



Universidad Nacional de San Luis

Facultad de Ingeniería y Ciencias Agropecuarias

***POTENCIAL SOLIDO ADSORBENTE PARA EL TRATAMIENTO
DE EFLUENTES INDUSTRIALES.***

MARÍA DE LOS ÁNGELES COSTANZO

TRABAJO FINAL DE INGENIERÍA QUÍMICA

DIRECTORA: DRA. MARÍA CECILIA ÁVILA

CO-DIRECTORA: DRA. MARÍA LUCIA RUIZ

VILLA MERCEDES

2024

© 2024 MARÍA DE LOS ÁNGELES COSTANZO

Se autoriza la reproducción total o parcial, con fines académicos, por cualquier medio o procedimiento, incluyendo la cita bibliográfica del documento

Este trabajo se lo dedico a mi mamá y a mi papá que siempre me han brindado su apoyo incondicional y la oportunidad de convertirme en profesional.

Agradezco profundamente a mi directora y co-directora por haberme guiado y acompañado en este proceso.

Agradezco a la FICA-UNSL e INTEQUI-CONICET por permitirme realizar este Trabajo Final.

RESUMEN

El presente trabajo trata sobre el impacto ambiental de la industria textil, especialmente en relación con la contaminación del agua por presencia de colorantes en los efluentes. Los colorantes orgánicos, especialmente los azoicos, como el naranja reactivo o naranja reactobond, son difíciles de biodegradar y plantean serios problemas para los ecosistemas acuáticos, afectando la penetración de la luz, la fotosíntesis y provocando problemas de toxicidad en organismos acuáticos y humanos. Se han propuesto diversos métodos de tratamiento de estos efluentes, como la coagulación-floculación, procesos de oxidación avanzada, tecnología de membranas y, adsorción, siendo esta última una solución eficiente y económica. Para que la adsorción cumpla con este objetivo se requiere un adsorbente competitivo. Los sólidos tipo hidrotalcita como los hidróxidos dobles laminares, han demostrado ser efectivos en la adsorción de colorantes aniónicos, debido a su capacidad de intercambio iónico y alta superficie específica. Estos compuestos tienen aplicaciones en diversas áreas, desde la remediación ambiental hasta la nanotecnología. La estructura laminar de estos materiales permite la retención de contaminantes, lo que los convierte en una opción atractiva para el tratamiento de aguas residuales. En este trabajo se desarrolla la técnica más adecuada para la síntesis de los adsorbentes propuestos. Dichos adsorbentes se caracterizan para interpretar su comportamiento fisicoquímico y correlacionarlos con su desempeño frente al adsorbato. Las variables que afectan al sistema, como lo son la temperatura, el tiempo de contacto y las concentraciones tanto del contaminante como del adsorbente serán estudiadas. Finalmente se presenta un breve análisis de costos, en donde se evalúan los factores influyentes en la producción del adsorbente seleccionado como el más adecuado para inyectarse al mercado, y se propone una serie de equipos, los cuales serán clave para la producción a gran escala del Hidróxido Doble Laminar.

Palabras clave: Adsorción, Hidróxido Doble Laminar, colorante reactivo

ÍNDICE

Capítulo 1: Introducción	1
1. Introducción	2
1.1 Colorantes	7
1.1.1 Impacto en el ecosistema acuático	8
1.2 Métodos de remediación	10
1.3 Hidróxido Doble Laminar tipo Hidrotalcita	13
1.3.1 Breve historia y descubrimiento de la Hidrotalcita	14
1.3.2 Propiedades Estructurales	15
1.3.3 Propiedades Físicas y Químicas	16
1.4 Propuesta de trabajo	18
Capítulo 2: Materiales y Métodos	19
2. Materiales y Métodos	20
2.1 Materiales	20
2.1.1 Hidróxidos dobles laminares	20
2.1.1.1 Métodos de síntesis y preparación	20
2.1.1.2 Métodos de precipitación	20
2.1.1.3 Síntesis del Hidróxido Doble Laminar	22
2.1.2 Colorantes	24
2.1.2.1 Naranja Reactivo 16	25
2.2 Métodos	26
2.2.1 Métodos de caracterización utilizados	26
2.2.1.1 Difracción de Rayos X (DRX)	27
2.2.1.2 Espectroscopía de Infrarrojo	29
2.2.1.3 Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)	31
2.2.1.4 Termogravimetría	31

2.2.1.5 Área superficial, Método BET	33
2.2.2 Medidas de adsorción	35
2.2.2.1 Espectrofotometría de UV-Vis	35
2.2.2.1.1 Instrumentación	36
2.2.2.1.2 Procedimiento	37
2.2.2.2 Análisis de remoción	39
Capítulo 3: Caracterización de los sólidos	40
3. Caracterización de los sólidos	41
3.1 Difracción de Rayos X	41
3.2 Espectroscopia Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR)	44
3.3 Área superficial, BET	45
3.4 Termogravimetría	47
3.5 Conclusiones parciales	50
Capítulo 4: Proceso de adsorción	51
4. Proceso de Adsorción	52
4.1 Proceso de adsorción del sistema NR16/HDL	54
4.1.1 Influencia de la concentración inicial y el tiempo de contacto	54
4.1.2 Influencia de la masa de HDL	56
4.1.3 Isotermas de Adsorción de HDL	57
4.1.4 Influencia de la Temperatura y el Estudio termodinámico de la adsorción del NR16 sobre HDL	65
4.1.5. Cinética de Adsorción para el sistema NR16/HDL	67
4.2. Proceso de adsorción del sistema NR16/HDLc	71
4.2.1 Influencia de la Concentración inicial y el tiempo de contacto	72
4.2.2 Influencia de la masa de HDLc	73
4.2.3 Isotermas de adsorción con HDLc	75

4.2.4 Influencia de la Temperatura y el Estudio termodinámico de la adsorción del NR16 sobre HDLc	77
4.2.5. Cinética de la remoción de NR16 con HDLc	79
4.3 Conclusiones Parciales	81
Capítulo 5: Análisis económico	83
5. Análisis económico	84
5.1 Contexto	84
5.2 Análisis de costos	85
5.2.1 Producto a comercializar	85
5.2.2 Costos para producir el HDL	85
5.2.3 Equipos de producción a escala industrial	86
5.2.4 Materia Prima	93
5.3 Conclusiones parciales	95
Capítulo 6: Conclusiones finales	97
6. Conclusiones finales	98
Referencias	102

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Diagrama de flujo generalizado del proceso textil	3
Figura 1.2. Estructura de un compuesto tipo Hidrotalcita	15
Figura 2.1. Equipamientos para la síntesis del sólido HDL.	23
Figura 2.2. Estructura utilizada para el lavado.	23
Figura 2.3. (a) HDL después del lavado; (b) HDL luego del secado.	24
Figura 2.4. Clasificación de los tintes textiles en base a su composición química	25
Figura 2.5. Difracción de rayos X por medio de un cristal	28
Figura 2.6. Tipo de vibraciones moleculares	30
Figura 2.7. Diagrama del equipo de Termogravimetría	32
Figura 2.8. Esquema de los Espectrofotómetros: a) Instrumento de un solo haz; b) Instrumento de doble haz.	36
Figura 2.9. espectro del colorante NR16	37
Figura 2.10. Curva de Calibración del colorante NR16	38
Figura 3.1. DRX del HDL	42
Figura 3.2. DRX del HDLc	43
Figura 3.3. FTIR del HDL	44
Figura 3.4. FTIR del HDLc	45
Figura 3.5. Isotherma de adsorción-desorción de N ₂ a 76,8K sobre HDL	46
Figura 3.6. Isotherma de adsorción-desorción de N ₂ a 76,8K sobre HDLc.	47
Figura 3.7. TGA-DTA HDL	48
Figura 3.8. TGA-DTA HDLc	49
Figura 3.9. DTA HDL y HDLc	50
Figura 4.1. Influencia de la C _i y tiempo de contacto	55
Figura 4.2: Eficiencia de Remoción de HDL	55
Figura 4.3. Influencia del tiempo en la dosis de HDL	56

Figura 4.4. Efecto de la dosis del Adsorbente sobre la eficiencia de la adsorción	57
Figura 4.5. Representación de las isothermas de la IUPAC	58
Figura 4.6. Isotherma de adsorción del NR16 usando HDL	59
Figura 4.7. Linealización del modelo de Langmuir	62
Figura 4.8. Linealización del modelo de Freundlich	63
Figura 4.9. Linealización del Modelo de Dubinin-Raduskevich	63
Figura 4.10. Efecto de la temperatura sobre la capacidad de adsorción	65
Figura 4.11. Influencia de la temperatura sobre la adsorción de NR16	66
Figura 4.12. La evolución del proceso de adsorción respecto del tiempo de contacto	68
Figura 4.13. Ajuste del modelo de Ho de Pseudo Segundo Orden	70
Figura 4.14. Efecto memoria	71
Figura 4.15. Influencia de la concentración inicial del colorante y el tiempo de contacto con HDLc	72
Figura 4.16. Eficiencia de la adsorción en función del tiempo a diferentes C_i de NR16	73
Figura 4.17. Influencia del tiempo en la masa del HDLc	74
Figura 4.18. Efecto de la dosis del adsorbente sobre la eficiencia de la adsorción	74
Figura 4.19. Linealización del modelo de Langmuir	75
Figura 4.20. Linealización del modelo de Freundlich	76
Figura 4.21. Linealización del modelo de Dubinin-Raduskevich	76
Figura 4.22. Efecto de la temperatura sobre la capacidad de adsorción de la HDLc	78
Figura 4.23. Efecto de la temperatura en el proceso de remoción	78
Figura 4.24. Ajuste del modelo de Ho-Mckay o Modelo de Pseudo Segundo Orden	80
Figura 5.1. Diagrama de flujo del proceso de obtención de HDL	86
Figura 5.2. Grafico de Gantt para la producción de HDL	88
Figura 5.3. Reactor de tanque agitado tipo Batch	91
Figura 5.4. Filtro prensa de placa y marco	91
Figura 5.5. Secador de bandejas	93

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1. Reactivos para la síntesis de HDL	21
Tabla 2.2. Sólidos adsorbentes	24
Tabla 2.3. Características del colorante	26
Tabla 2.4. Regiones del espectro infrarrojo	29
Tabla 2.5. Valores de adsorción de NR16 para cada λ	37
Tabla 2.6. Concentraciones y absorbancias de las muestras	38
Tabla 3.1. valores de 2θ para HDL	42
Tabla 3.2. valores de 2θ para HDLc	43
Tabla 3.3. Propiedades Texturales para los sólidos adsorbentes.	46
Tabla 4.1. Descripción de los parámetros de Langmuir	60
Tabla 4.2. Descripción de los parámetros de Freundlich	61
Tabla 4.3. Descripción de los parámetros de D-R	62
Tabla 4.4. Valores de los parámetros de las isothermas de Langmuir, Freundlich y DubininRadushkevich	64
Tabla 4.5. Parámetros termodinámicos para la adsorción de NR16 sobre HDL	67
Tabla 4.6. Parámetros cinéticos de los modelos de pseudo primer y segundo orden	69
Tabla 4.7. Parámetros cinéticos de los modelos cinéticos	71
Tabla 4.8. Parámetros de los modelos de isothermas de adsorción para HDLc	77
Tabla 4.9. Parámetros termodinámicos del sistema NR16/HDLc	79
Tabla 4.10. Parámetros cinéticos de los modelos cinéticos para el sistema NR/HDLc	81
Tabla 5.1. Duración de cada etapa de producción	88
Tabla 5.2. HDL por lote	89
Tabla 5.3. Materia prima por bachada	89
Tabla 5.4. Usos del agua	90
Tabla 5.5. Volumen del reactor y caudal de trabajo del filtro	90

Tabla 5.6. Reactivos para la obtención de HDL	93
Tabla 5.7. Cálculo de materia prima para la producción de HDL	94
Tabla 5.8. Precios por kilogramo de los reactivos	95
Tabla 5.9. Precios de materia prima para producir 500kg anuales de HDL	95



CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN

1. Introducción

La industria textil es una de las más contaminantes del mundo, impactando significativamente al medio ambiente a través de diversos procesos y productos químicos utilizados en la fabricación de tejidos y prendas de vestir. Dentro de las preocupaciones ambientales asociadas a esta actividad, se destacan el consumo de recursos hídricos, la emisión de gases de efecto invernadero, el empleo de sustancias químicas, la generación de residuos y la contaminación del agua, siendo esta última la más relevante entre las mencionadas. Este fenómeno se atribuye principalmente a los vertidos de efluentes liberados por las empresas textiles sin antes recibir el tratamiento adecuado [1,2].

La principal fuente de contaminación en las aguas residuales de la industria textil proviene de los procesos de teñido y acabado, los cuales implican el uso de una amplia variedad de productos químicos y colorantes, generalmente compuestos orgánicos de naturaleza compleja. La eliminación del color de las aguas residuales generadas por la industria textil y la fabricación de colorantes es una preocupación ambiental de gran interés. Además, solo el 47% de colorantes identificados son biodegradables. Dado que no todos estos compuestos se incorporan al producto final, se convierten en residuos y plantean desafíos para su eliminación [1,2].

Entre las principales mediciones de contaminantes de las aguas residuales textiles compuestas, se destacan: mediciones de la demanda bioquímica de oxígeno (DBO), la demanda química de oxígeno (DQO), los sólidos en suspensión (SS) y los sólidos disueltos (DS). Los valores de DQO en estas aguas residuales compuestas son notablemente elevados en comparación con otros parámetros. En la mayoría de los casos, la relación entre DBO/DQO en las aguas residuales textiles compuestas ronda alrededor de 0,25, lo que sugiere la presencia de una gran cantidad de materia orgánica no biodegradable en dichas aguas residuales [1,2].

Con el fin de facilitar la comprensión del proceso textil e identificar los puntos de generación de efluentes contaminados, se elabora un diagrama de flujo que se presenta en la Figura 1.1.

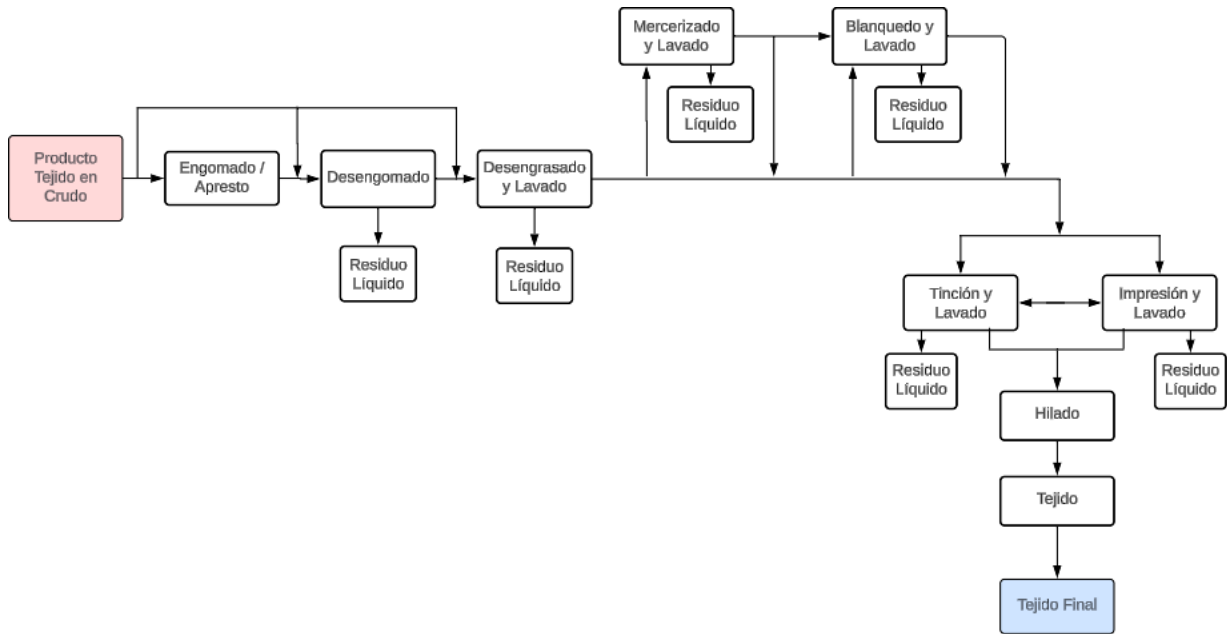


Figura 1.1. Diagrama de flujo generalizado del proceso textil [1,2].

Se proporciona una breve explicación de cada operación mencionada previamente en el diagrama de flujo:

- **Engomado/Aprestado:** Durante el proceso de convertir hilos de algodón en tejidos, se aplican diversas sustancias (pueden ser sintéticos o naturales) como almidón, almidón modificado, alcohol polivinílico, acetato de polivinilo, carboximetilcelulosa y gomas a la urdimbre con el propósito de mejorar su manejo, apariencia y durabilidad. Se aplica generalmente antes de teñir, imprimir o acabar el tejido. El objetivo principal es aumentar la rigidez del tejido, mejorar su resistencia al desgaste, reducir la formación de arrugas y facilitar el proceso de cosido. Además, puede influir en la capacidad del tejido para retener el color y proporcionar una superficie más uniforme para la aplicación de acabados posteriores [1,2].

Esta operación genera aguas residuales como consecuencia de la limpieza de los equipos de la operación. Aunque su volumen es reducido, dependiendo de la fórmula empleada, estas aguas residuales pueden contener niveles significativos de DBO, DQO y sólidos en suspensión.

- **Desengomado:** el proceso de desengomado implica la eliminación de la sustancia aplicada al hilo durante la operación de engomado mediante técnicas como la hinchazón/solubilización, la hidrólisis o la oxidación del apresto hasta alcanzar una forma

soluble. Los métodos de desengomado, y por ende las características del efluente, varían según el tipo de sustancia empleada. El desengomado puede realizarse de manera sencilla mediante el lavado en caliente con detergentes a fines, o de manera más compleja, como la degradación por enzimas, cuando se trata de almidón o almidón modificado [1,2].

La carga de contaminantes en el efluente de desengomado proviene de los aditivos utilizados en las formulaciones de la sustancia utilizada en la operación de sizing, así como de surfactantes, enzimas, ácidos o álcalis.

- **Desengrasado:** la intensidad del proceso depende del tipo de material. En el algodón se realiza el desengrasado para eliminar ceras naturales, pectinas, aceites de hilado y otros componentes no celulósicos utilizando soluciones alcalinas calientes (generalmente sosa cáustica o carbonato de sodio) que contienen detergentes o jabones. En el efluente de esta operación, cuando se trabaja con algodón, también es posible encontrar entre sus componentes herbicidas, insecticidas, defoliantes y desecantes, junto con fungicidas y cualquier otro tipo de químico utilizado para el cultivo, cosecha y preservación del algodón en su transporte y almacenamiento. Los líquidos residuales de esta operación, sobre todo en el caso de tratar algodón, deben considerarse químicamente agresivos y hasta tóxicos [1,2].

- **Mercerizado:** se lleva a cabo principalmente en tejidos de algodón puro, los cuales son tratados con un baño concentrado de soda cáustica y un lavado final con ácido para neutralizarlos. Su propósito es impartir lustre y también aumentar la afinidad al teñido y la resistencia a la tracción. Las aguas residuales tienen niveles bajos de DBO y sólidos totales, pero son altamente alcalinas antes de la neutralización [1,2].

- **Blanqueamiento:** el proceso de blanqueamiento tiene como objetivo eliminar el tinte amarillento natural presente en el algodón y otras fibras, con el fin de aumentar su blancura. Esta etapa resulta fundamental cuando se desea obtener un tejido de color blanco o se busca teñirlo de tonalidades claras. Se trata de un procedimiento de oxidación que comúnmente se lleva a cabo utilizando peróxido de hidrógeno, hipoclorito de sodio o clorito de sodio o algún otro oxidante fuerte. Durante el proceso de blanqueamiento, se suelen emplear diferentes productos químicos auxiliares, como ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, soda cáustica, bisulfito de sodio, surfactantes y agentes

quelantes. Estos aditivos se utilizan tanto durante el blanqueamiento como en los enjuagues finales, contribuyendo así a la carga de contaminación del proceso. En el caso de productos textiles fabricados exclusivamente con materiales sintéticos o de lana, solo se requiere un proceso de blanqueamiento ligero, o incluso puede omitirse por completo. En consecuencia, las aguas residuales generadas en estos casos no representan una fuente significativa de contaminación [1,2].

- Carbonización: se lleva a cabo principalmente en materiales de lana al 100% con el propósito de eliminar cualquier rastro de materia vegetal. Este proceso puede ejecutarse tanto en las fibras durante el proceso de lavado inicial como en la etapa de tejido, dependiendo del nivel de impurezas y del uso final previsto para la lana. La carbonización implica sumergir el material en ácido sulfúrico diluido, seguido de un proceso de secado y horneado. La materia celulósica frágil se elimina mecánicamente mediante una máquina especializada, y posteriormente el material se neutraliza con carbonato de sodio, se enjuaga y se seca [1,2].

- Teñido: la tinción de los textiles se realiza para otorgarle color al tejido y hacerlo más atractivo, así como también proporcionar más diversidad de producto al mercado. Pero la amplia variedad de la química de los colorantes y los modos operativos del proceso de teñido complica la identificación de los tipos genéricos de aguas residuales. Cada año, se fabrican globalmente más de 70 millones de toneladas de colorantes sintéticos, con las industrias textiles consumiendo más de 10,000 toneladas de estos colores [1,2].

- Cardado: Principalmente, esta operación se limita a los tejidos de lana, aunque en la práctica algunos tejidos peinados son sometidos al cardado. El fin por el cual se realiza este proceso es para que los tejidos se alineen y contraigan, volviéndose más compactos. Se realiza el proceso utilizando soluciones calientes de carbonato de sodio o ácido sulfúrico con la presencia de detergentes y agitación mecánica. Después de cardarlo, se drena la solución y se neutraliza el tejido tratado con ácido antes de lavarlo a fondo para eliminar los residuos químicos [1,2].

- Tejido: el tejido es una operación en seco que se realiza para convertir hilos en tela. Sin embargo, se pueden utilizar telares que emplean un chorro de agua para insertar el hilo de trama entre los hilos de urdimbre para esta operación. Dado que

contiene los ingredientes del engomado utilizados en los hilos de urdimbre, esta agua generalmente no se reutiliza. El tipo de telar, la velocidad de telar, las características del tejido y el tamaño de la sección del tejido afectan el volumen del efluente producido, que tiene características similares a las aguas residuales de engomado [1,2].

Las industrias textiles juegan un papel significativo en el aumento tanto de la economía global como de la contaminación ambiental en varios países. Es por ello que es de suma importancia abordar con eficiencia el tratamiento de los efluentes que se producen. El desafío que se plantea no es solo encontrar una operación eficiente para tratar las aguas contaminadas sino también que este tipo de operación sea lo más económica posible ya que no es una etapa que le agregue valor al producto a comercializar, pero sí incrementa los costos de producción.

Aproximadamente, del 15 al 50% de los colorantes azoicos que no están unidos a las fibras y tejidos son descargados en las aguas residuales debido a procedimientos de teñido textil ineficientes. El proceso de lavado de artículos o tejidos textiles teñidos o estampados resulta en una cantidad significativa de residuos líquidos que contienen colorantes y pigmentos, que oscilan entre el 10% y el 60% del volumen total. Esto conduce al desperdicio de 280000 toneladas de colorantes al año y a la descarga de productos químicos y aditivos como fosfatos y nitratos. Estas sustancias impactan directamente en la fauna acuática, la flora y la salud humana [1,2].

Es importante destacar que los efluentes que contienen tintes reactivos liberados por las industrias textiles son responsables de casi el 17% al 20% de la contaminación global del agua. Los efluentes de colorantes textiles pueden intervenir potencialmente con la penetración de la luz a través de la columna de agua, lo que conduce a un aumento de la DBO y una reducción de la disponibilidad de luz para la vegetación acuática. Esto resulta en problemas fotosintéticos en los productores primarios de los ecosistemas acuáticos. Lo que podría afectar aún más a los consumidores y a toda la cadena alimentaria acuática. La descarga de varios colorantes sintéticos en los acuíferos podría causar efectos genotóxicos, carcinogénicos y mutagénicos en los organismos acuáticos, lo que genera amplias preocupaciones entre los ecologistas. No solo eso, sino que también los colorantes textiles pueden ser tóxicos para los seres humanos. Afectan negativamente al sistema reproductivo, las funciones renales, los hepatocitos y el sistema nervioso central. Es imperativo eliminar estos contaminantes de las fuentes hídricas para mitigar el daño provocado [1,2].

1.1 Colorantes

Los colorantes textiles han sido utilizados desde hace miles de años, por lo que sus orígenes se remontan a la antigüedad. Inicialmente, se obtenían a partir de plantas y otros organismos vivos. A medida que la sociedad crecía, la necesidad de la aplicación de este producto crecía con ella, de modo tal que se requirieron cantidades masivas de estas sustancias para satisfacer la demanda, originando las industrias de colorantes sintéticos en todo el mundo [3].

Estructuralmente, los colorantes textiles son materiales orgánicos que contienen dos componentes: cromóforos y auxocromos. Los cromóforos contienen varios grupos funcionales como $=C=O$, $-N=N$, $O=(C_6H_4)=O$ y $-NO_2$, y se utilizan para colorear telas. Los auxocromos ayudan a mejorar la afinidad de los cromóforos hacia las telas con el objetivo de que el color se arraigue a las fibras [4].

Los colorantes textiles se clasifican ampliamente en categorías hidrofílicas e hidrofóbicas.

Los colorantes ácidos o aniónicos son sustancias hidrofílicas solubles en agua que se utilizan para colorear telas en un pH ácido dentro de una solución acuosa. Estos tintes ácidos se utilizan generalmente para colorear ciertos tipos de fibras hidrofílicas, como la lana, el nylon y el algodón. Los tintes aniónicos se categorizan principalmente en subtipos dependiendo de la presencia de ácido sulfónico o su capacidad de solubilización en medio alcalino. También se clasifican en función de sus grupos cromóforos [5].

Otro grupo de tintes hidrofílicos incluye los tintes catiónicos que son derivados orgánicos y suelen ionizarse en agua para formar cationes coloreados. Las características importantes de los tintes básicos incluyen su intensidad y brillo, que generan tonos superiores en comparación con las otras clases de tintes [5].

Una categoría importante de colorantes solubles en agua, son los tintes reactivos, que se unen fuertemente al sustrato de fibra y por lo tanto se utilizan para teñir lana y algodón. Los grupos reactivos ampliamente empleados para este tinte incluyen tricloropirimidina, difluorocloropirimida, aminofluoro-s-triazina, sulfatoetilsulfona y diclorotriazina, los cuales mejoran las eficiencias de coloración [5].

Entre todos los tintes sintéticos, aproximadamente el 60%-70% de los más comúnmente utilizados son los tintes azoicos, que son ampliamente empleados por las industrias textiles debido a la presencia del grupo funcional $-N=N-$. Además, esta clase de colorante consiste en anillos heterocíclicos, que proporcionan un color intenso y tonos brillantes. La mayoría son carcinogénicos y tóxicos por naturaleza, y debido a su resistencia contra las enzimas, no son fácilmente degradables [5].

Por lo tanto, la descarga del tinte azoico en cuerpos acuáticos podría llevar a la acumulación de aminas aromáticas, las cuales son altamente carcinogénicas por naturaleza.

Algunos tintes azoicos textiles tienen características únicas como alta polaridad y recalcitrancia que evitan su degradación. La eliminación o descomposición de los tintes azoicos depende en gran medida del pH o del entorno redox. Otros tintes también son no biodegradables debido a la presencia de anillos aromáticos fusionados en la estructura de los tintes basados en antraquinona. Y aún si se pudiese llevar adelante la descomposición, se liberan metales pesados tóxicos en el cuerpo acuático que finalmente ingresan a las cadenas alimenticias y dañan todo el ecosistema.

El principal problema ambiental asociado con el uso de colorantes reactivos es su pérdida en el proceso de teñido, ya que la eficiencia de fijación oscila entre el 60 y el 90%. En consecuencia, se liberan cantidades sustanciales de colorantes no fijados en las aguas residuales, lo que muestra una alta carga orgánica según la alta DQO, baja biodegradabilidad y alto contenido de sales del agua residual textil.

1.1.1 Impacto en el ecosistema acuático

Aproximadamente el 20% del tinte utilizado para teñir las fibras textiles no se fija y se elimina en las aguas residuales, este porcentaje puede llegar a ser hasta del 50% en caso de procesos ineficientes, lo que resulta en un alto nivel de contaminación. Sin embargo, el daño ambiental no depende únicamente de la cantidad de tinte descargado, sino también de la mezcla de tintes con otras sustancias, todas ellas con propiedades tóxicas, que componen el efluente de las industrias. Las aguas residuales presentan un pH muy fluctuante y contienen metales pesados como el cromo (Cr), arsénico (As) y zinc (Zn).

Las aguas residuales coloreadas, a veces conteniendo colorantes, visibles a simple vista (<1 ppm), descargadas en cuerpos de agua superficiales o subterráneas, provocan una disminución en la concentración de oxígeno disuelto en el agua [6].

En general, los colorantes sintéticos no son biodegradables debido a sus propiedades químicas y estructura, lo que le confiere la capacidad de persistir durante mucho tiempo (~50 años o más) en el medio ambiente, generando un efecto adverso en este; la mayoría de los colorantes sintéticos son recalcitrantes, carcinogénicos y tóxicos para los ecosistemas [6].

El impacto negativo de estos puede ser bio-magnificado, generando altas tasas de contaminación en niveles tróficos altos. Sin embargo, la toxicidad de cada colorante debe ser evaluada individualmente, ya que el daño que causan depende de la estructura y la concentración de exposición [6].

Entre el 60% y el 70% de los colorantes azoicos son tóxicos, carcinogénicos y resistentes a los tratamientos fisicoquímicos convencionales. La toxicidad de los colorantes azoicos sigue su reducción química y la formación subsiguiente de aminas aromáticas, como la benzidina, dimetoxi-benzidina y dimetil-benzidina. La toxicidad de las aminas aromáticas se debe a su oxidación metabólica, ya que la oxidación genera intermediarios reductores electrofílicos (sales diazonio) que permiten la unión covalente al ADN [6].

Cuando los colorantes azoicos iónicos son desechados en aguas superficiales o residuales, pueden unirse a la materia orgánica suspendida mediante interacciones electrostáticas y adherirse a sedimentos o lodos de aguas residuales, lo que aumenta su persistencia. Además, el agua coloreada o el lodo contaminado entran en contacto con animales acuáticos, transfiriendo los compuestos tóxicos a través de la cadena alimentaria hasta los humanos, lo que provoca trastornos de salud. Si bien las algas son sensibles a los colorantes, el efecto inhibitorio está relacionado principalmente con la inhibición de la luz a altas concentraciones de colorante, más que con un efecto inhibitorio directo de los colorantes. Que de esta manera interfiere en la oxigenación de los cuerpos de agua. De modo que el oxígeno disponible se ve disminuido por dos motivos: tanto para la degradación química del colorante como por la pobre producción de oxígeno de las algas por obstaculizar el proceso de fotosíntesis [6].

Los desechos textiles juegan un papel significativo en la perturbación de la pirámide alimenticia al impactar la transferencia de energía entre los diferentes niveles tróficos. Asimismo, producen el efecto ascendente causando floraciones de algas [6].

Las algas, que son los productores primarios del ecosistema acuático, son muy sensibles a los efectos negativos de los contaminantes textiles. En un experimento, se expusieron microalgas de los géneros *Chlorella* a colorantes textiles, lo que resultó en una reducción de la concentración de proteínas, pigmentos y otros compuestos elementales como carbono y azufre [6].

Los colorantes de antraquinona (Disperse Blue 3, Remazol Brilliant Blue) se podría traducir y los colorantes azoicos (Congo Red, Reactive Orange 16) afectan la bioluminiscencia bacteriana, la morfometría y la viabilidad [5].

Los efluentes de colorantes textiles afectan principalmente a las algas de agua dulce a través de la inducción de especies reactivas de oxígeno (ROS) y el subsiguiente estrés oxidativo [5].

Estos efluentes generan radicales libres y afectan la actividad antioxidante natural, alterando así la homeostasis redox subcelular. Los radicales superóxido, además de dañar las moléculas de lípidos en la membrana plasmática, generan peróxidos de lípidos y afectan la integridad de la membrana. La destrucción de los cloroplastos, la disminución de las clorofilas y la inhibición de las reacciones fotosintéticas son causadas por estos resultados [5].

Tales alteraciones resultan de manera irreversible en una reducción del crecimiento y, en última instancia, en la muerte de especies de algas en entornos acuáticos. Además, la peroxidación lipídica subcelular inducida por los colorantes, el estrés oxidativo y la disfunción de los orgánulos podrían estar relacionados con la disminución de los contenidos de clorofila-a, b y carotenoides de las microalgas de agua dulce [5].

1.2 Métodos de remediación

Ante la problemática planteada se han buscado diversas alternativas para preservar el medio ambiente sin necesidad de sacrificar la producción textil, mediante el tratamiento de efluentes.

Para este tipo de contaminantes se han estudiado diversos métodos para eliminar o reducir el caudal contaminado al medio donde se libera, algunos de estos métodos son:

✓ *Coagulación-Floculación*

La coagulación-floculación se utiliza ampliamente durante el tratamiento de agua o aguas residuales. Es una etapa integral en el tratamiento de aguas superficiales o subterráneas, destinadas al consumo humano. Las aplicaciones típicas son la eliminación/separación de coloides y partículas en suspensión, de materia orgánica natural o de iones metálicos. Las aplicaciones adicionales incluyen la eliminación de metales tóxicos, aniones (es decir, fosfatos), colores, olores, etc. [7].

La desestabilización del coloide se puede lograr con uno, o una combinación de dos o más de los siguientes mecanismos, después de la adición de un agente coagulante:

- Compresión de la doble capa eléctrica
- Adsorción y neutralización de carga
- Adsorción y puenteo entre partículas
- Enredamiento en el precipitado (mediante el uso de una dosis excesiva de coagulante, “floculación de barrido”)

Después de la desestabilización, la floculación favorece la agregación y la formación de flóculos, normalmente tras la adición de un agente floculante adecuado. Se pueden identificar dos tipos generales de floculación: microfloculación (o floculación pericinética), en la que la agregación de partículas se produce mediante el movimiento térmico de las moléculas del fluido (movimiento browniano) y macrofloculación (floculación ortocinética), en la que la agregación de partículas es provocada por la inducción de gradientes de velocidad y la mezcla en la suspensión [7].

Este es uno de los métodos más tradicionales y económicos para el tratamiento de efluentes. Utiliza coagulantes como sulfato de aluminio y cloruro férrico para desestabilizar y agregar partículas suspendidas, incluyendo los colorantes. Aunque es económico, la principal desventaja es la generación de grandes volúmenes de lodo, lo que implica costos adicionales para su disposición [7].

✓ *Procesos de Oxidación Avanzada*

El objetivo del Proceso de Oxidación Avanzada consiste en generar y utilizar el ion oxhidrilo (OH^\cdot) como oxidante fuerte para degradar aquel compuesto que no es posible oxidar mediante oxidantes convencionales. Estos procesos se caracterizan por la producción de oxhidrilos y su selectividad en el ataque de oxidación, el cual es un atributo muy atractivo del método. La generación de este ion se consigue mediante múltiples formas, algunas opciones son [8]:

- $\text{O}_3 / \text{H}_2\text{O}_2$
- $\text{O}_3 / \text{OH}^\cdot$
- $\text{O}_3 / \text{Catalizador}$
- $\text{Fe}^{2+} / \text{H}_2\text{O}_2$
- $\text{O}_3 / \text{UV-C}$
- $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV-C}$

Los procesos de oxidación avanzada (AOP), como la oxidación con peróxido de hidrógeno, ozono y fotocatalisis, son altamente efectivos para la degradación de colorantes complejos. Estos métodos generan radicales libres que oxidan los colorantes hasta su mineralización. A pesar de su alta eficiencia, los AOP suelen ser costosos debido al alto consumo de energía y reactivos [8].

✓ *Tecnología de Membranas*

Una membrana es una fase permeable o semipermeable, a menudo conocida como sólido polimérico delgado, que restringe el movimiento de ciertas especies. Es una barrera que es capaz de permitir que un componente de la mezcla penetre libremente en la membrana, al tiempo que impide la permeación de otro componente. La separación de membranas se puede operar en dos modos principales que son la dirección del flujo de alimentación hacia la orientación de la membrana. Se conocen como filtración sin salida y filtración de flujo cruzado [9].

La ultrafiltración, nanofiltración y ósmosis inversa son tecnologías de membranas que han ganado popularidad en el tratamiento de efluentes textiles. Estas tecnologías son capaces de retener colorantes y otros contaminantes a nivel molecular. Sin embargo, los costos de instalación, operación y el reemplazo periódico de membranas pueden ser prohibitivos [9].

✓ Adsorción

La adsorción es un método ampliamente utilizado debido a su eficacia. La técnica consiste en poner en contacto el sólido adsorbente con el efluente contaminado y determinar su capacidad de remoción de contaminantes. Por lo tanto, la selección del adsorbente adecuado es de suma importancia para que esta técnica sea lo más eficiente posible [10].

Los materiales más comunes para ejecutar este proceso incluyen carbón activado e hidróxidos dobles laminares (HDLs). Los HDLs, en particular, han demostrado ser efectivos en la adsorción de colorantes aniónicos debido a su alta área superficial y capacidad de intercambio iónico [10].

Este último es el método seleccionado para su estudio y desarrollo en este trabajo. Se seleccionó en base a sus muchas ventajas, como son la sencillez de su diseño de obtención y funcionamiento, su alto rendimiento, que permite expulsar los compuestos químicos tóxicos sin alterar la calidad del agua y, lo más importante el hecho de que es más económico que otros métodos. Además de su eficacia en la eliminación de colorantes de medios acuosos la estrategia de adsorción ofrece muchas ventajas para las escalas industriales, como la relación costo-beneficio, su operación rápida y sencilla, el hecho de que los colorantes adsorbidos pueden ser recuperados mediante desorción, lo que podría proponerse como una reutilización de materia prima que implicaría menor costo en la fabricación [11].

1.3 Hidróxido Doble Laminar tipo Hidrotalcita.

La Hidrotalcita (HT), también llamada hidróxido doble laminar (HDL), ya que pertenece a este grupo de minerales; o hidróxido de aluminio y magnesio, es característica por su estructura en capas alternadas de iones metálicos y aniones, es un material con propiedades únicas de intercambio iónico y adsorción. Está compuesta por capas de octaedros de hidróxido de magnesio y aluminio, con iones aniónicos (como carbonatos, sulfatos o cloruros) intercalados entre ellas para mantener la neutralidad eléctrica [12].

Su versatilidad y aplicaciones en diversas áreas, como la catálisis, la remediación ambiental y la industria farmacéutica ha despertado un gran interés en la comunidad científica. Se ha investigado también la Hidrotalcita en el ámbito de la nanotecnología, gracias a sus propiedades a escala nanométrica y su potencial en aplicaciones avanzadas [13].

En síntesis, la Hidrotalcita tiene una estructura en capas única que le otorga propiedades interesantes en cuanto a intercambio iónico, adsorción y aplicaciones avanzadas en diversos ámbitos científicos y tecnológicos.

1.3.1 Breve historia y descubrimiento de la Hidrotalcita

El descubrimiento de la Hidrotalcita y su historia abarcan varios hitos significativos en la ciencia de los materiales. El mineral de doble lámina, llamado también hidróxido de aluminio y magnesio, fue descubierto por el destacado mineralogista sueco Jöns Jacob Berzelius en 1842, dentro del marco de sus estudios pioneros sobre la mineralogía y la composición de minerales. El hidróxido doble laminar se llamó Hidrotalcita debido a su similitud estructural con la Hidrotalcita, un mineral de la familia de los silicatos [14].

A pesar de su descubrimiento temprano, no fue sino hasta mediados del siglo XX cuando se empezaron a comprender en profundidad su estructura cristalina y sus propiedades únicas. En la década de 1940, el descubrimiento inicial de los (Hidróxidos Dobles Laminares) HDLs y su estructura en capas se atribuye a la investigación pionera de Carlsson, quien observó la formación espontánea de estas estructuras durante la precipitación de ciertos hidróxidos metálicos en presencia de iones aniónicos en solución. Los estudios de investigación avanzada dirigidos por Shoji Takaoka revelaron la estructura en capas dobles de la Hidrotalcita y su capacidad para intercambiar iones, sentando las bases para su estudio y aplicación en varios campos científicos. El hallazgo marcó un cambio radical en la comprensión de los minerales de capas dobles y su potencial en la química de materiales [15,16].

En la década de 1970, los trabajos de investigación realizados por Jones y Atkins [17] en el Reino Unido ampliaron considerablemente la comprensión sobre la Hidrotalcita y sus aplicaciones prácticas. Sus investigaciones sobre la capacidad de adsorción de la Hidrotalcita en varios entornos y su papel en reacciones catalíticas han ampliado las posibilidades de aplicación de este mineral en ámbitos como la remediación ambiental y la producción sostenible de materiales.

La combinación de estos avances históricos, desde el descubrimiento inicial por Berzelius hasta los estudios detallados de la estructura y las aplicaciones por parte de Takaoka, Jones y Atkins, ha establecido firmemente a la Hidrotalcita como un mineral de importancia tanto en la investigación científica como en la aplicación práctica en diversas industrias y campos científicos.

1.3.2 Propiedades Estructurales

Las Hidrotalcitas están constituidas por cationes Mg^{2+} (provenientes de brucita, $Mg(OH)_2$) los cuales comparten sus bordes formando capas laminares. Las mismas se encuentran apiladas una encima de otra y se mantienen juntas gracias a enlaces puente de Hidrógeno, como se puede observar en la Figura 1.2.

Los iones de Mg^{2+} pueden ser sustituidos por iones trivalentes de radio similar (como Fe^{3+} para piroaurita o Al^{3+} para Hidrotalcita) confiriéndole al compuesto una carga positiva. Ésta es entonces neutralizada por los aniones carbonato CO_3^{2-} que se encuentran en las intercapas (región media entre las capas laminares de brucita), intercalados con moléculas de agua.

Por lo tanto, las características principales de las Hidrotalcitas serán determinadas por: la naturaleza de la capa laminar de brucita; por el tipo de apilamiento de las mismas y por la posición de los aniones y moléculas de agua en la intercapa [18].

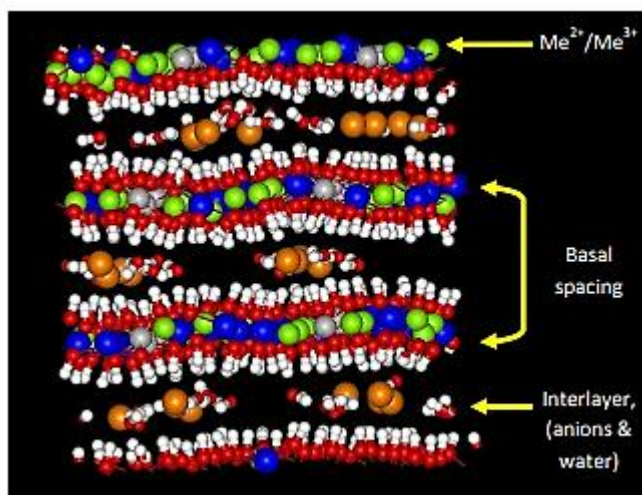


Figura 1.2. Estructura de un compuesto tipo Hidrotalcita [19].

Al igual que en la estructura de la brucita, los cationes de las Hidrotalcitas ocupan aleatoriamente los sitios octaedrales de la configuración empaquetada de los iones oxidrilo.

Los aniones y las moléculas de agua están intercalados al azar en la región interlaminar, siendo capaces de romper sus enlaces y formar otros nuevos. Los átomos de oxígeno de las moléculas de agua y de los grupos carbonato están distribuidos aproximadamente alrededor de los ejes de simetría existentes entre los grupos oxidrilo de las capas laminares adyacentes [18].

1.3.3 Propiedades Físicas y Químicas

Las propiedades que caracterizan a los hidróxidos dobles laminares, que los hacen atractivos para su utilización en diversas áreas son:

- Estabilidad química
- Estabilidad térmica
- Alta área superficial específica
- Efecto memoria
- Alta capacidad de intercambio aniónico
- Propiedades ácido-base

Estabilidad química

La estabilidad química es de gran importancia para muchas aplicaciones prácticas de los HDLs. La misma se evalúa en términos de la solubilidad en agua. La cual incrementa en el orden $Mg^{2+} < Mn^{2+} < Co^{2+} < Zn^{2+}$ para cationes divalentes, y $Al^{3+} < Fe^{3+}$ para cationes trivalentes. Esta tendencia concuerda con los valores de pK_b para los hidróxidos metálicos correspondientes, por lo tanto, de forma adicional a la solubilidad, una solución acuosa de HDLs conteniendo Mg resulta más alcalina que una solución conteniendo Zn [20].

Basicidad

En cuanto a la basicidad que presentan las Hidrotalcitas, puede modificarse cambiando la naturaleza de los cationes que conforman la lámina o de los aniones interlaminares.

Al someter a los HDLs a tratamiento térmico se pone de manifiesto su basicidad debido a tres tipos de centros:

- Grupos hidroxilos terminales (se comportan como centros básicos de Brønsted)
- Pares ácido-base
- Oxígenos terminales: O^{2-}

La fuerza de los sitios básicos en la Hidrotalcitas calcinadas a 600°C es 150 veces mayor que en el caso de MgO calcinado, siendo los valores del área específica 3 veces mayor [20].

Estabilidad Térmica

La estabilidad térmica de los HDLs ha sido investigada de manera intensa debido a que los productos de descomposición térmica resultan de gran interés para las aplicaciones en el área de catálisis. Aún con la diversidad en composición de metales, la mayoría exhiben un comportamiento similar que ocurre en tres etapas principales [20].:

- *Deshidratación*

Tiene lugar a bajas temperaturas (inferiores a 225°C) y representa la pérdida del agua fisisorbida y del agua interlaminar. Se diferencia la pérdida del agua fisisorbida a temperaturas inferiores a 100°C [20].

- *Descomposición química*

Se da en el rango de temperaturas de entre 300-400°C e incluye la pérdida de los grupos hidroxilos unidos a los cationes laminares y la descomposición de los aniones interlaminares, formando una mezcla de óxidos [20].

- *Cristalización de los óxidos*

La mezcla de óxidos resultante de la descomposición térmica de los HDLs tiene propiedades interesantes como son: una alta área superficial específica en el intervalo 100-300 m²/g y la interdispersión homogénea de los elementos térmicamente estables [20].

Efecto memoria

Es una de las propiedades más interesantes que presentan los materiales tipo Hidrotalcita. Consiste en la capacidad de recuperar su configuración original después de someterse a calcinación. Reconstruyen su estructura original al ponerse en contacto con disoluciones que contienen el anión inicial u otro diferente. Esta reconstrucción será completa si se ha producido la calcinación a bajas temperaturas (<600°C). Cuando las Hidrotalcitas se calcinan a altas temperaturas, se descomponen y pierden su estructura laminar, formando una mezcla de óxidos de los metales constituyentes. Al rehidratar estos óxidos en presencia de agua,

los materiales pueden regenerar su estructura laminar original, recuperando sus propiedades iniciales. Este fenómeno es muy útil en aplicaciones de catálisis y adsorción, ya que permite reutilizar las Hidrotalcitas después de tratamientos térmicos [20].


Intercambio aniónico

Una de las propiedades de suma importancia, de los materiales tipo Hidrotalcita es su capacidad de intercambio aniónico. Este intercambio aniónico tiene lugar en el espacio interlaminar, donde los aniones hidratados se pueden intercambiar para formar HDLs con nuevas composiciones y consecuentemente, con diferentes propiedades. Los nuevos aniones pueden ser orgánicos o inorgánicos y su selección dependerá de la propiedad requerida.

Esta propiedad puede ser aplicada bidireccionalmente para que el anión interlaminar sea liberado a un medio específico o para que un anión en el medio sea capturado por las partículas de HDLs [20].

1.4 Propuesta de trabajo

El objetivo de este trabajo es estudiar la remoción de un contaminante orgánico en solución acuosa usando un hidróxido doble laminar (HDL).



CAPÍTULO 2:

MATERIALES Y MÉTODOS

2. Materiales y Métodos

2.1 Materiales

2.1.1 Hidróxidos dobles laminares

2.1.1.1 Métodos de síntesis y preparación

Existen diferentes métodos de preparación:

1) Precipitación (método de incremento de pH, o coprecipitación, que puede ser a bajos o altos valores de supersaturación).

2) Tratamientos y síntesis hidrotérmica, envejecimiento.

3) Métodos intercambiables.

El primer requerimiento para obtener los Hidróxidos Dobles Laminares (HDLs) es escoger la relación de aniones y cationes correcta.

2.1.1.2 Métodos de precipitación

Con la finalidad de coprecipitar dos o más cationes es necesario llevar a cabo las precipitaciones en condiciones de supersaturación. Usualmente, las mismas se alcanzan por métodos físicos (evaporación) o químicos (variación de pH, etc.). En el caso de preparación de compuestos tipo Hidrotalcita, el método de variación de pH ha sido el más frecuentemente utilizado. En particular, es necesario precipitar a un pH mayor o igual al que el hidróxido más soluble precipita.

A un pH entre 8 y 10 precipitan prácticamente todos los hidróxidos de metales que forman HDLs; a mayor pH ocurre primero la disolución de Al, seguida por la de otros metales.

Han sido utilizados tres métodos de precipitación:

1) Valoración con NaOH y/o NaHCO₃ (precipitación secuencial, método de incremento de pH).

2) pH constante a baja supersaturación: el pH es controlado por la lenta adición en un solo contenedor de dos corrientes diluidas, la primera corriente contiene iones metálicos M(II) y M(III); y la segunda, la base (pueden ser KOH, NaOH, NaHCO₃).

3) pH constante a elevada supersaturación: las soluciones que contienen los iones M(II) y M(III) son agregadas rápidamente a la que contiene NaHCO₃ o NaOH.

A alta supersaturación produce materiales de menor cristalinidad, debido al elevado número de núcleos de cristalización. Mientras que a baja supersaturación suele dar como resultado precipitados más cristalinos [1].

El sólido tipo Hidrotalcita o HDL, utilizado en el presente trabajo se sintetizó mediante el método de precipitación, a pH constante y baja supersaturación, con el objetivo de obtener precipitados más cristalinos, como se explicó recientemente. La relación molar de la Hidrotalcita sintetizada fue de 3/1 de Mg/Al.

Para la síntesis del HDL se prepararon dos soluciones, una de pH ácido (solución A) y una de pH básico (solución B). Los reactivos utilizados se muestran en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1. Reactivos para la síntesis de HDL

Solución	Reactivo	Marca	Peso Molecular	Pureza	Masa pesada	Volumen
A	Nitrato de Magnesio hexahidratado	Sigma-Aldrich	256,3 g/mol	99%	53,37 g	150 mL
	Nitrato de Aluminio nanohidratado	Sigma-Aldrich	375 g/mol	----	25,16 g	
B	Carbonato de Sodio	Pa alcol	106 g/mol	----	14,41 g	450 mL
	Hidróxido de Sodio	Anedra	40 g/mol	100%	36 g	

Se enlistan los equipos y material utilizados en la síntesis:

- 2 buretas de vidrio de 150 mL para contener las disoluciones.
- 1 rotámetro Rcpl-4 para medir el caudal de la solución B.
- Baño termostático de agua destilada P-Selecta, con agitación por recirculación y control de temperatura Digiten 200.

- 1 agitador magnético SBS para mantener bajo agitación continua el fluido del vaso reactor.
- Vaso reactor con peso de fondo.
- Peachímetro Adwa ADIII para controlar el pH de la mezcla y su temperatura.
- Mufla INDEF. Modelo 660.
- Mufla ANALEN S.R.L. Modelo 134.

2.1.1.3 Síntesis del Hidróxido Doble Laminar

Las dos soluciones se prepararon de manera simultánea e independiente. Con los reactivos de la solución A disueltos en 150 mL de agua tridestilada, y los correspondientes a la solución B en 450 mL de agua tridestilada, todo a temperatura ambiente. Es importante resaltar los valores de pH de las soluciones, siendo de 4 para la solución A, 11 para la B y 6 para el agua tridestilada utilizada. Para la obtención del agua tridestilada de trabajo, se cuenta en el laboratorio con un equipo propio.

Las soluciones obtenidas fueron colocadas en dos buretas distintas, dispuestas de manera tal que gotearan sobre un vaso reactor, el cual se encontraba con 150 mL de agua destilada a 70 °C y sumergido en un baño termostático a dicha temperatura. Con esas condiciones de trabajo alcanzadas y un pH 6 se comenzó el goteo de la solución A, hasta agotar, manteniendo en todo momento el pH entre 9 y 10, que se corroboró con el uso de un peachímetro, para asegurar la correcta formación de la estructura del sólido HDL.

En la Figura 2.1 se muestra el equipo utilizado para la síntesis del sólido y se enumeran las partes principales como sigue:

1. Buretas con soluciones A y B
2. Rotámetro para medir el caudal de la solución
3. Baño termostático
4. Agitador magnético
5. Vaso reactor con base de apoyo
6. Peachímetro

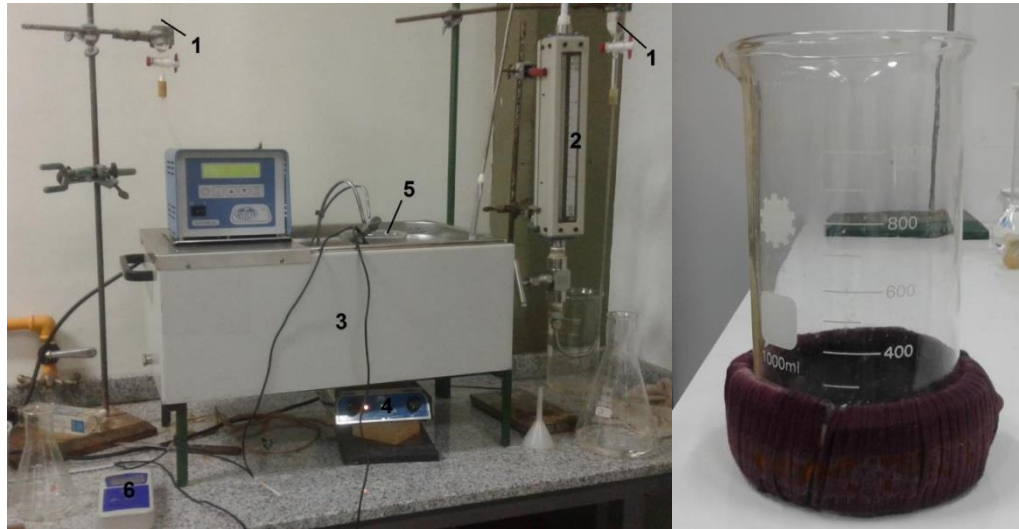


Figura 2.1. Equipamientos para la síntesis del sólido HDL.

Finalizado el goteo, el vaso reactor, lleno con la solución mezcla, permanece en reposo durante 24 horas, esta etapa se conoce como envejecimiento. Se permite visibilizar la división entre el sólido formado y la solución sobrenadante a la cual se la denomina agua madre.

Con el objetivo de llevar a pH neutro el sólido formado, el paso siguiente fue descartar el agua madre y colocar el precipitado en una estructura de lavado que consistió en embudos de vidrio con papel de filtro. Una vez ubicado el sólido se procede a lavar con agua tridestilada para llevar el pH de 10 a 7. Para corroborar que el lavado ha sido suficiente, se colocan vasos de precipitados que recolectan el agua de escurrimiento, lo cual permitió controlar el pH en todo momento. El proceso de lavado tomó aproximadamente 72 horas y un volumen de agua de 1900 mL. En la Figura 2.2 se muestra la estructura que se utilizó para llevar a cabo este procedimiento.



Figura 2.2. Estructura utilizada para el lavado.

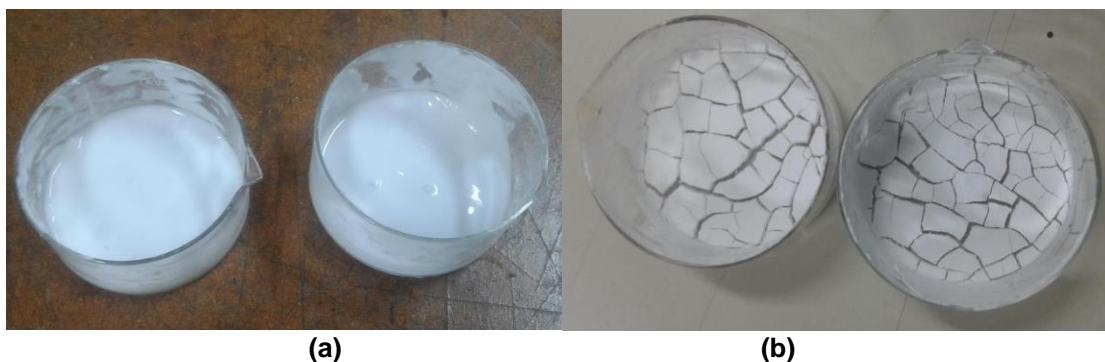


Figura 2.3. **(a)** HDL después del lavado; **(b)** HDL luego del secado.

Posteriormente una porción del sólido se lleva a tratamiento térmico, el cual consiste en un calentamiento en mufla a 500°C durante 120 minutos y con una rampa de calentamiento de 10°C min⁻¹ [2]. De esta manera se obtienen dos sólidos que serán los que se utilizarán como adsorbentes según se describe en la Tabla 2.2.

Tabla 2.2. Sólidos adsorbentes

Sólido	Nomenclatura
Hidróxido doble laminar sin tratamiento térmico	HDL
Hidróxido doble laminar con tratamiento térmico	HDLc

2.1.2 Colorantes

Extraídos de minerales, plantas y animales, fueron desarrollados los primeros pigmentos de origen natural, los cuales el hombre prehistórico utilizaba para hacer por ejemplo pinturas rupestres. Los egipcios desarrollaron técnicas más evolucionadas las cuales les permitieron obtener el azul egipcio, considerado el primer tinte sintético. A su vez los contemporáneos romanos y griegos usaban otra variedad de tintes naturales como son el Tiro (extraído de moluscos, en esa época un colorante extremadamente difícil de conseguir) y el kermes (rojo obtenido de insectos).

Posteriormente, durante la Edad Media en Europa, se desarrollaron tinturas a base de plantas como el gualdo, para sintetizar azul y la rubia para obtener rojo, las cuales se utilizaban para obtener seda de dichos colores de alto valor comercial. Ya en el Renacimiento, los canales de comercio facilitaron el intercambio de técnicas y materiales de teñido, entre ellos la cochinilla, un colorante rojo brillante derivado de insectos que se introdujo en Europa desde América.

En los siglos XVIII y XIX, la Revolución Industrial trajo avances significativos en la producción de colorantes. En 1856, William Henry Perkin descubrió el primer colorante sintético, la malveína (anilina púrpura), marcando el inicio de la industria moderna de colorantes sintéticos.

En el siglo XX, la química de los colorantes se desarrolló rápidamente, con la creación de una amplia gama de colorantes sintéticos para textiles, alimentos, cosméticos y otras aplicaciones. En el siglo XXI, la industria de colorantes sigue evolucionando, enfocándose en sostenibilidad y seguridad ambiental. En la actualidad se están desarrollando colorantes más ecológicos y métodos de producción más eficientes con el objetivo de reducir el impacto ambiental. Además, los colorantes naturales han resurgido como una alternativa a los sintéticos debido a preocupaciones sobre la salud y el medio ambiente [3].

En la Figura 2.4 se esquematiza la clasificación de los tintes textiles de acuerdo a su composición química.

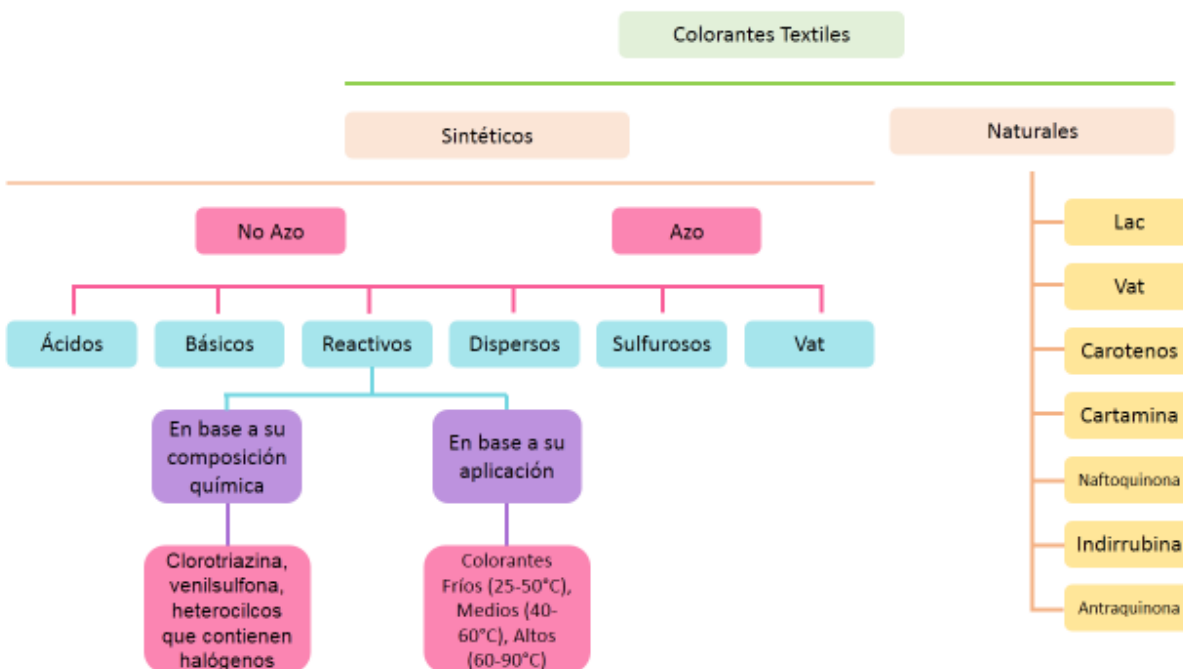


Figura 2.4. Clasificación de los tintes textiles en base a su composición química [4].

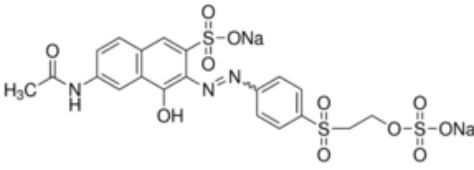
2.1.2.1 Naranja Reactivo 16

El Naranja Reactivo 16, también conocido como Naranja Reactobond, es el colorante seleccionado para este trabajo. El Naranja Reactivo 16 (NR16) se usa mucho en la industria textil porque puede teñir eficazmente fibras naturales como el algodón y la seda. Se desarrolló esta clase de colorantes para aumentar la solidez del color en las fibras, al formar un enlace covalente entre el colorante y la fibra durante el proceso de teñido, lo que mejora la resistencia del color ante el lavado y la exposición a la luz.

Los colorantes reactivos, tales como el NR16, aparecieron en los años 50 y se volvieron populares por su eficacia al teñir algodón, una fibra de alta importancia industrial. Estos colorantes tienen grupos funcionales reactivos que pueden unirse químicamente a los grupos hidroxilo en las fibras de celulosa, lo que resulta en colores brillantes y de alta calidad.

El NR16 tiene una estructura química que incluye dos grupos sulfonato, lo cual le otorga solubilidad en agua y facilidad de aplicación en soluciones acuosas. No obstante, la resistencia a los tratamientos convencionales de aguas residuales presenta un desafío ambiental debido a la dificultad general para eliminar los colorantes reactivos de las aguas residuales industriales mediante métodos tradicionales [5]. En la Tabla 2.3 se muestran algunas de sus características principales

Tabla 2.3. Características del colorante

	
Formula Molecular	C ₂₀ H ₁₇ N ₃ Na ₂ O ₁₁ S ₃
PM	617,54
Nº CAS	12225-83-1
Sinónimos	Naranja Remazol 3R Naranja Reactivo 16 Remazol Naranja Brillante-3R
Clasificación del colorante	azo
Nº de índice de color	17757
Usos	Para teñir algodón, seda y fibras celulósicas

2.2 Métodos

2.2.1 Métodos de caracterización utilizados

Las técnicas de caracterización utilizadas para los sólidos sintetizados, HDL y HDLc, fueron:

- Difracción de Rayos X (DRX): Estudio de la estructura cristalina.

- Espectroscopía Infrarroja de Transformada de Fourier (FT-IR): Análisis de los tipos de enlaces y los diferentes grupos en las estructuras sólidas. El equipo utilizado fue un Perkin–Elmer Spectrum RX con transformada de Fourier.
- Termogravimetría: Estudio de la descomposición de los sólidos.
- Método BET: Determinación del área superficial.

2.2.1.1 Difracción de Rayos X (DRX)

Los rayos X son radiación electromagnética de longitud de onda corta que se produce cuando se desaceleran los electrones de alta energía o por transiciones de electrones que están en los orbitales internos de los átomos. Este tipo de radiación se puede obtener por:

- Bombardeo de un blanco metálico con un haz de electrones de elevada energía.
- Exposición de una sustancia a un haz primario de rayos X con el objetivo de generar un haz secundario de fluorescencia de rayos X.
- Al usar una fuente radiactiva cuyo proceso de desintegración produce una emisión de rayos X.
- A partir de una fuente de radiación sincrotrón.

Cuando la radiación X atraviesa una muestra de materia, el vector eléctrico de la radiación interactúa con los electrones de los átomos de la materia para producir difusión. Cuando los rayos X son difundidos por el entorno ordenado de un cristal, hay interferencias tanto constructivas como destructivas entre los rayos dispersados porque las distancias entre los centros de difusión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación. La difracción es el resultado.

Cuando un haz de rayos X choca contra la superficie de un cristal formando un ángulo θ , como se ve en la Figura 2.5, una porción del haz es difundida por la capa de átomos de la superficie. La porción no dispersada del haz penetra la segunda capa de átomos donde, de nuevo, una fracción es difundida, y la que queda pasa a la tercera capa, y así sucesivamente.

Para que la difracción de rayos X se dé exitosamente, los requisitos son que, en primer lugar, la separación entre las capas de los átomos sea, aproximadamente, la misma que la longitud de onda de la radiación, y, en segundo lugar, los centros de dispersión deben estar distribuidos en el espacio de manera muy regular.

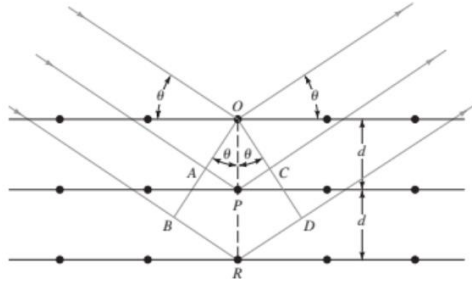


Figura 2.5. Difracción de rayos X por medio de un cristal. [6]

En el caso de la Figura 2.5, un haz angosto de radiación choca contra la superficie del cristal a un ángulo θ , la difusión tiene lugar como consecuencia de la interacción de la radiación con los átomos localizados en O, P y R. Si la distancia $AP + PC = n\lambda$. Donde n es un número entero, la radiación difundida está en fase en OCD, y el cristal parecerá reflejar la radiación X.

$$AP=PC=d \text{ sen } \theta$$

Con d como la distancia interplanar del cristal, resulta que para que haya una interferencia constructiva del haz a un ángulo θ : $n\lambda = d \text{ sen } \theta$. Esta expresión se conoce como la ley de Bragg y es fundamental. Explica que sólo cuando: $\text{sen } \theta = n\lambda/2d$ los rayos X parecen ser reflejados por el cristal, si θ llegará a adquirir otro valor, las interferencias serían destructivas.

Los equipos utilizados en estas aplicaciones están compuestos por elementos cuyas funciones son similares a los empleados en mediciones de espectroscopía óptica. El instrumento utilizado se compone principalmente de 6 elementos, estos son: una fuente de alta tensión de luz, un dispositivo para controlar las longitudes de onda de la radiación incidente (filtros y monocromadores), un soporte para muestras, un detector de radiación o transductor, un procesador de señales y un sistema de lectura.

Para los estudios analíticos de difracción, la muestra cristalina se muele hasta obtener un polvo fino homogéneo. Los cristales quedan entonces orientados en todas direcciones, y es esperable que un buen número de ellos lo haga de tal manera que cumpla la condición de Bragg.

La identificación de las especies a partir de sus diagramas se basa en la posición de las líneas (en términos de θ o de 2θ), y en sus intensidades relativas. Esta identificación es empírica, comparando con los ficheros de datos de difracción conservados en distintos archivos del mundo. Actualmente, esta búsqueda se realiza mediante software especializado [6].

Se estudiaron por difracción de Rayos X, la estructura cristalina del sólido adsorbente, utilizando un equipo marca Rigaku Ultima IV type II equipado con radiación Cu K α ($\lambda = 1.5378 \text{ \AA}$, 40 K, 30 mA). Esta caracterización se llevó a cabo en el INTEQUI –CONICET en San Luis capital.

2.2.1.2 Espectroscopía de Infrarrojo

La región infrarroja (IR) del espectro comprende radiación con número de onda que varía entre 12800 y 10 cm^{-1} o longitudes de onda de 0,78 a 1000 μm . Se puede decir que la región del IR es muy extensa y resulta conveniente, tanto desde el punto de vista de los instrumentos utilizados como desde las aplicaciones, dividir el espectro infrarrojo en tres regiones: infrarrojo cercano, medio y lejano. En la Tabla 2.4 se muestra el espectro que abarca cada región y su aplicación.

Tabla 2.4. Regiones del espectro infrarrojo

Región	Longitud de onda (λ), μm	Número de onda, cm^{-1}	Aplicación
Cercano	0,78-2,5	12800-4000	análisis cuantitativo de materiales industriales y agrícolas, y en los procesos de control.
Medio	2,5-50	4000-200	análisis orgánico cualitativo, la determinación estructural y análisis cuantitativo de muestras complejas
Lejano	50-1000	200-10	estudio de compuestos inorgánicos

Al exponer las especies a la absorción, emisión, y reflexión de radiación en la región del infrarrojo, lo que se obtiene como resultado son los espectros. Lo que se puede observar en los espectros es que la frecuencia de la radiación absorbida con la frecuencia de la vibración molecular que no es más que la causa del proceso de absorción. Esto significa que para que una molécula absorba radiación infrarroja, es necesario que sufra un cambio neto en el momento dipolar, solo en estas condiciones el campo eléctrico alternante de la radiación puede interactuar con la molécula de manera que se modifique la amplitud de ángulo de sus movimientos. En el caso de especies homonucleares como el O₂, N₂, o Cl₂, su momento dipolar no sufre un cambio neto por ende no absorben radiación infrarroja.

Cuando se tratan con moléculas poliatómicas este tipo de análisis resulta muy engorroso porque la posición de los átomos que componen la molécula no son fijas, sino que cambian de posición constantemente debido a una gran variedad de tipos de vibraciones y rotaciones que tienen lugar alrededor de los enlaces de las moléculas

Los tipos de vibración se dividen en dos categorías: de estiramiento y deflexión, las cuales se pueden observar en la Figura 2.6. En una vibración de estiramiento hay un cambio continuo en la distancia interatómica lo largo de los ejes del enlace entre los átomos, es decir, se pueden contraer o estirar. Mientras que la vibración de flexión se caracteriza por un cambio en el ángulo que existe entre 2 enlaces, y de acuerdo al tipo de movimiento se distinguen 4 vibraciones de flexión: tijereteo, balanceo, aleteo y torsión.

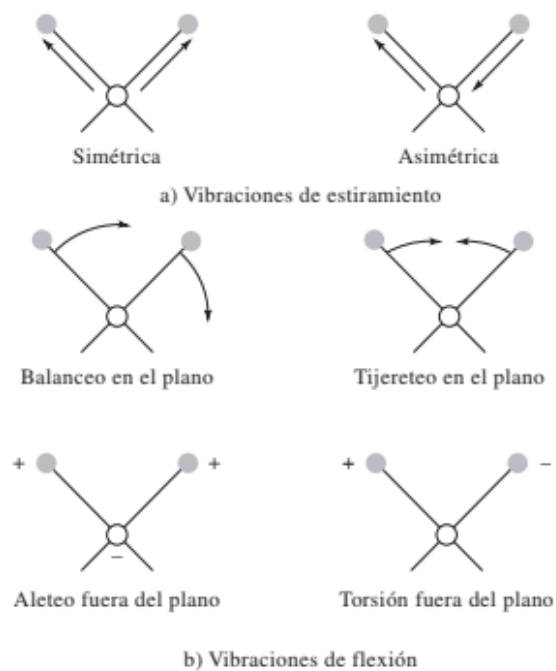


Figura 2.6. Tipo de vibraciones moleculares. [6]

En la actualidad este tipo de aparatos ha sido reemplazado por espectrómetros de transformada de Fourier para realizar mediciones en el infrarrojo mediano y lejano. Este equipo resulta ser rápido, confiable, tiene una ventaja referida a la relación señal-ruido y comodidad, y una de las cualidades que lo hacen más atractivo es que es mucho más económico. En cuanto al infrarrojo cercano, en estas longitudes de ondas, se continúa optando por los espectrómetros dispersivos; que en general son extensiones de los instrumentos en el UV-visible, aun así, existe instrumentación para el infrarrojo cercano del tipo Transformada de Fourier [6].

2.2.1.3 Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)

La codificación en este tipo de instrumentos se consigue mediante la división del haz en dos partes cuya longitud de trayectoria varíe en forma periódica para dar patrones de interferencia. Los datos obtenidos, se trabajan con la Transformada de Fourier.

Este tipo de instrumentos pueden ser de dos tipos: un haz o de doble haz. Para determinar la absorbancia o la transmitancia con este tipo de instrumentos, el procedimiento característico consiste en obtener un interferograma de referencia en primera instancia. El interferograma se obtiene mediante barridos de una referencia, aproximadamente unas 25 veces, de esta manera acumula datos y almacena los resultados en la memoria de la computadora. El paso siguiente es colocar la muestra en la trayectoria de la radiación y se repite el proceso.

Las celdas de referencia oscilan con una velocidad mayor que los espejos del interferómetro, de modo que la información de la muestra y de la referencia se puede obtener en cada una de las posiciones del espejo. El diseño de doble haz compensa las derivas de la fuente y del detector [6].

Para este estudio se usó un espectrofotómetro FTIR Perkin-Elmer Spectrum RX1 que se encuentra en el laboratorio de INTEQUI- CONICET en San Luis capital.

2.2.1.4 Termogravimetría

En un análisis termogravimétrico se registra continuamente la masa de una muestra colocada en una atmósfera controlada en función de la temperatura o del tiempo en que aumenta su temperatura. La representación de la masa o del porcentaje de masa en función del tiempo se denomina termograma o curva de descomposición térmica.

El instrumento consta de 1) una microbalanza sensible, también llamada termobalanza; 2) un horno, 3) un sistema de gas de purga para proporcionar una atmósfera inerte o, algunas veces, reactiva y 4) un sistema computarizado para el control del instrumento y la adquisición y el proceso de los datos. Además, existe la opción común de añadir un sistema para sustituir el gas de purga en aquellos casos en los que este gas se tiene que cambiar durante el experimento.

En general las termobalanzas aceptan sólo masas entre 1 y 100 mg, pero son capaces de detectar cambios en la masa de hasta 0,1 µg. El soporte de la muestra debe estar alojado en el horno, el resto de la balanza debe estar aislado térmicamente de aquél.

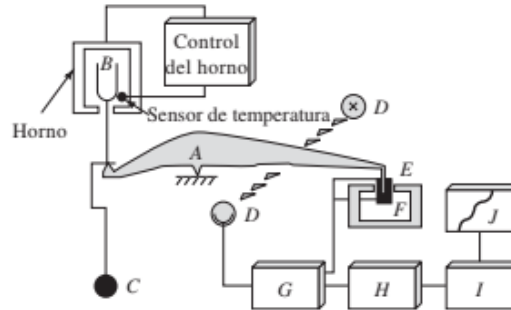


Figura 2.7. Diagrama del equipo de Termogravimetría

Un cambio en la masa de la muestra causa una desviación del brazo, que interpone un obturador luminoso entre una lámpara y uno de dos fotodiodos. El desequilibrio resultante en la corriente fotodiódica se amplifica y alimenta la bobina E, que está situada entre los polos de un imán permanente F (Figura 2.7). El campo magnético generado por la corriente en la bobina devuelve al brazo su posición original. La corriente amplificada del fotodiodo se verifica y transforma en información sobre la masa o la pérdida de ella en el sistema de adquisición de datos. En la mayoría de los casos, los datos de masa frente a temperatura se representan en tiempo real o se almacenan para trabajar con ellos y desplegarlos después.

El intervalo de temperatura utilizado en este tipo de instrumentos se encuentra en valores desde la temperatura ambiente hasta valores que superan los 1000 °C. El calentamiento de los hornos es programable para determinar las rampas de temperatura, que pueden variar de 0,1°C/min a 100°C/min, y en algunos casos incluso más. Esta cantidad de calor, sin embargo, dañaría la sensibilidad de la balanza, por lo que es necesario aislar la balanza del horno y, a su vez, el horno del exterior de modo que se pierda la menor cantidad de calor posible. La muestra, al encontrarse sometida a temperaturas tan extremas debe tenerse el cuidado de mantener un ambiente libre de oxígeno para evitar su oxidación y poder estudiar la degradación térmica de la materia, de modo que es necesario propiciar un ambiente controlado con un gas inerte como lo son nitrógeno o argón. En otros casos, el objetivo es estudiar el comportamiento de la muestra en presencia de oxígeno. Finalmente, terminado los análisis, en general los equipos cuentan con un equipo de aire forzado para enfriar el horno [6].

En este trabajo las medidas termogravimétricas fueron realizadas con una termobalanza marca Shimadzu modelo TGA-DTA 60. El equipo permite realizar medidas entre 0°C y 1000°C, con diferentes velocidades de calentamiento, desde 0,2 hasta 40 °C/min. El equipo se encuentra en el laboratorio de INTEQUI ubicado en el Campus universitario FICA-UNSL.

Las condiciones del análisis fueron: 10g de sólido, una rampa de calentamiento de 10°C min⁻¹ hasta alcanzar los 600°C, con un flujo de N₂ de 30 cm³.min⁻¹. La temperatura máxima de estudio fue seleccionada en base a que no es necesario estudiar pérdidas y/o comportamientos del sólido a valores superiores a 500°C, que es la temperatura a la cual se le hace el tratamiento térmico.

2.2.1.5 Área superficial, Método BET

El área superficial es una característica de los sólidos que resulta ser de suma importancia porque el área superficial es el área de contacto en donde se producen las interacciones entre las especies. Para determinar esta propiedad de tal envergadura se utiliza en este estudio el método BET, el método lleva el nombre de los autores: Brauner, Emmett y Teller, quienes desarrollaron la ecuación para determinar el parámetro de área de superficie específica. Las unidades de este parámetro son: m²/g, que en otras palabras se puede leer como área superficial por gramo de sólido.

El principio físico del método consiste en primero desgasificar el sólido, pesado en un tubo y enfriado a 77 K. Luego se introduce un gas inerte (por lo general, nitrógeno) y la muestra lo absorbe. Mediante relaciones de la presión y presión parcial los transductores de presión miden los cambios y determinan el volumen de gas adsorbido por el sólido. En algunos casos, el gas inyectado es el resultante de una mezcla entre nitrógeno y helio, y la cantidad de nitrógeno adsorbido se detecta mediante un detector de conductividad térmica.

Este método se basa en la teoría desarrollada por Langmuir, pero extendida a la formación de multicapas, suponiendo que el calor de adsorción de la monocapa es diferente al de las demás, pero que el resto de las capas presentan el mismo calor de adsorción entre sí.

El método de cálculo ha sido basado en la representación de la isoterma BET en su forma lineal general según la ecuación:

$$\frac{P}{V(P^0 - P)} = \frac{1}{(V_m C)} + \frac{(C - 1) P}{(V_m C) P^0}$$

Dónde:

V: Volumen de gas adsorbido (a CNPT)

P: Presión parcial del adsorbato

P^0 : Presión de saturación del nitrógeno a -196°C

V_m : Volumen del gas requerido para formar la monocapa

C: Cte. En función de la energía de adsorción

Las isothermas son curvas a temperatura constante, y las variables que se ven afectadas son el volumen y la presión. Las isothermas en este proceso físico pueden ser por adsorción o desorción y no siempre estas curvas coinciden produciendo un fenómeno conocido como histéresis. Estas isothermas brindan la información necesaria para calcular el área superficial del sólido, el tamaño del poro, su distribución, calores de adsorción, entre otros.

Para obtener el área superficial (S) de la muestra (área BET) a partir del volumen de gas adsorbido en la monocapa (V_m) se utiliza la siguiente ecuación:

$$S = V_m A N M$$

Dónde:

A: Número de Avogadro

M: Volumen molar del gas

N: Área ocupada por cada molécula de nitrógeno adsorbida ($0,162\text{nm}^2$)

La técnica de este método se puede resumir en los siguientes pasos:

1. Desgasificación del adsorbente. Se logra haciendo circular a través del adsorbente un gas inerte a alta temperatura. Este paso busca limpiar el sólido al máximo admisible, para ello se produce vacío alrededor de 4-10 torr, y se eleva la temperatura, favoreciendo las condiciones de desorción. Es importante recalcar que el parámetro de temperatura no debe tomarse a la ligera, ya que podría modificar la estructura del mismo.

2. Luego el sólido es pesado en un tubo y se lo enfría a -196°C . Se inyecta el nitrógeno gaseoso que es adsorbido por la muestra, en simultaneo se va controlando la relación P/P^0 que va incrementando [6].

El análisis de sorción de N₂ se llevó a cabo en un equipo Micromeritics Instrument Corp. Gemini V2.00 ubicado en los laboratorios del INTEQUI-CONICET en la ciudad de San Luis capital.

2.2.2 Medidas de adsorción

2.2.2.1 Espectrofotometría de UV-Vis

La espectrofotometría de UV-Vis se utiliza con el objetivo de determinar la concentración de un analito en la muestra. Esta concentración se relaciona de manera lineal con la absorbancia, de acuerdo a la Ley de Beer:

$$A = -\log T = \log \frac{P_0}{P} = \epsilon bc$$

Donde:

A: Absorbancia

T: Transmitancia

P⁰: Potencia radiante incidente

P: Potencia radiante transmitida

ε: Absortividad molar

b: longitud de la trayectoria de la muestra

c: concentración del absorbente

La reflexión ocurre en ambas interfaces, aire/pared del recipiente y también en las interfaces pared/solución, por lo que el haz saliente tiene una considerable atenuación. A esto se le suma que la atenuación del haz puede deberse también a la interferencia de moléculas grandes e incluso a la absorción de las paredes del recipiente. Para compensar estos defectos, el procedimiento correcto es comparar la potencia del haz transmitido por una celda idéntica que contenga únicamente el solvente, de esta manera la transmitancia y absorbancia experimentales se aproximan notablemente a las verdaderas.

La ley de Beer es útil para describir comportamientos de absorción de medios que contienen concentraciones de analito relativamente bajas. A concentraciones altas (mayores a 0,01M), el grado de las interacciones entre las especies o/y los puentes hidrógenos pueden afectar el entorno del analito y su capacidad de absorción.

2.2.2.1.1 Instrumentación

Los instrumentos para medir la absorción de radiación ultravioleta, visible y en el infrarrojo cercano están compuestos por uno o más de los siguientes componentes: 1) fuentes, 2) selectores de longitud de onda, 3) recipientes para la muestra, 4) transductores de radiación y 5) procesadores de señal y dispositivos de lectura. Para las mediciones de absorción molecular es fundamental disponer de una fuente continua cuya potencia radiante no cambie en forma brusca en un rango considerable de longitudes de onda.

El portamuestras son las celdas o cubetas en las que se coloca la muestra y el disolvente deben ser de un material que deje pasar la radiación de la región espectral de interés.

Existen los siguientes tipos de instrumentos: 1) de haz sencillo, 2) de doble haz espacial, 3) de doble haz temporal y 4) multicanal. En la Figura 2.8 se grafica la disposición de estos elementos en distintas configuraciones [5].

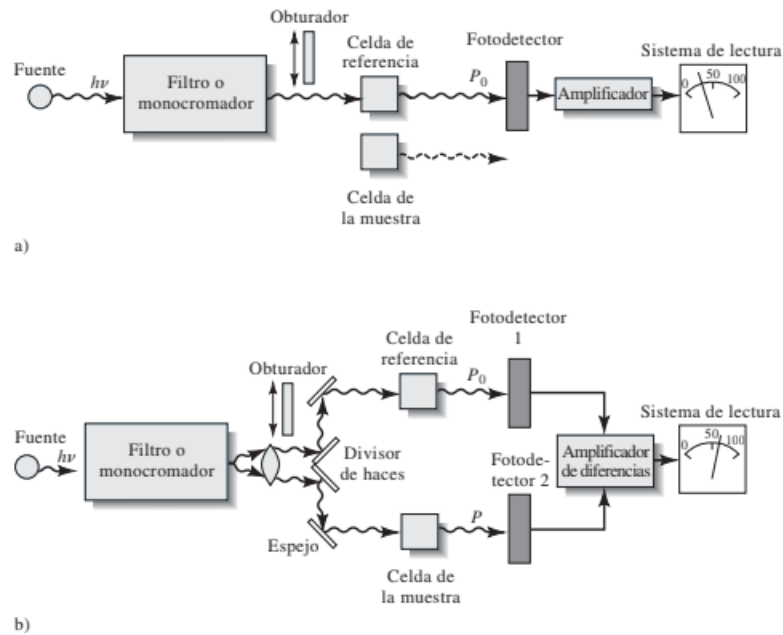


Figura 2.8. Esquema de los Espectrofotómetros: a) Instrumento de un solo haz; b) Instrumento de doble haz [6].

2.2.2.1.2 Procedimiento

Este procedimiento consiste en dos partes, en primer lugar, es necesario determinar cuál es la longitud de onda (λ) a la cual se produce la mayor absorción de energía. En este momento es cuando a la muestra se la irradia en todo el rango del UV-Vis para determinar en donde se produce la mayor absorción. El espectro se muestra en la Figura 2.9, como se observa el pico de mayor absorción es el que se presenta como número 1.

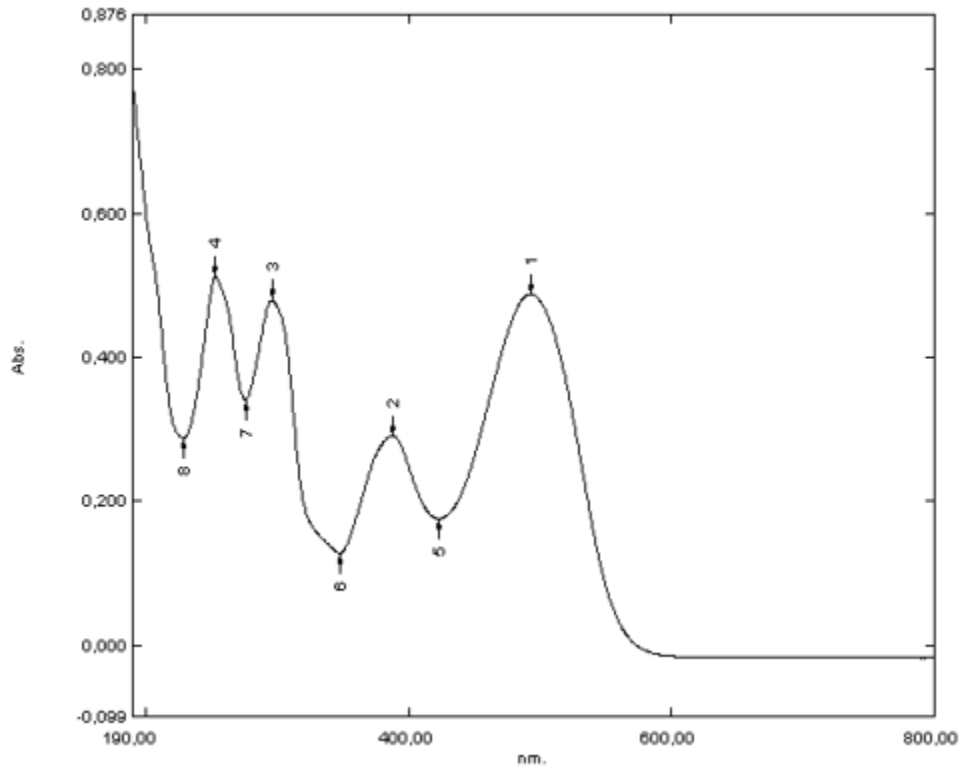


Figura 2.9. Espectro del colorante NR16

En la Tabla 2.5 se muestra la tabla de valores de las diferentes longitudes de onda (λ) en la que se presentan los valores máximos y mínimos de absorción.

Tabla 2.5. Valores de adsorción de NR16 para cada λ

No.	P/V	Wavelength nm.	Abs.
1	⬆	492,50	0,488
2	⬆	387,50	0,291
3	⬆	296,00	0,479
4	⬆	253,00	0,512
5	⬇	422,50	0,176
6	⬇	347,50	0,128
7	⬇	276,00	0,342
8	⬇	226,50	0,288

Una vez que se identifica la longitud de onda ($\lambda = 492 \text{ nm}$) con mayor absorción se procede a construir la curva de calibración. Para construir dicha curva se preparó una solución madre del colorante, y a partir de esta se realizan diversas diluciones de concentración conocida las cuales se llevaron al equipo UV para la lectura de la absorbancia. Con los datos de absorbancia y concentración, se obtiene una relación lineal entre estas dos variables (ley de Beer), mediante el software del equipo UV-Probe. Esta relación permitirá realizar el análisis cuantitativo en las experiencias de adsorción. En la Figura 2.10 se presenta la curva de calibración obtenida. Mientras que en la Tabla 2.6 se muestran los valores de las concentraciones y absorbancias para las soluciones patrones propuestas.

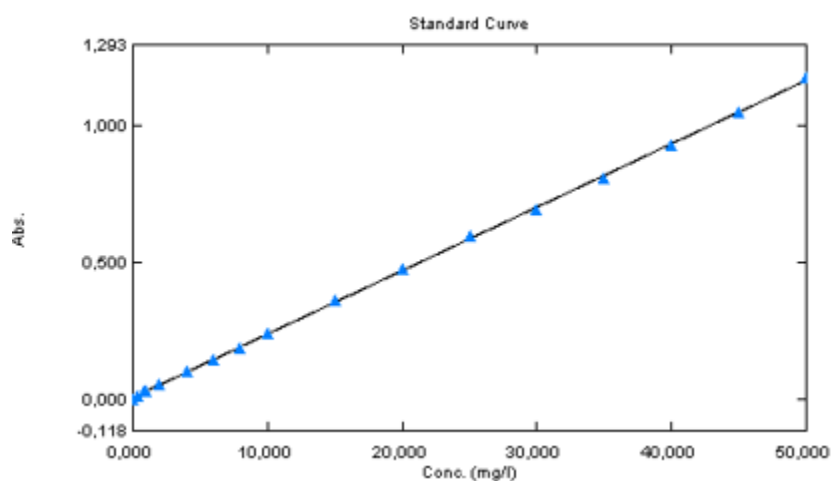


Figura 2.10. Curva de Calibración del colorante NR16

Tabla 2.6. Concentraciones y absorbancias de las muestras

Standard Table						
	Sample ID	Type	Ex	Conc	WL492,0	Wgt.Factor
1	muestra 1	Standard		0,000	0,000	1,000
2	muestra 2	Standard		0,400	0,012	1,000
3	muestra 3	Standard		0,800	0,025	1,000
4	muestra 4	Standard		1,000	0,028	1,000
5	muestra 5	Standard		2,000	0,048	1,000
6	muestra 6	Standard		4,000	0,100	1,000
7	muestra 7	Standard		6,000	0,144	1,000
8	muestra 8	Standard		8,000	0,186	1,000
9	muestra 9	Standard		10,000	0,239	1,000
10	muestra 10	Standard		15,000	0,357	1,000
11	muestra 11	Standard		20,000	0,473	1,000

2.2.2.2 Análisis de remoción

Las experiencias de adsorción se llevaron a cabo en un reactor batch con agitación magnética. Un volumen V de una solución de NR16 de concentración inicial C_i , se pone en contacto con una masa M de HDL o HDLc durante un determinado tiempo t , a una temperatura T y al pH de trabajo.

Finalizado el tiempo de contacto, la solución con la arcilla aniónica, fueron sometidos a centrifugación a 3600 rpm durante 20 minutos (centrífuga Gelec C142), para separar los restos de sólido sobrenadante de la solución coloreada y así poder determinar la concentración a tiempo t (C_t). Tras ser removido el colorante, la concentración final de la solución se midió haciendo uso del espectrofotómetro UV-188 Shimadzu con $\lambda_{\max}=492\text{nm}$. Este valor corresponde a la longitud de onda de máxima absorción del colorante NR16, usando la curva de calibración construida con el software UV Probe según se explica en el ítem anterior.


Con las lecturas obtenidas a través de las mediciones ópticas de la concentración a tiempo t (C_t) y la concentración inicial (C_i) del NR16, conociendo el volumen V (0,050L) de la solución en el reactor discontinuo y la masa M del adsorbente (en gramos), fue posible determinar la capacidad de adsorción del colorante sobre el sólido adsorbente a tiempo t y en el equilibrio mediante las expresiones que a continuación se detallan, ecuaciones (1) y (2) respectivamente:

$$Q_t = (C_i - C_t) \frac{V}{M} \quad (1)$$

$$Q_e = (C_i - C_e) \frac{V}{M} \quad (2)$$

$$\% \text{ Remoción o Eficiencia de la Remoción} = \left(1 - \frac{C_t}{C_e}\right) \cdot 100 \quad (3)$$

Donde Q_t es la capacidad de adsorción a tiempo t en mg de adsorbato/g de adsorbente, Q_e y C_e es la capacidad de adsorción y la concentración en el equilibrio respectivamente. En la ecuación (3) se define la eficiencia de la adsorción que es el porcentaje del colorante adsorbido.



CAPÍTULO 3:

CARACTERIZACIÓN DE LOS SÓLIDOS

3. Caracterización de los sólidos

El principal objetivo de este capítulo es poder caracterizar los sólidos propuestos como adsorbentes ya que, al conocer sus características físico-químicas permitirá entender su comportamiento cuando se ponen en contacto con el adsorbato en la solución acuosa.

Los sólidos caracterizados en este trabajo son: hidróxido doble laminar (HDL), y, el hidróxido doble laminar calcinado (HDLc). Estos sólidos se obtuvieron según se describe en el capítulo 2 ítem 2.1.1.3.

3.1 Difracción de Rayos X

La difracción de rayos X es una herramienta fundamental para el estudio de sólidos cristalinos, ya que el perfil obtenido por esta técnica es como una huella digital para cada uno de ellos. En este caso en particular es fundamental saber si se ha obtenido durante el proceso de síntesis el HDL deseado, y a su vez estudiar como el tratamiento térmico al que fue sometido pudo haber afectado su estructura cristalina.

Los difractogramas obtenidos para HDL y HDLc se presentan en las Figuras 3.1 y 3.2. respectivamente. En ambos difractogramas se observan las señales representativas para compuestos cuya estructura es en láminas, presentando una línea de base estable y picos bien definidos, lo que representa alta cristalización y regularidad. Las señales observadas dejan en evidencia las fases cristalinas corresponden a un sólido tipo Hidrotalcita. Por otro lado, se destaca la ausencia de impurezas en los difractogramas, todos los picos corresponden a la estructura del HDL, lo que infiere que se obtuvo una única fase.

En la Tabla 3.1 y 3.2 se listan los valores de 2θ donde se aprecian los picos principales y sus correspondientes índices de Miller, tanto para HDL como para HDLc respectivamente.

La gran importancia de los compuestos del tipo laminar se debe a que entre las láminas de este material inorgánico se pueden insertar diferentes tipos de moléculas, siendo las del tipo orgánicas una opción posible. El DRX juega un papel importantísimo, porque la primera reflexión de los difractogramas, que muchas veces es la más intensa, (como es el caso del HDL, Figura 3.1), corresponde a la distancia existente entre una lámina y otra, denominada espacio interlaminar basal. El espacio interlaminar basal se calcula a partir del difractograma con la ley de Bragg (Capítulo 2, Ítem 2.2.1.1). Para los sólidos sintetizados en este trabajo la distancia

interlaminar es de 7,62 Å y el espaciado es de 22,86 Å. Estos parámetros corresponden a una brucita cristalizada en el sistema romboédrico con espaciado $c=3c'$ siendo c' la distancia interlaminar [1-3].

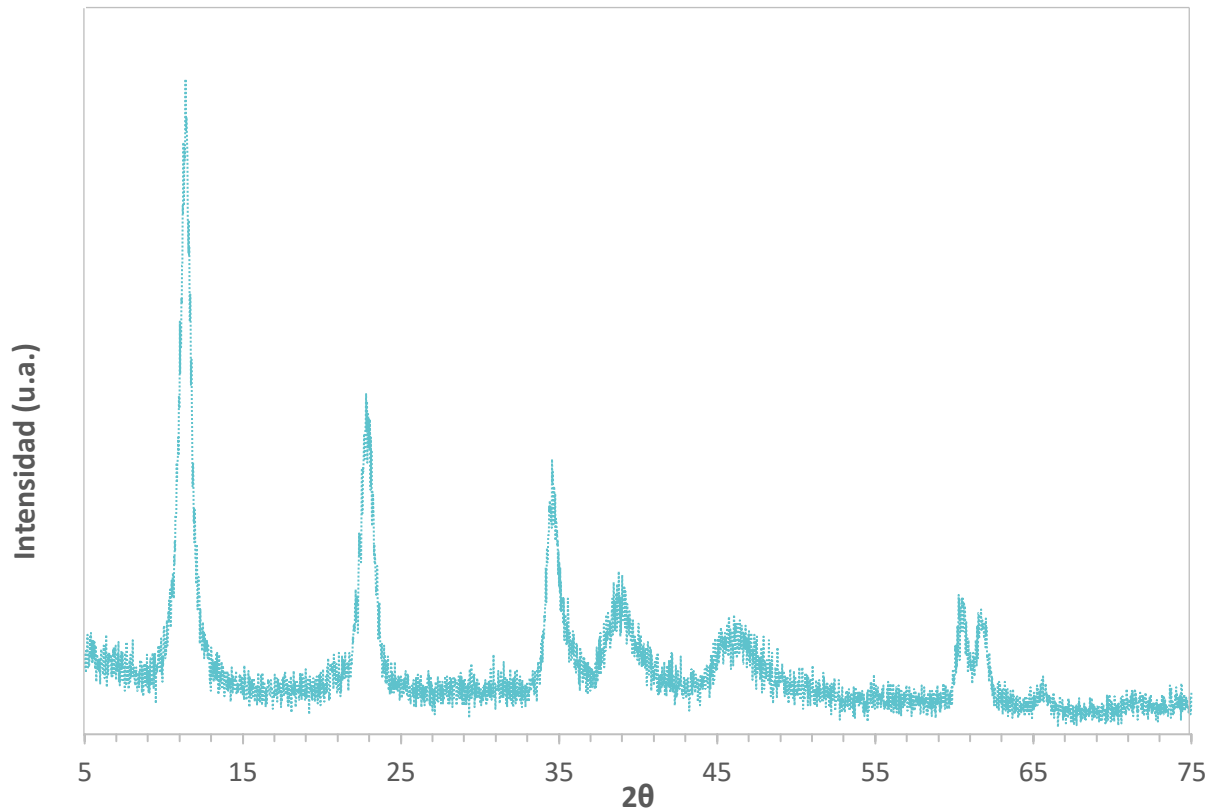


Figura 3.1. DRX del HDL

Tabla 3.1. Valores de 2θ para HDL

2θ	Índice de Miller
11,38	0,03
22,8	0,06
34,56	0,09
38,78	0,15
46,06	0,18
60,28	110
61,8	113

En el difractograma del HDLc, claramente se puede ver que la estructura cristalina se conserva aún después de haber realizado el tratamiento térmico. En la Tabla 3.2 se muestran los ángulos en donde se presentan los picos principales, así como también los correspondientes índices de Miller, se pueden apreciar valores en el mismo orden que los correspondientes para HDL.

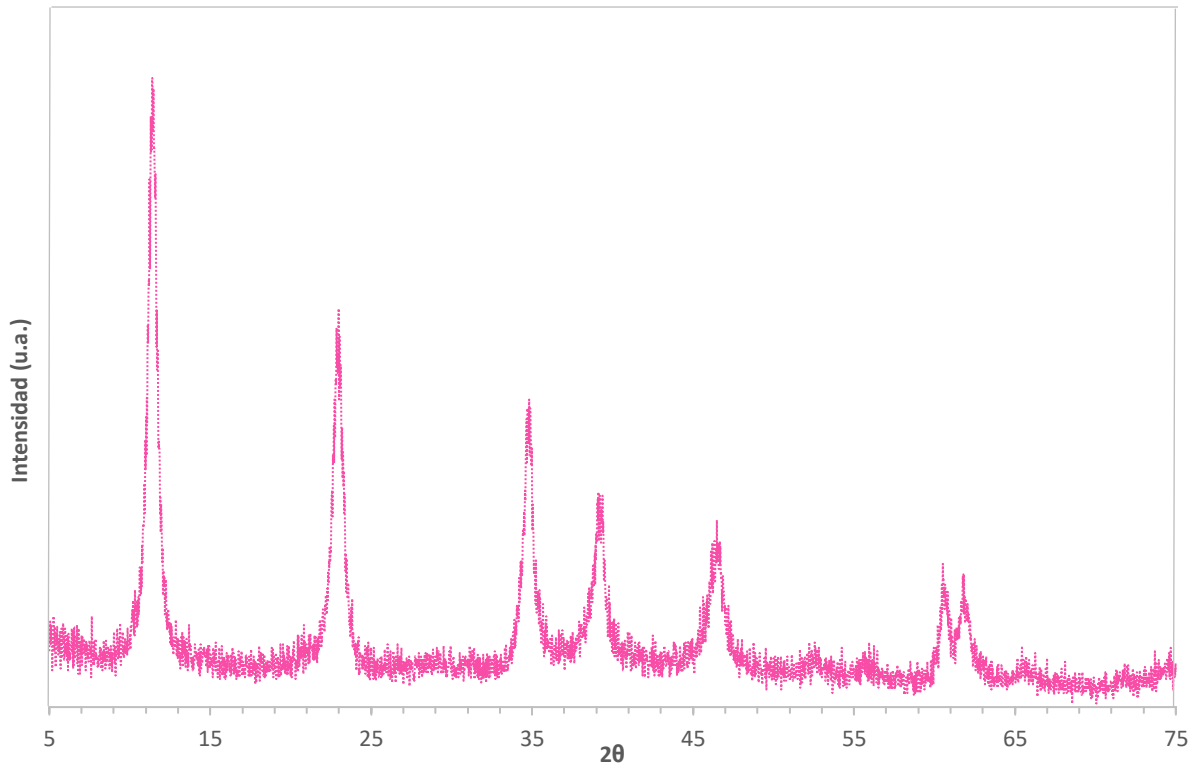


Figura 3.2. DRX del HDLc

Tabla 3.2. valores de 2θ para HDLc

2θ	Índice de Miller
11,4	0,03
22,98	0,06
34,82	0,09
39,12	0,15
46,48	0,18
60,52	110
61,8	113

3.2 Espectroscopía Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopía IR se ha utilizado para analizar las vibraciones de los grupos característicos en los sólidos bajo estudio HDL y HDLc. Los espectros que se obtuvieron de dicho análisis se observan en las Figuras 3.3 y 3.4, respectivamente.

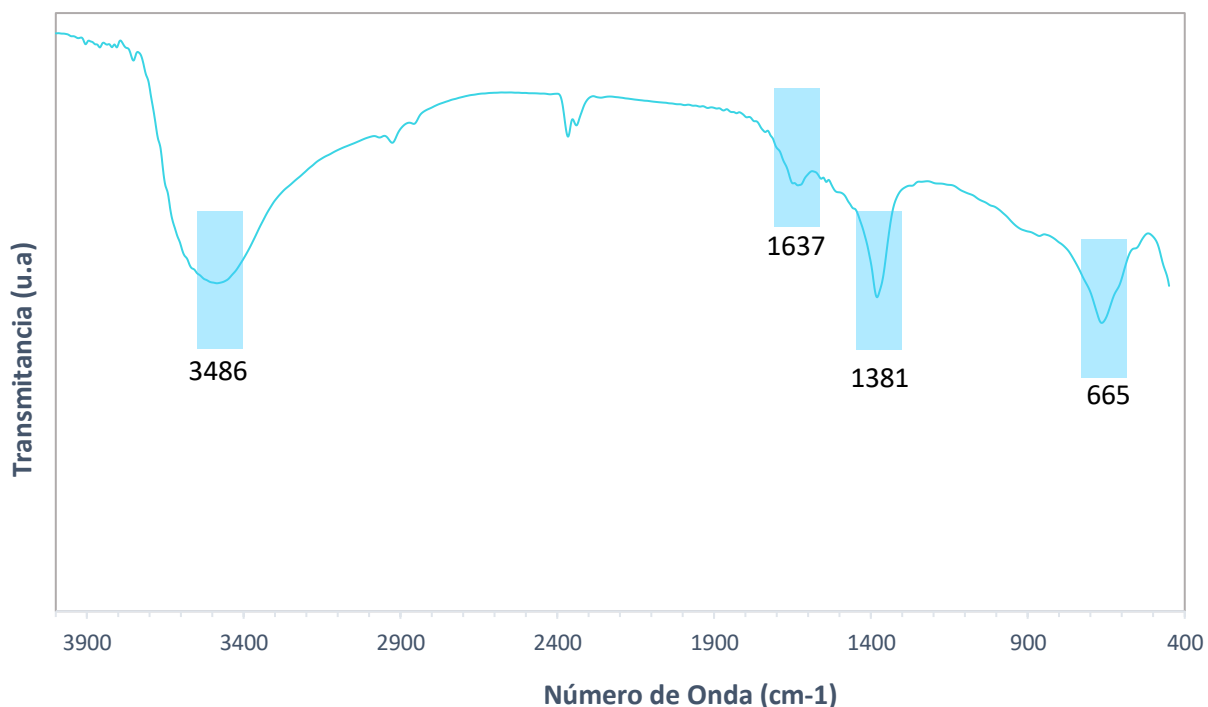


Figura 3.3. FTIR del HDL

Como se explicó en el capítulo 2, ítem 2.2.1.2, cada señal que se presenta a una longitud de onda determinada se le denomina banda. A cada una de estas bandas se le adjudica un tipo de enlace y/o componente, lo que permite analizar cualitativamente la muestra, hasta cierto punto. Los resultados de ambos espectrogramas son los característicos para estos sólidos laminares.

La primera banda que se presenta se encuentra en torno a los 3500 cm^{-1} , lo cual es esperable para un HDL, corresponde a la vibración de tensión de los grupos oxidrilos de la intercapa. La amplitud de esta banda indica la presencia de enlaces de hidrógeno de los grupos OH^- , así como también la participación de moléculas de agua. Continuando la curva, la siguiente banda se presenta recién en 1640 cm^{-1} , esta corresponde a la vibración de la deformación angular de moléculas de agua que se encuentran en la capa intermedia y de aquellas que han sido adsorbidas superficialmente. Las bandas que aparecen en 1375 cm^{-1} y 1381 cm^{-1} se

atribuyen a los grupos carbonatos (CO_3^{2-}), que se debe a la atracción de los aniones producida durante la síntesis del sólido HDL, por las cargas positivas del aluminio en la superficie en forma de $\text{Al}(\text{OH})_3$. En general las señales que se observan entre $500\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ se atribuyen a los estiramientos metal-oxígeno-metal [1]. Particularmente en este espectro se visualizan bandas que se encuentran en torno a los 850 , 670 y 520 cm^{-1} , las cuales se atribuyen a la vibración de tensión de los enlaces de los óxidos mixtos Al-O y Mg-O en $\text{Mg}(\text{Al})\text{O}$, observaciones similares presentan Menezes dos Santos y col. [2].

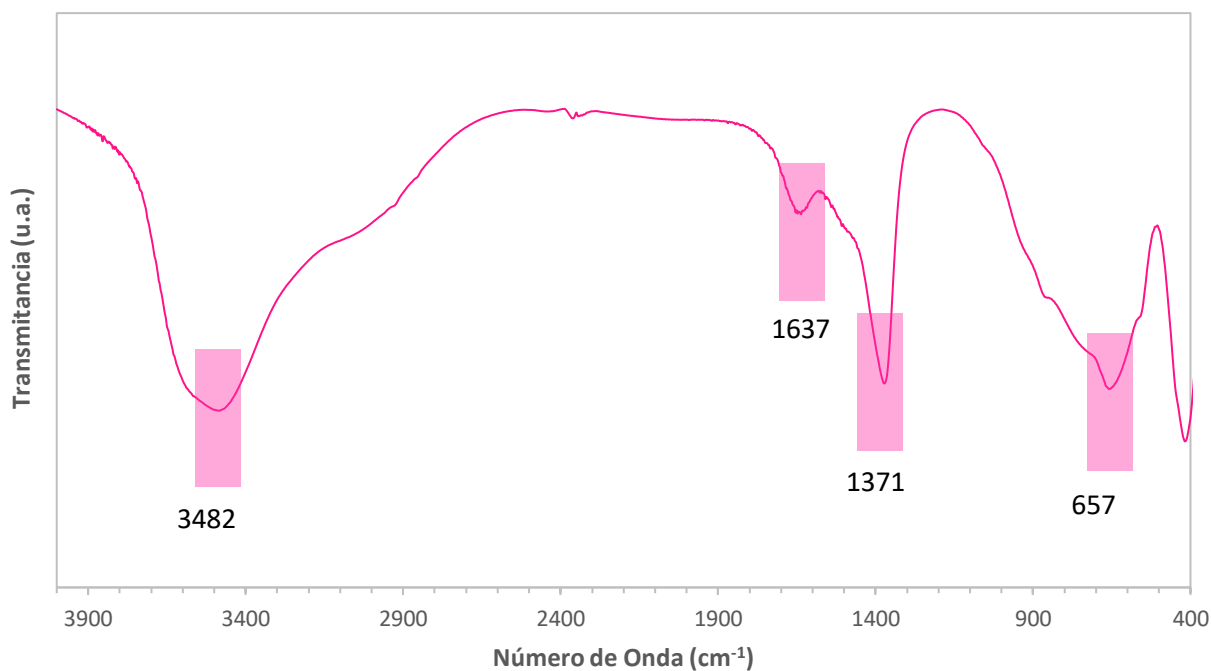


Figura 3.4. FTIR del HDLc

En el espectro correspondiente al HDLc (Figura 3.5) las señales a los diferentes valores de longitudes de onda son similares al HDL, lo cual demuestra que los componentes son los mismos aun después de recibir el tratamiento térmico.

Estos resultados van en concordancia con lo observado por DRX.

3.3 Área superficial, BET

En la Tabla 3.3 se resumen los parámetros texturales. Los valores del área superficial, de diámetro de poro y volumen de poro, se ven incrementados en el sólido cuando se le realiza el tratamiento térmico (HDLc). Durante la calcinación a 500°C el agua y el dióxido que es eliminado dando lugar a la formación de canales y poros, pudiendo incrementar así el área

superficial.

Tabla 3.3. Propiedades Texturales para los sólidos adsorbentes.

Sólido	S_{BET} [m^2/g]	V_p [cm^3/g]	D_p [nm]
HDL	153,8	0,77	17,34
HDLc	193,4	1,05	19,37

S_{BET} es el área superficial específica calculada por el método BET, D_p corresponde al diámetro promedio de poro, V_p es el volumen promedio de poro obtenida por el método BJH.

Al observar la isoterma de adsorción-desorción perteneciente al HDL, Figura 3.5, esta muestra similitud con la Tipo III del sistema de clasificación de la IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) [4], la cual es característica de los sólidos no porosos o macroporosos. El tamaño de la histéresis se relaciona con la distribución de los poros, su geometría y la conexión de la red porosa. Basados en la clasificación previamente mencionada [4], la histéresis que observamos en este gráfico se asemeja a las H3, las cuales pertenecen a los materiales con poros en forma de hendidura. El punto más cercano del bucle de histéresis aparece a una presión relativa (p/p_0) de 0,7-0,8 para todas las muestras, lo que indica que los materiales mesoporosos presentan una arquitectura de poros similar [5].

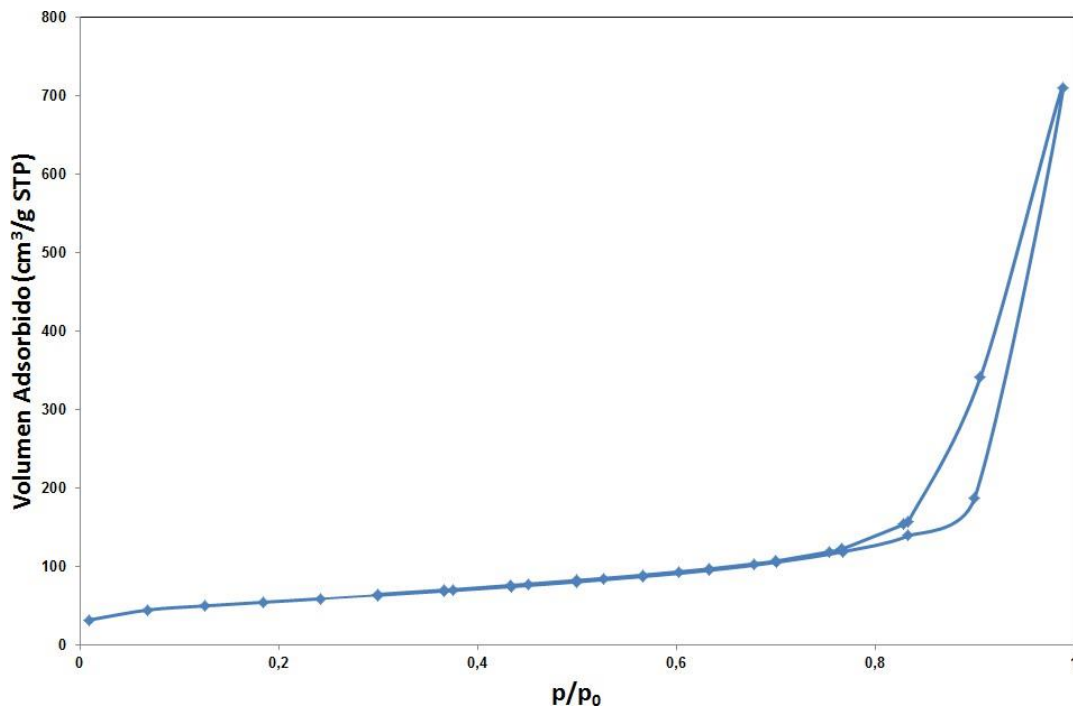


Figura 3.5. Isotherma de adsorción-desorción de N_2 a 76,8K sobre HDL.

Posterior al tratamiento térmico, la isoterma correspondiente al sólido HDLc, la forma se conserva (Figura 3.6). Hay un pequeño aumento del valor de S_{BET} (Tabla 3.3), de aproximadamente 26%, lo cual indica que el tratamiento térmico puede dar como resultado una mayor área superficial al igual que mayor volumen de poro.

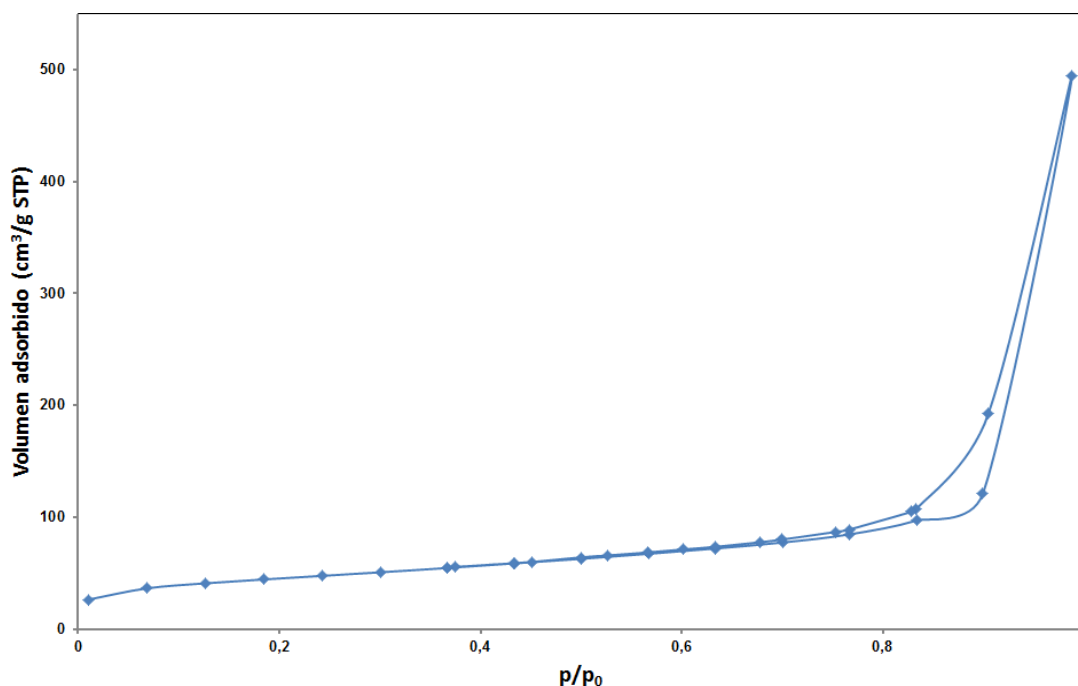


Figura 3.6. Isotherma de adsorción-desorción de N2 a 76,8K sobre HDLc.

3.4 Termogravimetría

Se realizó el análisis termogravimétrico de los sólidos bajo estudio con el objetivo de conocer principalmente la descomposición de las láminas de los hidróxidos metálicos y el contenido de agua de cada muestra.

En las Figuras 3.7 y 3.8 se muestran el comportamiento térmico de HDL y HDLc, se grafica el porcentaje de pérdida de masa, así como también el análisis térmico diferencial (DTA).

Los estudios de pérdida de masa publicados [6] hasta el momento de los sólidos tipo Hidrotalcitas sugieren que hay dos etapas bien marcadas. La primera se da a baja temperatura (hasta 230 °C aproximadamente) donde tiene lugar la pérdida de agua fisisorbida, así como también el agua interlaminar. Una segunda etapa se da a temperaturas más elevadas (superando los 230 °C) donde se espera deshidroxilación de las láminas y descomposición de los aniones del espacio interlaminar. En esta última etapa se esperaría la destrucción de la estructura laminar y la formación de óxidos mixtos metálicos.

Los termogramas obtenidos para HDL y HDLc se asemejan a estos reportes de la literatura. Hay dos etapas bien marcadas, primero a baja temperatura teniendo una pérdida de peso total de aproximadamente del 40%, para ambos casos. Las pérdidas de peso registradas para ambos solidos se podrían describir del siguiente modo:

- 1) La pérdida de masa por debajo de aproximadamente 230°C es del 17% para HDL y del 15% para el HDLc.
- 2) La segunda pérdida de masa, superando los 230 °C, es donde el sólido manifiesta la mayor reducción, para HDL es del 26 % y para HDLc es del 25 %.

El total de pérdida de masa es del 43% para HDL y del 40% para HDLc. El menor valor para HDLc es lo esperado ya que este solido ha sido sometido previamente a un tratamiento térmico.

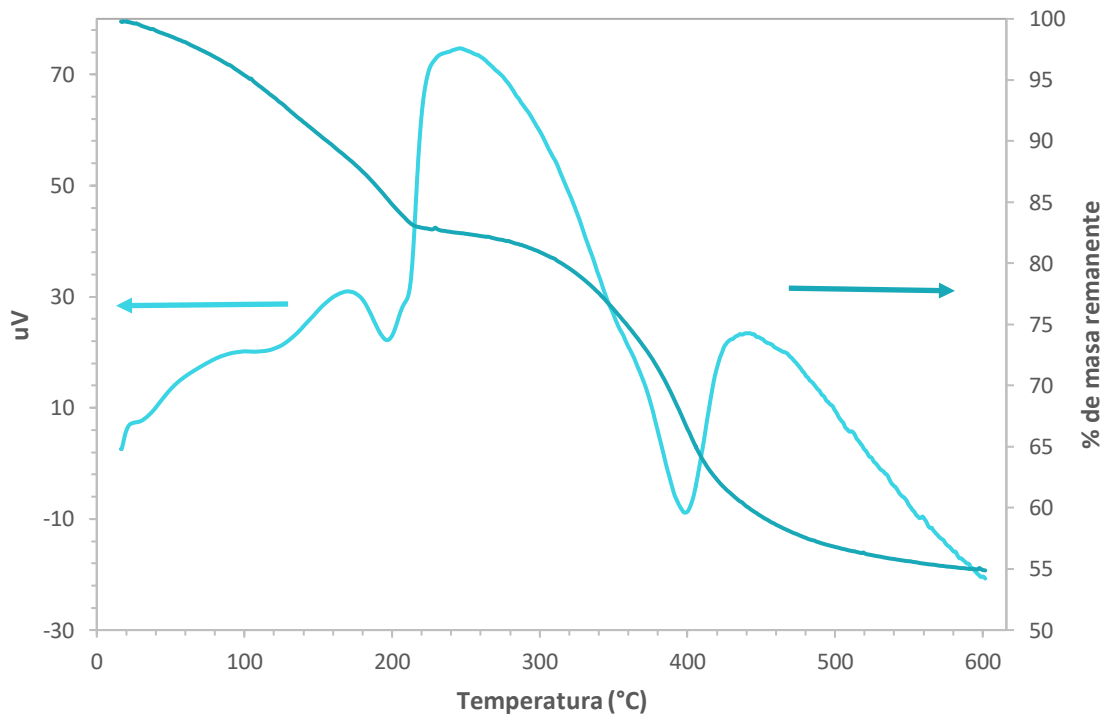


Figura 3.7. TGA-DTA HDL

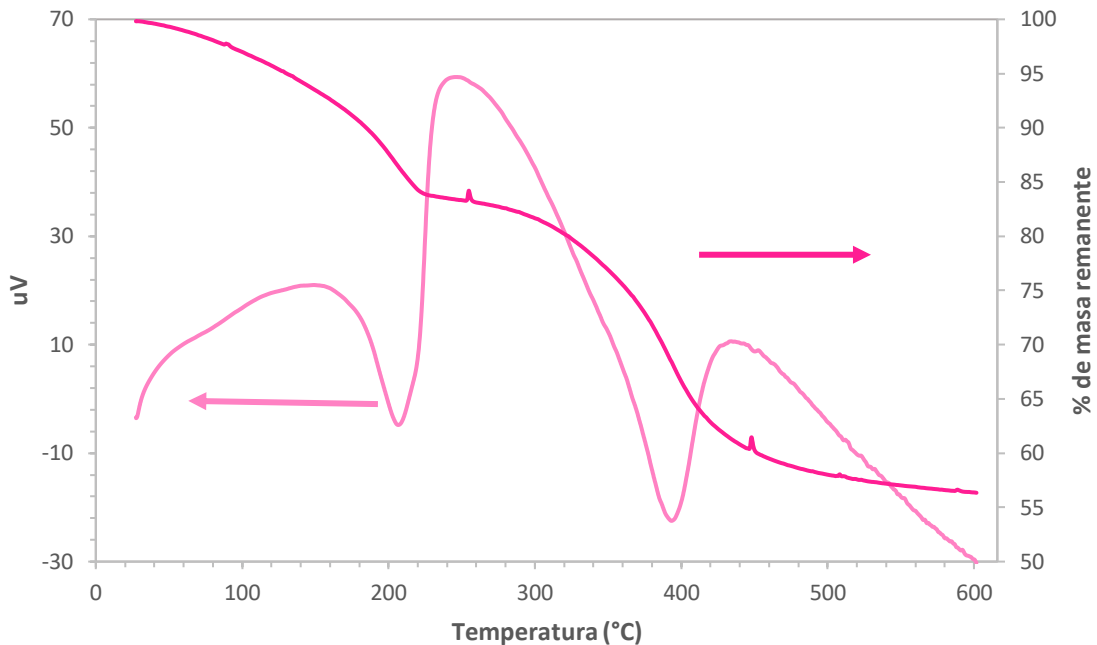


Figura 3.8. TGA-DTA HDLc

Haciendo un análisis más detallado, se grafican los DTA en la Figura 3.10 de ambos solidos bajo estudio. La señal del DTA hacia abajo está indicando una absorción de energía debido a un cambio que está sufriendo el sólido. Al analizarlo en simultaneo con las pérdidas de masa podemos inferir que está sucediendo en cada etapa de calentamiento.

En la primera etapa de calentamiento (valores menores a 230°C) la señal para HDLc es más definida y ligeramente corrida hacia mayores valores en comparación con HDL. Al analizar en detenimiento la curva para HDL se aprecia una ligera señal alrededor de los 110°C, la cual puede atribuirse a la pérdida de agua fisisorbida, dicha señal no aparece en HDLc lo que se explica por el tratamiento térmico que ha recibido previamente haciendo que dichas moléculas de agua ya se hayan perdido. Otra observación importante que se puede hacer para el HDL, es que entorno a los 200°C hay un hombro en la señal. Yang y col. [7] atribuyen señales similares a que en esta zona se están perdiendo también grupos OH⁻, los cuales estarían asociados al Al³⁺ principalmente. En HDLc la pérdida de peso se atribuye casi exclusivamente al agua que se encuentra entre las capas del solido [7]. Probablemente, el hecho de que la pérdida del agua interlaminar suceda a mayor temperatura y en un intervalo de temperatura mucho más estrecho está relacionado con interacciones mediante enlaces de hidrógeno más fuertes con los iones carbonatos.

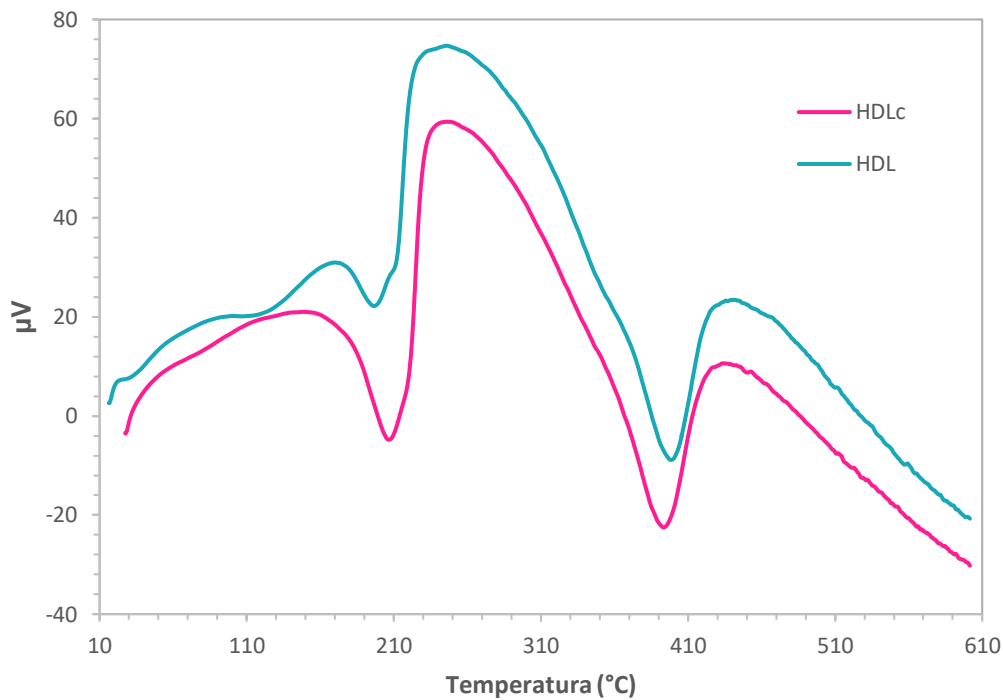



Figura 3.9. DTA de HDL y HDLc

3.5 Conclusiones parciales

Se pudo comprobar que los sólidos que fueron sintetizados responden a estructuras correspondientes a los HDLs con todas sus características típicas.

A pesar del tratamiento térmico realizado al sólido, formando el HDLc, este logra conservar la estructura cristalina sin colapsar, y parecería que la distancia interlaminar no ha cambiado, lo que permite inferir que los iones carbonatos no han modificado ni su posición ni su simetría.



CAPÍTULO 4: PROCESO DE ADSORCIÓN

4. Proceso de Adsorción

La adsorción es un fenómeno físico donde las moléculas de un líquido o un gas se transfieren selectivamente a un sólido. Las moléculas disueltas en el líquido o en el gas, es el adsorbato que se remueve desde la fase fluida y se adsorbe sobre la fase sólida, que es el adsorbente. Existen dos tipos de adsorción según el tipo de fuerzas que actúen entre el adsorbato y el adsorbente.

Adsorción física: las fuerzas de atracción son de tipo Van der Waals, conllevan una fisisorción sobre la superficie del adsorbente, resultando con interacciones intermoleculares débiles entre el sólido y el fluido. La energía de adsorción liberada en la fisisorción es muy inferior a la que implica un enlace químico, por lo que el proceso es reversible si se somete al sistema a calentamiento o a vacío.

Adsorción química o quimisorción: ocurre cuando se forman enlaces químicos entre las moléculas del adsorbato y la superficie del adsorbente. El calor liberado es de reacción y en general mayor que el latente, es decir mayor que el calor requerido para el cambio de fase. Se suele producir a temperaturas altas, es lenta e irreversible [1].

El adsorbente debe reunir características como capacidad de adsorción, cinética, selectividad, durabilidad, regenerabilidad y altas velocidades de transferencia [2].

Es de interés estudiar un sólido adsorbente que posea las propiedades antes citadas. De esta manera la HDL sintetizada mediante el método de coprecipitación y posteriormente tratado térmicamente posee características atractivas para ser usado como adsorbente según se puede confirmar por las caracterizaciones fisicoquímicas realizadas y expuestas en el capítulo 3. Se desarrollan así dos sólidos adsorbentes un HDL y un HDLc.

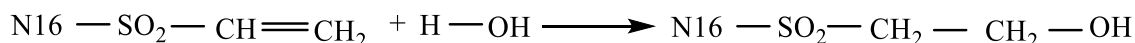
El adsorbato es un colorante reactivo cuyo nombre según la IUPAC es: Disodium-6-acetamida-4-hydroxy-3-[(E)-(4-[[2-(sulfonatooxy) ethyl] sulfonyl] phenyl) diazenyl]-2-naphthalenesulfonato también denominado Naranja 16.

El Naranja Reactivo 16 es un colorante azoico ampliamente utilizado en diversas industrias, principalmente en la textil. Este colorante se usa para teñir fibras de celulosa como algodón, viscosa y lino, debido a su capacidad para formar enlaces covalentes con las fibras,

asegura una alta solidez del color. Además, se utiliza en la tintura de lana, seda y nailon, proporcionando colores brillantes y duraderos [3].

En el ámbito del tratamiento de aguas residuales, el Naranja Reactivo 16 es conocido por ser un contaminante resistente a la degradación. Para su eliminación, se han desarrollado métodos como la adsorción en materiales como el ZnO y la fotocatalisis utilizando nanopartículas de ZnO, mostrando una eficiencia de degradación significativa. Además, se han investigado métodos biológicos, como el uso de bacterias específicas para la decoloración y degradación del colorante. Por ejemplo, el *Bacillus stratosphericus* SCA1007 ha demostrado ser eficaz en la decoloración y degradación del Naranja Reactivo 16, reduciendo su toxicidad [4].

El colorante naranja 16 es del tipo azo que además posee el grupo vinilsulfona ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2^-$). Por su naturaleza este grupo atrae electrones, lo que induce una deficiencia de electrones en el átomo de carbono terminal, iniciando un ataque nucleofílico (Reacción de Adición) por el ion hidroxilo (OH^-) rico en electrones del agua. Esta hidrólisis puede representarse mediante la reacción:



Como resultado de esta hidrólisis, el NR16 está menos disponible para los sitios de unión con el HDL/HDLc dando como consecuencia una posible una reducción general en la capacidad de remoción de este colorante cualquiera sea el adsorbente [5].

En este trabajo se analizan algunos de los factores que afectan a la adsorción del colorante. La optimización de estas condiciones será de gran ayuda en el desarrollo del proceso de tratamiento de eliminación de colorantes a escala industrial. La interacción y la relación adsorbato-adsorbente se ven correspondida con parámetros medibles. La eficacia de la remoción depende no sólo de las propiedades del adsorbente y del adsorbato, sino también de ciertas condiciones ambientales y de variables mensurables.

Con el fin de remover el Naranja 16 durante el proceso de adsorción con los sólidos bajo estudio, HDL y HDLc, se procede al análisis de las siguientes variables:

- ✓ *Influencia de la concentración inicial*
- ✓ *Influencia del tiempo de contacto*

- ✓ *Influencia de la masa de adsorbente*
- ✓ *Influencia de la temperatura*

El sistema adsorbato/adsorbente es influenciado por estos parámetros de manera que se necesita conocerlas y relacionarlas con las características fisicoquímicas de los sólidos adsorbentes, objetivo de este trabajo.

Para conocer el comportamiento del sistema NR16/HDL/HDLc se llevan a cabo un conjunto de experiencias y así encontrar las condiciones favorables para la remoción. En las experiencias redactadas a continuación se aplicó el método de análisis descrito en el capítulo 2 ítem 2.2.2.2.

4.1 Proceso de adsorción del sistema NR16/HDL

4.1.1 Influencia de la concentración inicial y el tiempo de contacto

Para llevar a cabo el estudio de estas variables se realizaron las experiencias con 50mL de soluciones coloreadas de 15, 20 y 70 mg/L de NR16 en contacto con una masa de 5mg del sólido adsorbente con agitación constante durante 10, 20, 30, 60, 120, 180 min. Una vez transcurrido el tiempo de agitación se retira del reactor una muestra que se lleva a la centrifuga para separar el sólido del líquido sobrenadante a 3600 rpm durante 20 min. Finalizada esta operación, la solución fue llevada a un espectrofotómetro UV-Visible para medir la concentración final.

La adsorción de las moléculas de NR16 en las superficies del adsorbente puede ser un proceso rápido o lento. En la Figura 4.1 se observa que, a medida que aumenta el tiempo de contacto también aumenta la capacidad de adsorción de la HDL. Para estudiar estas variables se utilizaron las ecuaciones 1, 2 y 3 del ítem 2.2.2.2 del capítulo 2. La capacidad de adsorción Q_t , aumenta drásticamente hasta los 30min, tras lo cual la tasa de adsorción disminuyó con el tiempo, aproximándose gradualmente a una meseta debido a la disminución continua de la fuerza impulsora de la concentración. La eficacia de la sorción del colorante fue mayor al principio debido a que todos los sitios disponibles se encontraban vacantes al inicio, y sus capacidades de sorción eran altas para NR16. Cuando han transcurrido 30 min de agitación, la capacidad de adsorción es de 79mg/g, 94 mg/g y 172 mg/g para una concentración inicial de 15mg/L y 20mg/L 70mg/L respectivamente.

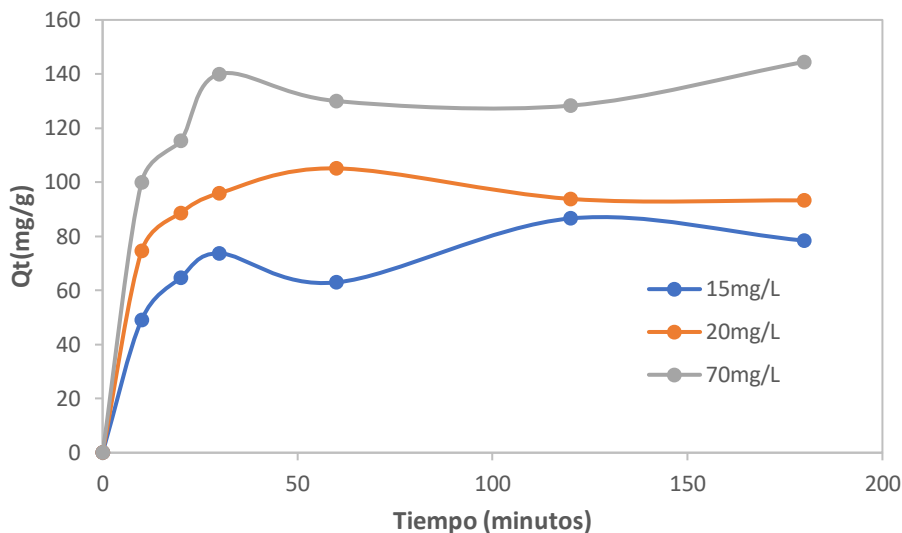


Figura 4.1. Influencia de la C_i y tiempo de contacto

La concentración del colorante es una variable muy importante a la hora de evaluar un sólido usado para la remoción del mismo. La alta concentración de moléculas de colorante podría afectar el proceso de remoción, y es de interés investigar cuál es la máxima eficiencia de remoción y la máxima capacidad de adsorción Q_{max} para el desarrollo del adsorbente [6].

La Figura 4.2 muestra que mientras aumenta la concentración, la eficiencia de adsorción es posible que disminuya por las siguientes causas: i) debido a la aglomeración de moléculas en la superficie del sólido, ii) la escasez de sitios activos en la superficie del adsorbente o iii) las moléculas de colorante compiten por el área de superficie disponible del adsorbente que se fijó para una dosis constante de adsorbente. [5]

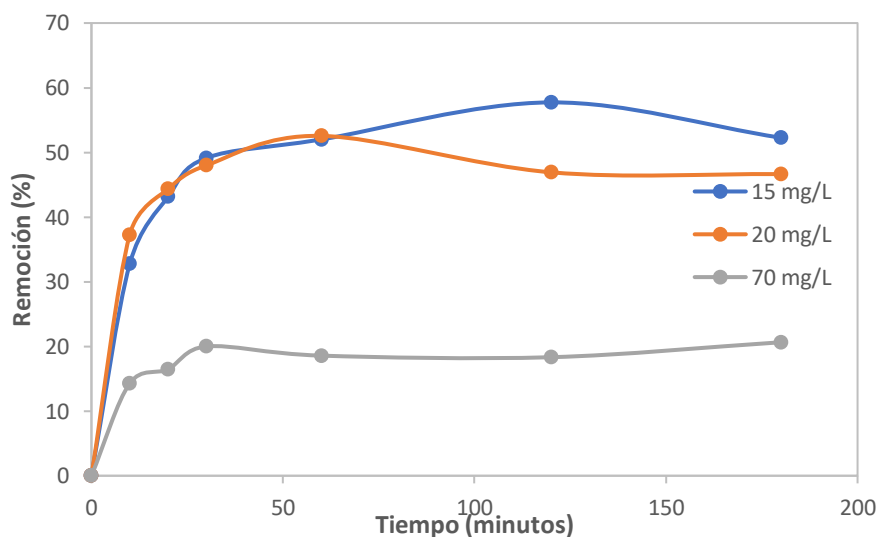


Figura 4.2. Eficiencia de Remoción de HDL

Frente a estos resultados experimentales graficados en las Figuras 4.1 y 4.2, se puede confirmar que a medida que aumenta la concentración inicial disminuye la capacidad de remoción con una misma masa de adsorbente usada.

4.1.2 Influencia de la masa de HDL

La masa de adsorbente es uno de los parámetros de funcionamiento esencial, que afecta a la eficiencia de eliminación de contaminantes de una solución acuosa. El aumento de la masa del sólido resulta en un mayor porcentaje de eliminación debido a la presencia de una abundancia de sitios de adsorción disponibles para la operación de remoción o captura. Sin embargo, después de alcanzar el equilibrio, el aumento de la masa de adsorbente puede tener un impacto negativo, como la aparición de aglomeración y apilamiento y la modificación del pH del medio, disminuyendo los sitios disponibles y la eficacia de eliminación del contaminante [7].

Para este estudio la masa de adsorbente se modificó usando 5, 10, 20, 30 y 100 mg de HDL con una solución de concentración inicial de 70 mg/L y se procedió según lo descrito anteriormente. Después de transcurrido el tiempo predeterminado se obtuvieron las Figuras 4.3 y 4.4.

En la primera gráfica se observa que a los 30 minutos se obtiene el máximo rendimiento para cualquier dosis de adsorbente, después de transcurrido ese tiempo la eficiencia decae. En la segunda gráfica se describe que a mayor dosis de adsorbente hay un incremento de la decoloración de la solución lo que significa una mayor capacidad de adsorción.

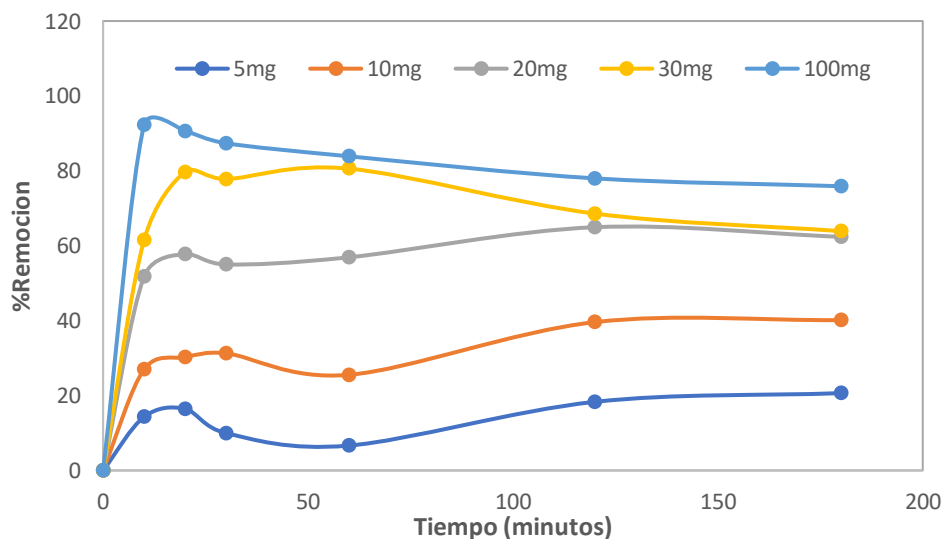


Figura 4.3. Influencia del tiempo en la dosis de HDL

Por lo tanto, la determinación de la masa óptima de adsorbente afecta a la eficiencia global de eliminación del contaminante y al coste de remediación del agua. En la eliminación de NR16 por la HDL, un aumento pequeño de adsorbente de 0,4 a 0,6 g/L, implicó un incremento en la eficiencia de la eliminación del colorante de 65% al 81% con solo el doble de concentración de sitios activos disponibles.

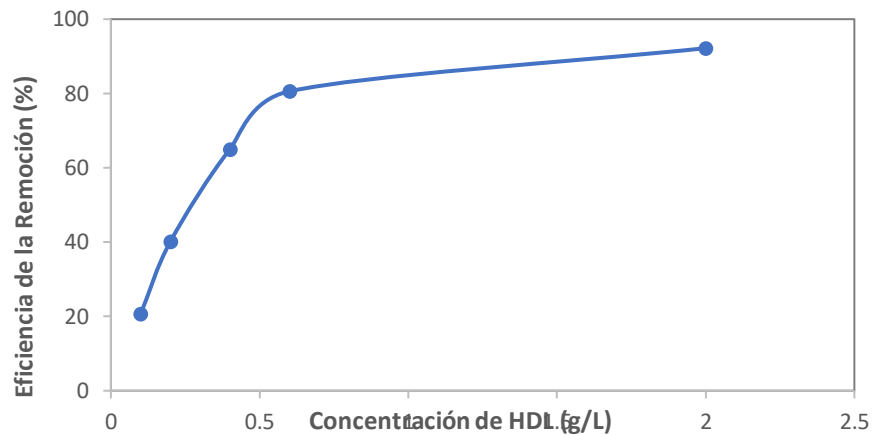


Figura 4.4. Efecto de la dosis del Adsorbente sobre la eficiencia de la adsorción

4.1.3 Isotermas de Adsorción de HDL

Las isotermas se usan para predecir la eficiencia de la adsorción. El rendimiento de la adsorción específicamente, depende de las fases en solución (sólido-líquido o sólido-gas) y de las variables del proceso, concentración inicial, tiempo de contacto y de la temperatura, para estudiar su comportamiento en el tiempo [7].

La forma más habitual de representar el equilibrio de adsorción es mediante la relación entre la cantidad adsorbida y la presión, en caso de gases, o la concentración en la fase líquida en el caso de adsorción de líquidos, para una temperatura dada. Esta relación se conoce como *isoterma de adsorción*.

Las isotermas de adsorción fueron clasificadas por Brunauer atendiendo a seis tipos y es la que recomienda la IUPAC en la actualidad (Figura 4.5).

La isoterma tipo I es cóncava hacia el eje de las abscisas, y la cantidad adsorbida se aproxima a un valor constante al aumentar la presión relativa. Se corresponde con una adsorción en monocapa, de manera que cuando el adsorbato cubre al adsorbente el proceso se detiene.

Las isothermas de este tipo están asociadas materiales microporosos. El límite de adsorción está determinado por el volumen accesible de material y no por el tamaño de poro.

La isoterma tipo II representa una adsorción en monocapa y multicapa. El punto B señalado en la figura, indicando el valor de presión relativa para el cual el recubrimiento de la monocapa se ha completado, indicando así el principio de adsorción por multicapa. Para que se produzca este tipo de adsorción es necesario que la afinidad del adsorbato por el adsorbente sea algo mayor que la afinidad del adsorbato por sí mismo.

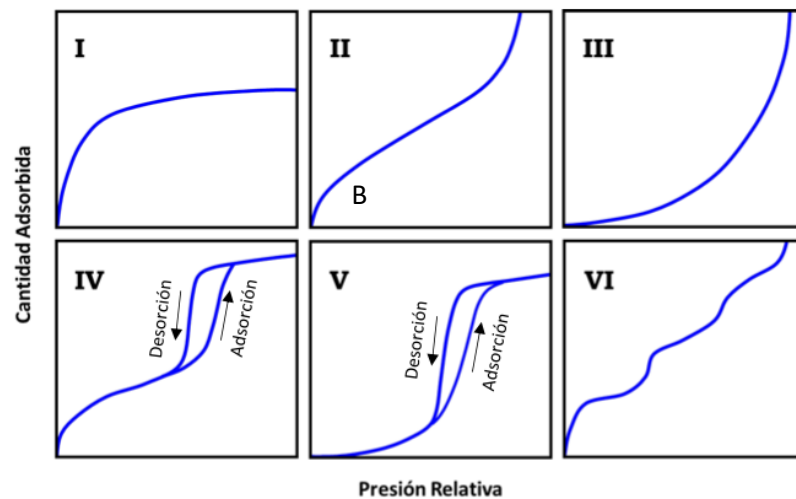


Figura 4.5. Representación de las isothermas de la IUPAC

La isoterma de tipo III es convexa hacia el eje de abscisas para todo el intervalo de presión relativa. Este tipo de isoterma se observa en materiales macroporosos o no porosos cuando existe poca afinidad entre adsorbato y adsorbente. Por ello, al ser las interacciones adsorbato-adsorbente menores, la adsorción es solo relevante a altas presiones.

La isoterma tipo IV presenta un ciclo de histéresis que se suele dar si los poros son muy pequeños, de manera que se pueden llenar antes de adsorber todo lo que se podría. Este tipo se da cuando esta limitación ocurre con sistemas del tipo II, y como se observa la parte inicial de la isoterma de tipo IV coincide con la primera zona de la de tipo II.

La isoterma de tipo V al igual que la isoterma de tipo III es característica de interacciones adsorbato-adsorbente débiles.

La isoterma de tipo VI representa adsorción de forma escalonada en multicapa sobre una superficie uniforme no porosa. Cada uno de los escalones se asocia a una capa adsorbida. Es poco frecuente.

Las curvas que son cóncavas en toda la longitud de la curva (tipo I) se designan como favorables para la captación del soluto. Por el contrario, las que son convexas en toda su longitud como la de tipo III son desfavorables para la captación del soluto [1].

En la Figura 4.6 se muestra la cantidad de colorante adsorbido sobre la superficie adsorptiva vs la concentración de NR16 en equilibrio en la fase acuosa a 298K.

Aquí se grafican los resultados de Q_e y C_e de experiencias llevadas a cabo con concentraciones iniciales 20, 70, 100, 200, 300, 400 y 500 mg/L de naranja reactobond con una masa de 10mg de HDL hasta alcanzar el equilibrio. Se reconoce una isoterma cóncava del tipo I, lo que esto indica que se corresponde con un proceso de adsorción que cuando el adsorbente cubre una monocapa, la decoloración de la solución se detiene. Esta isoterma se mantiene hasta alcanzar valores de C_e de 180mg/L, superando este resultado la curva pierde semejanza con cualquier otra isoterma recomendada por la IUPAC. Es por eso que todas las variables de este trabajo fueron llevadas a cabo con concentraciones iniciales menores a 200mg/L.

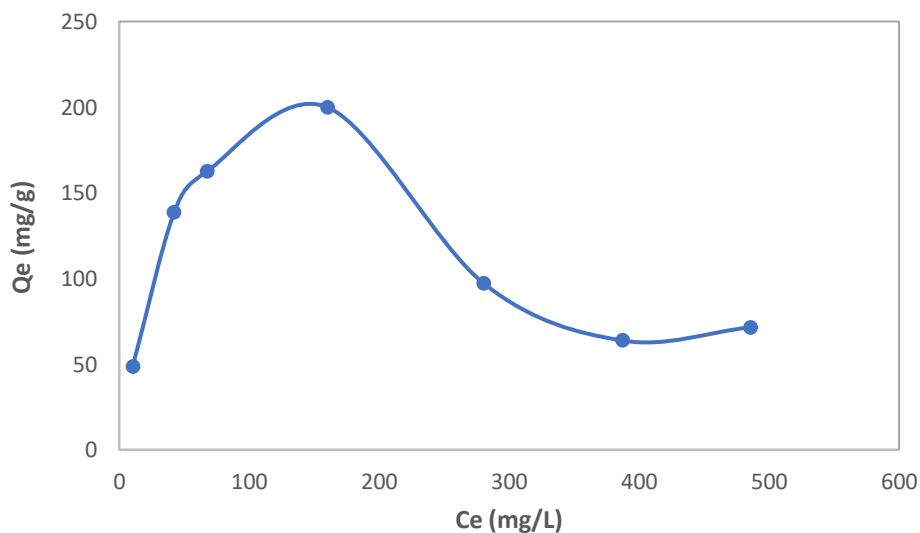


Figura 4.6. Isotherma de adsorción del NR16 usando HDL

Las isotermas de adsorción se representan mediante numerosos modelos de adsorción que proveen datos fundamentales para acceder a la capacidad de adsorción y distribución de las moléculas de colorantes entre las fases líquida y sólida. Los datos de adsorción fueron analizados

empleando varios modelos de isotermas tales como Langmuir (Langmuir 1918), Freundlich (Freundlich 1906) y Dubinin y Radushkevich (Dubinin 1960) [8, 9,10].

Con este fin soluciones coloreadas de 70 mg/L y una masa de adsorbente de 30mg se colocó en un reactor agitado magnéticamente en un baño termostático para mantener la temperatura constante. Las experiencias fueron realizadas a diferentes temperaturas, 298, 303 y 373 K y se tomaron muestras a 20, 60, 120 y 180 min que fueron analizadas en el Espectrofotómetro UV. Estos ensayos se llevaron a cabo para estudiar las isotermas y la termodinámica del proceso.

El modelo de Langmuir supone que la superficie de adsorción posee sitios energéticos idénticos y que cada molécula adsorbida ocupa un único sitio, por lo que la conexión electrostática proporciona la formación de una cobertura monocapa del adsorbente en la superficie del adsorbente.

El modelo es descrito por la ecuación (1) y (2):

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_{max} K_L} + \frac{C_e}{Q_{max}} \quad (1)$$

$$R_L = \frac{1}{1+K_L C_i} \quad (2)$$

En la Tabla 4.1 se describen las variables del modelo de Langmuir.

Tabla 4.1. Descripción de los parámetros de Langmuir

Parámetro	Descripción	
Q_e (mg/g)	Capacidad de adsorción en el equilibrio	
C_e (mg/L)	Concentración del adsorbato en el equilibrio	
Q_{max} (mg/g)	Capacidad máxima de adsorción teórico	
K_L (L/mg)	Constante de Langmuir, representa la afinidad del adsorbato por los sitios activos	
R_L	Factor de separación adimensional	Si $0 < R_L < 1$ proceso de adsorción favorable Si $R_L = 0$ proceso de adsorción irreversible Si $R_L > 1$ proceso de adsorción desfavorable Si $R_L = 1$ proceso de adsorción en una relación lineal

La isoterma de Freundlich describe el equilibrio en superficies heterogéneas y, por esta razón, no asume una capacidad de adsorción en la monocapa. Este modelo se describe con la ecuación (6):

$$\ln Q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (3)$$

La Tabla 4.2 presenta el significado de cada componente de la fórmula que corresponde al modelo Freundlich.

Tabla 4.2. Descripción de los parámetros de Freundlich

Parámetros	Descripción	
K_F (L/mg)	Constante de Freundlich	
Q_e (mg/g)	Capacidad de adsorción en el equilibrio	
C_e (mg/L)	Concentración del adsorbato en el equilibrio	
n	Es el factor de intensidad	Si $2 \leq n \leq 10$ el proceso de adsorción es fácil Si $n < 1$ el proceso de adsorción es difícil Si $1 \leq n < 2$ el proceso de adsorción es parcialmente difícil

El modelo que propone Dubinin-Raduskevich, es un modelo que se basa en la teoría del volumen característico de adsorción. Dubinin supone que la distribución de energía en los sitios de adsorción es heterogénea y que la adsorción en microporos es gobernada por la energía libre de adsorción, en lugar de la concentración del adsorbato. Este modelo es particularmente útil para describir la adsorción de gases a bajas concentraciones en materiales microporosos [10].

Este modelo se representa mediante la expresión siguiente:

$$\ln Q_e = Q_m - \beta_{DB} \varepsilon^2 \quad (4)$$

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (5)$$

La energía libre media de adsorción (E_a , kJ/mol), puede calcularse como sigue:

$$E_a = (2\beta)^{-\frac{1}{2}} \quad (6)$$

Esto puede ser útil para estimar el tipo de adsorción. Si este valor está por debajo de 8KJ/mol, el tipo de adsorción puede explicarse por adsorción física, si esta entre 8 y 16 kJ/mol,

el tipo de adsorción es intercalación iónica, y si el valor es superior a 16 kJ/mol puede entenderse por adsorción química [11].

En la Tabla 4.3 se presenta la descripción de los parámetros correspondientes al modelo de Dubinin-Raduskevich (D-R).

Tabla 4.3 Descripción de los parámetros de D-R

Parámetros	Descripción
Q_e (mg/g)	Capacidad de adsorción en el equilibrio
C_e (mg/L)	Concentración del adsorbato en el equilibrio
ϵ (mol ² / J ²)	Potencial Polanyi
β_{DB}	Constante relacionada con la energía de adsorción
Q_m (mg/g)	Capacidad de saturación teórica
R (J/mol K)	Constante universal de los gases
E_a (kJ/mol)	Energía de activación

Al realizar la linealización de los modelos se obtienen las ecuaciones que corresponden a las rectas y con ellas es posible encontrar los parámetros de cada modelo. Las Figuras 4.7, 4.8 y 4.9 muestran el ajuste con regresión lineal de los modelos de Langmuir, Freundlich y D-R que se calcularon con los resultados experimentales de Q_e y C_e según las ecuaciones 1, 3 y 4.

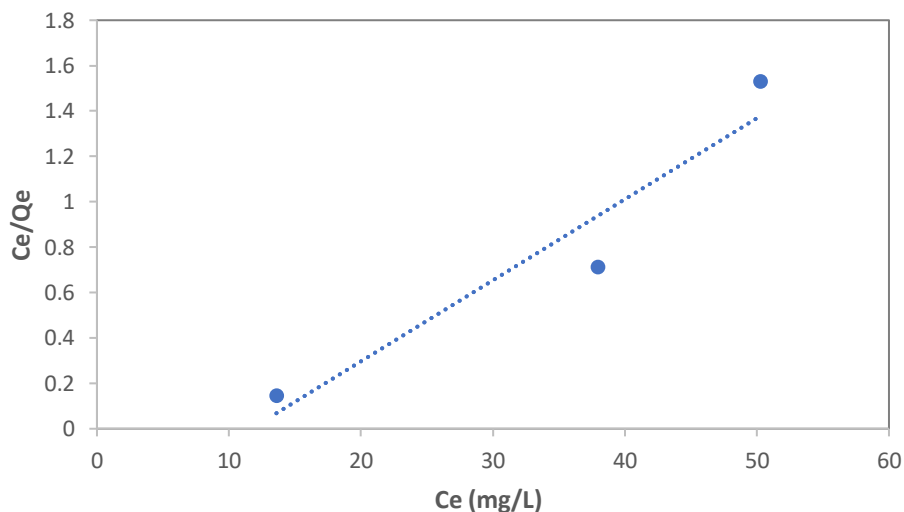


Figura 4.7. Linealización del modelo de Langmuir

En la Tabla 4.4 se exponen los valores de los parámetros de cada modelo de isothermas de adsorción propuestos para el estudio y el coeficiente de correlación para determinar aquel modelo que más se acerque al comportamiento de los datos experimentales.

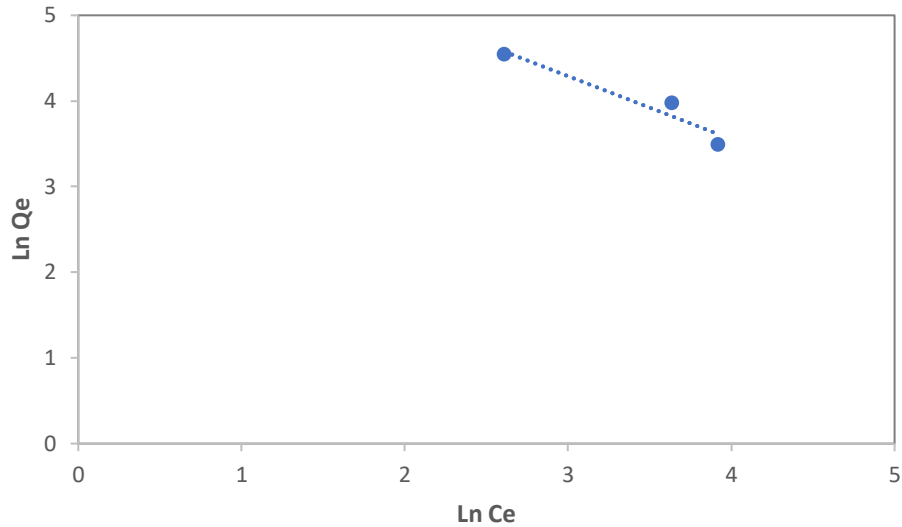


Figura 4.8. Linealización del modelo de Freundlich

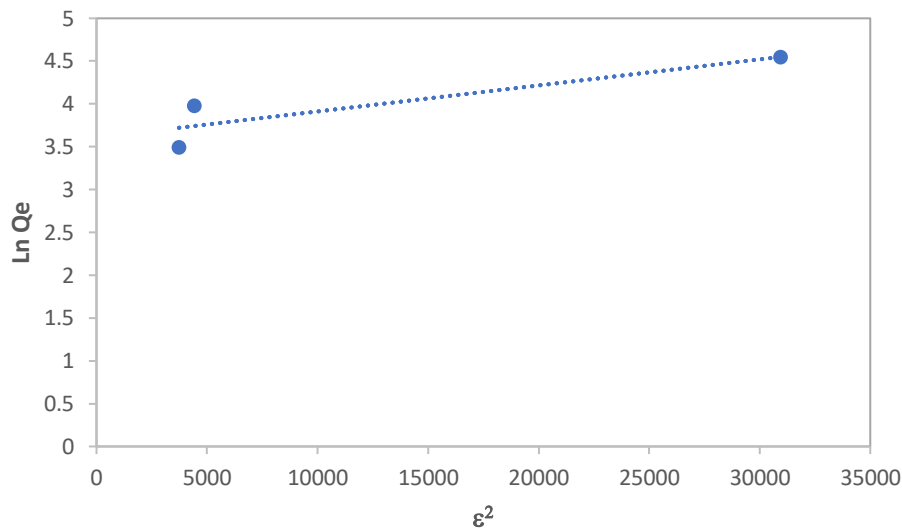


Figura 4.9. Linealización del Modelo de Dubinin-Raduskevich

El modelo Freundlich se ha desarrollado en gran medida para explicar la desviación del comportamiento de Langmuir. Proporciona una descripción más realista de las superficies sólidas no ideales, aunque adolece de falta de relevancia termodinámica. El modelo de Freundlich considera que la presencia de heterogeneidades provoca una distribución no uniforme del calor de adsorción sobre la superficie. Más concretamente, este modelo supone una disminución logarítmica del calor de adsorción, pobre cobertura superficial. La pendiente ($1/n$) de la forma lineal de la ecuación (3) indica el nivel de heterogeneidad de la superficie, K_F proporciona

estimaciones de la capacidad de adsorción mientras que n es el coeficiente de heterogeneidad y es una medida de las intensidades de interacción [7].

Tabla 4.4. Valores de los parámetros de las isothermas de Langmuir, Freundlich y Dubinin-Radushkevich

HDL	
Langmuir	$Q_{\max} = 28,011$
	$K_L = -0,0855$
	$R_L^{15} = -3,5398$
	$R_L^{20} = -1,4084$
	$R_L^{70} = -0,2006$
	$R^2 = 0,9183$
Freundlich	$K_F = 662,221$
	$1/n = -0,7353$
	$n = -1,3599$
	$R^2 = 0,9267$
Dubinin-Radushkevich	$Q_m = 3,6084$
	$\beta_{DR} = -3 \cdot 10^{-5}$
	$E_a = -129,099$
	$R^2 = 0,8053$

Esto significa que los sitios de unión más potentes se emplean primero, seguidos de los más débiles. De forma alternativa, cuando aumenta la ocupación de los sitios, disminuye la fuerza de unión [12].

El modelo de Freundlich es moderadamente predominante dentro de este conjunto de condiciones estudiadas. El coeficiente de correlación (R^2) así lo demuestra en la Tabla 4.5 con una leve diferencia con respecto al de Langmuir. Este ajuste indica la heterogeneidad de la superficie del adsorbente, que demuestra que la adsorción física se presenta en multicapas de varias moléculas de naranja reactivo sobre la HDL.

Los valores de la pendiente, la ordenada al origen y los parámetros obtenidos a partir del modelo de Freundlich sugieren que la interacción adsorbato-adsorbente es frágil debido a que las moléculas del colorante de la monocapa son los adsorbidos con mayor fuerza mientras que las que van formando capas superiores son débilmente retenidos.

En las curvas de la Figura 4.3 se observa claramente que Q_e alcanza un valor máximo a los pocos minutos de iniciada la adsorción y luego decae con el avance del tiempo de contacto. Este fenómeno que se manifiesta cuando el tiempo de agitación supera los 20 minutos, indicaría que las moléculas de colorantes son adsorbidas y tiempo después desorbidas, o dicho de otra manera son removidas nuevamente a la solución y reemplazadas por otros iones sobre la superficie de la HDL mostrando una adsorción reversible. Los valores de los parámetros del modelo de Freundlich que no se encuentran en los rangos convencionales y el valor de la E_a obtenida de la isoterma de D-R podrían asociarse con los datos experimentales sugiriendo una interacción muy débil desfavorable entre el colorante y el sólido usado en esta ocasión.

4.1.4 Influencia de la Temperatura y el Estudio termodinámico de la adsorción del NR16 sobre HDL

Con los resultados de las experiencias citadas en el punto anterior se estudió el dominio de la temperatura sobre el desarrollo de la adsorción. El efecto de la temperatura en este proceso se presenta en la Figura 4.10 donde se grafica la capacidad de adsorción en el equilibrio vs la temperatura. La curva muestra la drástica reducción de la capacidad de adsorción con un incremento de la temperatura.

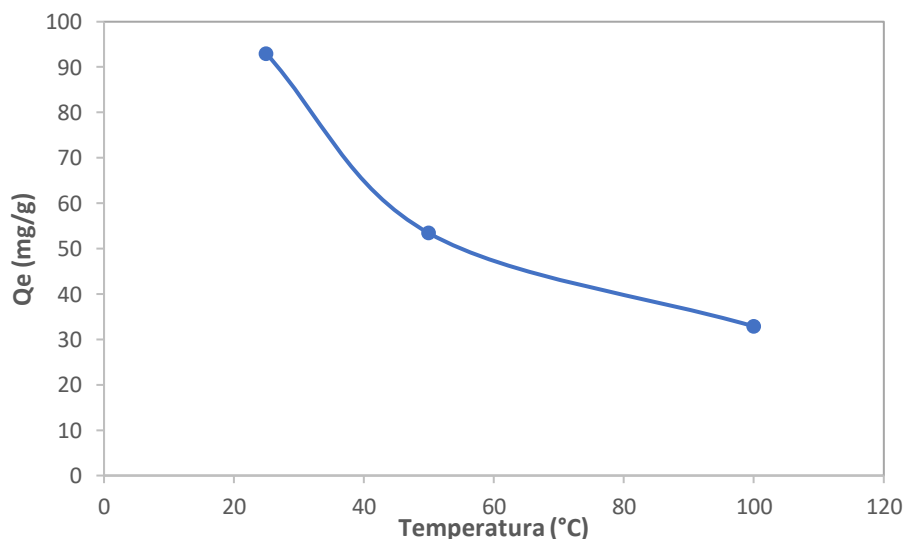


Figura 4.10. Efecto de la temperatura sobre la capacidad de adsorción

En la Figura 4.11 se graficaron los valores de la capacidad de adsorción obtenida a lo largo del tiempo de contacto para cada una de las temperaturas estudiadas.

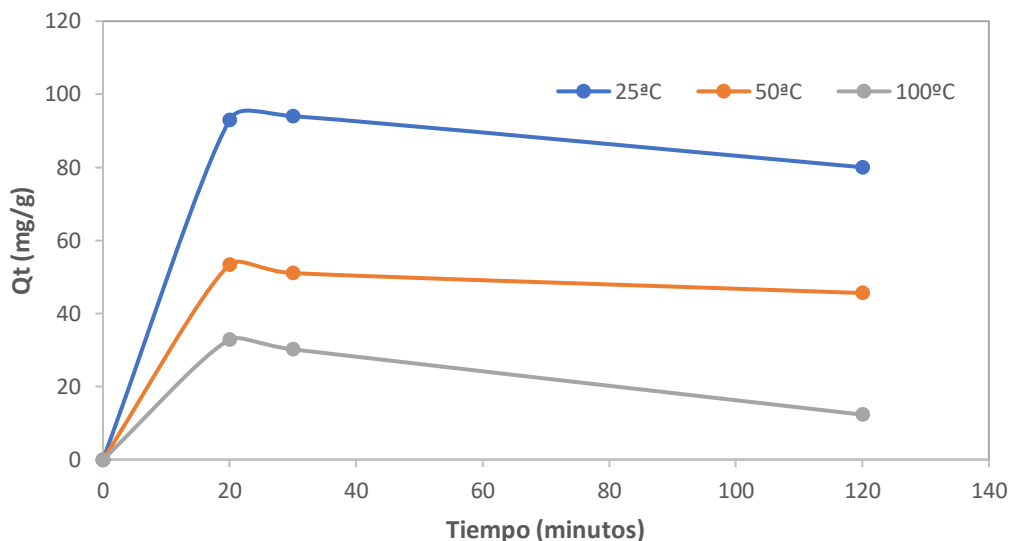


Figura 4.11. Influencia de la temperatura sobre la adsorción de NR16

Después de 20 minutos de contacto entre las dos fases, las capacidades de adsorción no se ven influenciadas por el proceso de agitación y como se muestra en la Figura 4.10 un aumento de la temperatura desfavorece la decoloración de la solución. Esto indicaría que la evolución de la remoción es exotérmica por lo que un incremento de la temperatura no beneficia la eliminación del colorante de la solución.

Mediante la expresión matemática 8 se representa la ecuación de Van't Hoff, que ilustra la relación entre la adsorción y la temperatura cuando se grafican los valores de $1/T$ frente a $\ln K_D$. El gradiente de la recta de regresión del gráfico de Van't Hoff puede utilizarse para calcular ΔH° y la intercepción con el eje de las ordenadas se utiliza para calcular ΔS° . ΔH° , ΔS° y ΔG° son los cambios de entalpía, entropía y energía libre de Gibbs respectivamente que se calculan mediante las ecuaciones 7, 8, 9 y 10.

Todos estos parámetros termodinámicos fueron estimados por medio de las expresiones termodinámicas que a continuación se detallan:

$$K_D = \frac{Q_e}{C_e} \quad (7)$$

$$\ln K_D = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (8)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (9)$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_D \quad (10)$$

Donde K_D es el coeficiente de distribución y R es la constante de los gases ideales, la cual tiene un valor de 8,314 J/mol K. Los valores de los parámetros termodinámicos se encuentran listados en la Tabla 4.5.

Tabla 4.5. Parámetros termodinámicos para la adsorción de NR16 sobre HDL

Constantes Termodinámicas				
ΔG° (kJ/mol)			ΔH° (kJ/mol K)	ΔS° (J/mol K)
298K	323K	373K	-27,793	-79,48
-4,7916	-0,9178	+1,3170		

Los datos de la Tabla 4.5 indican que los valores de ΔG° son negativos para las temperaturas de 298 y 323K, indicando que el colorante se adsorbe sobre la HDL en un proceso espontáneo y termodinámicamente favorable. Los valores de ΔG° para 298K (-4,647KJ mol⁻¹) y para 323K (-0,917kJ mol⁻¹) ilustran la reducción de Q_{max} con el aumento de la temperatura. El valor de entalpía ΔH° es menor que cero por lo que el proceso de adsorción es un proceso exotérmico. La entropía negativa sugiere una reducción de libertad de las interacciones adsorbente-adsorbato en la superficie del adsorbente indicando una disminución de la capacidad de adsorción en cuanto aumenta la temperatura. Estos datos concuerdan con los resultados publicados sobre la adsorción de los colorantes en adsorbentes por otros investigadores [13,14].

El resultado de ΔG° obtenido a 373K es positivo mostrando una adsorción no espontánea y no favorable. Esto se corresponde con que la adsorción disminuye con el aumento de la temperatura del proceso de adsorción.

4.1.5. Cinética de Adsorción para el sistema NR16/HDL

El estudio de la cinética de adsorción es de gran importancia para el proceso de remoción de contaminantes como los colorantes porque permite no solo la estimación de la velocidad de adsorción, sino que también conduce a la expresión de las características para describir los mecanismos de adsorción, remoción o captura. Para comprender la cinética de adsorción es necesario contar con los datos de la evolución de dicho proceso, que en la Figura 4.12 se encuentran graficados en función del tiempo de contacto.

Los modelos cinéticos del proceso de adsorción proveen una predicción de la velocidad de adsorción, y permiten la determinación de las expresiones de la velocidad. Se probaron varios modelos cinéticos para describir el mecanismo de interacción entre el contaminante y el agente adsorbente, tal como refiere la bibliografía para estos casos: el modelo de pseudo primer orden, [15] y el modelo de pseudo segundo orden [16].

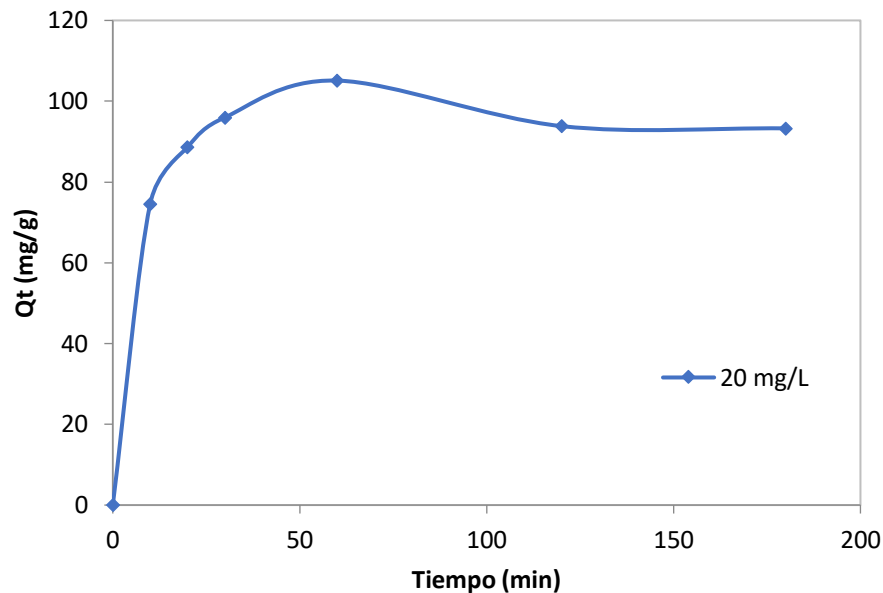


Figura 4.12. La evolución del proceso de adsorción respecto del tiempo de contacto

El modelo de pseudo primer orden de cinética de Lagergreen es una herramienta ampliamente utilizada en el estudio de la adsorción de solutos en superficies de adsorbentes. Este modelo fue propuesto inicialmente por Sven Fredholm Lagergreen en 1898 y desde entonces ha sido un pilar fundamental en la descripción de procesos de adsorción. El modelo se basa en el supuesto de que la tasa de ocupación de los sitios de adsorción es proporcional a la cantidad de sitios no ocupados en un momento determinado. En otras palabras, cuanto mayor sea el número de sitios disponibles para la adsorción, mayor será la tasa de adsorción. Esta suposición implica que el proceso de adsorción es controlado por la interacción física entre las moléculas del adsorbato (la sustancia que se adsorbe) y los sitios activos del adsorbente (la superficie donde se adsorbe).

La principal ventaja del modelo de Lagergreen es su simplicidad y facilidad de uso para analizar datos experimentales de adsorción. Al aplicarlo, se pueden obtener parámetros cinéticos claves, como la constante de velocidad de adsorción y la capacidad de adsorción en equilibrio,

a partir de experimentos relativamente simples. Estos parámetros son cruciales para entender la eficiencia del proceso de adsorción y para diseñar sistemas de adsorción más efectivos. Este modelo es especialmente útil en situaciones donde la adsorción es rápida y la mayoría de los sitios de adsorción están disponibles al inicio del proceso. Ha sido aplicado con éxito en una amplia variedad de sistemas de adsorción, incluyendo la eliminación de contaminantes de soluciones acuosas, la purificación de gases y la recuperación de metales preciosos de residuos industriales. Se expresa mediante la siguiente ecuación:

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t \quad (11)$$

Por otro lado, el modelo de pseudo segundo orden desarrollado por Ho y McKay es una herramienta crucial en el estudio de la adsorción, especialmente cuando se considera que la adsorción está controlada por procesos químicos. Se basa en la suposición de que la velocidad de adsorción es proporcional al cuadrado del número de sitios no ocupados en el adsorbente. Además, parte de la idea de que, en una solución donde se produce la adsorción, la cantidad de adsorbato que se “adhiera” al adsorbente cambia con el tiempo hasta alcanzar un equilibrio. En este punto de equilibrio, la tasa de adsorción es igual a la tasa de desorción. El modelo de pseudo segundo orden es particularmente útil para describir este proceso en sistemas donde la adsorción implica interacciones químicas específicas entre el adsorbato y los sitios activos del adsorbente. Esto facilita la comparación de diferentes sistemas de adsorción y la evaluación de la eficiencia de diferentes adsorbentes. Posee la siguiente expresión matemática:

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t \quad (12)$$

En la Tabla 4.6 se muestran los parámetros cinéticos de los modelos antes citados.

Tabla 4.6. Parámetros cinéticos de los modelos de pseudo primer y segundo orden

Pseudo Primer Orden	Q_t (mg/g) capacidad de adsorción a tiempo t Q_e (mg/g) capacidad máxima de adsorción teórica K_1 (min^{-1}) constante de velocidad de primer orden
Pseudo Segundo Orden	K_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) constante de velocidad de segundo orden

Las diferencias más importantes entre estos dos modelos son principalmente su fundamento teórico. El modelo de Lagergreen se basa en la suposición de que la tasa de adsorción es proporcional a la cantidad de sitios no ocupados, y es más adecuado para describir la adsorción física en etapas iniciales. Sin embargo, el modelo de Ho y McKay, desarrollado en 1999, asume que la tasa de adsorción es proporcional al cuadrado de los sitios no ocupados, siendo más aplicable a procesos de adsorción química (quimisorción). Los parámetros cinéticos

también difieren: Lagergreen se enfoca en la constante de velocidad de primer orden, mientras que Ho y McKay emplean una constante de velocidad de segundo orden y la velocidad inicial de adsorción. En términos de aplicaciones, Lagergreen es frecuentemente utilizado para la eliminación de contaminantes en soluciones acuosas mediante adsorción física, mientras que Ho y McKay se aplica mejor en la adsorción de metales pesados, colorantes y otros contaminantes donde la quimisorción es predominante [17].

Para el modelo de Lagergreen o modelo de Pseudo Primer orden se usó un software de regresión no lineal para encontrar los parámetros cinéticos. En la Figura 4.13 se muestran el modelo linealizado y ajustado de Ho y Mc Kay de pseudo segundo orden. En la Tabla 4.7 se listan los parámetros cinéticos de cada modelo para el sistema NR16/HDL. Según los altos valores del coeficiente de correlación (R^2), puede estimarse que el modelo de Pseudo segundo orden es el modelo más adecuado para interpretar los resultados de adsorción del colorante sobre el sólido adsorbente. La reacción de adsorción sigue el modelo de Ho-Mckay con una alta velocidad inicial, la cual se muestra por los bajos valores de las constantes de velocidad de pseudo segundo orden [18].

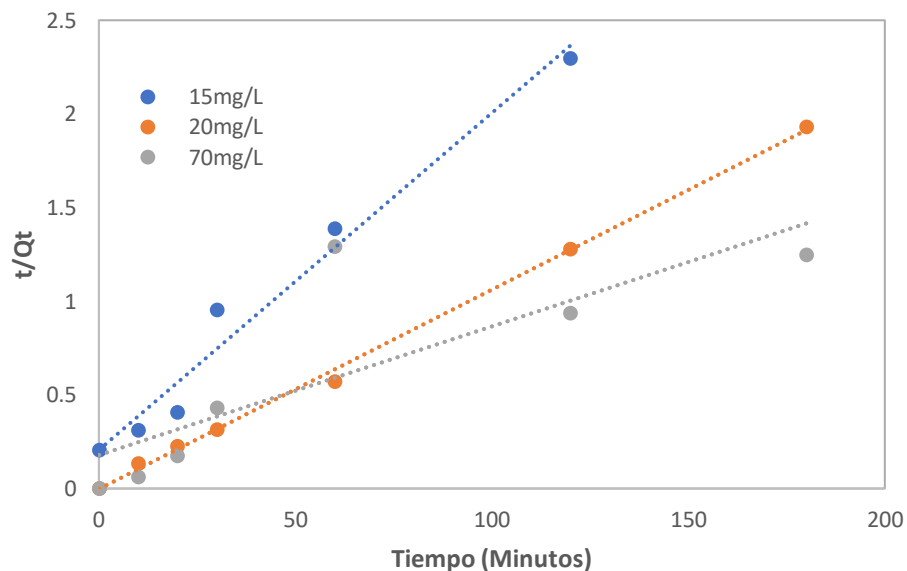


Figura 4.13. Ajuste del modelo de Ho de Pseudo Segundo Orden

La reacción química es importante en el paso que controla la velocidad de las interacciones entre el adsorbente HDL y las moléculas de NR16.

4.2. Proceso de adsorción del sistema NR16/HDLc

La cuantificación de la eliminación de colorantes por los sólidos es de gran importancia para el desarrollo de procesos limpios. Además, desde un punto de vista fundamental la modelización de los fenómenos de adsorción puede ayudar a comprender las interacciones colorante-sólido que se producen en la interfase líquido-sólido y también puede ofrecer una visión profunda de la caracterización de estas superficies sólidas.

Tabla 4.7. Parámetros cinéticos de los modelos cinéticos

Pseudo Primer Orden				
C_i (mg/L)	Q_e^E (mg/g)	Q_e^T (mg/g)	K_1	R^2
15	86,6	76,2905	0,0999	0,9707
20	105,11	97,0091	0,1413	0,9936
70	166,50	137,4250	487606,3	0,9558
Pseudo Segundo Orden				
C_i (mg/L)	Q_e^E (mg/g)	Q_e^T (mg/g)	K_2	R^2
15	86,6	54,64	0,001528	0,9527
20	105,11	94,34	-0,04013	0,9981
70	166,5	142,85	0,001968	0,9941

^E valores experimentales

^T valores teóricos

El segundo objetivo de este estudio se lleva a cabo ahora con el sólido adsorbente calcinado como se explicó en los capítulos anteriores. Las características que el sólido adquiere con el tratamiento realizado y la química del colorante, como la estructura de la molécula, el peso molecular y el efecto espacial y estérico, influyen en el progreso de la adsorción.

El resultado esperado del tratamiento del sólido, se esquematiza en la Figura 4.14.

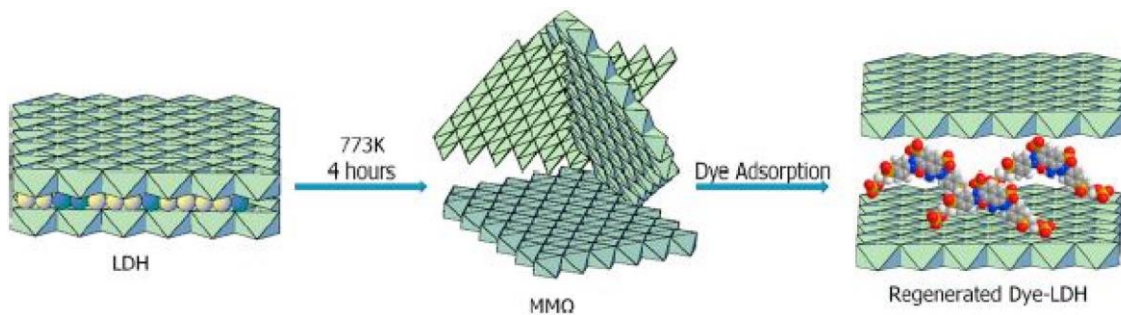


Figura 4.14. Efecto memoria [19].

En el Capítulo 2 se realiza una minuciosa reseña de la síntesis y el tratamiento del sólido HDLc que se distingue por realizar una calcinación moderada. En este trabajo se eligió 2(dos) horas de tratamiento térmico, la mitad del tiempo propuesto en investigaciones previas [20] y comprobar este efecto sobre la adsorción o captura de contaminantes.

A continuación, se preparan las dos fases, la HDLc y la solución coloreada, cada una con las condiciones similares del punto 4.1, para la evaluación de la adsorción por medio de las variables ya descritas: la concentración inicial, el tiempo de contacto, la masa de adsorbente y la temperatura.

4.2.1 Influencia de la Concentración inicial y el tiempo de contacto

La concentración del colorante es una variable muy importante a la hora de evaluar un sólido usado para la remoción del mismo. La alta concentración de moléculas de colorante podría afectar el proceso de remoción, y debería investigarse cuál es la máxima eficiencia de remoción y la máxima capacidad de adsorción (Q_{max}) para el análisis del adsorbente [21].

Es por esto que para estudiar esta variable Q_{max} que depende de la C_i del colorante y la masa de HDLc (Ecuación (1), Ítem 2.2.2.2 Cap 2) se puso en contacto 5mg de HDL con 15, 20 y 70mg/L de NR16 hasta alcanzar el equilibrio. Las soluciones fueron agitadas magnéticamente en un reactor discontinuo de 50mL a una temperatura controlada de 298K. Se tomaron muestras a 10, 20, 30, 60, 120 y 180 minutos que fueron conducidas según lo manifestado en los puntos anteriores.

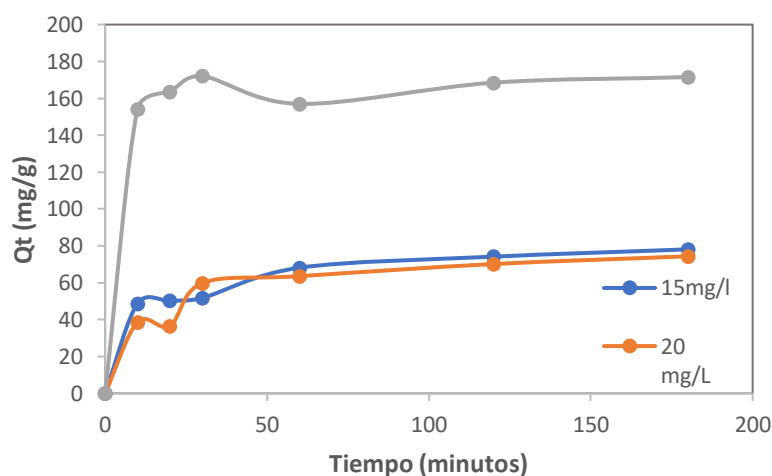


Figura 4.15. Influencia de la concentración inicial del colorante y el tiempo de contacto con HDLc

La adsorción de las moléculas de NR16 en las superficies del adsorbente puede ser un proceso rápido o lento. En la Figura 4.15 y 4.16 se observa que a medida que aumenta el tiempo de contacto también aumenta la capacidad de adsorción de la HDLc.

Cuando han transcurrido 30 min de agitación, la capacidad de adsorción es de aproximadamente 60mg/g para 15 y 20mg/L, y 172 mg/g para una concentración inicial de 70mg/L. A los 30 minutos de iniciado el contacto entre la solución coloreada y el sólido en estudio, se alcanza el equilibrio para todas las concentraciones.

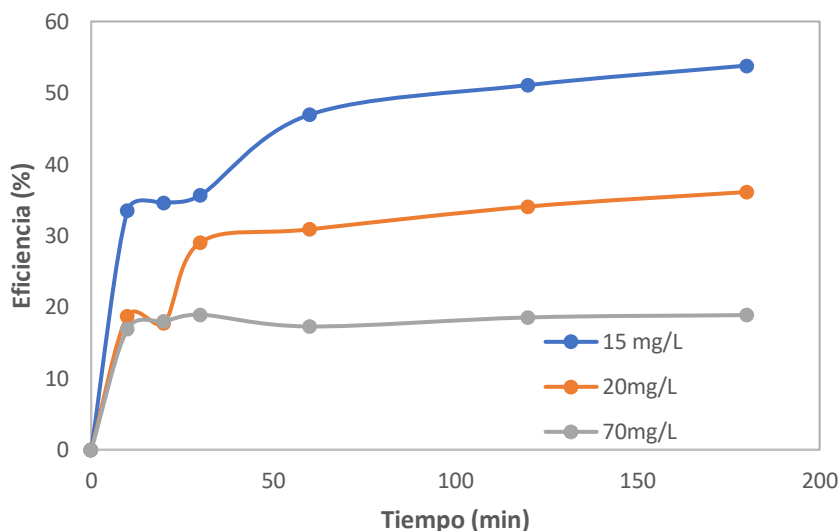


Figura 4.16. Eficiencia de la adsorción en función del tiempo a diferentes C_i de NR16

4.2.2 Influencia de la masa de HDLc

Para revelar la influencia que ejerce este parámetro fundamental para el proceso de adsorción, se adoptaron las siguientes condiciones: una concentración inicial de 70 mg/L de NR, masa variable de HDLc de 5, 10, 20, 30 y 100 mg, evaluadas a los 10, 20, 30, 60, 120 y 180 minutos de contacto y manteniendo la temperatura constante a 298 K.

Los resultados del efecto de la masa de adsorbente se muestran graficados en la Figura 4.17. Claramente, mientras mayor es la masa de HDLc mayor es el porcentaje de colorante retenido, teniendo casi un 100% de remoción con 100 mg, tal como se observa en la literatura e igual que al resultado obtenido con la HDL.

En la Figura 4.18 se representa la eficiencia de remoción en función de la dosis del sólido adsorbente utilizado. A medida que aumentamos la masa de sólido, el progreso de la adsorción se muestra favorecido por la eficacia de la remoción del contaminante que se

incrementa desde un 20% para una concentración de HDLc de 0,1g/L a un 100% para una dosis del adsorbente de 2g/L implicando un aumento del 80% en la capacidad de adsorción con un mínimo aumento de la masa de adsorbente. Lo que significa que pequeños cambios de la masa de estos adsorbentes sintetizados en nuestro laboratorio manifiestan grandes modificaciones en el rendimiento de la evolución del proceso cuando se usa la metodología de la adsorción para remover estos compuestos orgánicos como son los colorantes desde aguas contaminadas.

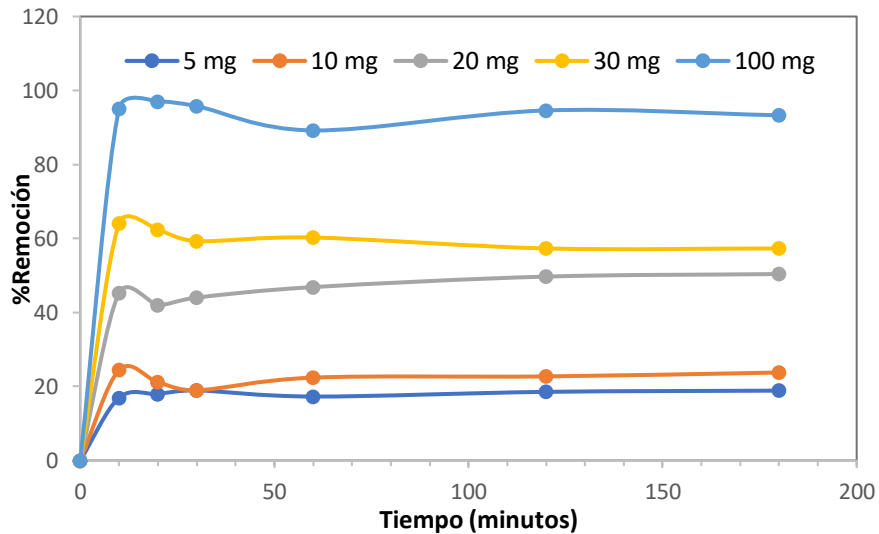


Figura 4.17. Influencia del tiempo en la masa del HDLc

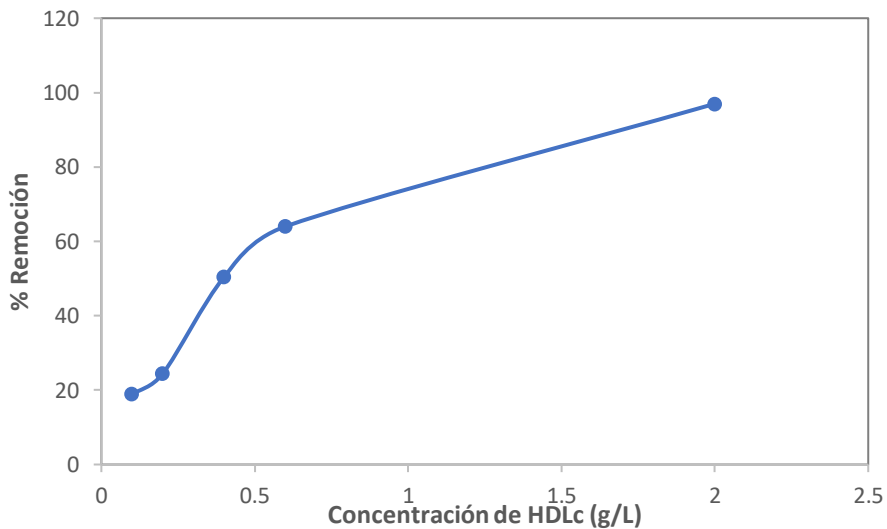


Figura 4.18. Efecto de la dosis del adsorbente sobre la eficiencia de la adsorción

4.2.3 Isotermas de adsorción con HDLc

Los detalles del equilibrio del proceso, generalmente conocidos como isotermas de adsorción, describen el comportamiento de la interacción entre adsorbato-adsorbente y proveen información sobre la capacidad del adsorbente estudiado.

La curva isotérmica se refiere al equilibrio dinámico asociado entre la concentración de adsorbato y la capacidad de adsorción a una temperatura determinada. Para el modelo de un sistema de adsorción solido-fluido hay diversas clases de isotermas, de entre las cuales se optó por hacer los estudios sobre los modelos de Langmuir, Freundlich y Dubinin-Raduskevich [22].

El proceso de adsorción con soluciones coloreadas de 70 mg/L, 20mg/L y 15mg/L y una masa de adsorbente de 30mg se colocó en un reactor agitado magnéticamente en un baño termostático para mantener la temperatura constante.

Las concentraciones de equilibrio se analizaron mediante análisis óptico a los, 20, 60, 120 y 180 min de tiempo de contacto con el fin de ajustar las isotermas de los modelos de Langmuir, Freundlich y Dubinin-Radushkevich.

De la misma manera que se trabajó en el punto 4.1.3 y usando las ecuaciones de los modelos de las isotermas allí citadas, se procede a la linealización de las expresiones matemáticas de las isotermas mostradas en las Figuras 4.19, 4.20 y 4.21. De estas rectas resultan los parámetros que se exhiben en la Tabla 4.8.

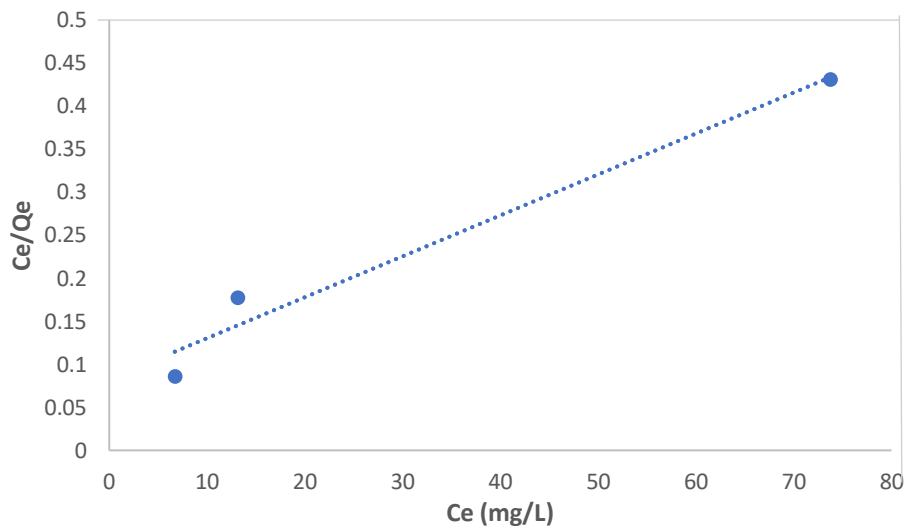


Figura 4.19. Linealización del modelo de Langmuir

El modelo de Langmuir mostró un coeficiente de correlación más cerca de 1 que los otros dos modelos. No obstante, también se puede obtener interesantes referencias de los demás modelos. De esta manera los valores de $1/n$ es menor a 1 lo que muestra la representación de la superficie heterogénea de un adsorbente, lo cual es favorable para la adsorción del NR16. Los resultados del factor de separación R_L están contenidos entre 0-1 para el sólido adsorbente usado, lo que denota que el proceso de eliminación del colorante fue favorable.

El valor de la E_a puede ser útil para estimar el tipo de adsorción. El resultado de este parámetro corresponde a una adsorción química por ser un valor mayor a 16 kJ/mol.

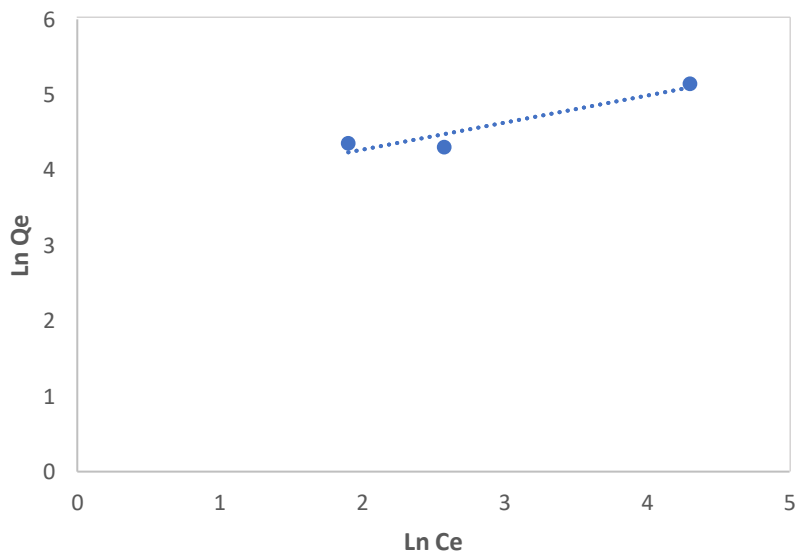


Figura 4.20. Linealización del modelo de Freundlich

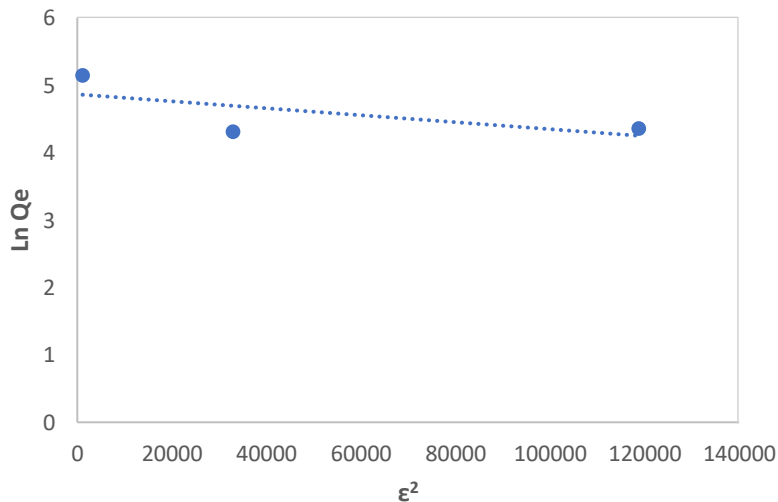


Figura 4.21. Linealización del modelo de Dubinin-Raduskevich

Tabla 4.8. Parámetros de los modelos de isothermas de adsorción para HDLc

HDLc	
Langmuir	$Q_{\max} = 208,33$
	$K_L = 0,058$
	$R_L^{15} = 0,534$
	$R_L^{20} = 0,463$
	$R_L^{15} = 0,197$
	$R^2 = 0,971$
Freundlich	$K_F = 34,932$
	$1/n = 0,3589$
	$n = 2,7863$
	$R^2 = 0,8957$
Dubinin-Radushkevich	$Q_m = 4,8673$
	$\beta_{DR} = 5 \cdot 10^{-6}$
	$E_a = 316,22$
	$R^2 = 0,4504$

4.2.4 Influencia de la Temperatura y el Estudio termodinámico de la adsorción del NR16 sobre HDLc

Como se mencionó anteriormente se busca precisar las mejores condiciones del proceso de adsorción para el sistema NR16/HDLc.

La temperatura causa un importante efecto en el proceso de adsorción como se observa en la Figura 4.22. De este modo es determinante realizar experiencias en donde se modifique la temperatura del proceso. Se estudió la decoloración de la solución de NR16 en presencia de HDLc usando 70mg/L del colorante y 30 mg del sólido adsorbente. Para mantener la temperatura en 298K, 323K, 373K se usó un baño termostático con agitación constante. En esta Figura se distingue claramente que el aumento de la temperatura causa un efecto desfavorable en la capacidad de la adsorción. Aun así, la capacidad de adsorción cae de forma mesurada mientras que para el sólido sin tratamiento térmico la aptitud para remover el colorante disminuye considerablemente (Figura 4.10).

En la Figura 4.23 se grafican para cada una de las temperaturas estudiadas, los valores de la capacidad de adsorción al tiempo t en que se obtiene la muestra. A los 30 minutos se alcanza la máxima adsorción cualquiera sea la temperatura. Además, se puede observar que la mayor adsorción se produce a temperatura ambiente (298K) y a 373K la remoción del colorante es casi nula.

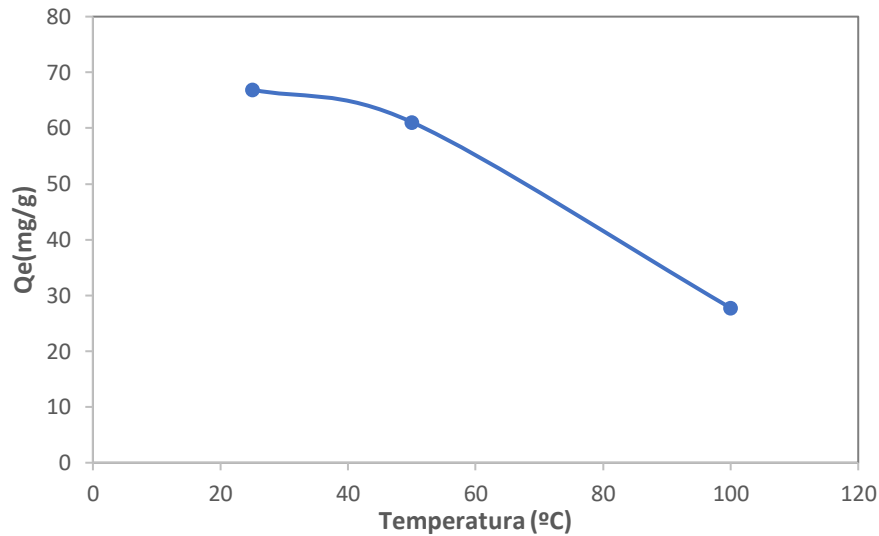


Figura 4.22. Efecto de la temperatura sobre la capacidad de adsorción de la HDLc

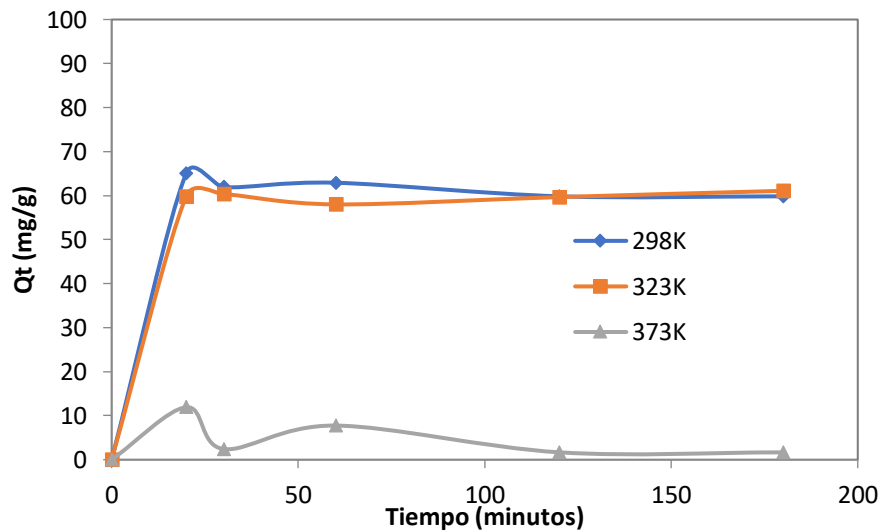


Figura 4.23. Efecto de la temperatura en el proceso de remoción

En la Tabla 4.9 se presentan las variables termodinámicas del proceso calculados según la Ecuación de Van't Hoff expresadas en el punto 4.1.4.

Analizando los resultados de los parámetros termodinámicos que derivan de la ecuación de Van't Hoff, muestran que la ΔG° aumenta según se incrementa la temperatura, siendo que a 373K da un resultado positivo. Esto sugiere una adsorción espontánea y favorable para las bajas temperaturas experimentadas (298 y 323K). En otras palabras, el resultado es que la adsorción y/o remoción disminuye conforme aumenta la temperatura, pudiendo inferir que este proceso como exotérmico.

Tabla 4.9. Parámetros termodinámicos del sistema NR16/HDLc

Constantes Termodinámicas				
ΔG° (KJ/mol)			ΔH° (KJ/mol K)	ΔS° (J/mol K)
298K	323K	373K	-22,45	-64,65
-3,179	-1,563	+1,669		

El valor de ΔH° es menor que cero por lo que se confirma que el progreso de la remoción es exotérmico.

La entropía describe la aleatoriedad o el desorden de la reacción de adsorción. Si el valor es negativo la aleatoriedad o el desorden disminuye; si es positivo el caos aumenta [23]. De acuerdo a las temperaturas así estudiadas durante el proceso de adsorción el valor de la ΔS° resultó negativo por lo que se infiere una evolución de la adsorción con una disminución del desorden.

4.2.5. Cinética de la remoción de NR16 con HDLc

La adsorción es un proceso de transferencia de masa que requiere mucho tiempo y en el que el adsorbato se difunde desde la mayor parte de la fase líquida a través de la película líquido-sólido hasta los poros del adsorbente y hacia su sitio activo [23].

Utilizando el modelo cinético de adsorción, se desea determinar el mecanismo de adsorción del adsorbato en el adsorbente. Los elementos importantes para determinar el mecanismo de adsorción incluyen las propiedades físicas y químicas del adsorbente y la tasa de transferencia de masa del proceso. En este caso, se utilizó información sobre el tiempo de contacto para examinar el modelo cinético.

Como se describió anteriormente en el punto 4.1.5; los modelos propuestos para el estudio de la cinética proceso en estudio, son Pseudo primer orden de Lagergreen y el de Pseudo

segundo orden desarrollado por Ho-McKay. A partir de los datos experimentales de Q_e y C_e que dependen del tiempo de agitación, se definen los parámetros de los modelos cinéticos. Para determinar los parámetros de cada modelo se usan las expresiones matemáticas 11 y 12 descritas anteriormente.

Para determinar los parámetros cinéticos del modelo de pseudo primer orden se recurrió al uso de un software de regresión no lineal. Mientras que para encontrar los parámetros cinéticos correspondientes al modelo de pseudo segundo orden se realizó una regresión lineal. En la Figura 4.24 se encuentra plasmadas la gráfica del modelo de Pseudo Segundo Orden.

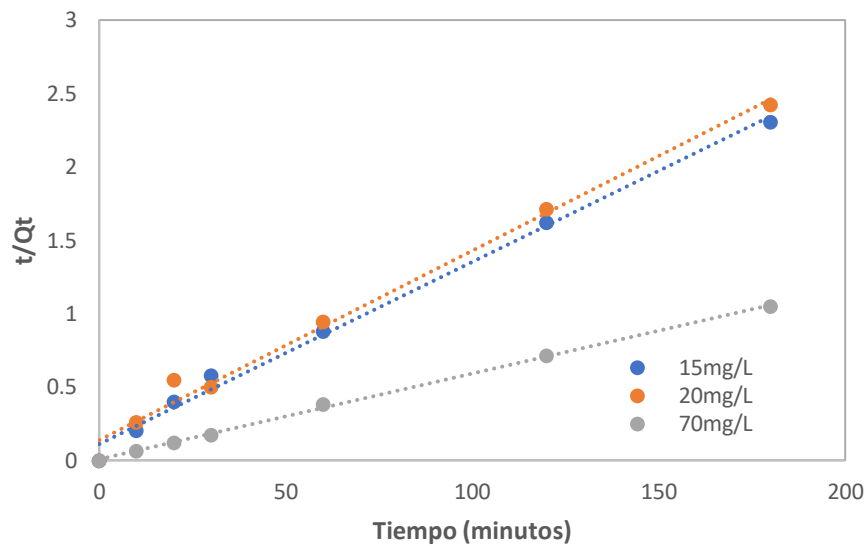


Figura 4.24. Ajuste del modelo de Ho-McKay o Modelo de Pseudo Segundo Orden

En la Tabla 4.10 se presentan los parámetros de ambos modelos cinéticos.

Tabla 4.10. Parámetros cinéticos de los modelos cinéticos para el sistema NR/HDLc

Pseudo Primer Orden				
C_i (mg/L)	Q_e^E(mg/g)	Q_e^T (mg/g)	K₁	R²
15	78,10	71,6810	0,0701	0,9582
20	74,33	70,5190	0,0533	0,9725
70	172	166,9167	110,4838	0,9949
Pseudo Segundo Orden				
C_i (mg/L)	Q_e^E(mg/g)	Q_e^T (mg/g)	K₂	R²
15	78,10	80,64	0,0013	0,9935
20	74,33	77,51	0,0012	0,9998
70	172	172,41	0,0044	0,9991

En esta ocasión el modelo que mejor se ajusta al comportamiento del sistema es el modelo de Ho y Mckay con un coeficiente de correlación superior al 0.99 en todas las condiciones. Además, los valores experimentales de la Q_e se correlacionan con los resultados calculados por el modelo de Pseudo segundo orden. Esto sugeriría que el NR16 se adsorbe sobre la HDLc en una interacción química o sea una adsorción química o quimisorción [15, 16, 24].

4.3 Conclusiones Parciales

De acuerdo a los resultados previamente mostrados en este Capítulo se podría inferir que en ambos sistemas se alcanza el equilibrio a los 30 minutos de iniciado el tiempo de contacto.

Para el primer sólido estudiado se manifiesta que cuando el tiempo de agitación supera los aproximadamente los 30 minutos se alcanza un máximo en la capacidad de adsorción y luego decae, esto indicaría que las moléculas de colorantes son adsorbidas y tiempo después desorbidas, o dicho de otra manera son removidas nuevamente a la solución y reemplazadas por otros iones sobre la superficie de la HDL mostrando una adsorción reversible. Los valores de los parámetros del modelo de Freundlich que no se encuentran en los rangos convencionales y el valor de la E_a obtenida de la isoterma de D-R podrían asociarse con los datos experimentales sugiriendo una interacción muy débil desfavorable entre el colorante y el sólido usado en esta ocasión.


El valor de entalpia ΔH° indica un proceso exotérmico. La entropía negativa sugiere una reducción de libertad de las interacciones adsorbente-adsorbato en la superficie del adsorbente indicando una disminución de la capacidad de adsorción en cuanto aumenta la temperatura. A medida que aumenta la temperatura los valores de ΔG° evidencian que la adsorción es desfavorable.

La velocidad de la reacción está controlada por las interacciones entre el adsorbente HDL y las moléculas de NR16. El modelo de Pseudo segundo orden es el modelo más adecuado para interpretar los resultados de adsorción.

Las experiencias realizadas con las diferentes dosis de HDLc presentan un aumento del 80% en la capacidad de adsorción con un mínimo aumento de la masa de adsorbente.

El cálculo de la E_a correlaciona con una adsorción química. Las variables termodinámicas sugieren un proceso exotérmico, espontaneo con una disminución del desorden en la interfase solido/colorante.

El estudio de la cinética sugiere una interacción química es decir una adsorción química o quimisorción.



CAPÍTULO 5: ANÁLISIS ECONÓMICO

5. Análisis económico

En este capítulo se realiza la evaluación económica para fabricar el sólido adsorbente caracterizado y estudiado en el proceso de adsorción tal como se detalla en los capítulos anteriores. El objetivo es proveerlo a aquellas industrias generadoras de efluentes que contengan tintes textiles sintéticos.

5.1 Contexto

En la sociedad actual se le otorga cada día mayor importancia a la conservación del medio ambiente como también a las características del hábitat de cada especie. Es de suma importancia preservar un recurso invaluable que se considera como renovable pero su uso desmedido ha llevado a la disminución de su capacidad de renovación.

Estamos hablando del agua dulce. El líquido elemento se utiliza en la mayoría de las operaciones de manufactura de diversos productos y se libera al medio ambiente como efluente sin tratar debido al costo del tratamiento del agua residual. Una vez realizada la descarga de estos vertidos en cuerpos de agua se provoca una contaminación masiva en ellos y de esta manera lagos, lagunas y ríos se convierten en un recurso natural inutilizable.

El análisis del proceso de adsorción usando el sólido adsorbente HDL para remover Naranja reactivo determinó que este solido es prometedor para la decoloración de los residuos acuosos contaminados.

Es por esto que se considera a la HDL una opción viable comparando con otros solidos alternativos competentes. El sólido a producir es más económico para aplicarlo en una metodología de tratamiento de aguas residuales como es la adsorción que es un proceso más barato y altamente eficiente. La adsorción ha demostrado ser un proceso alternativo económico de alta disponibilidad, fácil operación y simplicidad de diseño.

La ciencia de la adsorción sigue progresando debido al descubrimiento de nuevos materiales con características químicas y texturales únicas que ofrecen un gran potencial para abordar los desafíos medioambientales que se presentan en el momento oportuno. Estos nuevos materiales pueden mejorar la capacidad de adsorción, la cinética, la longevidad, la selectividad o la regenerabilidad. Sin embargo, es esencial que se consideren los aspectos críticos que hacen que un nuevo adsorbente sea relevante para el medio ambiente, incluyendo (1) la eliminación de

contaminantes considerando concentraciones ambientalmente relevantes (por ejemplo, ng/L a mg/L para contaminantes de interés emergente en el agua), (2) la eliminación de contaminantes de matrices multicomponentes y, (3) la eliminación de contaminantes de interés emergente (p. ej., productos farmacéuticos, pesticidas, productos fitosanitarios, plaguicidas, microplásticos, sustancias per y polifluoroalquilo) [1].

El tratamiento de efluentes resulta ser una operación adicional que aumenta los costos de fabricación pero que no le agregan valor al producto que se quiere comercializar, por ello, el factor económico es significativo para la implementación de tratamiento de efluentes. Otro ítem de suma importancia es que la fabricación y uso del sólido adsorbente debe ser sustentable ya que, sino no cumpliría el objetivo principal que es proporcionar una alternativa viable para el tratamiento de efluentes cuidando el medio ambiente.

5.2 Análisis de costos

5.2.1 Producto a comercializar

El producto a comercializar es el hidróxido doble laminar sin el tratamiento térmico. Esta decisión fue tomada porque de acuerdo a los análisis desarrollados en el capítulo 4 se observó que el sólido sin el tratamiento térmico se comportaba de manera muy similar al HDLc. Por esta razón y teniendo como prioridad proporcionar un producto económico, se optó por desarrollar el análisis económico en función al HDL. Este se presenta como la opción más favorable en cuanto a costos y cuya performance se muestra competitivo ya que con un tiempo de contacto reducido, de 20 minutos, llega a su máximo de remoción de contaminante de acuerdo a lo ilustrado en el capítulo 4 ítem 4.1. Además, teniendo en cuenta que el producto que se pretende comercializar será destinado al tratamiento de efluentes, es requisito que su producción sea económica y su aplicación eficiente. Es por estos motivos que el producto se opta por producir para comercializar es el HDL sin calcinar.

5.2.2 Costos para producir el HDL

Para determinar el costo total del producto es necesario contemplar una gran cantidad de condiciones que en este trabajo no se han podido desarrollar, como lo son los costos contraídos por la inversión inicial, siendo estos: la infraestructura, la adquisición de equipos, equipamiento de laboratorio, instalaciones auxiliares, automatización y control, higiene y

seguridad, rodados, servicios de apoyo, elementos de administración, equipamientos de taller, insumos, impuestos, gastos energéticos, entre otros. Sin embargo, es posible realizar una estimación de los costos fijos para la producción teniendo únicamente en cuenta materia prima y mano de obra.

5.2.3 Equipos de producción a escala industrial

Para poder seleccionar adecuadamente los equipos necesarios para la producción de HDL es necesario basarse en las condiciones logradas en la experiencia en el laboratorio y su procedimiento de acuerdo a lo descrito en el capítulo 2 ítem 2.1.1.3. Describiendo brevemente el proceso de obtención del sólido fue el siguiente:

1. Obtención de las soluciones químicas (A y B)
2. Reactor con dosificador, agitador con temperatura controlada y peachímetro, con tiempo de retención de 24 horas
3. Proceso de lavado. Consistió en una estructura de embudos con el adecuado papel de filtro para retener el sólido y permitir el paso del fluido de lavaje.
4. Proceso de secado. Se recolectó el sólido del papel de filtro y se lo llevó a la mufla a temperatura de 110 °C grados centígrados durante 12 horas para eliminar los restos de agua y obtener así el sólido seco.

En la Figura 5.1 se muestra un diagrama de flujo con el objetivo de proporcionar una mejor comprensión del proceso.

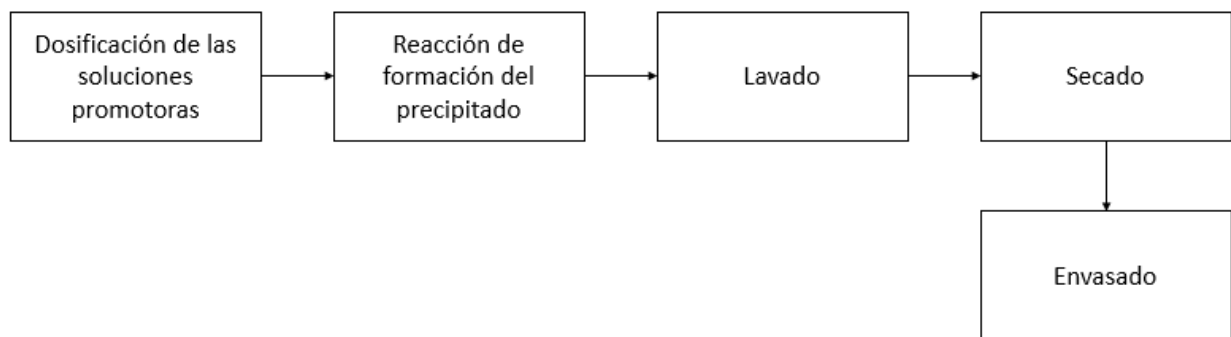


Figura 5.1. Diagrama de flujo del proceso de obtención de HDL

Para la producción a gran volumen se requiere de un reactor, en este caso se decidió optar por uno tipo Batch debido a que el tiempo de retención requerido es muy largo. Además, proporciona más versatilidad para sus usos y es más económico, pero una desventaja que

presenta es que, la calidad entre batchadas fluctúa de manera considerable y el volumen de producción se ve determinado por el tiempo que demora cada de las mismas. Estas ventajas y desventajas se observan al comparar un reactor batch con uno continuo.

El reactor Batch es el más adecuado para la producción, debe contar con un sistema de calefacción, sea una camisa calefactora o un serpentín, agitador, peachímetro y caudalímetro para regular la dosificación y producir una precipitación a baja sobresaturación, tal y como se llevó a cabo en el laboratorio.

Para determinar el volumen adecuado para la selección del equipo, se procede a calcular el tiempo de producción que tomó la experiencia en el laboratorio, ya que este es el tiempo que toma producir un lote de HDL. Una vez calculado este tiempo, lo apropiado es dividir un año por el tiempo de producción y de ahí se obtiene la cantidad de batchadas. En función de la cantidad de batchadas y al volumen anual propuesto de producción, se conoce la cantidad de masa producida por batchada y es posible determinar el volumen del reactor adecuado.

En la Figura 5.2 se presenta un gráfico de Gantt donde se desarrolla la gestión del tiempo para la producción, y en la Tabla 5.1 las horas que toma realizar cada etapa. Se modificó el tiempo de filtración, ya que en la experiencia de laboratorio el filtrado se realizó por la acción de la gravedad y demoró alrededor de 3 (tres) días, de modo que esta operación es la que determina la velocidad de la producción, pero si se elige utilizar un equipo de filtración a presión como lo es un filtro prensa de marco y placa, es posible reducir este tiempo significativamente y cumplir con el objetivo de lavar el sólido. De manera que se decidió utilizar un filtro prensa que realizará el lavado en 8 horas.

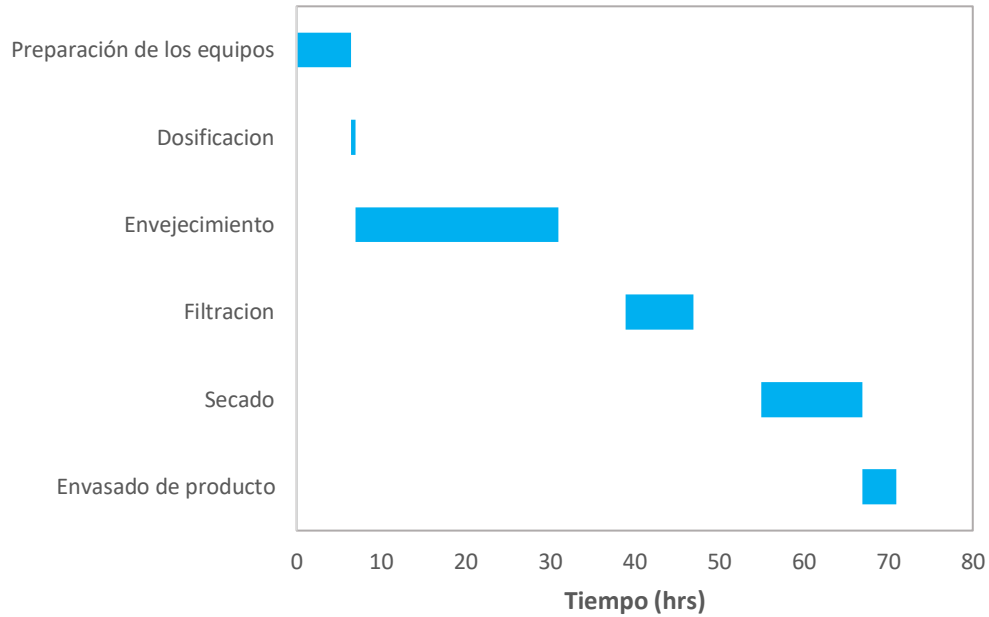


Figura 5.2. Gráfico de Gantt para la producción de HDL

Es posible visualizar que el gráfico contempla 2 etapas más, éstas son la de preparación de los equipos y envasado del producto. En cuanto a la preparación de los equipos se consideró apropiado, de acuerdo a lo encontrado en la literatura, que sea el 10% del tiempo total de producción [2]. En cuanto al envasado de producto se propuso un tiempo de 4 horas. El fundamento de esta decisión se basa en los cálculos realizados para determinar la cantidad de HDL producida por cada lote en función del tiempo que toma cada uno de estos. El despliegue de los cálculos se encuentra desarrollado en la Tabla 5.2.

Tabla 5.1. Duración de cada etapa de producción

Etapas	Duración (horas)
Preparación de los equipos	6,45
Dosificación	0,5
Envejecimiento	24
Filtración	24
Secado	12
Envasado de producto	4
Total	71

Tabla 5.2. HDL por lote

Semanas en un año	52
Días hábiles por semana	5
Horas en el día	24
Horas hábiles en el año	6240
Horas por bachada	71
Horas hábiles en el año	6240
Cantidad de bachadas por año	87,88
≈	88
Volumen anual de HDL (Kg)	500
Bachadas por año	88
HDL por bachada (Kg)	5,68

Como se ve, la masa de HDL producida por bachada es fácilmente manipulable y se estima que su envasado puede ejecutarse en 4 horas, teniendo como promedio que se envasarían menos de un kilo y medio por hora. Para desarrollar más este tópico y obtener números más tangibles es necesario determinar qué cantidades serán propuestas a la venta.

En la Tabla 5.3 se muestra los consumos de materia prima por bachada.

Tabla 5.3. Materia prima por bachada

Compuesto	Laboratorio	Bachada
HDL (Kg)	0,0123513	5,681818
Nitrato de Magnesio Hexahidratado (Kg)	0,05337	24,55115
Nitrato de Aluminio Nanohidratado (Kg)	0,02516	11,57404
Carbonato de Sodio (Kg)	0,01441	6,628856
Hidróxido de Sodio (Kg)	0,036	16,56064
Agua tridestilada (L)	2,65	1219,047

En la Tabla 5.4 se encuentran expresados los usos que se le van a dar al agua. Esto se calculó con el objetivo de conocer el volumen necesario del reactor y también el caudal de trabajo del filtro. Los datos se resumen en la Tabla 5.5.

Tabla 5.4. Usos del agua

Agua	Uso	Laboratorio	Bachada
	Solución A (L)	0,45	207,008022
	Solución B (L)	0,15	69,002674
	Reactor (L)	0,15	69,002674
	Lavado (L)	1,9	874,033871
	Total (L)	2,65	1219,04724

Tabla 5.5. Volumen del reactor y caudal de trabajo del filtro

Volumen del Reactor (L)	345,01337
Caudal de trabajo del filtro (L/hr)	109,2542338

Al haberse obtenido el volumen del reactor, para completar con sus requerimientos de diseño es debido estudiar la agitación y el sistema de calentamiento que se le asignará ya que debe mantener una temperatura homogénea de 70°C. Para conseguirlo existen diversas opciones de calentamiento, pueden ser: por camisa calefactora, serpentín, o sistema de calefacción con recirculación, este último permite prescindir del sistema de agitación. Sin embargo, con el objetivo de minimizar los costos, tanto de inversión inicial como de mantenimiento, se prefiere seguir con las opciones más económicas, en este caso el serpentín ofrece estas condiciones. Pero, teniendo en cuenta que el sistema de calefacción utilizado en el laboratorio fue un baño termostático, e intentado replicar dichas condiciones al máximo posible se decide por complejizar un poco el diseño del reactor y adoptar una camisa calefactora que calentamiento homogéneo. Mientras que, para el sistema de agitación, podría realizarse por medio de agitación con pala y haciendo el correcto uso de deflectores acordes a las dimensiones del reactor se podría garantizar una agitación apropiada. El equipo descrito anteriormente podría asemejarse al que se ilustra en la Figura 5.3.

Por otro lado, se calculó el caudal del filtro prensa que se propone utilizar, el mismo es del tipo placa y marco, como se observa en la Figura 5.4, un filtro discontinuo en donde el sólido es retenido por el medio filtrante armando la torta y que una vez utilizado el agua de lavado y habiendo neutralizado el pH, se realice la descarga del sólido para la etapa posterior. Para determinar las dimensiones del filtro también se debe seleccionar, presión de trabajo, medio

filtrante, área de filtro, destino del agua utilizada, entre otras consideraciones para hacer una óptima selección del equipo.

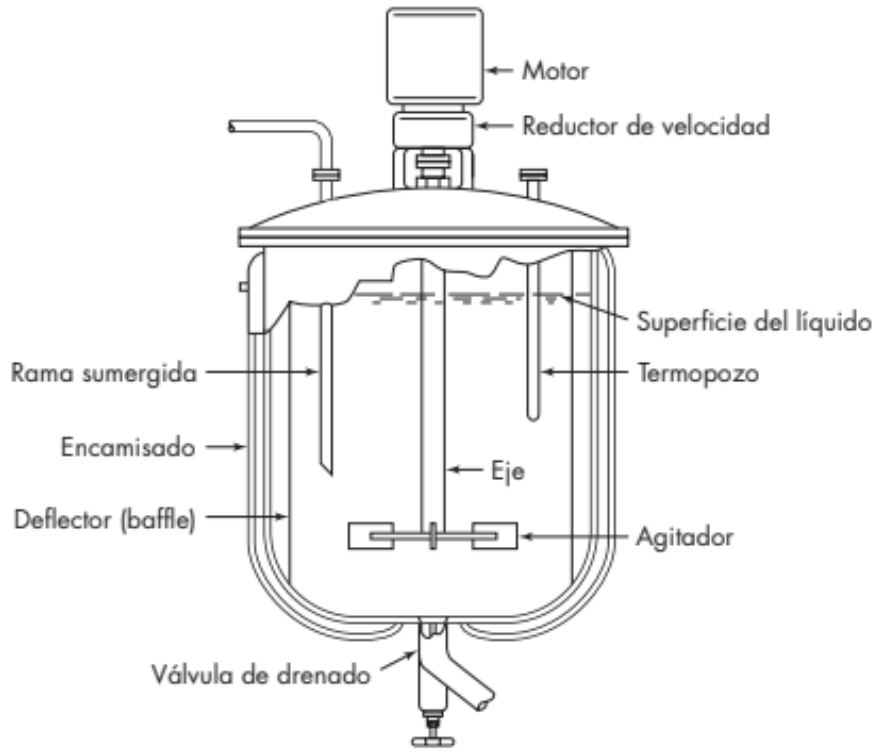


Figura 5.3. Reactor de tanque agitado tipo Batch [3].

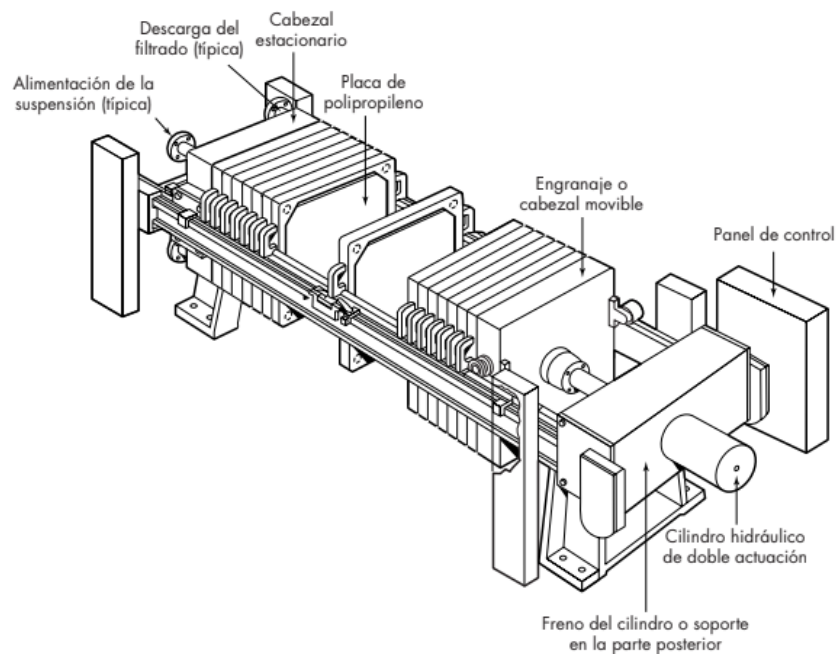


Figura 5.4. Filtro prensa de placa y marco [3].

La etapa del proceso que le sigue al lavado es el secado, para lo cual se necesita de un secador que debe mantener una temperatura con circulación de aire seco a 110°C para remover la mayor cantidad de agua remanente del lavado en un tiempo de 12 horas. Las opciones que se ofrecen a considerar para esta operación son:

- Secadores de bandejas con circulación de aire forzada: son equipos simples y eficientes, donde el material se coloca en bandejas, y el aire caliente circula de manera forzada a través de ellas. La recirculación de aire ayuda a mantener la temperatura constante y a optimizar el consumo energético. Su principal ventaja son los bajos costos de adquisición y operación, y fácil mantenimiento. Además, su aplicación recomendada se ajusta al uso que se propone darle ya que son ideales para secar materiales a granel como sólidos granulares, polvos o pequeñas piezas
- Secadores de tambor rotatorio con recirculación de aire: consisten en un tambor giratorio inclinado donde el material sólido se seca mientras se mueve a lo largo del tambor. El aire caliente se recircula para mejorar la eficiencia del proceso. Presenta la ventaja de proporcionar una buena capacidad de manejo de materiales con diferentes tamaños y formas, robustez y bajo mantenimiento. Este es un secador ideal para minerales, arcillas, fertilizantes, y productos similares, que resulta ser el producto que se busca producir

A razón de proponer la opción más económica se selecciona el secador de bandejas, cuyo esquema se visualiza en la Figura 5.5, ya que resulta ser un equipo significativamente más económico tanto por su diseño como por su operación y es más apropiado para manejar la producción propuesta. Si bien el secador de tambor rotatorio es más sofisticado, no sería razonable utilizarlo para el volumen de producción propuesto.

Una vez que se tiene el producto seco está listo para ser envasado en el volumen de venta que un previo análisis de mercado haya considerado como el adecuado y que mejor se ajusta a la producción. Si se quiere, el sistema de envasado podría automatizarse mediante el uso de una tolva con dosificador por peso en donde la producción se envasaría con mayor precisión, de una manera más rápida, pero esto requiere una inversión inicial considerable.

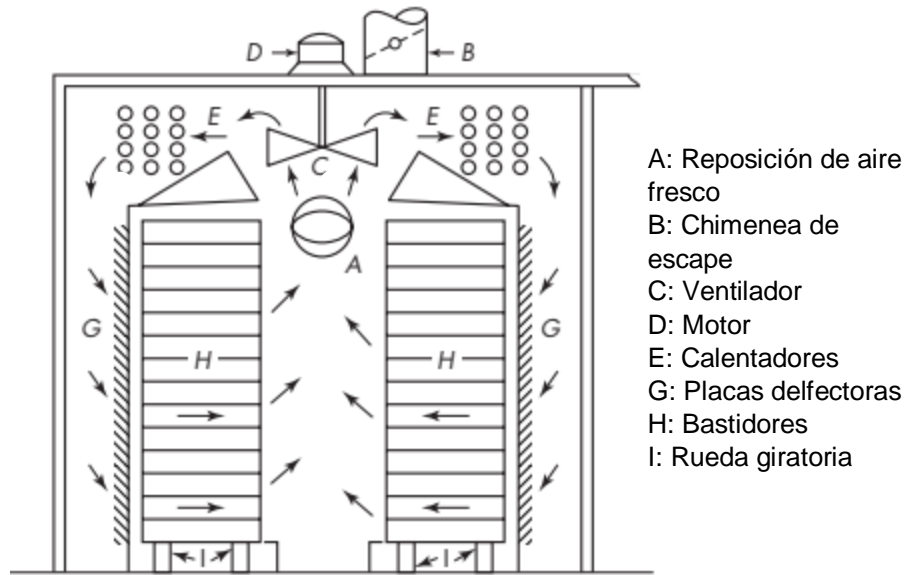


Figura 5.5. Secador de bandejas [3].

5.2.4 Materia Prima

En el capítulo 2, ítem 2.1.1.2 se desarrolló el método que se llevó a cabo para la obtención del sólido. Para ello se utilizaron los reactivos que se detallan en la Tabla 5.6.

Tabla 5.6. Reactivos para la obtención de HDL

Reactivo	Formula	Masa Molar
Nitrato de Magnesio Hexahidratado	$Mg(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$	256,41 g/mol
Nitrato de Aluminio Nanohidratado	$Al(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O$	375,14 g/mol
Carbonato de Sodio	Na_2CO_3	106 g/mol
Hidróxido de Sodio	$NaOH$	40 g/mol
Agua tridestilada	H_2O	18 g/mol

Una vez detallado la cantidad de componentes requeridos, se propone un volumen de producción anual. Para realizar esto primero se debe analizar la demanda de dicho sólido en el mercado. De acuerdo a diversas fuentes consultadas [4,5], la demanda anual global de HDL Mg-Al en 2022 fue de aproximadamente 269,83 millones de USD. Este valor representa un volumen de ventas estimado a 44972 toneladas de HDL, basándose en un precio promedio de alrededor

de 6000 USD por tonelada. Con esta información también se tiene noción de los precios competitivos que maneja el mercado al cual va a ser inyectado el producto.

Dado que el volumen consumido de HDL a nivel mundial es de casi 45 toneladas se opta por simular la toma de una pequeña porción del mercado en donde la producción anual sea de 500 Kg del sólido tipo hidrotalcita.

Teniendo esta base para la estimación, se procede a calcular la cantidad de materia prima necesaria según lo proporcionado en el capítulo 2 ítem 2.1.1.2. En la Tabla 5.7 se resumen las cantidades necesarias de cada reactivo para la obtención del HDL a escala laboratorio, así como también las correspondientes para la producción de 500 Kg, para esta última se tiene en cuenta un coeficiente de pérdida de sólido del 2,5 % [6]. Este porcentaje fue seleccionado en base a que permite tener un margen sin necesidad de representar una pérdida económica considerable.

Tabla 5.7. Cálculo de materia prima para la producción de HDL

Compuesto	Escala laboratorio	Escala Industrial
HDL	12,3513 g	500 Kg
Nitrato de Magnesio Hexahidratado	53,37 g	2215 Kg
Nitrato de Aluminio Nanohidratado	25,16 g	1044 Kg
Carbonato de Sodio	14,41 g	598 Kg
Hidróxido de Sodio	36 g	1494 Kg
Agua tridestilada	2,650 L	109975 L

Habiendo determinado las cantidades requeridas de cada componente el siguiente paso apropiado es encontrar proveedores competentes que ofrezcan las materias primas en la calidad y cantidad requerida. En función a esto los precios que se encontraron en el mercado fueron los detallados en la Tabla 5.8.

Una vez desarrollado y determinado el tamaño del reactor, el filtro y el secador en el ítem 5.2.3, se procede a calcular las masas y volúmenes totales para producir 500Kg de HDL.

En la Tabla 5.9 se muestran los costos de materia prima en función a los precios detallados en la Tabla 5.8.

Entonces, para producir 500 Kg anuales de HDL se necesita una inversión de materia prima de por lo menos: 132566,2 USD. Para un mes de producción la inversión de materia prima debería ser de 11050 USD.

Tabla 5.8. Precios por kilogramo de los reactivos

Compuesto	USD / Kg	Proveedor
Nitrato de magnesio hexahidratado	3,50 - 4,00	Proveedores Industriales Varios (alcali)
Nitrato de aluminio nonahidratado	38	Fisher Scientific (FisherSci)
Carbonato de sodio	0,30 - 0,50	Proveedores Industriales Varios (Merck Millipore) (Alquera.com)
Hidróxido de sodio	1,00 - 1,50	Proveedores Industriales Varios (Continental Industries)
Agua tridestilada	0,50 - 1,00	DLG Agua (Del Agua)

Tabla 5.9. Precios de materia prima para producir 500Kg anuales de HDL

Compuesto	USD / Kg	Materia prima (Kg) para 500Kg de HDL	USD
Nitrato de magnesio hexahidratado	3,50 - 4,00	2215	8306,25
Nitrato de aluminio nonahidratado	38	1044	39672
Carbonato de sodio	0,30 - 0,50	598	239,2
Hidróxido de sodio	1,00 - 1,50	1494	1867,5
Agua tridestilada	0,50 - 1,00	109975	82481,25

5.3 Conclusiones parciales

Es posible desplegar un mes de producción con un costo menor a 12000 USD para producir HDL, siempre y cuando se entienda por este monto el necesario para la compra de materia prima.


En cuanto a la mano de obra, con la producción propuesta es fácilmente ejecutable la operación con un reducido staff para la producción de tres personas en total, y contar con

servicios tercerizados como lo podrían ser; limpieza, contabilidad, administración, compras y ventas, higiene y seguridad, enfermería, vigilancia, entre otros.

Este capítulo presenta una gran cantidad de oportunidades de ampliación del estudio para la producción de tan interesante producto. Algunos ejemplos de lo que se podría continuar explayando sería un estudio de mercado para determinar el volumen adecuado para su inserción en el mercado. Otro punto importante cuyo desarrollo influirá en la calidad del proceso es el layout de la planta, proporcionará operaciones con menos intervenciones y más limpias.

Si bien se desarrollaron algunos aspectos de los requisitos de los equipos a utilizar y se hicieron propuestas para la elección de estos, se deja la puerta abierta para que los interesados determinen sus necesidades reales y las dimensiones que considere apropiados con sus respectivos costos.

Este capítulo tuvo el propósito de brindar una aproximación a lo que supone el proceso productivo a mediana escala para un desarrollo económico que deja en manos del lector utilizar la información proporcionada como una base con la cual se puede seguir construyendo un proyecto de inversión.



CAPÍTULO 6: CONCLUSIONES FINALES

6. Conclusiones finales

El agua es un elemento esencial para la vida, desempeña un papel crucial para la civilización humana y el desarrollo económico, utilizándose en diversos sectores, como la industria y la agricultura. Sin embargo, este recurso vital es conocido por su gran fragilidad. Por lo tanto, es necesario mejorar los medios eficaces para su protección contra la contaminación causada por las actividades antrópicas, en particular la actividad industrial.

La ONU adoptó los objetivos de desarrollo sustentables (ODS) como propósitos para que en el año 2030 todos disfrutemos de paz y prosperidad. Argentina está trabajando en su sexto objetivo que es “El agua limpia y saneamiento”.

Una amplia variedad de grupos de trabajo con diferentes enfoques, están inmersos en un esfuerzo continuo y dedicado para mejorar la calidad de vida y preservar el medio ambiente. Lamentablemente, la tarea de preservación enfrenta grandes dificultades ya que se observa un creciente deterioro, y necesita de manera urgente soluciones que puedan mitigar los efectos adversos de la actividad humana y promover el bienestar de los ecosistemas.

Es en este contexto se enmarca el presente trabajo, cuyo propósito desde el inicio ha sido contribuir de alguna forma a esa noble misión de mejorar la calidad de vida en nuestro planeta.

Como objetivo central, esta investigación se enfocó en la exploración y desarrollo de sólidos con alta eficiencia en la remoción de colorantes presentes en soluciones acuosas, tomando como muestra contaminante el Naranja Reactivo 16. La importancia de este estudio radica en la búsqueda de soluciones innovadoras y efectivas que puedan ser aplicadas para el tratamiento de aguas contaminadas a gran escala, un problema crítico en la protección del medio ambiente, por sus ya mencionados diversos motivos.

Teniendo en cuenta los requisitos que necesita un sólido para ser un adsorbente, es que se seleccionó y se sintetizó un HDL, el cual fue sometido a un tratamiento térmico para estudiar su efecto memoria, obteniendo así el HDLc.

Estos dos sólidos sintetizados (HDL y HDLc) fueron caracterizados mediante una variedad de técnicas analíticas, con el fin de comprender en detalle su estructura y propiedades. El siguiente paso fue la realización de medidas de adsorción. En esta etapa, se estudiaron y

analizaron en profundidad las variables que influyen en el proceso de adsorción, con el objetivo de optimizar la capacidad de estos sólidos para remover eficazmente el colorante NR16 de las soluciones acuosas y determinar cuáles eran las condiciones de trabajo más favorables tal como se describió en el capítulo 4. Fue de crucial importancia este capítulo para definir el sólido más conveniente para introducir al mercado y sus respectivas recomendaciones de producción que se vieron expuestas en el capítulo 5.

Este enfoque integral y detallado no solo busca añadir conocimientos al campo científico, sino que también aspira a ofrecer herramientas prácticas para la mejora del tratamiento de aguas.

El porcentaje de remoción del adsorbato disminuye según aumenta la concentración inicial del colorante reactivo, este comportamiento se observa con ambos sólidos adsorbentes.

La capacidad de adsorción aumenta cuando se incrementa la masa de adsorbente hasta los 30 minutos de transcurrido el tiempo de contacto. Esto ocurre por la presencia de mayor cantidad de sitios activos para capturar al NR16. Transcurridos estos minutos la capacidad de adsorción decae, probablemente porque se produce una aglomeración o apilamiento del sólido o por otros factores como ser, la competencia entre el colorante y otros iones presentes en la solución o, por la hidrólisis del colorante.

Para el HDL las isotermas realizadas marcan que el sólido no es del todo homogéneo ya que hay indicios que revelan la presencia de heterogeneidades por lo que el modelo de Freundlich presenta una mejor correlación.

La evolución de la adsorción se muestra influenciado por la temperatura. Cuando esta aumenta la capacidad de adsorción disminuye indicando un proceso exotérmico tal como lo muestra el valor de ΔH° . Los valores de ΔG° para temperaturas bajas sugieren un progreso de la adsorción favorable, que a medida que aumenta la temperatura, la remoción disminuye. El valor de ΔS° negativo confirma este comportamiento ordenado que desfavorece la decoloración de la solución.

La cinética de la reacción de adsorción sigue el modelo de Ho-McKay o modelo de Pseudo Segundo orden con una alta velocidad inicial, la cual se muestra por los bajos valores de la constante de velocidad de pseudo segundo orden.

La reacción química es importante siendo la etapa que controla la velocidad de las interacciones entre el adsorbente HDL y las moléculas de NR16.

El progreso de la adsorción se muestra favorecido por la eficacia de la remoción del contaminante cuando la dosis de HDLc aumenta. Este crece desde un 20% para una concentración de HDLc de 0,1g/L a un 100% para una dosis del adsorbente de 2g/L implicando un aumento del 80% en la capacidad de adsorción. Esto significa que pequeños cambios de la masa de este adsorbente manifiestan grandes modificaciones en el rendimiento de la evolución del proceso cuando se usa la metodología de la adsorción para remover estos compuestos orgánicos como son los colorantes desde aguas contaminadas.

El modelo de Langmuir mostró un coeficiente de correlación cercano a 1 para el HDLc. No obstante también se puede obtener interesantes referencias de los demás modelos. De esta manera los valores de $1/n$ obtenidos desde la pendiente del modelo linealizado de Freundlich, es menor a 1 lo que muestra la representación de la superficie de un adsorbente heterogéneo, lo cual es favorable para la adsorción del NR16. Los resultados del factor de separación R_L están contenidos entre 0 y 1 para el sólido adsorbente usado, lo que denota que el proceso de eliminación del colorante fue favorable.

El valor de la E_a puede ser útil para estimar el tipo de adsorción. El resultado de este parámetro corresponde a una adsorción química por ser un valor mayor a 16 kJ/mol.

Los valores de ΔG° sugieren una adsorción espontánea y favorable para las bajas temperaturas experimentadas (298 y 323K). Este parámetro aumenta según se incrementa la temperatura, siendo a 373K un resultado positivo. En otras palabras, la adsorción y/o remoción disminuye conforme aumenta la temperatura, pudiendo inferir que este proceso es exotérmico. El valor de ΔH° es menor que cero por lo que se confirma que el progreso de la remoción es exotérmico.

Durante el proceso de adsorción el valor de la ΔS° resultó negativo por lo que se entiende una evolución de la adsorción con una disminución del desorden que resulta en un decrecimiento de la remoción.

En esta ocasión el modelo que mejor se ajusta al comportamiento del sistema es el modelo de Ho y Mckay o Pseudo segundo orden. Además los valores experimentales de la Q_e se correlacionan con los resultados calculados por el modelo de Pseudo segundo orden. Esto

sugeriría que el NR16 se adsorbe sobre la HDLc en una interacción química o sea una adsorción química o quimisorción.

Los hidróxidos dobles laminares son sólidos aptos para ser utilizados como removedores del colorante reactivo NR16.

Según los estudios fisicoquímicos realizados a los sólidos HDL y HDLc en el Capítulo 2 y pormenorizados en el Capítulo 3, se observa la presencia de aniones CO_3^- en ambos adsorbentes.

El espacio interlaminar donde ocurriría la captura de la molécula del NR16, estarían ocupados por los aniones carbonatos los cuales tienen gran afinidad por esta región entre las capas. La presencia de estos iones CO_3^- provoca que el intercambio de aniones no sea tan fácil, provocando una disminución de la eficiencia en la adsorción.

La respuesta de la capacidad de adsorción del HDLc no muestra mejoras significativas con respecto al HDL. Debido a esto es que en el capítulo 5 se realizó una evaluación económica para producir HDL a mediana escala.

REFERENCIAS

CAPÍTULO 1

[1] Venceslau M. Correia, et al. (2008). Characterisation of textile wastewaters - a review. *Environmental Technology*. 15. *Environmental Technology* 15:10, 917-929.

[2] Isabella Bianco et al. (2023). Environmental Impacts in the Textile Sector: A Life Cycle Assessment Case Study of a Woolen Undershirt. *Sustainability*. (15, 116666).

[3] Farah Maria Drumond Chequer et al. (2009). The azo dyes Disperse Red 1 and Disperse Orange 1 increase the micronuclei frequencies in human lymphocytes and in HepG2 cells. Elsevier. 676.

[4] Asha Srinivasan et al. (2010). Decolorization of dye wastewaters by biosorbents: A review. Elsevier. 91.

[5] Sohini Dutta et al. (2024). Contamination of textile dyes in aquatic environment: Adverse impacts on aquatic ecosystem and human health, and its management using bioremediation. Elsevier. Volumen: 353.

[6] R.G. Saratale (2011) Bacterial decolorization and degradation of azo dyes: A review. Elsevier. 42.

[7] Brown, A. et al. (2021). Coagulation-Flocculation Processes for Wastewater Treatment: A Review. *Water Research*, 189, 116611

[8] White, D. et al. (2020). Advanced Oxidation Processes in Textile Wastewater Treatment. *Chemical Engineering Journal*, 380, 122475.

[9] Green, P. et al. (2019). Membrane Filtration Technologies in Dye Wastewater Treatment. *Separation and Purification Technology*, 224, 1-10

[10] Smith, J. et al. (2022). Efficiency of Layered Double Hydroxides in Dye Adsorption. *Journal of Environmental Management*, 300, 113677

- [11] Saputra, O. A.; Nauqinida, M.; Kurnia, Pujiasih, S., Kusumaningsih, T., Pramono, E. (2021). Improvement of anionic and cationic dyes removal in aqueous solution by Indonesian agro-waste oil palm empty fruit bunches through silylation approach. *Groundw. Sustain. Dev.* 13, 100570.
- [12] Khan, A. I., et al. (2013). Hydrotalcite materials for CO₂ capture: A review of sorbent modification methods. *Journal of Materials Chemistry A*, 1(1), 23-42.
- [13] Liu, Z., et al. (2017). Recent Advances in Layered Double Hydroxide-Based Nanomaterials for Energy and Environmental Applications. *Nanomaterials*, 7(7), 179.
- [14] Berzelius, J. J. (1842). *Försök till mineralogi, eller mineral-rikets grunder*. Lars Salvii.
- [15] Carlsson, L. (1948). On the Structure and Properties of Hydroxides in Double Layers. *Acta Chemica Scandinavica*, 2, 425-430.
- [16] Takaoka, M. (1964). Studies on hydrotalcite-like compounds. II. A consideration of the formula and structure of hydrotalcite-like compounds (in Japanese). *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 37(11), 1612-1615.
- [17] Jones, W., & Atkins, P. (1975). Adsorption on hydrotalcite-like compounds. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1*, 71(1), 1163-1168.
- [18] Costanzo, M. Magdalena (2018). Preparación, caracterización y uso de compuestos tipo Hidrotalcitas para la remoción de Cromo desde aguas residuales. UNSL.
- [19] Griffiths H. E. (2012). *Layered Double Hydroxides: Structure, Synthesis and Catalytic Applications*. University of Huddersfield. 17.
- [20] Cangiano María C. (2018). Remoción de colorantes provenientes de la industria textil utilizando como adsorbentes hidróxidos dobles laminares. UNSL. 9-11.

CAPÍTULO 2

- [1] Brown, A. et al. (2021). "Coagulation-Flocculation Processes for Wastewater Treatment: A Review." *Water Research*, 189, 116611
- [2] Costanzo, M. Magdalena (2018). Preparación, caracterización y uso de compuestos tipo Hidrotalcitas para la remoción de Cromo desde aguas residuales. UNSL.

[3] Ardila-Leal, L.D.;Poutou-Piñales, R.A.;Pedroza-Rodríguez, A.M.;Quevedo-Hidalgo, B.E. (2021) A Brief History of Colour, the Environmental Impact of Synthetic Dyes and Removal by Using Laccases. *Molecules*, 26, 3813.

[4] Sohini Dutta et al. (2024). Contamination of textile dyes in aquatic environment: Adverse impacts on aquatic ecosystem and human health, and its management using bioremediation. Elsevier. 353

[5] Salma A. Al-Zahrani et al. (2023) Photocatalytic Degradation of Textile Orange 16 Reactive Dye by ZnO Nanoparticles Synthesized via Green Route Using Punica Granatum Leaf Extract. *Crystals*, 13(2), 172; <https://doi.org/10.3390/cryst13020172> (MDPI)

[6] Skoog Douglas A., Holler F.J., Crouch S. R. 6ta edición. “Principios de Análisis Instrumental”. Cengage Learning.

CAPÍTULO 3

[1] Siti Mariam Sumari, Zaini Hamzah, Nesamalar Kantasamy. (2016) Adsorption of anionic dyes from aqueous solutions by calcined and uncalcined Mg/Al layered double hydroxide. *Malaysian Journal of Analytical Sciences*, Vol 20 No 4: 777 – 792. DOI: <http://dx.doi.org/10.17576/mjas-2016-2004-10>

[2] Rodrigo Morais Menezes dos Santos, Rosembergue Gabriel Lima Gonçalves, Vera Regina Leopoldo Constantino, Liovando Marciano da Costa, Luis Henrique Mendes da Silva, Jairo Tronto, Federico Garcia Pinto. (2013). Removal of Acid Green 68:1 from aqueous solutions by calcined and uncalcined layered double hydroxides. *Applied Clay Science* 80–81 189–195. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2013.04.006>

[3] K. Abdellaoui, I.Pavlovic, M.Bouhent, A.Benhamou, C. Barriga. (2017) A comparative study of the amaranth azo dye adsorption/desorption from aqueous solutions by layered double hydroxides. *Applied Clay Science* 143 142–150. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2017.03.019>

[4] Alothman, Z.A. (2012). A review; fundamental aspects of silica mesoporous materials. *Materials* 5, 2874 – 2902.

[5] Dipshikha Bharali, Ramesh C. Deka.(2017) Preferential adsorption of various anionic and cationic dyes from aqueous solution over ternary CuMgAl layered double hydroxide. Colloids and Surfaces A 525 64-76. <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.04.060>

[6] A. Zaghloul, R. Benhiti, A. Ait Ichou et al.. (2020) Characterization and application of MgAl layered double hydroxide for methyl orange removal from aqueous solution, Materials Today: Proceedings, Elsevier 2214-7853.

[7] Weishen Yang, Yongman Kim, Paul K.T. Liu, Muhammad Sahimi, Theodore T. Tsotsis. (2002) A study by in situ techniques of the thermal evolution of the structure of a Mg–Al–CO₃ layered double hydroxide. Chemical Engineering Science 57 2945 – 2953.

CAPÍTULO 4

[1] Tesis de grado para optar al título de Ingeniera Química de la estudiante Maria Fernandez Béjar. Universidad Politécnica de Madrid. 2016. Madrid. España.

[2] Arturo J. Hernandez-Maldonado. (2022) Current and future trends in adsorption for environmental separations. Journal of Hazardous Materials.433-128776. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.128776>

[3] Mohammad Malakootian; Mohammad Reza Heidari. (2018) Reactive Orange 16 dye adsorption from aqueous solutions by psyllium seed powder as a low-cost biosorbent: kinetic and equilibrium studies. Springer Link 8.

[4] F.D. Castro, JP Bassin, TLM Alves, GL Sant'Anna Jr., M. Dezotti. (2020) Reactive Orange 16 dye degradation in anaerobic and aerobic MBBR coupled with ozonation: addressing pathways and performance. Springer Link 18

[5] Siti Mariam Sumari, Zaini Hamzah, Nesamalar Kantasamy. (2016) Adsorption of anionic dyes from aqueous solutions by calcined and uncalcined mg/al layered double hydroxide. Malaysian Journal of Analytical Sciences, Vol 20 No 4: 777 – 792. DOI: <http://dx.doi.org/10.17576/mjas-2016-2004-10>

[6] Ganesan Sriram, Akhilesh Bendre, Tariq Altalhi, Ho-Young Jung, Gurumurthy Hegde, Mahaveer Kurkuri. (2022). Surface engineering of silica based materials with Ni–Fe layered

double hydroxide for the efficient removal of methyl orange: Isotherms, kinetics, mechanism and high selectivity studies. Elsevier 287 131976.

[7] Mahmoud A. Ahmed, Ashraf A. Mohamed. (2023) A systematic review of layered double hydroxide-based materials for environmental remediation of heavy metals and dye pollutants. Inorganic Chemistry Communications 148 110325. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2022.110325>

[8] Langmuir, I., (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. J. Am. Chem. Soc. 40, 1361–1403.

[9] Freundlich, H., (1906). Über die adsorption in Lösungen. Z. Phys. Chem. 57, 385–470.

[10] Dubinin, M. M. (1960). The Potential Theory of Adsorption of Gases and Vapors for Adsorbents with Energetically Nonuniform Surfaces. Chemical Reviews, 60(2), 235-241.

[11] Maria C. Avila, Ileana D. Lick, Nora A. Comelli, Maria L. Ruiz. (2021) Adsorption of an anionic dye from aqueous solution on a treated clay. Groundwater for Sustainable Development 15 100688. <https://doi.org/10.1016/j.gsd.2021.100688>

[12] Rasheed M.A.Q. Jamhouri, Ashraf M. Al-Msiedeena, Renad Z. Al-Sharaydeha, Mohannad R. Jamhourb, Abdelmnim M. Altweiq. (2024) Zn-Al layered double hydroxide nanoparticles for efficient removal of food dyes from wastewater. Desalination and Water Treatment 317 100036. <https://doi.org/10.1016/j.dwt.2024.100036>

[13] Hamza Ighnih, Redouane Haounati, Hassan Ouachtak, Abdelmajid Regti, Brahim El Ibrahim, Naima Hafid, Amane Jada, Mohamed Labd Taha, Abdelaziz Ait Addi. (2023) Efficient removal of hazardous dye from aqueous solutions using magnetic kaolinite nanocomposite: Experimental and Monte Carlo simulation studies Inorganic Chemistry Communications 153 110886. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2023.110886>

[14] Ian Clark, Jacob Smith, Rachel L. Gomes, Edward Lester. (2019) Continuous Synthesis of Zn₂Al-CO₃ Layered Double Hydroxides for the Adsorption of Reactive Dyes from Water. Journal of Environmental Chemical Engineering 7 103175. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103175>

[15] Lagergren, S., (1898). Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar 24, 1–39.

- [16] Ho, Y.S., McKay, G., (1998). Sorption of dye from aqueous solution by peat. Chem. Eng. J. 70, 115–124. [http://dx.doi.org/10.1016/S1385-8947\(98\)00076-X](http://dx.doi.org/10.1016/S1385-8947(98)00076-X).
- [17] A. Vakili, A.A. Zinatizadeh, Z. Rahimi, S. Zinadini, P. Mohammadi, S. Azizi, A. Karami, M. Abdulgader. The impact of activation temperature and time on the characteristics and performance of agricultural waste-based activated carbons for removing dye and residual COD from wastewater. Journal of Cleaner Production 382 (2023) 134899. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.134899>
- [18] Younes Dehmani, Oumayma El Khalki, Hafid Mezougane, Sadik Abouarnadasse. (2021) Comparative study on adsorption of cationic dyes and phenol by natural clays. Chemical Data Collections 33 100674. <https://doi.org/10.1016/j.cdc.2021.100674>
- [19] Jyoti Mittal. (2021). Recent progress in the synthesis of Layered Double Hydroxides and their application for the adsorptive removal of dyes: A review. Journal of Environmental Management 295 113017. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113017>
- [20] Cangiano María C. (2018). Remoción de colorantes provenientes de la industria textil utilizando como adsorbentes hidróxidos dobles laminares. UNSL
- [21] Ganesan Sriram, Akhilesh Bendre, Tariq Altalhi, Ho-Young Jung, Gurumurthy Hegde, Mahaveer Kurkuri. (2022). Surface engineering of silica based materials with Ni–Fe layered double hydroxide for the efficient removal of methyl orange: Isotherms, kinetics, mechanism and high selectivity studies. Elsevier 287 131976.
- [22] Aman Grover, Irshad Mohiuddin, Ashok Kumar Malik, Jatinder Singh Aulakh, Kumar Vikrant, Ki-Hyun Kim, Richard J.C. Brown. (2022) Magnesium/aluminum layered double hydroxides intercalated with starch for effective adsorptive removal of anionic dyes. Journal of Hazardous Materials 424 127454
- [23] Tuti Handayani, Emriadi a, Deswati, Putri Ramadhani, Rahmiana Zein. (2024) Modelling studies of methylene blue dye removal using activated corn husk waste: Isotherm, kinetic and thermodynamic evaluation. South African Journal of Chemical Engineering 47 15–27. <https://doi.org/10.1016/j.sajce.2023.10.003>
- [24] Weber, W.J., Morris, J.C., (1963). Kinetics of adsorption on carbon from solution. J. Sanit.Eng. Div. 89, 31–59.

CAPÍTULO 5

[1] Arturo J. Hernandez-Maldonado, John D. Atkinson,, Zaher Hashish, Navid Saleh. (2022) Current and future trends in adsorption for environmental separations. Journal of Hazardous Materials 433 128776. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.128776>.

[2] Shingo, S. (1985). Single-minute exchange of dies (SMED)

[3] McCabe W.L., Smith J.C., Harriott P. Operaciones Unitarias en ingeniería química. Mc Graw Hill, séptima edición.

[4] 24 Chemical Research. (2023). Global Hydrotalcite Market Forecast 2023-2030. Retrieved from <https://www.24chemicalresearch.com/reports/188458/global-hydrotalcite-forecast-2023-2030-117>

[5] Zion Market Research. (2023). Global Hydrotalcite Market Size, Share, Industry Analysis & Forecast to 2030. Retrieved from <https://www.zionmarketresearch.com/report/hydrotalcite-market>

[6] Allen, L. V., & Ansel, H. C. (2013). Ansel's pharmaceutical dosage forms and drug delivery systems (10th ed.). Lippincott Williams & Wilkins.