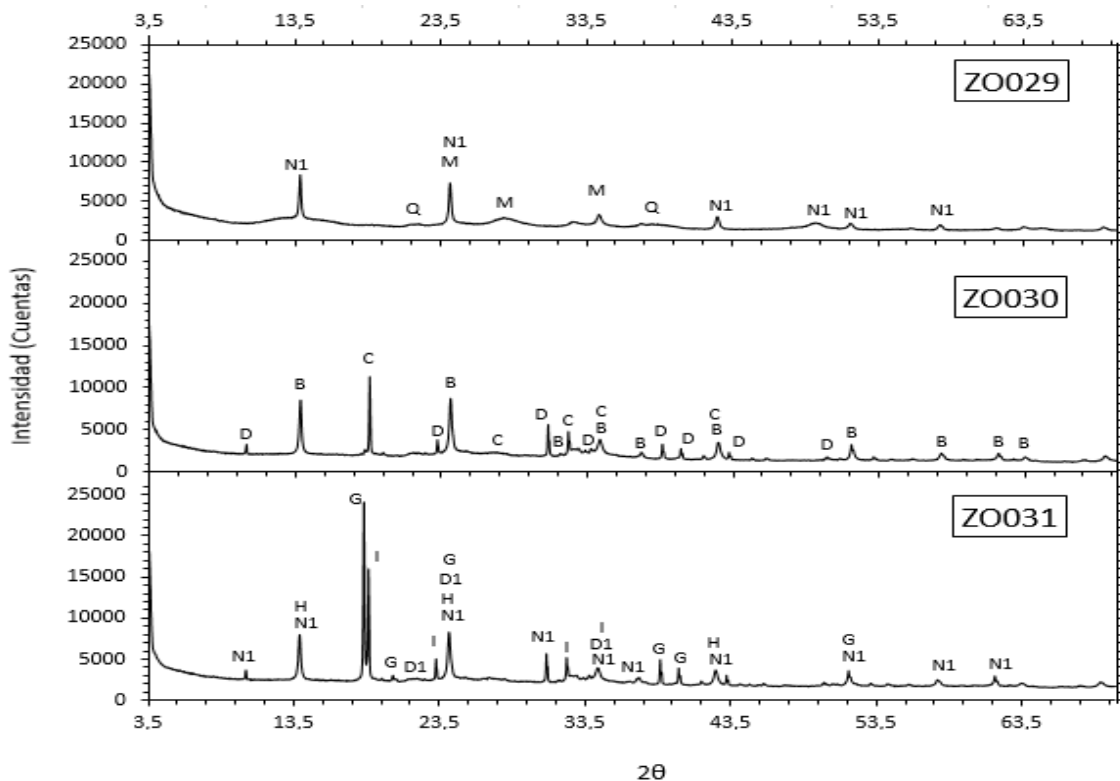


Figura 20. Perfiles de difracción para los sólidos ZO029, ZO030 y ZO031.

En la Figura 20 se observan los perfiles de difracción para los sólidos **ZO029**, **ZO030** y **ZO031**, para los cuales se realizó la síntesis bajo las condiciones mencionadas, las fases y los PDF's comparativos mediante el programa SEARCH/MATCH se observan en la Tabla 15.

Tabla 15. Relación de letras de la Figura 20 con el tipo de zeolita.

LETRA	FÓRMULA	PDF
M	SiP_2O_7	000-39-0189
N1	$\text{Na}_{7,88}(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})(\text{CO}_3)_{0,93}$	000-89-9098
Q	SiO_2	000-76-0931
B	$(\text{Na}_6(\text{Si}_6\text{Al}_6\text{O}_{24})(\text{H}_2\text{O})_{7,92})((\text{CH}_2\text{OH})_2)_{1,2}$	000-88-1037
C	$\text{Na}_2\text{OAl}_2\text{O}_3 1,68\text{SiO}_2 1,73\text{H}_2\text{O}$	000-31-1270
D	AlPO_4	000-50-1704
G	$\text{Al}(\text{OH})_3$	000-70-2038
D1	AlPO_4	000-31-0028
H	$\text{Na}_8\text{Si}_6\text{Al}_6\text{O}_{24}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$	000-72-2329
I	$\text{Na}_5\text{H}_4(\text{PO}_4)_3$	000-43-0054

A partir de los patrones de difracción obtenidos para los sólidos sintetizados en ésta etapa, se puede observar la formación de especies de zeolitas tipo ALPO, los cuales son estructuras básicas para la posterior formación de zeolitas tipo SAPO, mediante la inclusión de silicio a la estructura a través de la sustitución isomórfica de átomos de aluminio y fósforo. Fases identificadas como la sodalita con una relación Si/Al de 1 y PDF 000-89-9098 para los sólidos **ZO029** y **ZO030**, con PDF 000-50-1704 y PDF 000-31-0028 para los sólidos **ZO030** y **ZO031**, respectivamente, se

obtiene la fase $ALPO_4$, son importantes para el estudio debido a que indican un buen camino para la formación de las zeolitas tipo SAPO,

Estudio del proceso de cristalización: para esta etapa se estudió la influencia del proceso y tiempo de cristalización para la síntesis de nuevos materiales bajo las mismas condiciones de la etapa 2.4, pero con las relaciones molares con las cuales se trabajó para el sólido **ZO030**, debido a la obtención de la fase zeolítica tipo $ALPO_4$ sin una gran cantidad de impurezas como en el caso del sólido codificado como **ZO031**. La concentración de los precursores y los volúmenes adicionados en cada síntesis se observa en la tabla 16 y para cada mezcla de reacción se otorgó procesos y tiempos de cristalización diferentes, obteniéndose cuatro sólidos codificados como, **ZO054** para 8 días de reacción a $90^\circ C$, **ZO055** para 24 horas de maduración a temperatura ambiente seguido de 8 días de reacción a $90^\circ C$, **ZO070** para un proceso de envejecimiento de 15 días a $90^\circ C$ y finalmente **ZO071** para un tiempo de 24 horas de maduración a temperatura ambiente y 15 días de reacción a $90^\circ C$.

Tabla 16. Concentración y volumen de los precursores adicionados en la síntesis de los sólidos ZO054, ZO055, ZO070 Y ZO071.

Zeolita	Si		P		(A)	Al
	Concentración (mg/L)	Volumen (mL)	Concentración (mg/L)	Volumen (mL)	Volumen (mL)	(g)
ZO054	80.280	3,9		4,6	3,1	
ZO055	80.280	3,9	200.000	4,6	3,1	0,50
ZO070	78.715	3,9		4,6	3,1	
ZO071	78.715	3,9		4,6	3,1	

En la figura 21 se observan los perfiles de difracción para los sólidos **ZO054**, **ZO055**, **ZO070** y **ZO071**, para los cuales se realizó la síntesis bajo las condiciones mencionadas, las fases y los PDF's comparativos mediante el programa SEARCH/MATCH se observan en la tabla 17.

Tabla 17. Relación de letras de la figura 21 con el tipo de zeolita.

LETRA	FÓRMULA	PDF
E	$\text{Na}_{14}\text{Al}_{12}\text{Si}_{13}\text{O}_{51}6\text{H}_2\text{O}$	000-28-1036
J	$\text{Al}_{0,47}\text{Si}_{0,15}\text{P}_{0,38}\text{O}_2$	00-47-0616
L	SiO_2	000-40-1498
B	$(\text{Na}_6(\text{Si}_6\text{Al}_6\text{O}_{24})(\text{H}_2\text{O})_{7,92})((\text{CH}_2\text{OH})_2)_{1,2}$	000-88-1037
O	$\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{CO}_3)_{0,5}(\text{OH})3\text{H}_2\text{O}$	000-49-0757
R	$\text{AlPO}_4 - 20$	000-47-0597

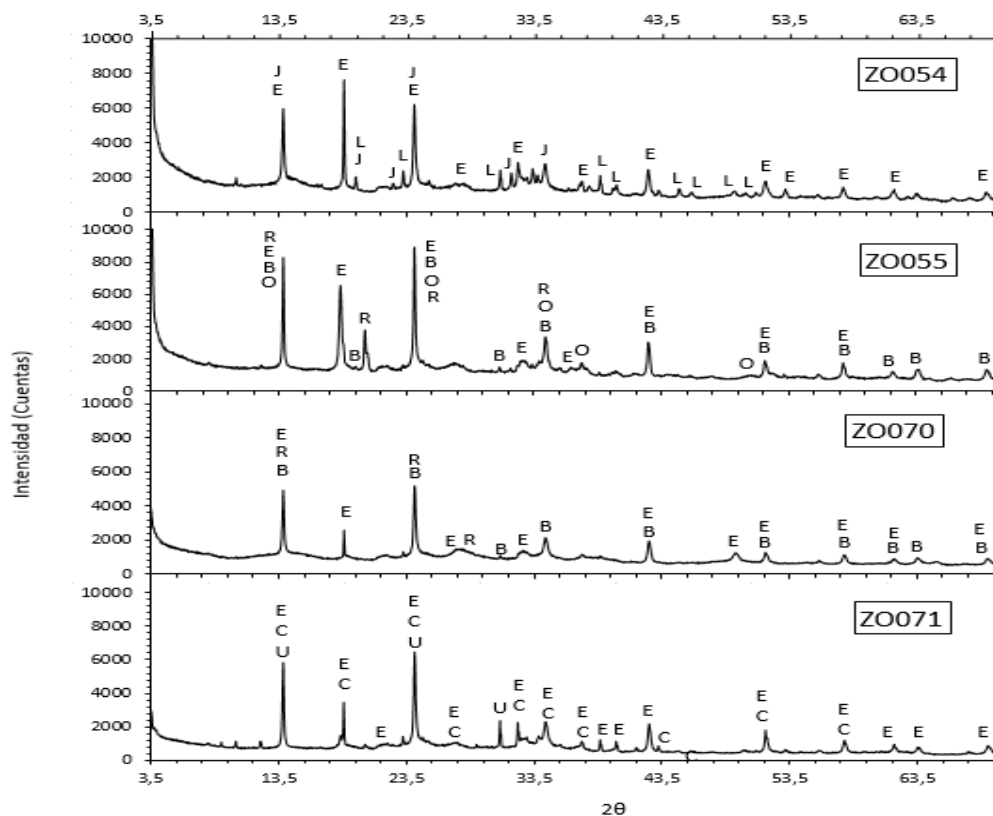


Figura 21. Perfiles de difracción para los sólidos ZO054, ZO055, ZO070 y ZO071.

Para esta etapa con la síntesis del sólido **ZO030**, bajo diferentes tiempos de cristalización, se obtienen cuatro sólidos codificados como **ZO054**, **ZO055**, **ZO070** y **ZO071**, donde no se evidencia una mejor cristalinidad de ninguno de los materiales sintetizados a comparación del sólido de partida **ZO030**. Para la muestra **ZO054** a un tiempo de reacción de 8 días a 90°C, se observa la transición de la fase $ALPO_4$ del sólido **ZO030** a una fase SAPO-20 con PDF 000-47-0616 con una relación Si/Al baja de 0.32, la presencia de impurezas como el óxido de silicio con PDF 000-40-1498 y una faujasita sódica con una relación Si/Al de 1.1 y PDF 000-28-1036. Para los demás sólidos no se evidencia la formación de fases tipo SAPO, aunque se consideran tiempos de maduración a temperatura ambiente por 24 horas y tiempos de reacción más largos de 15 días, concluyendo que el mejor procedimiento para obtener la fase esperada es a tiempos cortos de envejecimiento.

Adición de una sal de aluminio: en esta etapa se lleva a cabo la adición de una sal de aluminio que junto a la adición de la solución de fósforo, la formación de estructuras tipo $ALPO_4$ se vea favorecida y posteriormente la inclusión de silicio a la estructura para la formación de fases de zeolita tipo SAPO. Se obtienen 3 sólidos codificados como **ZO056** para 2,00 g de sal adicionada y 48h de reacción a 90°C, **ZO072** para 1,00g de sal de aluminio y 48h de reacción a 90°C y por último **ZO073** para 1,33g de sal adicionada con 48h de reacción a 90°C. La concentración de los precursores y los volúmenes adicionados en cada síntesis se observan en la tabla 18.

Tabla 18. Concentración y volumen de los precursores adicionados en la síntesis de los sólidos ZO056, ZO072, ZO073.

Zeolita	Si		P		(A)	Al
	Concentración (mg/L)	Volumen (mL)	Concentración (mg/L)	Volumen (mL)	Volumen (mL)	(g)
ZO056	78.510	1,7	200.000	2,0	1,4	2,00

ZO072	81.434	1,7	200.000	2,0	1,4	1,00
ZO073	81.434	1,7	200.000	2,0	1,4	1,33

En la figura 22 se observan los perfiles de difracción para los sólidos **ZO056**, **ZO072**, **ZO073**, para los cuales se realizó la síntesis bajo las condiciones mencionadas, las fases y los PDF's comparativos mediante el programa SEARCH/MATCH se observan en la tabla 19.

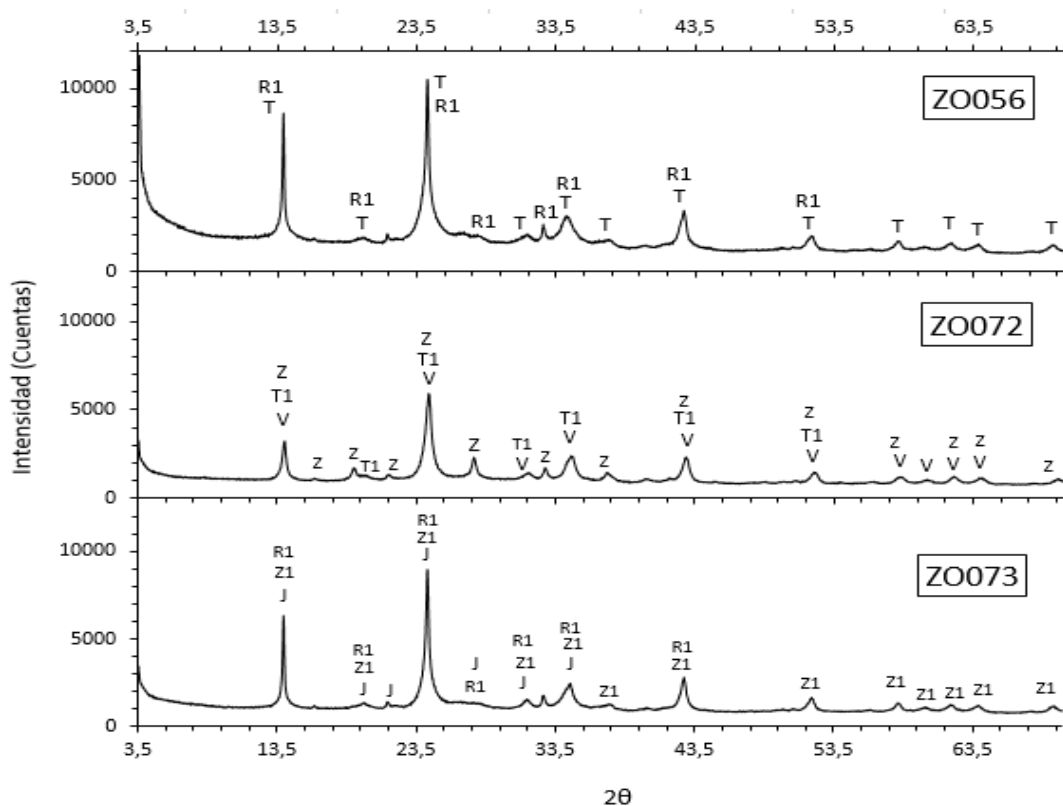


Figura 22. Perfiles de difracción para los sólidos ZO056, ZO072 y ZO073.

Tabla 19. Relación de letras de la figura 22 con el tipo de zeolita.

LETRA	FÓRMULA	PDF
T	$\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6(\text{NO}_3)_2$	000-50-0248

R1	$\text{AlPO}_4 - 20$	000-45-0509
V	$\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{CN})_2\text{H}_2\text{O}$	000-37-01968
T1	$(\text{Al}_{0,47}\text{Si}_{0,13}\text{P}_{0,40})\text{O}_2$	000-45-0510
Z	$\text{Na}_8(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})(\text{NO}_3)_2\text{4H}_2\text{O}$	000-38-0513
J	$\text{Al}_{0,47}\text{Si}_{0,15}\text{P}_{0,38}\text{O}_2$	000-47-0616
Z1	$\text{Na}_6[\text{AlSiO}_4]_6\text{4H}_2\text{O}$	000-42-0216

Para estos tres sólidos sintetizados, se puede observar a través de los perfiles de difracción, similitudes en ciertos valores de 2θ para algunos picos característicos. Para **ZO056**, se obtiene una fase sodalita con una relación Si/Al de 1 propia de ésta estructura con PDF 000-50-0248 y una fase $\text{ALPO}_4\text{-20}$ con PDF 000-45-0509, para el sólido **ZO072** sintetizado con 1g de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ se obtiene una fase sodalita con PDF 000-37-019 con relación Si/Al de 1, un alumino silicato hidratado de relación Si/Al de 1 y PDF 000-38-0513 y una fase SAPO-20 de relación baja Si/Al de 0.28 con PDF 000-45-0510. Por último para el sólido **ZO073** sintetizado con 1,33g de la sal de aluminio, con un PDF 000-47-0616 y una relación un poco más alta Si/Al de 0.32, se obtiene la fase SAPO-20, igualmente se obtiene un alumino silicato sódico hidratado con relación Si/Al de 1 con PDF 000-42-0216 y por último una fase $\text{ALPO}_4\text{-20}$ con PDF 000-455-0509. Se puede observar que la adición de una sal de aluminio facilita la formación de las fases deseadas, dando una estructura principal $\text{ALPO}_4\text{-20}$ para una posterior inclusión de silicio en la estructura zeolítica y la formación de la estructura SAPO-20 para los sólidos **ZO072** y **ZO073**, con baja relación Si/Al pero con una diferencia evidente. De igual manera se concluye que el tiempo de cristalización para la obtención de las fases deseadas es un tiempo de reacción de 48 horas a 90°C . Aunque

ciertamente no se logra adquirir únicamente la fase SAPO-20, el procedimiento de esta etapa garantiza obtener un silicoaluminofosfato bajo condiciones de síntesis interesantes, con un tiempo de cristalización bastante corto y la ausencia de una plantilla orgánica propia de las diferentes metodologías utilizadas para la obtención de esta zeolita.

Como los sólidos **ZO072** y **ZO073** contienen la fase SAPO-20, para posteriores estudios, se tiene en cuenta un parámetro que analiza el ensanchamiento del perfil de difracción denominado FWHM, el cual es originado por el tamaño del cristal de la muestra y por el equipo. El ancho a la altura media de un pico en el perfil de difracción (FWHM) puede ser usado como medio para estudiar las propiedades microestructurales del material, donde según Paul Scherrer en 1918, demuestra que el ancho del perfil de difracción es inverso al tamaño del cristal, por lo tanto a menor valor de FWHM, mayor es la cristalinidad del material.

Tabla 20. Resultados cristalinidad para ZO072 y ZO073 por Powder X.

ZEOLITA	2θ	FWHM	ALTURA
ZO072	14,016	0,3053	1365,7
	24,394	0,3664	3143,8
	34,611	0,7124	868,5
ZO073	13,975	0,2239	3423,1
	24,326	0,2239	5277,1
	34,557	0,3053	900,2

Por medio de los valores que se reportan en la tabla 20 para los tres primeros picos más representativos que se observan en los patrones de difracción, por el programa Powder X, para cada una de las zeolitas, el sólido **ZO073** presenta la mejor cristalinidad por tener un menor valor de FWHM y picos con una altura mayor, por lo tanto ésta zeolita es la elegida para las pruebas

posteriores, presentando una fase SAPO-20 con PDF 000-47-0616 con una relación Si/Al/P de 0,47, 0,15 y 0,38 respectivamente, un sistema cristalino con grupo espacial P-43n, constantes de celda $a=8,970$ y de formula $Al_{0,47}Si_{0,15}P_{0,38}O_2$.

La figura 23 representa el espectro IR para la zeolita **ZO073**. Las señales entre 1400 cm^{-1} y 400 cm^{-1} se encuentran relacionadas con las vibraciones estructurales de la zeolita tipo SAPO refiriéndose a los distintos estiramientos simétricos y asimétricos de los tetraedros TO_4 (T= Si, Al y P).

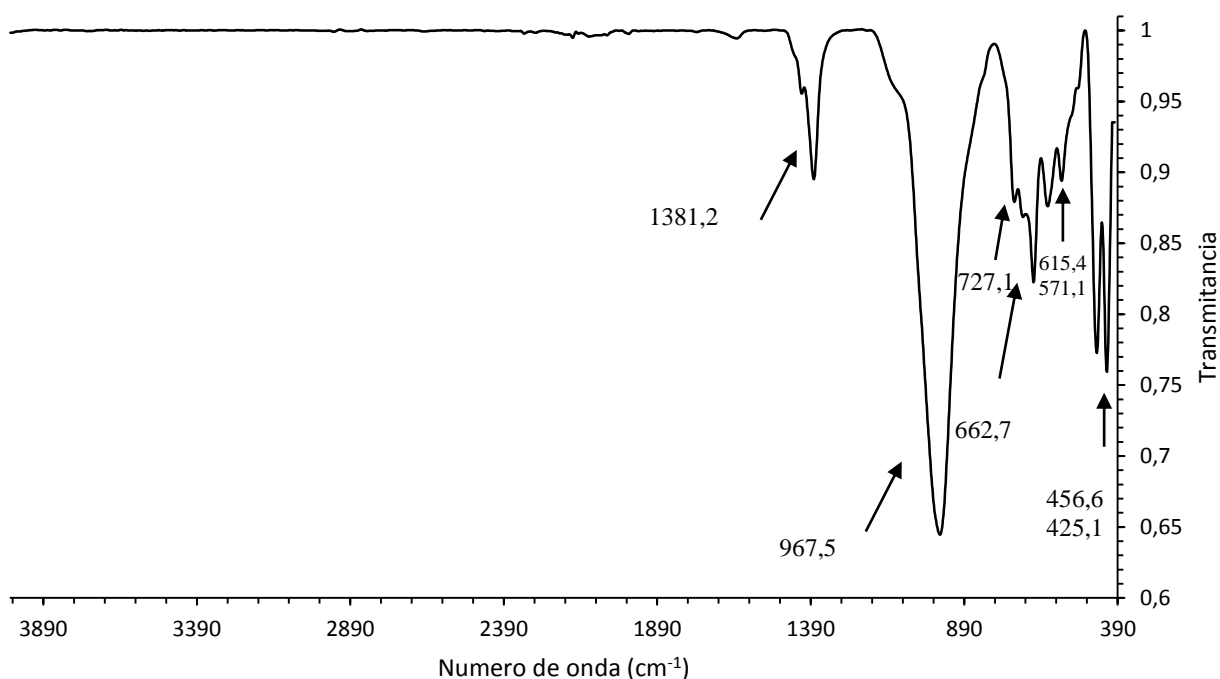
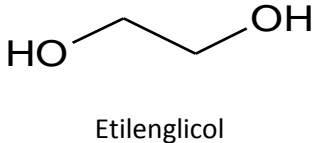


Figura 23. Espectro infrarrojo para la zeolita ZO073.

La presencia de una banda de gran intensidad a $967,5\text{ cm}^{-1}$ es atribuida al estiramiento asimétrico del tetraedro y es característica de los materiales zeolíticos junto con la banda de baja intensidad a $1381,2\text{ cm}^{-1}$ la cual puede verse afectada por el exceso de alúmina que puede presentarse en los poros, a $727,1\text{ cm}^{-1}$ se presenta una banda de combinación de las vibraciones

propias de los enlaces Al-O y P-O. Las señales que se observan entre $662,7 \text{ cm}^{-1}$ a $571,07 \text{ cm}^{-1}$ pertenecen a los estiramientos simétricos de los tetraedros, mientras que a $456,57 \text{ cm}^{-1}$ y $425,08 \text{ cm}^{-1}$ se da las flexiones propias de los puentes O-T-O.

Tabla 21. Vibración de enlaces característicos del etilenglicol.

	VIBRACIÓN	REGIÓN (cm^{-1})
	O-H	3000 a 3300
	C-H	2800 a 2990
	C-C, C-O	800 a 900

La síntesis de éste material se llevó a cabo con la adición de etilenglicol a la mezcla de reacción, por lo tanto la ausencia de bandas características de la molécula de etilenglicol que se muestran en la tabla 21, correspondientes a vibraciones del enlace C-H desde 2800 a 2990 cm^{-1} , una banda ancha y de gran intensidad entre los 3000 a 3300 cm^{-1} propias de las vibraciones del enlace O-H y en la región desde 800 a 900 cm^{-1} asignadas a vibraciones de los enlaces C-C y C-O, permite confirmar que no hay moléculas de etilenglicol dentro de la estructura zeolítica, por lo tanto no ejerce función de agente director de estructura, debido a esto, el etilenglicol actúa como un solvente que crea una superficie más hidrofóbica, disminuyendo la interacción con el agua y permitiendo mayor inclusión de átomos de silicio para la formación de la fase SAPO.

La figura 24 muestra la morfología de la zeolita **ZO073**, analizada mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM), las imágenes y el análisis químico se realizaron en el Microscopio Quanta Feg 650, bajo un voltaje de aceleración 10Kv.

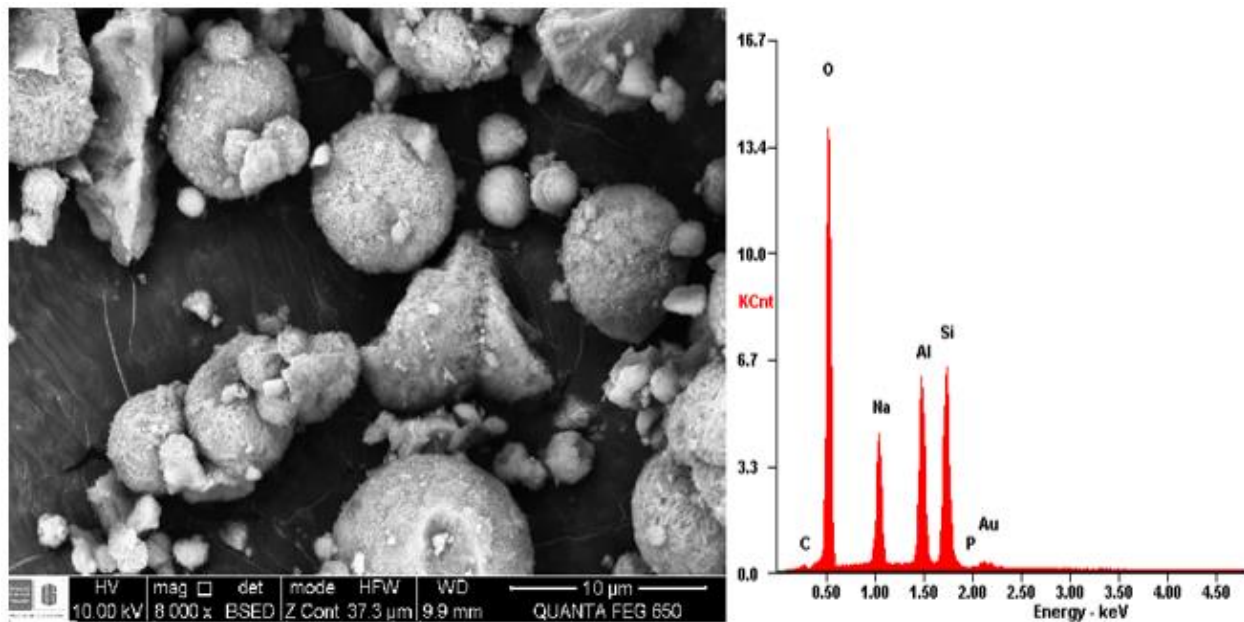


Figura 24. Resultados SEM-EDS para la zeolita ZO073.

En la figura 24 se observan los cristales de la zeolita **ZO073**, en la cual predomina una morfología esférica bien definida, propia de las especies $\text{AlPO}_4\text{-20}$ y SAPO-20 las cuales poseen estructuras tipo sodalita (Hasha et al., 1988) con tamaños variables de 7,327 μm , 6,702 μm , 2,813 μm y 1,468 μm .

El alto grado de dispersión que se presenta en el perfil de difracción de la zeolita **ZO073** observado en la figura 22, es debido a la alta cantidad de disgregados que se muestran en la figura 24, donde núcleos de diferentes tamaños no contribuyen a la formación de cristales de mayor tamaño traduciendo así, a presentarse una baja cristalinidad en el material. El análisis elemental EDS, pone de manifiesto la presencia de fósforo en el sólido, aunque en baja proporción, se presenta en los agregados con un 0,15% en peso.

En la figura 25, se pueden observar los resultados obtenidos para el comportamiento térmico de la zeolita **ZO073** a través del análisis TGA-DSC

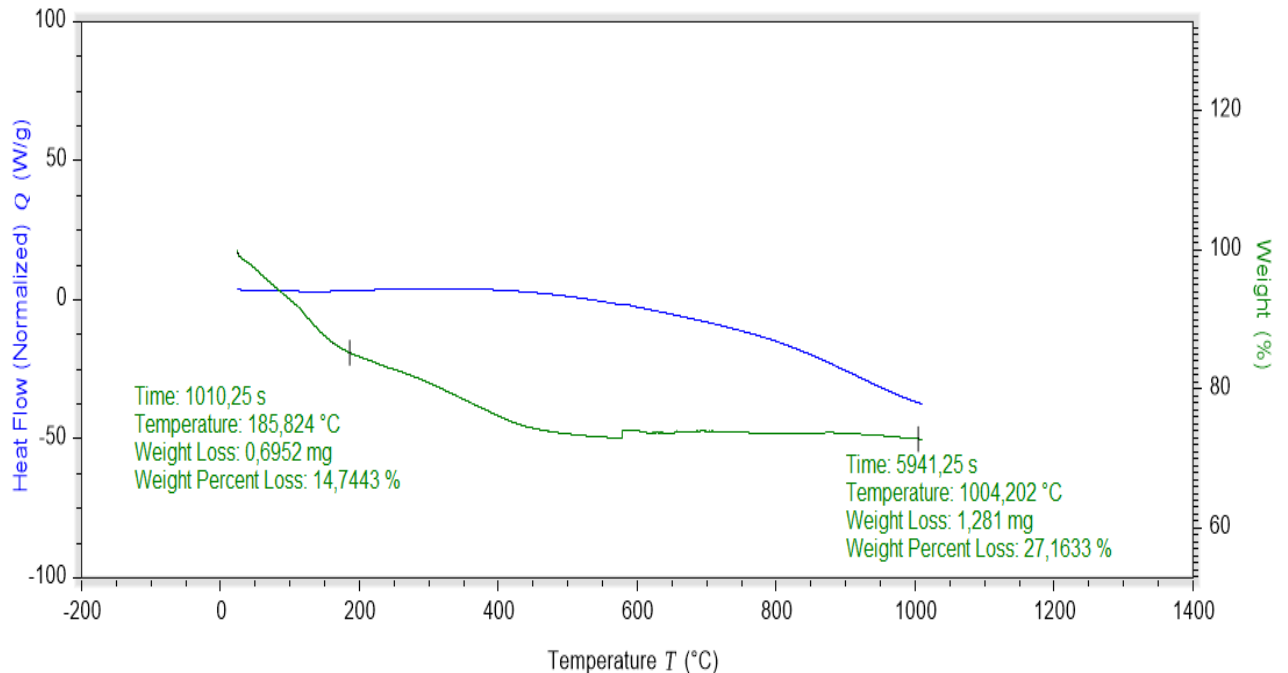


Figura 25. Análisis TGA-DSC para la zeolita ZO073.

La primera pérdida de masa ocurre entre 25,18°C hasta los 185,82°C que es atribuida a una deshidratación típica en las zeolitas, con un porcentaje de pérdida de 14,74%, periodo en el cual no se observa un cambio significativo en la curva DSC. Posteriormente, se presenta la actividad del material hasta una temperatura de 1004,20°C donde se obtiene un porcentaje en pérdida de masa de 27,16% evidenciado por una descomposición representado por una exoterma en la curva DSC en todo el rango de temperatura desde los 185,82°C hasta los 1004,20°C. A partir de los resultados TGA-DSC se considera la síntesis de un material zeolítico con buena estabilidad.

5.1.2 Determinación de fósforo por un método espectrofotométrico.

En la figura 26, se observa la curva de calibración para la determinación de fósforo, la absorbancia se tomó a la longitud de onda máxima, siendo ésta 600 nm en un Espectrofotómetro UV-Vis marca Genesys Thermolab, a partir de una solución madre de 100 mg/L.

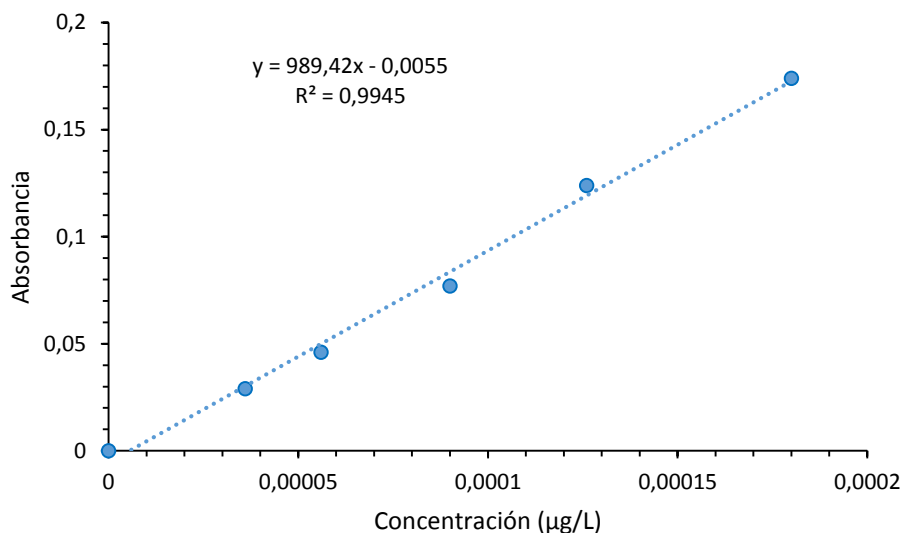


Figura 26. Curva de calibración para la determinación de fósforo.

Con los valores obtenidos, se trazó la línea de tendencia obteniendo una ecuación lineal $y = 989,42x - 0,0055$ y un factor de correlación de 0,9945. En la tabla 22 se observan las absorbancias obtenidas para los patrones como para la zeolita ZO073.

Tabla 22. Resultados UV-vis para la determinación de fósforo.

Patrón	Concentración (mg/L)	Absorbancia
0	0	0
1	0,000036	0,020
2	0,000054	0,046
3	0,000090	0,077

4	0,000126	0,124
5	0,000180	0,174
Muestra	x	0,080

A partir de la ecuación lineal obtenida con la curva de calibración de los patrones de fósforo y teniendo en cuenta las diluciones realizadas, se determina que por cada 0,1 gramo de zeolita ZO073 hay $7,2 \times 10^{-5}$ gramos de fósforo.

5.2 Etapa 2. Degradación térmica de la biomasa

La yuca (*Manihot esculenta Crantz*) se deshidrató a una temperatura de 110°C , el producto obtenido fue homogenizado y se identificó como **BIO01**. En la figura 27, se observa el espectro infrarrojo para la biomasa deshidratada, con el fin de determinar los grupos funcionales presentes en la estructura química.

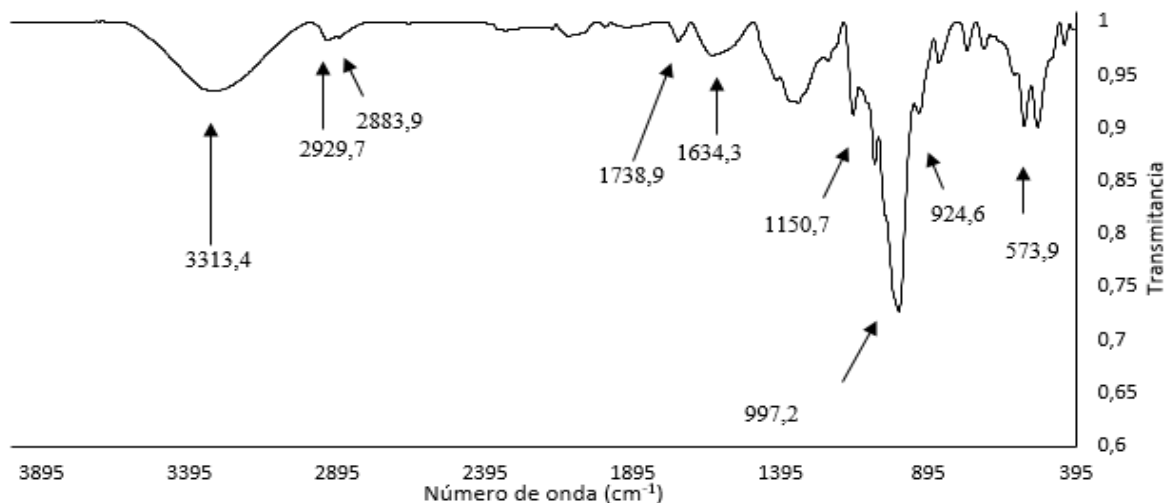


Figura 27. Espectro IR biomasa deshidratada BIO01.

La lignina, celulosa y hemicelulosa son los biopolímeros presentes en la biomasa, que durante la descomposición térmica, diferentes enlaces presentes en los polímeros se rompen. A bajas tasas de calentamiento, los enlaces más débiles se rompen, favoreciendo reacciones de reordenamiento estructural dando como resultado la formación de anillos de benceno y la combinación de éstos en una estructura policíclica (Ver figura 28).

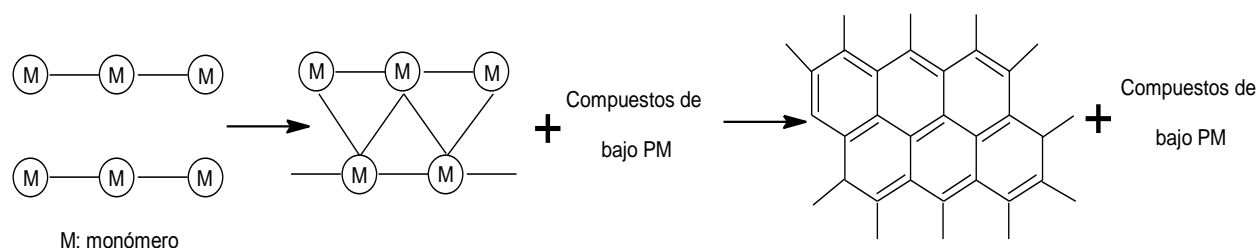


Figura 28. Vía primaria de la formación de biocarbón a $T < 500^{\circ}\text{C}$.

El biocarbón obtenido a partir de la yuca (*Manihot esculenta Crantz*), fue identificado como **ZO087**, bajo las condiciones experimentales descritas en la etapa 2 de la metodología. En la figura 29, se observa el espectro infrarrojo para el biocarbón **ZO087**, con el fin de determinar los grupos funcionales presentes en la estructura química.

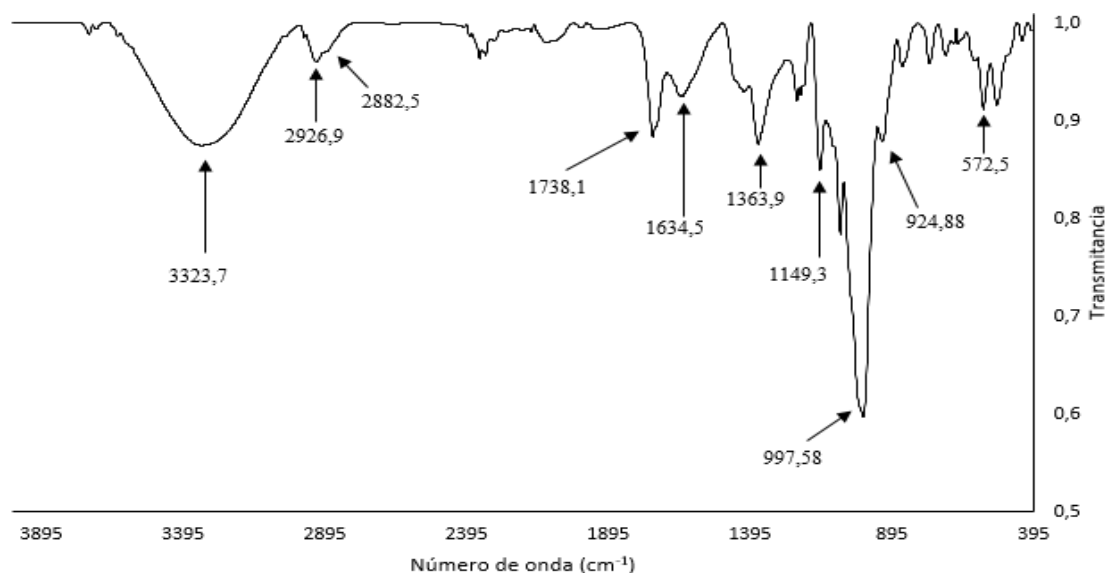


Figura 29. Espectro IR biocarbón ZO087.

Se encontró que el espectro para el biocarbón obtenido a 230°C es similar al de la materia prima, lo que se asocia a que a esa temperatura no se produce una gran cantidad de ruptura de enlaces en los grupos funcionales.

Las señales posibles de los 3 componentes principales de la biomasa contienen grupos funcionales típicos entre los que se incluyen ésteres, alquenos, aromáticos, cetonas y alcoholes. Una banda ancha de 3310 a 3330 cm^{-1} se atribuye al estiramiento OH por parte de compuestos fenólicos y metanol, debido a que el material está deshidratado, es poco probable que se deba a la presencia de agua en la biomasa. El estiramiento C-H_n alquilo, alifático y aromático tiene presencia en la región de 2920-2889 cm^{-1} , donde se observa mayor intensidad en el espectro IR del biocarbón debido al reordenamiento que conlleva a una estructura aromática. Dos bandas de baja intensidad a 1738,1 y 1634,5 cm^{-1} corresponden a vibraciones C=O no conjugado del aldehído de la hemicelulosa y C=O conjugado en la lignina, respectivamente. Una mayor intensidad y mejor definición de las señales en la región del espectro de 1300 a 1500 cm^{-1} se atribuyen a flexiones C-H de diferentes tipos, debido a los anillos aromáticos presentes, mientras que en 1150 cm^{-1} se observa un estiramiento C-O-C del enlace aril-alquil-éter. Una banda a 997,5 cm^{-1} una banda de alta intensidad se observa debido al estiramiento C-O-C asimétrico de los componentes lignocelulósicos. A 924 cm^{-1} una pequeña señal se debe a la vibración C-O de la celulosa, mientras que en la región de la huella dactilar diferentes señales se atribuyen a estiramientos C-H y C-C del esqueleto aromático.

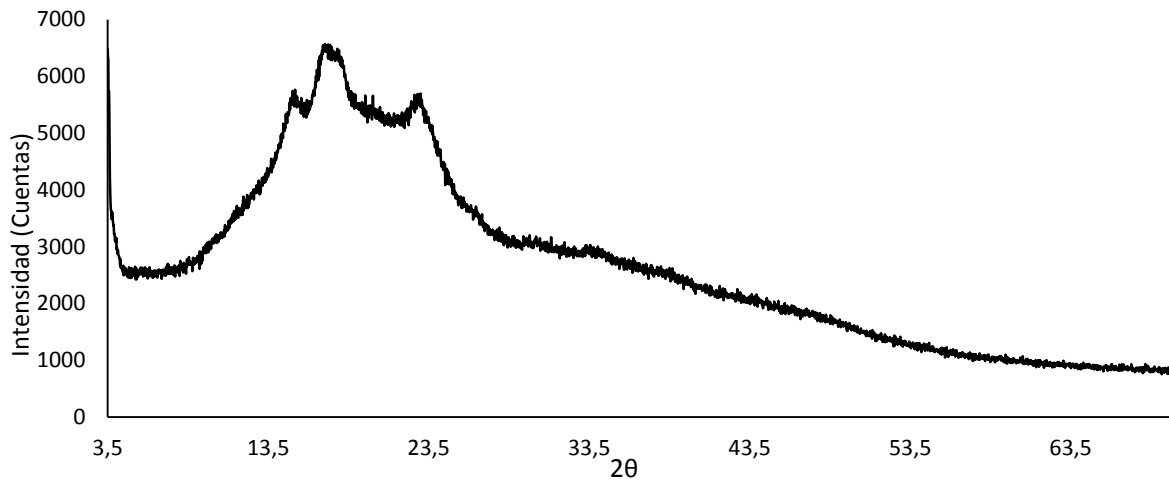


Figura 30. Patrón DRX del biocarbón ZO087.

En la figura 30 se observa el patrón de difracción de rayos x para el biocarbón **ZO087**, estudio que se realiza para estudiar la cristalinidad del material. El patrón de DRX muestra que el biocarbón es de naturaleza amorfa, con picos anchos indicando un tamaño de partícula pequeño. Se detectaron dos picos en valores de $2\theta = 15.3$ y 22.8 , los cuales son asignados a la celulosa presente en el biocarbón.

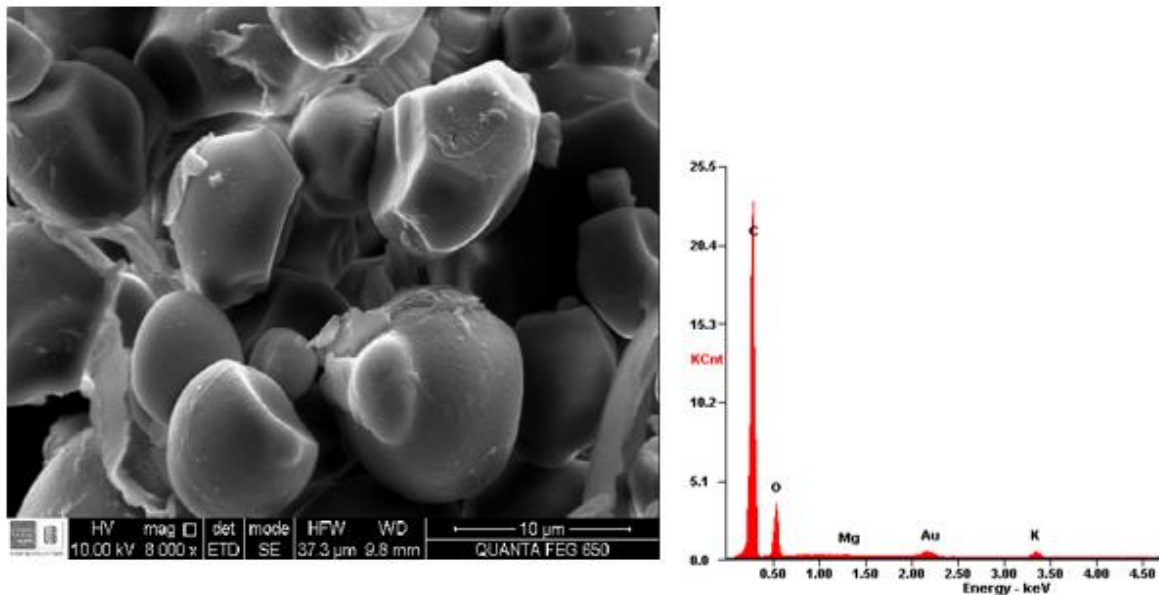


Figura 31. Resultados SEM-EDS para el biocarbono ZO087.

La morfología del biocarbono **ZO087** se ilustra en la figura 31, donde la imagen SEM revela partículas que están conectadas entre sí, con tamaños relativamente uniformes menores a 10 μm , superficies externas lisas y una forma aproximada a una esfera. Ésta forma obtenida para el biocarbón ha ganado un interés creciente porque tal material tiene una amplia aplicación en catálisis, almacenamiento de gases y muestra un mayor rendimiento debido a sus propiedades eléctricas, ópticas y térmicas que permiten una alta relación superficie-volumen, aislamiento térmico y una alta estabilidad fisicoquímica (Yang et al., 2016). El análisis elemental, EDS, indica como elementos primarios el C y O, con un porcentaje en peso de 67,67 y 20,36 respectivamente, por lo que se obtiene un sólido rico en carbono propio de un proceso de pirólisis de biomásas lignocelulósicas.

Los resultados para el comportamiento térmico de la biomasa **BIO01** a través del análisis TGA-DSC se ilustran en la figura 32.

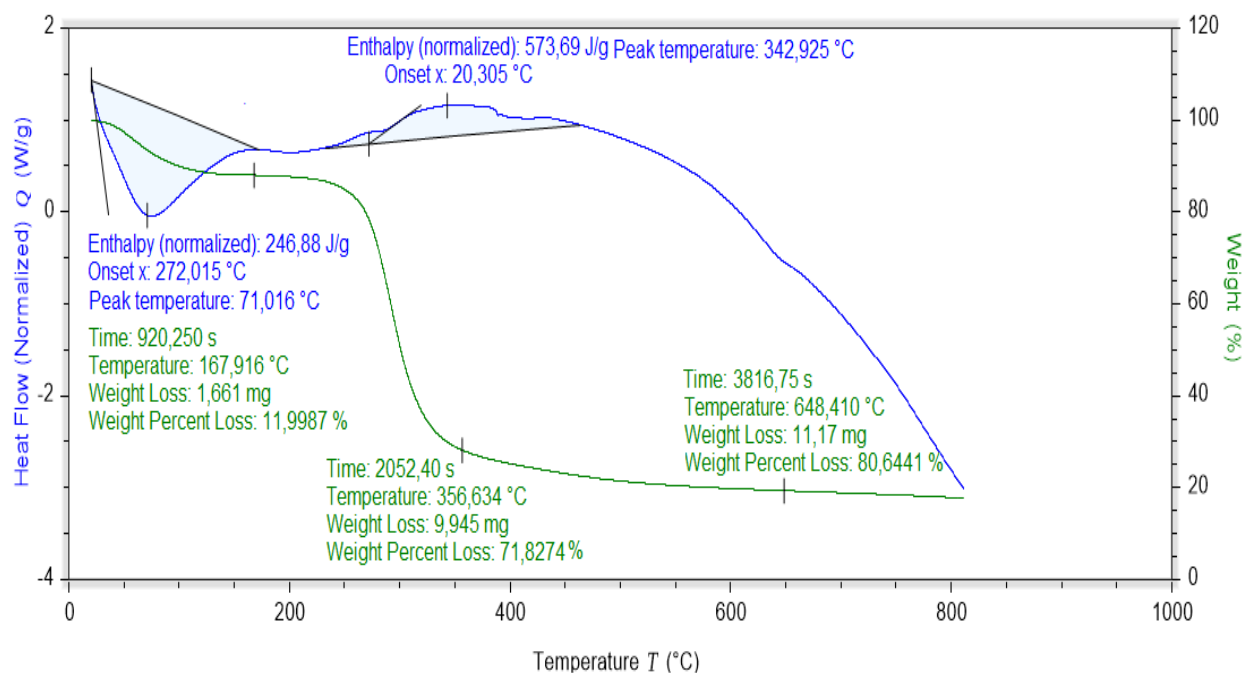


Figura 32. Análisis TGA-DSC para la biomasa BIO01.

La primera pérdida de masa ocurre entre 26,43°C hasta 167,91°C atribuida a una deshidratación y pérdida de algunos volátiles evidenciada por la presencia de una endoterma en la curva DSC con un pico medio de temperatura de 71,01°C y una pérdida de masa de 11,99% etapa en la cual las partículas de la biomasa permanecen intactas en estructura y composición. Posteriormente, la muestra manifiesta un periodo de estabilidad hasta 224,34°C por lo que la reactividad del material ocurre después de este proceso. Con la temperatura aumentando desde 224,34°C hasta 356,85°C, la materia volátil y el contenido orgánico se activaron, por la energía térmica, lo que condujo a la desvolatilización de los productos de la combustión incompleta (CO₂, CO, H₂O), despolimerización, una transición y reordenamiento estructural de la muestra, y por lo tanto en esta región se evidencia una pérdida de masa de aproximadamente de 71,82% y un pico exotérmico a una temperatura media de 342,92°C en la curva DSC. Al elevar aún más la temperatura, la pérdida de masa no cae de manera significativa, llegando a 80,64% a una temperatura de 648,41°C. Debido a que el método de síntesis del biocarbono **ZO087** se realiza bajo condiciones de vacío y a una temperatura máxima de 230°C, el proceso de pirólisis se lleva a cabo a temperaturas más bajas que las reportadas, donde se alcanzan hasta los 600°C, produciéndose así un gasto energético mayor. Experimentalmente y bajo el montaje de la figura 14 se obtiene una pérdida total de masa del 28,18% que comparado con el TGA da una aproximación a una temperatura final alcanzada de 356,63°C.

En la figura 33, se observan los resultados del análisis por TGA-DSC para el biocarbono **ZO087**, sintetizado bajo condiciones de vacío, con una rampa de calentamiento de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ y una temperatura final máxima de 230°C .

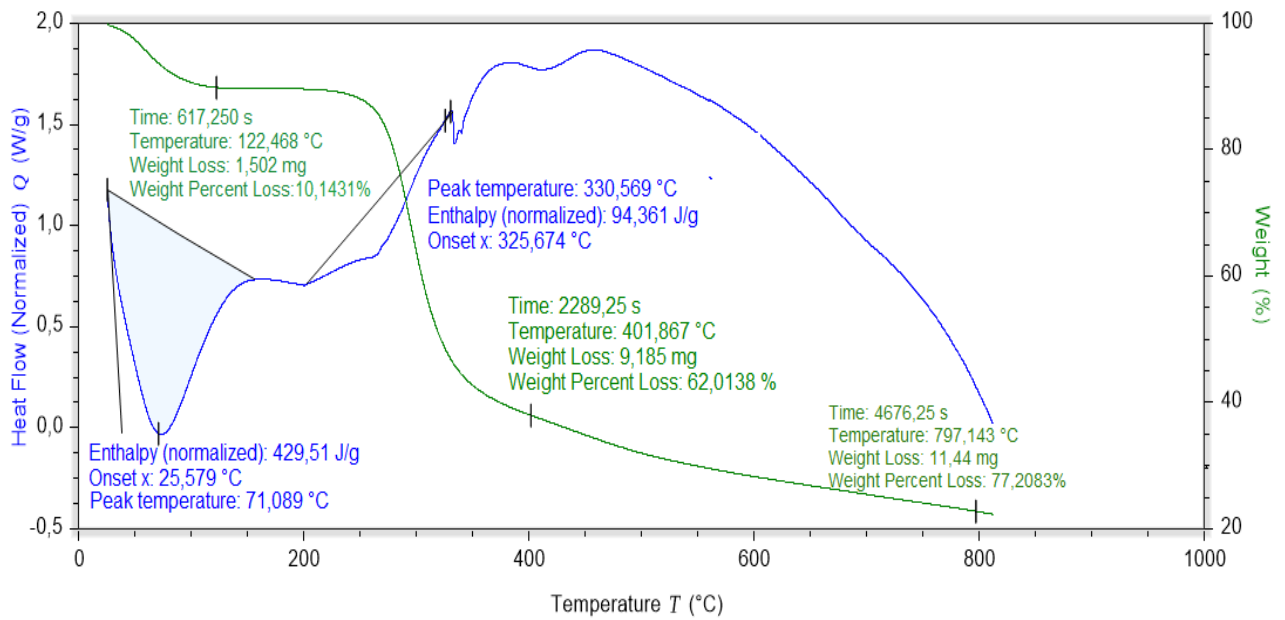


Figura 33. Análisis TGA-DSC para el biocarbono ZO087.

En la figura 33 se puede observar una primera pérdida de masa del 10,14% a una temperatura desde $26,03^{\circ}\text{C}$ hasta $122,46^{\circ}\text{C}$ con una endoterma a un pico de temperatura de $71,08^{\circ}\text{C}$, debido a que éste material proviene de un proceso de descomposición se puede considerar la capacidad de fisisorber moléculas del medio ambiente finalizada la pirólisis, debido al intervalo de temperatura en el que se presenta éste fenómeno, se relaciona a la capacidad de recuperar agua del ambiente, por lo tanto con los resultados obtenidos se puede predecir la obtención de un material con un alto contenido de mesoporos. Al aumentar la temperatura, se genera un periodo de estabilidad desde $122,46^{\circ}\text{C}$ hasta $234,06^{\circ}\text{C}$, indicando ser un material más estable que la biomasa. Después de los $234,06^{\circ}\text{C}$ hasta los $401,86^{\circ}\text{C}$ se presenta la reactividad del material llevándolo a una pérdida de masa de aproximadamente 62,01% con una endoterma que se da a los $330,56^{\circ}\text{C}$ en la curva DSC.

Cuando el análisis llega a una temperatura aproximada de 800°C el porcentaje de pérdida de masa llega a 77,20%.

5.3 Etapa 3. Obtención y caracterización del composite de zeolita SAPO/Biocarbón

Los composites fueron sintetizados bajo las condiciones de la etapa tres de la parte experimental, donde **ZB07** corresponde a una proporción 70% zeolita 30% biomasa, **ZB08** a una proporción 60% zeolita y 40% biomasa y por ultimo el composite **ZB09** corresponde a una proporción 50% zeolita y 50% biomasa. Para esta etapa cada uno de los composites fueron sintetizados con la zeolita con las mejores características codificada como **ZO073**.

Con el fin de determinar la morfología del composite y la interacción entre la zeolita y el biocarbono, en la figura 34, se observa la imagen SEM para el composite **ZB07**.

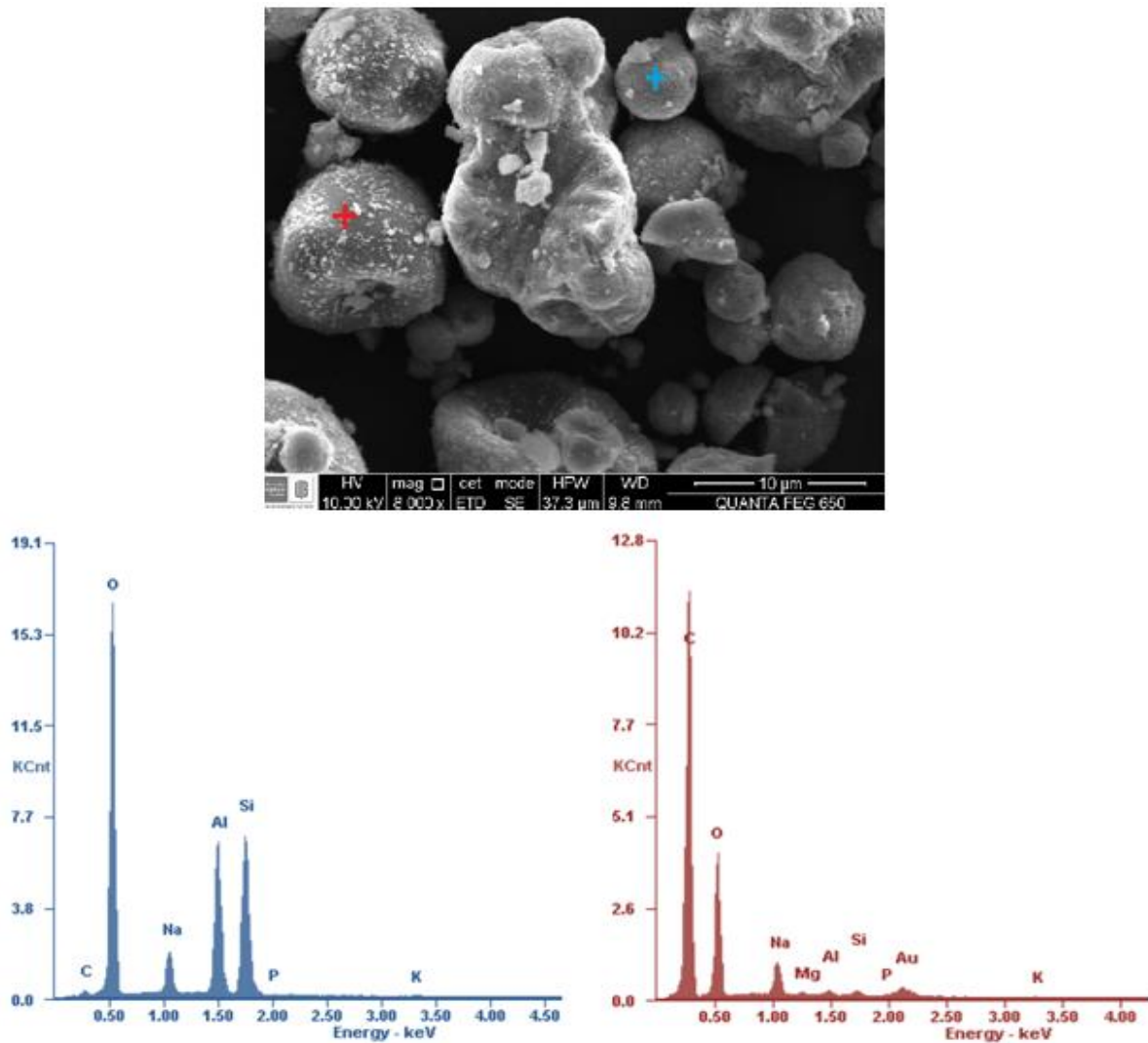


Figura 34. Resultados SEM-EDS para el composite ZB07.

De acuerdo a la imagen SEM obtenida y el análisis elemental EDS, se observa una morfología esférica bien definida atribuido a la zeolita SAPO-20 (azul) con estructura tipo sodalita confirmado por un alto porcentaje de silicio y aluminio a través del análisis elemental, mientras que otro tipo de grano con una morfología menos definida atribuida al biocarbono formado presenta un alto porcentaje de carbono y oxígeno (rojo). De igual forma se puede evidenciar el recubrimiento por pequeñas partículas del biocarbono por lo que en el análisis elemental se presenta un 1,81% de

peso de carbono mientras que el grano tipo biocarbono, está recubierto por pequeñas partículas de la zeolita presentándose una interacción superficial complementada por el análisis elemental con presencia de silicio (0,96%), aluminio (0,83%) y fósforo (0,49%).

Para la formación del composite **ZB07**, se realizó una mezcla con cantidades calculadas de la zeolita **ZO073** con la biomasa deshidratada para posteriormente, bajo las condiciones de pirólisis presentadas en la etapa 3 de la parte experimental, sea sintetizado el composite. En la figura 35 y 36 se observan los espectros infrarrojos de la mezcla previa y del composite **ZB07**, con el fin de identificar los grupos funcionales presentes en ambos casos y observar los cambios que se dan al finalizar el proceso de pirolisis.

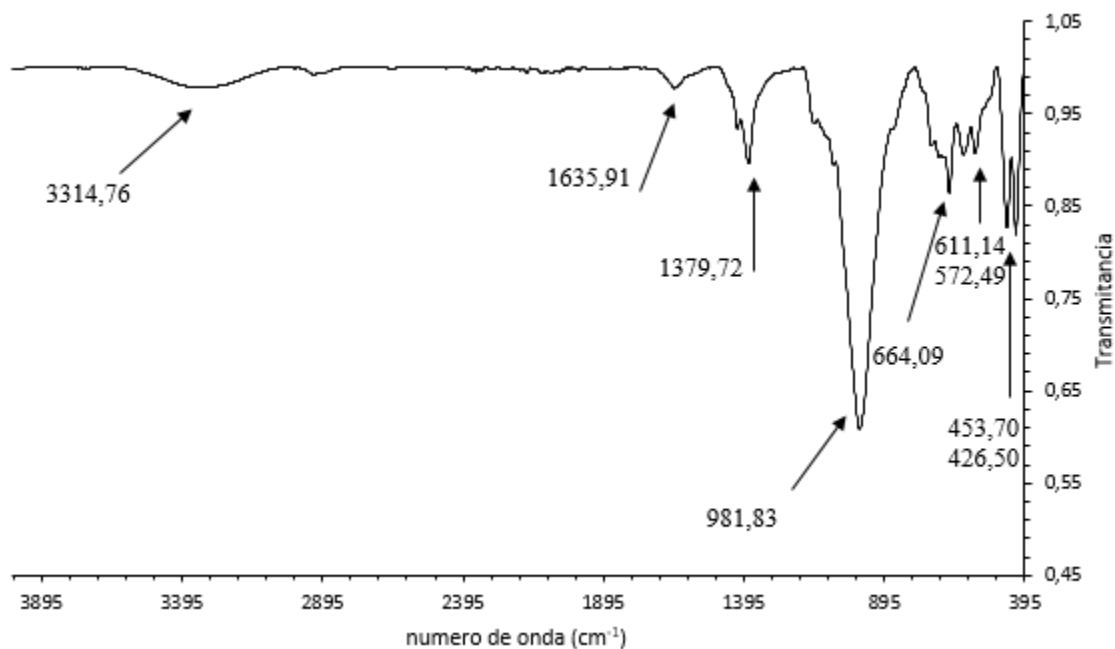


Figura 35 Espectro IR mezcla ZB07.

Para el espectro IR de la mezcla previa a la síntesis del composite **ZB07**, se esperan que las bandas correspondientes a los grupos funcionales presentes en los dos materiales mezclados se mantengan y en algunos casos existan señales a igual número de onda. En la figura 34, se observa una banda ancha de baja intensidad a $3314,76\text{ cm}^{-1}$ atribuida al estiramiento del enlace OH por

parte de compuestos fenólicos y metanol de la biomasa. A $1635,76\text{ cm}^{-1}$ se observa una pequeña banda que corresponde a vibraciones del doble enlace C=O conjugado de la lignina, una banda a $1379,72\text{ cm}^{-1}$ atribuida al estiramiento asimétrico del tetraedro propio de la zeolita. A $981,83\text{ cm}^{-1}$ una banda de gran intensidad se observa, en la biomasa corresponde al estiramiento asimétrico del enlace C-O-C de los componentes lignocelulósicos, mientras que en la zeolita también se presenta en esta región una banda ancha e intensa atribuida al estiramiento asimétrico del tetraedro. Dos señales, una a $664,09\text{ cm}^{-1}$ y a $611,14\text{ cm}^{-1}$ que se presenta en el espectro infrarrojo de la mezcla, puede relacionarse con estiramientos simétricos de los tetraedros, mientras que la señal a $572,49\text{ cm}^{-1}$ se atribuye a estiramientos C-H de la biomasa. A $458,01\text{ cm}^{-1}$ y $425,08\text{ cm}^{-1}$ se observan dos bandas correspondientes a las flexiones propias de los puentes O-T-O de la zeolita.

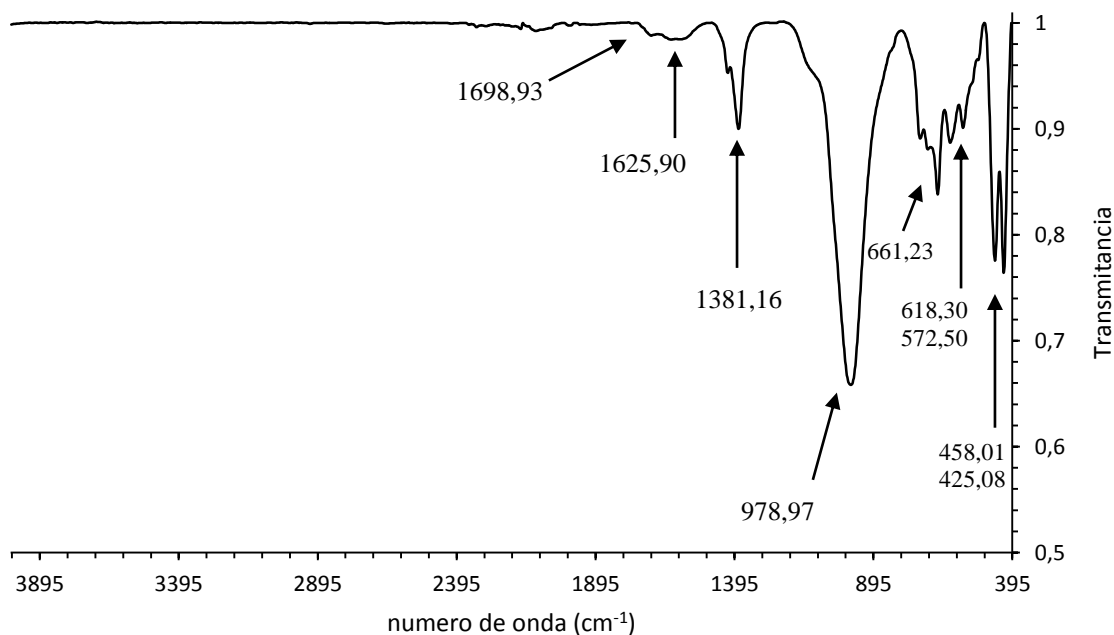


Figura 36. Espectro IR composite ZB07.

Para el espectro infrarrojo del composite **ZB07** el cambio más importante es la ausencia de la banda ancha en $3314,76\text{ cm}^{-1}$ que se observa en la figura 36, correspondiente a la vibración del enlace O-H, lo que puede indicar la interacción entre el biocarbono formado después de la pirólisis

y la zeolita **ZO073**, mediante enlaces de tipo Si-O-C que se presenta a números de onda de 1080 cm^{-1} a 1100 cm^{-1} que puede encontrarse solapada por la banda intensa a $978,97\text{ cm}^{-1}$ correspondiente al estiramiento asimétrico del enlace C-O-C de los componentes lignocelulósicos y al estiramiento asimétrico del tetraedro. En la región comprendida entre 1700 cm^{-1} a 1600 cm^{-1} se observan dos bandas de baja intensidad correspondientes a vibraciones del doble enlace C=O y a $1381,16\text{ cm}^{-1}$ se observa el estiramiento asimétrico del tetraedro en la zeolita. Atribuidos a estiramientos simétricos del tetraedro se observan dos señales a $661,23\text{ cm}^{-1}$ y a $618,30\text{ cm}^{-1}$, mientras que a $572,50\text{ cm}^{-1}$ corresponde a estiramientos C-H de la biomasa. Y por último a $458,01\text{ cm}^{-1}$ y a $425,08\text{ cm}^{-1}$ corresponden a flexiones propias de los puentes O-T-O del tetraedro.

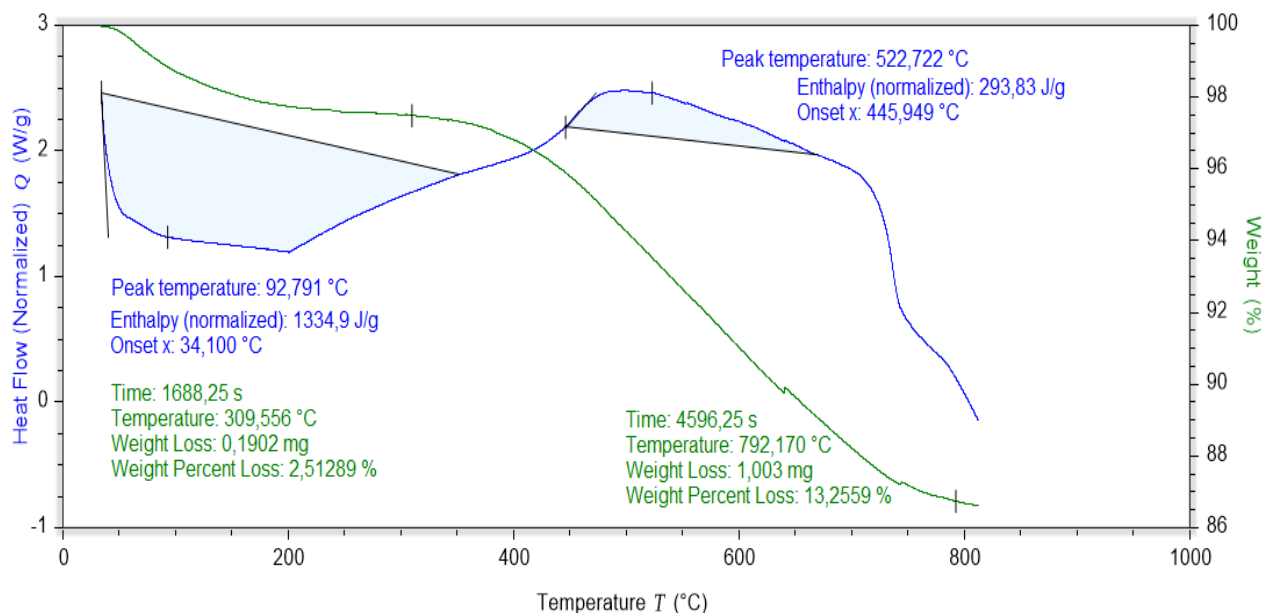


Figura 37. Análisis TGA-DSC para el composite ZB07.

En la figura 37 se observa el comportamiento del composite **ZB07** respecto al aumento de la temperatura mediante un análisis termogravimétrico TGA-DSC. En la figura se puede observar una primera pérdida de masa a una temperatura que va desde los $38,71^{\circ}\text{C}$ hasta los $308,80^{\circ}\text{C}$ con un porcentaje de pérdida de $2,51\%$ atribuida a una deshidratación evidenciada por una endoterma

en la curva DSC con un pico medio de temperatura de 92,79°C. Debido a que las zeolitas muestran generalmente una pérdida de agua de aproximadamente el 20% y en éste caso el porcentaje de pérdida alcanza sólo un 2,5%, es decir la zeolita no se recupera, por lo tanto se demuestra que existe una interacción entre la zeolita y el biocarbono formado confirmando con los análisis ya realizados anteriormente para el composite **ZB07**. Al aumentar la temperatura, se presenta un periodo de estabilidad que va desde 308,80°C hasta 350,01°C. Posteriormente, la muestra presenta una pérdida de masa continua desde 356,19°C hasta los 794,40°C con un porcentaje de pérdida de 13,25% indicando que el composite **ZB07** es un material más estable que sus precursores.

Con el fin de determinar la morfología del composite y la interacción entre la zeolita y el biocarbono, en la figura 38, se observa la imagen SEM para el composite **ZB08**.

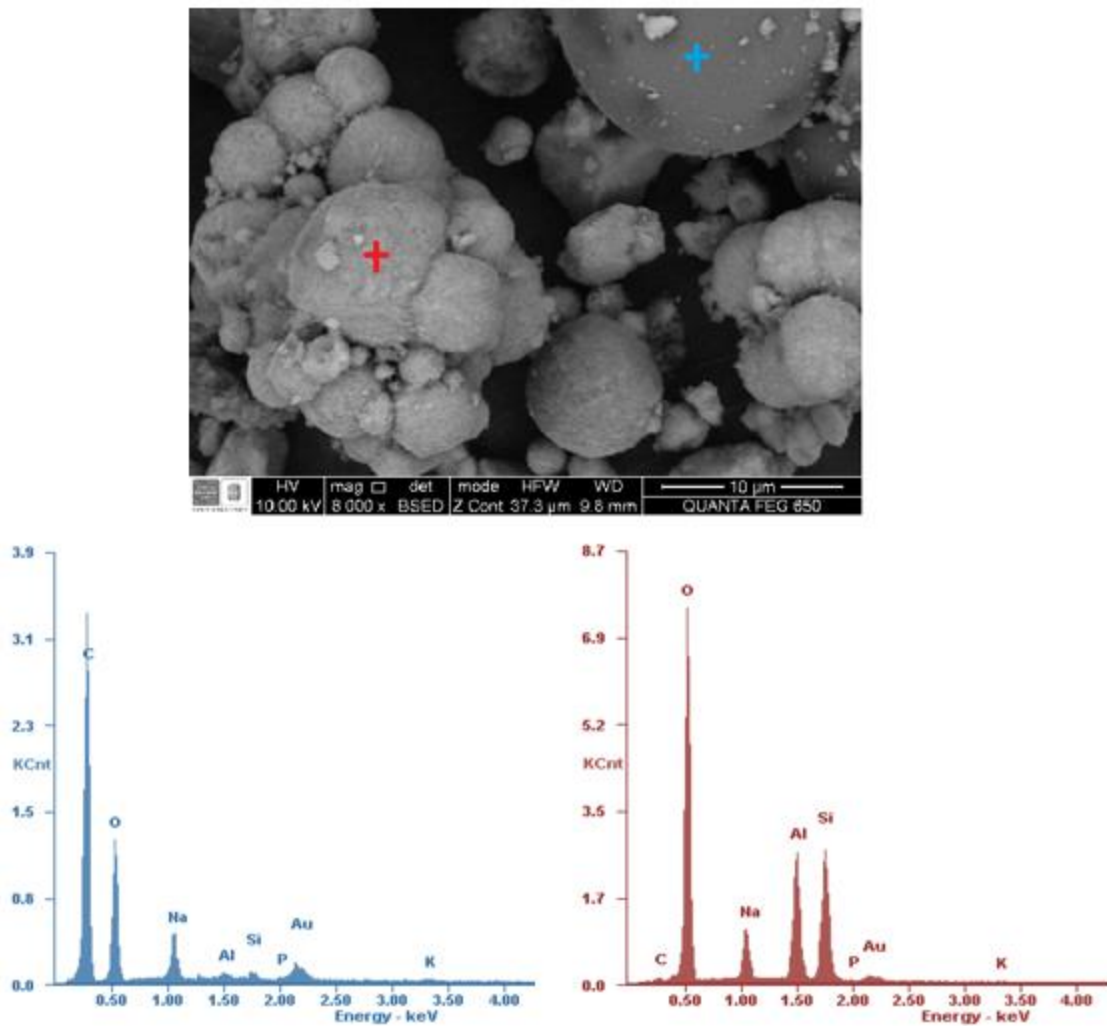


Figura 38. Resultados SEM-EDS para el composite ZB08.

De acuerdo a la imagen SEM obtenida y el análisis elemental EDS, se observa una morfología esférica, menos definida que para el composite **ZB07**, atribuido a la zeolita SAPO-20 (rojo) con estructura tipo sodalita confirmado por un alto porcentaje de silicio (24,95%) y aluminio (18,73%) a través del análisis elemental EDS, mientras que otro tipo de grano con una morfología menos definida atribuida al biocarbón (azul) formado presenta un alto porcentaje de carbono (51,61%) y oxígeno (26,82%). De igual forma se puede evidenciar el recubrimiento por pequeñas partículas del biocarbón en la zeolita, por lo que en el análisis elemental se presenta un 1,37% de peso de

carbono mientras que el grano tipo biocarbono, está recubierto por pequeñas partículas de la zeolita presentándose una interacción superficial complementada por el análisis elemental con presencia de silicio (1,31%), aluminio (1,01%) y fósforo (0,80%).

Para la formación del composite **ZB08**, se realizó una mezcla con cantidades calculadas de la zeolita **ZO073** con la biomasa deshidratada para posteriormente, bajo las condiciones de pirólisis de la etapa 3 en la parte experimental del trabajo, sea sintetizado el composite. En la figura 39 y 40 se observan los espectros infrarrojos de la mezcla previa al proceso de descomposición térmica y del composite **ZB08**, con el fin de identificar los grupos funcionales presentes en ambos casos y observar los cambios que se dan al finalizar la pirólisis.

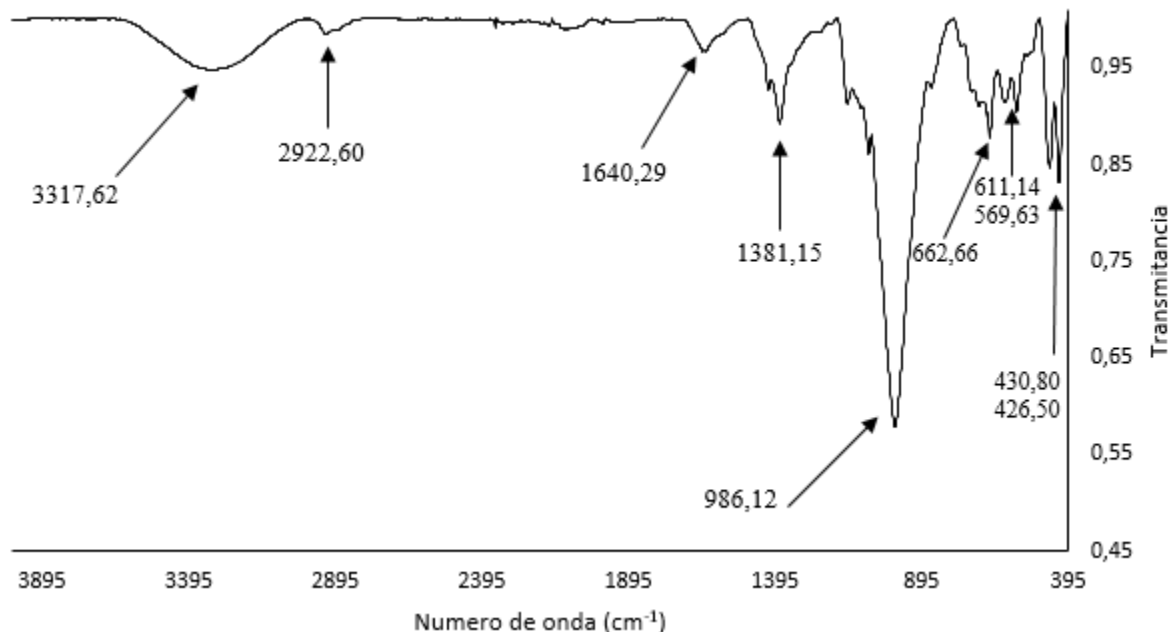


Figura 39. Espectro IR mezcla ZB08.

En el espectro infrarrojo de la mezcla previa a la síntesis del composite **ZB08**, se esperan que las bandas correspondientes a los grupos funcionales presentes en los dos materiales mezclados se mantengan y en algunos casos existan señales a igual número de onda, a diferencia del espectro

tomado para la mezcla **ZB07**, se observa que las bandas características de la biomasa aumentan en intensidad, debido a que ésta se encuentra en una proporción más alta por lo que su aporte será mayor. En la figura 39, se observa una banda ancha de intensidad media a $3317,62\text{ cm}^{-1}$ atribuida al estiramiento del enlace OH por parte de compuestos fenólicos y metanol de la biomasa, mientras que el estiramiento C-H_n alquilo, alifático y aromático tiene presencia en la región de $2920\text{-}2889\text{ cm}^{-1}$. A $1640,29\text{ cm}^{-1}$ se observa una pequeña banda que corresponde a vibraciones del doble enlace C=O conjugado de la lignina, una señal a $1381,15\text{ cm}^{-1}$ se atribuye al estiramiento asimétrico del tetraedro propio de la zeolita. A $986,12\text{ cm}^{-1}$ una banda de gran intensidad se observa, en la biomasa correspondiente al estiramiento asimétrico del enlace C-O-C de los componentes lignocelulósicos, mientras que en la zeolita se presenta en esta región una banda intensa atribuida al estiramiento asimétrico del tetraedro. Dos señales, una a $662,66\text{ cm}^{-1}$ y a $611,14\text{ cm}^{-1}$ se relaciona con estiramientos simétricos de los tetraedros, mientras que la señal a $569,63\text{ cm}^{-1}$ se relaciona con estiramientos simétricos de los tetraedros, mientras que la señal a $569,63\text{ cm}^{-1}$ se atribuye a estiramientos C-H de la biomasa. A $430,80\text{ cm}^{-1}$ y $426,50\text{ cm}^{-1}$ se observan dos bandas correspondientes a las flexiones propias de los puentes O-T-O de la zeolita.

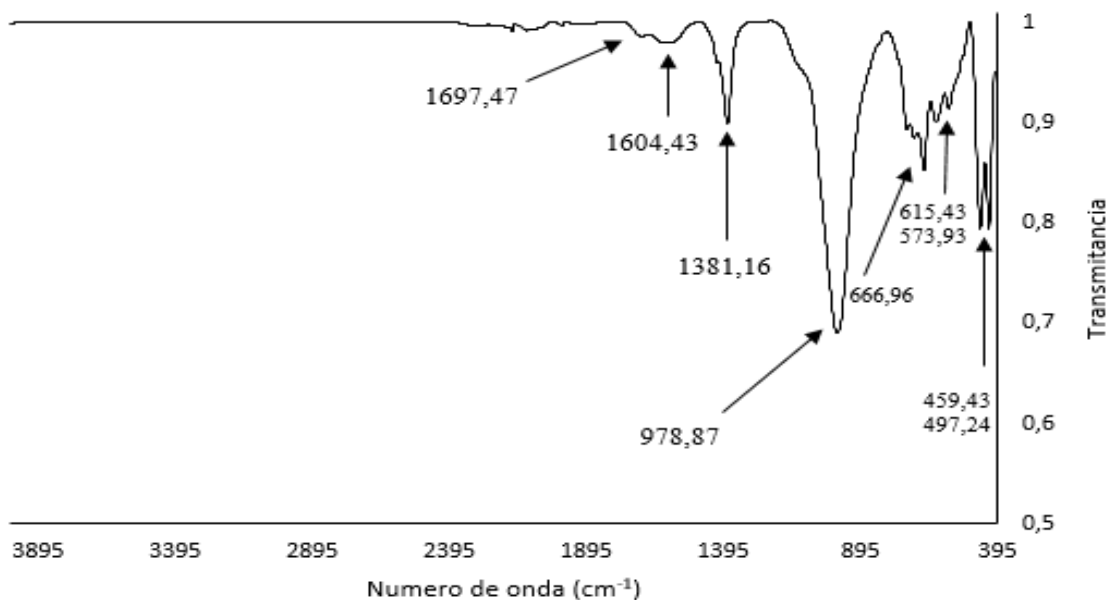


Figura 40. Espectro IR composite ZB08.

Para el espectro infrarrojo del composite **ZB08** se presenta el mismo cambio del caso del composite ZB07 donde el cambio más significativo es la ausencia de la banda ancha en $3314,76\text{ cm}^{-1}$ que se observa en la figura 40, correspondiente a la vibración del enlace O-H, lo que puede indicar la interacción entre el biocarbono formado después de la pirólisis y la zeolita Z0073, mediante enlaces de tipo Si-O-C que se presenta a números de onda de 1080 cm^{-1} a 1100 cm^{-1} que puede encontrarse solapada por la banda intensa a $978,87\text{ cm}^{-1}$ correspondiente al estiramiento asimétrico del enlace C-O-C de los componentes lignocelulósicos y al estiramiento asimétrico del tetraedro. En la región comprendida entre 1700 cm^{-1} a 1600 cm^{-1} se observan dos bandas de baja intensidad correspondientes a vibraciones del doble enlace C=O y a $1381,16\text{ cm}^{-1}$ se observa el estiramiento asimétrico del tetraedro en la zeolita. Atribuidos a los estiramientos simétricos del tetraedro se observan dos señales a $666,96\text{ cm}^{-1}$ y a $615,43\text{ cm}^{-1}$, mientras que a $573,93\text{ cm}^{-1}$ corresponde a estiramientos C-H de la biomasa. Y por último dos señales a $497,24\text{ cm}^{-1}$ y a $459,43\text{ cm}^{-1}$ que corresponden a flexiones propias de los puentes O-T-O del tetraedro.

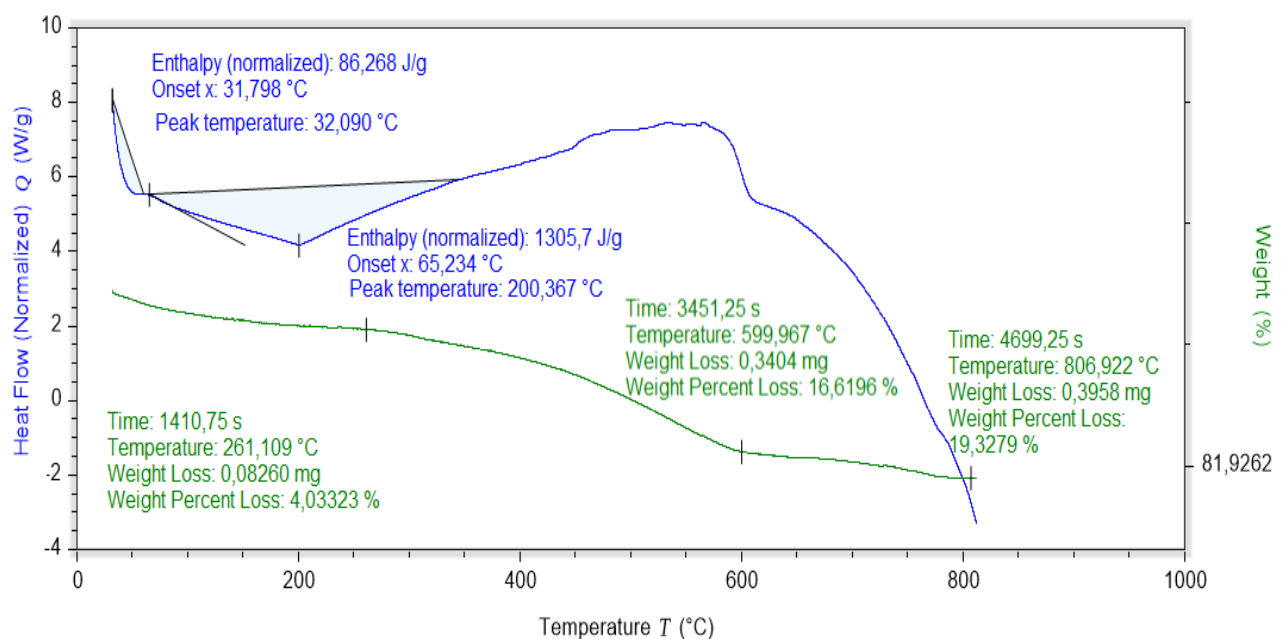


Figura 41. Análisis TGA-DSC para el composite ZB08.

En la figura 41 se observa el análisis termogravimétrico TGA-DSC para el composite ZB08. En la figura se puede observar una primera pérdida de masa a una temperatura que va desde los 31,78°C hasta los 259,69°C con un porcentaje de pérdida de 4,03% atribuida a una deshidratación evidenciada por una endoterma en la curva DSC con un pico medio de temperatura de 32,090°C. En este caso la pérdida de agua es de 4,03% un porcentaje más alto que en el caso del composite ZB07, lo que puede indicar una menor interacción entre la zeolita y la biomasa, por lo que se da un comportamiento más cercano a una mezcla. Posteriormente, al aumentar la temperatura se observa un pequeño periodo de estabilidad de al menos 15°C hasta 276,91°C, donde más adelante hasta una temperatura de 599,96°C presenta un porcentaje de pérdida de masa de 16,61% para finalizar con una pérdida total de masa de 19,33% al llegar a los 806,9°C. De esta forma se puede evidenciar la formación de un material menos estable que el obtenido para el composite **ZB07**.

La morfología del composite **ZB09** y la interacción entre la zeolita y el biocarbono es analizada mediante microscopía electrónica de barrido, SEM, que se observa en la figura 42.

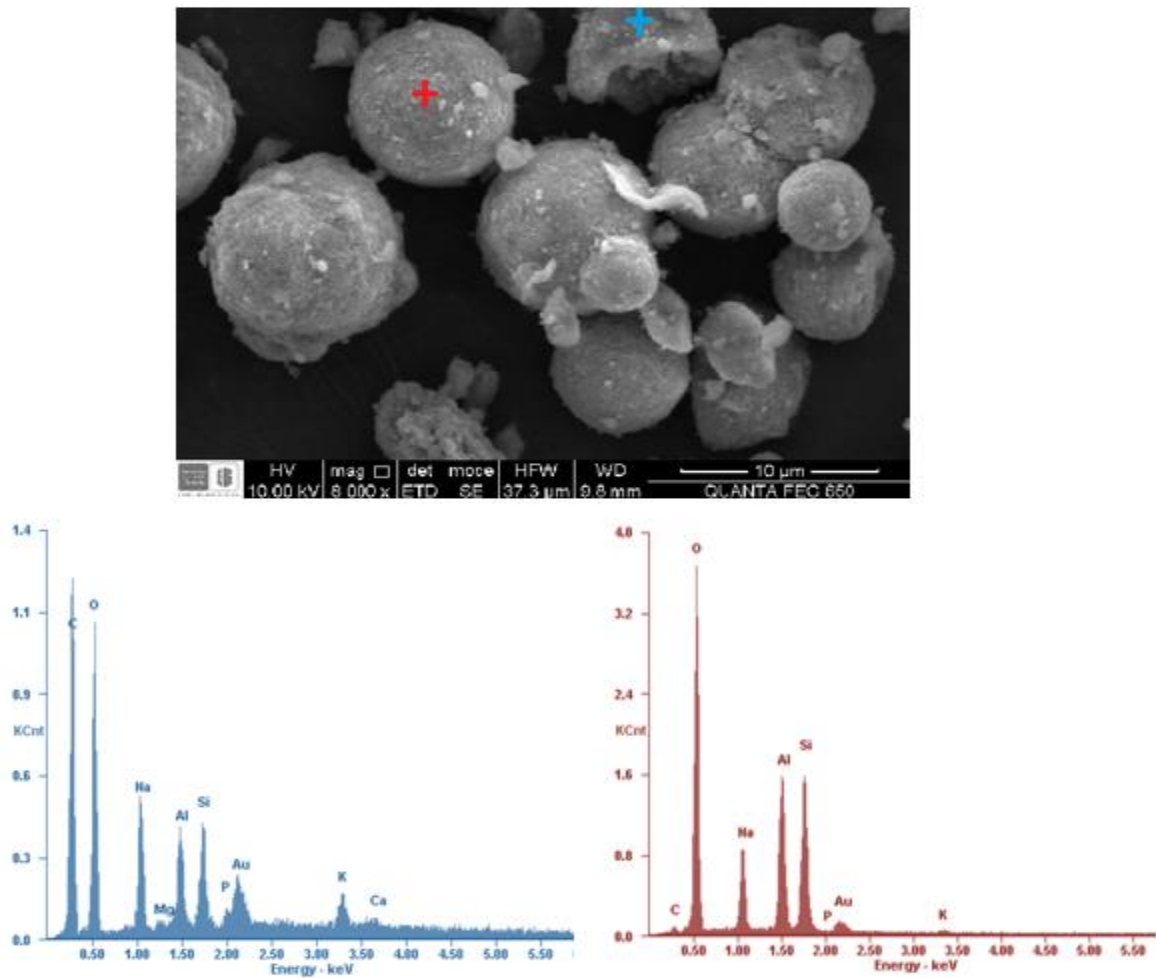


Figura 42. Resultados SEM-EDS para el composite ZB09.

De acuerdo a la imagen SEM obtenida y el análisis elemental EDS, se observa una morfología esférica definida, atribuida a la zeolita SAPO-20 (rojo) con estructura tipo sodalita confirmado por un alto porcentaje de silicio (24,54%) y aluminio (19,61%) a través del análisis elemental EDS, mientras que otro tipo de grano que se observa con mayor amorficidad es atribuida al biocarbono (azul) formado presenta un alto porcentaje de carbono (29,66%) y oxígeno (22,66%). De igual forma se puede evidenciar el recubrimiento por pequeñas partículas del biocarbono en la zeolita, por lo que en el análisis elemental se presenta un 1,67% de peso de carbono mientras que el grano

tipo biocarbono, está recubierto por pequeñas partículas de la zeolita presentándose una interacción superficial complementada por el análisis elemental con presencia de silicio (7,18%), aluminio (6,10%) y fósforo (1,80%).

Para la formación del composite **ZB09**, se realizó una mezcla con cantidades calculadas de la zeolita **ZO073** con la biomasa deshidratada para posteriormente, bajo las condiciones de pirólisis de la etapa 3 en la parte experimental, sea sintetizado el composite. En la figura 43 y 44 se observan los espectros infrarrojos de la mezcla previa al proceso de descomposición térmica y del composite **ZB08** respectivamente, con el fin de identificar los grupos funcionales presentes en ambos casos y observar los cambios que se dan al finalizar la pirólisis.

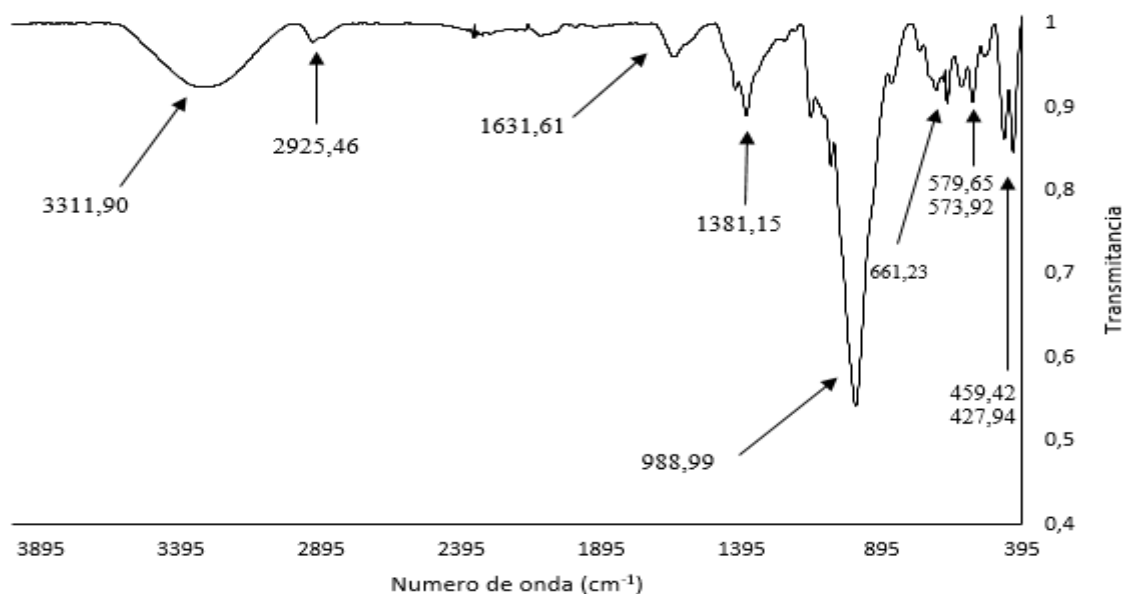


Figura 43. Espectro IR mezcla ZB09.

En el espectro infrarrojo de la mezcla previa a la síntesis del composite ZB09, las señales correspondientes a los grupos funcionales presentes en los dos materiales mezclados se mantienen y en algunos casos aparecen bandas a igual número de onda, en este caso se observa que las bandas características de la biomasa aumentan en intensidad, debido a que ésta se encuentra en una proporción más

alta por lo que su aporte será mucho mayor que en los otros dos composites. En la figura 43, se observa una banda ancha de intensidad media a $3311,90\text{ cm}^{-1}$ atribuida al estiramiento del enlace OH por parte de compuestos fenólicos y metanol de la biomasa, mientras que el estiramiento C-H_n alquilo, alifático y aromático tiene presencia en la región de $2920\text{-}2889\text{ cm}^{-1}$. A $1631,61\text{ cm}^{-1}$ se observa una señal de baja intensidad que corresponde a vibraciones del doble enlace C=O conjugado de la lignina, una señal a $1381,15\text{ cm}^{-1}$ se atribuye al estiramiento asimétrico del tetraedro propio de la zeolita. A $988,99\text{ cm}^{-1}$ una banda de gran intensidad se observa, en la biomasa correspondiente al estiramiento asimétrico del enlace C-O-C de los componentes lignocelulósicos, mientras que en la zeolita se presenta en esta región una banda intensa atribuida al estiramiento asimétrico del tetraedro. Una banda a $661,23\text{ cm}^{-1}$ y una a $579,65\text{ cm}^{-1}$ se relacionan a los estiramientos simétricos de los tetraedros, mientras que la señal a $573,92\text{ cm}^{-1}$ se atribuye a estiramientos C-H propios de la biomasa. Con una intensidad baja se presentan a $459,42\text{ cm}^{-1}$ y $427,94\text{ cm}^{-1}$ se observan dos bandas correspondientes a las flexiones propias de los enlaces O-T-O de la zeolita.

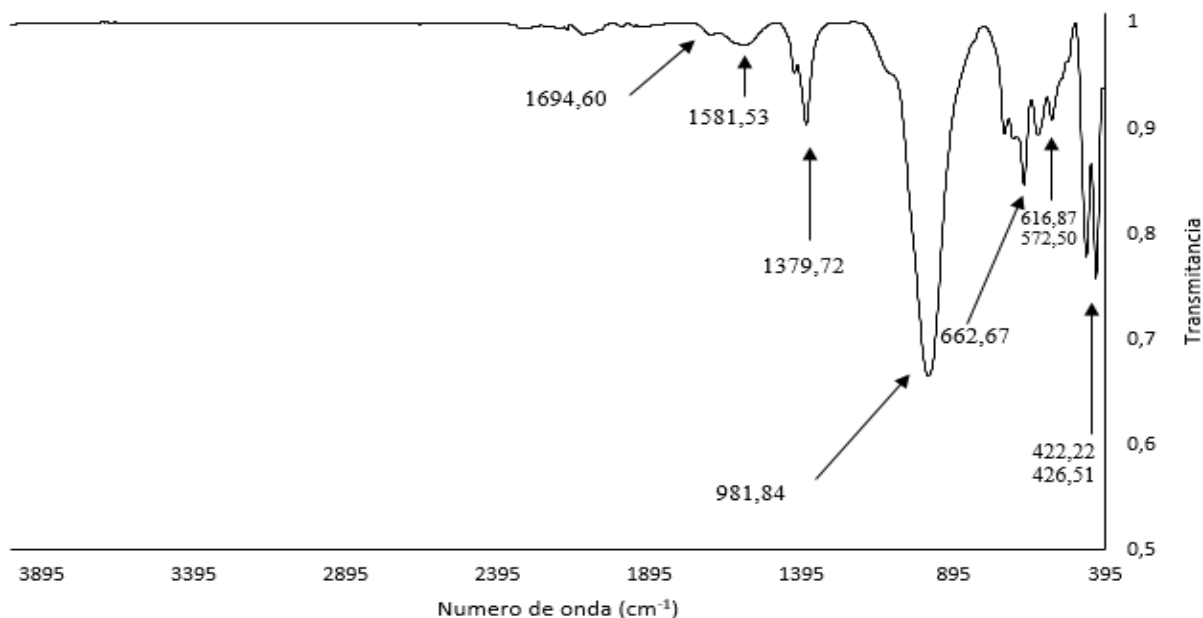


Figura 44. Espectro IR composite ZB09.

Para el espectro infrarrojo del composite **ZBO09** que se observa en la figura 44, se presenta el mismo cambio del caso del composite **ZBO07** y **ZBO08** donde se da la ausencia de la banda ancha en $3311,90\text{ cm}^{-1}$ que se observa en la figura 42, correspondiente a la vibración del enlace O-H, lo que puede indicar la interacción entre el biocarbono formado después de la pirólisis y la zeolita Z0073, mediante enlaces de tipo Si-O-C que se presenta a números de onda de 1080 cm^{-1} a 1100 cm^{-1} que puede encontrarse solapada por la banda de intensidad alta a $981,84\text{ cm}^{-1}$ que corresponde al estiramiento asimétrico del enlace C-O-C de los componentes lignocelulósicos y al estiramiento asimétrico del tetraedro. En la región comprendida entre 1700 cm^{-1} a 1550 cm^{-1} se observan dos bandas de baja intensidad correspondientes a vibraciones del doble enlace C=O y a $1379,72\text{ cm}^{-1}$ se observa el estiramiento asimétrico del tetraedro en la zeolita. Los estiramientos simétricos del tetraedro se observan con dos señales a $662,67\text{ cm}^{-1}$ y a $616,87\text{ cm}^{-1}$, mientras que a $572,50\text{ cm}^{-1}$ corresponde a estiramientos C-H de la biomasa. Y por último dos señales a $426,51\text{ cm}^{-1}$ y a $422,22\text{ cm}^{-1}$ que corresponden a flexiones propias de los puentes O-T-O del tetraedro.

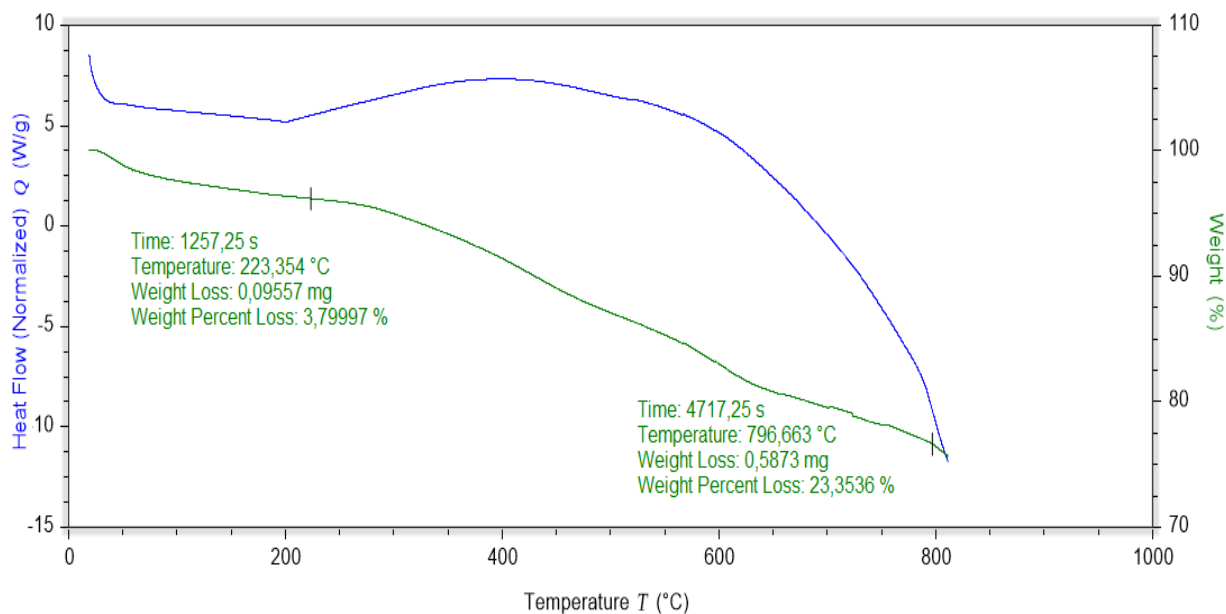


Figura 45. Análisis TGA-DSC para el composite ZB09.

En la figura 45 se observa el análisis termogravimétrico TGA-DSC para el composite ZB09. En el análisis se puede observar una primera pérdida de masa a una temperatura que va desde los 20,24°C hasta los 223,35°C con un porcentaje de pérdida de 3,79% que se atribuye a una deshidratación en el material. En este caso la pérdida de agua es de 3,79% un porcentaje más alto que en el caso del composite **ZB07**, lo que puede indicar una menor interacción entre la zeolita y la biomasa, por lo que se da un comportamiento más cercano a una mezcla que de un composite. Posteriormente, al aumentar la temperatura se observa un pequeño periodo de estabilidad de al menos 19°C hasta 243,08°C, donde más adelante hasta una temperatura de 796,66°C presenta un porcentaje de pérdida total de masa de 23,35%, la cual es mayor que los otros dos composites sintetizados lo que representa a un material sintetizado con una estabilidad baja.

A partir de los resultados obtenidos para los composites **ZB07**, **ZB08** y **ZB09**, se puede considerar la síntesis de tres materiales que presentan una estabilidad mayor que el biocarbono **ZO087**, esto debido al aporte que presenta la zeolita **ZO073** debido a que es un sólido con una buena estabilidad, aun así, se concluye que el composite **ZB07** con una proporción 70% zeolita y 30% biomasa es el sólido que demuestra una interacción mayor entre la zeolita y el biocarbono obtenido después del proceso de pirólisis, presentando una mayor estabilidad.

5.3.1. Resultados adsorción y desorción. Los análisis de superficie de cada uno de los materiales se llevaron a cabo mediante la captura de isothermas de adsorción-desorción de argón a 87K en un equipo de caracterización de superficie 3FLEX™ de MICROMERITICS en un rango de presión relativa (P/P_0) desde 0,0025 hasta 0,95.

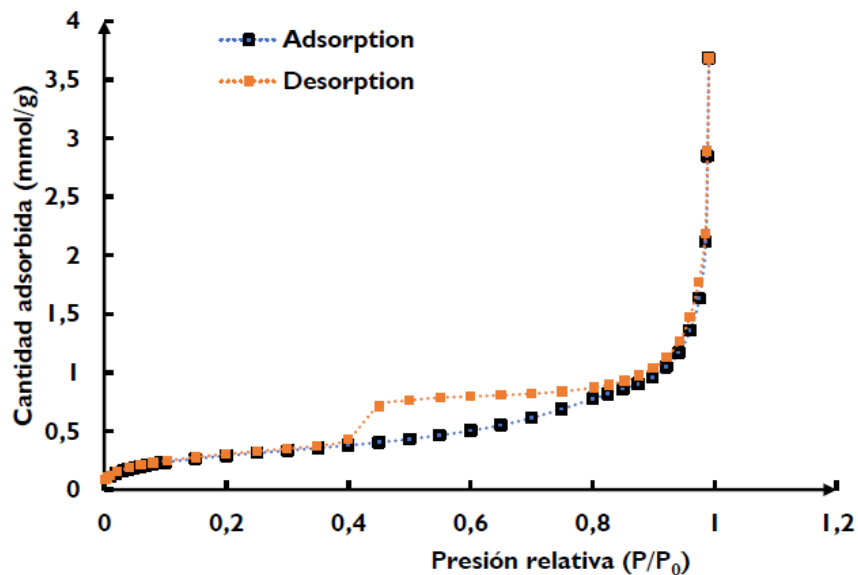


Figura 46. Isoterma de adsorción de Ar a 87K para la muestra ZO073.

Para la figura 46, se observa la isoterma de adsorción para la zeolita codificada como ZO073, donde según la clasificación de la IUPAC (Thommes et al., 2015), se caracteriza como una isoterma de tipo IV, la cual está dada por materiales adsorbentes mesoporosos, resultados que concuerdan con lo observado en los análisis térmicos, donde la zeolita contaba con moléculas adsorbidas de agua y aire. El proceso de llenado de los mesoporos está gobernado por el fenómeno de condensación capilar, por el cual un gas se condensa a una fase líquida en un poro, el cual depende del sistema de adsorción y la temperatura. De igual manera, se presenta histéresis tipo H4, donde una adsorción pronunciada a bajos valores de P/P_0 se asocia con el llenado de microporos. Este tipo de isoterma se asocia con granos de zeolita pequeños y con microporos, los cuales se depositan sobre las zeolitas de mayor grano y con mesoporos.

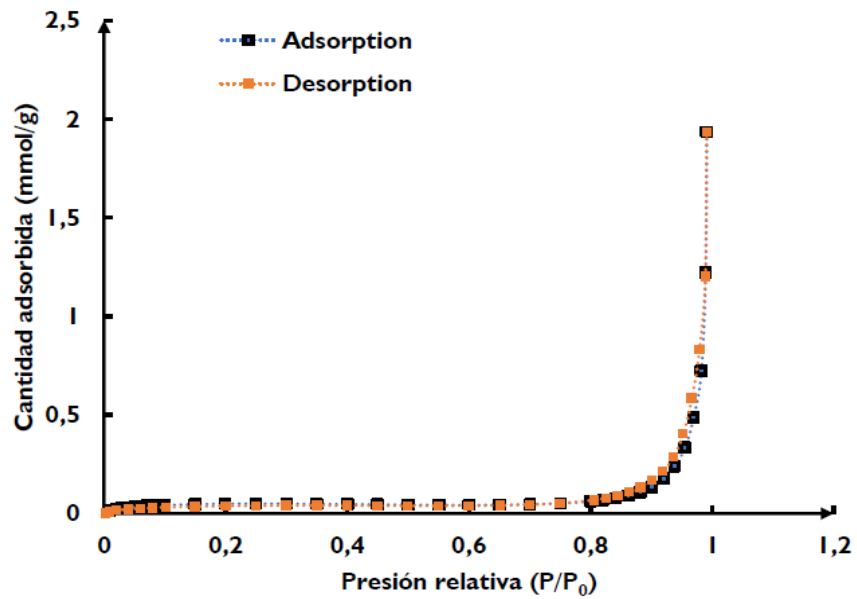


Figura 47. Isoterma de adsorción de Ar a 87K para la muestra ZB09 (50Z/50B).

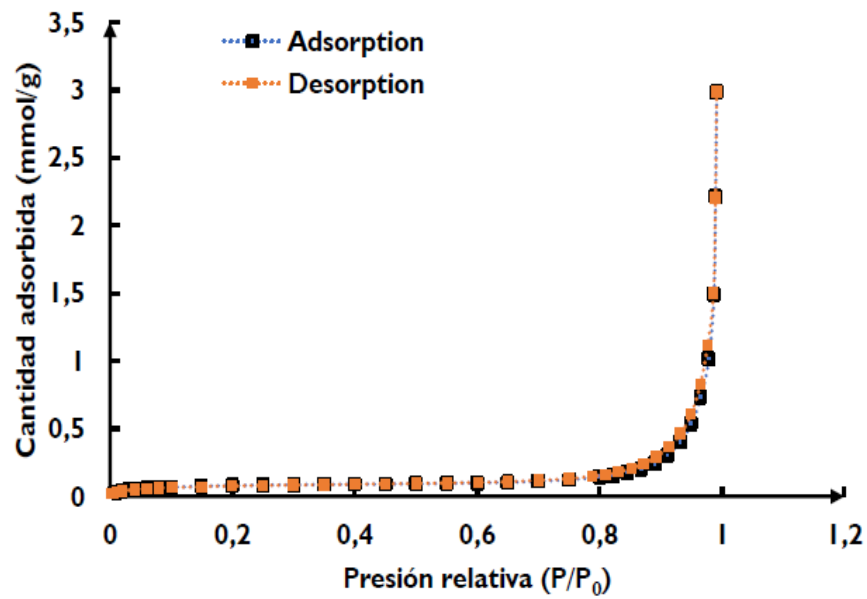


Figura 48. Isoterma de adsorción de Ar a 87K para la muestra ZB08 (60Z/40B).

En las figuras 47 y 48 se observan las isotermas de adsorción y desorción de argón a 87K para los composites ZB009 correspondiente a una relación 50Z/50B, y para el composite ZB08 con una relación 60Z/40B, donde los resultados muestran gráficas similares donde se tienen isotermas de tipo II, según la clasificación de la IUPAC (Thommes et al., 2015), donde se da la fisisorción de la mayoría de los gases en adsorbentes no porosos o adsorbentes macroporosos. Una curvatura muy gradual a presiones relativas entre 0 y 0,2 en ambas figuras indica una cantidad significativa de solapamiento de la cobertura de la monocapa y el inicio de la adsorción de múltiples capas.

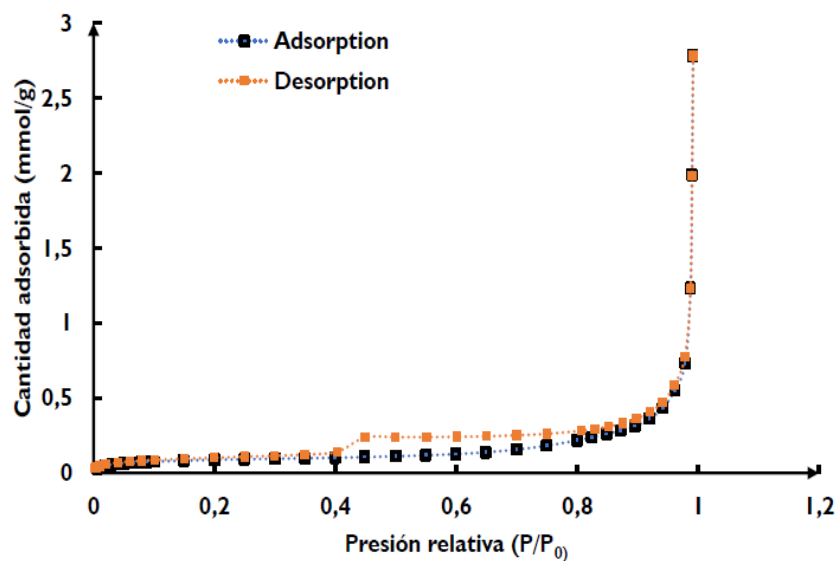


Figura 49. Isotherma de adsorción de Ar a 87K para la muestra ZB07 (70Z/30B).

Para la figura 49 se observa que la isoterma de tipo IV va igualmente acompañada por histéresis de tipo H4 (Thommes et al., 2015), donde este tipo de resultado afirma la presencia de un adsorbente mesoporoso, donde la adsorción a bajos valores de presión relativa indica el solapamiento significativo de la monocapa y el inicio de la adsorción de múltiples capas. La diferencia de los resultados obtenidos para el material ZB07 respecto a los materiales ZB08 y

ZB09, puede indicar la presencia de un composite debido a los cristales agregados de la zeolita, lo que le da un comportamiento similar a la figura 46. La histéresis que se presenta en éste caso, cuando el material es un composite, determina la presencia de microporos y mesoporos, contribución de los materiales de origen de la síntesis.

Las áreas específicas de las muestras se calcularon por el método BET (*Brunauer-Emmett-Teller*) cuyo intervalo de aplicación fue ajustado de acuerdo con el criterio de consistencia de la transformada de *Rouquerol*.

Tabla 23. Resumen resultados para las muestras analizadas.

Muestra	A_{BET} (m^2/g)	Constante $C^{(a)}$	Volumen de poro	Tamaño de poro
			promedio [cm^3/g] BJH	promedio [Å] BJH
ZB07	6,40	84	0,079	329
ZB08	5,94	63	0,085	678
ZB09	3,79	55	0,055	693
ZO073	21,6	45	0,105	149

En la tabla 23 se resumen los resultados obtenidos para los materiales analizados, donde para la zeolita se observa una alta área superficial y un tamaño de poro menor que para los otros materiales. En el caso del sólido ZB07, se evidencia que la muestra presenta un comportamiento promedio, entre la zeolita y los otros materiales, lo cual, nos permite afirmar basados en la curva de adsorción y desorción su área superficial y el tamaño promedio del poro, que este material se

comporta como un composite, fortaleciendo las propiedades texturales que se esperarían del biocarbono.

5.4 Etapa 4. Estudio de la remoción de los colorantes.

Para esta etapa, el estudio de la remoción de los colorantes se llevó a cabo con la zeolita **ZO073**, el biocarbono **ZO087** y con los tres composites obtenidos **ZB07**, **ZB08** y **ZB09** mediante la adición de 0,0025g y 0,005g de las muestras a 10 mL de solución concentrada de 10 mg/L de verde y naranja de metilo. Para poder estudiar la capacidad de retención de los colorantes en los sólidos sintetizados, se realizó una curva de calibración para cada caso.

En la figura 46, se observa la curva de calibración para el colorante naranja de metilo, la absorbancia se tomó a la longitud de onda máxima, siendo ésta 464 nm en un equipo SHIMMADZU UV-2401PC, a partir de una solución madre de 104 mg/L del colorante, tomando el volumen calculado para preparar 5 soluciones de 25 mL de concentración 2,4, 6, 8,10 y 12 mg/L.

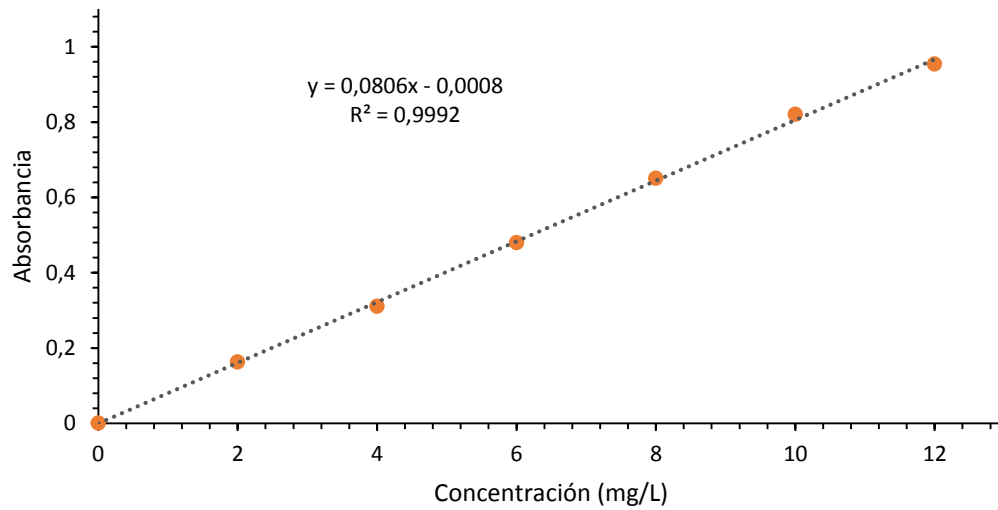


Figura 50. Curva de calibración para el naranja de metilo.

Con los valores obtenidos, se trazó la línea de tendencia obteniendo una ecuación lineal $y = 0,0806x - 0,0008$ y un factor de correlación de 0,9992, como se observa en la figura 45.

En la figura 47, se observa la curva de calibración para el colorante verde de metilo, a partir de una solución madre de 104 mg/L del colorante, tomando el volumen calculado para preparar 5 soluciones de 25 mL de concentración 1, 2, 3, 4, 5 y 6 mg/L.

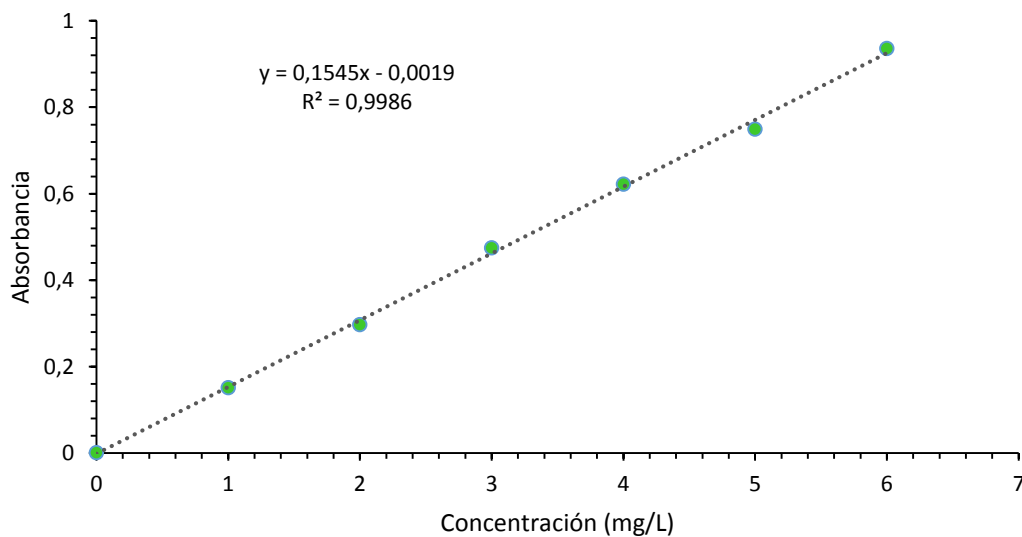
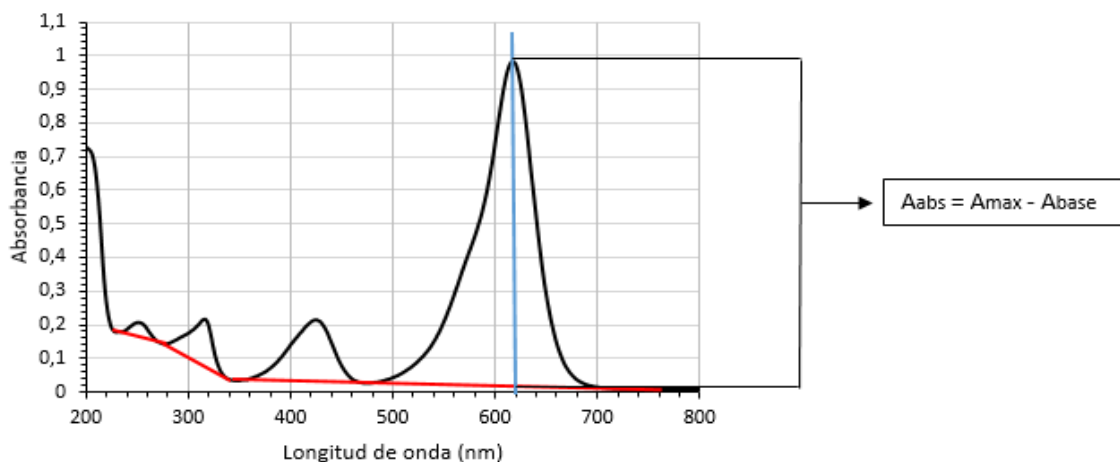


Figura 51. Curva de calibración para el verde de metilo.

Con los valores obtenidos, se trazó la línea de tendencia obteniendo una ecuación lineal $y = 0,15456x - 0,0019$ y un factor de correlación de 0,9986. Como se observa en la figura 46. Los valores de absorbancia que resultan de cada una de la toma de datos, son tratados a través de las curvas de calibración respectivas para cada colorante, de manera que se pueda conocer la concentración final de la solución y la cantidad de colorante retenida por cada material.

Los valores de absorbancia absoluta del pico de máxima absorción de los espectros UV-VIS tomados para cada uno de los ensayos, fueron extraídos de acuerdo al tratamiento de datos que se describe en la figura 48. Primero se trazó una línea base al espectro en todo el rango de medida posteriormente desde el punto de longitud de máxima absorbancia, que para el colorante naranja de metilo es 464 nm y para el verde de metilo fue 617 nm, se trazó una línea vertical desde este punto hasta el eje de ordenada x. Después, donde el punto de la línea base y la línea vertical se cortan, se interpola hacia el eje y para conocer el valor de absorbancia (A_{base}). Al valor máximo de absorbancia (A_{max}) se le resta el valor de la absorbancia base (A_{base}), obteniendo un valor de absorbancia absoluta (A_{abs}), la cual se interpreta como el dato real de absorbancia de la solución. Cada uno de los espectros tomados en los controles para cada colorante con los materiales, fueron tratados de la misma forma.



De acuerdo a lo observado a simple vista, el colorante verde de metilo presenta una apreciable inestabilidad cuando es expuesto a luz ambiente. Rytwo, Nir, Crespín & Margulies en el año 2000, sugieren que la adición lenta de especies OH al catión MG, promueve la formación de la especie carbinol, como se observa en la figura 48, disminuyendo considerablemente las bandas en el espectro.

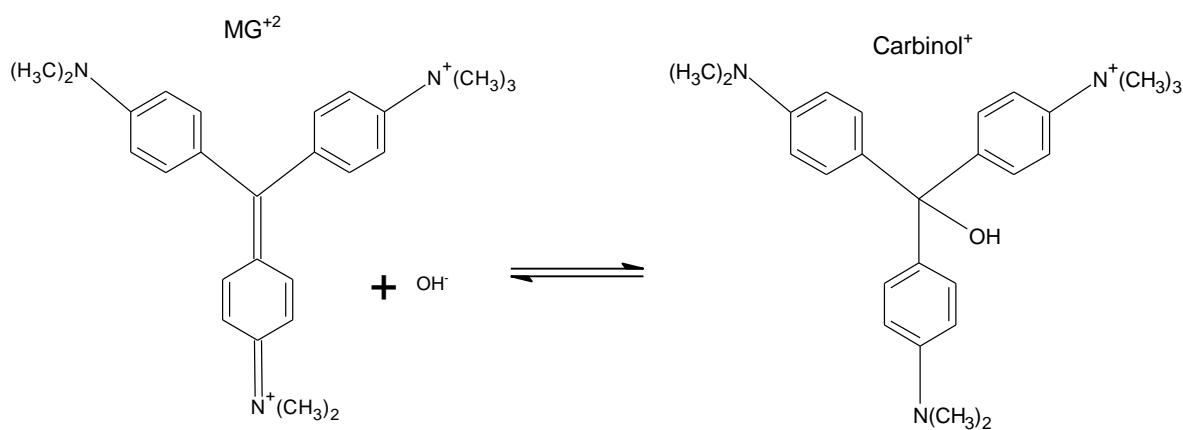


Figura 53. Formación del carbinol en solución.

Debido a la inestabilidad del colorante verde de metilo en solución, se realizó un control cada 15 minutos sin ningún sólido, bajo luz ambiente y a una agitación de 150 rpm. Se realizaron barridos espectrales por UV-vis en un equipo SHIMMADZU UV-2401PC y los resultados obtenidos se observan en la figura 49, donde se evidencia la disminución en la absorbancia de cada control a medida que el tiempo aumenta.

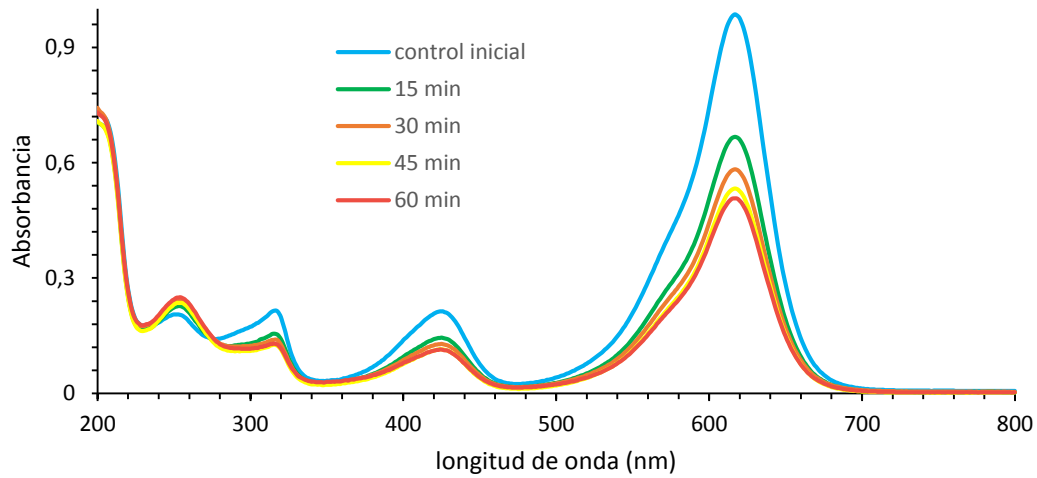


Figura 54. Estudio UV-vis blanco verde de metilo.

En la tabla 23, se observan los resultados obtenidos para el estudio realizado para el blanco del colorante verde de metilo con una concentración inicial de 10 mg/L, donde se establece la concentración en cada uno de los controles realizados cada 15 minutos y el porcentaje de disminución respecto a la concentración inicial.

Tabla 24. Control UV-vis blanco para el verde de metilo.

Tiempo (min)	Absorbancia	Concentración solución [mg/L]
0	0,971	6,29
15	0,657	4,26
30	0,568	3,68
45	0,523	3,39
60	0,492	3,19

De esta manera se establece que para el estudio de remoción del colorante verde de metilo por parte de cada material, se debe tener en cuenta que existe un porcentaje de disminución en la concentración por la inestabilidad del colorante.

En el estudio de la remoción por parte de la zeolita **ZO073** y el biocarbón **ZO087** se adicionaron 0,005g y 0,0025 g de cada uno de los sólidos a un vaso de precipitado y a continuación se agregó 10 mL del colorante verde de metilo con una concentración de 10 mg/L, bajo condiciones de temperatura ambiente, una agitación de 150 rpm y a luz ambiente. Los resultados para los controles realizados cada 15 minutos se muestran en la tabla 24 para la zeolita **ZO073** y en la tabla 25 para el biocarbón **ZO087**, donde a través de la absorbancia obtenida en cada control de tiempo y con la respectiva curva de calibración, se determina la concentración de la solución del colorante cada 15 minutos.

Tabla 25. Control UV-vis para el verde de metilo con la zeolita ZO073.

VERDE DE METILO							
Zeolita ZO073 (0,005g)				Zeolita ZO073 (0,0025g)			
Tiempo (min)	Abs	[mg/L] en solución	g retenidos	Tiempo (min)	Abs	[mg/L] en solución	g retenidos
0	0,971	6,29	-	0	0,974	6,32	-
15	0,917	5,95	$0,34 \times 10^{-5}$	15	0,927	6,02	$0,30 \times 10^{-5}$
30	0,702	4,76	$1,53 \times 10^{-5}$	30	0,718	4,86	$1,46 \times 10^{-5}$
45	0,628	4,08	$2,21 \times 10^{-5}$	45	0,635	4,13	$2,19 \times 10^{-5}$
60	0,579	3,76	$2,53 \times 10^{-5}$	60	0,596	3,88	$2,44 \times 10^{-5}$

En los resultados obtenidos para la remoción del verde de metilo por parte de la zeolita **ZO073**, se puede observar un aumento en la cantidad de gramos de colorante que el material retiene a medida que aumenta el tiempo de interacción entre el sólido y la solución, lo anterior, teniendo en cuenta que ya se realizó la corrección de la absorbancia del blanco. De igual forma no es evidente que exista una diferencia significativa en la cantidad de moléculas de colorante que se retiene ya sea por los 0,005g o por los 0,0025g de la zeolita, pero una menor cantidad usada de ésta, proporciona menor cantidad de desechos al medio ambiente. Se obtiene finalmente, a los 60 minutos, un porcentaje de remoción del 38,61% para 0,0025g de la zeolita mientras que para 0,005g de la zeolita el porcentaje de remoción corresponde a un 40,22%, donde se evidencia una buena afinidad del material por el colorante catiónico.

Tabla 26. Control UV-vis para el verde de metilo con el biocarbón ZO087.

VERDE DE METILO							
Biocarbón ZO087 (0,005)g				Biocarbón ZO087 (0,0025g)			
Tiempo (min)	Abs	[mg/L] en solución	g retenidos	Tiempo (min)	Abs	[mg/L] en solución	g retenidos
0	0,971	6,29	-	0	0,973	6,31	-
15	0,960	6,23	$0,06 \times 10^{-5}$	15	0,969	6,28	$0,03 \times 10^{-5}$
30	0,817	5,50	$0,79 \times 10^{-5}$	30	0,812	5,47	$0,84 \times 10^{-5}$
45	0,746	4,85	$1,44 \times 10^{-5}$	45	0,743	4,83	$1,48 \times 10^{-5}$
60	0,694	4,51	$1,78 \times 10^{-5}$	60	0,692	4,49	$1,82 \times 10^{-5}$

Los resultados obtenidos para la retención del colorante por parte el biocarbón **ZO087**, indican un aumento en la cantidad de gramos que puede retener el material a medida que la interacción

entre el sólido y la solución es mayor. Cuando se adiciona 0,005 g de biocarbón a la solución se obtiene un porcentaje de remoción de 28,29% mientras que la adición de 0,0025 g de biocarbón genera un porcentaje de remoción de 28,84%, en este caso siendo el mayor porcentaje para la menor cantidad de sólido agregado.

En la tabla 26, se observan los resultados obtenidos del estudio realizado con los composites **ZB07**, **ZB08** y **ZB09** para el colorante verde de metilo con una concentración inicial de 10 mg/L, donde se establece la cantidad en gramos de colorante que son retenidos por cada uno de los materiales a los 60 minutos del procedimiento. Los datos de absorbancia, concentración de la solución y cantidad de colorante retenido cada 15 minutos se encuentran tabulados en el apéndice A, B y C para cada composite.

Tabla 27. Control UV-vis para el verde de metilo con los composites ZB07, ZB08 y ZB09.

VERDE DE METILO						
Composite	0,005g adicionados			0,0025g adicionados		
	Tiempo (min)	Abs	g retenidos	Tiempo (min)	Abs	g retenidos
ZB07	60	0,600	$3,23 \times 10^{-5}$	60	0,669	$2,78 \times 10^{-5}$
ZB08	60	0,631	$3,03 \times 10^{-5}$	60	0,663	$2,82 \times 10^{-5}$
ZB09	60	0,629	$3,05 \times 10^{-5}$	60	0,637	$2,99 \times 10^{-5}$

A partir de los resultados obtenidos, se puede observar que los composites generan un buen nivel de retención del colorante verde de metilo, donde para el composite **ZB07** se tiene un porcentaje de remoción de 45,30% para la adición de 0,005g del sólido y 38,99% para la adición

de 0,0025g, para el composite **ZB08** se presenta un porcentaje de remoción de 42,49% para los 0,005g del sólido mientras que para la adición de 0,0025g del composite se obtiene un porcentaje de 39,55% y por último la adición de 0,005g del composite **ZB09** genera un porcentaje de retención de 42,77% mientras que la adición de 0,0025g una remoción del 41,94%. De igual forma se evidencia que para la mayor cantidad de adición de los composites, el nivel de retención es mayor, respecto a la adición de la zeolita y del biocarbón por separados, donde se genera una sinergia entre los dos materiales aumentó la capacidad de adsorción. Aunque para el caso de la adición de 0,0025g del composite, la remoción no superó la capacidad de adsorción de los materiales por separado, es un porcentaje mayor al 30%, lo cual es eficiente si se trata de evitar la mayor cantidad de residuos sólidos posibles.

Por otro lado para el colorante naranja de metilo, no se observa una inestabilidad aparente, por lo tanto, en el estudio de la remoción por parte de la zeolita **ZO073** y el biocarbono **ZO087** se adicionaron 0,005 g y 0,0025 g de cada uno de los sólidos a un vaso de precipitado y a continuación se agregó 10 mL del colorante naranja de metilo con una concentración de 10 mg/L, bajo condiciones de temperatura ambiente, una agitación de 150 rpm y a luz ambiente. Los resultados para los controles realizados cada 15 minutos se muestran en la tabla 27 para la zeolita **ZO073** y en la tabla 24 para el biocarbón **ZO087**, donde a través de la absorbancia obtenida en cada control de tiempo y con la respectiva curva de calibración, se determina la concentración de la solución del colorante cada 15 minutos.

Tabla 28. Control UV-vis para el naranja de metilo con la zeolita ZO073.

NARANJA DE METILO							
Zeolita ZO073 (0,005)g				Zeolita ZO073 (0,0025g)			
Tiempo (min)	Abs	[mg/L] en solución	g retenidos	Tiempo (min)	Abs	[mg/L] en solución	g retenidos
0	0,776	9,64	-	0	0,776	9,64	-
15	0,758	9,41	$0,23 \times 10^{-5}$	15	0,765	9,50	$0,14 \times 10^{-5}$
30	0,755	9,38	$0,26 \times 10^{-5}$	30	0,765	9,50	$0,14 \times 10^{-5}$
45	0,755	9,38	$0,26 \times 10^{-5}$	45	0,762	9,46	$0,18 \times 10^{-5}$
60	0,754	9,36	$0,28 \times 10^{-5}$	60	0,762	9,46	$0,18 \times 10^{-5}$

Para el colorante naranja de metilo, la adsorción cambia considerablemente respecto al colorante catiónico verde de metilo, donde el porcentaje de remoción no disminuye del 30% en el caso de todos los materiales que fueron analizados. Para la adición de 0,005 g de la zeolita ZO073, se obtiene un porcentaje de 2,90%, mientras que la adición de 0,0025 g genera un 1,87%, indicando la poca afinidad que tiene el material respecto al colorante aniónico.

Tabla 29. Control UV-vis para el naranja de metilo el biocarbón ZO087.

NARANJA DE METILO							
Biocarbón ZO087 (0,005)g				Biocarbón ZO087 (0,0025g)			
Tiempo (min)	Abs	[mg/L] en solución	g retenidos	Tiempo (min)	Abs	[mg/L] en solución	g retenidos
0	0,763	9,48	-	0	0,780	9,69	-
15	0,736	9,14	$0,34 \times 10^{-5}$	15	0,755	9,37	$0,32 \times 10^{-5}$

30	0,736	9,14	$0,34 \times 10^{-5}$	30	0,755	9,37	$0,32 \times 10^{-5}$
45	0,736	9,14	$0,34 \times 10^{-5}$	45	0,754	9,36	$0,33 \times 10^{-5}$
60	0,736	9,14	$0,34 \times 10^{-5}$	60	0,754	9,36	$0,33 \times 10^{-5}$

En la tabla 28 se observan los resultados respectivos para la adición del biocarbón **ZO087**, donde la variación de los gramos retenidos por el material no es considerable, a partir de esto se tiene un porcentaje de remoción de 3,59% para la adición de 0,005 g, mientras que para 0,0025 g del material el porcentaje de remoción corresponde a un 3,40%. De igual manera que para la zeolita, el biocarbón no muestra una alta afinidad por el colorante aniónico, lo que no permite un porcentaje de remoción mayor del 5%.

En la tabla 29, se observan los resultados obtenidos del estudio realizado con los composites **ZB07**, **ZB08** y **ZB09** para el colorante naranja de metilo con una concentración inicial de 10 mg/L, donde se establece la cantidad en gramos de colorante que son retenidos por cada uno de los materiales a los 60 minutos del procedimiento. Los datos de absorbancia, concentración de la solución y cantidad de colorante retenido cada 15 minutos se encuentran tabulados en el apéndice D, E y F para cada composite.

Tabla 30. Control UV-vis para el naranja de metilo con los composites ZB07, ZB08 y ZB09.

NARANJA DE METILO						
Composite	0,005g adicionados			0,0025g adicionados		
	Tiempo (min)	Abs	g retenidos	Tiempo (min)	Abs	g retenidos
ZB07	60	0,712	$0,49 \times 10^{-5}$	60	0,724	$0,34 \times 10^{-5}$
ZB08	60	0,704	$0,59 \times 10^{-5}$	60	0,707	$0,54 \times 10^{-5}$

ZB09	60	0,731	$0,31 \times 10^{-5}$	60	0,716	$0,47 \times 10^{-5}$
------	----	-------	-----------------------	----	-------	-----------------------

En el caso del estudio de los composites, se evidencia la misma situación que se presenta para el verde de metilo, donde se genera una sinergia, ya que la capacidad de adsorción comparado con el estudio de los materiales de manera individual Para el composite **ZB07**, la remoción máxima se da para la adición de 0,005 g del material con un 5,25%, mientras que un 3,64% corresponden a los 0,0025g adicionados. Una adsorción mayor es observada por el composite ZB08 donde se da un porcentaje de remoción de 6,32% para 0,005 g y un 5,79% para la adición de 0,0025 g del material adicionado. Finalmente para el composite **ZB09** el porcentaje de remoción de 3,30% corresponde a un 0,005 g de material adicionado mientras que un 5,02% se observa con una adición de 0,0025 g.

Los resultados obtenidos para el estudio de los colorantes naranja y verde de metilo, concluyen una afinidad mayor por el colorante catiónico, donde se presenta un porcentaje de remoción máximo de 45,30% entre todos los materiales analizados, mientras que para el colorante aniónico, el naranja de metilo, la remoción alcanza un porcentaje máximo del 6,32%. La afinidad de los materiales sintetizados por el colorante verde de metilo, permite inducir una interacción electrostática, donde en el caso de la zeolita **ZO073** que contiene la fase SAPO-20, la sustitución isomórfica de silicio en la estructura ALPO genera una carga negativa que es propia de éstos materiales (Pereira, Rodríguez, Gutiérrez y López, 2008). En el caso del biocarbón que es obtenido de biomasa lignocelulósica, contiene principalmente grupos funcionales oxigenados que son responsables de una compleja composición superficial. Las propiedades superficiales del biocarbón, depende principalmente de la temperatura y del proceso de pirólisis, donde en éste caso

fueron bajas y un proceso lento, por lo que éstos grupos oxigenados pueden estar cargados negativamente (Mendonça, Cunha, Soares, Tristão & Lago, 2017), favoreciendo la interacción con el colorante catiónico, demostrado en el estudio de remoción. En el caso del biocarbón que muestra de igual manera una afinidad por el colorante verde de metilo, los mecanismos de adsorción por los cuales un contaminante de tipo orgánico interacciona, combina diferentes tipos que se resumen en la figura 50.

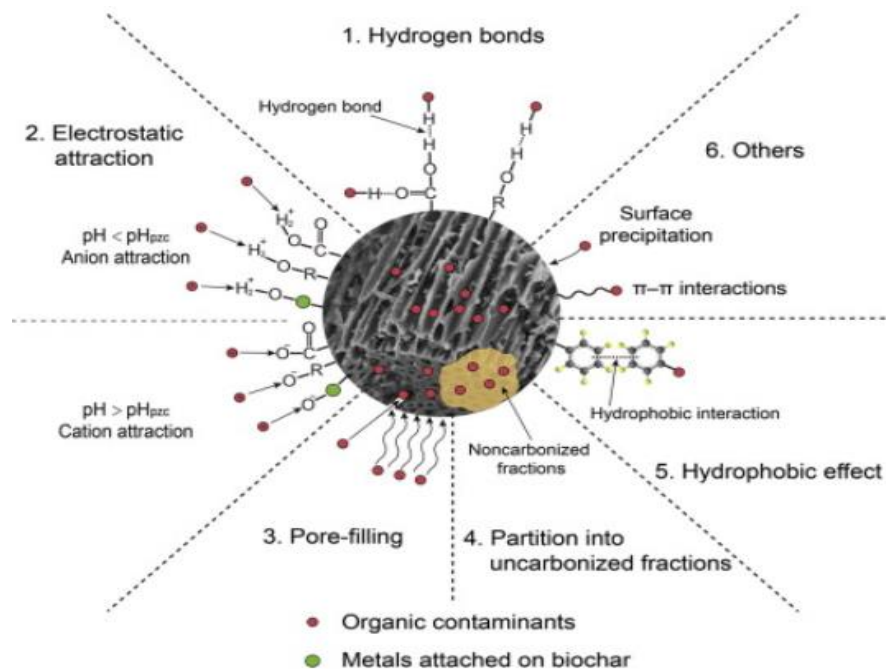


Figura 55. Mecanismos propuestos para la adsorción de contaminantes orgánicos. Nota: adaptado de Tan et al., (2015).

Generalmente para el biocarbón, los mecanismos que se presentan son interacciones electrostáticas, un efecto hidrofóbico y la porosidad del material. Para el caso del colorante aniónico naranja de metilo, diferentes estudios indican que las interacciones electrostáticas rigen el proceso de adsorción en estos materiales, pero en el estudio de remoción no se supera el 10% por lo que otros mecanismos deben ser integrados, por lo que se incluyen enlaces de hidrógeno,

porosidad del material e interacciones Van der Waals (Xiao & Hill, 2017). En el caso de los composites sintetizados, para los cuales no hay reportes literarios se observa que el aumento del porcentaje de retención de los colorantes es mayor que para cada uno de los materiales por separado, sugiriendo una capacidad de remoción mayor, debido a que la cantidad de sitios de adsorción presentes aumenta y a la posibilidad de que la interacción colorante-material sea mayor.

6 Conclusiones

Se logra la obtención de una zeolita con una fase tipo SAPO por medio de una vía hidrotermal, sin el uso de una molécula orgánica como agente director de estructura (SDA), teniendo en cuenta las diferentes variables de síntesis, tales como la concentración y relaciones molares de los precursores, los procesos y el tiempo de cristalización y la relación Si/Al. La zeolita obtenida fue caracterizada mediante difracción de rayos x de muestras policristalinas (DRX) donde se evidencia la obtención de una fase SAPO-20, microscopia electrónica de barrido (SEM) donde se observa una morfología esférica propia de una estructura tipo sodalita correspondiente a la fase obtenida, un análisis termogravimétrico (TGA-DSC) donde se evidencia la estabilidad del material y un método espectrofotométrico que determina que la cantidad de fósforo por cada 0,1 g de zeolita es $7,2 \times 10^{-5}$ gramos de fósforo.

Se sintetiza un biocarbón de buena calidad y alta estabilidad a partir de residuos de yuca (*Manihot esculenta Crantz*), bajo un proceso de pirólisis que se llevó a cabo a presiones reducidas, lo que permitió que el gasto de energía fuera menor que los procesos que se encuentran reportados en la literatura, donde se alcanzan temperaturas de hasta 600°C para que se lleve a cabo la obtención completa del material.

Se obtuvieron tres composites de zeolita tipo SAPO/Biocarbón con tres proporciones diferentes de 70Z/30B, 60Z/40B y 50Z/50B, realizando una mezcla entre la zeolita identificada como ZO073 y la biomasa deshidratada, para luego bajo el mismo procedimiento de pirólisis se sintetizara el biocarbón que con la adición de la zeolita se produjera el posterior composite. La interacción entre la zeolita y el biocarbón queda expuesto bajo los diferentes métodos de caracterización y así mismo se observa una estabilidad mayor que la de sus precursores.

Se realizó el estudio de remoción de los colorantes verde y naranja de metilo con la zeolita ZO073, el biocarbón ZO087 y los tres composites, donde se evidenció una mayor afinidad de los cinco materiales por el colorante catiónico verde de metilo donde se alcanza un porcentaje de remoción del 45,30%, a diferencia de los resultados obtenidos para el naranja de metilo donde se tienen un porcentaje de remoción máximo de 6,32%. De igual manera se puede observar que las cargas superficiales de los materiales juegan un papel fundamental a la hora de la remoción de los colorantes con diferente carga. Por otro lado se obtienen materiales con una muy buena capacidad de adsorción para el naranja y verde de metilo, con una adición muy pequeña de material, lo que genera una cantidad muy pequeña de residuos que quedan cargados con los contaminantes.

7 Recomendaciones

Se sugiere seguir con la investigación para la síntesis de zeolitas tipo SAPO con una fase pura, las cuales tienen una gran variedad de aplicaciones que pueden proporcionar diferentes líneas de investigación para el laboratorio.

Para posteriores estudios se debe tener en cuenta el análisis de la variación del pH en la solución de los colorantes naranja y verde de metilo, donde dependiendo de éste parámetro pueden cambiar su interacción con el material. De igual manera la carga superficial del biocarbón varía de acuerdo al pH con el que se encuentra en contacto

Se recomienda realizar el análisis de adsorción y desorción de argón para el biocarbón, de manera que los análisis de superficie y tamaño de poro queden completos para los materiales sintetizados.

Referencias bibliográficas

Aguilera, M. (2012). La yuca en el Caribe colombiano: De cultivo ancestral a agroindustrial.

BANCO DE LA REPÚBLICA-ECONOMÍA REGIONAL.

Ahmed, A., Kurian, J., & Raghavan, V. (2016). Biochar influences on agricultural soils, crop production, and the environment: A review. *Environmental Reviews*, 24(4), 495-502.

Aker Narváez, C. E. (2014). Evaluación del uso de estufas ecológicas, análisis de la producción y uso del biocarbón como enmienda del suelo en los rendimientos de maíz (*Zea mays*) en tres municipios de León (Tesis Doctorado), Nicaragua.

Ali, I. (2012). New Generation Adsorbents for Water Treatment. *Chemical Reviews*, 112(10), 5073-5091.

Alzate, A. (2009). Variabilidad genética y grado de adopción de la yuca (*Manihot esculenta* Crantz) cultivada por pequeños agricultores de la costa atlántica colombiana (Tesis de maestría). Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia.

Aristizábal, J., Sánchez, T., & Mejía Lorío, D. (2007). Guía técnica para producción y análisis de almidón de yuca (pp. 21-24). Roma: Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación.

Barrer, R. (1948). 435. Syntheses and reactions of mordenite. *Journal Of The Chemical Society*, 2158.

- Barrer, R. M.; Baynham, J. W.; Bultitude, F. W. y Meier, W. M. Hydrothermal chemistry of the silicates. Part VIII. Low-temperature crystal growth of aluminosilicates, and of some gallium and germanium analogues. *Journal of the Chemical Society*, 1959, pp. 195-208.
- Belessi, V., Romanos, G., Boukos, N., Lambropoulou, D., Trapalis, C. J. *Hazard. Mater.* 2009, 170, 836.
- Blanco, L. (2016). Síntesis de zeolita Na-P a partir de sílice gel post-consumo y papel aluminio de desecho comercial. Estudio de su actividad en la captación de amonio en alimentos purínicos de pollos (Tesis de pregrado). Universidad Industrial de Santander, Santander, Colombia.
- Cai, Y., Qi, H., Liu, Y. & He, X. (2016). Sorption/Desorption Behavior and Mechanism of NH_4^+ by Biochar as a Nitrogen Fertilizer Sustained-Release Material. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 64(24), pp.4958-4964.
- Castrillón, Y. (2011). Síntesis de zeolita tipo faujasita a partir de la activación alcalina de Illita para su aplicación en la eliminación de Cr^{3+} y Ni^{2+} de efluentes de la industria del galvanizado (Tesis de pregrado). Universidad Industrial de Santander, Santander, Colombia.
- Cundy, C., & Cox, P. (2003). The Hydrothermal Synthesis of Zeolites: History and Development from the Earliest Days to the Present Time. *Cheminform*, 34(19).
- Derewinski, M., Briand, M., Peltre, M., Man, P. and Barthomeuf, D. (1993). Changes in the environment of silicon and aluminum in SAPO-37 zeolite during acidity measurements. *The Journal of Physical Chemistry*, 97(51), pp.13730-13735.

- Egeblad, K., Christensen, C., Kustova, M., & Christensen, C. (2008). Templating Mesoporous Zeolites. *Chemistry of Materials*, 20(3), pp. 946-960.
- Elias Castells, X. (2009). *Reciclaje de residuos industriales* (2nd ed., p. 703). Madrid: Diaz de Santos.
- Escalante, A., Pérez, G., Hidalgo, C., López, J., Campo, J., Valtierra, E., & Etchvers, J. (2016). Biocarbón (biochar) I: Naturaleza, historia, fabricación y uso en el suelo. *Terra Latinoamericana*, 34(3), 367-382.
- Farghali, A., Bahgat, M., El Rouby, W., & Khedr, M. (2013). Preparation, decoration and characterization of graphene sheets for methyl green adsorption. *Journal Of Alloys And Compounds*, 555, 193-200.
- Figueiredo, P., Lintinen, K., Hirvonen, J., Kostianen, M., & Santos, H. (2017). Properties and chemical modifications of lignin: Towards lignin-based nanomaterials for biomedical applications. *Progress In Materials Science*, 93, 233-269.
- Franco, María José. *Síntesis de Tamices Moleculares de Poro Grande: Zeolitas y Zeotipos*. Tesis de Grado. Madrid. Universidad Complutense de Madrid. Facultad de Ciencias Químicas. Departamento de Química Inorgánica. 1993.
- Garbarino, J., Steinheimer, T. & Taylor, H. (1985). Water Analysis. *Analytical Chemistry*, 57(5), pp.46-48.
- García, L. (2011). *Obtención de gas combustible a partir de la gasificación de biomasa en un reactor de lecho fijo* (Tesis de maestría). Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia.

- Giraldo, N., & Montoya, N. (2015). Caracterización de residuos de banano (pseudotallo y hojas) mediante análisis termogravimétrico para uso potencial como biocombustible sólido. Universidad de Medellin.
- Godoy, E., de Carvalho Rodrigues, J., Martins, A., & Álvarez, D. (2007). Estudio del contenido y la calidad de la lignina mediante Pirólisis analítica en madera de *Pinus caribaea*. *Maderas. Ciencia Y Tecnología*, 9(2), 179-186.
- Gómez, A., Klose, W., Rincón, S., & Wiest, W. (2004). Transformación termoquímica de la biomasa residual del proceso de extracción del aceite de palma: tecnologías y perspectivas. *Revista Palmas*, 25, 388-397.
- Gómez, A.; Klose, W. & Rincón, S. (2008). Pirólisis de Biomasa: Cuesco de Palma de Aceite. Departamento de Ingeniería Mecánica y Mecatrónica. Facultad de Ingeniería. Universidad Nacional de Colombia. Bogotá, Colombia; pp. 2-4.
- González, V., & Herrera, C. (2011). Determinación de parámetros cinéticos y pruebas preliminares de tratabilidad para colorantes y metales empleando una cepa de *Ganoderma lucidum* (Tesis de pregrado). Pontificia Universidad Javeriana, Bogotá, Colombia.
- Harikishore Kumar Reddy, D., & Lee, S. (2014). Magnetic biochar composite: Facile synthesis, characterization, and application for heavy metal removal. *Colloids And Surfaces A: Physicochemical And Engineering Aspects*, 454, 96-103.
- Hasha, D., Sierra de Saldarriaga, L., Saldarriaga, C., Hathaway, P., Cox, D., & Davis, M. (1988). Studies of silicoaluminophosphates with the sodalite structure. *Journal Of The American Chemical Society*, 110(7), 2127-2135.

- Hasha, D., Sierra de Saldarriaga, L., Saldarriaga, C., Hathaway, P., Cox, D., & Davis, M. (1988). Studies of silicoaluminophosphates with the sodalite structure. *Journal Of The American Chemical Society*, 110(7), 2127-2135.
- Hernández, J., García, L., García, R., Cueto, A. and Carmona, J. (2012). Estudio cinético de la fotodegradación del naranja de metilo en presencia de TiO₂: efecto de la fuente de radiación U.V., concentración del Azo-colorante y del catalizador. *Avances en Ciencias e Ingeniería*, 3(2), pp.25-34.
- Junejo, Y., Sirajuddin, Baykal, A., Safdar, M., & Balouch, A. (2014). A novel green synthesis and characterization of Ag NPs with its ultra-rapid catalytic reduction of methyl green dye. *Applied Surface Science*, 290, 499-503.
- Karakoyun, N., Kubilay, S., Aktas, N., Turhan, O., Kasimoglu, M., Yilmaz, S., & Sahiner, N. (2011). Hydrogel–Biochar composites for effective organic contaminant removal from aqueous media. *Desalination*, 280(1-3), 319-325.
- Klein, C., & Hurlbut, C. (1998). *Manual de mineralogía* (pp. 252-254). Barcelona: Reverté.
- Lefroy, J. H. (1883). Remarks on the chemical analyses of samples of soil from Bermuda. *Foreign and Commonwealth office collection, Royal Gazzete, Hamilton, UK*, pp.42.
- Lehmann, J. and S. Joseph. 2009. *Biochar for environmental management. Science and technology*. Earthscan. UK-USA.
- Li, H., Dong, X., da Silva, E., de Oliveira, L., Chen, Y., & Ma, L. (2017). Mechanisms of metal sorption by biochars: Biochar characteristics and modifications. *Chemosphere*, 178, 466-478.

- Li, J., Zeng, X., Yang, X., Wang, C., & Luo, X. (2015). Synthesis of pure sodalite with wool ball morphology from alkali fusion kaolin. *Materials Letters*, 161, 157-159.
- Lok, B., Messina, C., Patton, R., Gajek, R., Cannan, T., & Flanigen, E. (1984). Silicoaluminophosphate molecular sieves: another new class of microporous crystalline inorganic solids. *Journal Of The American Chemical Society*, 106(20), 6092-6093.
- Lok, B., Messina, C., Patton, R., Gajek, R., Cannan, t., & Flanigen, E. (1984). Crystalline silicoaluminophosphates. *Estados Unidos*.
- Marín, J., Montoya, J., Monsalve, E., Granda, C., Rios, L., & Restrepo, G. (2007). Degradación de naranja de metilo en un nuevo fotorreactor solar de placa plana con superficie corrugada. *Scientia Et Technica*, 13(34), 435-440.
- Mendonça, F., Cunha, I., Soares, R., Tristão, J., & Lago, R. (2017). Tuning the surface properties of biochar by thermal treatment. *Bioresource Technology*, 246, 28-33.
- Montoya, J., Janna, F., Castillo, E., Aceros, J., Gómez, C., & Sarmiento, J. et al. (2013). Pirólisis rápida de biomasa (pp. 24-25). Medellín: Universidad Nacional de Colombia.
- Morán, E. & Franco, M. *Materiales Inorgánicos Bajo Presión*. Departamento de Química Inorgánica I y Laboratorio Complutense de Altas Presiones. Universidad Complutense de Madrid. Facultad de Ciencias Químicas. Madrid, España. 2002.
- Mumford, K., Northcott, K., Shallcross, D., Snape, I., & Stevens, G. (2008). Comparison of Amberlite IRC-748 Resin and Zeolite for Copper and Ammonium Ion Exchange. *Journal Of Chemical & Engineering Data*, 53(9), pp. 2012-2017.

- Muñoz, T., Márquez, C. and Sastre, E. (2011). Synthesis of Sapo-34 and Sapo-18 With Enhanced Properties for the Methanol Transformation to Olefins. *Avances en Ciencias e Ingeniería*, 2(3), pp.47-56.
- Neves, E. G., Petersen, J. B., Bartone, R. N., & Silva, C. D. (2003). Historical and socio-cultural origins of Amazonian Dark Earths. *Amazonian dark earths: origin, properties, management*, 29-50.
- Nezamzadeh-Ejhieh, A., & Shahriari, E. (2014). Photocatalytic decolorization of methyl green using Fe(II)-o-phenanthroline as supported onto zeolite Y. *Journal Of Industrial And Engineering Chemistry*, 20(5), 2719-2726.
- Ospina, B. (2003). *La yuca en el tercer milenio* (pp. 471-472). Cali: CIAT: CLAYUCA: Ministerio de Agricultura y Desarrollo Rural, FENAVI.
- Pereira, M., Rodriguez, R., Gutiérrez, D. and Lopez, V. (2008). Desarrollo de un Fosfato Silicoaluminoso (Sapo-11). Parte 1: Métodos de Síntesis. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 2(28), pp.91-98.
- Ponce, E. (2012). *El proceso de carbonización hidrotermal aplicado a la fracción orgánica de los residuos sólidos urbanos* (Tesis de maestría). Universidad Politécnica de Valencia.
- Prakash, A., Hartmann, M. and Kevan, L. (1998). SAPO-35 Molecular Sieve: Synthesis, Characterization, and Adsorbate Interactions of Cu(II) in CuH-SAPO-35. *Chemistry of Materials*, 10(3), pp.932-941.
- Proskurina, S., Heinimö, J., Schipfer, F., & Vakkilainen, E. (2017). Biomass for industrial applications: The role of torrefaction. *Renewable Energy*, 111, 265-274.

- Ramírez, L., Jacobo, A., y Martínez, J. (2015). Adsorción del naranja de metilo en solución acuosa sobre hidróxidos dobles laminares. *Acta universitaria*, 25(3), 25-34.
- Rawal, A., Joseph, S., Hook, J., Chia, C., Munroe, P., & Donne, S. et al. (2016). Mineral–Biochar Composites: Molecular Structure and Porosity. *Environmental Science & Technology*, 50(14), 7706-7714.
- Reales, J., Castaño, H., y Zapata, J. (2016). Evaluación de Tres Métodos de Pretratamiento Químico sobre la Deslignificación de Tallos de Yuca. *Información Tecnológica*, 27(3), 11-22.
- Restrepo, G., Rios, L., Marin, J., Montoya, J., & Velásquez, J. A. (2008). Evaluación del tratamiento fotocatalítico de aguas residuales industriales empleando energía solar. *Dyna*, 75(155), pp. 145-153.
- Rytwo, G., Nir, S., Crespín, M., & Margulies, L. (2000). Adsorption and Interactions of Methyl Green with Montmorillonite and Sepiolite. *Journal Of Colloid And Interface Science*, 222(1), 12-19.
- Sharma, P., Saikia, B., & Das, M. (2014). Removal of methyl green dye molecule from aqueous system using reduced graphene oxide as an efficient adsorbent: Kinetics, isotherm and thermodynamic parameters. *Colloids And Surfaces A: Physicochemical And Engineering Aspects*, 457, 125-133.
- Shaw, R., Sharma, R., Tiwari, S. and Tiwari, S. (2016). Surface Engineered Zeolite: An Active Interface for Rapid Adsorption and Degradation of Toxic Contaminants in Water. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 8(19), pp.12520-12527.

- Smith, C., Buzan, E. and Lee, J. (2012). Potential Impact of Biochar Water-Extractable Substances on Environmental Sustainability. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 1(1), pp.118-126.
- Song, Y., Wang, F., Kengara, F., Yang, X., Gu, C. and Jiang, X. (2013). Immobilization of Chlorobenzenes in Soil Using Wheat Straw Biochar. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 61(18), pp.4210-4217.
- Suárez, L.y Mederos, V. (2011). Apuntes sobre el cultivo de la yuca (*Manihot esculenta* Crantz) tendencias actuales. *Cultivos Topicales*, 32(3), 27-35.
- Sun, R. (2010). *Cereal Straw as a Resource for Sustainable Biomaterials and Biofuels* (pp. 73-118). Burlington: Elsevier.
- Tan, X., Liu, Y., Zeng, G., Wang, X., Hu, X., Gu, Y., & Yang, Z. (2015). Application of biochar for the removal of pollutants from aqueous solutions. *Chemosphere*, 125, 70-85.
- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A., y col. (2015). Fisisorción de gases, con especial referencia a la evaluación del área de superficie y la distribución del tamaño de poro (Informe técnico IUPAC). *Pure and Applied Chemistry* , 87 (9-10), pp. 1051-1069. Obtenido 15 de mayo. 2018, de doi: 10.1515 / pac-2014-1117
- Tian, P., Li, B., Xu, S., Su, X., Wang, D., & Zhang, L. et al. (2013). Investigation of the Crystallization Process of SAPO-35 and Si Distribution in the Crystals. *The Journal Of Physical Chemistry C*, 117(8), 4048-4056.
- Tiemann, M. and Fröba, M. (2001). Mesostructured Aluminophosphates Synthesized with Supramolecular Structure Directors. *Chemistry of Materials*, 13(10), pp.3211-3217.

- Tuesta, E., Vivas, M., Sun, R., & Gutarra, A. (2005). Modificación química de arcillas y su aplicación en la retención de colorantes. *Revista De La Sociedad Química Del Perú*, 71(1), 26-36.
- Urien, A. (2013). Obtencion de biocarbones y biocombustibles mediante pirólisis de biomasa residual (Tesis maestría). Universidad Nacional de Educación a Distancia.
- Venna, S. and Carreon, M. (2008). Synthesis of SAPO-34 Crystals in the Presence of Crystal Growth Inhibitors. *The Journal of Physical Chemistry B*, 112(51), pp.16261-16265.
- Wang, C., & Wang, H. (2018). Pb(II) sorption from aqueous solution by novel biochar loaded with nano-particles. *Chemosphere*, 192, 1-4.
- Wang, S., Gao, B., Zimmerman, A., Li, Y., Ma, L., Harris, W., & Migliaccio, K. (2015). Removal of arsenic by magnetic biochar prepared from pinewood and natural hematite. *Bioresource Technology*, 175, 391-395.
- Wells, H., Sizeland, K., Edmonds, R., Aitkenhead, W., Kappen, P., Glover, C., Johannessen, B. and Haverkamp, R. (2014). Stabilizing Chromium from Leather Waste in Biochar. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2(7), pp.1864-1870.
- Xiao, Y., & Hill, J. (2017). Impact of Pore Size on Fenton Oxidation of Methyl Orange Adsorbed on Magnetic Carbon Materials: Trade-Off between Capacity and Regenerability. *Environmental Science & Technology*, 51(8), 4567-4575.
- Yang, H., Yan, R., Chen, H., Lee, D., & Zheng, C. (2007). Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel*, 86(12-13), 1781-1788.

- Yang, J., Li, H., Zhang, D., Wu, M., & Pan, B. (2017). Limited role of biochars in nitrogen fixation through nitrate adsorption. *Science Of The Total Environment*, 592, 758-765.
- Yang, X., Jin, D., Zhang, M., Wu, P., Jin, H., & Li, J. et al. (2016). Fabrication and application of magnetic starch-based activated hierarchical porous carbon spheres for the efficient removal of dyes from water. *Materials Chemistry And Physics*, 174, 179-186.
- Yao, Y., Gao, B., Fang, J., Zhang, M., Chen, H., & Zhou, Y. et al. (2014). Characterization and environmental applications of clay–biochar composites. *Chemical Engineering Journal*, 242, 136-143.
- Zhang, L., Primera-Pedrozo, J., & Hernández-Maldonado, A. (2010). Thermal Detemplation of Na-SAPO-34: Effect on Sr²⁺-Ion Exchange and CO₂ Adsorption. *The Journal Of Physical Chemistry C*, 114(35), pp. 14755-14762.
- Zhang, M., Gao, B., Yao, Y., & Inyang, M. (2013). Phosphate removal ability of biochar/MgAl-LDH ultra-fine composites prepared by liquid-phase deposition. *Chemosphere*, 92(8), 1042-1047.
- Zhang, Q., Chang, J., Wang, T., & Xu, Y. (2007). Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research. *Energy Conversion And Management*, 48(1), 87-92.
- Zhang, S., Cui, X., Liu, L., & Zhang, W. (2010). A novel chemosynthetic method for the production of nitrate sodalite. *Materials Letters*, 64(24), 2667-2669.
- Zicovich-Wilson, C., & Corma, A. (2000). Modifying the Catalytic Activity of Ti-Zeolites by Isomorphic Substitution of Si by Ge Atoms. A Periodic Quantum-Chemical Study. *The Journal Of Physical Chemistry B*, 104(17), 4134-4140.

Zimmermann, N., & Haranczyk, M. (2016). History and Utility of Zeolite Framework-Type Discovery from a Data-Science Perspective. *Crystal Growth & Design*, 16(6), 3043-3048.

Apéndices

Apéndice A. Estudio de la remoción del colorante verde de metilo por el composite ZB07.

VERDE DE METILO							
Composite ZB07 (0,005 g)				Composite ZB07 (0,0025g)			
Tiempo (min)	Abs	[mg/L] en solución	g retenidos	Tiempo (min)	Abs	[mg/L] en solución	g retenidos
0	1,100	7,13	-	0	1,100	7,13	-
15	1,015	6,59	$0,54 \times 10^{-5}$	15	1,074	6,97	$0,16 \times 10^{-5}$
30	0,783	5,28	$1,85 \times 10^{-5}$	30	0,852	5,73	$1,40 \times 10^{-5}$
45	0,665	4,32	$2,81 \times 10^{-5}$	45	0,742	4,82	$2,31 \times 10^{-5}$
60	0,600	3,90	$3,23 \times 10^{-5}$	60	0,669	4,35	$2,78 \times 10^{-5}$

Apéndice B. Estudio de la remoción del colorante verde de metilo por el composite ZB08.

VERDE DE METILO							
Composite ZB08 (0,005 g)				Composite ZB08 (0,0025g)			
Tiempo (min)	Abs	[mg/L] en solución	g retenidos	Tiempo (min)	Abs	[mg/L] en solución	g retenidos
0	1,100	7,13	-	0	1,100	7,13	-
15	1,005	6,52	$0,61 \times 10^{-5}$	15	1,032	6,70	$0,43 \times 10^{-5}$
30	0,798	5,38	$1,75 \times 10^{-5}$	30	0,839	5,65	$1,48 \times 10^{-5}$
45	0,693	4,50	$2,63 \times 10^{-5}$	45	0,732	4,76	$2,37 \times 10^{-5}$

60	0,631	4,10	$3,03 \times 10^{-5}$	60	0,663	4,31	$2,82 \times 10^{-5}$
----	-------	------	-----------------------	----	-------	------	-----------------------

Apéndice C. Estudio de la remoción del colorante verde de metilo por el composite ZB09.

VERDE DE METILO							
Composite ZB09 (0,005 g)				Composite ZB09 (0,0025g)			
Tiempo (min)	Abs	[mg/L] en solución	g retenidos	Tiempo (min)	Abs	[mg/L] en solución	g retenidos
0	1,100	7,13	-	0	1,100	7,13	-
15	1,053	6,83	$0,3 \times 10^{-5}$	15	1,033	6,71	$0,42 \times 10^{-5}$
30	0,815	5,49	$1,64 \times 10^{-5}$	30	0,806	5,43	$1,7 \times 10^{-5}$
45	0,691	4,48	$2,65 \times 10^{-5}$	45	0,742	4,82	$2,31 \times 10^{-5}$
60	0,629	4,08	$3,05 \times 10^{-5}$	60	0,637	4,14	$2,99 \times 10^{-5}$

Apéndice D. Estudio de la remoción del colorante naranja de metilo por el composite ZB07.

NARANJA DE METILO							
Composite ZB07 (0,005 g)				Composite ZB07 (0,0025g)			
Tiempo (min)	Abs	[mg/L] en solución	g retenidos	Tiempo (min)	Abs	[mg/L] en solución	g retenidos
0	0,751	9,33	-	0	0,751	9,33	-
15	0,743	9,22	$0,11 \times 10^{-5}$	15	0,750	9,32	$0,01 \times 10^{-5}$
30	0,730	9,06	$0,27 \times 10^{-5}$	30	0,735	9,13	$0,20 \times 10^{-5}$
45	0,729	9,04	$0,29 \times 10^{-5}$	45	0,734	9,12	$0,21 \times 10^{-5}$
60	0,712	8,84	$0,49 \times 10^{-5}$	60	0,724	8,99	$0,34 \times 10^{-5}$

Apéndice E. Estudio de la remoción del colorante naranja de metilo por el composite ZB08.

NARANJA DE METILO							
Composite ZB08 (0,005 g)				Composite ZB08 (0,0025g)			
Tiempo (min)	Abs	[mg/L] en solución	g retenidos	Tiempo (min)	Abs	[mg/L] en solución	g retenidos
0	0,751	9,33	-	0	0,750	9,32	-
15	0,746	9,27	$0,06 \times 10^{-5}$	15	0,744	9,24	$0,08 \times 10^{-5}$
30	0,741	9,20	$0,13 \times 10^{-5}$	30	0,738	9,17	$0,15 \times 10^{-5}$
45	0,734	9,12	$0,21 \times 10^{-5}$	45	0,720	8,94	$0,38 \times 10^{-5}$
60	0,704	8,74	$0,59 \times 10^{-5}$	60	0,707	8,78	$0,54 \times 10^{-5}$

Apéndice F. Estudio de la remoción del colorante naranja de metilo por el composite ZB09.

NARANJA DE METILO							
Composite ZB09 (0,005 g)				Composite ZB09 (0,0025g)			
Tiempo (min)	Abs	[mg/L] en solución	g retenidos	Tiempo (min)	Abs	[mg/L] en solución	g retenidos
0	0,756	9,39	-	0	0,754	9,36	-
15	0,753	9,35	$0,04 \times 10^{-5}$	15	0,750	9,32	$0,04 \times 10^{-5}$
30	0,747	9,28	$0,11 \times 10^{-5}$	30	0,720	8,94	$0,42 \times 10^{-5}$
45	0,731	9,08	$0,31 \times 10^{-5}$	45	0,720	894	$0,42 \times 10^{-5}$
60	0,731	9,08	$0,31 \times 10^{-5}$	60	0,716	8,89	$0,47 \times 10^{-5}$