



SEP

SES

TecNM

---

---

**INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TOLUCA**

**“EVALUACIÓN DE LOS HIDRÓXIDOS DOBLES LAMINARES  
MgAl EN LA SORCIÓN DE LOS COLORANTES AZUL No.1,  
ROJO No.2 Y AMARILLO No. 5 EN SOLUCIÓN ACUOSA”**

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA AMBIENTAL**

**PRESENTA:  
JULIO CESAR ESTRADA MORENO  
No. CONTROL: 1928M0255**

**DIRECTOR DE TESIS:  
DRA. MARÍA DE LA LUZ JIMÉNEZ NÚÑEZ**

**CODIRECTOR DE TESIS:  
DRA. ROSA ELVIRA ZAVALA ARCE**

METEPEC, ESTADO DE MÉXICO, ENERO DE 2021



**EDUCACIÓN**  
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO  
NACIONAL DE MÉXICO

Instituto Tecnológico de Toluca

Metepec, Edo. De México., 20/enero/2021  
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO  
E INVESTIGACIÓN  
DEPI-3200-025/2021

**C. JULIO CESAR ESTRADA MORENO  
CANDIDATO AL GRADO DE MAESTRO  
EN CIENCIAS EN INGENIERÍA AMBIENTAL  
P R E S E N T E**

De acuerdo con el Reglamento de Titulación del Sistema Nacional de Educación Superior Tecnológica dependiente de la Subsecretaría de Educación Superior de la Secretaría de Educación Pública y habiendo cumplido con todas las indicaciones que la Comisión Revisora realizó con respecto a su trabajo de Tesis titulado "EVALUACIÓN DE LOS HIDRÓXIDOS DOBLES LAMINARES MgAl EN LA SORCIÓN DE LOS COLORANTES AZUL No. 1, ROJO No. 2 Y AMARILLO No. 5 EN SOLUCIÓN ACUOSA", la División de Estudios de Posgrado e Investigación concede autorización para que proceda a la impresión del mismo

Sin más por el momento, quedo de usted.

**ATENTAMENTE**  
**"Excelencia en Educación Tecnológica"**

*"Educación, integridad y ciencia"*

**JOSÉ LUIS GARCÍA RIVAS**  
**JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO  
E INVESTIGACIÓN**



Ccp. Archivo  
JLGR/IMAB



Av. Tecnológico s/n, Col. Agrícola Bellavista C.P. 52149.  
Metepec, Edo. de México. Tels. Dirección 722 208 7205,  
Sub. Académica 722 208 7207; Sub. de Planeación 722 208 7206;  
Sub. Administrativa 722 208 7208; Conmutador 722 208 72 00.  
e-mail: [info@toluca.tecnm.mx](mailto:info@toluca.tecnm.mx)





**EDUCACIÓN**  
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO  
NACIONAL DE MÉXICO

Instituto Tecnológico de Toluca

Metepec, Edo. de México, 18/Enero/2021  
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO  
E INVESTIGACIÓN  
DEPI-3200-023/2021

**DR. JOSÉ LUIS GARCÍA RIVAS**  
**JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS**  
**DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN**  
**P R E S E N T E**

Por este medio comunicamos a usted que la comisión Revisora designada para analizar la tesis denominada "EVALUACIÓN DE LOS HIDRÓXIDOS DOBLES LAMINARES MgAl EN LA SORCIÓN DE LOS COLORANTES AZUL No. 1, ROJO No. 2 Y AMARILLO No. 5 EN SOLUCIÓN ACUOSA", que como parte de los requisitos para obtener el grado académico de Maestro en Ciencias en Ingeniería Ambiental presenta el C. JULIO CESAR ESTRADA MORENO con número de control 1928M0255 para sustentar el acto de Recepción Profesional, ha dictaminado que dicho trabajo reúne las características de contenido y calidad para proceder a la impresión del mismo.

ATENTAMENTE

DRA. MARÍA DE LA LUZ JIMÉNEZ NÚÑEZ  
DIRECTORA DE TESIS

DRA. ROSA ELVIRA ZAVALA ARCE  
CODIRECTORA DE TESIS



DRA. NANCY PATRICIA DÍAZ ZAVALA  
REVISORA DE TESIS

DRA. BEATRIZ GARCÍA GAITÁN  
REVISORA DE TESIS



Av. Tecnológico s/n, Col. Agrícola Bellavista C.P. 52149. Metepec, Edo. de México. Tels. Dirección 722 208 7205, Sub. Académica 722 208 7207; Sub. de Planeación 722 208 7206; Sub. Administrativa 722 208 7208; Conmutador 722 208 72 00. e-mail: [info@toluca.tecnm.mx](mailto:info@toluca.tecnm.mx)



## **AGRADECIMIENTOS**

En primer lugar, agradezco a mi Directora de tesis, la Dra. María de la Luz Jiménez Núñez por sus enseñanzas, tiempo, disposición y sobre todo por el apoyo que me brindó durante la realización de este proyecto de investigación.

Asimismo, agradezco a mi Codirectora de Tesis la Dra. Roza Elvira Zavala Arce por su orientación, atención a mis consultas y sus valiosas sugerencias en momentos de duda.

Al **Instituto Tecnológico de Toluca** por las facilidades brindadas para que este proyecto de investigación se desarrollara en el Laboratorio de Investigación en Ingeniería Ambiental (LIIA).

Al **Tecnológico Nacional de México** ya que parte de la investigación fue financiada con el proyecto 7913.20-P.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (**CONACYT**) por el otorgamiento de la beca con número de Apoyo:731166, que me permitió llevar a cabo la maestría y concluir con mi tesis.

Deseo hacer explícito mi más profundo agradecimiento a las revisoras de esta tesis la Dra. Nancy Patricia Díaz Zavala y la Dra. Beatriz García Gaitán, les reconozco todas las enseñanzas, sus siempre oportunas e inteligentes observaciones y sus aportaciones científicas para el desarrollo de esta tesis.

A la Dra. Norma Aurea Rangel Vázquez por su compromiso, ayuda y colaboración en diversas técnicas de laboratorio, gracias por su amabilidad.

Con estas palabras también deseo expresar mi más sincero agradecimiento a todos mis maestros de la maestría, así como a mis compañeros de la maestría por su ayuda, motivación y apoyo para concluir mis estudios de maestría.

## **DEDICATORIAS**

A mi familia:

Mamá: Gracias por confiar y creer en mí, por apoyarme en todos mis proyectos.

Rubén: Gracias por tu apoyo, confianza incondicional y por ser un hermano único.

Lupita: Gracias por estar en mi vida y compartir momentos tan felices.

A la Dra. María de la Luz Jiménez Núñez por haber tenido la paciencia y dedicación, durante mi estancia en la maestría, así como por brindarme tus sabios consejos y ser un ejemplo e inspiración desde que nos conocemos.

## RESUMEN

En este trabajo se evaluó la capacidad de sorción que presentan tanto el material hidróxido doble laminar MgAl (HDL-MgAl), como su producto de calcinaron (CHDL-MgAl) para remover los colorantes sintéticos Azul no.1, Rojo no.2 y Amarillo no.5 en soluciones acuosas monocomponente y soluciones de mezclas bicomponentes de los colorantes.

El HDL-MgAl fue sintetizado por el método de coprecipitación a baja sobresaturación a pH constante, con base al diseño de experimentos  $3^2$  propuesto y en conjunto con el método de superficie de respuesta se determinaron la temperatura y tiempo de maduración óptimos en la síntesis del HDL-MgAl para maximizar la capacidad de sorción para los colorantes, resultando ser de 12 horas y 30°C respectivamente. Una parte del HDL-MgAl obtenido se calcinó por 4 hora a 500°C para conseguir el CHDL-MgAl. de adsorción.

Los materiales HDL-MgAl y CHDL-MgAl se caracterizaron por las técnicas de microscopia electrónica de barrido (MEB) y análisis elemental (EDS), difracción de rayos X (DRX) y espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) antes y después de la sorción de los colorantes, se realizaron los ensayos de carga de punto cero (pHpcc) para ambos materiales adsorbentes.

Para comparar la capacidad de los materiales HDL-MgAl y CHDL-MgAl en la sorción los colorantes Azul no.1, Rojo no.2 y Amarillo no.5 en soluciones acuosas monocomponente, se realizaron ensayos de cinética de sorción a valores de pH 3, 6, 9 y 12, los resultados experimentales se ajustaron a los modelos cinéticos de pseudo primer orden, pseudo segundo orden, Elovich y difusión intraparticular, para describir la cinética del proceso.

Los resultados mostraron que el material CHDL-MgAl tiene una considerable mayor capacidad de sorción y en un menor tiempo para los tres colorantes a las mismas condiciones experimentales, con respecto al HDL-MgAl. Lo cual hace al

CHDL-MgAl un adsorbente potencial para remover los colorantes de efluentes acuosos.

Se realizaron ensayos de isoterma de sorción con el material CHDL-MgAl para la remoción de los colorantes Azul no.1, Rojo no.2 y Amarillo no.5 en soluciones acuosas monocomponente y soluciones de mezclas bicomponentes de los colorantes, a las temperaturas de 30 y 50°C. Los resultados de la capacidad de sorción fueron ajustados a los modelos empíricos de isothermas de Langmuir y Freundlich. Finalmente, se determinó que el modelo de Langmuir se ajustó de manera adecuada tanto para las soluciones monocomponentes como para las soluciones bicomponentes de los colorantes, indicando una adsorción sobre un material homogéneo.

## **ABSTRACT**

The present work evaluated the ability of both the laminar double hydroxide material MgAl (HDL-MgAl), and its calcined product (CHDL-MgAl) to absorb the synthetic dyes Blue no.1, Red no.2 and Yellow no.5 in aqueous one-component solutions and solutions of bicomponent mixtures of the dyes.

The HDL-MgAl material was synthesized by the low supersaturation coprecipitation method at constant pH. A design of experiments 32 was carried out and, together with the response surface method, the optimal temperature and time of the aging stage in the synthesis of HDL-MgAl in order to maximize the sorption capacity of dyes, it were determined at 12 hours and 30°C respectively. A part of the HDL-MgAl obtained was calcined for 4 hours at 500°C to obtain the CHDL-MgAl.

Materials HDL-MgAl and CHDL-MgAl were characterized by the techniques of scanning electron microscopy (SEM) and elemental analysis (EDS), X-ray diffraction (XRD) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) before and after the sorption of dyes, the point of zero charge tests (pH<sub>pcc</sub>) were performed for both adsorbent materials

To compare the capacity of HDL-MgAl and CHDL-MgAl materials in the sorption of the Blue No. 1, Red No. 2 and Yellow No. 5 dyes in one-component aqueous solutions, sorption kinetics tests were performed at pH values 3, 6, 9 and 12, the experimental results were adjusted to the kinetic models of pseudo first order, pseudo second order, Elovich and intraparticle diffusion, to describe the kinetics of the process.

The results showed that the CHDL-MgAl material has a considerably higher sorption capacity and in a shorter time for the three colorants under the same experimental conditions, with respect to HDL-MgAl. Which makes CHDL-MgAl a potential adsorbent to remove colorants from aqueous effluents.

Sorption isotherm tests were carried out with the CHDL-MgAl material to remove the Blue No. 1, Red No. 2 and Yellow No. 5 dyes in one-component aqueous solutions and solutions of bicomponent mixtures of the dyes at temperatures of 30 and 50 ° C. The results of the sorption capacity were adjusted to the Langmuir and Freundlich empirical isotherm models. Finally, it was determined that the Langmuir model was properly adjusted for both the one-component solutions and for the bicomponent solutions of the dyes, indicating an adsorption on a homogeneous material.

## ÍNDICE

AGRADECIMIENTOS .....	i
DEDICATORIAS.....	iii
RESUMEN.....	iv
ABSTRACT .....	vi
ÍNDICE DE FIGURAS .....	xi
ÍNDICE DE TABLAS.....	xiv
1. INTRODUCCIÓN .....	1
2. FUNDAMENTOS .....	2
2.1 Contaminación del agua en México.....	2
2.2 Colorantes .....	3
2.2.1 Colorante Azul no.1 .....	4
2.2.2 Colorante Rojo no. 2.....	5
2.2.3 Colorante Amarillo no. 5 .....	6
2.3 Impactos al ambiente y a la salud de la contaminación por colorantes ...	8
2.4 Medición de la concentración de colorantes por medio del método espectrofotométrico.....	8
2.4.1 Técnicas de calibración espectrofotométricas.....	9
2.4.2 Espectrofotometría derivada UV-Vis .....	10
2.5 Técnicas de remoción de colorantes.....	13
2.6 Sorción .....	15
2.6.1 Tipos de sorción .....	16
2.6.2 Cinética de sorción .....	17
2.6.3 Modelos cinéticos de sorción .....	17
2.7 Isotermas de sorción .....	18
2.7.1 Modelos de isotermas de sorción .....	19
2.7.1 Estudios termodinámicos de sorción.....	20
2.8 Hidróxidos dobles laminares .....	21
2.8.1 Estructura y propiedades.....	21
2.8.2 Síntesis de los HDL.....	23
2.8.3.1 Coprecipitación a baja sobresaturación.....	24

2.8.3.2	Coprecipitación a alta sobresaturación.....	25
2.8.3.3	Influencia de los parámetros de síntesis en la formación de HDL.....	26
2.8.4	Aplicaciones .....	27
3.	METODOLOGÍA.....	29
3.1	Síntesis de los hidróxidos dobles laminares HDL.....	30
3.2	Calcinación de los hidróxidos dobles laminares .....	32
3.3	Caracterización de los hidróxidos dobles laminares.....	32
3.3.1	Difracción de rayos X (DRX) .....	32
3.3.2	Morfología por microscopia electrónica de barrido (MEB).....	33
3.3.3	Análisis elemental puntual (EDS).....	33
3.3.4	Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).....	33
3.3.5	Punto de carga cero del material adsorbente.....	34
3.4	Cuantificación de la concentración de los colorantes.....	34
3.5	Estudio de sorción.....	35
3.5.1	Diseño de experimentos $3^2$ .....	35
3.5.2	Cinéticas de sorción .....	36
3.5.3	Isotermas de sorción .....	37
4	RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	37
4.1	Síntesis y obtención de los MgAl-HDL .....	37
4.1.1	Síntesis de los MgAl-HDL.....	37
4.1.2	Calcinación de los MgAl-HDL.....	39
4.2	Caracterización .....	40
4.2.1	Difracción de rayos X (DRX) .....	40
4.2.2	Caracterización por FTIR .....	44
4.2.3	Caracterización por EDS .....	53
4.2.4	Caracterización por MEB.....	55
4.2.5	Punto de carga cero de los MgAl-LDH .....	57
4.3	Cuantificación de la concentración de los colorantes.....	59
4.4	Estudio de sorción.....	68
4.4.1	Pruebas preliminares de sorción .....	68
4.4.2	Cinéticas de sorción .....	73
4.4.3	Cinéticas de sorción del Azul no.1 con MgAl-HDL y MgAl-HDL .....	73

4.4.4	Cinéticas de sorción del Rojo no.2 con MgAl-HDL y MgAl-HDL.....	79
4.4.5	Cinéticas de sorción del Amarillo no.5 con MgAl-HDL y MgAl-HDL .....	83
4.4.6	Isotermas de sorción .....	88
4.4.7	Isotermas de sorción de mezclas binarias de colorantes .....	93
5	CONCLUSIONES .....	96
	FUENTES CONSULTADAS .....	98

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Estructura del Azobenceno .....	4
Figura 2.2 Estructura química del colorante Azul no. 1. ....	4
Figura 2.3 Estructura química del colorante Rojo no. 2.....	6
Figura 2.4 Estructura química del colorante amarillo no. 5.....	7
Figura 2.5 Relación lineal de la absorbancia y la concentración del analito en solución (Miller & Miller, 1988).....	10
Figura 2.6 a) Espectro de absorción de los compuestos C1 y C2, b) Espectros derivados de los compuestos C1 y C2, c) Espectro derivado de la mezcla C1C2 (Vilca, 2019).....	12
Figura 2.7 Relación lineal de la derivada de la absorbancia y la concentración del analito en solución .....	12
Figura 2.8 Esquema que ilustra el proceso de sorción a) adsorción, b) absorción, c) sorción (Rist & Hartmann, 2017).....	15
Figura 2.9 Estructura de la brucita. a) estructura simple, b) estructura en arreglo laminar (Figueredo, Alvarenga, Lopes, & Eulálio, 2015).....	21
Figura 2.10 Estructura laminar de un HDL .....	22
Figura 3.1 Diagrama esquemático del bosquejo del método.....	29
Figura 3.2 Sistema de reacción para la síntesis de los lotes de MgAl-HDL .....	31
Figura 4.1 Patrones de difracción de rayos X de los lotes MgAl-HDL 30/18, MgAl-HDL 50/18, MgAl-HDL 70/18, HDL 30/12 y MgAl-HDL 70/24 .....	41
Figura 4.2 Patrón DRX del MgAl-CHDL .....	42
Figura 4.3 Patrón DRX de los MgAl-HDL + colorante.....	42
Figura 4.4 Patrón DRX del MgAl-CHDL + colorantes .....	43
Figura 4.5 Espectros de absorción infrarrojo (FT-IR) de los MgAl-HDL sintetizados.....	44
Figura 4.6 Espectros de absorción infrarrojo (FTIR) de los MgAl-CHDL .....	44
Figura 4.7 Espectros de absorción FTIR del MgAl-HDL, el color Rojo no.2 y su producto de sorción. ....	47
Figura 4.8 Espectros de absorción FTIR del MgAl-CHDL, el color Rojo no.2 y su producto de sorción. ....	48
Figura 4.9 Espectros de absorción FTIR del MgAl-HDL, el color Azul no.1 y su producto de sorción. ....	49
Figura 4.10 Espectros de absorción FTIR del MgAl-CHDL, el color Azul no.1 y su producto de sorción.....	50

Figura 4.11 Espectros de absorción FTIR del MgAl-HDL, el color Amarillo no.5 y su producto de sorción.....	51
Figura 4.12 Espectros de absorción FTIR del MgAl-CHDL, el color Amarillo no.5 y su producto de sorción.....	52
Figura 4.13 Comparación de los espectros FTIR de los MgAl-HDL y MgAl-CHDL después de la sorción de los colorantes.....	53
Figura 4.14 Distribución de la relación molar de los metales catiónicos con respecto al tiempo y la temperatura.....	54
Figura 4.15 Micrografía MEB de la morfología de la superficie de los a) MgAl-HDL y b) MgAl-CHDL antes de la sorción.....	56
Figura 4.16 Micrografía MEB de la morfología de la superficie de los MgAl-HDL y MgAl-CHDL después de la sorción: a) MgAl-HDL + Azul, b) MgAl-CHDL + Azul, c) MgAl-HDL + Rojo y d) MgAl-CHDL + Rojo, e) MgAl-HDL + Amarillo y f) MgAl-CHDL + Amarillo.....	57
Figura 4.17 Punto de carga cero (pHpcc) de los MgAl-HDL.....	58
Figura 4.18 Punto de carga cero (pHpcc) del MgAl-CHDL.....	59
Figura 4.19 Espectro de absorción de los colorantes AZ1, RJ2 y AM5 a una concentración de 10 mg/L.....	60
Figura 4.20 Curva de calibración del colorante Azul no.1 .....	61
Figura 4.21 Curva de calibración del colorante rojo no.2 .....	62
Figura 4.22 Curva de calibración del colorante amarillo no.5.....	62
Figura 4.23 Espectro de absorción del azul no.1 (AZ1), amarillo no.5 (AM5) y su mezcla (AZ1AM5).....	63
Figura 4.24 Espectro de absorción del azul no.1 (AZ1), rojo no.2 (RJ2) y su mezcla (AZ1RJ2).....	63
Figura 4.25 Espectro de absorción del amarillo no.5 (AM5), rojo no.2 (RJ2) y su mezcla (AM5RJ2) .....	64
Figura 4.26 Espectro derivado de primer orden de AZ1, AM5 y AZ1AM5.....	64
Figura 4.27 Espectro derivado de primer orden de AZ1, RJ2 y AZ1RJ2.....	65
Figura 4.28 Espectro derivado de primer orden de AM5, RJ2 y AM5RJ2 .....	65
Figura 4.29 Superficie de respuesta de la capacidad de sorción el colorante azul no.1.....	70
Figura 4.30 Superficie de respuesta de la capacidad de sorción el colorante Rojo no.2.....	71
Figura 4.31 Superficie de respuesta de la capacidad de sorción el colorante Amarillo no.5.....	73

Figura 4.32 Capacidad de sorción del colorante Azul no.1 con respecto al pH..	75
Figura 4.34 Modelos cinéticos de PFO, PSO, Elovich y IPD de la sorción del Azul no.1 para pH de 3 (a), 6(b), 9 (c) y 12 (d) con MgAl-CHDL .....	78
Figura 4.35 Capacidad de sorción del colorante Rojo no.2 con respecto al pH .	80
Figura 4.36 Modelos cinéticos de PFO, PSO, Elovich y IPD de la sorción del Rojo no.2 para pH de 3 (a), 6 (b), 9 (c) y 12 (d) con MgAl-HDL.....	82
Figura 4.37 Modelos cinéticos de PFO, PSO, Elovich y IPD de la sorción del Rojo no.2 para pH de 3 (a), 6 (b), 9 (c) y 12 (d) con MgAl-CHDL .....	83
Figura 4.38 Capacidad de sorción del colorante Azul no.1 con respecto al pH..	85
Figura 4.39 Modelos cinéticos de PFO, PSO, Elovich y IPD de la sorción del Amarillo no.5 para pH de 3 (a), 6 (b), 9 (c) y 12 (d) con MgAl-HDL .....	87
Figura 4.40 Modelos cinéticos de PFO, PSO, Elovich y IPD de la sorción del Amarillo no.5 para pH de 3 (a), 6 (b), 9 (c) y 12 (d) con MgAl-CHDL ..	88
Figura 4.41 Modelos de Langmuir y Freundlich aplicados a la sorción del Azul no.1 a 30 y 50 °C .....	92
Figura 4.42 Modelos de Langmuir y Freundlich aplicados a la sorción del Rojo no.2 a 30 y 50 °C .....	92
Figura 4.43 Modelos de Langmuir y Freundlich aplicados a la sorción del Amarillo no.5 a 30 y 50 °C .....	92

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1 Propiedades físicas y químicas del colorante azul no.1 .....	5
Tabla 2.2 Propiedades físicas y químicas del colorante rojo no.2 .....	6
Tabla 2.3 Propiedades físicas y químicas del colorante amarillo no.5 .....	7
Tabla 2.4 Algunos métodos de eliminación de colorantes junto con sus ventajas y desventajas. ....	13
Tabla 2.5 Diferencias entre la fisisorción y la quimisorción .....	16
Tabla 2.6 Ecuaciones de cinética y parámetros .....	18
Tabla 2.7 Aspectos importantes de los modelos de isothermas de Langmuir y Freundlich (Markeb, 2017) .....	19
Tabla 2.8 parámetros de síntesis de diversos HDL .....	27
Tabla 2.9 Trabajos recientes de remoción de colorantes mediante HDL .....	28
Tabla 3.1 Diseño de experimentos para la síntesis de los MgAl-HDL .....	31
Tabla 4.1 Masas y rendimientos de los MgAl-HDL sintetizados .....	38
Tabla 4.2 Pérdida de masa tras la calcinación de los MgAl-HDL .....	39
Tabla 4.3 Parámetros de red de los MgAl-HDL analizados por DRX .....	41
Tabla 4.4 Parámetros de red de los MgAl-HDL+ colorantes analizados por DRX .....	43
Tabla 4.5 Parámetros de red de los MgAl-CHDL+ colorantes analizados por DRX .....	44
Tabla 4.6 Composición química elemental de los MgAl-HDL .....	54
Tabla 4.7 Composición química elemental de los MgAl-HDL y MgAl-CHDL después de la sorción de los colorantes .....	55
Tabla 4.8 Valores experimentales y reportados de $\lambda_{\text{máx}}$ para los colorantes....	60
Tabla 4.9 Valores de las curvas de calibración para la concentración de los colorantes.....	61
Tabla 4.10 Valores de las longitudes de onda de anulación para la medición de la concentración de los colorantes .....	66
Tabla 4.11 Valores de las curvas de calibración para las concentraciones de los colorantes en la mezcla Azul no.1 - Amarillo no.5.....	66

Tabla 4.12 Valores de las curvas de calibración para las concentraciones de los colorantes en la mezcla Azul no.1 - Rojo no.2 .....	67
Tabla 4.13 Valores de las curvas de calibración para las concentraciones de los colorantes en la mezcla Amarillo no.5 - Rojo no.2 .....	67
Tabla 4.14 Resultados de la capacidad de sorción de cada uno de los lotes de MgAl-HDL sintetizados en la remoción de los colorantes .....	68
Tabla 4.15 Resumen Anova del diseño factorial 32 para la sorción del colorante Azul no.1 .....	69
Tabla 4.16 Resumen Anova del diseño factorial 32 para la sorción del colorante Rojo no.2.....	70
Tabla 4.17 Resumen Anova del diseño factorial 32 para la sorción del colorante Amarillo no.5 .....	72
Tabla 4.18 Resultados de las cinéticas de sorción del colorante Azul no.1 con el MgAl-HDL y MgAl-CHDL.....	74
Tabla 4.19 Resumen de los parámetros de los modelos cinéticos de sorción de PFO, PSO, Elovich y IPD para la sorción del colorante Azul no.1 con los materiales MgAl-HDL y MgAl-CHDL.....	76
Tabla 4.20 Resultados de las cinéticas de sorción del colorante Rojo no.2 con el MgAl-HDL y MgAl-CHDL.....	79
Tabla 4.21 Resumen de los parámetros de los modelos cinéticos de sorción de PFO, PSO, Elovich y IPD para la sorción del colorante Rojo no.2 con los materiales MgAl-HDL y MgAl-CHDL.....	81
Tabla 4.22 Resultados de las cinéticas de sorción del colorante Amarillo no.5 con el MgAl-HDL y MgAl-CHDL .....	84
Tabla 4.23 Resumen de los parámetros de los modelos cinéticos de sorción de PFO, PSO, Elovich y IPD para la sorción del colorante Amarillo no.5 con los materiales MgAl-HDL y MgAl-CHDL.....	86
Tabla 4.24 resultados obtenidos de las isotermas de sorción de las soluciones monoccomponentes de los colorantes Azul no.1, Rojo no.2 y Amarillo no.5 con el material MgAl-CHDL.....	89

Tabla 4.25 Resumen de los modelos de isothermas de sorción Langmuir y Freundlich aplicados a los datos experimentales.....	90
Tabla 4.26 Parámetros termodinámicos de adsorción los colorantes Azul no.1, Rojo no.2 y Amarillo no.5 sobre el material MgAl-CHDL.....	91
Tabla 4.27 Comparación de la capacidad de adsorción de diferentes materiales en la remoción de los colorantes.....	93
Tabla 4.28 Resultados de las isothermas de sorción de las soluciones de las mezclas binarias de los colorantes con el material MgAl-CHDL .....	94
Tabla 4.29 Resumen de los modelos de isothermas de sorción Langmuir y Freundlich aplicados a los datos experimentales.....	95

## 1. INTRODUCCIÓN

Hoy en día uno de los mayores problemas a nivel mundial es la contaminación del agua, ya que reduce la disponibilidad de agua dulce o potable. Algunos contaminantes en solución acuosa como los colorantes sintéticos son difíciles de remover o degradar por los procesos de tratamiento convencionales actuales. Estos colorantes son capaces de alterar las propiedades físicas y químicas del suelo, deteriorar los cuerpos de agua, dañan la flora y la fauna en el medio ambiente, así como deteriorar la salud humana.

La adsorción es una tecnología que ha demostrado ser prometedora para la remoción de contaminantes orgánicos en medios acuosos. Esta tecnología resulta sumamente atractiva por su bajo costo, facilidad de implementación, simplicidad, alta eficiencia, siendo el carbono activado el adsorbente mayormente empleado debido a su la gran capacidad de adsorción de materia orgánica. Aunque el uso del carbón activado tiene un elevado costo de manufactura y un alto consumo de energía en su regeneración.

Actualmente existe un gran interés mundial en la búsqueda de materiales adsorbentes que sean eficientes, efectivos y de bajo costo para la remoción de contaminantes como los colorantes sintéticos.

Los Hidróxidos Dobles Laminares recientemente han sido estudiados en la remoción de algunos colorantes presentes en medio acuoso, debido a las propiedades fisicoquímicas que presentan tales como: alta capacidad de intercambio aniónico, buena capacidad de adsorción y bajo costo de síntesis, entre otras cualidades. Sin embargo, no se ha reportado ningún trabajo sobre la capacidad de adsorción de estos materiales con colorantes en mezclas binarias de colorantes. El presente trabajo propone determinar la capacidad de sorción de los hidróxidos dobles laminares MgAl-HDL y su producto de calcinación MgAl-CHDL, para la remoción de

los colorantes Azul no.1, Rojo no.2 y Amarillo no. 5 en soluciones acuosas; individualmente y en mezclas binarias.

## **2. FUNDAMENTOS**

El agua es un recurso renovable finito, es elemental para el desarrollo de todas las formas de vida (Manahan, 2013). En nuestro planeta el agua se distribuye por medio del ciclo hidrológico, el cual es el movimiento del agua desde la atmósfera a la tierra y viceversa; a través de la condensación, precipitación y evaporación (Orozco, Pérez, González, J., & Alfayate, 2003).

El uso eficiente del agua (extracción, conducción, distribución, uso, recolección, tratamiento), es necesario para reducir el impacto negativo de los contaminantes en los ecosistemas, en la salud humana, y para mantener su disponibilidad y posterior reúso. En este enfoque el tratamiento del agua posterior a su uso es fundamental para asegurar la sostenibilidad de este recurso hídrico.

Contaminantes como los colorantes sintéticos disueltos en las aguas residuales, representan un serio problema ya que interfirieren en los procesos de la vida acuática impidiendo el libre paso de la luz y son conocidos sus efectos adversos a la salud humana (Lellis, Fávaro-Polonio, Pamphile, & Polonio, 2019) (Tkaczyk, Mitrowska, & Posyniak, 2020) (Hussain, Khan, Gul, Khan, & Khan, 2020).

### **2.1 Contaminación del agua en México**

En México 12 millones de personas no tienen acceso al agua potable y 80 por ciento de los cuerpos de agua están contaminados con aguas residuales (Denzin, 2018). Se vierten a los cuerpos de agua millones de metros cúbicos de aguas residuales (municipales, industriales y agrícolas) tratadas de forma inadecuada o sin tratamiento alguno, lo cual provoca un severo impacto en los ecosistemas y en la salud humana (Solheim, 2017).

Casos especiales de interés son las industrias industria textil, papel, curtido de pieles, procesamiento de alimentos, plásticos y cosméticos, que son las principales fuentes de contaminantes del agua a nivel mundial, debido al volumen y composición de sus efluentes (Kaykhaii, Sasani, & Marghzari, 2018). El agua residual de estas industrias está altamente contaminada debido a la presencia de colorantes sintéticos, surfactantes, sales inorgánicas y distintos compuestos químicos empleados en los procesos productivos (Buscio, 2014). A lo ya mencionado, se puede deducir que la mayoría de las aguas residuales de estas industrias contienen grandes cantidades de colorantes sintéticos.

## **2.2 Colorantes**

Se les denomina colorantes o tintes a los productos químicos constituidos de compuestos orgánicos ionizantes y aromáticos que tienen afinidad con el sustrato que se aplican. Los colorantes sintéticos se han utilizado cada vez más en las industrias debido a su facilidad de aplicación, a la rentabilidad de síntesis, alta estabilidad a la luz, temperatura, detergentes y ataque microbiano. (Shankar, Ankur, Bhushan, & Mohan, 2018).

En la actualidad se fabrican alrededor 10,000 colorantes químicamente diferentes y la producción mundial de estos se estima en alrededor de 800,000 toneladas por año (Hassaan & Ahmed , 2017).

En particular, los colorantes azoicos son la clase de colorantes más grande, representan aproximadamente el 70% de los colorantes sintéticos producidos a nivel mundial (Mandujano, 2018) (Shakiba, Maryam, Mohammad-Hosseini, Eldon, & Meysam, 2020).

Los colorantes azoicos son compuestos sintéticos, que contienen un grupo “azo” (doble enlace nitrógeno a nitrógeno) como parte fundamental de su estructura molecular, como se muestra en la Figura 2.1. Estos colorantes se utilizan en las industrias textil, farmacéutica, curtido de cuero, alimenticia, cosmética, pintura e

impresión a gran escala, debido a su facilidad de síntesis y estabilidad (Benkhaya, M'rabet, & El-Harfi, 2020).

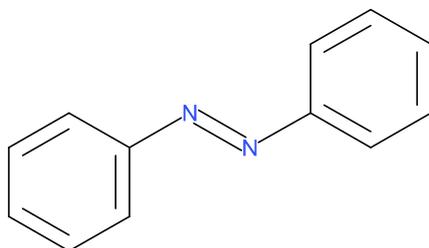


Figura 2.1 Estructura del Azobenceno

### 2.2.1 Colorante Azul no.1

El colorante Azul no.1. se puede encontrar en polvo o en forma de gránulos, presentando una tonalidad azul; este es muy soluble al agua. Su origen es sintético debido a que es extraído del petróleo (principalmente de los hidrocarburos aromáticos), en la Figura 2.2 se muestra una imagen de la estructura química de este colorante.

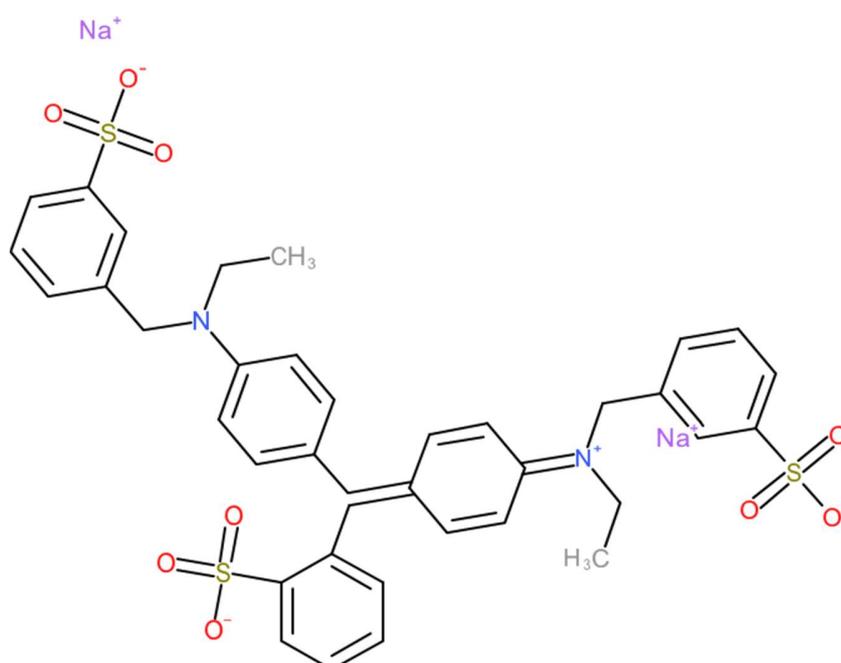


Figura 2.2 Estructura química del colorante Azul no. 1.

Este colorante es principalmente utilizado en productos alimenticios y en productos de higiene personal, como enjuagues bucales, así como en la composición de cosméticos. Algunas propiedades físicas y químicas del colorante azul no. 1 se presentan en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1 Propiedades físicas y químicas del colorante azul no.1

Propiedad	Estimación	Referencia
Longitud de onda de máxima absorbancia $\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	630	(Germán-Heins & Flury, 2000)
Solubilidad	200 g/L @ 2-60°C	
Toxicidad	LD <sub>50</sub> 5000 mg/kg	
Peso molecular (g/mol)	792.85	(Valladares, y otros, 2019)
Longitud molecular aprox. (Å)	10.3 X 10.0 X 12.8	(Auxilio, y otros, 2008)
pKa1	5.8	(Mon, Flury, & Harsh, 2006)
pKa2	6.6	
Fórmula molecular	C <sub>37</sub> H <sub>34</sub> N <sub>2</sub> O <sub>9</sub> S <sub>3</sub> Na <sub>2</sub>	(Chebotareva, Bevziuka, Snigura, & Bazelb, 2017)

### 2.2.2 Colorante Rojo no. 2

El colorante rojo no.2 se obtiene a partir del naftaleno, también conocido como alquitrán blanco. Este colorante es utilizado comúnmente en alimentos, medicamentos e indicador químico entre otros usos. En la Figura 2.3 se muestra una imagen de la estructura química del colorante rojo no.2.

Algunas propiedades físicas y químicas del colorante rojo no. 2 se presentan en la Tabla 2.2.

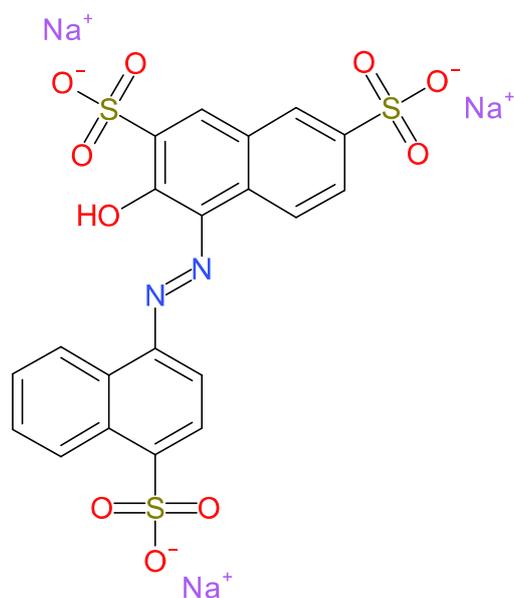


Figura 2.3 Estructura química del colorante Rojo no. 2

Tabla 2.2 Propiedades físicas y químicas del colorante rojo no.2

Propiedad	Estimación	Referencia
Longitud de onda de máxima absorbancia $\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	520	(Abdellaoui, Pavlovic, Bouhent, Benhamouc, & Barriga, 2017)
Solubilidad	50 g/L @ 25°C	
Toxicidad	Si	
Peso molecular (g/mol)	604.47	
Longitud molecular aprox. (Å)	15 X 9	
pKa1	10.36	(Luana, y otros, 2018)
Fórmula molecular	C <sub>20</sub> H <sub>11</sub> N <sub>2</sub> Na <sub>3</sub> O <sub>10</sub> S <sub>3</sub>	(Abdellaoui, Pavlovic, Bouhent, Benhamouc, & Barriga, 2017)

### 2.2.3 Colorante Amarillo no. 5

El colorante amarillo no. 5 o también conocido como Tartracina, tiene una tonalidad que va del amarillo intenso al naranja brillante. Se obtiene del petróleo y pertenece al grupo de colorantes azoicos.

El colorante amarillo no. 5 se emplea principalmente en la industria alimenticia como en: postres, flanes, galletas, cereales, harinas, pan, batidos, gaseosas, refrescos,

bebidas alcohólicas, mostazas, salsas y productos de pescado. En la Figura 2.4 se muestra una imagen de la estructura química del colorante amarillo no.5.

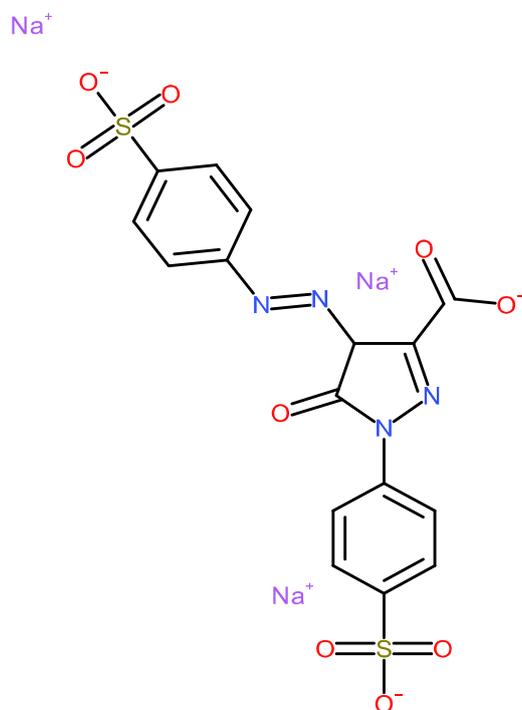


Figura 2.4 Estructura química del colorante amarillo no. 5

Algunas propiedades físicas y químicas del colorante amarillo no. 5 se presentan en la Tabla 2.3.

Tabla 2.3 Propiedades físicas y químicas del colorante amarillo no.5

Propiedad	Estimación	Referencia
Longitud de onda de máxima absorbancia $\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	429	(Gupta, Jain, Nayak, Agarwal, & Shrivastava, 2011)
Solubilidad	Alta	
Toxicidad	Relativamente toxico	
Peso molecular (g/mol)	534.3	(Valladares, y otros, 2019)
Longitud molecular aprox. (Å)	14.2 X 7.65	
pKa1	9.4	(Luana, y otros, 2018)
Fórmula molecular	$C_{16}H_9N_4Na_3O_9S_2$	(Gupta, Jain, Nayak, Agarwal, & Shrivastava, 2011)

### **2.3 Impactos al ambiente y a la salud de la contaminación por colorantes**

Los colorantes sintéticos se encuentran en muchos productos que utilizamos en nuestra vida cotidiana, y sus aplicaciones crecen continuamente en diversas industrias, como: textiles, cuero, cosméticos, papel, pintura y alimentos. Estas industrias descargan al medio ambiente millones de galones de desechos tóxicos y coloridos. Se estima que el 15% del total de colorantes producidos al rededor del mundo son descargados en los cuerpos de aguas (Hussain, Khan, Gul, Khan, & Khan, 2020).

Los colorantes sintéticos son difíciles de degradar por los procesos de tratamiento convencionales actuales. Estos colorantes son capaces de alterar las propiedades físicas y químicas del suelo, deteriorando los cuerpos de agua y dañando la flora y la fauna en el medio ambiente (Shakiba, Maryam, Mohammad-Hosseini, Eldon, & Meysam, 2020).

Se ha observado que la naturaleza tóxica de los colorantes causa la muerte de los microorganismos del suelo que a su vez afectan la productividad agrícola. La presencia de una cantidad muy pequeña de colorantes en agua (<1 ppm) es muy visible afectando estéticamente la apariencia del agua, además de la transparencia y la solubilidad agua-gas (Ishak, y otros, 2020). La reducción de la penetración de la luz a través del agua disminuye la actividad fotosintética, causando deficiencia de oxígeno y desreglamentando los ciclos biológicos de la vida acuática. Muchos colorantes también son altamente tóxicos para el ecosistema, son mutágenos, lo que significa que pueden tener efectos agudos o crónicos en los organismos, según el tiempo de exposición y la concentración del colorante (Hassaan & Ahmed, 2017).

### **2.4 Medición de la concentración de colorantes por medio del método espectrofotométrico**

La espectrofotometría ultravioleta visible (UV-VIS) es una de las metodologías analíticas cuantitativas más utilizada para la determinación de especies químicas a nivel de trazas. Esto se debe a que muchas de estas especies, tanto orgánicas como

inorgánicas, poseen características espectrales de absorción en la región ultravioleta visible del espectro electromagnético.

Se conoce como método espectrofotométrico al estudio de la interacción entre la radiación electromagnética y la materia, como función de la longitud de onda ( $\lambda$ ), se basa en la capacidad de absorber o emitir una radiación electromagnética propia de cada sustancia, y estos métodos se pueden emplear para determinar diferentes variables, siendo la concentración de un analito la variable por determinar más popular (Ortega, 2017).

La absorción de radiación UV-Vis por las moléculas se debe a las transiciones electrónicas de ciertos grupos de átomos que las conforman denominados cromóforos. Los cromóforos son grupos funcionales no saturados, con una gran cantidad de electrones responsables de la absorción de la radiación UV y/o Vis. Esta absorción de energía origina transiciones electrónicas y la formación de los estados excitados. En base al tipo de transiciones electrónicas que ocurran, se pueden clasificar las especies absorbentes (Araujo & Gonzaga, 2017).

### 2.4.1 Técnicas de calibración espectrofotométricas

La ley de Lambert-Beer expresada matemáticamente en la Ecuación 2.1, puede ser utilizada para medir de manera cuantitativa la concentración de un analito en solución.

$$A = \varepsilon(\lambda) \cdot B \cdot C = K \cdot C \quad \text{Ec. 2.1}$$

Donde

A=absorbancia

$\varepsilon(\lambda)$ = Absorción molar (característica propia de la especie química y que bajo ciertas condiciones experimentales permanece constante)

B= Trayecto óptico (por lo general es 1 cm)

C=concentración del analito

K=  $\varepsilon(\lambda) \cdot B$

La Ecuación 2.1 indica que, bajo condiciones experimentales controladas y determinadas por  $K$ , la cual representa la pendiente de la recta, la absorbancia se incrementa de manera proporcional con la concentración. La Figura 2.5 muestra que, si se mide la absorbancia de una serie de patrones del analito sobre un rango de concentraciones adecuado, la altura de cada pico de absorbancia es estrictamente proporcional a la concentración de la especie absorbente.

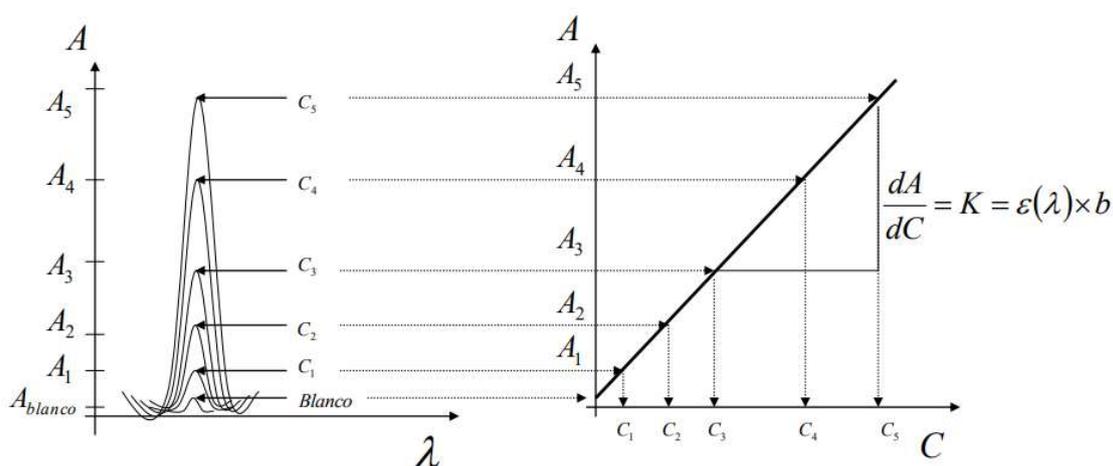


Figura 2.5 Relación lineal de la absorbancia y la concentración del analito en solución (Miller & Miller, 1988)

## 2.4.2 Espectrofotometría derivada UV-Vis

El término espectrofotometría derivada se refiere a una técnica de medida espectral en la que se mide la pendiente del espectro, es decir, la razón entre la variación de la absorbancia con la longitud de onda. Así, la primera derivada del espectro de absorción es el lugar geométrico de la pendiente del espectro en unidades de absorbancia por nanómetro de longitud de onda. La segunda derivada del espectro de absorción es la derivada del espectro derivado, mide la curvatura del espectro y tiene unidades de absorbancia por nm<sup>2</sup> (Torral, Orellana, Saldías, & SotoI, 2009).

Suponiendo que el espectro de absorción de una sustancia en disolución cumple la ley de Lambert-Beer en un determinado intervalo de concentraciones, entonces, la relación entre la señal derivada primera o segunda y la concentración es también

lineal y cumple dicha ley. Así la espectrofotometría derivada puede ser usada para determinaciones cuantitativas. Estas determinaciones se efectúan en mezclas de constituyentes que presentan picos de absorción próximos y generalmente superpuestos que por espectrofotometría simple son difíciles de determinar (Turabik, 2008).

En el análisis cualitativo de mezclas de dos componentes por medio de la espectrofotometría derivada, se utiliza muchas veces el llamado método del punto de anulación (zero-crossing point) en primera y/o segunda derivada, que se basa en que a la longitud de onda de máxima de absorción de un componente el valor de la primera derivada es cero, independientemente de la concentración del compuesto en la solución, y así, en la mezcla la primera derivada a esa longitud de onda depende únicamente de la concentración del segundo componente (Vilca, 2019).

En la Figura 2.6 se muestra el análisis de una mezcla C1 y C2 por el método del punto de anulación o "zero-crossing point". En la sección a) de la figura se representan las longitudes de onda de máxima absorción  $\lambda_1$  y  $\lambda_2$  de los componentes C1 y C2 respectivamente, en las secciones b) se puede observar que  $\lambda_1$  corresponde a la intersección del espectro derivado del componente C1 con la abscisa, es decir  $dA/d\lambda_1 = 0$  (punto de anulación). En la sección c) se indica que cuando  $dA/d\lambda_1 = 0$  la magnitud de la derivada del espectro de la mezcla depende de la concentración del componente C2.

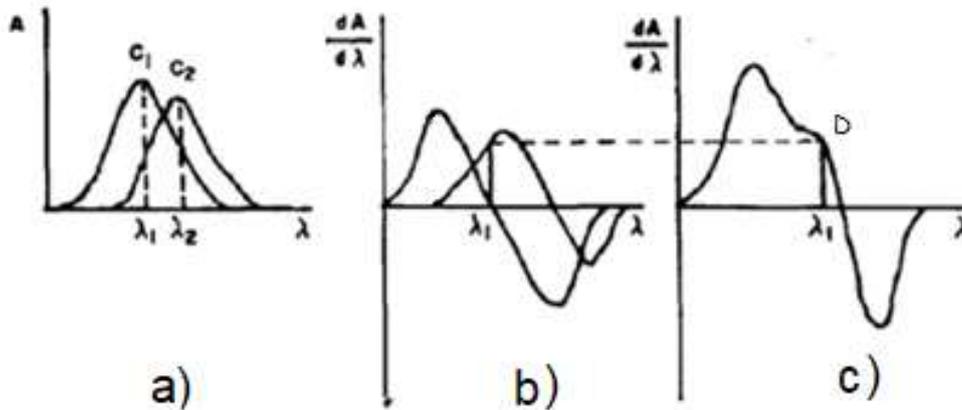


Figura 2.6 a) Espectro de absorción de los compuestos C1 y C2, b) Espectros derivados de los compuestos C1 y C2, c) Espectro derivado de la mezcla C1C2 (Vilca, 2019)

La Figura 2.7 muestra que, si se mide el espectro derivado de una serie de patrones sobre un rango de concentraciones de mezclas adecuado, a la longitud de onda del punto de anulación, la altura de cada banda es proporcional a la concentración de la especie absorbente (Antakli, Nejem, & Katran, 2015).

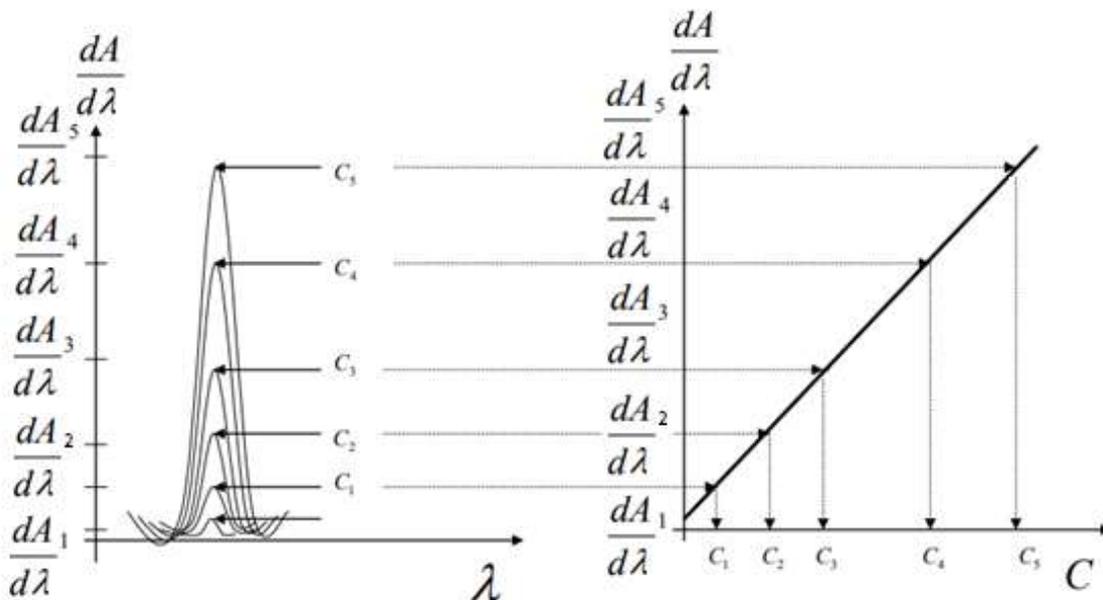


Figura 2.7 Relación lineal de la derivada de la absorbancia y la concentración del analito en solución

## 2.5 Técnicas de remoción de colorantes

Los métodos de tratamiento de efluentes se pueden clasificar en: físicos, químicos y biológicos. Las técnicas convencionales de remoción o degradación de colorantes se tabulan junto con su descripción, ventajas y desventajas en la Tabla 2.4 (Katheresan, Kansedo, & Lau, 2018).

Tabla 2.4 Algunos métodos de eliminación de colorantes junto con sus ventajas y desventajas.

Técnica	Descripción	Ventajas	Desventajas
<b>Métodos biológicos</b>			
Digestión Aerobia-anaerobia	Un lodo preparado rompe las moléculas de colorante complejas.	Capaz de decolorar una gran variedad de tipos de colorantes. Barato. Sin formación de espuma.	Sistema inestable.
Degradación por enzimas	Enzima extraída utilizada para degradar las moléculas del colorante.	Barato. Alta eficiencia. No tóxico. Posee la capacidad de degradar los colorantes.	La producción de enzimas no confiable.
Cultivos fúngicos	El hongo descompone las moléculas de colorante y los consume para autocrecimiento.	Puede eliminar varios tipos de colorante en una vez. Método flexible.	Larga fase de crecimiento. Necesita un área confinada de nitrógeno para crecer. Requiere reactores grandes para completar Eliminación de colorante. Sistema inestable.
Cultivos microbianos como mezclado bacteriano	Bacterias mezcladas con químicos u otras bacterias para eliminar las partículas de colorante.	Lleva un máximo de 30 horas en la decoloración de las aguas residuales del tinte que se considera rápido.	Eficaz para un número limitado de colorantes. Se prefiere la aplicación a gran escala debido al alto costo.
<b>Métodos químicos</b>			
Proceso de oxidación avanzada.	Proceso de oxidación múltiple realizado simultáneamente para eliminar las partículas de colorante.	Puede eliminar materiales tóxicos. Puede eliminar el colorante en condiciones inusuales. Buen método de eliminación de colorante.	Alto costo. No es flexible. Producción de subproductos indeseables. Alta dependencia del pH.
Destrucción electroquímica	Electrocoagulación o ánodos no solubles. Se utilizan para descomponer moléculas de colorantes.	Los productos químicos no se consumen y no se acumulan lodos. Util para de colorantes solubles e insolubles	Producción adicional de materiales peligrosos. Alto costo de la electricidad. Eliminación de colorante menos efectiva en comparación con otros métodos debido a altos caudales.

Técnica	Descripción	Ventajas	Desventajas
Reacción de Fenton	Mezcla de catalizador y peróxido de hidrógeno para eliminar las partículas de colorante de las aguas residuales.	Método de eliminación de tinte bastante adecuado para colorantes solubles e insolubles. Elimina todas las toxinas en el agua. Adecuado para tintes. Aguas residuales con contenido sólido	No se pueden eliminar los colorantes dispersos y de tina. Alta generación de fangos de hierro. Largo tiempo de reacción. Funciona solo en pH bajo.
Ozonización	El ozono producido a partir del oxígeno se utiliza para eliminar las partículas de colorante. Puede ser utilizado en su estado gaseoso. No aumenta el volumen de aguas residuales.	Método eficaz de eliminación de tinte. Sin generación de lodos. Reacción rápida.	Alto costo. Produce subproductos tóxicos. Método inestable.
Irradiación ultravioleta	El uso de la luz UV para descomponer las partículas de colorante en las aguas residuales.	Disminuye los malos olores. No hay producción de lodos.	Alto costo. Tiempos de tratamiento limitados. Químico peligroso requerido.
Métodos fisicoquímicos			
Adsorción	Adsorbentes fabricados con materiales de alta capacidad de adsorción para adsorber moléculas de colorante.	Excelente método de eliminación para una amplia variedad de tintes. Adsorbente regenerable.	Los adsorbentes pueden ser costosos
Coagulación y floculación	Los agentes inductores de la coagulación / floculación se agregan a las aguas residuales del colorante donde las partículas agrupan. Luego se pueden eliminar los grumos mediante filtración.	Barato. Método robusto. Adecuado solo para efluentes de colorantes dispersos.	Generación de enormes cantidades de lodos concentrados. No es adecuado para efluentes de colorantes ácidos, azoicos, básicos y reactivos. A veces expansiva debido al requerimiento de químicos especiales. Sistema dependiente del pH.
Filtración de membrana	El agua residual del colorante se pasa a través de una membrana que separa las partículas del tinte del agua limpia.	Eficaz para la recuperación y reutilización del agua. Inversión inicial costosa. Fácil ensuciamiento de la membrana.	Produce lodos concentrados. No es adecuado para la eliminación de colorante.
Nano filtración y ultrafiltración.	El agua residual del tinte se pasa a través de una membrana delgada que separa las partículas del tinte del agua limpia.	Puede eliminar cualquier tipo de colorante.	Alto costo. Alto consumo energético. Poros de membrana constantemente obstruidos por las moléculas de colorante. Requiere alta presión.

De las técnicas mostradas en la Tabla 2.4, cabe destacar que la adsorción es una de las mejores alternativas para la remisión de compuestos orgánicos en el agua, justo por su alta eficiencia y su habilidad para separar completamente un rango amplio de compuestos químicos (García P. M., 2018) (Hussain, Khan, Gul, Khan, & Khan, 2020) (Wang & Guoa, 2020).

## 2.6 Sorción

La sorción es un proceso en el que los productos químicos (adsorbatos) se transfieren de una fase fluida (por ejemplo, agua y aire) a una fase sólida (adsorbente). En la absorción, las moléculas de la sustancia química penetran y se asocian dentro de la matriz de la fase sólida, mientras que, en la adsorción, las moléculas se confinan en la interfaz entre las fases líquida y sólida. El término sorción se usa ampliamente, porque a menudo se desconoce si la absorción o adsorción es el proceso que se lleva a cabo, y también porque la absorción y la adsorción pueden ocurrir simultáneamente (Endo & Koelmans, 2016). A lo largo del presente trabajo no se enfatizará en la diferencia entre los términos de absorción y adsorción por lo cual se empleará el de sorción. En la Figura 2.8 se muestra una representación del proceso de sorción.

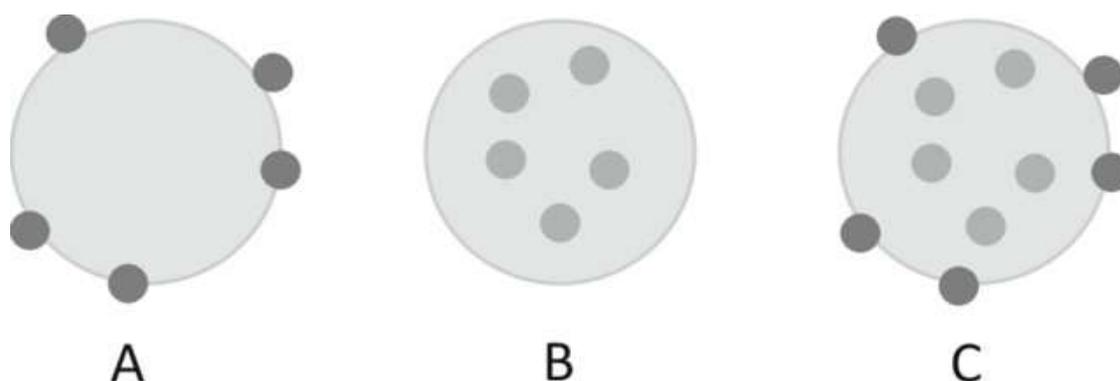


Figura 2.8 Esquema que ilustra el proceso de sorción a) adsorción, b) absorción, c) sorción (Rist & Hartmann, 2017).

## 2.6.1 Tipos de sorción

La sorción se establece debido a las fuerzas de atracción entre las moléculas de fluido y la superficie sólida. Si las fuerzas son de tipo Van Der Waals, conlleva una fisisorción sobre la superficie del adsorbente, resultado de interacciones intermoleculares débiles entre el sólido y el fluido (Sims, Harmer, & Quinton, 2019). La quimisorción ocurre cuando se forman enlaces químicos entre las moléculas de fluido y la superficie adsorbente. Normalmente, la quimisorción provoca la sorción de una monocapa de adsorbato sobre la superficie adsorbente (Worch, 2012). Las diferencias entre fisisorción y quimisorción se enlistan en la Tabla 2.5 (Králik, 2014).

Tabla 2.5 Diferencias entre la fisisorción y la quimisorción

Propiedad	Fisisorción	Quimisorción
Tipo de fuerzas de atracción	Van der Waals	Similar a los enlaces químicos
Calor de adsorción	Muy bajo, 10-40 kJ/mol	Alto, 20-400 kJ/mol
Cambios químicos en el adsorbente	Ninguno	Formación de un compuesto superficial
Reversibilidad	Completa, por ejemplo, la desorción en el adsorbente ocurre cuando se reduce la actividad del adsorbato en el fluido que rodea su superficie	El proceso es irreversible, los compuestos desorbidos son diferentes al adsorbato original
Energía de activación	Muy baja (Cercano a cero)	Alta, similar a la de una reacción química
Efecto de la temperatura	Negativo	A ciertas temperaturas es positiva, llamada también adsorción activada
Especificidad de las interacciones Adsorbente-adsorbato	Muy baja	Alta
Formación de multicapas	Si, En gases la adsorción usualmente va acompañada por licuefacción en micro y meso poros	No

## 2.6.2 Cinética de sorción

La cinética de sorción constituye la descripción fenomenológica del sistema, está definida como la velocidad de sorción de una molécula o especie química, esta proporciona información tanto del aspecto energético de la reacción, como de la composición del estado de transición, por lo que tiene la misma forma que cualquier cinética de reacción como se muestra en la ecuación 2.2 (Ortega, 2017).



Donde:

K = Es la constante de velocidad

A = El adsorbente

B = El adsorbato:

AB = Representan al complejo adsorbente-adsorbato.

La determinación de la cinética de sorción es importante para conocer cómo varía la concentración del adsorbato en función del tiempo (para una proporción dada entre la cantidad adsorbato y el adsorbente), también permite conocer el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio, el cual está en función de las características del adsorbente y del adsorbato, de la temperatura y del pH de la disolución (Rojas, 2015).

## 2.6.3 Modelos cinéticos de sorción

Los modelos cinéticos de sorción son esenciales para determinar la dinámica del proceso de sorción, existen gran variedad de modelos, sin embargo, entre los más utilizados para describir procesos de sorción en fase líquida se encuentran: los modelos de pseudo primer orden (PFO), pseudo segundo orden (PSO), Elovich y difusión intraarticular (IPD). Mediante el ajuste estadístico de los datos experimentales con los modelos cinéticos se selecciona el más adecuado, tomando en cuenta el coeficiente de correlación arrojado del ajuste, considerando el valor de

$R^2$  más cercano a 1, lo cual indica el mejor ajuste (Arroyo Ramirez & Ruiz Rivera, 2018). En la Tabla 2.6 se describen las ecuaciones de los modelos cinéticos más empleados en el proceso de sorción de contaminantes (Tejada, Montiel, & Acevedo, 2016).

Tabla 2.6 Ecuaciones de cinética y parámetros

Modelo	Ecuación	Parámetros
Pseudo primer orden	$\frac{dq_t}{dt} = k_{ad}(q_e - q_t)$	t: Tiempo de contacto (min.) $q_e$ : Cantidades adsorbidas en el equilibrio (mg/g). $q_t$ : Cantidades adsorbidas en cualquier instante de tiempo t (mg/g). $k_{ad}$ : Constante de adsorción del modelo ( $\text{min}^{-1}$ ).
Pseudo segundo orden	$q_t = \frac{t}{\frac{1}{k_2 * q_e^2} + \frac{1}{q_e}}$	$k_2$ : Constante cinética de pseudo segundo orden ( $\text{g}/\text{mmol} * \text{min}$ ). $h = k_2 * q_e^2$ : Velocidad inicial de adsorción ( $\text{mmol}/\text{g} * \text{min}$ ).
Elovich	$q_t = \frac{1}{b} \ln(t) + \frac{1}{b} \ln(ab)$	a: Velocidad inicial de adsorción. b: Relación entre la superficie cubierta y la energía de activación por quimisorción.
Difusión intraparticular	$q_t = k_{IPD} t^{\frac{1}{2}}$	$k_{IPD}$ : Coeficiente de difusión intraparticular.

## 2.7 Isotermas de sorción

Las isotermas de adsorción describen el rendimiento en el equilibrio de los adsorbentes cuando la temperatura es constante. Estas dependen de las especies sorbidas (adsorbato), el tipo de material adsorbente y varias propiedades físicas de la solución como son; el pH, la fuerza iónica y la temperatura (Yan, Fan, Wang, & Shen, 2017) (Yan et al., 2017). Las isotermas de sorción se establecen cuando se produce un contacto entre el adsorbato y el adsorbente durante un tiempo suficiente, en el que la concentración de la interfase debe estar en equilibrio dinámico con la concentración de adsorbato existente en la solución. Las isotermas de adsorción se utilizan generalmente para diseñar el proceso de adsorción industrial, así como para la caracterización de los sólidos porosos (Al-Ghouti & Da'ana, 2020).

### 2.7.1 Modelos de isotermas de sorción

Los modelos de isotermas de adsorción, teniendo en cuenta tanto los datos de equilibrio como las propiedades de adsorción, describen los mecanismos de interacción del adsorbato y los materiales adsorbentes. Los modelos de isotermas de adsorción más reportados en la literatura son el modelo de Langmuir y el modelo de Freundlich, debido a su capacidad de representar una amplia diversidad de sistemas de adsorción (García S. P., 2018). En la Tabla 2.7 se presentan aspectos importantes de los modelos de isotermas de Langmuir y Freundlich.

Tabla 2.7 Aspectos importantes de los modelos de isotermas de Langmuir y Freundlich (Markeb, 2017)

Modelo	Ecuación	Descripción
Langmuir	$q_e = \frac{q_m k_L C_e}{1 + k_L C_e}$ <p>Donde:  <math>q_e</math> = Capacidad de sorción en el equilibrio (mg/g)  <math>C_e</math> = Concentración al equilibrio (mg/L)  <math>k_L</math> = Coeficiente de sorción (L/mg)</p>	Este modelo representa la sorción en una capa de moléculas de adsorbato en la superficie homogénea del adsorbente, considera que la energía de sorción de cada molécula es la misma. La adsorción se produce solamente en determinados lugares y no hay una interacción entre las moléculas retenidas
Freundlich	$q_e = k_F C_e^{1/n}$ <p>Donde:  <math>q_e</math> = Capacidad de sorción en el equilibrio (mg/g)  <math>k_F</math> = Constante de equilibrio  <math>C_e</math> = Concentración al equilibrio (mg/L)  <math>n</math> = Constante de adsorción</p>	En esta isoterma no hay un recubrimiento límite, se supone adsorción en multicapa, considera una superficie heterogénea en la que hay diversidad de sitios activos donde ocurre el proceso de adsorción

### 2.7.1 Estudios termodinámicos de sorción

Los parámetros termodinámicos de adsorción de las soluciones proporcionan una gran cantidad de información sobre el tipo y mecanismo del proceso de adsorción y pueden ser calculados como explica a continuación (Sahmoune, 2018).

La relación entre la libre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ), la entalpía ( $\Delta H^\circ$ ) y la entropía ( $\Delta S^\circ$ ) se calcula de acuerdo a las ecuaciones 2.3, 2.4 y 2.5.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln(k) \quad \text{Ec. 2.3}$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad \text{Ec. 2.4}$$

$$\ln(k) = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad \text{Ec. 2.5}$$

En donde:

k= Constante de distribución

T= Temperatura absoluta en Kelvin

R=Constante de los gases ideales ( $8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )

Un valor de energía libre de Gibbs negativo indica la viabilidad y la naturaleza espontánea del proceso de adsorción. Los valores de ( $\Delta H^\circ$ ) y ( $\Delta S^\circ$ ) son determinados por la pendiente y la ordenada al origen de la regresión lineal de ajuste de los datos experimentales ( $\ln k$ ) versus ( $1/T$ ) de la ecuación 2.5.

Un valor positivo del cambio de entalpía ( $\Delta H^\circ$ ) indica que el proceso de adsorción es endotérmico, mientras que un valor positivo del cambio de entropía ( $\Delta S^\circ$ ) refleja un incremento de la aleatoriedad en el interfaz sólido/solución.

La constante de equilibrio de adsorción de Langmuir ( $k_L$ ) puede ser usada en lugar de la constante de distribución (Ec. 2.3 y 2.4) para estimar los parámetros termodinámicos de adsorción.

## 2.8 Hidróxidos dobles laminares

Los hidróxidos dobles laminares (HDL) o también conocidos materiales tipo hidrotalcita (HT), son arcillas aniónicas que se encuentran en la naturaleza pero que también es posible sintetizarlas de una manera económica y sencilla (García M. R., 2018) (Modrogan, y otros, 2020).

### 2.8.1 Estructura y propiedades

La estructura de los hidróxidos dobles laminares es similar a la brucita  $Mg(OH)_2$ , en la cual el catión magnesio se encuentra coordinado octaédricamente a seis grupos hidroxilo (Figura 2.9a). Estos octaedros al compartir sus orillas forman láminas bidimensionales como se muestra en la Figura 2.9b.

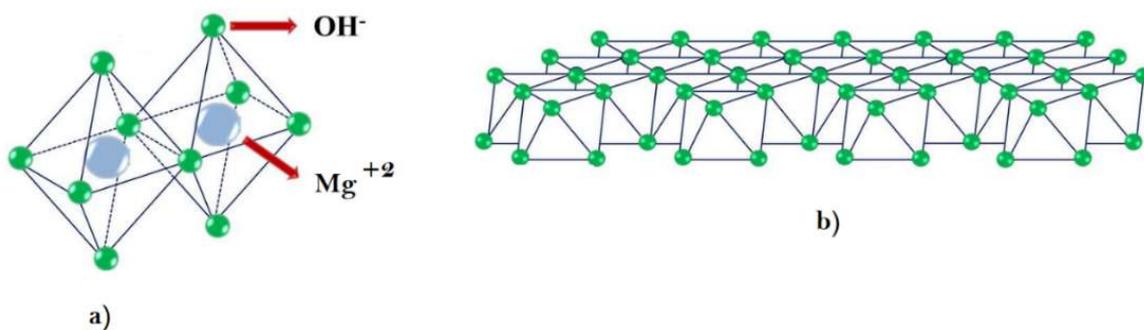


Figura 2.9 Estructura de la brucita. a) estructura simple, b) estructura en arreglo laminar (Figueredo, Alvarenga, Lopes, & Eulálio, 2015).

Cuando algunos cationes  $Mg^{2+}$  en la estructura de la brucita se reemplazan por un ion metálico trivalente  $M^{III}$  como por ejemplo el  $Al^{3+}$ , se forma un el arreglo laminar que adquiere una carga residual positiva, para compensar esta carga se requiere de la adición de un anión, el cual reside en la zona interlaminar junto con moléculas de agua como se muestra en la Figura 2.10 (Figueredo, Alvarenga, Lopes, & Eulálio, 2015).

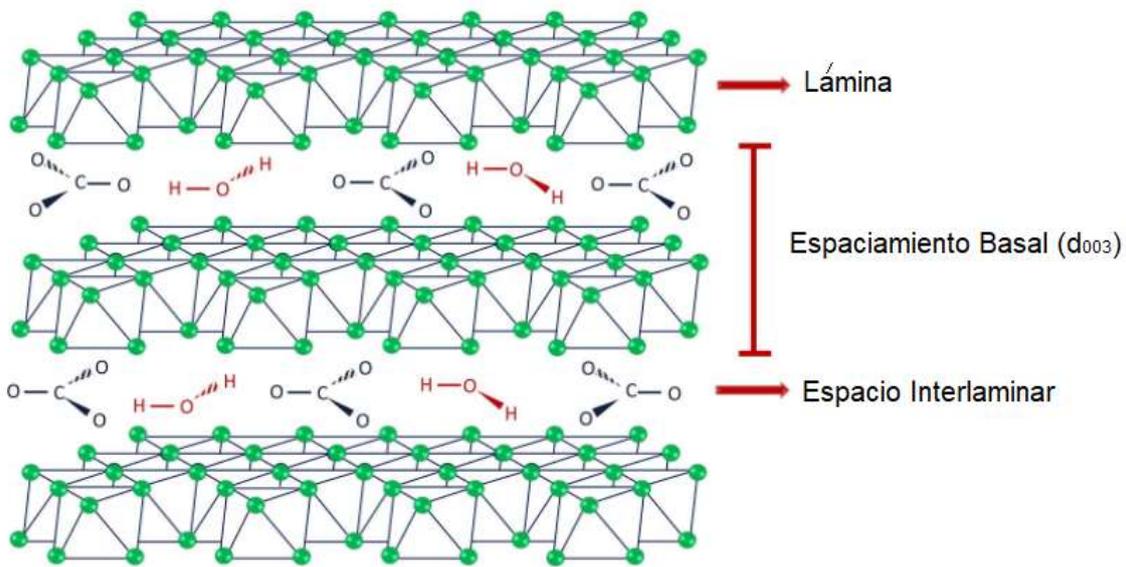


Figura 2.10 Estructura laminar de un HDL

La fórmula estequiométrica general de los HDL es  $[M_{1-x}^{II}M_x^{III}(OH)_2]A_{x/z}^{z-} \cdot mH_2O$ , donde  $M^{II}$  y  $M^{III}$  representan los iones divalentes y trivalentes metálicos respectivamente,  $A^{z-}$  es el anión intermolecular, por último parámetro el  $x$  expresa la relación molar del metal trivalente en la estructura y determina la carga electrostática de las láminas, también influye en la dimensión del espacio interlamilar y en la capacidad de intercambio iónico,  $x$  se expresa de la siguiente forma  $M^{III}/(M^{II} + M^{III})$  (Martínez & Carbajal, 2012).

Una de las principales características que presentan los HDL, es su gran capacidad de “funcionalización” ya que (García M. R., 2018):

- Una amplia gama de iones metálicos, ya sean divalentes  $M^{II}$  como:  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ , entre otros o trivalente  $M^{III}$  ( $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ , etc.) se pueden organizar en las capas.
- Diferentes aniones intermoleculares se pueden acoplar a la estructura (desde aniones inorgánicos simples como cloruro, nitrato o carbonato hasta grandes

aniones orgánicos y biológicos como surfactantes, fármacos e incluso biomoléculas) debido a la capacidad de estos sólidos para expandir la distancia entre capas.

- Debido a que dichos aniones se encuentran unidos electrostáticamente a las láminas hidroxiladas, resultan ser fácilmente intercambiables por otros aniones presentes en solución.
- Es posible también formar el HDL mediante un proceso conocido como “reconstrucción” o “efecto memoria”, a partir de los respectivos óxidos metálicos, es decir, cuando un HDL es calcinado a temperaturas de entre 500-800 °C y posteriormente es rehidratado en presencia de aniones en solución acuosa.
- Alta área superficial específica (100-300 m<sup>2</sup>/g).

### **2.8.2 Síntesis de los HDL**

Los hidróxidos dobles laminares, son sintetizados por diversas técnicas como son: coprecipitación (precipitación a pH constante y a pH variable), reacciones de deposición / precipitación, síntesis hidrotérmica, intercambio aniónico, reconstrucción estructural, métodos electroquímicos, o reacciones de hidrólisis (Ocaña, 2015).

### **2.8.3 Método de coprecipitación**

El método de coprecipitación es el método más utilizado y simple para la síntesis de los HDL, consiste en la mezcla de soluciones que contienen a los cationes M<sup>II</sup> y M<sup>III</sup> y una solución del anión que se desea ubicar en la zona interlaminares del HDL. Como regla general sólo se pueden ocupar cationes metálicos M<sup>II</sup> y M<sup>III</sup> que tengan un radio iónico no demasiado diferentes al de Mg<sup>+2</sup> en el arreglo octaédrico con los iones de hidroxilo de los HDL. Si los cationes son demasiado pequeños, como Be<sup>+2</sup>, o demasiado grandes, como Cd<sup>+2</sup>, dan lugar a otros tipos de compuestos diferentes a

los HDL. El rango de composición de los catones  $M^{II}$  y  $M^{III}$  más confiable corresponde aproximadamente a  $0.2 > x < 0.4$  (Mishra, Dasha, & Pandeya, 2018).

El control del pH en este método es fundamental ya que, evita la coprecipitación de otras fases como impurezas de hidróxidos puros de cada uno de los metales presentes. El pH de la mezcla de reacción se ajusta a un valor constante por medio de la velocidad de adición de las soluciones a la mezcla. En general un rango de pH de 8-11 puede ser usado para sintetizar la mayoría de los HDL (Ferrer, 2016).

Después de la coprecipitación, a menudo se realiza un proceso de tratamiento térmico o maduración con el fin de aumentar los rendimientos de la reacción y / o la cristalinidad de materiales amorfos o mal cristalizados. El tratamiento térmico para mejorar la cristalinidad se puede clasificar de acuerdo con la temperatura empleada. Un proceso de maduración convencional consiste en calentar un reactor que contiene una suspensión acuosa del producto del HDL a una temperatura entre 273-373 K durante unas horas o varios días. El segundo método consiste en el tratamiento hidrotérmico, el cual reside en calentar la muestra a temperaturas mayores a 373 K en una cápsula de oro o plata o en autoclave de acero inoxidable a alta presión que oscila entre 10 y 150 MPa (Bukhtiyarova, 2018).

Comúnmente se pueden utilizar dos formas de coprecipitación: coprecipitación a baja sobresaturación y coprecipitación a alta sobresaturación.

### **2.8.3.1 Coprecipitación a baja sobresaturación**

En general, la coprecipitación a baja sobresaturación se realiza mediante la adición lenta de soluciones mixtas de sales metálicas divalentes y trivalentes en la proporción elegida en un reactor que contiene una solución acuosa del anión interlaminar deseado. Una segunda solución de un álcali se añade al reactor simultáneamente a una velocidad tal que mantiene el pH a un valor seleccionado que conduce a la coprecipitación de las dos sales metálicas (Alexandrica , Silion , Hritcu , & Popa , 2015).

El anión que se va a introducir debe tener una alta afinidad por las capas de HDL y estar presente en exceso, de lo contrario el contranión de las sales metálicas puede ser incorporado por reacciones de la competencia. Por lo tanto, las sales de nitratos y cloruros se utilizan comúnmente debido a la baja selectividad de los HDL hacia estos aniones. Además, los HDL tienen una alta afinidad por los aniones de carbonato y, por lo tanto, a menos que este sea el anión objetivo, las reacciones generalmente se llevan a cabo bajo atmósfera de nitrógeno con el fin de evitar absorción de dióxido de carbono atmosférico que generaría iones de carbonato in situ (Evans & Slade2, 2005).

Una ventaja de este método es que en muchos casos permite un control cuidadoso de la densidad de carga (relación  $M^{II}/M^{III}$ ) de las capas de hidróxido del HDL debido al control preciso del pH de la solución. La segunda ventaja es que las condiciones de baja sobresaturación suelen dar lugar a precipitados con mayor cristalinidad que los obtenidos en condiciones de alta sobresaturación, ya que en el primer caso la tasa de crecimiento de cristales es mayor que la tasa de nucleación (Evans & Slade2, 2005).

### **2.8.3.2 Coprecipitación a alta sobresaturación**

Este método requiere la adición de una solución de sal mixta  $M^{II}/M^{III}$  a una solución alcalina que contenga el anión interlaminar. Las síntesis en condiciones de alta supersaturación generalmente dan lugar a materiales menos cristalinos, debido al alto número de núcleos de cristalización. Debido a que este método conduce a un cambio continuo en el pH de la solución, se contribuye a la formación de las impurezas  $M(OH)_2$  y/o  $M(OH)_3$ , y por lo tanto un producto HDL con una relación  $M^{II}/M^{III}$  no deseada a menudo es formada (Evans & Slade2, 2005).

### 2.8.3.3 Influencia de los parámetros de síntesis en la formación de HDL

A. Seron y F. Delorme en el 2008 investigaron la síntesis de materiales MgAl-HDL con pH variable, observaron que la ausencia de iones  $Mg^{+2}$  y  $Al^{+3}$  en la solución de reacción sólo en pH 10. Durante la reacción, en primer lugar, los iones  $Al^{+3}$  desaparecen en la solución, lo que significa que el catión trivalente probablemente forma hidróxido. La concentración de  $Mg^{+2}$  comienza a disminuir inmediatamente después de la desaparición de todos los iones de aluminio de la solución. Este resultado muestra una precipitación secuencial de dos iones (Seron & Delorme, 2008). Por lo anterior se puede concluir que el pH de síntesis tiene un efecto crucial en la formación de la fase HDL pura.

Para la precipitación completa del hidróxido doble laminar se debe utilizar una base lo suficientemente fuerte. Por lo general, se utiliza una mezcla de dos bases (NaOH y  $Na_2CO_3$ ) para obtener iones carbonatos intercalados en la región interlaminar (Corma, Fornés, & Rey, 2004). De acuerdo con la fórmula general de los HDL  $[M_{1-x}^{II}M_x^{III}(OH)_2]CO_{3x/2}^{2-} \cdot mH_2O$ , la proporción de iones  $CO_3^{2-}$  debe ser igual a 0.5. Sin embargo, no hay ningún estudio sobre la influencia de las concentraciones de soluciones básicas en la formación de HDL en la literatura, aunque (Hernández, Lauwaert, Voort, & Verberckmoes, 2017) sugieren que las concentraciones de elegidas sean de  $CO_3^{2-}/Al^{+3} = 2$  y  $OH^- = 1.6$  M, para tener un exceso de iones de carbonato y de iones de hidroxilo para proporcionar la precipitación completa de iones metálicos para formar el HDL.

El efecto de la temperatura y el tiempo de maduración de los cristales de MgAl-HDL posterior a la coprecipitación fueron evaluados por (Zhao, Liang, Li, & Duan, 2004), en el cual se concluye que el aumento de la temperatura del envejecimiento promueve la formación de HDL con mayor cristalinidad y cristales más grandes, mientras que el tiempo de envejecimiento tiene un efecto positivo sobre la cristalinidad hasta cierto punto. Sin embargo, es difícil determinar qué temperatura se debe aplicar para diferentes aplicaciones de los HDL.

En la Tabla 2.8 se presenta un resumen de los parámetros de síntesis de diversos HDL.

Tabla 2.8 parámetros de síntesis de diversos HDL.

Parámetro	Referencia			
	(Intasa-Ard, Bureekaew, & Ogawa, 2019)	(García M. R., 2018)	(Bharali & Deka, 2017)	(Nimibofa & Seimokumo, 2015)
$[M^{II}+M^{III}]$ (M)	$[Mg^{2+}+Al^{3+}]=1$	$[Mg^{2+}+Al^{3+}]=0.7$	$[Mg^{2+}+Al^{3+}]=2.0$	$[Mg^{2+}+Al^{3+}]=0.4$
$M^{III}/(M^{II}+M^{III})$	0.245	0.245	0.232	0.250
$M^{II}/M^{III}$	3	3	3	3
Ion interlaminar	$CO_3^{2-}$	$CO_3^{2-}$	$CO_3^{2-}$	$CO_3^{2-}$
pH	10	$10\pm 0.2$	$9.5\pm 0.1$	10
[Base] (M)	$[CO_3^{2-}/Al^{3+}]=2.0$ $[OH^-]=6.4$	$[CO_3^{2-}/Al^{3+}]=0.5$ $[OH^-]=1.75$	$[CO_3^{2-}/Al^{3+}]=1.0$ $[OH^-]=1.25$	$[CO_3^{2-}/Al^{3+}]=1.0$ $[OH^-]=1.25$
Temp. Reacción (°C)	25	Ambiente	Ambiente	Ambiente
Temp. Maduración (°C)	25	Ambiente	65	60
Tiempo de maduración (h)	24	18	18	18
HDL obtenido/ 100 mL (g)	10.0	5.09	7.6	No proporcionado

Como se puede observar en la Tabla 2.8, diferentes parámetros deben tenerse en cuenta para la síntesis de los hidróxidos dobles laminares como; el pH, la concentración de las soluciones básicas y el tiempo y temperatura de maduración.

#### 2.8.4 Aplicaciones

Debido a la estructura y propiedades presentes en los HDL, estos han sido aprovechados para una infinidad de aplicaciones, tales como: catálisis (Prasad, y otros, 2019), biomedicina (Mishra, Dash, & Pandey, 2018), almacenamiento de fármacos - agentes de entrega (Bi, Zhang, & Dou, 2014) y aplicaciones ambientales como en adsorción (Zhang, Ai, & Lu, 2020).

Se considera que los HDL son el material perfecto para la adsorción ya que tiene una gran área específica por unidad de masa, alta porosidad, entre otras, es decir, satisface todas las propiedades necesarias para la adsorción (Zhang, Ai, & Lu, 2020).

Actualmente, se utiliza la adsorción para eliminar los colorantes de las aguas residuales. Aunque el carbón activado comercial es el adsorbente preferido para la eliminación de colorantes, su alto costo restringe su uso generalizado (Corda & Kini, 2018). Los HDL presentan capacidad de adsorción para los colorantes, que se incorporan mediante el intercambio iónico, los procesos de reconstrucción y la adsorción. En la Tabla 2.9 se muestran algunos trabajos de investigación de remoción de colorantes utilizando como adsorbentes a los HDLs.

Tabla 2.9 Trabajos recientes de remoción de colorantes mediante HDL

Iones metálicos	M <sup>II</sup> /M <sup>III</sup>	Anión Interlaminar	Colorante	Capacidad de sorción (mg/g)	Referencia
Mg-Al	3	CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>	Rojo Congo	42.57	(Van, y otros, 2021)
Mg-Al	3	CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>	Azul brillante reactivo	247.00	(Gidado & Akanyeti, 2020)
Zn-Al	2	Cl <sup>-</sup>	Tartrazina	282.48	(Ouassif, y otros, 2019)
Zn-Al	3	Cl <sup>-</sup>	Verde Acido 1	485.40	(Elkhatabi, Lakraimi, Berraho, Legrou, & Hammal, 2018)
Ni-Al	3	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Amarillo directo Verde de malaquita	82.70 76.33	(Rahayu & Tarmizi, 2018)
Zn-Al	2	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Índigo Carmín	80.40	(Costa & Gomes, 2018)

### 3. METODOLOGÍA

En la Figura 3.1 se muestra un diagrama esquemático del método que se utilizó para realizar este proyecto.

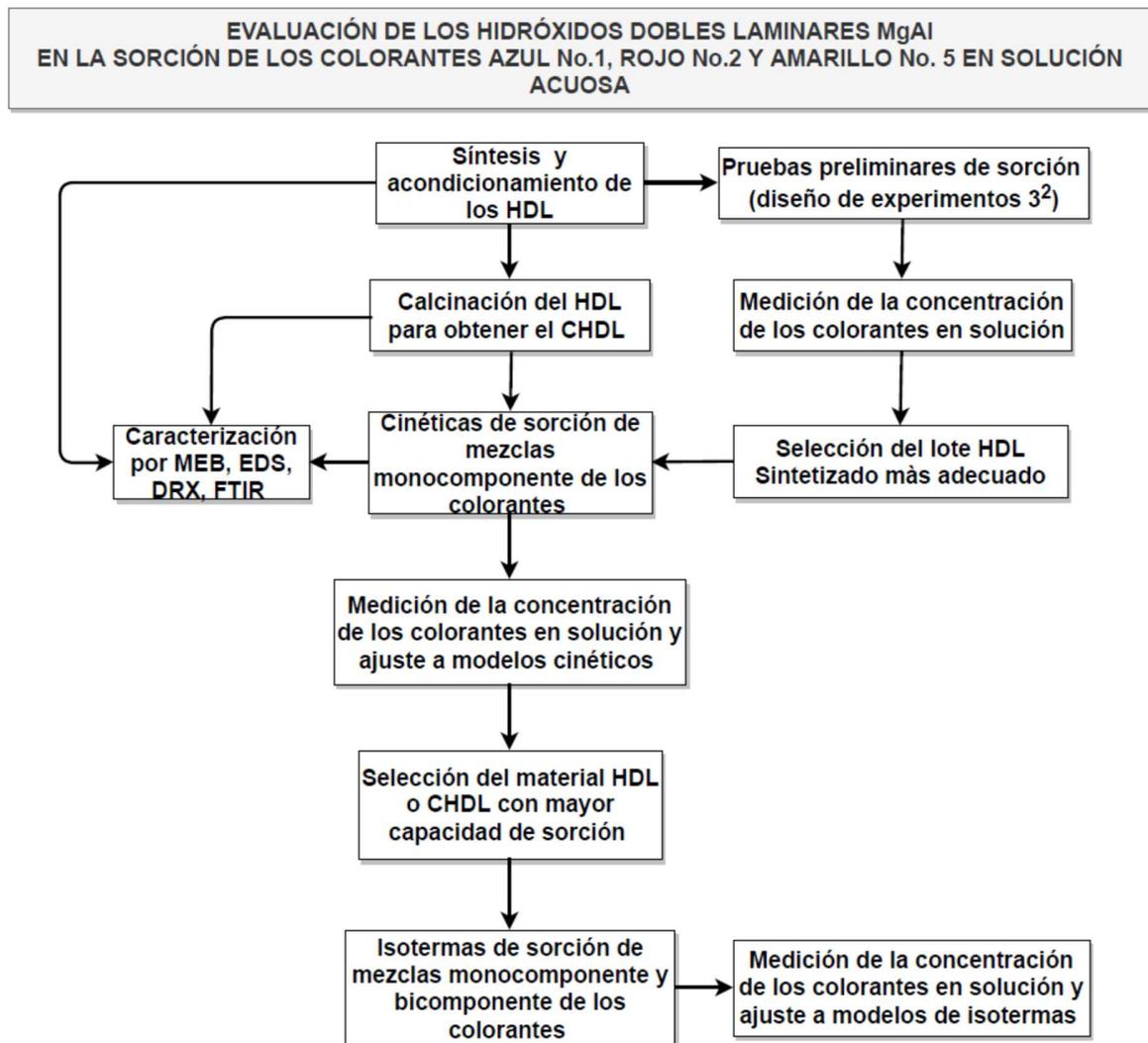


Figura 3.1 Diagrama esquemático del bosquejo del método

### **3.1 Síntesis de los hidróxidos dobles laminares HDL**

En este trabajo la síntesis de los lotes de MgAl-HDL se realizaron por el método de coprecipitación a baja sobresaturación a pH constante.

#### **3.1.1 Síntesis y acondicionamiento de los hidróxidos dobles laminares MgAl-HDL**

Para la síntesis de los MgAl-HDL las soluciones utilizadas fueron las siguientes:

- 100 mL de una solución  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  0.525 M y  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  0.175 M
- 100 mL de NaOH 1.6 M
- 100 mL  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  0.35 M

Se calentaron 300 mL de agua desionizada en un vaso de precipitados a una temperatura de 30°C, el agua se mantuvo en agitación constante (300 rpm) para asegurar una mezcla homogénea.

Se gotearon al mismo tiempo las tres soluciones, manteniendo la temperatura a 30 °C, manteniendo el pH en un rango de  $10 \pm 0.2$ . El pH se controló ajustando la velocidad con que se adicionaron las soluciones. En la figura 3.2 se presenta una imagen del arreglo del sistema de reacción para la síntesis de los lotes de MgAl-HDL.

Después de la adición completa de las soluciones, que duró alrededor de 2 horas, la suspensión formada se mantuvo en agitación constante (300 rpm) para su maduración. Esta operación se repitió para obtener 9 lotes, variando la temperaturas y tiempos de maduración: 30, 50, 70 °C y 12, 18 24 horas respectivamente, lo anterior con la finalidad de establecer las condiciones óptimas de maduración mediante un diseño de experimentos  $3^2$ .



Figura 3.2 Sistema de reacción para la síntesis de los lotes de MgAl-HDL

En la Tabla 3.1 se presenta el diseño de experimentos  $3^2$  propuesto para llevar a cabo la optimización del tiempo y temperatura de maduración en la síntesis de los lotes de MgAl-HDL.

Tabla 3.1 Diseño de experimentos para la síntesis de los MgAl-HDL

		Tiempo de maduración (h)		
		12	18	24
Temperatura de maduración (°C)	30	MgAl-HDL 30/12	MgAl-HDL 30/18	MgAl-HDL 30/24
	50	MgAl-HDL 50/12	MgAl-HDL 50/18	MgAl-HDL 50/24
	70	MgAl-HDL 70/12	MgAl-HDL 70/18	MgAl-HDL 70/24

Una vez transcurrido el tiempo de maduración, el producto obtenido se separó del licor madre empleando una bomba de vacío y se lavó con agua desionizada hasta que el agua de lavado tuvo un pH neutro.

Para finalizar, se secaron los MgAl-HDL en una estufa a una temperatura de 70°C por 24 horas, se trituro y tamizó el material obtenido. El tamaño de partícula seleccionado es el que se obtuvo entre las mallas 25-50 (tamaño de partícula entre 300-710 µm).

### **3.2 Calcinación de los hidróxidos dobles laminares**

Una parte del material sintetizado se calcinó a 500 °C durante 4 horas, para obtener el MgAl-HDLC, HDLC hace referencia al hidróxido doble laminares calcinado.

### **3.3 Caracterización de los hidróxidos dobles laminares**

#### **3.3.1 Difracción de rayos X (DRX)**

Con la finalidad de conocer las propiedades cristalográficas del material adsorbente, se realizaron análisis por la técnica de difracción de rayos X (DRX). Los datos se obtuvieron en un difractómetro Panalytical, usando una fuente de cobre Cu con una longitud de onda  $K\alpha=1.5406\text{Å}$ , con una velocidad de barrido de 2 °/ min, un tamaño de paso de 0,0001° entre 5-70 °2θ. Se compararon patrones de difracción obtenidos con las tarjetas JCPDS 22-700 y 45-0946 de los MgAl-HDL y MgAl-HDLC respectivamente.

Los parámetros de la red *a* y *c* se calcularon a partir de las posiciones de los planos de reflexión de  $d_{003}$ ;  $d_{006}$ ;  $d_{009}$  y  $d_{110}$ , en conjunto con las Ecuaciones 3.1, 3.2 y 3.3 (Herald, Nugrahaningtyas, & Heriyanto, 2017).

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad \text{Ec. 3.1}$$

$$a = 2d_{110} \quad \text{Ec. 3.2}$$

$$c = d_{003} + 2d_{006} + 3d_{009} \quad \text{Ec. 3.3}$$

Siendo:

$d_{hkl}$ : Distancia interplanar (Å)

$n$ : Orden de difracción

$\lambda$ : Longitud de onda (Å)

$\theta$ : Angulo de incidencia (grados)

$a$ : Distancia entre cationes (Å)

$c$ : Distancia entre capas (Å)

### **3.3.2 Morfología por microscopia electrónica de barrido (MEB)**

Para estudiar la morfología de los materiales sintetizados, se hizo uso de un equipo DENTON VACUUM DESK V y la cámara del microscopio electrónico de barrido marca JEOL JSM-639OLV Scanning Electron Microscope con alta resolución al alto vacío, para la obtención de micrografías.

### **3.3.3 Análisis elemental puntual (EDS)**

El análisis cualitativo-semicuantitativo se realizó mediante el sistema de espectrometría de energía dispersiva de rayos X (EDS), el cual está acoplado al equipo MEB.

### **3.3.4 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)**

Para este estudio se trituro en un mortero cada muestra de MgAl-HDL en un mortero hasta obtener un polvo fino, posteriormente se analizaron las muestras con el Espectrofotómetro de infrarrojo por transformada de Fourier, con dispositivo ATR constituido por diamante marca Agilent, modelo Varian 640-IR.

### **3.3.5 Punto de carga cero del material adsorbente**

El punto de carga cero (pHpcc) de un adsorbente, es el valor de pH en el que la superficie de este posee una carga neta neutra, es decir, tiene la misma concentración de sitios positivos y negativos.

Para la determinación del pHpcc de las muestras de MgAl-HDL, y MgAl-HDLC se preparó una solución inicial de NaCl 0.1M, y se fraccionó en alícuotas de 50 mL, de manera independiente cada alícuota se ajustó a un valor de pH de 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8,9, 10, 11, hasta 12 con ayuda de una solución de HCl 0.1M o una de NaOH 0.1M según correspondió. Posteriormente se pusieron en contacto en tubos de vidrio debidamente etiquetados, 25 mL de cada una solución con 50 mg de cada de material adsorbente y se dejaron en agitación a 200 rpm a temperatura constante de 30°C por 48 horas. Pasado ese tiempo se midió el pH de cada una de las soluciones con un de un potenciómetro marca Orion Star A214 y electrodo Orion 8156BNUWP . Las pruebas se realizaron por duplicado.

Los resultados de los valores del pH final de cada muestra se graficaron contra los pH inicial correspondientes, el valor del pHpcc es el punto donde la curva de pH final en función del pH inicial intercepta la recta diagonal con pendiente de 45°.

### **3.4 Cuantificación de la concentración de los colorantes**

Para la cuantificación de la concentración de los colorantes Azul no.1, Rojo no.2 y Amarillo no.5 en solución acuosa, tanto para soluciones monocomponentes, como para mezclas bicomponentes se empleó un espectrofotómetro GENESYS 10S UV-Vis v4.006.

La cuantificación de la concentración de los colorantes en las soluciones monocomponente, se realizó en el espectrofotómetro UV-VIS midiendo la absorbancia de las soluciones de concentración conocida (0-10 mg/L) a la longitud

de onda de máxima absorción ( $\lambda_{\text{máx}}$ ) de cada colorante y posteriormente se construyó la curva de calibración por colorante.

La cuantificación de las concentraciones de las mezclas multicomponentes se realizó en el espectrofotómetro UV-VIS mediante barridos (350-700 nm) de las soluciones de mezclas bicomponentes de colorantes (0-20 mg/L), posteriormente se construyeron graficas de la pendiente espectral de absorbancia contra la longitud de onda en nm, mediante las cuales se determinó la concentración de las mezclas bicomponentes de colorantes conforme al método desarrollado por (Turabik, 2008).

### **3.5 Estudio de sorción.**

#### **3.5.1 Diseño de experimentos 3<sup>2</sup>**

Se pusieron en contacto 25 mg de cada uno de los 9 lotes de MgAl-HDL sintetizados, con 10 mL de solución de cada colorante con una concentración de 250 mg/L (sin ajuste de pH), las mezclas se mantuvieron en agitación constante a 200 rpm en agitador orbital a 30°C por 24 h. Las pruebas se realizaron por duplicado. A la vez, se someterán al mismo proceso un blanco con las soluciones de colorantes a concentraciones empleadas, pero sin añadir el adsorbente.

Transcurridas las 24 h, se separó el material adsorbente del sobrenadante y se midió la concentración final de las soluciones. Con estos datos se calculó la capacidad de adsorción de cada lote mediante la Ecuación 3.4

$$q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{m} \quad \text{Ec. 3.4}$$

Donde:

$q_e$ : Capacidad de sorción en el equilibrio (mg/g).

V: Volumen de solución tratada con el adsorbente (L).

m: masa del adsorbente (g).

$C_0$ : Concentración inicial (mg/L).

$C_e$ : Concentración al equilibrio (mg/L).

Se evaluaron los resultados de la capacidad de sorción en el equilibrio de cada lote de material adsorbente y los parámetros de síntesis (tiempo y temperatura) mediante la técnica de superficie de respuesta.

### 3.5.2 Cinéticas de sorción

Con la finalidad de determinar la velocidad de sorción de los materiales MgAl-HDL y MgAl-HDLC con cada uno de los colorantes a diferentes valores de pH. Se prepararon soluciones monocomponente y bicomponentes con una concentración de 250 mg/L de cada colorante, a las soluciones se les ajustó el pH a 3, 6, 9 y 12 con soluciones de HCl 0.1M o NaOH 0.1M según correspondió.

Alícuotas de 10 ml de las soluciones de colorante con valor de pH determinado se pusieron en contacto con 25 mg de material adsorbente en recipientes de vidrio debidamente etiquetados y se colocaron en agitación de 200 rpm, a temperatura constante de 30 °C, variando el tiempo de contacto. Transcurrido lo anterior se separó el material adsorbente del sobrenadante, y se determinó la concentración de colorante remanente en cada solución, cada prueba se realizó por duplicado.

Con estos datos se calculó la capacidad de adsorción de cada ensayo mediante la ecuación 3.5. Finalmente, los datos obtenidos se ajustaron a los modelos cinéticos de pseudo primer orden (PFO), pseudo segundo orden (PSO), Elovich y difusión intraparticular (IPD) siguiendo el método propuesto por (Wang & Guoa, 2020).

$$q_t = \frac{V(C_0 - C_f)}{m} \quad \text{Ec. 3.5}$$

Donde:

$q_t$ : Capacidad de sorción (mg/g).

V: Volumen de solución tratada con el adsorbente (L).

m: masa del adsorbente (g).

C<sub>0</sub>: Concentración inicial (mg/L).

C<sub>r</sub>: Concentración final (mg/L).

### **3.5.3 Isothermas de sorción**

Con base en los resultados de las pruebas de cinética de sorción de la sección anterior, se seleccionó el material con mayor capacidad de adsorción de los colorantes, así como el pH óptimo y tiempo de equilibrio.

En contenedores de vidrio se pusieron en contacto 25 mg de material adsorbente y 10 mL de solución de colorantes, se mantuvieron en agitación constante de 200 rpm por un periodo de 2 horas tiempo definido a partir los resultados de la cinética de sorción. Posteriormente se separaron la solución del sobrenadante y se les cuantificó la concentración de colorantes. Se midió el valor de pH antes y después del contacto de la solución con el material adsorbente. Los experimentos se efectuaron por duplicado, estas pruebas se realizaron tanto con sistemas monocomponente, como con sistemas bicomponentes a 30 y 50 °C de temperatura.

Se determinó la capacidad de sorción para cada ensayo mediante la ecuación 3.4. Finalmente, los datos obtenidos se ajustaron a los modelos de isothermas de sorción de Langmuir y Freundlich con el método propuesto por (Hossain, Ngo, & Guo, 2013).

## **4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

### **4.1 Síntesis y obtención de los MgAl-HDL**

#### **4.1.1 Síntesis de los MgAl-HDL**

Uno de los principales objetivos de este trabajo es la síntesis de los hidróxidos dobles laminares por el método de coprecipitación a baja sobresaturación. Para los MgAl-HDL sintetizados, los cationes metálicos son magnesio (Mg<sup>2+</sup>) y aluminio (Al<sup>3+</sup>),

mientras que el anión interlamilar es carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) y la relación molar de los cationes metálicos ( $\text{Al}^{3+}/\text{Mg}^{2+}$ ) es de 3, para obtener un hidróxido doble laminar con la fórmula molecular  $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}]\text{CO}_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (603.79 g/mol).

Se sintetizaron 9 lotes de MgAl-HDL manteniendo constante las relaciones estequiométricas de los reactivos de reacción, se variaron los tiempos y temperaturas de maduración conforme el diseño de experimentos propuesto (Tabla 3.1). En la Tabla 4.1 se presenta un resumen de las cantidades de producto seco obtenido en cada lote, así como el rendimiento obtenido, los lotes se identificaron con la clave MgAl-HDL temperatura/tiempo (p. ej. MgAl-HDL 30/12) , donde temperatura y tiempo son los parámetros que se variaron en la etapa de maduración del material.

Tabla 4.1 Masas y rendimientos de los MgAl-HDL sintetizados

Lote	Masa seca obtenida (g)	Cantidad teórica esperada (g)	Rendimiento de la reacción
MgAl-HDL 30/12	5.2350	5.2831	99.08%
MgAl-HDL 30/18	5.2665	5.2831	99.98%
MgAl-HDL 30/24	5.3814	5.2831	101.86%
MgAl-HDL 50/12	5.3550	5.2831	101.36%
MgAl-HDL 50/18	5.3500	5.2831	100.31%
MgAl-HDL 50/24	5.2931	5.2831	100.18%
MgAl-HDL 70/12	5.2660	5.2831	96.67%
MgAl-HDL 70/18	5.2850	5.2831	100.03%
MgAl-HDL 70/24	5.3300	5.2831	100.88%
Desviación estándar relativa	0.9229%		1.5050%

En la Tabla 4.1 se puede observar que los rendimientos obtenidos en las síntesis de los 9 lotes de MgAl-HDL, son muy cercanos al 100%, para los valores donde el rendimiento supera el 100% esto se puede atribuir principalmente a que material pudo haber adsorbido agua durante el proceso de pesaje (García M. R., 2018).

### 4.1.2 Calcinación de los MgAl-HDL

Como se mencionó anteriormente, se ha reportado que al calcinar a los MgAl-HDL se modifica su estructura y esto puede incrementar su capacidad de adsorción, con el fin de comprobarlo se calcinó aproximadamente la mitad de la cantidad en masa de cada uno de los lotes de MgAl-HDL presentados en la Tabla 4.1 para realizar la experimentación correspondiente.

En la Tabla 4.2 se presenta una comparación de las masas antes y después de la calcinación, así como el porcentaje de pérdida de masa de cada uno de los lotes. La pérdida de masa fue calculada mediante la ecuación 4.1.

$$\% \text{ de pérdida de masa} = \frac{\text{masa HDL inicial} - \text{masa de HDL final}}{\text{masa HDL inicial}} * (100) \quad \text{Ec. 4.1}$$

Tabla 4.2 Pérdida de masa tras la calcinación de los MgAl-HDL

Lote	Masa inicial (g)	Masa final (g)	% de pérdida de masa
MgAl-HDL 30/12	2.5954	1.4794	42.9992
MgAl-HDL 30/18	2.874	1.5915	44.6242
MgAl-HDL 30/24	2.7896	1.6015	42.5903
MgAl-HDL 50/12	3.0441	1.7003	44.1444
MgAl-HDL 50/18	2.9536	1.5891	46.1979
MgAl-HDL 50/24	2.6398	1.5165	42.5525
MgAl-HDL 70/12	3.0430	1.7308	43.1219
MgAl-HDL 70/18	3.1645	1.8199	42.4901
MgAl-HDL 70/24	3.0864	1.7852	42.1591

Los resultados obtenidos del % de pérdida de masa que se muestran en la Tabla 4.2 de la calcinación de los MgAl-HDL, se ajustan a lo reportado para este tipo de material evaluado por (García M. R., 2018), (Magri, Duarte, Perotti, & Constantino, 2019) y (Edañol, Poblador, Talusan, & Payawan, 2020), estos autores reportan valores de % de pérdida de masa que varía del 42 al 45%.

## 4.2 Caracterización

En este apartado se presentan los resultados de la caracterización de los materiales adsorbentes MgAl-HDL y MgAl-CHDL por las técnicas de DRX, FTIR, EDS y MEB, así mismo muestras de estos materiales después de las pruebas preliminares y cinética de sorción se caracterizaron por las mismas técnicas, con la finalidad de comparar y comprender de mejor forma la influencia que tiene la sorción de los colorantes Azul no.1, rojo no.2 y Amarillo no.5 en las características de los materiales adsorbentes. Los resultados de las pruebas preliminares y cinética de sorción se presentan en las secciones 4.4.1 y 4.4.2 respectivamente.

### 4.2.1 Difracción de rayos X (DRX)

La Figura 4.1 presenta los patrones de difracción de los materiales obtenidos con los diferentes tratamientos en la maduración de los cristales identificados como: MgAl-HDL 30/18, MgAl-HDL 50/18, MgAl-HDL 70/18, MgAl-HDL 30/12 y MgAl-HDL 70/24. Las muestras analizadas, presentaron las reflexiones características para los materiales tipo MgAl-HDL (JCPDS 22-700) (Aguilar, y otros, 2013) (Bester, Focke, & Labuschagné, 2019) (Arias, 2016), las cuales fueron: picos agudos y simétricos en los planos de reflexión en  $2\theta \sim 11^\circ$  (003);  $23^\circ$  (006);  $34^\circ$  (009) que indican la existencia de una estructura cristalina laminar de simetría romboédrica ( $3R$ )<sup>9</sup>, picos asimétricos y anchos en  $2\theta \sim 40^\circ$  (015);  $46^\circ$  (018) característicos de los materiales tipo HDL y los planos  $60^\circ$  (110);  $62^\circ$  (113), se encuentran bien definidos, lo que revela una buena dispersión de los iones metálicos dentro de las láminas de los MgAl-HDL.

Todos los planos de reflexión son relativamente nítidos, no se observa la presencia de otras fases adicionales, lo que indica una alta cristalinidad y que la preparación de los lotes de los MgAl-HDL fue exitosa.

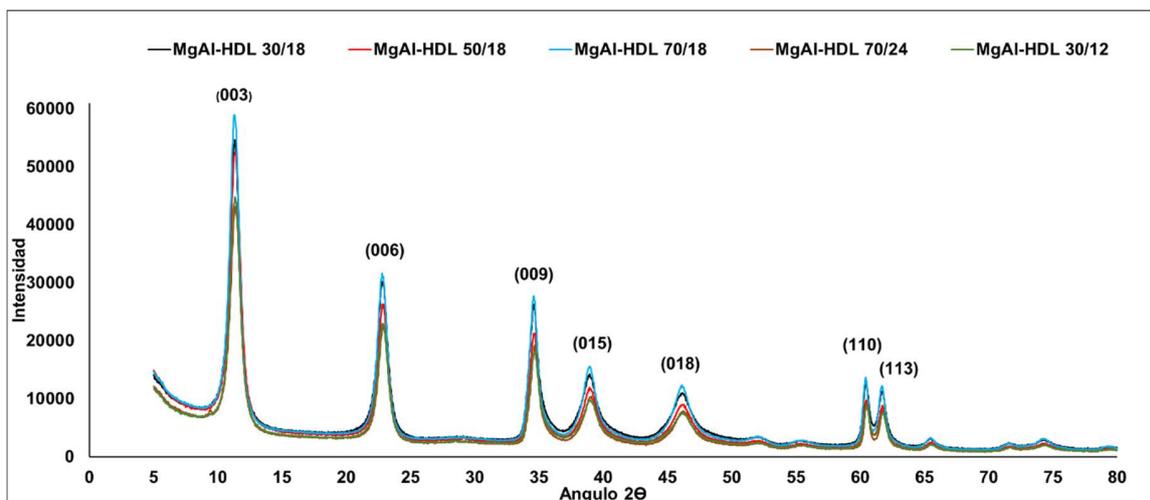


Figura 4.1 Patrones de difracción de rayos X de los lotes MgAl-HDL 30/18, MgAl-HDL 50/18, MgAl-HDL 70/18, HDL 30/12 y MgAl-HDL 70/24

Se determinaron los parámetros de red  $a$  y  $c$  de la celda unitaria de los MgAl-HDL muestreados. Los resultados se presentan en la Tabla 4.3.

Tabla 4.3 Parámetros de red de los MgAl-HDL analizados por DRX

Lote	$d_{003}$	$d_{006}$	$d_{009}$	$d_{110}$	$a$ (Å)	$c$ (Å)
MgAl-HDL 30/18	7.810	3.897	2.589	1.529	3.059	23.370
MgAl-HDL 50/18	7.792	3.884	2.585	1.528	3.057	23.315
MgAl-HDL 70/18	7.847	3.897	2.591	1.530	3.060	23.412
MgAl-HDL 30/12	7.774	3.884	2.585	1.5230	3.059	23.297
MgAl-HDL 70/24	7.774	3.879	2.585	1.529	3.058	23.288
MgAl-HDL (JCPDS 22-700)	7.690	3.880	2.580	1.530	3.054-3.070	22.81-23.23

Los resultados obtenidos para los parámetros de red mostrados en la Tabla 4.3 corresponden a los reportados en la tarjeta JCPDS 22-700, para el HDL sintético. Todas los MgAl-HDL analizados por DRX presentan el mismo comportamiento de los parámetros de red  $a$  y  $c$  sin importar las condiciones de cristalización.

Cuando una parte del material MgAl-HDL sintetizado se calcinó a 500 °C durante 4 horas, la estructura en capas del hidróxido doble laminar desapareció, lo que se puede constatar en el patrón de DRX para el MgAl-CHDL (Figura 4.2), el cual mostró que la estructura estratificada de hidrotalcita colapsó, observándose una fase amorfa de óxidos mixtos de MgO atribuido a los picos en  $2\theta \sim 43^\circ$  y  $63^\circ$  (Código de referencia

ICDD: 01-075 1525) y óxido de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) marcado con un asterisco (Tao, y otros, 2010).

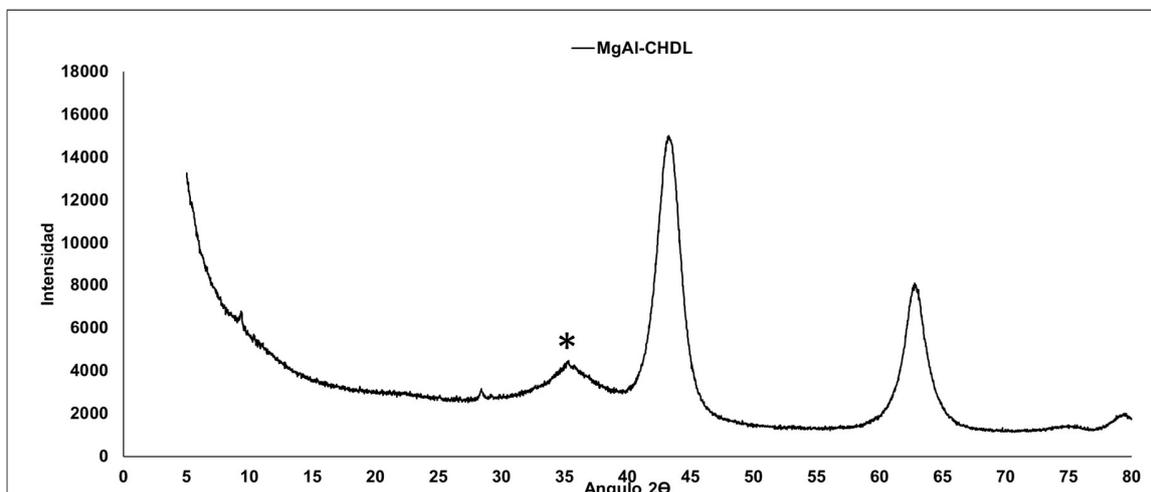


Figura 4.2 Patrón DRX del MgAl-CHDL

Al colocar el material MgAl-HDL 30/12 en soluciones monocomponente de los colorantes Azul no.1, Rojo no.2 y Amarillo no.5, se observó la sorción de estos. Los parámetros de celda de MgAl-HDL 30/12 con colorante sorbido, fueron calculados sobre la base de los patrones de DRX que se presentan en la Figura 4.3. La Tabla 4.4 muestra que, en comparación con el MgAl-HDL 30/12 antes y después de la sorción de los colorantes, no hay ningún cambio significativo en el espacio entre capas después de la sorción.

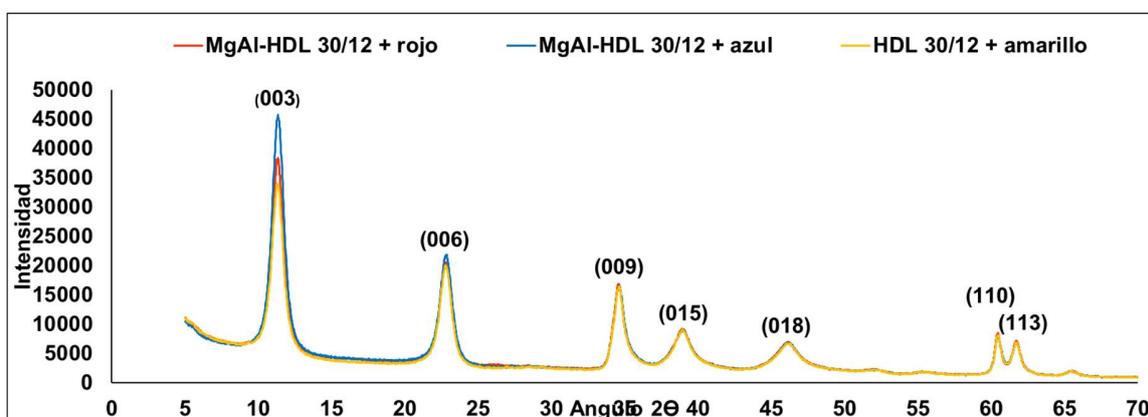


Figura 4.3 Patrón DRX de los MgAl-HDL + colorante

Tabla 4.4 Parámetros de red de los MgAl-HDL+ colorantes analizados por DRX

Lote	d <sub>003</sub>	d <sub>006</sub>	d <sub>009</sub>	d <sub>110</sub>	a (Å)	c (Å)
MgAl-HDL 30/12 + Azul	7.810	3.888	2.588	1.528	3.056	23.352
MgAl-HDL 30/12 + Amarillo	7.828	3.901	2.588	1.530	3.060	23.397
MgAl-HDL 30/12 + Rojo	7.810	3.905	2.592	1.530	3.060	23.399
MgAl-HDL (JCPDS 22-700)	7.690	3.880	2.580	1.530	3.054-3.070	22.81-23.23

Al colocar el MgAl-CHDL en soluciones de colorantes se observó la sorción de estos y se reformó la estructura en capas del MgAl-CHDL (efecto memoria). Los patrones de DRX del MgAl-CHDL después de la sorción de los colorantes de la Figura 4.4 presentan líneas nítidas, lo que indica que el MgAl-CHDL se reconstruyó según un proceso de intercambio aniónico (Abdellaoui, Pavlovic, Bouhent, Benhamouc, & Barriga, 2017).

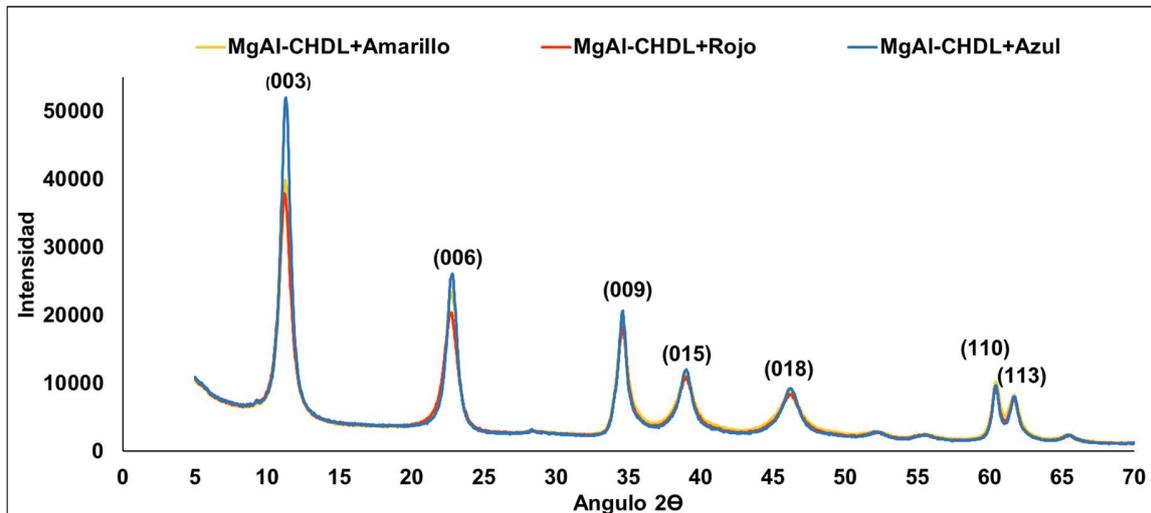


Figura 4.4 Patrón DRX del MgAl-CHDL + colorantes

La Tabla 4.5 presenta los parámetros de red *a* y *c* del MgAl-CHDL después de la sorción de los colorantes, estos se calcularon a partir de las posiciones de los planos de reflexión de *d*<sub>003</sub>; *d*<sub>006</sub>; *d*<sub>009</sub> y *d*<sub>110</sub> de los patrones de DRX que se presentan en la Figura 4.4.

Tabla 4.5 Parámetros de red de los MgAl-CHDL+ colorantes analizados por DRX

Lote	d <sub>003</sub>	d <sub>006</sub>	d <sub>009</sub>	d <sub>110</sub>	a (Å)	c (Å)
MgAl-CHDL + Azul	7.828	3.897	2.588	1.530	3.060	23.388
MgAl-CHDL + Amarillo	7.846	3.892	2.586	1.530	3.060	23.392
MgAl-CHDL + Rojo	7.883	3.901	2.590	1.530	3.061	23.458
MgAl-HDL (JCPDS 22-700)	7.690	3.880	2.580	1.530	3.054-3.070	22.81-23.23

En la comparación de los parámetros de red del MgAl-HDL (JCPDS 22-700) y el los MgAl-CHDL después de la adsorción de los colorantes no hay ningún cambio significativo en el espacio entre capas, lo cual pone en evidencia que la incorporación de los colorantes Azul no.1, Rojo no.2 y Amarillo no.5 en la estructura de los MgAl-CHDL se da de manera que se conserva el sistema cristalino propio de los MgAl-HDL.

#### 4.2.2 Caracterización por FTIR

En la Figura 4.5 se muestran los espectros FTIR de las muestras de los 9 lotes de Hidróxido doble laminar sintetizados.

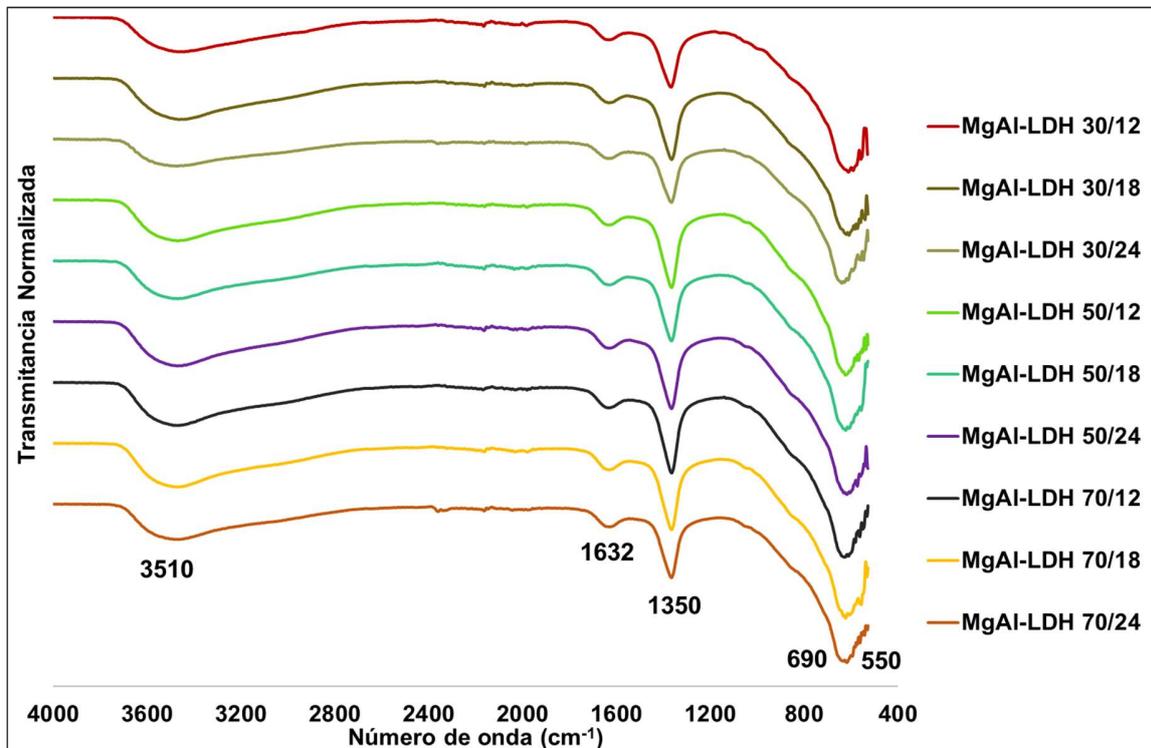


Figura 4.5 Espectros de absorción infrarrojo (FT-IR) de los MgAl-HDL sintetizados

En la Figura 4.5, la banda que se encuentra en la región entre  $3700\text{-}3000\text{cm}^{-1}$  y centrada aprox. en  $3510\text{ cm}^{-1}$  es asignada a las vibraciones de tensión (stretching) característica de los grupos -OH de la estructura del MgAl-HDL que interactúan por enlaces puente hidrógeno con las moléculas de agua que ocupan el espacio interlaminar (Figueredo, Alvarenga, Lopes, & Eulálio, 2015) (Mendoza, 2017). Se observa una banda de baja intensidad en  $1632\text{ cm}^{-1}$  la cual se atribuye a la vibración de flexión (Torsión o twisting fuera del plano) de puentes de hidrógeno entre las moléculas de agua en la zona interlaminar y los aniones carbonato (Jobbágy, 2003).

Las bandas intensas asociadas a la presencia del ion carbonato se encuentra alrededor de los  $1350\text{ cm}^{-1}$  y  $690\text{ cm}^{-1}$ , las cuales son características de las vibraciones de estiramiento simétrico (modos vibracionales  $\nu_3$ ) asociados con los aniones carbonato de capa interlaminar (Arenas, 2018) (Iqbal & Fedel, 2019). Por último, la banda en  $550\text{ cm}^{-1}$  corresponde a los enlaces metal-oxígeno-metal característica de los enlaces que forman los octaedros de las láminas tipo brucita (Nimibofa & Seimokumo, 2015).

Las nueve muestras evaluadas de los lotes de MgAl-HDL sintetizados presentan las bandas características de los grupos funcionales en la estructura reportados para este tipo de materiales.

Los resultados obtenidos de los espectros FTIR para las muestras calcinadas de los 9 lotes de Hidróxido doble laminar sintetizados se muestran en la Figura 4.6.

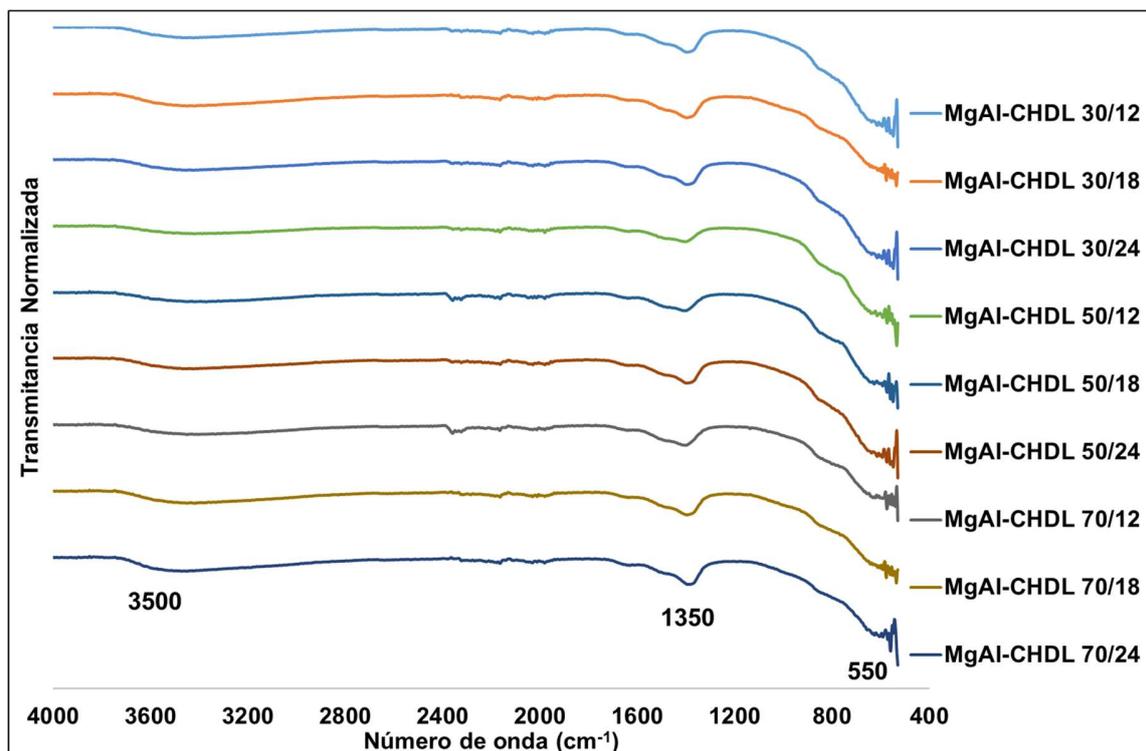


Figura 4.6 Espectros de absorción infrarrojo (FTIR) de los MgAl-CHDL

A partir de la comparación resultados de las Figuras 4.5 y 4.6, se puede observar que para el material calcinado las bandas de absorción del agua entre capas y grupos hidroxilo ( $3510\text{ cm}^{-1}$  y  $1632\text{ cm}^{-1}$  respectivamente) disminuyeron de intensidad en todas las muestras, lo que indica que la calcinación de las muestras de MgAl-HDL dio como resultado la eliminación de agua y la deshidroxilación. Además, la banda de absorción del ion carbonato ( $1350\text{ cm}^{-1}$ ) también disminuyó mediante la descarboxilación del ion carbonato.

Cabe señalar que los resultados de FTIR todavía mostraron una banda de absorción muy tenue alrededor de los  $3500\text{ cm}^{-1}$  y  $1350\text{ cm}^{-1}$  atribuido a los grupos hidroxilo y carbonatos en los MgAl-CHDL. Por último, la banda en  $550\text{ cm}^{-1}$  corresponde a los enlaces metal-oxígeno-metal se notan más intensas que en los materiales sin calcinar.

Al colocar tanto el material MgAl-HDL, como el MgAl-CHDL en soluciones monocomponente de los colorantes Azul no.1, Rojo no.2 y Amarillo no.5, se observó la sorción del estos. El sólido obtenido después de los experimentos de sorción se analizó mediante espectroscopía FTIR.

Las Figuras 4.7 y 4.8 muestran los espectros de absorción FTIR de los productos de sorción del colorante Rojo no.2 con los materiales MgAl-HDL y MgAl-CHDL respectivamente, junto con el espectro de absorción del color Rojo no.2.

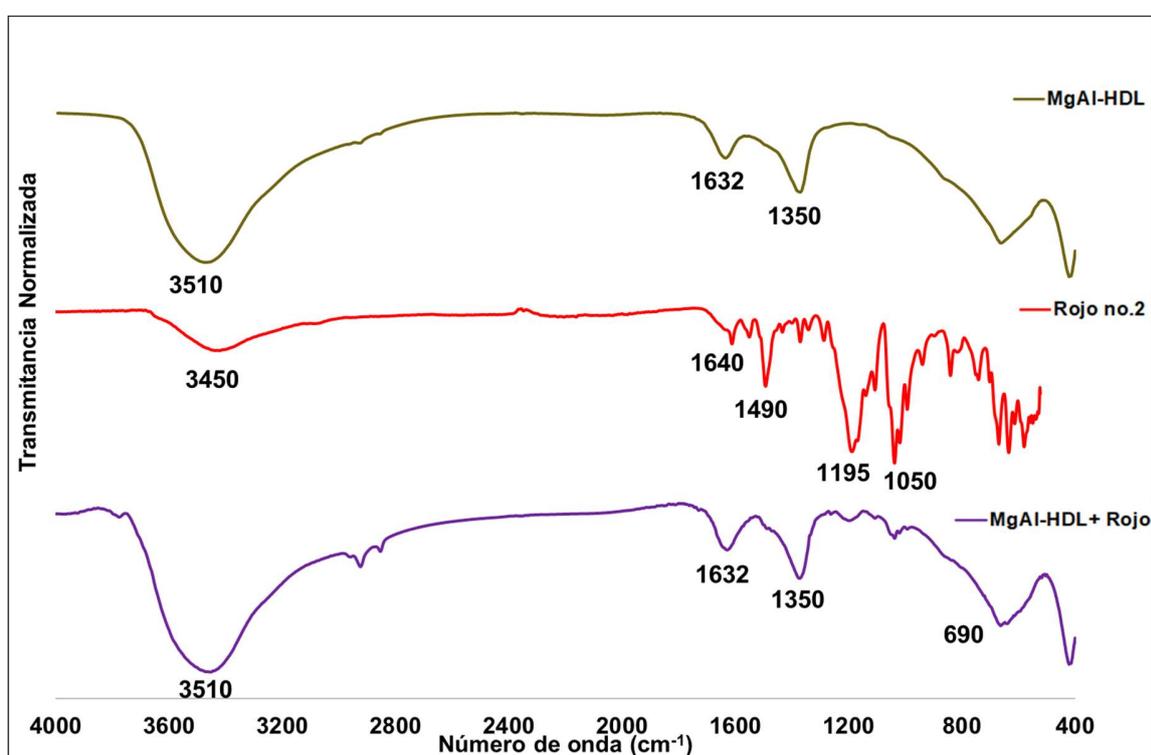


Figura 4.7 Espectros de absorción FTIR del MgAl-HDL, el color Rojo no.2 y su producto de sorción.

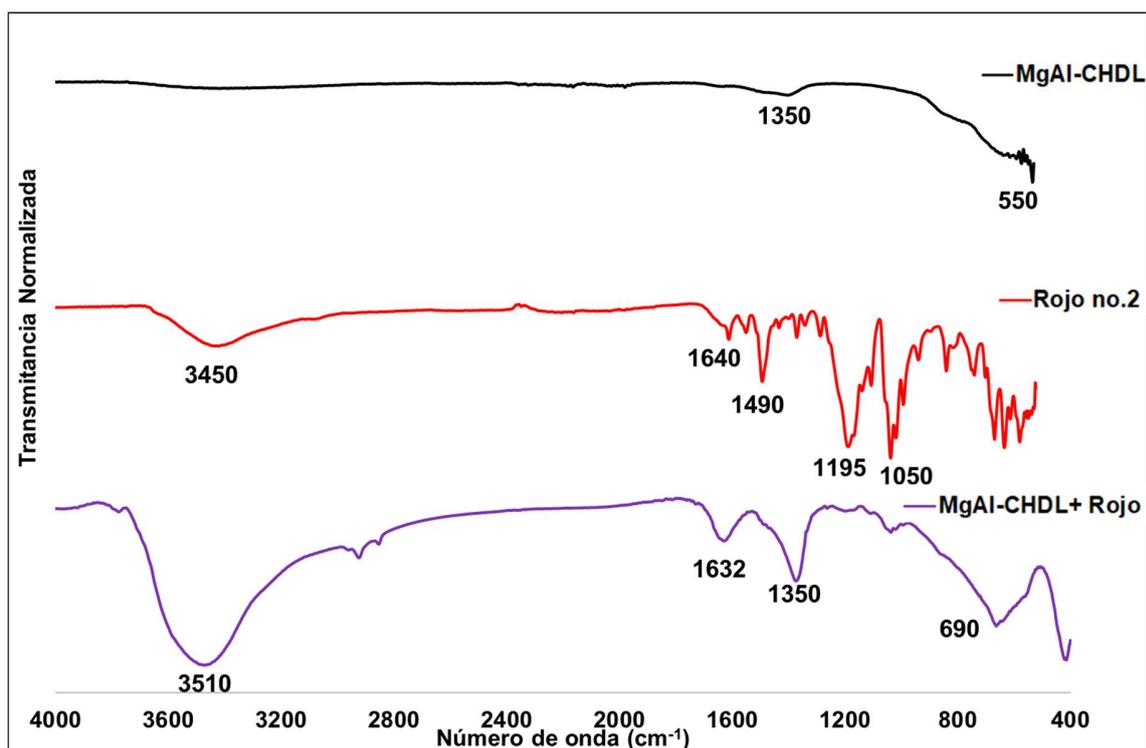


Figura 4.8 Espectros de absorción FTIR del MgAl-CHDL, el color Rojo no.2 y su producto de sorción.

Para el colorante Rojo no.2 (Abdellaoui, Pavlovic, Bouhent, Benhamouc, & Barriga, 2017) la banda en  $3450\text{ cm}^{-1}$  es asignada a las vibraciones de tensión (stretching) característica de los grupos  $-\text{OH}$  en la estructura del colorante, las bandas en las bandas en  $1195$  y  $1050\text{ cm}^{-1}$  son características de este colorante y corresponden a los modos de vibración de estiramiento antisimétrico de los grupos  $-\text{SO}_3$  y el benceno. La banda en  $1490\text{ cm}^{-1}$  corresponde al enlace  $-\text{N}=\text{N}-$  (grupo funcional azo) y la banda en  $1640\text{ cm}^{-1}$  podría atribuirse al modo de vibración de flexión de grupo hidroxilo de moléculas de agua.

Las Figuras 4.9 y 4.10 muestran los espectros de absorción FTIR de los productos de sorción del colorante Azul no.1 con los materiales MgAl-HDL y MgAl-CHDL respectivamente, junto con el espectro de absorción del color Azul no.1.

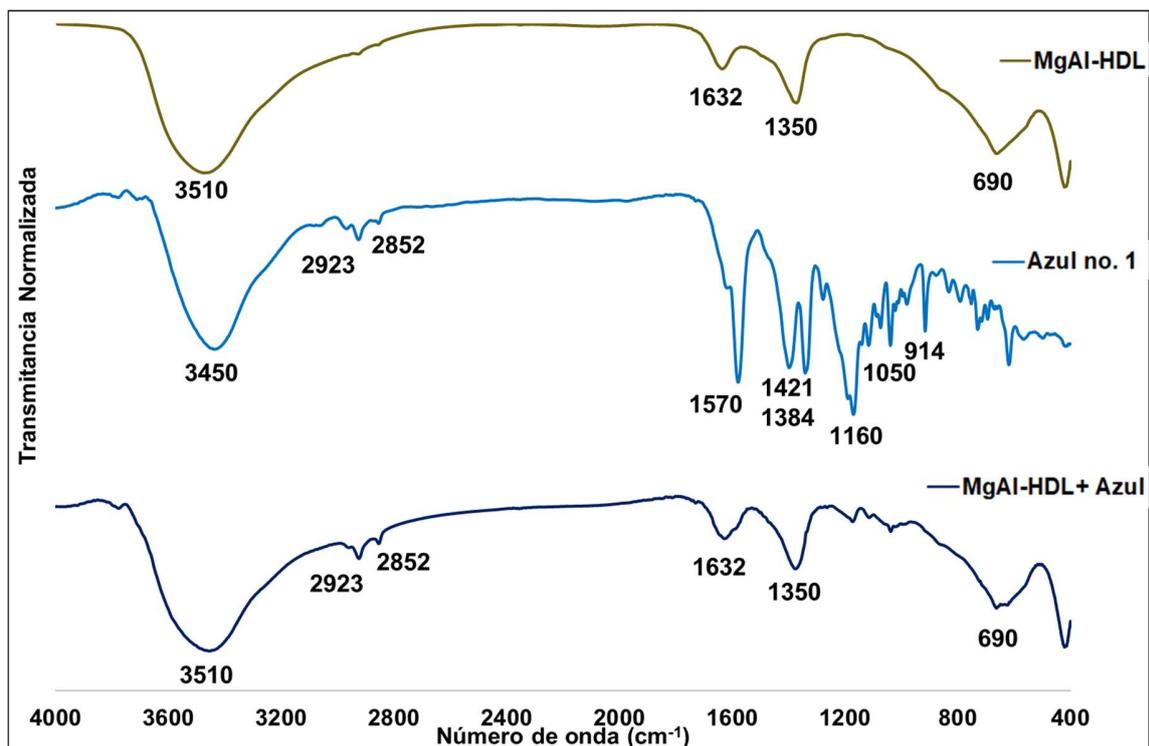


Figura 4.9 Espectros de absorción FTIR del MgAl-HDL, el color Azul no.1 y su producto de sorción.

Para el colorante Azul no.1 (Wang, Li, Zhang, & Wei, 2019), la banda en  $3450\text{ cm}^{-1}$  son asociadas a las vibraciones de tensión (stretching) característica de los grupos -OH en la estructura del colorante, las bandas observadas en  $2923$ ,  $2852\text{ cm}^{-1}$  son atribuidas a los estiramientos de los grupos metilo y metileno respectivamente, las bandas  $1160$ ,  $1050$  y  $914\text{ cm}^{-1}$  son características de este colorante y corresponden a los modos de vibración de estiramiento antisimétrico de los grupos  $-\text{SO}_3$  y el benceno. La banda en  $1570\text{ cm}^{-1}$  es atribuida al estiramiento de los dobles enlaces de carbono (C=C) de los anillos de benceno.

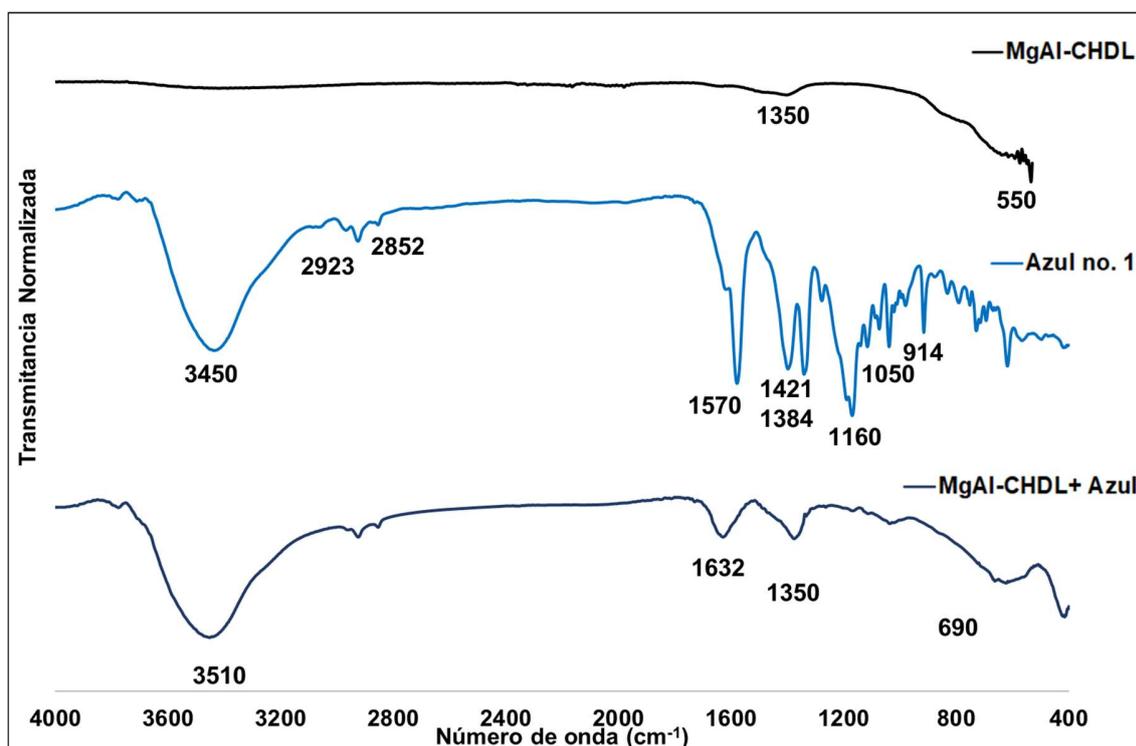


Figura 4.10 Espectros de absorción FTIR del MgAl-CHDL, el color Azul no.1 y su producto de sorción.

Los espectros FTIR de los productos de sorción del colorante Azul no.1 con los materiales MgAl-HDL y MgAl-CHDL incluidos en las Figuras 4.9 y 4.10, muestran que las bandas asignadas a los modos de vibración característicos del colorante Azul no.1 están presentes en las dos muestras.

Las Figuras 4.11 y 4.12 muestran los espectros de absorción FTIR de los productos de sorción del colorante Amarillo no.5 con los materiales MgAl-HDL y MgAl-CHDL respectivamente, junto con el espectro de absorción del color Amarillo no.5.

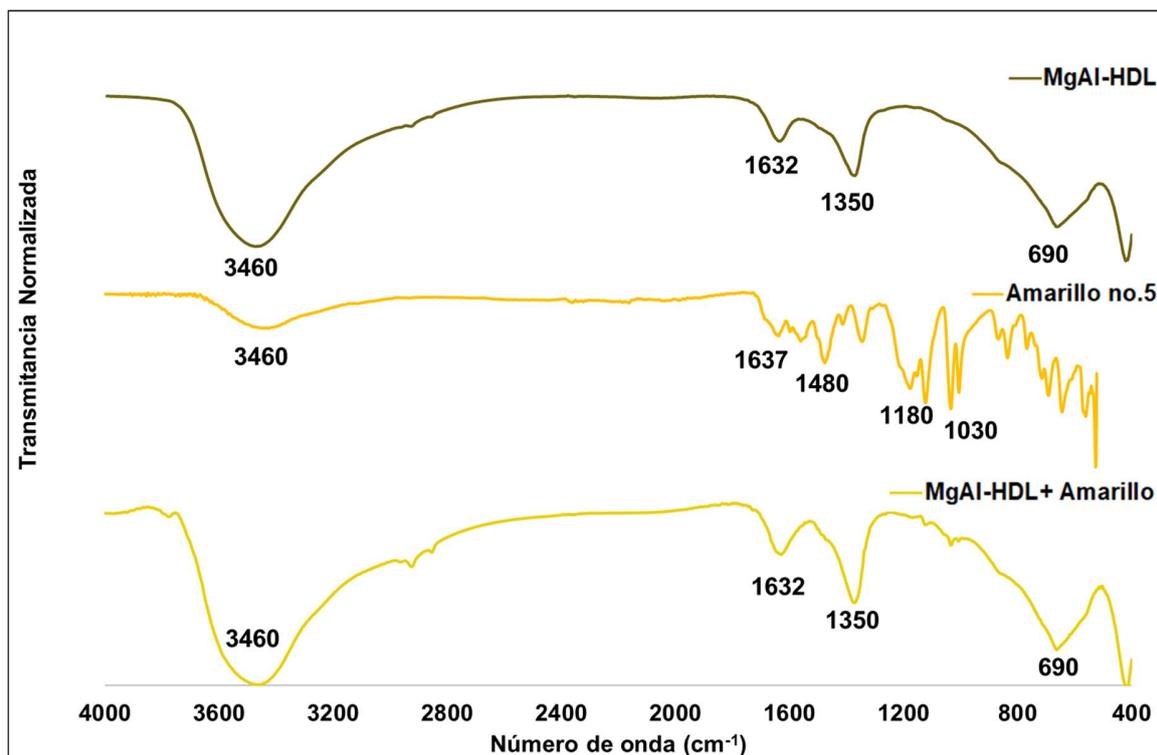


Figura 4.11 Espectros de absorción FTIR del MgAl-HDL, el color Amarillo no.5 y su producto de sorción

Para el colorante amarillo no.5 (García J. R., 2013), la banda en  $3460\text{ cm}^{-1}$  son asociadas a las vibraciones de tensión (stretching) característica de los grupos -OH en la estructura del colorante, las bandas observadas en  $2923$ ,  $2852\text{ cm}^{-1}$  son atribuidas a los estiramientos de los grupos metilo y metileno respectivamente. La banda en  $1490\text{ cm}^{-1}$  corresponde al enlace -N=N- (grupo funcional azo), las bandas  $1180$ ,  $1030\text{ cm}^{-1}$  son características de este colorante y corresponden a los modos de vibración de estiramiento antisimétrico de los grupos  $-\text{SO}_3$  y el benceno.

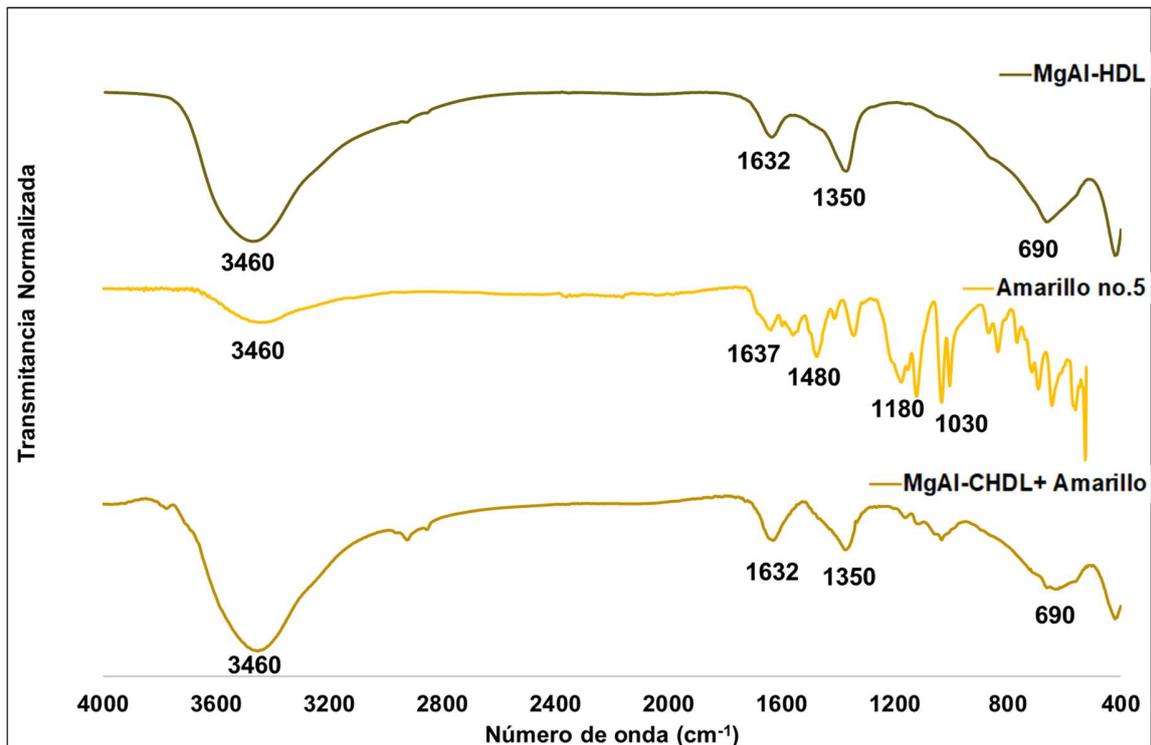


Figura 4.12 Espectros de absorción FTIR del MgAl-CHDL, el color Amarillo no.5 y su producto de sorción

Los espectros FTIR de los productos de sorción del colorante Amarillo no.5 con los materiales MgAl-HDL y MgAl-CHDL incluidos en las Figuras 4.11 y 4.12, muestran que las bandas asignadas a los modos de vibración característicos del colorante Amarillo no.1, están presentes en las dos muestras.

La Figura 4.13 muestra la comparación de los espectros de absorción FTIR de los MgAl-HDL y MgAl-HDL después de la sorción de los colorantes, a pesar de que no se cuantificó exactamente la cantidad de ion carbonato desplazado de la zona interlaminar de los HDL por los colorantes, la intensidad reducida de las bandas asociadas a la presencia del ion carbonato ( $1350$  y  $690\text{ cm}^{-1}$ ) después de la sorción de los colorantes indica que tuvo lugar la reconstrucción MgAl-HDL con intercalamiento de las moléculas de colorante en la zona interlaminar (Sumari, Hamzah, & Kantasamy, 2016), mientras que para el caso de los MgAl-HDL la sorción se pudo llevarse a cabo por interacciones electrostáticas entre la superficie del material adsorbente con los colorantes.

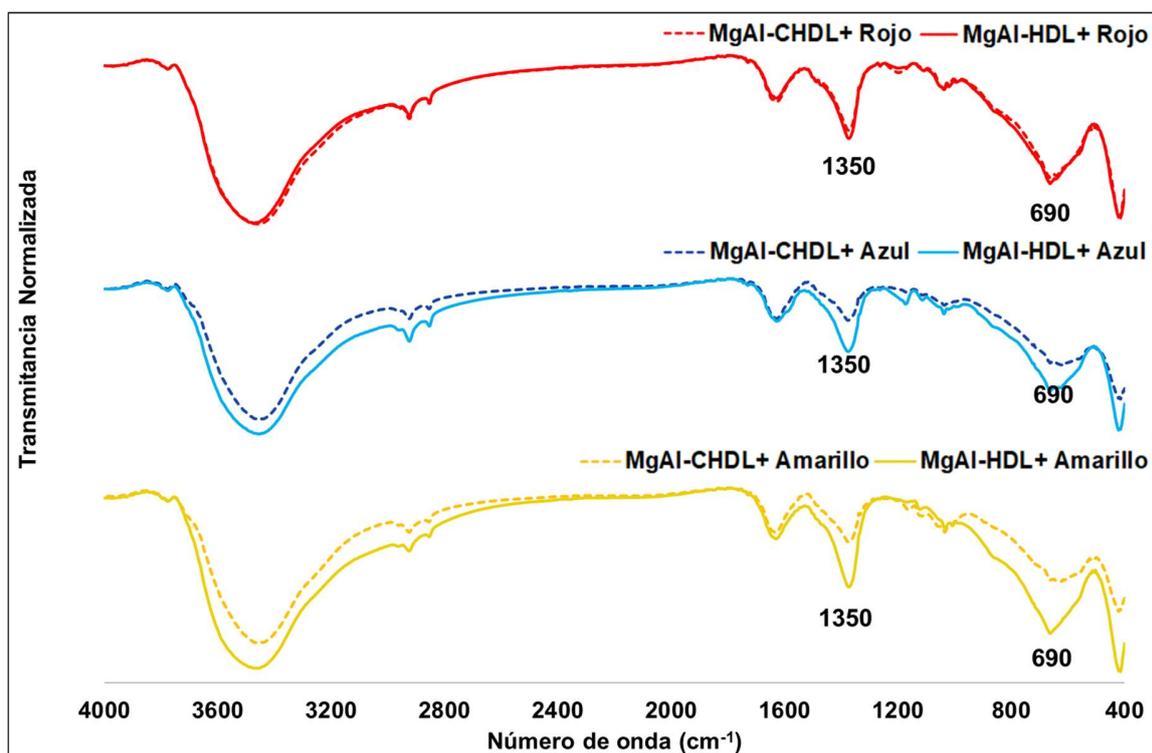


Figura 4.13 Comparación de los espectros FTIR de los MgAl-HDL y MgAl-CHDL después de la sorción de los colorantes

### 4.2.3 Caracterización por EDS

En la Tabla 4.6 se muestra la composición química elemental en porcentaje atómico (%at) obtenidas por EDS de cada una de las muestras de MgAl-HDL sintetizados y del producto calcinado MgAl-CHDL.

En la Figura 4.14 se presentan una gráfica de curvas de nivel de temperatura vs tiempo para la relación Mg/AL obtenida en cada uno de los lotes sintetizados.

Tabla 4.6 Composición química elemental de los MgAl-HDL

	Al (% at)	Mg (% at)	C (% at)	O (% at)	Mg/Al
30 °C/12 h	5.39	17.29	9	68.31	3.21
30 °C/18 h	5.06	14.88	10.59	69.47	2.94
30 °C/24 h	5.48	18.16	7.84	68.51	3.31
50 °C/12 h	5.47	16.28	11.89	66.37	2.98
50 °C/18 h	6.02	18.65	5.5	69.83	3.09
50 °C/24 h	3.98	13.6	16.12	66.31	3.42
70 °C/12 h	5.48	16.13	8.17	70.22	2.94
70 °C/18 h	5.21	16.64	7.71	70.44	3.12
70 °C/24 h	5.47	17.14	4.58	72.82	3.13
MgAl-CHDL	7.99	24.34	8.33	59.34	3.05

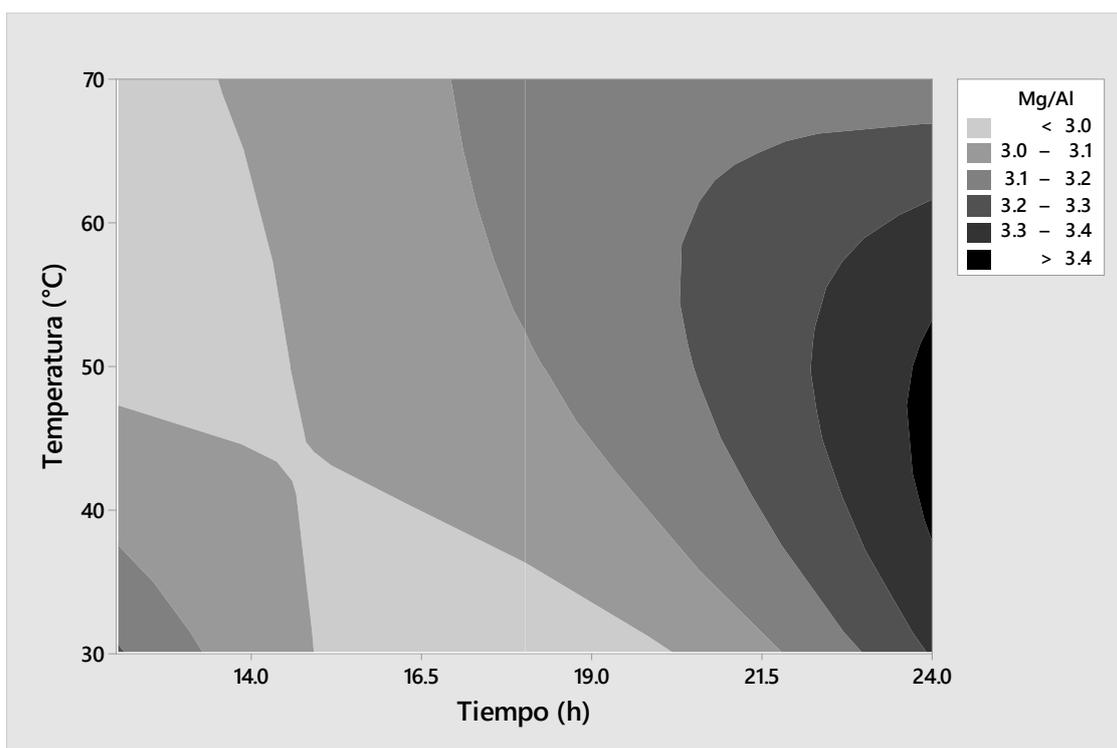


Figura 4.14 Distribución de la relación molar de los metales catiónicos con respecto al tiempo y la temperatura.

En la Tabla 4.6 se observa que, para la mayoría de los lotes sintetizados, así como para el producto de calcinación MgAl-CHDL la relación molar de los metales

catiónicos Mg/Al es muy próxima al valor estequiométrico esperado de 3. En la Figura 4.14 se puede distinguir que a medida que la temperatura y el tiempo de maduración de la epata de síntesis de los MgAl-HDL aumenta, el valor de Mg/Al va aumentando, mientras que los valores más cercanos al valor teórico de Mg/Al=3 se encuentra alrededor del tiempo 12 h y la temperatura de 30°C.

La Tabla 4.7 se muestra la composición química elemental en porcentaje atómico (%at) obtenidas por EDS de muestras de MgAl-HDL y MgAl-CHDL después de la sorción de los colorantes colorantes Azul no.1, Rojo no.2 y Amarillo no.5 en soluciones monocomponente.

Tabla 4.7 Composición química elemental de los MgAl-HDL y MgAl-CHDL después de la sorción de los colorantes

	Al (% at)	Mg (%at)	C (% at)	O (% at)	S (% at)	N (% at)
MgAl-HDL+ Azul	3.44	10.96	17.41	64.20	0.20	3.80
MgAl-CHDL+ Azul	5.62	17.29	10.08	62.38	0.48	4.23
MgAl-HDL+ Rojo	4.34	13.56	11.46	67.51	0.37	2.61
MgAl-CHDL+ Rojo	3.78	11.80	14.65	65.98	0.27	3.52
MgAl-HDL+ Amarillo	4.97	14.67	11.24	65.24	0.16	3.73
MgAl-CHDL+ Amarillo	4.67	13.07	11.22	66.26	0.28	4.50

En la Tabla 4.7 se observa que además de la presencia de los elementos Al, Mg, C, y O, los materiales MgAl-HDL y MgAl-CHDL presentan azufre y nitrógeno característicos en la composición de los colorantes Azul no.1, Rojo no.2 y Amarillo no.5.

#### 4.2.4 Caracterización por MEB

La Figura 4.15 muestra la micrografía MEB de la morfología de la superficie de los MgAl-HDL y MgAl-CHDL antes de que se llevaran a cabo los estudios de adsorción. La micrografía Figura 4.15(a), muestra para el material MgAl-HDL una superficie rugosa con varias aglomeraciones. La figura 4.15(b), muestra para el MgAl-CHDL

una superficie lisa con líneas de la estructura de los hidróxidos dobles laminares colapsados.

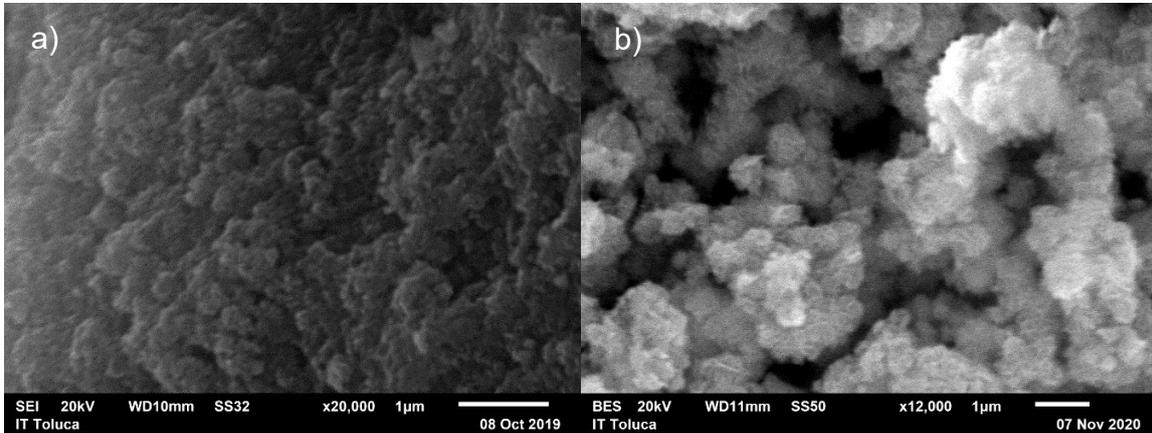


Figura 4.15 Micrografía MEB de la morfología de la superficie de los a) MgAl-HDL y b) MgAl-CHDL antes de la sorción

La figura 4.16 muestra las diferentes micrografías MEB de los materiales MgAl-HDL y MgAl-CHDL después de la sorción de los colorantes colorantes Azul no.1, Rojo no.2 y Amarillo no.5 en soluciones monocomponente.

Las imágenes SEM a), c) y d), incluidas en la Figura 4.16, mostraron que las muestras de MgAl-HDL después de la sorción de los colorantes colorantes Azul no.1, Rojo no.2 y Amarillo no.5 respectivamente, tienen una morfología tipo rosa del desierto (sand rose), lo cual sugiere un espacio entre partículas bastante heterogéneo (Abdellaoui, Pavlovic, & Barriga, 2019). En las imágenes SEM b), d) y f) incluidas en la Figura 4.16, las diferentes dimensiones de las partículas de MgAl-CHDL después de la sorción de los colorantes, se relaciona con los diferentes tamaños cristalinos y las morfologías de partículas, demostrando que estas no se conservaron después de la calcinación, lo que sugiere que las estructuras cristalinas de los MgAl-CHDL colapsaron en la calcinación y se reconstruyeron después de la sorción (Xie, Yamaguchi, & Jae-MinOh, 2021).

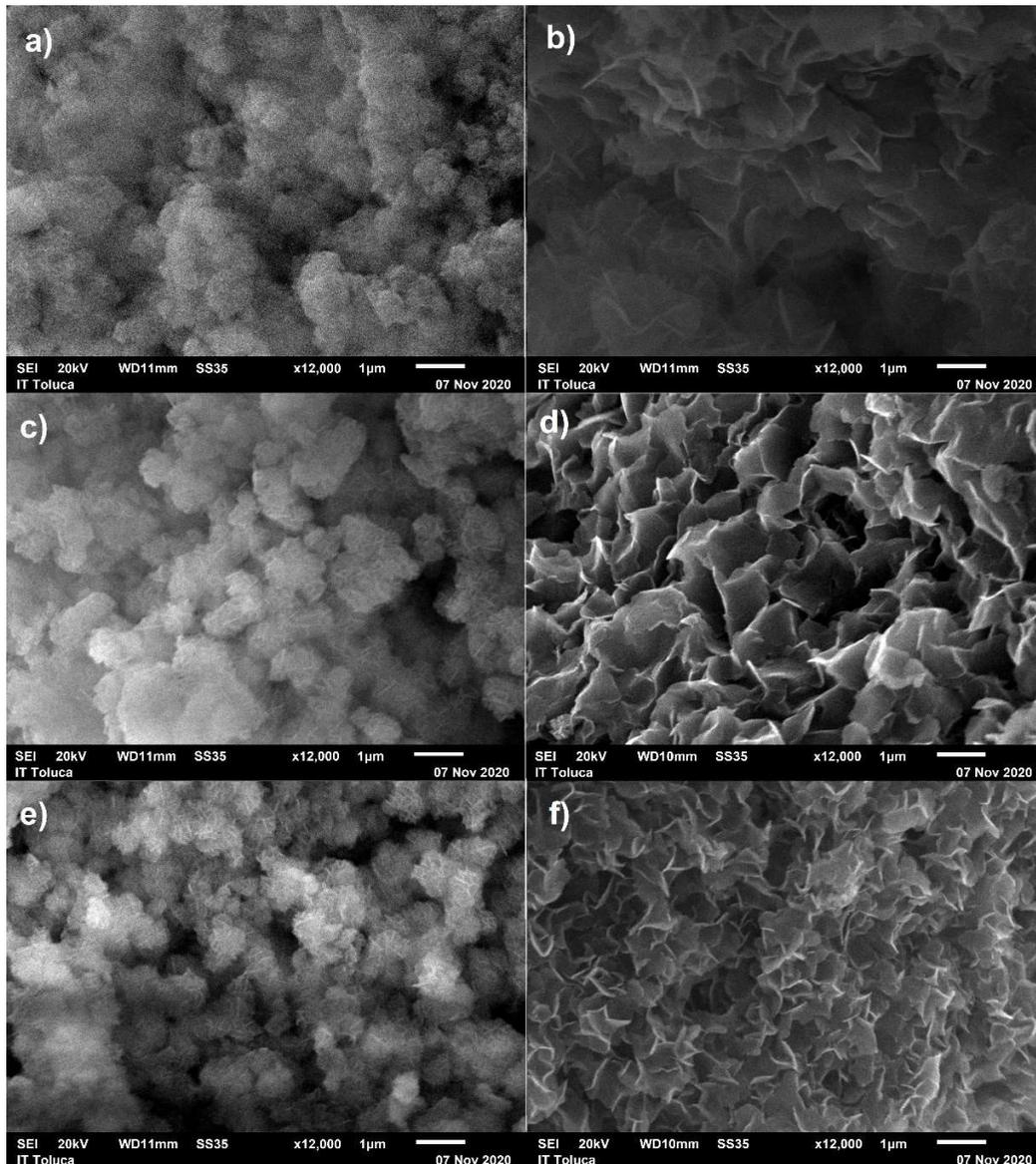


Figura 4.16 Micrografía MEB de la morfología de la superficie de los MgAl-HDL y MgAl-CHDL después de la sorción: a) MgAl-HDL + Azul, b) MgAl-CHDL + Azul, c) MgAl-HDL + Rojo y d) MgAl-CHDL + Rojo, e) MgAl-HDL + Amarillo y f) MgAl-CHDL + Amarillo

#### 4.2.5 Punto de carga cero de los MgAl-LDH

Los resultados de la determinación del punto de carga cero ( $\text{pH}_{\text{pcc}}$ ) del MgAl-LDH se presentan en la Figura 4.17.

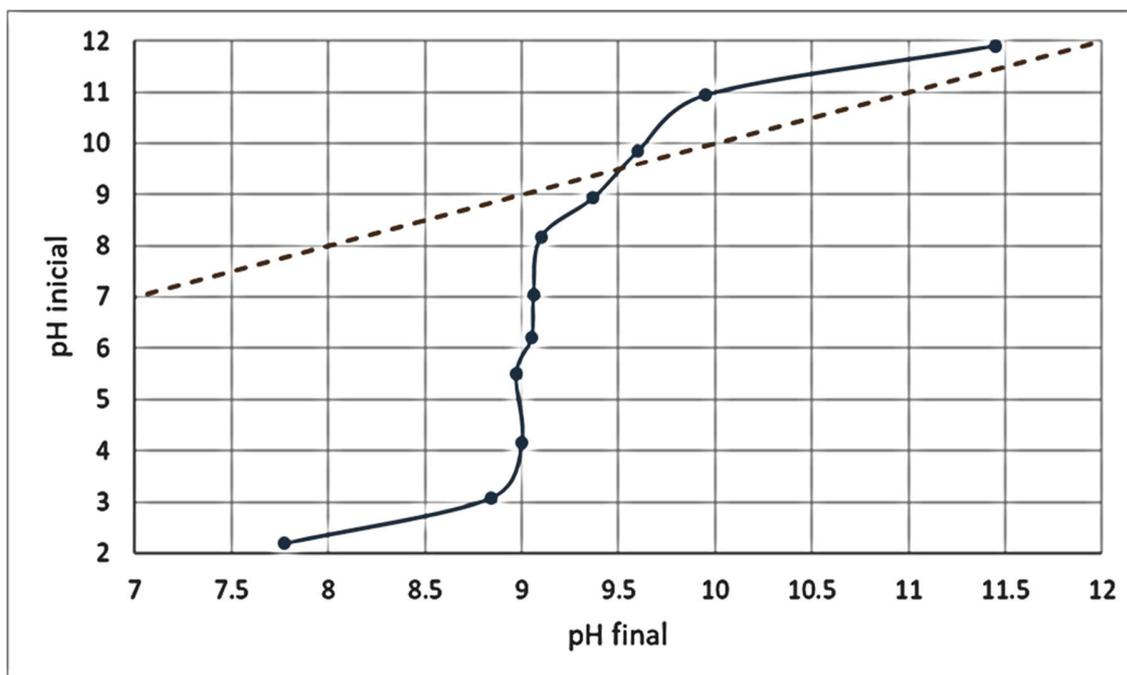


Figura 4.17 Punto de carga cero (pHpcc) de los MgAl-HDL

El pH<sub>pcc</sub> del MgAl-HDL es de alrededor de 9.5 como lo revela el punto de cruce de las curvas que se muestran en la Figura 4.7, lo que indica una superficie que está cargada positivamente a un pH inferior a 9.5, mientras que se carga negativamente cuando el pH es superior a 9.5. El valor obtenido de pH<sub>pcc</sub> está en cercano a valores reportados en la bibliografía con valores cercanos a 10 para materiales del tipo MgAl-HDL (Qiang Wang, a Yanshan Gao, Jizhong Luo, Ziyi Zhong, & Borgna, 2013).

La Figura 4.18 presenta los resultados de la determinación del punto de carga cero del MgAl-CHDL.

El pH<sub>pcc</sub> del MgAl-CHDL es de alrededor de 12.3, lo que indica que la superficie del material está cargada positivamente a un pH inferior a 12.3, mientras que se carga negativamente cuando el pH es superior a 12.3. El valor obtenido de pH<sub>pcc</sub> está en cercano a valores reportados en la bibliografía con valores cercanos a 12 para materiales del tipo MgAl-CHDL (Chebli, y otros, 2016).

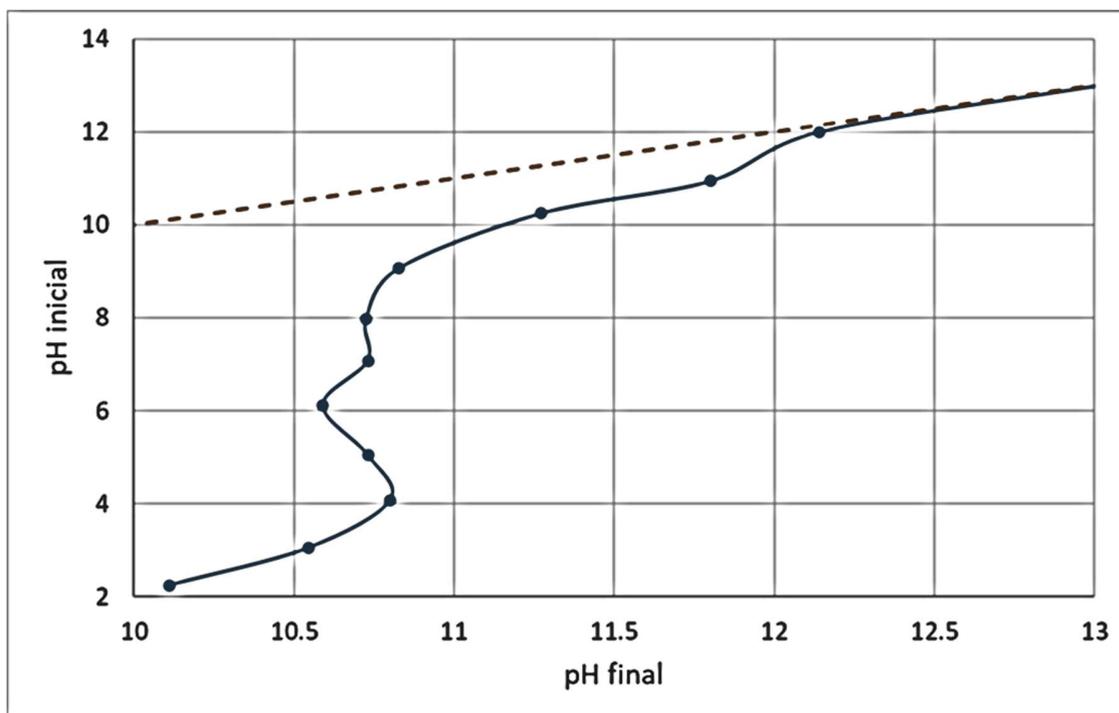


Figura 4.18 Punto de carga cero (pHpcc) del MgAl-CHDL

### 4.3 Cuantificación de la concentración de los colorantes

Para la cuantificación de la concentración de los colorantes Azul no.1, Rojo no.2 y Amarillo no.5 en solución acuosa para mezclas monocomponentes, se determinó el espectro de absorción de cada uno de los colorantes con una concentración de 10 mg/L en el rango de longitud de onda de la luz visible (400-700 nm) por medio del espectrofotómetro UV-VIS. En las Figura 4.19 se muestran los espectros de absorción de los colorantes azul no.1(AZ1), rojo no.2 (RJ2) y amarillo no.5 (AM5) respectivamente.

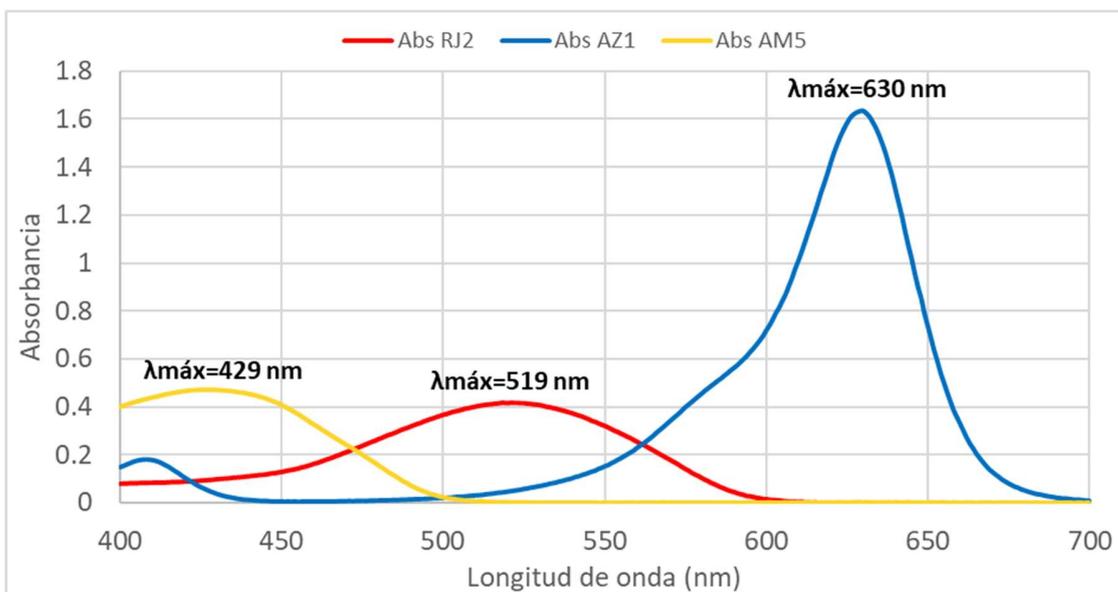


Figura 4.19 Espectro de absorción de los colorantes AZ1, RJ2 y AM5 a una concentración de 10 mg/L

En la Figura 4.19 se observa que las longitudes de onda de máxima absorbancia ( $\lambda_{\text{máx}}$ ) de los colorantes AZ1, RJ2 y AM5 son: 630, 519 y 429 nm respectivamente. Los valores experimentales de  $\lambda_{\text{máx}}$  obtenidos, se ajustan a los valores reportados por diversos autores como se muestra en la Tabla 4.8.

Tabla 4.8 Valores experimentales y reportados de  $\lambda_{\text{máx}}$  para los colorantes

Colorante	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm) experimental	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm) Bibliografía	Referencia
Azul no.1	630	630	(Germán-Heins & Flury, 2000)
Rojo no.2	519	520	(Abdellaoui, Pavlovic, Bouhent, Benhamouc, & Barriga, 2017)
Amarillo no.5	429	429	(Gupta, Jain, Nayak, Agarwal, & Shrivastava, 2011)

En las Figuras 4.20, 4.21 y 4.22 se muestran las curvas de calibración de la concentración de los colorantes Azul no.1, Rojo no.2 y Amarillo no.5, en las cuales se graficaron los valores de concentración contra absorbancia y se realizó un ajuste

lineal por el método de mínimos cuadrado. Los resultados del ajuste lineal se presentan en la Tabla 4.9.

Tabla 4.9 Valores de las curvas de calibración para la concentración de los colorantes

Azul no.1		Rojo no.2		Amarillo no.5	
Concentración mg/L	Absorbancia	Concentración mg/L	Absorbancia	Concentración mg/L	Absorbancia
0	0.00	0	0	0	0
1	0.08	0.5	0.021	0.5	0.023
2	0.34	1	0.042	1	0.049
4	0.68	2	0.084	2	0.093
8	1.33	4	0.167	3	0.14
-10	1.65	6	0.251	6	0.282
		8	0.338	8	0.377
		10	0.417	10	0.472
Coeficientes de ajuste					
$R^2=0.9998$ $R=1$		$R^2=1$ $R=1$		$R^2=1$ $R=1$	
Ecuación de ajuste lineal					
$y = 0.165x+0.00609$		$y = 0.0419x$		$y = 0.0471x$	

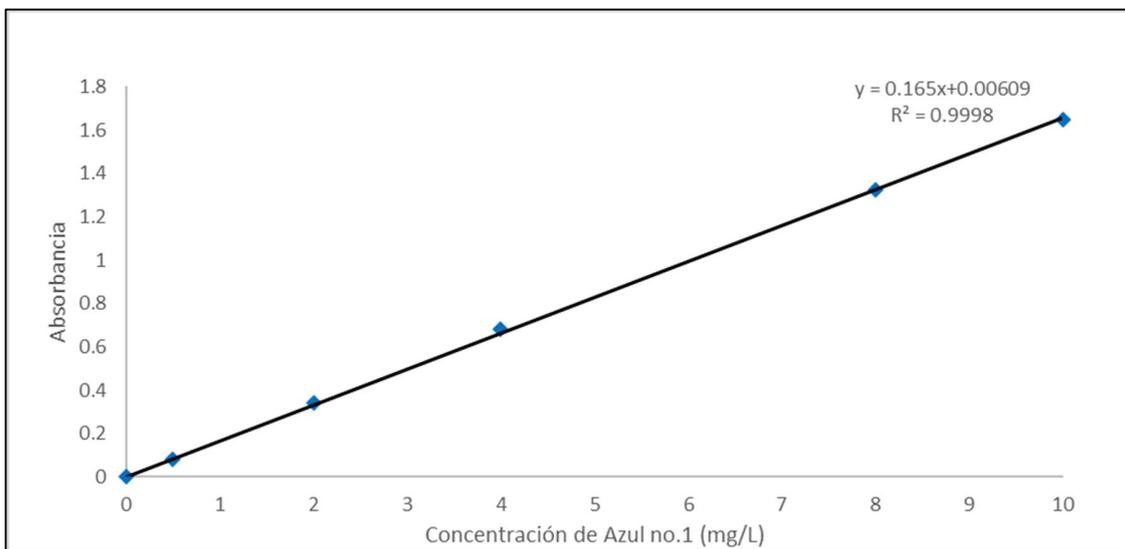


Figura 4.20 Curva de calibración del colorante Azul no.1

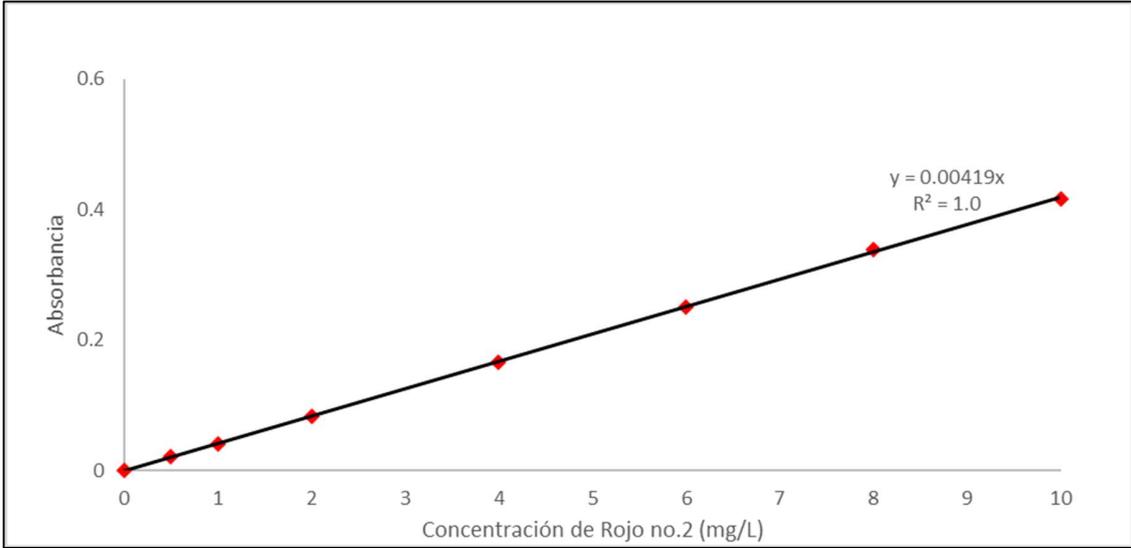


Figura 4.21 Curva de calibración del colorante rojo no.2

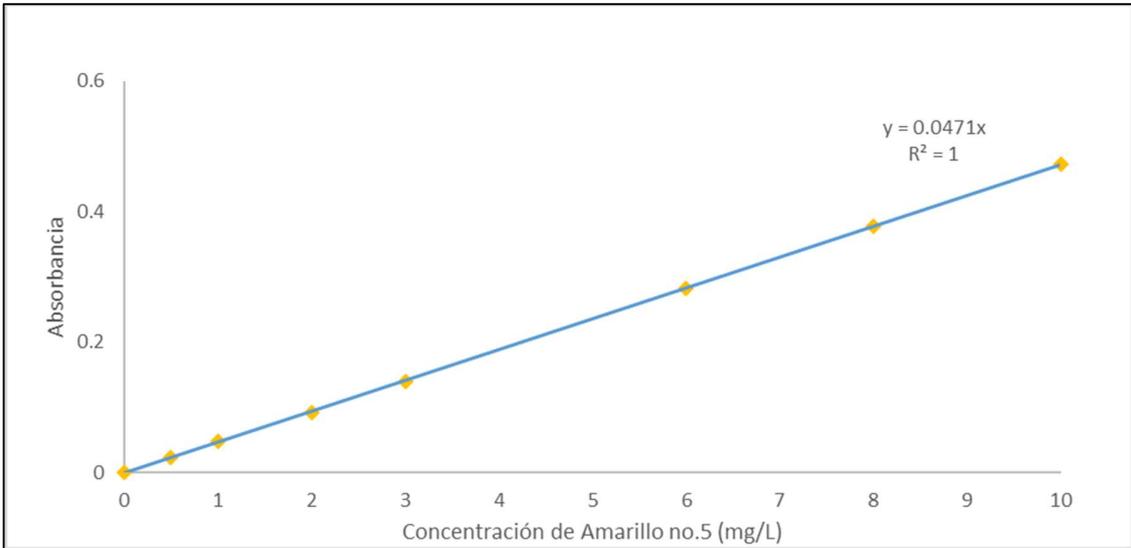


Figura 4.22 Curva de calibración del colorante amarillo no.5

Con base a los resultados del ajuste por mínimos cuadrados de las curvas absorbancia vs concentración de los colorantes, se observa que para los tres ajustes el parámetro  $R^2$  es superior a 0.999 lo cual indica una excelente calibración del espectrofotómetro UV-Vis.

Dado que las mezclas binarias de los colorantes AZ1/ AM 5, AZ1/ RJ2, y RJ2/ AM5 presentaron superposiciones de sus bandas de absorción, como se muestra en las Figuras 4.23, 4.24 y 4.25 respectivamente. Por ello, y para solucionar este inconveniente, el método de la espectrofotometría derivativa fue implementado, así, los espectros derivados de primer orden, al igual que los correspondientes al orden cero para cada colorante individual y sus mezclas a concentraciones de 10 mg/L fueron obtenidos, como base para el análisis y cuantificación de las mezclas binarias.

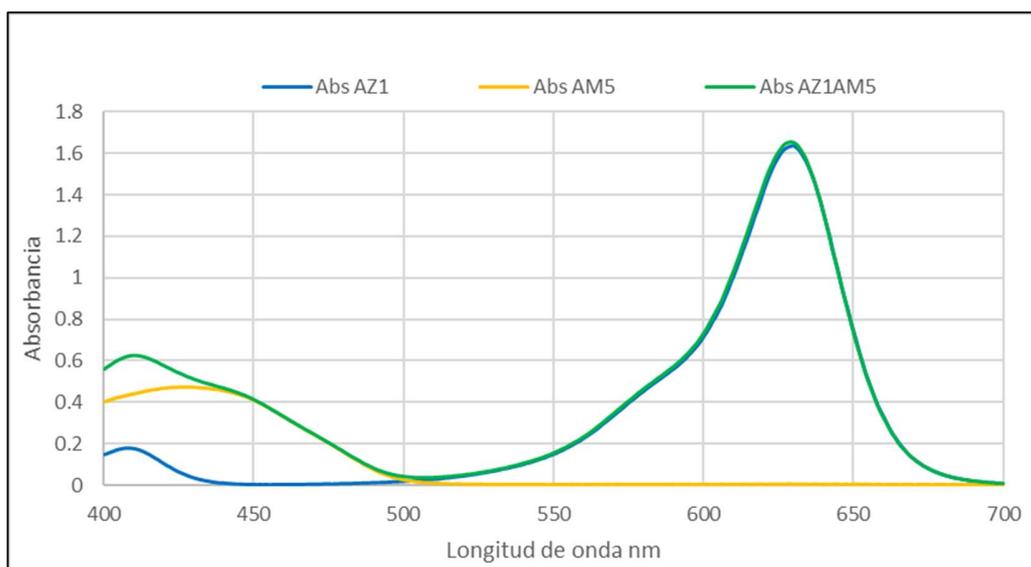


Figura 4.23 Espectro de absorción del azul no.1 (AZ1), amarillo no.5 (AM5) y su mezcla (AZ1AM5)

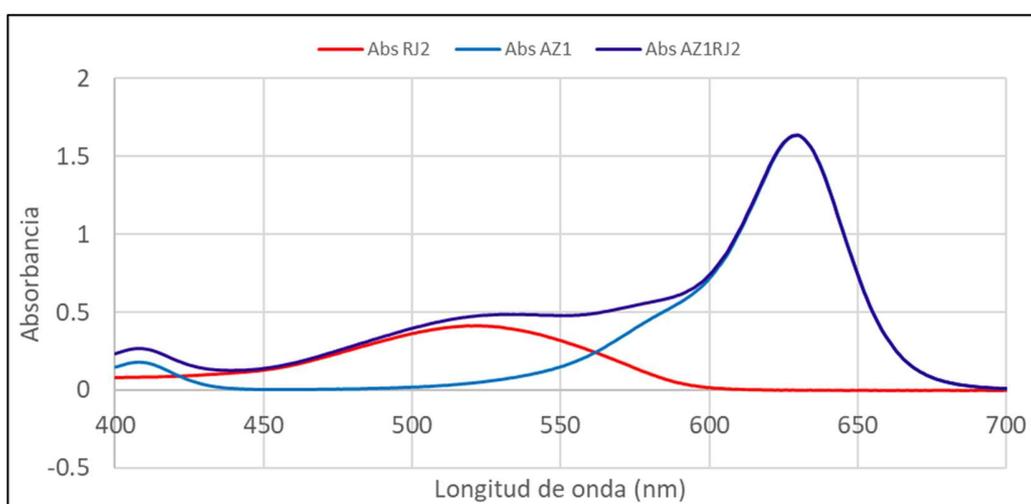


Figura 4.24 Espectro de absorción del azul no.1 (AZ1), rojo no.2 (RJ2) y su mezcla (AZ1RJ2)

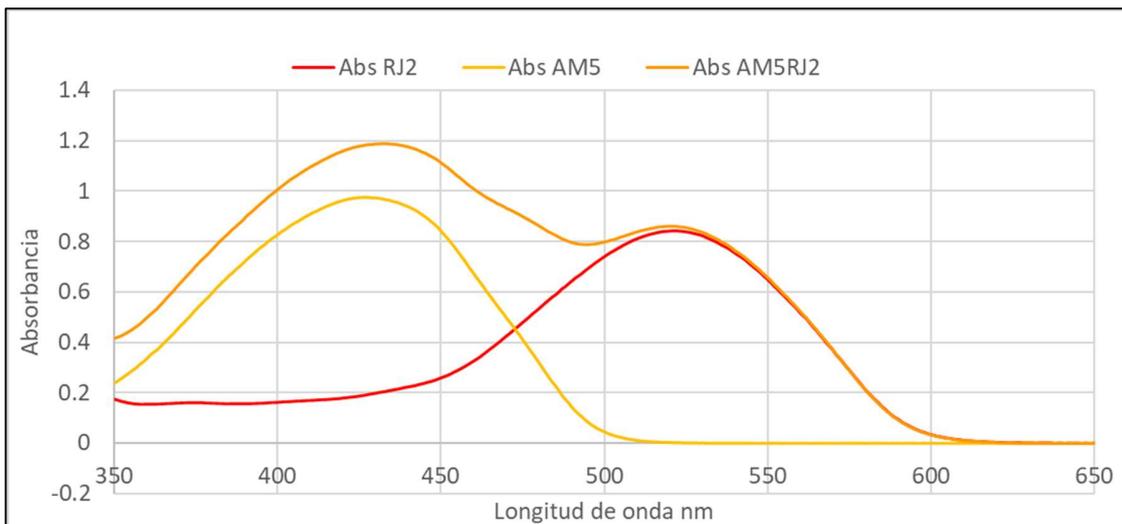


Figura 4.25 Espectro de absorción del amarillo no.5 (AM5), rojo no.2 (RJ2) y su mezcla (AM5RJ2)

En las Figuras 4.26, 4.27 y 4.28 se presentan los espectros derivados de primer orden de las soluciones de colorantes individuales y en mezclas binarias.

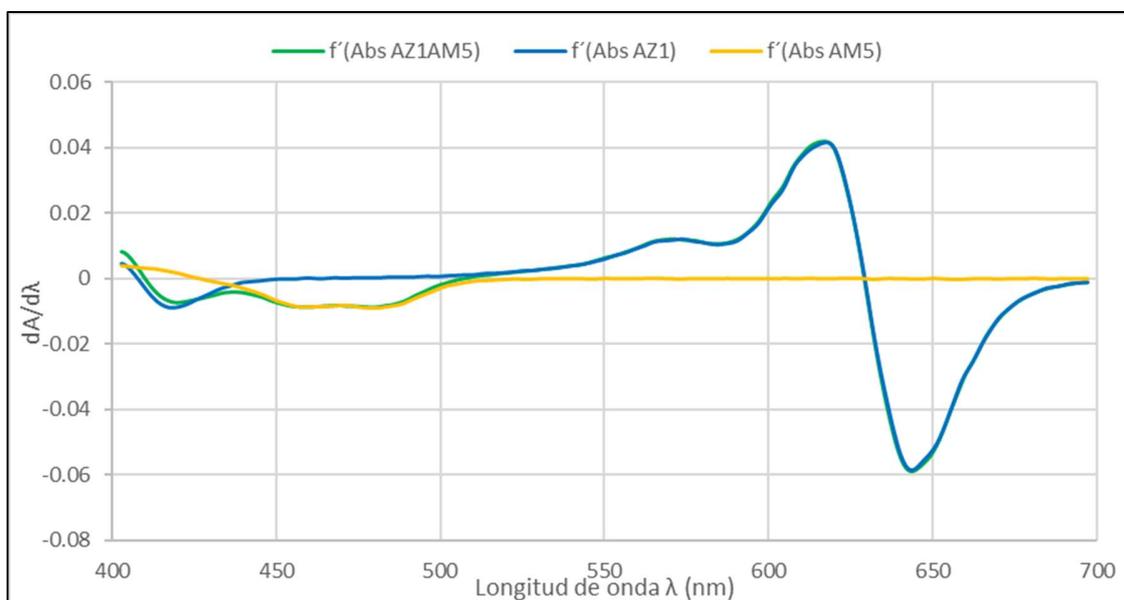


Figura 4.26 Espectro derivado de primer orden de AZ1, AM5 y AZ1AM5

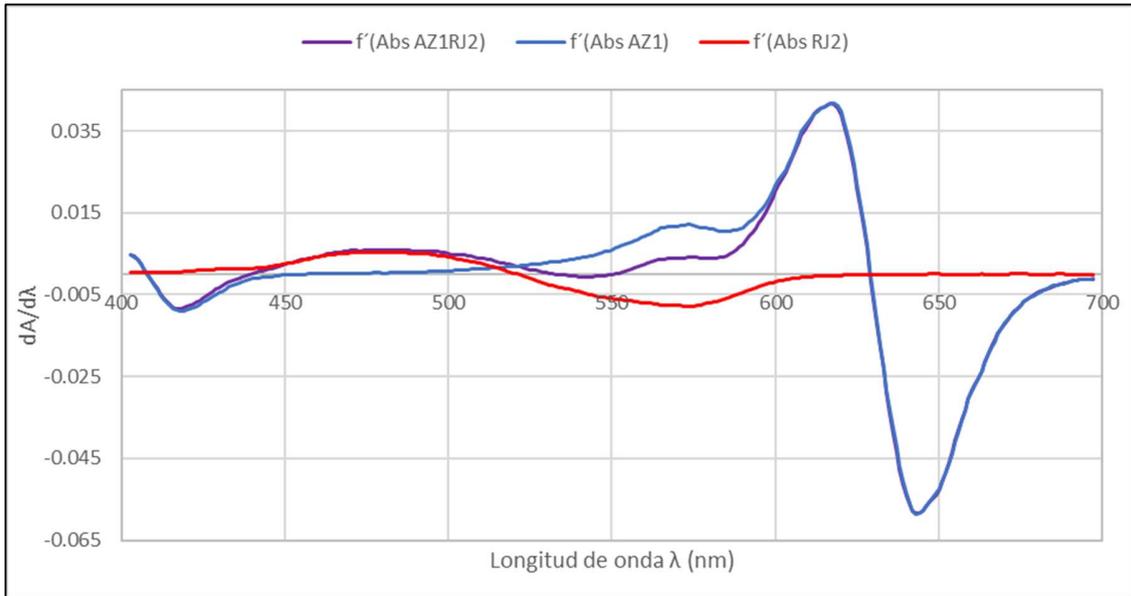


Figura 4.27 Espectro derivado de primer orden de AZ1, RJ2 y AZ1RJ2

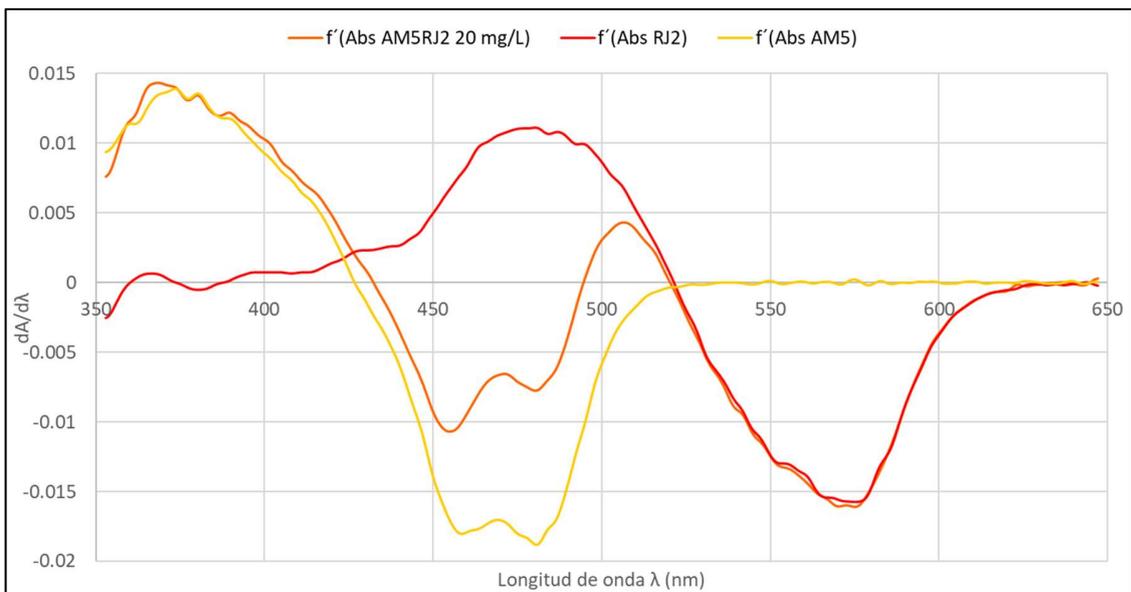


Figura 4.28 Espectro derivado de primer orden de AM5, RJ2 y AM5RJ2

En la Tabla 4.10 se resumen los valores de las longitudes de onda de anulación a los cuales se pueden determinarse las concentraciones de los colorantes en mezclas binarias de acuerdo al método de "zero-crossing point". Los resultados del ajuste lineal para la construcción de las curvas de calibración de la concentración de las mezclas binarias Azul no.1/Amarillo no.5, Mezcla Azul no.1/Rojo no.2 y Mezcla

Amarillo no.5/Rojo no.2 se presentan en las Tablas 4.11, 4.12 y 4.13 respectivamente.

Tabla 4.10 Valores de las longitudes de onda de anulación para la medición de la concentración de los colorantes

Mezclas de Colorantes	Colorante	$\lambda$ de anulación (nm) experimental	$\lambda$ de anulación (nm) Bibliografía	Referencia
Azul no.1- Amarillo no.5	Azul no.1	645	646	(Antakli, Nejem, & Katran, 2015)
	Amarillo no.5	455	455	
Azul no.1- Rojo no.2	Azul no.1	645	645	(Vidotti, Cancino, Oliveira, & Rollemberg, 2005)
	Rojo no.2	481	480	
Amarillo no.5- Rojo no.2	Amarillo no.5	374	---	---
	Rojo no.2	574	---	

Tabla 4.11 Valores de las curvas de calibración para las concentraciones de los colorantes en la mezcla Azul no.1 - Amarillo no.5

Mezcla Azul no.1 - Amarillo no.5			
Azul no.1 ( $\lambda=645$ nm)		Amarillo no.5 ( $\lambda=455$ nm)	
Concentración mg/L	Valor absoluto $\frac{dA}{d\lambda}$	Concentración mg/L	Valor absoluto $\frac{dA}{d\lambda}$
0	0	0	0
1	0.006117284	1	0.000890947
2	0.012240741	2	0.001671811
4	0.024171811	4	0.00341358
5	0.030490741	5	0.004391975
7	0.04144856	7	0.005897119
8	0.053868313	8	0.007890947
10	0.058366255	10	0.008410494
Coeficientes de ajuste		Coeficientes de ajuste	
R <sup>2</sup> =0.9992 R=1		R <sup>2</sup> =0.9994 R=1	
Ecuación de ajuste lineal			
y = 0.0059x		y = 0.0008x	

Tabla 4.12 Valores de las curvas de calibración para las concentraciones de los colorantes en la mezcla Azul no.1 - Rojo no.2

Mezcla Azul no.1 - Rojo no.2			
Azul no.1 ( $\lambda=645$ nm)		Rojo no.2 ( $\lambda=481$ nm)	
Concentración mg/L	Valor absoluto $\frac{dA}{d\lambda}$	Concentración mg/L	Valor absoluto $\frac{dA}{d\lambda}$
0	0	0	0
1	0.005889918	1	0.000521605
2	0.012011317	2	0.001188272
3	0.018484568	3	0.001745885
4	0.024390947	4	0.002355967
5	0.030335391	5	0.002847737
6	0.036640947	6	0.003415638
7	0.041616255	7	0.004140947
8	0.048518519	8	0.004662551
9	0.054294239	9	0.005303498
10	0.059940329	10	0.005864198
Coeficientes de ajuste		Coeficientes de ajuste	
R <sup>2</sup> =0.9997 R=1		R <sup>2</sup> =0.9994 R=1	
Ecuación de ajuste lineal			
y = 0.006x		y = 0.0006x	

Tabla 4.13 Valores de las curvas de calibración para las concentraciones de los colorantes en la mezcla Amarillo no.5 - Rojo no.2

Mezcla Amarillo no.5 - Rojo no.2			
Amarillo no.5 ( $\lambda=374$ nm)		Rojo no.2 ( $\lambda=574$ nm)	
Concentración mg/L	Valor absoluto $\frac{dA}{d\lambda}$	Concentración mg/L	Valor absoluto $\frac{dA}{d\lambda}$
0	0	0	0
2	0.0014794	2	0.00157819
4	0.0027243	4	0.00322531
8	0.0054743	8	0.00658436
10	0.00675	10	0.00776749
12	0.0080576	12	0.00952469
16	0.0110926	16	0.01250514
20	0.0139856	20	0.01580041
Coeficientes de ajuste		Coeficientes de ajuste	
R <sup>2</sup> =0.9992 R=0.9995		R <sup>2</sup> =0.9995 R=0.9997	
Ecuación de ajuste lineal			
y = 0.00069x		y = 0.0008x	

## 4.4 Estudio de sorción

### 4.4.1 Pruebas preliminares de sorción

En la tabla 4.14 se presentan los resultados de la capacidad de sorción de cada uno de los lotes de MgAl-HDL sintetizados en la remoción de los colorantes Azul no.1, Rojo no.2 y Amarillo no.5.

Tabla 4.14 Resultados de la capacidad de sorción de cada uno de los lotes de MgAl-HDL sintetizados en la remoción de los colorantes

Lote	q <sub>e</sub> (mg/g) para el azul no.1	q <sub>e</sub> (mg/g) para el rojo.2 (mg/g)	q <sub>e</sub> (mg/g) para el amarillo no.5 (mg/g)
MgAl-HDL 30/12	94.285	82.440	34.708
MgAl-HDL 30/18	91.044	77.426	31.78
MgAl-HDL 30/24	92.140	85.678	36.46
MgAl-HDL 50/12	92.214	83.042	35.98
MgAl-HDL 50/18	91.304	82.040	33.73
MgAl-HDL 50/24	91.937	84.962	37.36
MgAl-HDL 70/12	92.554	77.842	35.71
MgAl-HDL 70/18	92.184	81.237	32.08
MgAl-HDL 70/24	93.772	86.309	35.02

Los resultados obtenidos del análisis ANOVA del diseño factorial 3<sup>2</sup>, de la sorción del colorante azul no.1, Rojo no.2 y Amarillo no.5. se presentan en las Tablas 4.15, 4.16 y 4.17 respectivamente.

Los resultados de la Tabla 4.15 obtenidos del análisis ANOVA del diseño factorial 3<sup>2</sup>, de la sorción del colorante azul no.1, indican que la interacción de la variable tiempo\*tiempo es altamente significativa y el modelo obtenido del análisis tiene un coeficiente de determinación del 91.32%.

Tabla 4.15 Resumen del diseño factorial 3<sup>2</sup> para la sorción del colorante Azul no.1

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Modelo	5	8.0929	1.6186	6.31	0.080
Lineal	2	0.4220	0.2110	0.82	0.519
Temperatura	1	0.1803	0.1803	0.70	0.463
Tiempo	1	0.2418	0.2418	0.94	0.403
Cuadrado	2	4.8418	2.4209	9.44	0.051
Temperatura*Temperatura	1	1.4274	1.4274	5.57	0.099
Tiempo*Tiempo	1	3.4144	3.4144	13.32	0.036
Interacción de 2 factores	1	2.8291	2.8291	11.03	0.045
Temperatura*Tiempo	1	2.8291	2.8291	11.03	0.045
Error	3	0.7692	0.2564		
Total	8	8.8621			
R <sup>2</sup>	91.320%				
qe=	114.46 - 0.3287 Temperatura - 1.690 Tiempo + 0.002112 Temperatura*Temperatura + 0.03629 Tiempo*Tiempo + 0.00701 Temperatura*Tiempo				

Como se observa en el comportamiento de la superficie en la Figura 4.29, el comportamiento de las variables en el proceso (temperatura y tiempo de maduración), demostrando que a tiempos cercanos a 18 horas y temperatura de 50 °C (nivel medio) se obtienen las peores capacidades de sorción en la remoción del colorante azul no.1.

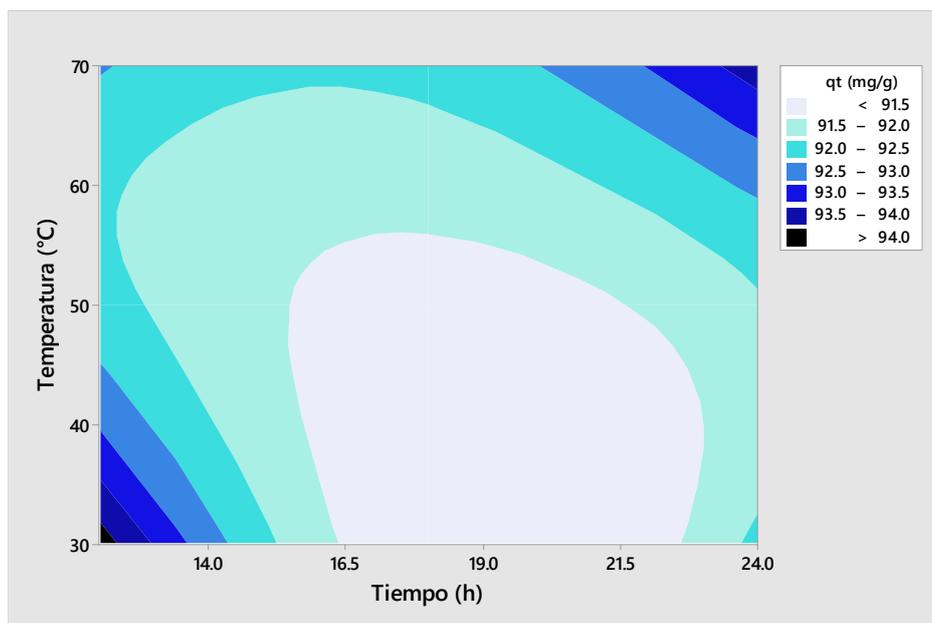


Figura 4.29 Superficie de respuesta de la capacidad de sorción el colorante azul no.1

Tabla 4.16 Resumen del diseño factorial  $3^2$  para la sorción del colorante Rojo no.2

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Modelo	5	62.2173	12.4435	2.10	0.287
Lineal	2	30.9451	15.4725	2.62	0.220
Temperatura	1	0.0041	0.0041	0.00	0.981
Tiempo	1	30.9410	30.9410	5.23	0.106
Cuadrado	2	24.4340	12.2170	2.07	0.273
Temperatura*Temperatura	1	4.6553	4.6553	0.79	0.440
Tiempo*Tiempo	1	19.7787	19.7787	3.34	0.165
Interacción de 2 factores	1	6.8382	6.8382	1.16	0.361
Temperatura*Tiempo	1	6.8382	6.8382	1.16	0.361
Error	3	17.7480	5.9160		
Total	8	79.9653			
$R^2$	77.81%				
qe=	$103.1 + 0.184 \text{ Temperatura} - 3.31 \text{ Tiempo}$ $- 0.00381 \text{ Temperatura*Temperatura}$ $+ 0.0874 \text{ Tiempo*Tiempo}$ $+ 0.0109 \text{ Temperatura*Tiempo}$				

Los resultados de la Tabla 4.16 obtenidos del análisis ANOVA del diseño factorial  $3^2$ , de la sorción del colorante Rojo no.2, indican que no hay una correlación significativa de las variables tiempo, temperatura ni de sus interacciones. El modelo obtenido del análisis tiene un coeficiente de determinación del 77.81%.

La Figura 4.30 muestra el comportamiento de las variables en el proceso (temperatura y tiempo de maduración) en el gráfico de superficie de respuesta en la sorción del colorante Rojo no. 2, se puede observar que a tiempos cercanos a 18 horas y temperatura de 30 °C se obtienen las peores capacidades de sorción en la remoción del colorante.

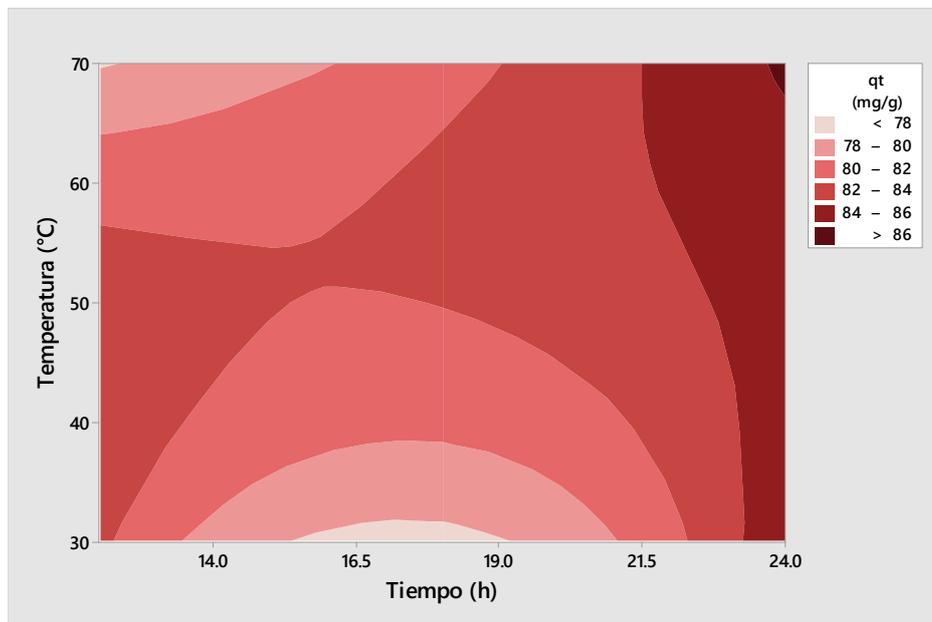


Figura 4.30 Superficie de respuesta de la capacidad de sorción el colorante Rojo no.2

En la Tabla 4.17 se presentan los resultados obtenidos del análisis ANOVA del diseño factorial  $3^2$ , de la sorción del colorante Amarillo no.5, los cuales indican que las interacciones cuadradas tiempo\*tiempo y temperatura\*temperatura son altamente significativa y el modelo obtenido del análisis tiene un coeficiente de determinación del 98.32%.

Tabla 4.17 Resumen del diseño factorial 3<sup>2</sup> para la sorción del colorante Amarillo no.5

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Modelo	5	28.7424	5.7485	35.02	0.007
Lineal	2	0.9971	0.4985	3.04	0.190
Temperatura	1	0.0032	0.0032	0.02	0.898
Tiempo	1	0.9939	0.9939	6.05	0.091
Cuadrado	2	26.2545	13.1273	79.97	0.002
Temperatura*Temperatura	1	3.9032	3.9032	23.78	0.016
Tiempo*Tiempo	1	22.3513	22.3513	136.16	0.001
Interacción de 2 factores	1	1.4908	1.4908	9.08	0.057
Temperatura*Tiempo	1	1.4908	1.4908	9.08	0.057
Error	3	0.4925	0.1642		
Total	8	29.2349			
R <sup>2</sup>	98.32%				
qe=	49.07 + 0.4397 Temperatura - 3.021 Tiempo - 0.003492 Temperatura*Temperatura + 0.09286 Tiempo*Tiempo - 0.00509 Temperatura*Tiempo				

La Figura 4.31 muestra el comportamiento de las variables en el proceso (temperatura y tiempo de maduración) en el gráfico de superficie de respuesta en la sorción del colorante Amarillo no. 5, se puede observar que a tiempos cercanos a 18 horas y temperatura de 30 °C se obtienen las peores capacidades de sorción en la remoción del colorante.

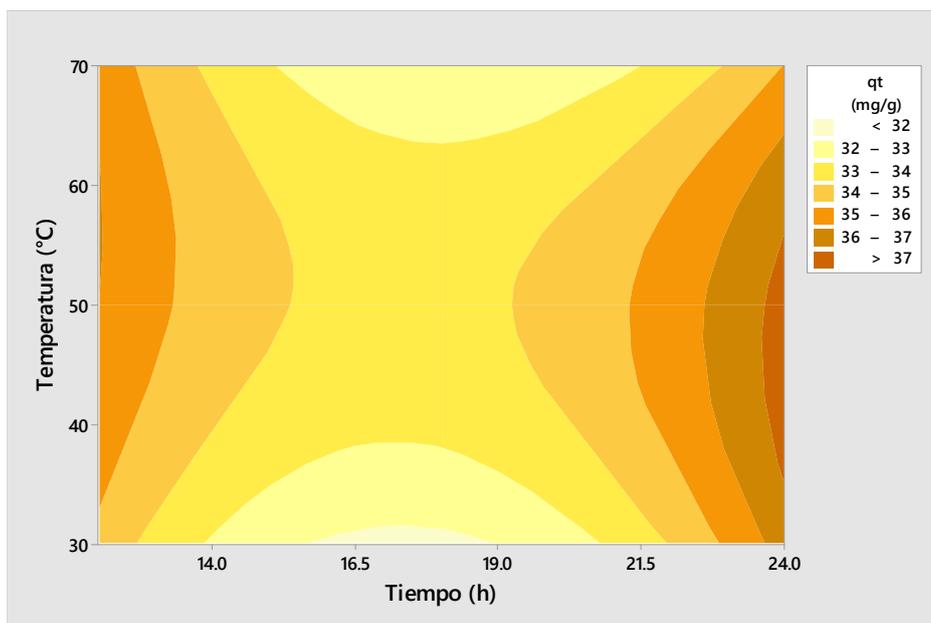


Figura 4.31 Superficie de respuesta de la capacidad de sorción el colorante Amarillo no.5

Con base a los resultados obtenidos del diseño factorial  $3^2$ , para el resto de los experimentos de sorción se optó por utilizar el lote MgAl-HDL 30/12 ya que en estas condiciones de maduración de los cristales del material MgAl-HDL se obtuvieron las mejores capacidades de sorción de los tres colorantes.

#### 4.4.2 Cinéticas de sorción

#### 4.4.3 Cinéticas de sorción del Azul no.1 con MgAl-HDL y MgAl-HDL

En la Tabla 4.18 se presentan los resultados de las cinéticas de sorción del colorante Azul no.1 con el MgAl-HDL y MgAl-CHDL, en 4 diferentes valores de pH (3, 6, 9, 12).

Tabla 4.18 Resultados de las cinéticas de sorción del colorante Azul no.1 con el MgAl-HDL y MgAl-CHDL

pH inicial 3 (MgAl-HDL)					pH inicial 3 (MgAl-CHDL)				
Tiempo (min)	pH final	CF (mg/L)	DS (qt)	qt (mg/g)	Tiempo (min)	pH final	CF (mg/L)	DS (qt)	qt (mg/g)
0	12.00	250.000	0.000	0.000	0	3.06	250.000	0.000	0.000
5	8.66	158.775	0.127	36.49	5	8.29	137.800	0.486	44.880
10	8.67	125.5275	0.776	49.789	10	8.15	86.167	1.268	65.533
20	9.72	84.12	0.933	66.352	20	7.86	55.585	2.695	77.766
40	8.80	73.82	0.639	70.472	40	8.03	0.015	0.003	99.994
120	9.87	37.1525	0.077	85.139	60	8.15	0.200	0.031	99.920
480	9.92	17.8475	0.129	92.861	120	9.20	0.034	0.017	99.986
960	8.84	15.1875	0.216	93.925	180	11.3	0.166	0.002	99.934
1440	10.20	12.96	0.769	94.816	360	8.34	0.178	0.002	99.929
pH inicial 6 (MgAl-HDL)					pH inicial 6 (MgAl-CHDL)				
Tiempo (min)	pH final	CF (mg/L)	DS (qt)	qt (mg/g)	Tiempo (min)	pH final	CF (mg/L)	DS (qt)	qt (mg/g)
0	6.10	250.000	0.000	0.000	0	6.10	250.000	0.000	0.000
5	8.2	134.93	0.797	46.028	5	8.84	115.035	2.461	53.986
10	7.99	138.97	2.313	44.412	10	8.23	53.813	1.583	78.475
20	8.29	124.845	2.927	50.062	20	8.24	16.973	0.598	93.211
40	7.44	91.995	0.172	63.202	40	9.06	0.154	0.023	99.938
120	8.14	53.565	1.451	78.574	60	8.32	0.105	0.022	99.958
480	8.39	34.1	0.008	86.36	120	10.26	0.062	0.002	99.975
960	8.39	26.54	1.589	89.384	180	8.39	0.099	0.012	99.961
1440	8.48	21.07	0.795	91.572	360	9.06	0.145	0.013	99.942
pH inicial 9 (MgAl-HDL)					pH inicial 9 (MgAl-CHDL)				
Tiempo (min)	pH final	CF (mg/L)	DS (qt)	qt (mg/g)	Tiempo (min)	pH final	CF (mg/L)	DS (qt)	qt (mg/g)
0	9.08	250.000	0.000	0.000	0	9.08	250.000	0.000	0.000
5	8.2	134.93	0.797	46.028	5	10.76	112.8825	0.675	54.847
10	7.99	138.97	2.313	44.412	10	9.85	38.7375	1.243	84.505
20	8.29	124.845	2.927	50.062	20	10.46	18.855	0.102	92.458
40	7.44	91.995	0.172	63.202	40	8.99	0.102	0.052	99.959
120	8.14	53.565	1.451	78.574	60	8.89	0.0655	0.010	99.973
480	8.39	34.1	0.008	86.36	120	8.46	0.1725	0.050	99.931
960	8.39	26.54	1.589	89.384	180	8.46	0.0435	0.015	99.983
1440	8.48	21.07	0.795	91.572	360	9.71	0.111	0.029	99.956
pH inicial 12 (MgAl-HDL)					pH inicial 12 (MgAl-CHDL)				
Tiempo (min)	pH final	CF (mg/L)	DS (qt)	qt (mg/g)	Tiempo (min)	pH final	CF (mg/L)	DS (qt)	qt (mg/g)
0	3.06	250.000	0.000	0.000	0	12.00	250.000	0.000	0.000
5	7.38	166.300	1.855	33.480	5	10.72	124.91	0.583	50.036
10	7.87	135.120	0.69	45.952	10	10.35	97.395	1.918	61.042
20	7.45	106.980	1.739	57.208	20	9.99	70.695	1.213	71.722
40	7.78	84.085	0.500	66.366	40	9.62	0.6	0.012	99.760
120	8.17	49.165	0.862	80.334	60	10.82	0.524	0.031	99.790
480	8.30	29.960	2.367	88.016	120	10.37	0.0675	0.016	99.973
960	8.09	20.045	0.596	91.982	180	10.27	0.111	0.061	99.956
1440	8.29	20.840	0.164	91.664	360	11.53	0.0435	0.020	99.983

CF=Concentración final, DS= Desviación estándar

En la Tabla 4.18 se puede apreciar que al aumentar el valor de pH la capacidad de sorción en el equilibrio con el material MgAl-HDL tiene un valor máximo de 94.816 mg/g a pH de 3, mientras para los pH 6, 9 y 12 permanece prácticamente constante en 91.5 mg/g. Por otro lado, con el material MgAl-CHDL la máxima capacidad de sorción permaneció prácticamente constante en 99.900 mg/g independientemente del valor de pH.

La disminución de la capacidad de sorción del colorante Azul no.1 con respecto al pH con el uso del MgAl-HDL, se puede observar de una mejor manera en la Figura 4.32 en donde se graficó la capacidad de sorción en el equilibrio de cada ensayo con respecto al pH.

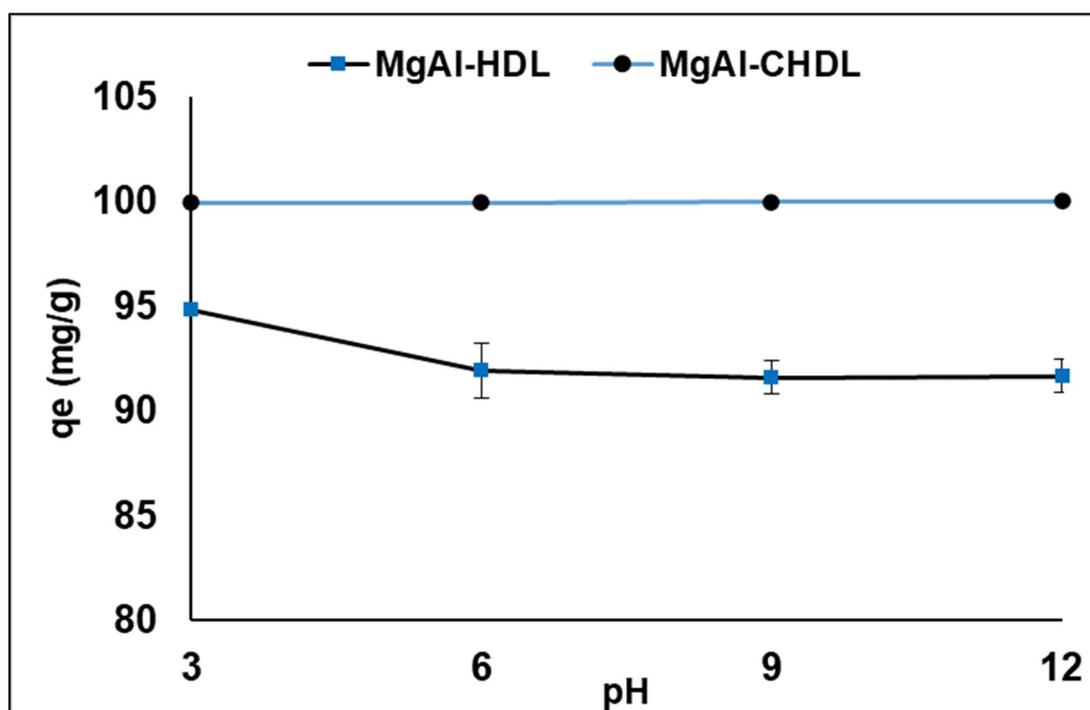


Figura 4.32 Capacidad de sorción del colorante Azul no.1 con respecto al pH

El valor de pH inicial de la solución del colorante afecta las propiedades químicas de este y determina la carga superficial y el grado de ionización del adsorbente (Wang, Li, Zhang, & Wei, 2019).

El efecto de la disminución de la capacidad de sorción del colorante Azul no.1 con el aumento del pH con el uso del MgAl-HDL, puede ser explicada por la presencia de sitios activos cargados positivamente sobre la superficie del material adsorbente a  $\text{pH} < 9.5$  ( $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pcc}}$ ), que favorecen de esta forma las interacciones electrostáticas debido a la naturaleza aniónica del colorante.

Para el caso del material MgAl-CHDL se logró prácticamente la máxima capacidad de sorción posible en los 4 valores de pH, por lo cual no se observó la influencia del pH. La razón de esto fue que el material MgAl-CHDL mostró una capacidad de adsorción mucho mayor que la del material MgAl-HDL a las mismas condiciones experimentales.

En la Tabla 4.19 se presenta un resumen de los parámetros de los modelos cinéticos de sorción PFO, PSO, Elovich y IPD para la sorción del colorante Azul no.1 con los materiales MgAl-HDL y MgAl-CHDL.

Tabla 4.19 Resumen de los parámetros de los modelos cinéticos de sorción de PFO, PSO, Elovich y IPD para la sorción del colorante Azul no.1 con los materiales MgAl-HDL y MgAl-CHDL

MgAl-HDL											
pH inicial	PFO			PSO			Elovich			IPD	
	$q_e$ (mg/g)	$k_1$ (1/min)	$R^2$	$q_e$ (mg/g)	$k_2$ (g/mg·min)	$R^2$	$a$ (mg/g·min)	$b$ (g/mg)	$R^2$	$k_{IPD}$	$R^2$
3	88.7312	0.0762	0.957	93.352	0.0012	0.993	212.984	0.1023	0.9647	3.4006	0.656
6	84.2807	0.0607	0.950	88.466	0.0010	0.988	97.133	0.0994	0.9735	3.2004	0.682
9	83.0729	0.0674	0.887	86.817	0.0013	0.959	186.295	0.1088	0.9825	3.2078	0.679
12	85.5834	0.0638	0.950	89.926	0.0011	0.991	112.718	0.0992	0.9770	3.2620	0.679
MgAl-CHDL											
pH inicial	PFO			PSO			Elovich			IPD	
	$q_e$ (mg/g)	$k_1$ (1/min)	$R^2$	$q_e$ (mg/g)	$k_2$ (g/mg·min)	$R^2$	$a$ (mg/g·min)	$b$ (g/mg)	$R^2$	$k_{IPD}$	$R^2$
3	99.375	0.103	0.989	105.966	0.0015	0.987	238.797	0.078	0.928	8.041	0.662
6	99.730	0.154	0.999	104.754	0.0025	0.988	3559.724	0.108	0.931	8.207	0.619
9	99.625	0.168	0.997	104.405	0.0028	0.984	7901.533	0.116	0.930	8.229	0.611
12	98.963	0.097	0.989	103.547	0.0016	0.970	220.370	0.078	0.935	8.004	0.670

Para el material MgAl-HDL para los valores de pH de 3, 6, 9 y 12 , los datos experimentales de cinéticas de sorción para el colorante Azul no.1 se ajustaron al modelo de PSO ( $R^2 > 0.95$ ). Estos resultados sugieren que la velocidad de adsorción depende de la concentración de los colorantes más que de los sitios de adsorción disponibles del MgAl-HDL (Wang & Guoa, 2020). Para el caso del material MgAl-CHDL para los diferentes pH los datos experimentales de cinéticas de sorción se ajustaron al modelo de PFO ( $R^2 > 0.95$ ). Estos resultados sugieren que la velocidad de adsorción depende de los sitios de adsorción disponibles del MgAl-CHDL más que de la concentración de colorante (Wang, Li, Zhang, & Wei, 2019). La Figura 4.33 muestran los gráficos de los ajustes de los datos experimentales a los modelos cinéticos de sorción PFO, PSO, Elovich y IPD, con el material MgAl-HDL para los valores de pH de 3, 6,9 y 12.

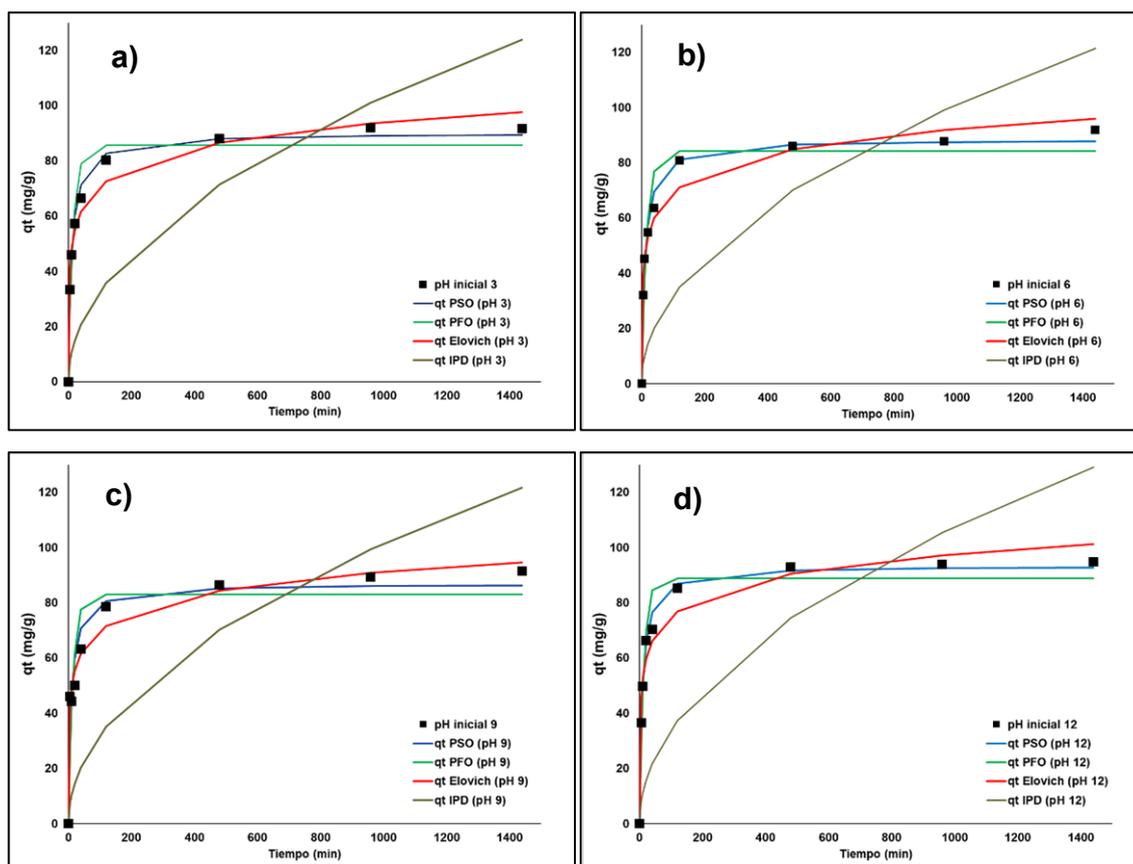


Figura 4.33 Modelos cinéticos de PFO, PSO, Elovich y IPD de la sorción del Azul no.1 con MgAl-HDL para pH de 3 (a), 6 (b), 9 (c) y 12 (d)

La Figura 4.33 revela la influencia del tiempo de contacto en la adsorción del Azul no.1 con el MgAl-HDL bajo diferentes pH iniciales. A partir de la figura se evidencia que la adsorción del Azul no.1 solo tomó menos de 480 minutos para que la adsorción alcanzara el equilibrio en los cuatro valores de pH.

La Figura 4.34 muestran los gráficos de los ajustes de los datos experimentales a los modelos cinéticos de sorción PFO, PSO, Elovich y IPD, con el material MgAl-CHDL para los valores de pH de 3, 6, 9 y 12.

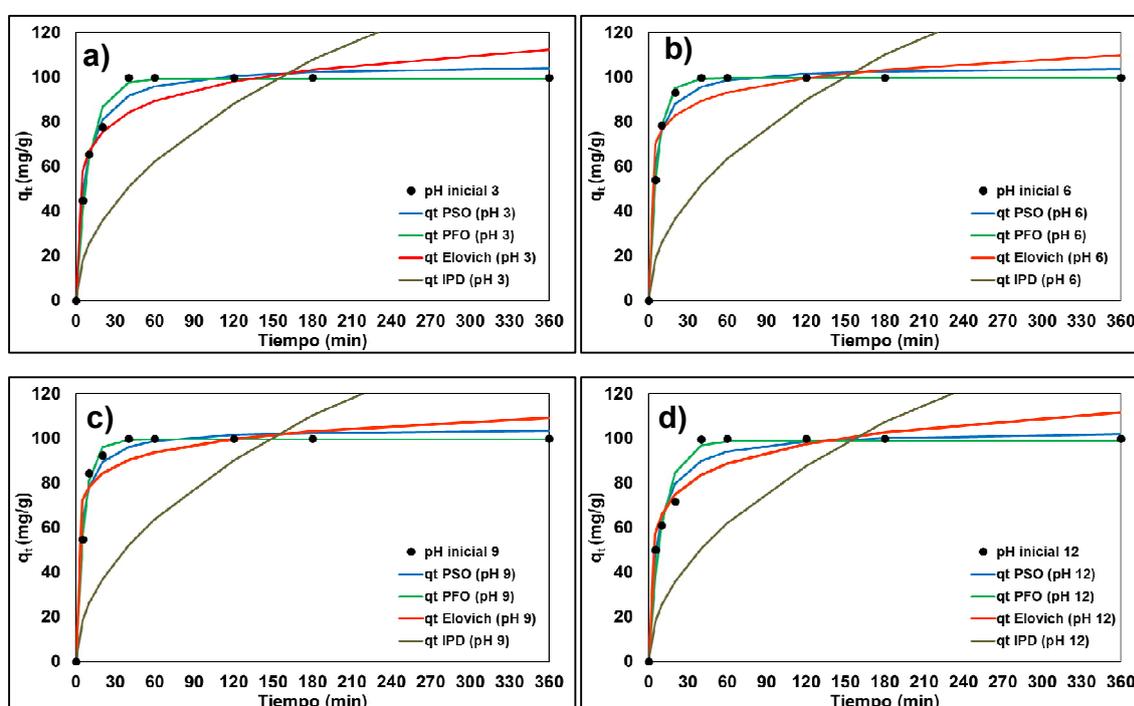


Figura 4.34 Modelos cinéticos de PFO, PSO, Elovich y IPD de la sorción del Azul no.1 para pH de 3 (a), 6(b), 9 (c) y 12 (d) con MgAl-CHDL

La Figura 4.33 muestra la influencia del tiempo de contacto en la adsorción del Azul no.1 con el MgAl-CHDL bajo diferentes pH iniciales. A partir de la figura se observa que la adsorción del Azul no.1 fue más rápida en comparación con el material sin calcinar y solo tomó 60 minutos para que la adsorción alcanzara el equilibrio para los cuatro valores de pH.

#### 4.4.4 Cinéticas de sorción del Rojo no.2 con MgAl-HDL y MgAl-HDL

En la Tabla 4.20 se presentan los resultados de la cinética de sorción del Rojo no.2 con el MgAl-HDL en 4 diferentes pH (3, 6, 9, 12), los resultados muestran que la mayor capacidad de sorción en el equilibrio con el material MgAl-HDL tiene un valor máximo de 90.883 mg/g a pH de 3, y disminuye al aumentar el valor de pH. Por otro lado, con el material MgAl-CHDL la máxima capacidad de sorción permaneció prácticamente constante en 99.900 mg/g independientemente del valor de pH.

Tabla 4.20 Resultados de las cinéticas de sorción del colorante Rojo no.2 con el MgAl-HDL y MgAl-CHDL

pH inicial 3 (MgAl-HDL)					pH inicial 3 (MgAl-CHDL)				
Tiempo (min)	pH final	CF (mg/L)	DS (qt)	qt (mg/g)	Tiempo (min)	pH final	CF (mg/L)	DS (qt)	qt (mg/g)
0	3.00	250.00	0.000	0.000	0	3.00	250.000	0.000	0.000
5	8.09	173.200	2.375	30.720	5	7.82	168.550	0.255	32.580
10	7.67	112.050	0.876	55.180	10	8.04	106.350	0.764	57.460
20	8.08	85.820	2.228	65.672	20	8.14	14.735	1.202	94.106
40	8.22	65.825	1.117	73.670	40	8.10	1.512	0.170	99.395
120	8.25	47.975	0.675	80.810	60	8.66	0.012	0.005	99.995
480	8.33	32.703	0.742	86.919	120	8.45	0.081	0.007	99.968
960	8.08	30.078	3.107	87.969	180	8.63	0.081	0.007	99.968
1440	7.95	22.793	0.202	90.883	360	11.45	0.012	0.005	99.995
pH inicial 6 (MgAl-HDL)					pH inicial 6 (MgAl-CHDL)				
Tiempo (min)	pH final	CF (mg/L)	DS (qt)	qt (mg/g)	Tiempo (min)	pH final	CF (mg/L)	DS (qt)	qt (mg/g)
0	6	250.000	0.000	0.000	0	6.00	250.000	0.000	0.000
5	8.31	168.450	1.159	32.62	5	9.01	111.850	0.990	55.260
10	8.35	125.100	1.357	49.96	10	8.38	69.465	0.269	72.214
20	8.59	88.810	2.160	64.476	20	9.33	42.630	0.339	82.948
40	8.32	78.325	1.965	68.67	40	8.47	0.033	0.020	99.987
120	8.32	59.315	1.552	76.274	60	8.45	0.093	0.040	99.963
480	8.35	39.510	0.472	84.196	120	9.26	0.081	0.020	99.968
960	8.09	33.063	1.958	86.775	180	8.65	0.021	0.000	99.992
1440	8.45	32.940	2.364	86.824	360	10.25	0.176	0.020	99.930
pH inicial 9 (MgAl-HDL)					pH inicial 9 (MgAl-CHDL)				
Tiempo (min)	pH final	CF (mg/L)	DS (qt)	qt (mg/g)	Tiempo (min)	pH final	CF (mg/L)	DS (qt)	qt (mg/g)
0	9	250.000	0.00	0.000	0	9.00	250.000	0.000	0.000
5	7.87	185.650	2.271	25.740	5	10.82	133.700	0.113	46.520
10	8.46	141.100	0.962	43.560	10	9.20	95.140	1.148	61.944
20	8.65	88.605	0.240	64.558	20	9.46	42.835	0.744	82.866
40	8.21	82.675	0.834	66.930	40	11.56	0.003	0.000	100.001
120	8.57	61.105	0.268	75.558	60	11.80	0.003	0.000	100.001
480	8.50	57.225	0.438	77.110	120	10.80	0.057	0.007	99.977

960	8.47	55.650	0.339	77.740	180	11.67	0.129	0.061	99.949
1440	8.50	49.815	1.802	80.074	360	11.90	0.033	0.007	99.987
pH inicial 12 (MgAl-HDL)					pH inicial 12 (MgAl-CHDL)				
Tiempo (min)	pH final	CF (mg/L)	DS (q <sub>t</sub> )	q <sub>t</sub> (mg/g)	Tiempo (min)	pH final	CF (mg/L)	DS (q <sub>t</sub> )	q <sub>t</sub> (mg/g)
0	12.00	250.000	0.000	0.000	0	12.00	250.000	0.000	0.000
5	9.21	160.100	0.226	35.96	5	11.19	155.250	2.715	37.900
10	8.88	144.300	1.018	42.28	10	11.06	77.395	3.001	69.042
20	9.28	112.700	3.111	54.92	20	10.15	31.388	0.946	87.445
40	9.58	106.860	1.222	57.256	40	11.30	0.141	0.040	99.944
120	9.00	97.140	0.645	61.144	60	11.62	0.033	0.007	99.987
480	8.76	94.725	0.636	62.11	120	12.01	0.117	0.027	99.953
960	8.55	84.090	0.899	66.364	180	12.10	0.188	0.108	99.925
1440	8.84	80.215	0.676	67.914	360	12.03	0.021	0.000	99.992

CF=Concentración final, DS= Desviación estándar

El efecto del pH con respecto de la capacidad de sorción del colorante Rojo no.2 con, se puede observar de una mejor manera en la Figura 4.35 en la cual se graficó la capacidad de sorción en el equilibrio de cada ensayo con respecto al pH.

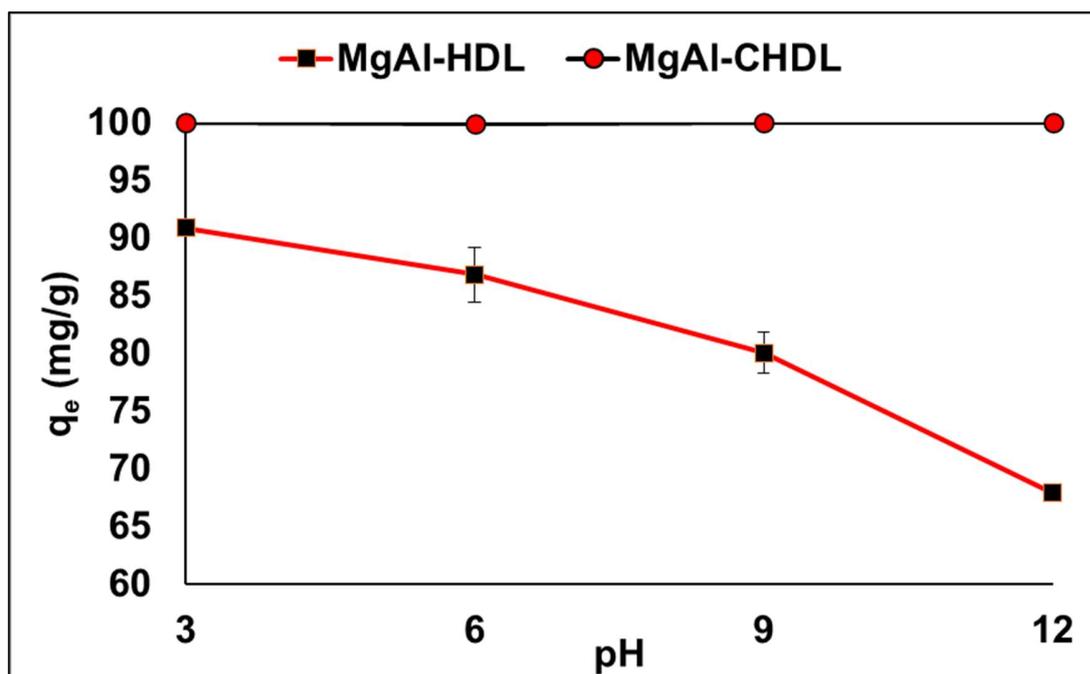


Figura 4.35 Capacidad de sorción del colorante Rojo no.2 con respecto al pH

La disminución de la capacidad de adsorción con el aumento del pH se puede explicar debido a que a pH bajos, hay más iones de hidrógeno en la solución, lo que hace

que la superficie del adsorbente tenga más cargas positivas, lo que promueve la atracción electrostática entre el aniones  $\text{SO}_3^-$  cargados negativamente del colorante y la superficie del adsorbente (Guo, Zhu, Qiu, & Zhao, 2013).

En la Tabla 4.21 se presenta un resumen de los parámetros de los modelos cinéticos de sorción PFO, PSO, Elovich y IPD para la sorción del colorante Rojo no.2.

Tabla 4.21 Resumen de los parámetros de los modelos cinéticos de sorción de PFO, PSO, Elovich y IPD para la sorción del colorante Rojo no.2 con los materiales MgAl-HDL y MgAl-CHDL

MgAl-HDL											
pH inicial	PFO			PSO			Elovich			IPD	
	$q_e$ (mg/g)	$k_1$ (1/min)	$R^2$	$q_e$ (mg/g)	$k_2$ (g/mg·min)	$R^2$	$a$ (mg/g·min)	$b$ (g/mg)	$R^2$	$k_{IPD}$	$R^2$
3	84.561	0.088	0.975	88.862	0.0014	0.992	362.741	0.115	0.936	3.241	0.635
6	81.151	0.088	0.968	85.389	0.0015	0.994	330.832	0.118	0.954	3.128	0.643
9	76.366	0.083	0.989	80.153	0.0015	0.986	312.900	0.128	0.897	2.879	0.620
12	62.485	0.132	0.967	65.160	0.0033	0.991	5246.207	0.204	0.964	2.879	0.606
MgAl-CHDL											
pH inicial	PFO			PSO			Elovich			IPD	
	$q_e$ (mg/g)	$k_1$ (1/min)	$R^2$	$q_e$ (mg/g)	$k_2$ (g/mg·min)	$R^2$	$a$ (mg/g·min)	$b$ (g/mg)	$R^2$	$k_{IPD}$	$R^2$
3	101.188	0.092	0.989	108.769	0.0012	0.952	118.807	0.069	0.862	3.241	0.651
6	98.336	0.135	0.976	103.990	0.0021	0.989	1022.299	0.095	0.950	8.108	0.643
9	99.725	0.103	0.993	106.214	0.0015	0.987	257.829	0.079	0.926	8.061	0.659
12	99.576	0.097	0.984	106.665	0.0014	0.977	159.554	0.074	0.910	8.022	0.665

Para el material MgAl-HDL para los valores de pH de 3, 6, 9 y 12 , los datos experimentales de cinéticas de sorción para el colorante Rojo no.2 se ajustaron al modelo de PSO ( $R^2 > 0.98$ ). Estos resultados sugieren que la velocidad de adsorción depende de la concentración de los colorantes más que de los sitios de adsorción disponibles del MgAl-HDL (Wang & Guoa, 2020).

Para el caso del material MgAl-CHDL para los diferentes pH los datos experimentales de cinéticas de sorción se ajustaron al modelo de PFO ( $R^2 > 0.98$ ). Estos resultados sugieren que la velocidad de adsorción depende de los sitios de adsorción disponibles del MgAl-CHDL más que de la concentración de colorante (Wang, Li, Zhang, & Wei, 2019).

Las Figuras 4.36 y 4.37 muestran los gráficos de los modelos cinéticos de pseudo primer orden (PFO), pseudo segundo orden (PSO), Elovich y difusión intraparticular (IPD), para los valores de pH de 3, 6, 9 y 12.

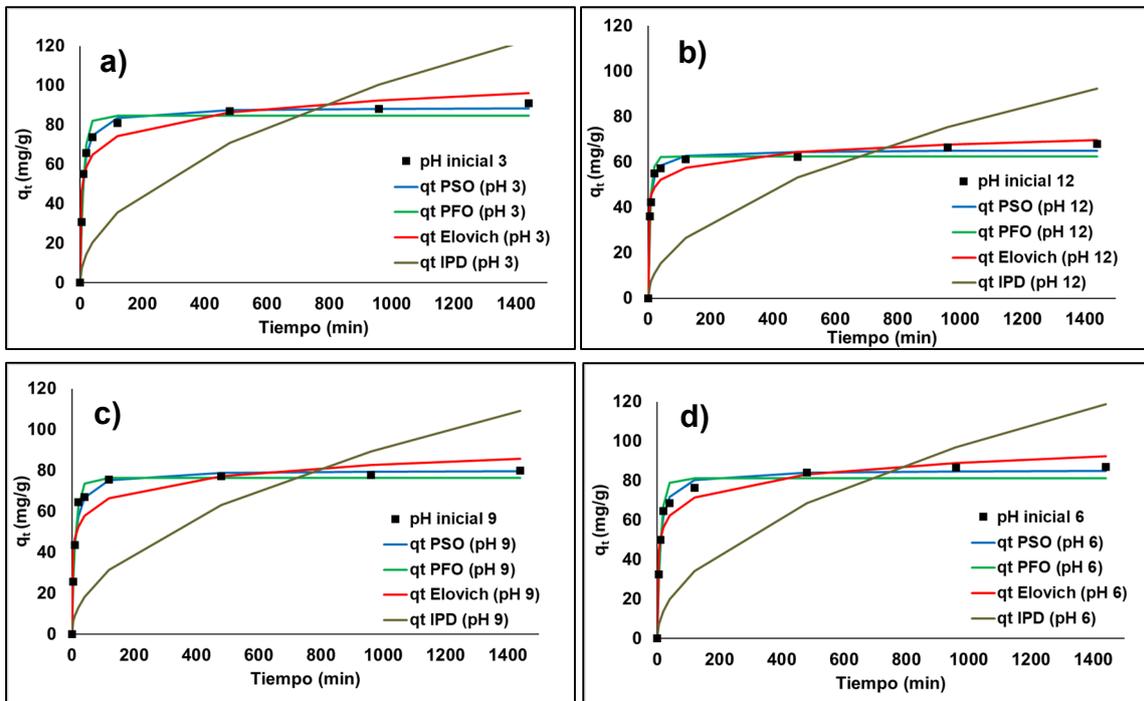


Figura 4.36 Modelos cinéticos de PFO, PSO, Elovich y IPD de la sorción del Rojo no.2 para pH de 3 (a), 6 (b), 9 (c) y 12 (d) con MgAl-HDL

En la Figura 4.36 se puede observar la influencia del tiempo de contacto en la adsorción del Rojo no.2 con el MgAl-HDL bajo diferentes pH iniciales. A partir de la figura se evidencia que la adsorción del Rojo no.2 solo tomó 960 minutos para que la adsorción alcanzara el equilibrio en los cuatro valores de pH.

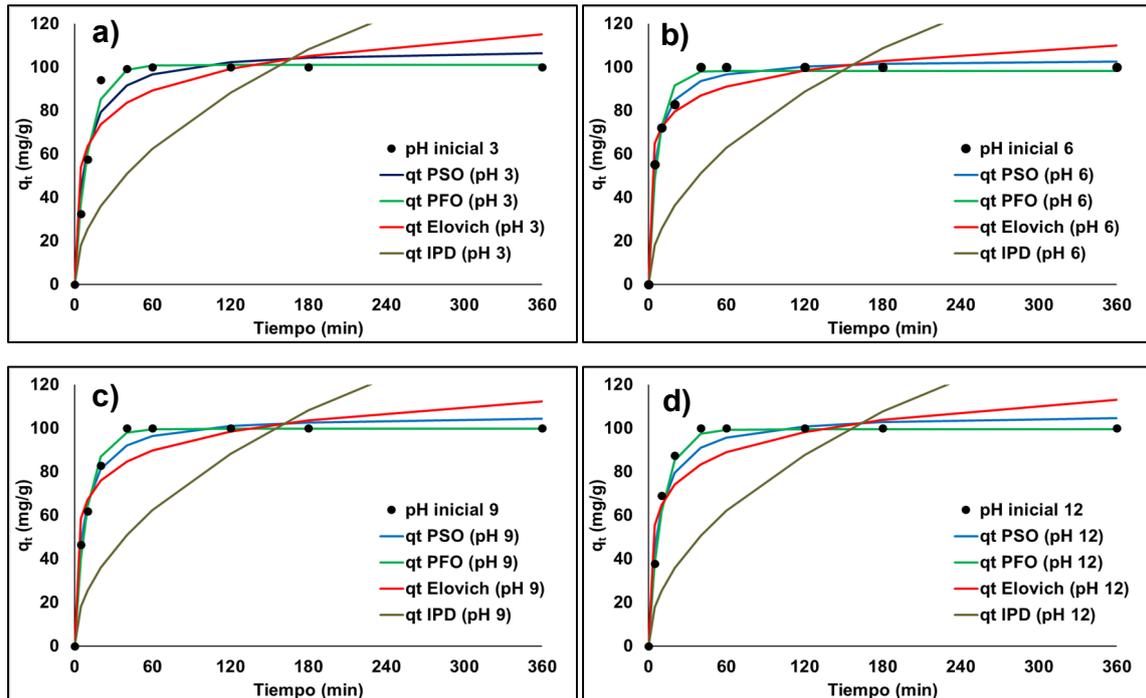


Figura 4.37 Modelos cinéticos de PFO, PSO, Elovich y IPD de la sorción del Rojo no.2 para pH de 3 (a), 6 (b), 9 (c) y 12 (d) con MgAl-CHDL

La Figura 4.37 muestra la influencia del tiempo de contacto en la adsorción del Rojo no.2 con el MgAl-CHDL para los pH iniciales de 3, 6, 9 y 12. A partir de la figura se observa que la adsorción del Rojo no.2 fue más rápida en comparación con el material sin calcinar y tomó menos de 60 minutos para que la adsorción alcanzara el equilibrio para los cuatro valores de pH.

#### 4.4.5 Cinéticas de sorción del Amarillo no.5 con MgAl-HDL y MgAl-HDL

En la Tabla 4.22 se presentan los resultados de las cinéticas de sorción del colorante Azul no.1 con el MgAl-HDL y MgAl-CHDL, en 4 diferentes pH (3, 6, 9, 12).

Tabla 4.22 Resultados de las cinéticas de sorción del colorante Amarillo no.5 con el MgAl-HDL y MgAl-CHDL

pH inicial 3 (MgAl-HDL)					pH inicial 3 (MgAl-CHDL)				
Tiempo (min)	pH final	CF (mg/L)	DS (qt)	qt (mg/g)	Tiempo (min)	pH final	CF (mg/L)	DS (qt)	qt (mg/g)
0	3.03	250.000	0.000	0.000	0	3.03	250.000	0.000	0.000
5	7.8	179.530	1.680	28.188	5	9.95	147.555	2.165	40.978
10	7.48	170.190	0.481	31.924	10	9.15	125.415	0.899	49.834
20	7.95	160.010	1.680	35.996	20	10.39	66.650	0.119	73.340
40	7.99	158.990	0.345	36.404	40	10.31	8.436	2.395	96.626
120	8.09	159.300	0.170	36.280	60	10.97	0.112	0.032	99.955
480	8.18	157.125	1.315	37.150	120	10.21	0.165	0.042	99.934
960	8.14	156.400	0.962	37.440	180	11.44	0.102	0.018	99.959
1440	7.78	156.075	0.269	37.570	360	11.59	0.335	0.018	99.866
pH inicial 6 (MgAl-HDL)					pH inicial 6 (MgAl-CHDL)				
Tiempo (min)	pH final	CF (mg/L)	DS (qt)	qt (mg/g)	Tiempo (min)	pH final	CF (mg/L)	DS (qt)	qt (mg/g)
0	6.00	250.000	0.000	0.000	0	6.00	250.000	0.000	0.000
5	7.04	233.400	1.394	6.640	5	10.26	145.935	1.171	41.626
10	8.13	225.600	1.734	9.760	10	10.31	114.735	0.823	54.106
20	8.09	177.620	2.523	28.952	20	10.69	78.293	2.160	68.683
40	8.19	173.100	1.612	30.760	40	10.39	15.200	1.471	93.920
120	8.22	168.650	1.420	32.540	60	11.6	2.000	0.804	99.200
480	8.29	167.550	1.273	32.980	120	11.27	0.515	0.132	99.794
960	8.22	163.800	0.255	34.480	180	11.28	0.239	0.012	99.904
1440	8.21	163.575	0.467	34.570	360	11.73	1.225	0.498	99.510
pH inicial 9 (MgAl-HDL)					pH inicial 9 (MgAl-CHDL)				
Tiempo (min)	pH final	CF (mg/L)	DS (qt)	qt (mg/g)	Tiempo (min)	pH final	CF (mg/L)	DS (qt)	qt (mg/g)
0	9.00	250.000	0.000	0.000	0	9.00	250.000	0.000	0.000
5	7.89	249.500	0.283	0.200	5	10.69	194.040	0.000	22.384
10	7.67	223.900	0.849	10.440	10	9.91	158.325	0.806	36.670
20	8.3	179.320	1.561	28.272	20	10.94	99.653	1.616	60.139
40	8.26	177.190	1.556	29.124	40	11.47	3.367	0.973	98.653
120	8.2	171.975	0.382	31.210	60	11.40	0.621	0.120	99.752
480	8.22	172.200	1.358	31.120	120	11.64	0.250	0.018	99.900
960	8.32	171.525	0.721	31.390	180	11.98	0.101	0.030	99.960
1440	8.33	168.825	1.146	32.470	360	11.53	0.282	0.120	99.887
pH inicial 12 (MgAl-HDL)					pH inicial 12 (MgAl-CHDL)				
Tiempo (min)	pH final	CF (mg/L)	DS (qt)	qt (mg/g)	Tiempo (min)	pH final	CF (mg/L)	DS (qt)	qt (mg/g)
0	12.00	250.000	0.000	0.000	0	12.00	250.000	0.000	0.000
5	8.33	220.500	0.849	11.800	5	11.61	23.752	0.560	189.630
10	8.46	216.000	1.923	13.600	10	11.31	41.434	2.626	151.058
20	8.81	183.890	0.379	26.444	20	11.32	50.596	2.881	128.603
40	8.65	184.650	0.481	26.140	40	12.10	68.920	0.628	76.590
120	8.68	184.480	0.023	26.208	60	12.08	97.326	2.224	10.618
480	8.55	184.425	1.146	26.230	120	12.19	99.811	0.066	0.356
960	8.78	184.275	0.212	26.290	180	12.21	99.938	0.012	0.176
1440	8.74	182.175	1.146	27.130	360	12.3	99.879	0.150	0.568

CF=Concentración final, DS= Desviación estándar

En la Tabla 4.22 se puede apreciar que la capacidad de sorción en el equilibrio con el material MgAl-HDL tiene un valor máximo de 34.570 mg/g a pH de 3 y fue disminuyendo al incrementarse el pH. Por otro lado, con el material MgAl-CHDL la máxima capacidad de sorción permaneció prácticamente constante en 99.900 mg/g independientemente del valor de pH.

La disminución de la capacidad de sorción del colorante con respecto al pH con el uso del MgAl-HDL, se puede observar de una mejor manera en la Figura 4.38 en donde se graficó la capacidad de sorción en el equilibrio de cada ensayo con respecto al pH.

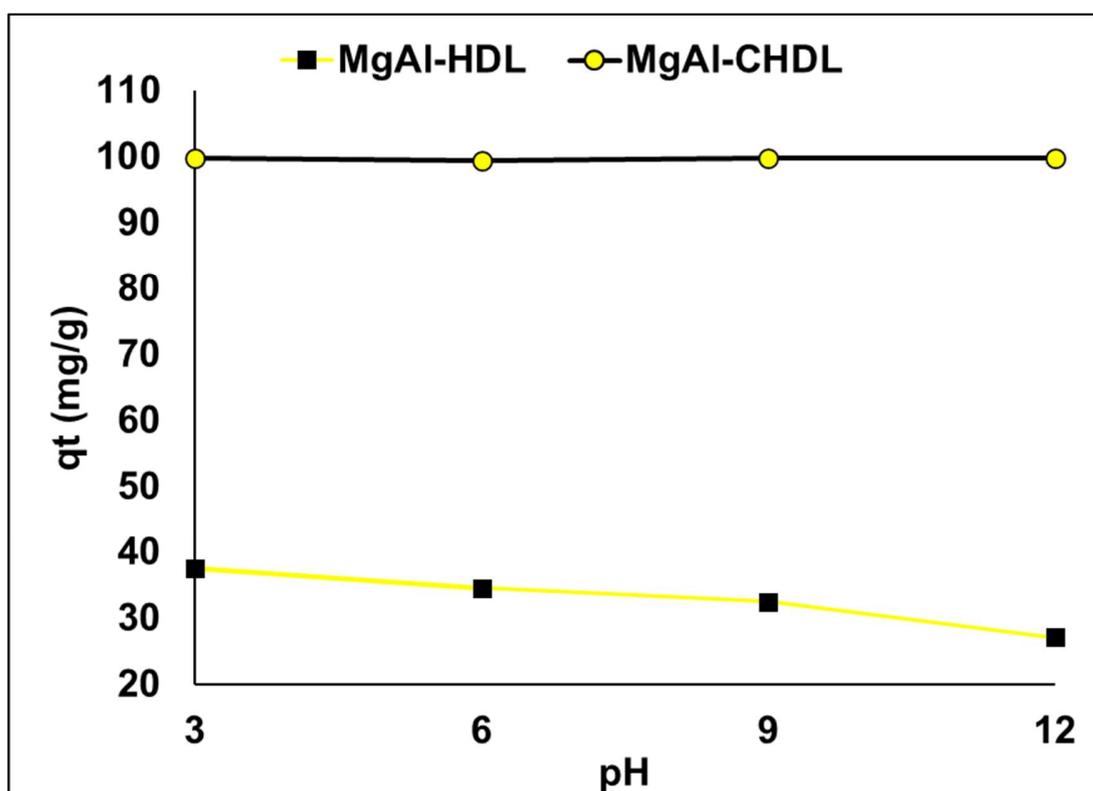


Figura 4.38 Capacidad de sorción del colorante Azul no.1 con respecto al pH

En la Figura 4.38 se aprecia que al aumentar el valor de pH la capacidad de sorción en el equilibrio con el material MgAl-HDL disminuye, esto se puede a por la presencia de sitios activos cargados positivamente sobre la superficie del material adsorbente

a  $\text{pH} < 9.5$  ( $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pcc}}$ ), que favorecen de esta forma las interacciones electrostáticas debido a la naturaleza aniónica del colorante.

Para el caso del material MgAl-CHDL se logró prácticamente la máxima capacidad de sorción posible en los 4 valores de pH, por lo cual no se observó la influencia del pH, debido a que este material tuvo la mayor capacidad de sorción posible en los ensayos con los 4 valores de pH.

En la Tabla 4.23 se presenta un resumen de los parámetros de los de los modelos cinéticos de sorción de PFO, PSO, Elovich y IPD para la sorción del colorante Amarillo no.5 con los materiales MgAl-HDL y MgAl-CHDL.

Tabla 4.23 Resumen de los parámetros de los modelos cinéticos de sorción de PFO, PSO, Elovich y IPD para la sorción del colorante Amarillo no.5 con los materiales MgAl-HDL y MgAl-CHDL

MgAl-HDL											
pH inicial	PFO			PSO			Elovich			IPD	
	$q_e$ (mg/g)	$k_1$ (1/min)	$R^2$	$q_e$ (mg/g)	$k_2$ (g/mg·min)	$R^2$	$a$ (mg/g·min)	$b$ (g/mg)	$R^2$	$k_{\text{IPD}}$	$R^2$
3	36.643	0.267	0.998	37.534	0.0166	0.993	1955552721	0.729	0.977	1.415	0.543
6	33.968	0.058	0.953	35.723	0.0022	0.924	22.116	0.231	0.806	1.245	0.626
9	32.023	0.056	0.912	33.764	0.0022	0.881	13.481	0.230	0.740	1.162	0.604
12	26.730	0.101	0.967	27.687	0.0061	0.936	895.164	0.456	0.829	0.995	0.577
MgAl-CHDL											
pH inicial	PFO			PSO			Elovich			IPD	
	$q_e$ (mg/g)	$k_1$ (1/min)	$R^2$	$q_e$ (mg/g)	$k_2$ (g/mg·min)	$R^2$	$a$ (mg/g·min)	$b$ (g/mg)	$R^2$	$k_{\text{IPD}}$	$R^2$
3	99.947	0.076	0.989	107.694	0.0011	0.980	76.875	0.066	0.919	7.916	0.691
6	99.056	0.077	0.982	106.616	0.0011	0.984	81.871	0.067	0.919	7.875	0.696
9	101.877	0.051	0.987	112.892	0.0006	0.952	20.968	0.051	0.871	7.727	0.713
12	100.141	0.038	0.980	111.448	0.0005	0.975	13.773	0.048	0.936	7.427	0.787

Para los materiales MgAl-CHDL y MgAl-HDL a los diferentes pH, los datos experimentales de cinéticas de sorción se ajustaron al modelo de PFO ( $R^2 > 0.92$ ). Estos resultados sugieren que la velocidad de adsorción depende de los sitios de adsorción disponibles del MgAl-CHDL más que de la concentración de colorante (Wang, Li, Zhang, & Wei, 2019).

Las Figuras 4.39 y 4.40 muestran los gráficos de los modelos cinéticos de pseudo primer orden (PFO), pseudo segundo orden (PSO), Elovich y difusión intraparticular (IPD), para los valores de pH de 3, 6, 9 y 12.

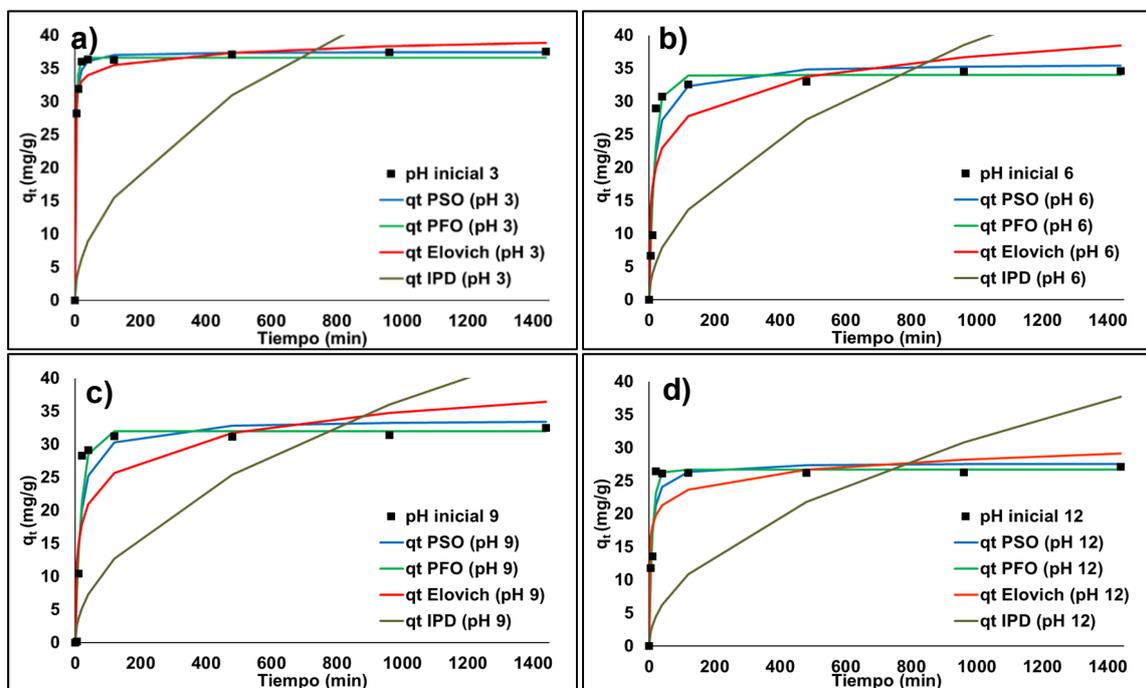


Figura 4.39 Modelos cinéticos de PFO, PSO, Elovich y IPD de la sorción del Amarillo no.5 para pH de 3 (a), 6 (b), 9 (c) y 12 (d) con MgAl-HDL

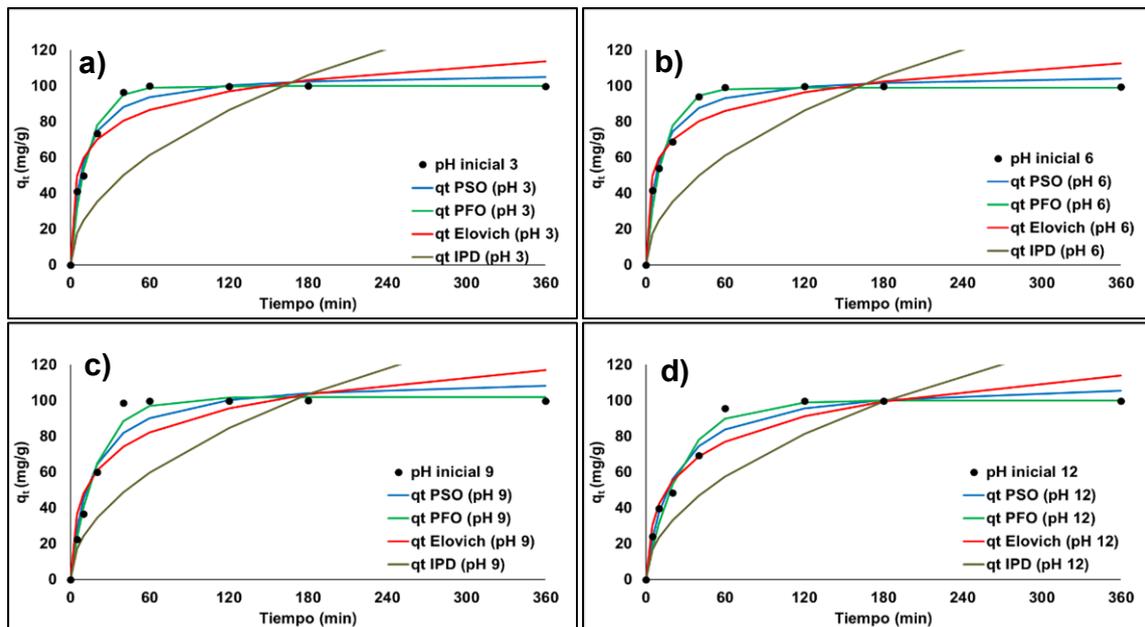


Figura 4.40 Modelos cinéticos de PFO, PSO, Elovich y IPD de la sorción del Amarillo no.5 para pH de 3 (a), 6 (b), 9 (c) y 12 (d) con MgAl-CHDL

#### 4.4.6 Isotermas de sorción

De acuerdo con los resultados presentados en la sección anterior se seleccionó el material MgAl-CHDL para realizar los experimentos de isotermas de sorción en mezclas monocomponente y bicomponentes ya que, fue el adsorbente el que obtuvo la mayor capacidad de adsorción para todos los experimentos ( $q_e=99.99$  mg/g) así como el menor tiempo de equilibrio (tiempo < 60 minutos).

Los resultados obtenidos de las isotermas de sorción de las soluciones monocomponentes de los colorantes Azul no.1, Rojo no.2 y Amarillo no.5 con el material MgAl-CHDL se muestran en la Tabla 4.24, donde  $q_e$  y  $C_e$  representan la cantidad de colorante sorbido en el material MgAl-CHDL y la concentración del colorante en solución al equilibrio respectivamente.

Tabla 4.24 resultados obtenidos de las isotermas de sorción de las soluciones monocomponentes de los colorantes Azul no.1, Rojo no.2 y Amarillo no.5 con el material MgAl-CHDL

Colorante	C <sub>i</sub> (mg/L)	Temperatura 30 °C				Temperatura 50 °C			
		pH final	C <sub>e</sub> (mg/L)	q <sub>e</sub> (mg/g)	DS q <sub>e</sub>	pH final	C <sub>e</sub> (mg/L)	q <sub>e</sub> (mg/g)	DS q <sub>e</sub>
Azul no.1	0	6.24	0.000	0.000	0.000	6.24	0.000	0	0.000
	50	8.19	0.029	19.988	0.003	8.06	0.038	19.985	0.008
	150	10.7	0.054	59.978	0.005	8.54	0.026	59.990	0.009
	250	10.63	0.132	99.947	0.035	10.43	0.043	99.983	0.005
	500	10.69	0.172	199.931	0.054	10.45	0.102	199.959	0.028
	750	10.12	0.506	299.798	0.238	9.03	0.053	299.979	0.003
	1000	10.71	0.142	399.943	0.009	12.00	0.119	399.952	0.032
	2000	10.38	0.168	799.933	0.073	11.15	0.225	799.910	0.076
	2500	11.33	3.713	998.515	0.413	10.88	1.413	999.435	0.029
	3000	12.1	20.550	1191.780	1.420	12.27	24.540	1190.184	8.468
	4000	11.22	286.500	1485.400	12.592	12.18	53.595	1578.562	0.396
6000	11.5	2415.840	1433.664	4.888	12.30	2171.761	1531.296	18.071	
Rojo no.2	0	6.30	0.000	0.000	0.000	6.30	0.000	0.000	0.000
	50	9.76	0.081	19.968	0.007	7.50	0.117	19.953	0.000
	150	1.63	0.105	59.958	0.007	7.70	0.165	59.934	0.027
	250	11.70	0.105	99.958	0.007	7.98	0.284	99.886	0.014
	500	11.98	0.117	199.953	0.027	9.34	0.296	199.882	0.101
	750	12.27	0.117	299.953	0.027	8.73	0.403	299.839	0.149
	1000	12.15	0.272	399.891	0.074	10.67	0.630	399.748	0.048
	2000	12.63	1.323	799.471	0.547	12.05	0.833	799.667	0.094
	2500	11.36	7.663	996.935	2.161	12.13	2.947	998.821	0.803
	3000	12.52	331.840	1067.264	21.881	12.07	201.440	1119.424	0.000
4000	12.48	1385.760	1045.696	13.033	12.06	1212.480	1115.008	20.093	
Amarillo no.5	0	6.25	0.000	0.000	0.000	6.25	0.000	0.000	0.000
	50	8.12	0.027	19.989	0.012	8.44	0.134	19.947	0.036
	150	8.30	0.165	59.934	0.030	8.88	0.886	59.646	0.354
	250	8.83	0.420	99.832	0.114	10.64	1.035	99.586	0.222
	500	11.89	0.706	199.718	0.084	10.38	1.236	199.506	0.096
	750	10.37	1.077	299.569	0.102	11.16	2.720	298.912	1.332
	1000	12.21	2.975	398.810	0.156	11.5	5.977	397.609	3.198
	1500	12.34	251.420	499.432	4.967	10.61	8.859	596.456	0.000
	2000	12.36	454.800	618.080	0.000	11.2	313.240	674.704	0.216
3000	12.30	1474.320	610.272	15.613	11.59	1317.360	673.056	0.038	

El resumen de los modelos de isotermas de sorción aplicados a los datos experimentales (Tabla 4.24) se presentan en la Tabla 4.25.

Tabla 4.25 Resumen de los modelos de isotermas de sorción Langmuir y Freundlich aplicados a los datos experimentales

		Colorante					
Modelo	Parámetro	Azul no.1		Rojo no.2		Amarillo no.5	
		Temperatura		Temperatura		Temperatura	
		30 °C	50 °C	30 °C	50 °C	30 °C	50 °C
Langmuir	q <sub>m</sub> (mg/g)	1325.597	1420.460	1069.448	1169.372	578.940	693.585
	k <sub>L</sub>	2.736	3.037	1.816	1.023	0.764	0.271
	R <sup>2</sup>	0.833	0.946	0.974	0.929	0.977	0.967
Freundlich	k <sub>f</sub>	540.132	618.757	431.222	425.534	210.874	224.209
	n	6.759	7.054	6.943	6.420	6.288	5.864
	R <sup>2</sup>	0.756	0.746	0.718	0.668	0.878	0.756

Con base a los resultados que se muestran en la Tabla 4.25, para los tres colorantes a las temperaturas de 30 y 50 °C el mejor ajuste se logra con el modelo de Langmuir con base a los valores del parámetro estadístico R<sup>2</sup>. El modelo de isotermas de Langmuir describe la sorción en superficies homogéneas y en monocapa.

El efecto de la temperatura en la adsorción de los colorantes Azul no.1, Rojo no.2 y Amarillo no.5 sobre el material MgAl-CHDL se analizó a 30 a 50 °C con una. En la Tabla 4.25 se observa un incremento en la remoción de los tres colorantes a 50 °C. En particular, la adsorción aumentó de 1325.597 a 1420.460 mg/g para el Azul no.1, de 1069.448 a 1169.372 mg/g para Rojo no.2 y 578.940 a 693.585 mg/g para el Amarillo no.5. Estos resultados muestran que el proceso de adsorción para colorantes individuales se ve favorecido a una mayor temperatura, y puede ser explicado debido al aumento de la movilidad de las moléculas cargadas en torno de la superficie del material adsorbente, lo que posibilita una mayor interacción (Villada & Hormaza, 2015).

La naturaleza del proceso de adsorción para cada colorante se estableció tras los estudios correspondientes de termodinámica que se presenta en la Tabla 4.26.

Tabla 4.26 Parámetros termodinámicos de adsorción los colorantes Azul no.1, Rojo no.2 y Amarillo no.5 sobre el material MgAl-CHDL

Colorante	Ln(kf)	1/T (K <sup>-1</sup> )	$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta S^\circ$ (J/mol·K)	$\Delta G^\circ$ (kJ/mol)	
					30 °C	50 °C
Azul no.1	1.0064	3.30E-3	4.133	22.007	-2.535	-2.982
	1.1108	3.09E-3				
Rojo no.2	0.5966	3.30E-3	-22.720	-70.019	-1.502	-0.061
	0.0227	3.09E-3				
Amarillo no.5	-0.2691	3.30E-3	-41.035	-137.654	0.677	3.506
	-1.3056	3.09E-3				

Con base a los resultados  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  y  $\Delta G^\circ$  que se muestran en Tabla 4.26. Para a adsorción del colorante Azul no.1 el valor positivo del cambio de entalpía ( $\Delta H^\circ$ ) muestra que este proceso de adsorción es endotérmico. Los valores negativos de  $\Delta G^\circ$  demuestra que el proceso de adsorción del colorante fue espontáneo y con respecto al cambio positivo en la entropía  $\Delta S^\circ$  se confirma la preferencia del colorante Azul no.1 sobre la superficie del MgAl-CHDL.

Para a adsorción del colorante Rojo no.2 el valor negativo del cambio de entalpía ( $\Delta H^\circ$ ) muestra que este proceso de adsorción efectivamente es exotérmico. El valor negativo del cambio de entropía ( $\Delta S^\circ$ ) refleja una disminución en la aleatoriedad en la interfase adsorbente/solución durante el proceso. Los valores del cambio en la energía libre de Gibbs ( $\Delta G$ ) son negativos, lo cual indica que el proceso de adsorción ocurre espontáneamente.

Para a adsorción del colorante Amarillo no.5 el valor negativo del cambio de entalpía ( $\Delta H^\circ$ ) muestra que este proceso de adsorción es exotérmico, el valor negativo del cambio de entropía ( $\Delta S^\circ$ ) refleja una disminución en la aleatoriedad en la interfase adsorbente/solución durante el proceso. Los valores positivos de  $\Delta G^\circ$  indican la no espontaneidad del proceso de adsorción.

Las Figuras 4.41, 4.42 y 4.43 muestran los gráficos de los ajustes de los datos experimentales a los modelos de Langmuir y Freundlich.

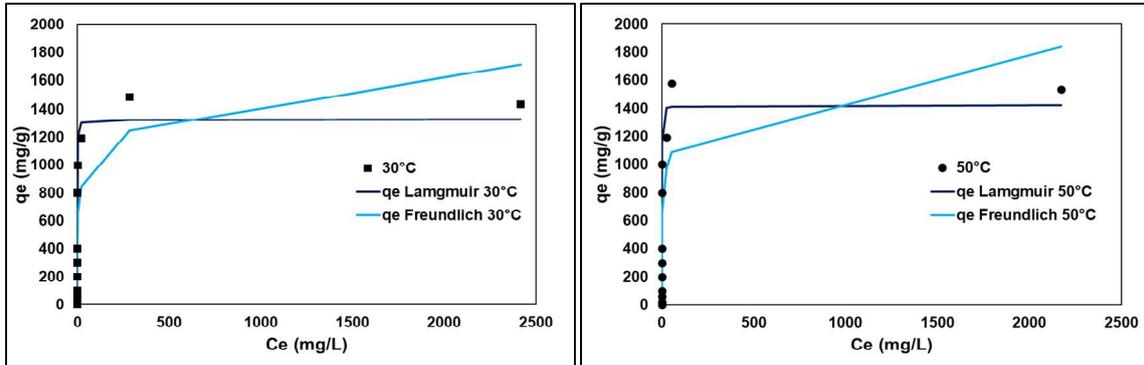


Figura 4.41 Modelos de Langmuir y Freundlich aplicados a la sorción del Azul no.1 a 30 y 50 °C

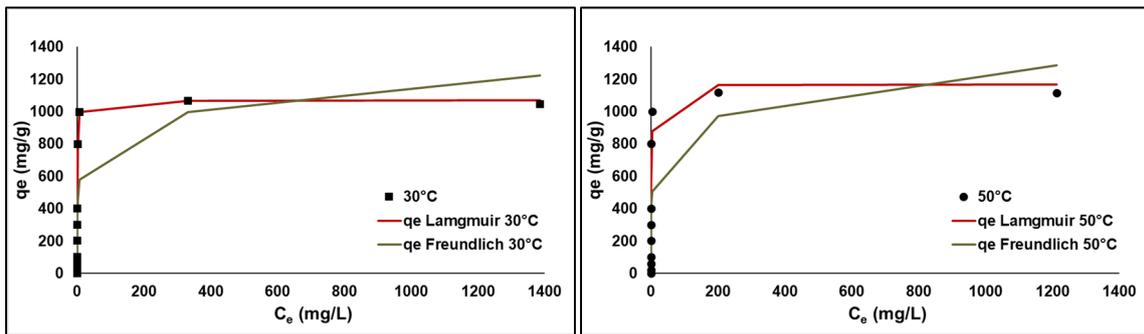


Figura 4.42 Modelos de Langmuir y Freundlich aplicados a la sorción del Rojo no.2 a 30 y 50 °C

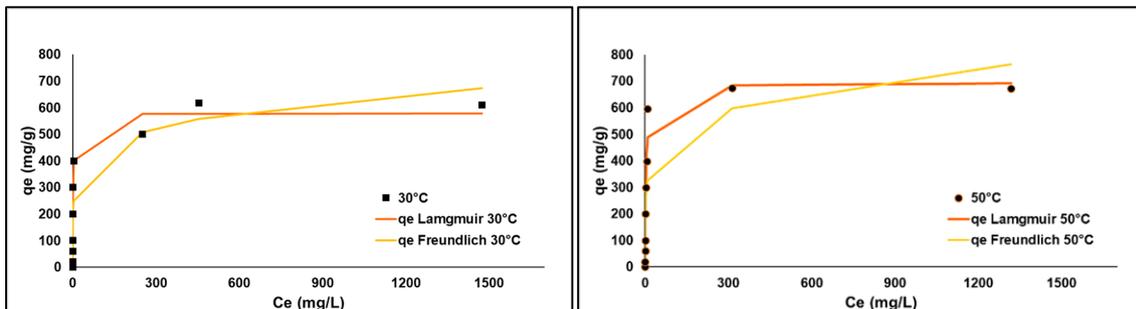


Figura 4.43 Modelos de Langmuir y Freundlich aplicados a la sorción del Amarillo no.5 a 30 y 50 °C

Los valores de la capacidad de sorción máxima ( $q_m$ ) obtenidos para la adsorción de los tres colorantes con el material MgAl-CHDL estudiados en este trabajo, son comparados con datos de otros adsorbentes reportados en la literatura como se muestra en la Tabla 4.27.

Tabla 4.27 Comparación de la capacidad de adsorción de diferentes materiales en la remoción de los colorantes

Adsorbente/Adsorbato	$q_m$ (mg/g)	Concentraciones mg/L	pH	Referencia
MgAl-CHDL/ Azul no.1	1420.460	50-6000	6.24	Este trabajo
Spirulina platensis/Azul no.1	1251.8	1000-1300	4	(Ben-Torkia, Atrous, Bouzid, Dotto, & Ben-Lamine, 2019)
MgAl-CHDL/Rojo no.2	1169.372	50-4000		Este trabajo
MgAl-HDL/Rojo no.2	120.894	50-4000	6.4	(Abdellaoui, Pavlovic, Bouhent, Benhamouc, & Barriga, 2017)
MgAl-CHDL/Rojo no.2	967.152	50-4000	6.4	
MgAl-CHDL/ Amarillo no.5	693.585	50-3000	6.24	Este trabajo
Criogel Q-C-EDGE/ Amarillo no.5	962.000	134.4-403.2	-	(González, 2016)

#### 4.4.7 Isotermas de sorción de mezclas binarias de colorantes

Una vez realizados los ensayos de las isotermas de las soluciones monocomponentes de los colorantes se procedió a realizar los experimentos de isotermas de sorción de las mezclas binarias Azul no.1/Rojo no.2, Azul no.1/Amarillo no.5 y Rojo no.2/ Amarillo no.5.

Los resultados obtenidos de las isotermas de sorción de las soluciones de las mezclas binarias de los colorantes con el material MgAl-CHDL a la temperatura de 30 °C, se muestran en la Tabla 4.28.

Tabla 4.28 Resultados de las isotermas de sorción de las soluciones de las mezclas binarias de los colorantes con el material MgAl-CHDL

Mezcla de Colorantes	C <sub>i</sub> (mg/L)	Azul no.1			Rojo no.2		
		C <sub>e</sub> (mg/L)	q <sub>e</sub> (mg/g)	DS q <sub>e</sub>	C <sub>e</sub> (mg/L)	q <sub>e</sub> (mg/g)	DS q <sub>e</sub>
Azul no.1/ Rojo no.2	0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	125	0.120	49.952	0.007	0.010	49.996	0.015
	250	0.125	99.950	0.027	0.100	99.960	0.012
	500	0.550	199.780	0.029	0.300	199.880	0.000
	1000	1.125	399.550	0.198	0.511	399.796	0.108
	1250	15.409	493.836	0.567	54.558	478.177	0.949
	1500	76.735	569.306	1.587	214.232	514.307	0.407
	2000	369.897	652.041	27.807	736.905	505.238	7.840
	2500	747.305	701.078	13.933	1212.346	515.062	30.729
	3000	1286.790	685.284	3.608	1733.333	506.667	10.243
Mezcla de Colorantes	C <sub>i</sub> (mg/L)	Azul no.1			Amarillo no.5		
		C <sub>e</sub> (mg/L)	q <sub>e</sub> (mg/g)	DS q <sub>e</sub>	C <sub>e</sub> (mg/L)	q <sub>e</sub> (mg/g)	DS q <sub>e</sub>
Azul no.1/ Amarillo no.5	0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	125	1.532	49.387	0.001	0.800	49.680	0.001
	250	3.021	98.792	0.009	3.525	98.590	0.009
	500	4.321	198.272	0.006	12.584	194.966	0.006
	750	6.295	297.482	0.000	84.765	266.094	0.491
	1000	13.967	394.413	0.178	276.183	289.527	4.347
	1250	27.082	489.167	0.291	565.818	273.673	3.920
	1500	44.119	582.352	1.018	841.491	263.404	7.872
	2000	201.276	719.489	0.000	1320.682	271.727	11.644
	2500	470.056	811.977	0.000	1791.799	283.280	5.421
	3000	750.868	899.653	0.000	2295.472	281.811	14.566
	3500	1076.543	969.383	0.000	2809.422	276.231	7.143
	Mezcla de Colorantes	C <sub>i</sub> (mg/L)	Amarillo no.5			Rojo no.2	
C <sub>e</sub> (mg/L)			q <sub>e</sub> (mg/g)	DS q <sub>e</sub>	C <sub>e</sub> (mg/L)	q <sub>e</sub> (mg/g)	DS q <sub>e</sub>
Amarillo no.5/ Rojo no.2	0.00	0.000	0	0.000	0.000	0.000	0.000
	125.00	0.556	49.7776	0.000	0.012	49.995	0.000
	250.00	1.255	99.498	0.000	0.455	99.818	0.000
	500.00	4.029	198.388301	0.054	0.623	199.751	0.036
	750.00	262.845	194.861846	1.330	1.200	299.520	0.000
	1000.00	515.138	193.944738	0.715	3.009	398.796	1.673
	1250.00	808.818	176.472663	3.193	19.599	492.160	5.849
	1500.00	1060.582	175.767196	2.345	22.917	590.833	8.599
	2000.00	1596.162	161.535097	19.303	167.784	732.886	2.423
	2500.00	2051.453	179.418695	16.176	352.148	859.141	0.199
	3000.00	2536.282	185.487125	29.460	584.568	966.173	7.682
	3500.00	3043.034	182.786596	8.181	994.784	1002.086	7.071

El resumen de los modelos de isothermas de sorción aplicados a los datos experimentales (Tabla 4.28) se presentan en la Tabla 4.29.

Tabla 4.29 Resumen de los modelos de isothermas de sorción Langmuir y Freundlich aplicados a los datos experimentales

Modelo	Parámetros	Mezclas de colorantes					
		Azul no.1/ Rojo no.2		Azul no.1/ Amarillo no.5		Amarillo no.5/Rojo no.2	
		Azul no.1	Rojo no.2	Azul no.1	Amarillo no.5	Amarillo no.5	Rojo no.2
Langmuir	$q_m$ (mg/g)	618.181	507.846	885.747	279.367	184.686	853.148
	$K_L$	2.725	3.371	0.052	0.179	1.120	0.215
	$R^2$	0.891	0.971	0.975	0.993	0.921	0.906
Freundlich	$k_f$	292.812	287.904	177.326	120.968	115.559	266.212
	$n$	7.555	7.412	4.009	8.501	15.790	5.023
	$R^2$	0.884	0.460	0.941	0.862	0.752	0.972

En general para la adsorción de las tres mezclas binarias, el modelo de Langmuir se ajustó de mejor manera a los datos experimentales con base en el estadístico  $R^2$ , este modelo describe la sorción en superficies homogéneas y en monocapa.

Se observó una disminución en la capacidad de adsorción de los colorantes con respecto a los valores obtenidos en las mezclas monocomponente. Esta disminución en la capacidad de adsorción se explica por la saturación de los sitios activos de la superficie del adsorbente. Por otro lado, la reducción en la eficiencia del proceso por la presencia del segundo colorante es atribuida a su competencia por los sitios activos sobre el material adsorbente debido a que los tres colorantes tienen la misma naturaleza aniónica.

## 5 CONCLUSIONES

Se realizó la síntesis de los hidróxidos doble laminares MgAl-HDL y su producto de calcinación MgAl-CHDL. Se evaluó la capacidad de sorción de estos materiales para la remoción de los colorantes Azul no.1, Rojo no.2 y Amarillo no.5 en soluciones acuosa en mezclas monocomponentes y bicomponentes.

De acuerdo a los resultados obtenidos se pudo concluir lo siguiente:

Se sintetizaron los materiales hidróxidos dobles laminares MgAl-HDL empleando el método de coprecipitación a baja sobresaturación, y el material MgAl-CHDL por la calcinación a 500 °C de su precursor, se confirmaron sus estructuras e identidad por las técnicas de caracterización de Microscopia electrónica de barrido (MEB), espectrometría de energía dispersiva de rayos X (EDS), , espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y difracción de rayos X (DRX).

El análisis las cinéticas de sorción de las mezclas monocomponente de los colorantes con los MgAl-HDL y MgAl-CHDL en función del pH, evidenció una disminución de la sorción a mayores valores de pH, lo que puede relacionarse con que la carga neta superficial de los adsorbentes se va haciendo cada vez más negativa mientras aumenta el pH lo cual interfiere con las interacciones electrostáticas entre la superficie de los adsorbentes y los adsorbatos debido a la naturaleza aniónica de los tres colorantes.

Los datos experimentales de las isotermas de sorción mostraron un mejor ajuste al modelo de Langmuir tanto para las mezclas monocomponentes y bicomponentes de los colorantes con el uso del MgAl-CHDL, indicando una adsorción sobre un material homogéneo. Observándose una mayor capacidad de remoción del colorante Azul no.1 seguido del Rojo no.2 y Amarillo no.5 respectivamente.

En función a la temperatura, se evidenciaron cambios en la capacidad de adsorción de los tres colorantes en soluciones monocomponente, obteniéndose la sorción del color Azul no.1 es un proceso endotérmico mientras que para el rojo no.2 y Amarillo no.5 es exotérmico.

El mecanismo de sorción propuesto para el uso del material MgAl-HDL implica que las interacciones involucradas son de tipo electrostático entre la parte aniónica del colorante, y los grupos funcionales hidroxilo superficiales en el adsorbente cargados negativamente. Por otro lado, para el MgAl-CHDL el posible mecanismo es el intercambio aniónico.

## FUENTES CONSULTADAS

- Abdellaoui, K., Pavlovic, I., & Barriga, C. (2019). Nanohybrid Layered Double Hydroxides Used to Remove Several Dyes from Water. *ChemEngineering*, 1-16.
- Abdellaoui, K., Pavlovic, I., Bouhent, M., Benhamouc, A., & Barriga, C. (2017). A comparative study of the amaranth azo dye adsorption/desorption from aqueous solutions by layered double hydroxides. *Applied Clay Science*, 142–150.
- Aguiar, J. E., Bezerra, B. T., Braga, B. d., Lima, P. D., Nogueira, R. E., & Mardônio, S. (2013). Adsorption of Anionic and Cationic Dyes from Aqueous Solution on Non-Calcined Mg-Al Layered Double Hydroxide: Experimental and Theoretical Study. *Separation Science and Technology*, 48(15), 2307-2316.
- Aguilar, J. M. (2016). Remoción de colorantes textiles en agua mediante columnas empacadas con absorbentes híbridos. *Jovenes en la ciencia*, 359-364.
- Al, I. (2006). Advances in water treatment by adsorption technology. *Nature protocols*, 2667.
- Alexandrica , M., Sillion , M., Hritcu , D., & Popa , M. (2015). Layered double hydroxides as adsorbents for anionic dye removal from aqueous solutions. *Environ Eng Manag*, 381–388.
- Al-Ghouti, M. A., & Da'ana, D. A. (2020). Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. *Journal of Hazardous Materials* , 393.
- Antakli, S., Nejem, L., & Katran, S. (2015). Simultaneous determination of tartrazine and brilliant blue in foodstuffs by spectrophotometric method. *International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences*, 214-218.
- Araujo, M. E., & Gonzaga, V. A. (2017). *Análisis multivariado de componentes terpénicos, en aceite esencial de hierba luisa (cymbopogon citratus), mediante espectrofotometría uv - visible derivada* . Quito: Universidad Politécnica Salesiana.
- Arenas, G. J. (2018). Remoción del colorante amarillo ácido 14 vía adsorción con materiales tipo hidrotalcita NiMgAl. *Instituto Politécnico Nacional*.
- Arias, L. C. (2016). *Remoción de fenol utilizando catalizadores tipo hidrotalcita de Mg-Al, modificados con Co, Cu y Zn*. Bogotá: Universidad de ciencias aplicadas y ambientales.
- Arroyo Ramirez , L. D., & Ruiz Rivera, D. M. (2018). *Determinación de la cinética de adsorción de cloruros de vertimientos del sector agrícola cultivos energéticos, sobre carbón activado comercial (Tesis)*. Fundación Universidad De América.
- Auxilio, A. R., Andrews, P. C., Junk, P. C., Spiccia, L., Neumann, D., Raverty, W., . . . Pringle, J. M. (2008). Functionalised pseudo-boehmite nanoparticles as an excellent adsorbent material for anionic dyes. *Journal of Materials Chemistry*, 2466–2474.
- Barrios, L. (2014). Technologies for the removal of dyes and pigments present in. *Dyna*, 118-126.

- Benkhaya, S., M'rabet, S., & El-Harfi, A. (2020). Classifications, properties, recent synthesis and applications of azo dyes. *Heliyon*, 6(1), e03271.
- Ben-Torkia, Y., Atrous, M., Bouzid, M., Dotto, G. L., & Ben-Lamine, A. (2019). Stereographic and energetic studies of acid blue 9 adsorption onto *Spirulina platensis* (strain LEB-52) based on statistical physics approach. *Chemical Engineering Communication*, 1-13.
- Bester, K. M., Focke, W. W., & Labuschagné, F. J. (2019). Mechanochemical synthesis of layered double hydroxides. *AIP Conference Proceedings*, 050009.
- Bharali, D., & Deka, R. (2017). Adsorptive removal of congo red from aqueous solution by sonochemically synthesized NiAl layered double hydroxide. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2056–2067.
- Bi, X., Zhang, H., & Dou, L. (2014). Layered Double Hydroxide-Based Nanocarriers for Drug Delivery. *Pharmaceutics*, 298-332.
- Bukhtiyarova, M. (2018). A review on effect of synthesis conditions on the formation of layered double hydroxides. *Journal of Solid State Chemistry*.
- Buscio, V. (2014). Reuse of textile wastewater after homogenization–decantation treatment coupled to PVDF. *Chem. Eng.*, 122-128.
- Callery, O. (2016). Evaluating the long-term performance of low-cost adsorbents using. *Water Research*, 429-440.
- Chebli, D., Bouguettoucha, A., Reffas, A., Tiar, C., Boutahala, M., Gulyas, H., & Amrane, A. (2016). Removal of the anionic dye Biebrich scarlet from water by adsorption to calcined and non-calcined Mg–Al layered double hydroxides. *Desalination and Water*, 1128365.
- Chebotareva, A. N., Bevziuka, K. V., Snigura, D. V., & Bazelb, R. (2017). The Brilliant Blue FCF Ion-Molecular Forms in Solutions According to the Spectrophotometry Data. *PHYSICAL CHEMISTRY OF SOLUTIONS*, 1694–1699.
- Corde, N. C., & Kini, M. S. (2018). A Review on Adsorption of Cationic Dyes using Activated Carbon. *MATEC Web of Conferences*.
- Corma, Fornés, V., & Rey, F. (2004). isopropanol, Hydrotalcites as base catalysts: influence of the chemical composition and synthesis conditions on the dehydrogenation of. *J. Catal.A. Corma; V. Fornés; F. Rey*, 205-212.
- Costa, A., & Gomes, A. (2018). Interactions and Supramolecular Organization of Sulfonated Indigo and Thioindigo Dyes in Layered Hydroxide Hosts. *Langmuir*, 453-464.
- Deniz, F., & Karaman, S. (2011). Removal of Basic Red 46 dye from aqueous solution by pine tree leaves. *Chemical Engineering Journal*, 64-74.
- Denzin, C. (2018). *El agua en México. Actores, sectores y paradigmas para una transformación social-ecológica*. México: Friedrich-Ebert-Stiftung.
- E. E., Lakraimi, M., Berraho, M., Legrou, A., & Hammal, R. (2018). Acid Green 1 removal from wastewater by layered double hydroxides. *Applied Water Science*, 34-45.
- Edañol, Y., Poblador, J., Talusan, T., & Payawan, L. (2020). Co-precipitation synthesis of Mg-Al-CO<sub>3</sub> layered double hydroxides and its adsorption kinetics with phosphate(V) ions. *Materials Today: Proceedings*.

- Endo, S., & Koelmans, A. (2016). Sorption of Hydrophobic Organic Compounds to Plastics in the Marine Environment: Equilibrium. En *The Handbook of Environmental Chemistry* (Vol. 78). Springer. doi:[https://doi.org/10.1007/698\\_2016\\_11](https://doi.org/10.1007/698_2016_11)
- Evans, D. G., & Slade, R. C. (2005). Structural Aspects of Layered Double Hydroxides. *Springer-Verlag*.
- Ferrer, D. I. (2016). Supported Layered Double Hydroxides as CO<sub>2</sub> Adsorbents for Sorption-enhanced H<sub>2</sub> Production. *Springer Theses*.
- Figueredo, B. L., Alvarenga, S. R., Lopes, J. A., & Eulálio, D. (2015). LAYERED DOUBLE HYDROXIDES: NANOMATERIALS FOR APPLICATIONS IN AGRICULTURE. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 1-13.
- García, J. R. (2013). *Adsorción del colorante no.5 tartracina en compuesto tipo hidrotalcita Mg/Al y Mg/Al/F*. México: Insituto Politecnico Nacional.
- García, M. R. (2018). *Síntesis de Hidróxidos Dobles Laminares (HDL) y su aplicación a la eliminación de Boro en vertidos acuosos (Tesis)*. Madrid: E.T.S.I. Industriales (UPM).
- García, P. M. (2018). *Estudio del proceso de regeneración de Hidrotalcitas en la eliminación de colorantes aniónicos*. Madrid: Escuela técnica superior de ingenieros industriales UPM.
- García, S. P. (2018). *Estudio del proceso de adsorción de octametilciclotetrasiloxano en perlita natural y perlita expandida para aplicaciones de purificación de biogás*. Monterrey: Universidad Autónoma de Nuevo León.
- Germán-Heins, J., & Flury, M. (2000). Sorption of Brilliant Blue FCF in soils as affected by pH and ionic strength. *Geoderma*, 87–101.
- Gidado, S. M., & Akanyeti, Í. (2020). Comparison of Remazol Brilliant Blue Reactive Adsorption on Pristine and Calcined ZnAl, MgAl, ZnMgAl Layered Double Hydroxides. *Water Air Soil Pollut*, 1-18.
- González, A. G. (2016). *Estudio de adsorción de tartrazina en condiciones estaticas y dinamicas de flujo con un criogel de Q-C*. Toluca : Instituto Tecnológico de Toluca.
- Guo, Y., Zhu, Z., Qiu, Y., & Zhao, J. (2013). Enhanced adsorption of acid brown 14 dye on calcined Mg/Fe layered double hydroxide with memory effect. *Chemical Engineering Journal*, 69–77.
- Gupta, V. K., Jain, R., Nayak, A., Agarwal, S., & Shrivastava, M. (2011). Removal of the hazardous dye—Tartrazine by photodegradation on titanium dioxide surface. *Materials Science and Engineering*, 1062–1067.
- Hassaan, M. A., & Ahmed, E. N. (2017). Health and Environmental Impacts of Dyes: Mini Review. *American Journal of Environmental Science and Engineering*, 1(3), 64-67. doi:10.11648/j.ajese.20170103.11
- Herald, E., Nugrahaningtyas, K. D., & Heriyanto. (2017). X-ray Diffraction Analysis on Post Treatment of Ca-Mg-Al-Layered Double Hydroxide Slurry. *Materials Science and Engineering*.
- Hernández, W., Lauwaert, J., Voort, P. v., & Verberckmoes, A. (2017). Recent advances on the utilization of layered double hydroxides (LDHs) and related heterogeneous catalysts in a lignocellulosic feedstock biorefinery scheme. *Green Chem.*, 5269-5302.

- Hossain, M. D., Ngo, H., & Guo, W. (2013). Introductory of Microsoft Excel SOLVER function-Spreadsheet method for isotherm and kinetics modelling of metals biosorption in water and wastewater. *Journal of Water Sustainability*, 223-237.
- Hussain, S., Khan, N., Gul, S., Khan, S., & Khan, H. (2020). Contamination of Water Resources by Food Dyes and Its Removal Technologies. *Water Chemistry*.
- Intasa-Ard, G., Bureekaew, S., & Ogawa, M. (2019). *J. Ceram. Soc*, 11–17.
- Iqbal, M. A., & Fedel, a. M. (2019). Effect of Synthesis Conditions on the Controlled Growth of MgAl–LDH Corrosion Resistance Film: Structure and Corrosion Resistance Properties. *Coatings*, 2-15.
- Ishak, S. A., Murshed, M. F., Akil, H. M., Ismail, N., Rasib, S. Z., & Al-Gheethi, A. A. (2020). The Application of Modified Natural Polymers in Toxicant Dye Compounds Wastewater: A Review. *Water* , 2-32.
- Jiménez-Núñez, M. (2012). Effect of grain size and interfering anion species on the removal of fluoride by hydrotalcite-like compounds. *Chemical Engineering Journal* , 181-182.
- Jiménez-Núñez, M. L. (2007). Fluoride Removal from Aqueous Solutions by Magnesium, Nickel, and Cobalt Calcined Hydrotalcite-like Compounds. *Separation Science and Technology*, 3623–3639.
- Katheresan, V., Kansedo, J., & Lau, S. (2018). Efficiency of Various Recent Wastewater Dye Removal Methods: A Review. *Journal of Environmental Chemical*.
- Kaykhali, M., Sasani, M., & Marghzari, S. (2018). Removal of Dyes from the Environment by Adsorption Process. *Chemical and Materials Engineering*, 6(2), 31-35.
- Kefif , F., Ezziane , K., Sellami , M., Labbaci , A., & Bettahar , N. (2011). Synthèse par coprécipitation et caractérisation des HDL [Cu–Al–CO<sub>3</sub>], [Co–Al–CO<sub>3</sub>]. Application dans la sorption d'un colorant industriel. *Séminaire Eau et Environnement*.
- Králik, M. (2014). Adsorption, chemisorption, and catalysis. *Chemical Papers*, 68(12).
- Lagaly, G. (2006). Layered Double Hydroxides. *Handbook of clay science, Elsevier Ltd*, 1021-1023.
- Lazaridis , N., Karapantsios, T., & Georgantas , D. (2003). inetic analysis for the removal of a reactive dye from aqueous solution onto hydrotalcite by adsorption. *Water Research*, 3023-3033.
- Legrouri, E. H. (2018). Acid Green 1 removal from wastewater by layered double hydroxides. *Applied water science*.
- Lei C, P. M. (2017). Organic dye removal from aqueous solutions by hierarchical calcined Ni-Fe layered double hydroxide: Isotherm, kinetic and mechanism studies. *J Colloid Interface Sci*.
- Lellis, B., Fávaro-Polonio, C. Z., Pamphile, J. A., & Polonio, J. C. (2019). Effects of textile dyes on health and the environment and bioremediation potential of living organisms. *Biotechnology Research and Innovation*, 3(2), 275-290.
- Luana, F., Ribeiro, L. C., N. S., Bandeira, N. M., Prestes, O. D., & Zanella, R. (2018). Determination of Six Synthetic Dyes in Sports Drinks by Dispersive Solid-Phase Extraction and HPLC-UV-Vis. *Sociedade Brasileira de Química*, 602-608.

- Magri, V., Duarte, A., Perotti, G., & Constantino, V. (2019). Investigation of Thermal Behavior of Layered Double Hydroxides Intercalated with Carboxymethylcellulose Aiming Bio-Carbon Based Nanocomposites. *ChemEngineerin*, 55.
- Manahan, S. E. (2013). *Manahan, S.E. (2013). Fundamentals of Environmental and Toxicological Chemistry: Sustainable Science*. CRC Press.
- Mandujano, E. M. (2018). *Tratamiento de aguas residuales provenientes de la industria textil utilizando peroxidadas del frijol de soya*. México: Universidad Nacional Autónoma de México.
- Markeb, A. M. (2017). *Environmental applications of engineered nanomaterials synthesis and characterization*. Barcelona: Universitat Autònoma de Barcelona.
- Martínez, D. (2017). Contaminantes biológicos en el agua y riesgo a la salud pública. Boletín Científico de la Escuela Superior de Atotonilco de Tula. *Boletín científico de Tula*, 4.
- Martínez, D., & Carbajal, G. (2012). Hidróxidos dobles laminares: arcillas sintéticas con aplicaciones en nanotecnología. *Avances en Química*, 99-89.
- Mendoza, D. G. (2017). Síntesis y caracterización de Hidróxidos dobles laminares (HDL) con adición de cationes M4+. *Universidad Autónoma Metropolitana*.
- Miller, J. C., & Miller, J. (1988). Basic Statistical Methods for Analytical Chemistry. Part 1. *Analyst*, 1351 – 1356.
- Mishra, G., Dash, B., & Pandey, S. (2018). Layered double hydroxides: A brief review from fundamentals to application as evolving biomaterials. *Applied Clay Science*, 172-186.
- Mishra, G., Dasha, B., & Pandeya, S. (2018). Layered double hydroxides: A brief review from fundamentals to application as evolving biomaterials. *Applied Clay Science*, 172-186.
- Modrogan, C., Caprarescu, S., Dancil, A. M., Orbulet, O. D., Vasile, E., & Purcar, V. (2020). Mixed Oxide Layered Double Hydroxide Materials: Synthesis, Characterization and Efficient Application for Mn<sup>2+</sup> Removal from Synthetic Wastewater. *Materials*, 4089.
- Mon, J., Flury, M., & Harsh, J. B. (2006). A quantitative structure–activity relationships (QSAR) analysis of triarylmethane dye tracers. *Journal of Hydrology*, 84–97.
- MukarramZubaira, N. (2018). Starch-NiFe-layered double hydroxide composites: Efficient removal of methyl orange from aqueous phase. *Journal of Molecular Liquids*.
- Nimibofa , A., & Seimokumo , S. A. (2015). Synthesis, Characterization and Application of Mg/Al Layered Double Hydroxide for the Degradation of Congo Red in Aqueous Solution. *Open Journal of Physical Chemistry*, 59-70.
- (2018). *Numeragua México*. Semarnat-Conagua, Comisión Nacional del Agua. México: Comisión nacional del agua. Recuperado el 13 de 3 de 2019, de [http://sina.conagua.gob.mx/publicaciones/Numeragua\\_2018.pdf](http://sina.conagua.gob.mx/publicaciones/Numeragua_2018.pdf)
- Ocaña, M. (2015). Síntesis de Hidrotalcitas y Materiales Derivados: Aplicaciones en Catálisis Básica. . *Universidad Complutense de Madrid*, España.
- ONU. (2010). 64/292. *El derecho humano al agua y el saneamiento* . Publicación de las Naciones Unidas.

- Orozco, C., Pérez, A., González, M. N., J., R. F., & Alfayate, J. M. (2003). *Contaminación ambiental. Una visión desde la Química*. Madrid: Thomson.
- Ortega, S. D. (2017). *Evaluación de la capacidad de sorción de un material pirolizado en un sistema binario de verde malaquita-amarillo 5 en solución acuosa*. Toluca: Universidad Autónoma del Estado de México.
- Orthman, J., Zhu, H., & Lu, G. (2003). Use of anion clay hydrotalcite to remove coloured organics from aqueous solutions. *Sep. Purif. Technol.*, 53-59.
- Ouassif, H., Moujahid, E. M., Lahkale, R., Sadik, R., Bouragba, F. Z., Sabbar, E. m., & Diouri, M. (2019). Zinc-Aluminum Layered Double Hydroxide: High efficient removal by adsorption of tartrazine dye from aqueous solution. *Surfaces and Interfaces*, 1-10.
- Pahalagedara, J. A. (2014). Removal of Azo Dyes: Intercalation into Sonochemically Synthesized Layered Double Hydroxide. *J. Phys. Chem.* .
- Peng, C., Jing , D., & Jianying , Y. (2015). Calcined Mg-Fe layered double hydroxide as an absorber for the removal of methyl orange. *AIP Advances*.
- Prasad, C., Tang, H., Liu, Q. Q., Zulfiqar, S., Shah, S., & Bahadur, I. (2019). An overview of semiconductors/layered double hydroxides composites: Properties, synthesis, photocatalytic and photoelectrochemical applications. *Journal of Molecular Liquids*, 1111114.
- Qiang Wang, a Yanshan Gao, Jizhong Luo, Ziyi Zhong, & Borgna, A. (2013). Synthesis of nano-sized spherical Mg<sub>3</sub>Al-CO<sub>3</sub> layered double hydroxide as a high-temperature CO<sub>2</sub> adsorbent. *RSC Advances*, 3414–3420.
- Rahayu , N. P., & Tarmizi , T. (2018). Synthesis of Ni/Al layered double hydroxides (LDHs) for adsorption of malachite green and direct yellow dyes from solutions: Kinetic and thermodynamic. *American Institute of Physics*.
- Ran-ranShan. (2014). Highly efficient removal of three red dyes by adsorption onto Mg–Al-layered double hydroxide. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*.
- Rist, S., & Hartmann, N. B. (2017). Aquatic Ecotoxicity of Microplastics and Nanoplastics: Lessons Learned from Engineered Nanomaterials. *Freshwater Microplastics*, 25–49.
- Rojas, A. I. (2015). *Estudios de equilibrio de adsorción de fluoruros sobre compositos a base de quitosano (Tesis)*. Universidad Autónoma De San Luis Potosí.
- Ryder, G. (2017). *Informe mundial de las Naciones Unidas sobre el desarrollo de los recursos hídricos, 2017: Aguas residuales: el recurso no explotado*. Bokova: UNESCO.
- Sahmoune, M. N. (2018). Evaluation of thermodynamic parameters for adsorption of heavy metals by green adsorbents. *Environmental Chemistry Letters*, 2-8.
- Sandoval, L. (2018). TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES INDUSTRIALES EN MÉXICO: UNA APROXIMACIÓN A SU SITUACIÓN ACTUAL Y RETOS POR ATENDER. *Revista internacional de desarrollo regional sustentable* , 75-88.
- Saratale, R. (2011). Bacterial decolorization and degradation of Azo dyes. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*,, 138-157.
- Saxena, G., & Bharagava, R. (2017). Organic and inorganic pollutants in industrial wastes, their ecotoxicological effects, health hazards and bioremediation

- approaches. *Environmental Pollutants and their Bioremediation Approaches*, 31-69.
- Seron, A., & Delorme, F. (2008). Synthesis of layered double hydroxides (LDHs) with varying pH: A valuable contribution to the study of Mg/Al LDH formation mechanism. *J. Phys. Chem. Solids*, 1088-1090.
- Shakiba, S., Maryam, M., Mohammad-Hosseini, S., Eldon, R. R., & Meysam, F. (2020). Recent advances in the treatment of dye-containing wastewater from textile industries: Overview and perspectives. *Process Safety and Environmental Protection*.
- Shankar, Y., Ankur, K., Bhushan, P., & Mohan, D. (2018). Utilization of Water Treatment Plant (WTP) Sludge for Pretreatment of Dye Wastewater Using Coagulation/Flocculation. *Advances in Waste Management*, 107-121.
- Sims, R. A., Harmer, S. L., & Quinton, J. S. (2019). The Role of Physisorption and Chemisorption in the Oscillatory Adsorption of Organosilanes on Aluminium Oxide. *Multidisciplinary Digital Publishing Institute*, 4-11.
- Solheim, E. (2017). *Towards a Pollution-free Planet*. Nairobi: UN Environment Programme .
- Sumari, S. M., Hamzah, Z., & Kantasamy, N. (2016). Adsorption of anionic dyes from aqueous solutions by calcined and uncalcined Mg/Al layered double hydroxide. *Malaysian Society of Analytical Sciences (ANALIS)*, 777-792.
- Tao, Q., Zhu, J., Frost, R. L., Bostrom, T. E., Wellard, R. M., Wei, J., . . . He, H. (2010). Silylation of Layered Double Hydroxides via a Calcination-Rehydration Route. *Langmuir*, 2769-2773.
- Tejada, C., Montiel, Z., & Acevedo, D. (2016). Aprovechamiento de Cáscaras de Yuca y Ñame para el Tratamiento de Aguas Residuales Contaminadas con Pb(II). *Inf. tecnol. [online]*, 27(1). doi:10.4067/S0718-07642016000100003
- Tkaczyk, A., Mitrowska, K., & Posyniak, A. (2020). Synthetic organic dyes as contaminants of the aquatic environment and their implications for ecosystems: A review. *Science of The Total Environment*, 137222.
- Toral, M. I., Orellana, S., Saldías, M., & Sotol, C. (2009). Strategies used to develop analytical methods for simultaneous determination of organic compounds by derivative spectrophotometry. *Quím. Nova*, 257-262.
- Turabik, M. (2008). Adsorption of basic dyes from single and binary component systems onto bentonite: Simultaneous analysis of Basic Red 46 and Basic Yellow 28 by first order derivative spectrophotometric analysis method. *Journal of Hazardous Materials*, 52-64.
- Valladares, C., Cruz, J. F., Matějová, J., Herrera, E., Gómez, M. M., J., S., . . . Cruz, J. J. (2019). Study of the adsorption of dyes employed in the food industry by activated carbon based on residual forestry. *Journal of Physics*.
- Van, T. L., To-Uyen, T. D., Hong-Tham, T. N., Duyen, T. C., Hanh, T. L., Huong, T. N., . . . Trinh, D. N. (2021). Process Optimization Studies of Congo Red Dye Adsorption onto Magnesium Aluminium Layered Double Hydroxide Using Response Surface Methodology. *Pol. J. Environ. Stud.*, 679-687.
- Veenstra, S. (1998). *Water Pollution Control - A Guide to the Use of Water Quality Management*. Londres: United Nations Environment Programme.

- Vidotti, E. C., Cancino, J. C., Oliveira, C. c., & Rollemberg, M. d. (2005). Simultaneous Determination of Food Dyes by First Derivative Spectrophotometry with Sorption onto Polyurethane Foam. *Analytical Sciences*, 149-153.
- Vilca, V. A. (2019). *Determinación de fitohormonas reguladoras de crecimiento en formulados fertilizantes por espectrofotometría ultravioleta, aplicando la técnica de derivadas*. Lima: Universidad Nacional Federico Villareal.
- Villada, Y., & Hormaza, A. (2015). Análisis simultáneo de la remoción de azul brillante y rojo 40 mediante espectrofotometría de derivadas. *Ingeniería y Desarrollo*, 38-58.
- Wang, J., & Guoa, X. (2020). Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods. *Journal of Hazardous Materials*, 122156.
- Wang, Y., Li, Y., Zhang, Y., & Wei, W. (2019). Enhanced brilliant blue FCF adsorption using microwave-hydrothermal synthesized hydroxyapatite nanoparticles. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 1-10.
- Wang, Y., Li, Y., Zhang, Y., & Wei, W. (2019). Enhanced brilliant blue FCF adsorption using microwave-hydrothermal synthesized hydroxyapatite nanoparticles. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 1–10.
- Wang, Y., Li, Y., Zhang, Y., & Wei, W. (2019). Enhanced brilliant blue FCF adsorption using microwave-hydrothermal synthesized hydroxyapatite nanoparticles. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 1–10.
- Wei, Y.-P., De-Quan, W., & Hong-Wen, G. (2011). Treatment of dye wastewater by in situ hybridization with Mg–Al layered double hydroxides and reuse of dye sludge. *Chemical Engineering Journal*, 872–878.
- Worch, E. (2012). *Adsorption Technology in Water Treatment*. Dresden: DE GRUYTER.
- Xie, J., Yamaguchi, T., & Jae-MinOh. (2021). Synthesis of a mesoporous Mg–Al mixed metal oxide with P123 template for effective removal of Congo red via aggregation-driven adsorption. *Journal of Solid State Chemistry*, 111758.
- Yan Li, H.-Y. B. (2014). Removal of disperse violet 28 from water using self-assembled organo-layered double hydroxides through a one-step process. *RCC Advances*.
- Yan, X., Fan, X., Wang, Q., & Shen, Y. (2017). An adsorption isotherm model for adsorption performance of silver-loaded activated carbon. *Thermal Science*.
- Yang, Z. (2016). Utilization of LDH-based materials as potential adsorbents and photocatalysts for the decontamination of dyes wastewater: a review. *Royal society of chemistry*, 79415-79436.
- Zhang, R., Ai, Y., & Lu, Z. (2020). Application of Multifunctional Layered Double Hydroxides for Removing Environmental Pollutants: Recent Experimental and Theoretical Progress. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, , 103908.
- Zhao, Y., Liang, J., Li, F., & Duan, X. (2004). Selectivity of crystal growth direction in layered double hydroxides. *Tsinghua Sci. Techn.*, 667-671.
- ZM, N., Xia, S., Wang, L., Xing, F., & Pan, G. (2007). Treatment of methyl orange by calcined layered double hydroxides in aqueous solution: adsorption property and kinetic studies. *Journal of Colloid and Interface Science*, 284-291.

