



Centro Universitario de la Defensa en la Escuela Naval Militar

TRABAJO FIN DE GRADO

*Dopaje de una hidrotalcita de Mg/Al con surfactantes aniónicos
para el tratamiento de aguas*

Grado en Ingeniería Mecánica

ALUMNO: Francisco Javier Pozueco Mariño

DIRECTORES: Rosa Devesa Rey
Xanel Vecino Bello

CURSO ACADÉMICO: 2023-2024

Universida_{de}Vigo



Centro Universitario de la Defensa en la Escuela Naval Militar

TRABAJO FIN DE GRADO

*Dopaje de una hidrotalcita de Mg/Al con surfactantes aniónicos
para el tratamiento de aguas*

Grado en Ingeniería Mecánica
Intensificación en Tecnología Naval
Cuerpo General

UniversidadeVigo

RESUMEN

Este Trabajo Fin de Grado (TFG) continúa las investigaciones sobre la síntesis de adsorbentes de alto espectro y gran capacidad para la depuración de aguas. En TFG anteriores se sintetizaron hidróxidos dobles laminares tipo Mg/Al y se comprobó su eficacia para la eliminación de microcontaminantes y fosfatos en aguas. En este TFG se analizará el efecto de la introducción de surfactantes en el espacio interlaminar lo que podría dotar a las nanoarcillas de mayor capacidad para el tratamiento de distintos compuestos contaminantes. Con este objetivo, se ensayó el efecto de la introducción de dodecilsulfato sódico (SDS), un surfactante de naturaleza aniónica. Además, para completar el estudio se decidió incluir dos surfactantes adicionales: polioxietilen(20)sorbitano (cuyo nombre común es Tween 20), como surfactante no iónico y cetiltrimetilamonio bromuro (CTAB), que es un surfactante catiónico. Además, se ensayaron diferentes tipos de contaminantes. El trabajo se dividió en tres partes:

- Síntesis y dopaje de las nanoarcillas sintéticas: preparación y mezcla de disoluciones, agitación, filtración y secado. Se ensayó el efecto de la introducción de los surfactantes durante la formación de los hidróxidos dobles o bien su adición a la estructura ya finalizada, cuya introducción dependerá del poro generado y del tamaño del surfactante a incluir.
- Evaluación de las estructuras obtenidas: por termogravimetría, potencial zeta y análisis de superficies.
- Comprobación de su eficacia como adsorbentes: se evaluaron fosfatos y compuestos coloreados.

Los resultados del trabajo ofrecen información acerca de la funcionalización de estructuras tipo arcilla, su eficacia de estas arcillas en la retención de contaminantes en aguas y su posible implantación en sistemas de tratamiento convencionales.

PALABRAS CLAVE

Hidrotalcita, surfactante, contaminación, fosfatos, recuperación.

CONTENIDO

Contenido	1
Índice de Figuras	3
Índice de Tablas.....	5
1 Introducción y objetivos	6
1.1 Introducción	6
1.2 Objetivos	7
1.3 Estructura	8
2 Estado del arte	9
2.1 La contaminación del agua y sus efectos	9
2.1.1 Procesos de Adsorción.....	11
2.1.2 Otros procesos	12
2.2 Hidrotalcita.....	12
2.2.1 Antecedentes.....	13
2.2.2 Estructura	14
2.2.3 Propiedades.....	14
2.2.4 Aplicaciones	14
2.2.5 Métodos de formación	15
2.2.6 Calcinación de la hidrotalcita	16
2.2.7 Experimentos realizados con surfactantes	17
2.3 Surfactantes	18
2.3.1 Surfactantes aniónicos	19
2.3.2 Surfactantes catiónicos	19
2.3.3 Surfactantes zwitteriónicos o anfóteros	20
2.3.4 Surfactantes no iónicos	20
3 Desarrollo del TFG.....	21
3.1 Preparación de HDL.....	21
3.1.1 Preparación de las disoluciones	21
3.1.2 Precipitación/Formación de la HDL	22
3.1.3 Dopaje con surfactantes	23
3.1.4 Calcinado	25
3.2 Caracterización de las hidrotalcitas.....	27
3.2.1 Análisis del potencial-Z de las muestras	27
3.2.2 Análisis termogravimétrico (TGA).....	27
3.2.3 Análisis de la superficie específica (BET).....	29

3.3 Contaminantes ensayados	30
3.3.1 Análisis de fosfatos.....	30
3.3.2 Naranja de metilo.....	31
3.3.3 Violeta cristal.....	31
4 Resultados	32
4.1 Introducción	32
4.2 Pesos HDL	32
4.3 Análisis de la eliminación de fosfatos en aguas.....	33
4.4 Análisis de la eliminación de naranja de metilo en aguas.....	35
4.5 Análisis de la eliminación del violeta cristal en aguas.....	36
4.6 Gráficas de estudio termogravimétrico	38
4.7 Análisis del potencial Z de las hidrotalcitas sintetizadas	39
4.8 Análisis de la superficie específica (BET).....	40
5 Conclusiones y líneas futuras	41
5.1 Conclusiones	41
5.2 Líneas futuras	41
6 Bibliografía.....	43
Anexo I: Implicaciones Sociales, y/o Económicas, y/o Ambientales	46
Anexo II: Reflexiones Éticas y Sociales	47

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1-1 Estructura HDL [1]	7
Figura 1-2 Esquema del trabajo [autoría propia].....	8
Figura 2-1 Contaminación del agua [10].....	9
Figura 2-2 Posibles mecanismos de adsorción de metales pesados [13]	12
Figura 2-3 Número de publicaciones desde 1991 sobre arcillas y HDL [16]	13
Figura 2-4 Principales aplicaciones industriales de los HDL y sus productos calcinados [15]	15
Figura 2-5 Ilustración esquemática de un mecanismo de formación propuesto de Mg/Al [19]	16
Figura 2-6 Estructura molecular de un tensoactivo [40] [41].....	18
Figura 2-7 Clasificación de los tensoactivos de acuerdo con la composición de su cabeza [22].....	19
Figura 2-8 Estructura molecular SDS [16].....	19
Figura 2-9 Estructura molecular CTAB [29].....	20
Figura 2-10 Estructura molecular Tween20 [25]	20
Figura 3-1 Disoluciones preparadas [autoría propia]	22
Figura 3-2 Montaje para la preparación de la disolución [autoría propia]	23
Figura 3-3 Embudo Büchner//Sistema Kisasato [autoría propia].....	23
Figura 3-4 Muestras de la fracción PRE [autoría propia].....	24
Figura 3-5 Muestras fracción POS [autoría propia]	25
Figura 3-6 Gráfica variación T^a /tiempo en el proceso de calcinado [autoría propia]	26
Figura 3-7 Muestras calcinadas en la mufla [autoría propia]	26
Figura 3-8 Máquina termogravimétrica LabSys Evo (SETARAM) [autoría propia]	27
Figura 3-9 Configuración de parámetros del programa [autoría propia]	28
Figura 3-10 Crisol empleado para los análisis [autoría propia]	29
Figura 3-11 Agitador de tubos Ibx [autoría propia]	30
Figura 3-12 Sobre con fosfatos del equipo espectrofotómetro portátil de medida Hanna Phosphate Checker [autoría propia]	30
Figura 3-13 Espectrofotómetro portátil de medida Hanna Phosphate Checker en su segunda configuración [autoría propia]	31
Figura 3-14 Espectrofotómetro portátil de medida Hanna Phosphate Checker en su primera configuración [autoría propia]	31
Figura 4-1 Gráfico representando los pesos seco y calcinado de las distintas muestras [autoría propia]	33
Figura 4-2 Gráfico análisis de fosfatos en muestras secas [autoría propia]	34
Figura 4-3 Gráfico análisis de fosfatos en muestras calcinadas [autoría propia].....	35
Figura 4-4 Gráfica de muestra Tween20 PRE seco [autoría propia].....	38
Figura 4-5 Gráfica de muestra SDS POS calcinada [autoría propia]	39

Figura 4-6 Gráfica de muestra CTAB POS calcinada [autoría propia].....	39
--	----

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2-1 Técnicas de eliminación de contaminantes [autoría propia]	11
Tabla 3-1 Resumen muestras fracciones PRE y POS [autoría propia]	25
Tabla 3-2 Condiciones de calcinado [autoría propia]	25
Tabla 3-3 Resumen muestras calcinadas [autoría propia]	26
Tabla 3-4 Condiciones de medida análisis BET [autoría propia]	29
Tabla 4-1 Comparativa de pesos seco-calcinado con porcentaje de reducción [autoría propia]	33
Tabla 4-2 Resultados del análisis de fosfatos en muestras secas [autoría propia]	34
Tabla 4-3 Resultados del análisis de fosfatos en muestras calcinadas [autoría propia]	35
Tabla 4-4 Análisis de la eliminación de naranja de metilo en muestras secas [autoría propia]	36
Tabla 4-5 Análisis de la eliminación de naranja de metilo en muestras calcinadas [autoría propia]	36
Tabla 4-6 Análisis de la eliminación del violeta cristal en muestras secas [autoría propia]	37
Tabla 4-7 Análisis de la eliminación de violeta cristal en muestras calcinadas [autoría propia]	37
Tabla 4-8 Resultados análisis potencial Z [autoría propia]	40
Tabla 4-9 Resultados del análisis de la superficie específica [autoría propia]	40

1 INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1.1 Introducción

En el ámbito de la ingeniería ambiental, la preservación de la calidad del agua emerge como una prioridad crítica dada la proliferación de fuentes contaminantes. El crecimiento de la población y su deslocalización, la industrialización y las actividades agrícolas y ganaderas generan aguas residuales que pueden llegar a contener grandes cantidades de elementos nocivos como metales, compuestos coloreados, microcontaminantes o fosfatos, entre otros. Entre las principales fuentes contaminantes pueden citarse la agricultura, cuyo uso excesivo de fertilizantes fosfatados puede dar lugar a la contaminación de los suelos y de las aguas adyacentes, por escorrentía; los efluentes de naturaleza industrial, cuya naturaleza depende del sector industrial pero que puede contener metales y compuestos coloreados principalmente; o las aguas domésticas, que pueden contener grandes cantidades de compuestos de fósforo.

En este contexto, las hidrotalcitas de Mg/Al, hidróxidos dobles laminares con propiedades adsorbentes notables, se posicionan como candidatos destacados para la eliminación de contaminantes en efluentes acuosos. No obstante, el perfeccionamiento de estos materiales se revela necesario a fin de incrementar su eficiencia y versatilidad en el tratamiento de aguas. Resulta interesante investigar en el método de producción de las hidrotalcitas, que puede ser por co-precipitación, por tratamiento hidrotermal, por sol-gel, etc [1]. En este trabajo la síntesis se ha realizado por co-precipitación, aunque se ha tratado de mejorar su eficiencia a través de su dopaje con surfactantes. Se han publicado estudios relacionados con el dopaje con cationes o con su reconstitución a través del calcinado [2]. También se ha probado a modificar la composición o modificar la superficie de la hidrotalcita [3] [4]. Los compuestos finales se han empleado para eliminar metales pesados o colorantes [4] y también fosfatos [5].

El presente estudio se embarca en la empresa de mejorar las características adsorbentes de la hidrotalcita de Mg/Al mediante la estratégica introducción de surfactantes aniónicos en su estructura cristalina. El dopaje selectivo, concebido como un método para potenciar las propiedades adsorbentes inherentes de la hidrotalcita, busca configurar una matriz cristalina más eficaz en la retención de contaminantes específicos presentes en las aguas residuales. La síntesis de estas nanoestructuras dopadas se llevará a cabo con detalle, siendo seguida por una exhaustiva caracterización con el propósito de evaluar las modificaciones en la estructura cristalina, propiedades superficiales y la capacidad adsorbente mejorada. Existe muy poca bibliografía que haga referencia al dopaje de hidrotalcitas con surfactantes. Puesto que las hidrotalcitas presentan preferentemente intercambio aniónico [6] algunos estudios han introducido surfactantes de naturaleza aniónica, como el dodecilsulfato sódico (SDS) y la sal sódica del ácido láurico (SLA) [7] [8]. El uso de surfactantes tiene como objetivo que éstos se

introduzcan dentro de la estructura tridimensional de la arcilla y que contribuyan al intercambio iónico, además de rebajar la tensión superficial del medio. Se ha demostrado que el uso de surfactantes influye en la naturaleza cristalina y la morfología de las hidrotalcitas, haciéndolas adecuadas para diversas aplicaciones. Sin embargo, no existe un consenso en la forma de dopar las arcillas, lo que se considera una cuestión clave para obtener las estructuras finales adecuadas. Así, en este estudio se van a ensayar dos métodos para dopar las hidrotalcitas y se evaluará la eficacia de cada método en la eliminación de contaminantes en aguas.

Del mismo modo, la experimentación detallada en sistemas acuosos contaminados permitirá una evaluación integral del rendimiento de estas hidrotalcitas dopadas, considerando su eficacia en la eliminación de contaminantes previamente identificados.

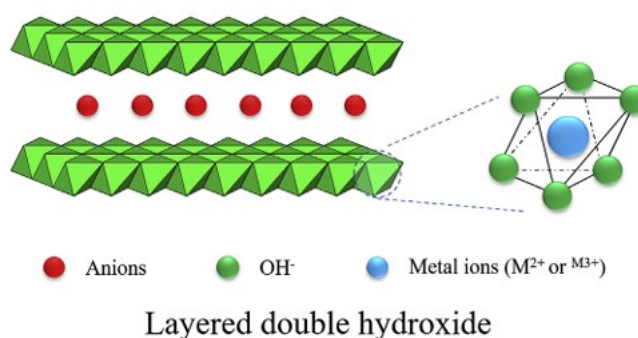


Figura 1-1 Estructura HDL [1]

Este estudio persigue no solo la mejora técnica de un material específico sino, de manera más amplia, encontrar soluciones sostenibles para el tratamiento de aguas contaminadas integrando innovación con una perspectiva orientada hacia la preservación de nuestros recursos hídricos. Además, este estudio profundiza en el papel de los surfactantes en el tratamiento de las aguas. En el ámbito de la química, los surfactantes aniónicos han ganado prominencia debido a su papel crucial en la modificación de propiedades superficiales y estructurales de materiales como las hidrotalcitas de Mg/Al. Dichas hidrotalcitas, conocidas por sus propiedades catiónicas y capacidad de intercambio iónico, se presentan como prometedores agentes para el tratamiento de aguas. El dopaje con surfactantes aniónicos amplifica su capacidad de adsorción, mejorando la retención de contaminantes y abriendo nuevas perspectivas para soluciones medioambientales sostenibles. Este enfoque, promueve la convergencia entre la química y la sostenibilidad, estableciendo un marco integral para explorar aplicaciones innovadoras en el tratamiento de aguas [9].

1.2 Objetivos

El objetivo principal del trabajo radica en el desarrollo una metodología de síntesis de hidrotalcitas dopadas con surfactantes que reduzcan la presencia de contaminantes en aguas. Debido a que este compuesto presenta muy buenas propiedades de absorción, se pretende buscar una forma de optimizar su capacidad de eliminación. Para ello se plantean los siguientes objetivos parciales:

1. Investigar y evaluar el efecto del dopaje con surfactantes, incluyendo dodecilsulfato sódico (SDS), polioxietilen(20)sorbitano (Tween 20) y cetiltrimetilamonio bromuro (CTAB), en la síntesis de nanoarcillas sintéticas, tanto durante la formación de hidróxidos dobles laminares como en estructuras ya finalizadas. Esto permitirá evaluar el momento en el que deben incorporarse los surfactantes a la síntesis de las hidrotalcitas.
2. Realizar la síntesis y dopaje de las nanoarcillas sintéticas mediante la preparación y mezcla de disoluciones, agitación, filtración y secado, evaluando el impacto de la introducción de los surfactantes en la estructura y propiedades de las arcillas resultantes.

3. Evaluar las estructuras obtenidas mediante técnicas como termogravimetría, potencial zeta y otras disponibles, con el fin de caracterizar sus propiedades físicas y químicas.
4. Comprobar la eficacia de las nanoarcillas sintéticas dopadas como adsorbentes, mediante la evaluación de su capacidad para la retención de fosfatos y compuestos coloreados, proporcionando datos cuantitativos sobre la capacidad de adsorción de los contaminantes en aguas.
5. Proporcionar información relevante sobre la funcionalización de estructuras tipo arcilla y su potencial aplicación en la retención de contaminantes en sistemas de tratamiento de aguas, con el objetivo de contribuir al desarrollo de tecnologías más eficientes y sostenibles para la depuración de aguas contaminadas.

Por último, cabe resaltar que, debido a que a día de hoy se han llevado a cabo muy pocas investigaciones sobre el dopaje de hidrotalcitas con surfactantes, tanto los resultados y conclusiones y los avances logrados en este proyecto pueden ser de gran utilidad para el desarrollo de nuevas y mejores tecnologías para el tratamiento de aguas contaminadas, contribuyendo de esta forma a los objetivos de desarrollo sostenible relacionados con la protección del medioambiente y los recursos acuáticos.

1.3 Estructura

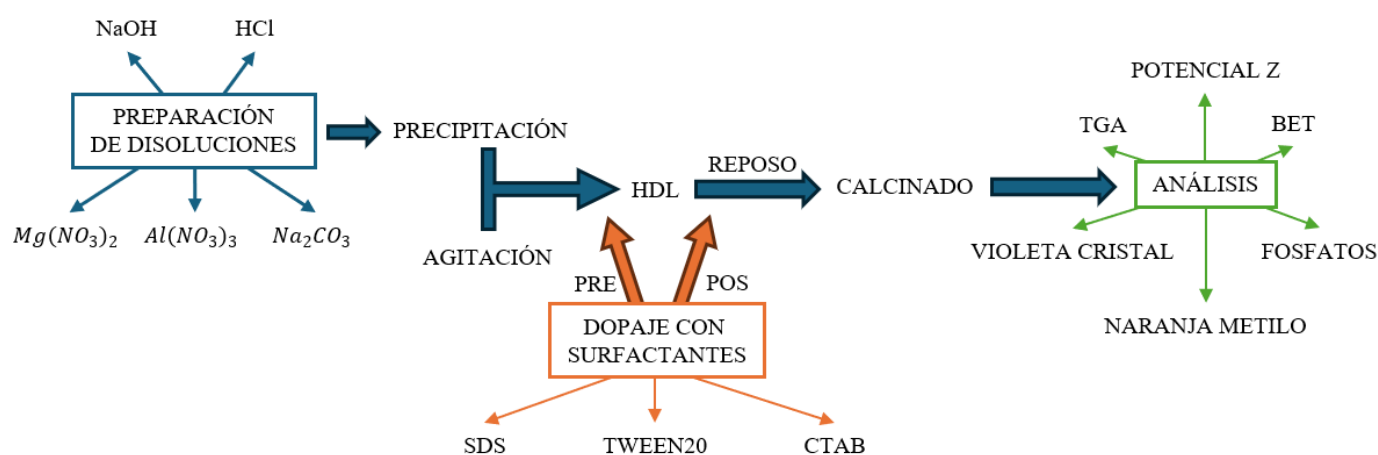


Figura 1-2 Esquema del trabajo [autoría propia]

2 ESTADO DEL ARTE

2.1 La contaminación del agua y sus efectos

Los contaminantes en el agua son sustancias que, al encontrarse en concentraciones inapropiadas, pueden representar riesgos para la salud humana y el medio ambiente. La identificación y eliminación de estos contaminantes son necesarias para salvaguardar la calidad del agua y, por ende, la salud pública.

Entre los contaminantes comúnmente encontrados en aguas superficiales y subterráneas, se incluyen compuestos orgánicos persistentes, metales pesados, nutrientes en exceso, microorganismos patógenos y sustancias químicas emergentes, lo cual es un grave problema ya que el 90% del agua que consume la población mundial es agua subterránea [10]. Los compuestos orgánicos persistentes, como los pesticidas y los hidrocarburos aromáticos policíclicos, pueden derivar de actividades agrícolas e industriales, mientras que los metales pesados, como el plomo, el mercurio y el cadmio, provienen principalmente de descargas industriales y desechos urbanos (Figura 2-1).



Figura 2-1 Contaminación del agua [10]

Los nutrientes en exceso, como el nitrógeno y el fósforo, son a menudo responsables de la eutrofización, un fenómeno que resulta en un crecimiento desmesurado de algas y otros organismos, afectando negativamente la calidad del agua y la biodiversidad acuática. Por otro lado, los microorganismos patógenos, como bacterias y virus, son causantes de enfermedades transmitidas por el agua, lo que subraya la importancia de su erradicación.

A pesar de que el fósforo se encuadra dentro de uno de los minerales más importantes para el metabolismo humano ya que resulta esencial para la formación tejidos esqueléticos y no esqueléticos, la

producción de energía y las funciones de señalización, una ingesta excesiva del mismo puede suponer graves efectos adversos no deseados sobre la salud como enfermedades cardiovasculares, renales y formación de tumores benignos o malignos. El problema que se presenta hoy en día es que la ingesta de fósforo en la población mundial es casi el doble de la requerida debido a se encuentra presente en los aditivos de los alimentos procesados. Es por ello que existe la necesidad de implantar mejores regulaciones a la hora de reportar las concentraciones de fosfatos en las etiquetas de los alimentos con el objetivo de informar y ayudar a los consumidores sobre sus dietas y poder reducir el consumo de fosfatos.

Las sustancias químicas emergentes, que incluyen productos farmacéuticos y productos químicos industriales, también han captado la atención debido a sus efectos potenciales en la salud humana y el medio ambiente, incluso en concentraciones bajas. La dimensión crítica de esta problemática radica en el hecho alarmante de que anualmente más de cinco millones de personas pierden la vida como consecuencia de la ingestión de agua contaminada [10].

Otro de los contaminantes con mayor presencia en el agua son los colorantes sintéticos, ya que son ampliamente utilizados en diversas industrias, pero en especial en la industria textil, lo que ha suscitado preocupaciones sobre su alto grado de toxicidad y el impacto que puede llegar a tener y en el medio ambiente marino. Varios estudios han vinculado los colorantes sintéticos con efectos toxicológicos, carcinogénicos, reacciones de hipersensibilidad y cambios en el comportamiento habitual de las personas. Respecto al impacto medioambiental, se sabe que estos colorantes contienen metales pesados como cobre, arsénico, plomo, cadmio y mercurio, productos que además de ser tóxicos para la ingesta de cualquier ser vivo, pueden contribuir a la obstrucción de los poros del suelo, resultando en una pérdida de productividad de absorción del mismo, además, interfieren en el sistema de transporte de oxígeno del agua, impactando gravemente en el sistema de autolimpieza de la misma.

Afortunadamente hoy en día se está fomentando y empleando cada vez más los colorantes y pigmentos naturales (más ecológicos que los sintéticos). Se están explorando mordientes verdes y sostenibles, así como la modificación estructural de colorantes naturales y sintéticos para reducir sus impactos medioambientales. En cambio, lamentablemente su impacto económico sigue siendo un duro desafío para la mayoría de las empresas que los utilizan.

Debido a que los procesos de teñido textil generan grandes cantidades de aguas residuales altamente contaminadas, se requiere de un tratamiento especial y efectivo para lograr la reducción de estos contaminantes. Esta eliminación no solo responde a motivos sanitarios, sino que también contribuye a la preservación de los ecosistemas acuáticos, la biodiversidad y la sostenibilidad ambiental. En este contexto, los nanocompuestos han mostrado un gran potencial para la remoción de metales pesados y colorantes de los efluentes textiles por lo que se pretende con el dopaje de hidrotalcitas de Mg/Al con surfactantes aniónicos proporcionar una solución efectiva y rápida para la retención selectiva de estos contaminantes, representando así un avance significativo en la ingeniería ambiental y la gestión responsable de los recursos hídricos.

En el panorama de la ingeniería ambiental, la eliminación de contaminantes del agua se ha convertido en un área de investigación crítica y en constante evolución, impulsada por la necesidad de abordar la creciente carga de contaminantes en los recursos hídricos. Una variedad de métodos y tecnologías se ha desarrollado con el objetivo de mitigar y prevenir los impactos adversos de contaminantes específicos en el agua, y su aplicación depende en gran medida de la naturaleza y concentración de los contaminantes presentes. A continuación, se presentan de forma resumida, los principales métodos de eliminación de contaminantes en agua (Tabla 2-1) y se comentan de forma más detallada los más relevantes:

RAMA	Técnica de eliminación
FÍSICAS	Filtración
	Sedimentación
	Flotación
	Resinas sintéticas o polímeros
	Carbón activo
	Alúmina activa y Zeolitas
	Hidrotalcita
FÍSICAS- QUÍMICAS	Luz UV
QUÍMICAS	Precipitación química
	Cristalización
	H ₂ O ₂
BIOLÓGICAS	Reactor de Fangos activados
	Reactor biológico de membranas
	Reactor anaeróbico UASB

Tabla 2-1 Técnicas de eliminación de contaminantes [autoría propia]

2.1.1 Procesos de Adsorción

La adsorción destaca como una técnica simple, sostenible, rentable y respetuosa con el medio ambiente para el tratamiento de agua y aguas residuales en comparación con otras tecnologías [11]. Se trata de una tecnología más eficiente y económica en comparación con otros métodos estándar para el tratamiento de aguas residuales, lo que la convierte en una opción atractiva para eliminar contaminantes ambientales como los productos farmacéuticos, metales pesados y otros. Los dos factores de mayor importancia que hacen que el proceso de adsorción sea económico son la eficiencia (capacidad adsorbente) y el coste del adsorbente utilizado [12]. Por otro lado, dada la diversidad de contaminantes que pueden encontrarse en el agua, resulta fundamental investigar en el desarrollo de nuevos materiales híbridos, que puedan atraer un mayor rango de compuestos, mejorando la calidad general del agua. Así, la evaluación tecnoeconómica de los adsorbentes resulta fundamental para comprender la viabilidad de estas tecnologías para una amplia gama de aplicaciones. La adsorción destaca como una estrategia eficaz, donde materiales como hidrotalcitas, carbones activados y resinas intercambiadoras de iones se utilizan para atrapar contaminantes en su superficie. El dopaje de adsorbentes con surfactantes, como en el caso de hidrotalcitas de Mg/Al, busca mejorar la capacidad de adsorción y la selectividad para ciertos contaminantes (Figura 2-2).

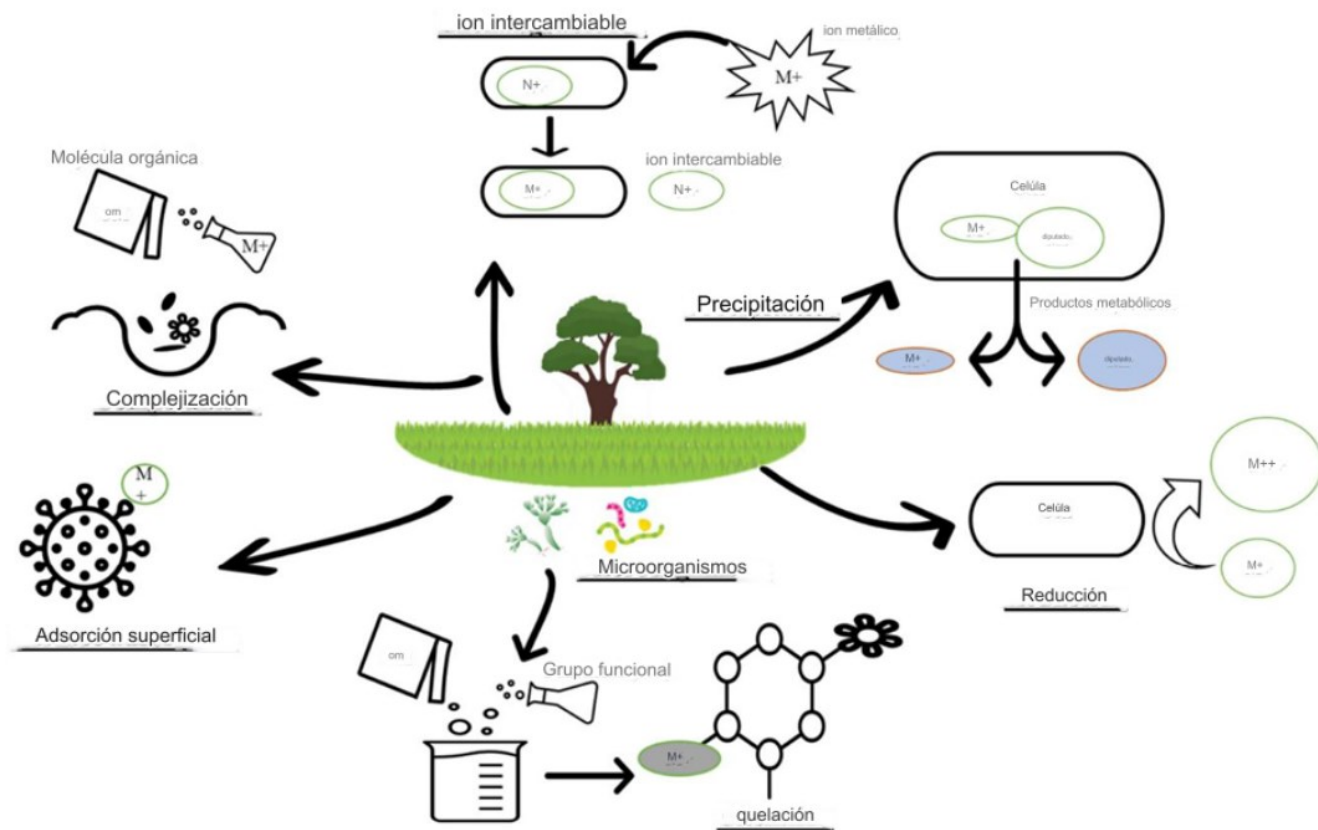


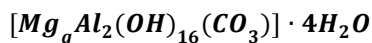
Figura 2-2 Posibles mecanismos de adsorción de metales pesados [13]

2.1.2 Otros procesos

- **Precipitación:** se emplea para eliminar metales pesados mediante la formación de sólidos insolubles. El ajuste del pH y la adición de coagulantes facilitan la formación de precipitados.
- **Tratamiento biológico:** los procesos biológicos, como la fitoextracción y la fitorremediación, involucran el uso de organismos vivos como plantas para absorber y acumular contaminantes del agua.
- **Oxidación y reducción avanzada:** utiliza agentes oxidantes fuertes como el ozono o el peróxido de hidrógeno, y la reducción avanzada, que emplea agentes reductores, buscan descomponer y transformar contaminantes en productos menos tóxicos.
- **Membranas de filtración:** las tecnologías de membranas, incluyendo la ósmosis inversa y la ultrafiltración, se utilizan para separar partículas y contaminantes presentes en el agua mediante membranas semipermeables.
- **Electrofloculación y electrocoagulación:** la aplicación de corriente eléctrica en soluciones acuosas facilita la formación de floculantes, mejorando la eliminación de partículas suspendidas y contaminantes.
- **Intercambio iónico:** la resina de intercambio iónico se utiliza para eliminar iones específicos al intercambiarlos con iones presentes en la resina.

2.2 Hidrotalcita

Los "hidróxidos dobles laminares" (conocidos como HDL) son identificados generalmente como materiales tipo "hidrotalcita" (HT) debido a su similitud en composición, estructura y propiedades con el mineral hidrotalcita, un compuesto de Mg y Al descubierto en Suecia en 1842 por el químico sueco Jöns Jacob Berzelius. El primer intento de escribir su fórmula se basó inicialmente en la hipótesis de que los carbonatos eran los elementos esenciales para su formación:



Ecuación 2-1 Fórmula de hidrotalcita [13]

Los hidróxidos dobles laminares (HDL) son nanomateriales laminares inorgánicos, a menudo descritas como una estructura de "sándwich", con hidróxidos metálicos cargados positivamente alternados con capas de aniones. Los HDL poseen muchas propiedades, como biodegradabilidad, buena biocompatibilidad, alto cociente de superficie a volumen y fácil exfoliación. Además, los HDL presentan una gran capacidad de intercambio de aniones [14]. También son referidos como arcillas aniónicas por las propiedades que comparten con las arcillas catiónicas las cuales, hasta ahora, se han estudiado y empleado más a fondo que las arcillas aniónicas. Sin embargo, en estos últimos años ha surgido un incremento importante en el desarrollo de investigaciones sobre estos compuestos. En la Figura 2-3 se observa el aumento de publicaciones anuales sobre hidróxidos dobles laminares sin modificar desde el año 1991 de la misma forma en la que los campos propensos a aplicar compuestos tipo hidrotalcita y/o sus productos calcinados aumentan año tras año. Estos materiales han captado un creciente interés en las últimas décadas debido a sus diversas aplicaciones en distintos campos [15].

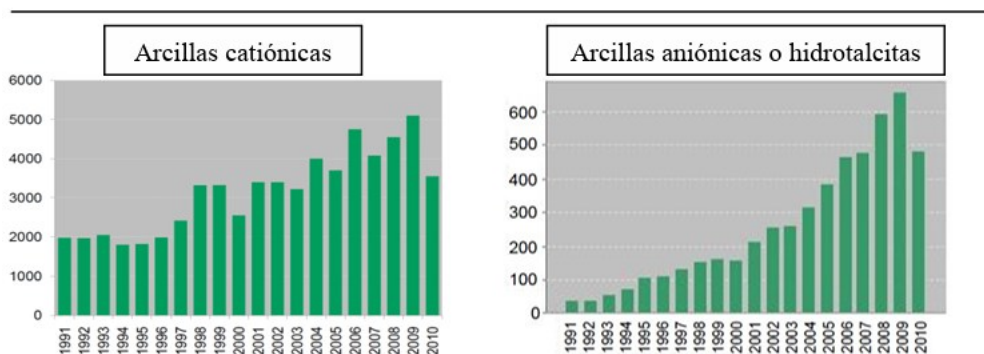


Figura 2-3 Número de publicaciones desde 1991 sobre arcillas y HDL [16]

Los HDL cuentan con una gran capacidad de adsorción, además de presentar gran estabilidad tanto en términos de temperatura como de reactividad química. Asimismo, son muy versátiles y fáciles de modificar, además de ser compatibles con otros materiales y su fabricación es simple y económica. Esto los hace ideales para una amplia gama de usos en la limpieza de aguas residuales. Además, se está investigando activamente para encontrar formas más eficientes de aplicarlos a nivel industrial.

2.2.1 Antecedentes

Desde el descubrimiento del mineral hidrotalcita en el siglo XIX se han identificado varios minerales con una estructura similar, pero composiciones elementales distintas, agrupándolos bajo el término "compuestos tipo hidrotalcita". En la década de 1930, los químicos suizos Feitknecht y Fischer realizaron experimentos importantes relacionados con la síntesis de compuestos tipo hidrotalcita, que consistieron en reacciones entre sales metálicas de iones divalentes y trivalentes con bases, nombrando su estructura como "estructura de doble lámina", lo que supuso un avance considerable en la comprensión de sus propiedades y composición.

Inicialmente, se creía que estos compuestos estaban formados por capas de hidróxidos de diferentes metales intercalados, pero investigaciones posteriores como la de Taylor en 1969, demostraron que ambos cationes estaban en la misma capa con iones carbonato y agua entre ellas. Actualmente, se ha generado un considerable interés académico y práctico en la síntesis, estructura y aplicaciones de estos compuestos, dada su creciente importancia y una amplia gama de aplicaciones. Aunque las arcillas aniónicas son menos comunes en la naturaleza que las catiónicas, son económicas y fáciles de sintetizar [15].

2.2.2 Estructura

Los HDL tienen una estructura de capas compuesta por capas apiladas de óxidos metálicos inorgánicos con una estructura cristalina basada en capas principales similares a la brucita, equilibradas por aniones intercambiables reversibles y cationes adicionales [16]. La fórmula general para los compuestos de LDH es $[M_n^{2+}M_m^{3+}(OH)_{2(m+n)}]^{m+} \cdot mH_2O$, donde M^{2+} es un catión metálico divalente sustituido por un catión trivalente M^{3+} , y OH^- actúa como el anión compensador de carga ubicado entre las capas cargadas positivamente [16].

Existen varios tipos de hidróxidos dobles laminares, que varían según los metales utilizados en su composición y la naturaleza de los aniones intercalados. Entre ellos destacan:

1. Hidróxidos Dobles Laminares Magnesio-Aluminio (Mg-Al): son el tipo de hidrotalcita más sintetizada. Presentan una estructura laminar en la que se intercalan hidróxidos de magnesio y de aluminio e iones carbonato intercalados entre las capas.

2. Hidróxidos Dobles Laminares Hierro-Aluminio (Fe-Al): en estas estructuras se sustituye el magnesio por hierro, que actúa como metal divalente en la estructura.

3. Hidróxidos Dobles Laminares Zinc-Aluminio (Zn-Al): sustituyen el magnesio por zinc como el metal divalente en la estructura.

4. Otros Hidróxidos Dobles Laminares: además de los mencionados anteriormente, existen HDL que contienen otros metales divalentes y trivalentes en su estructura, como níquel, cobre, manganeso, etc.

2.2.3 Propiedades

A continuación, se mencionan algunas de las propiedades más características de los productos calcinados de los HDL, que les confiere un carácter innovador y polivalente para la fabricación de materiales potencialmente aplicables en los procesos industriales de distintas formas:

A) Área superficial específica elevada (100 - 300 m²/g).

B) “Efecto memoria”, el cual permite la recuperación de la estructura laminar original, tras ser calcinada 600 °C, mediante el contacto con disoluciones acuosas en presencia de determinados aniones.

C) Distribución homogénea de los iones metálicos en los productos de calcinación con formación mediante reducción de metales cristalinos muy pequeños y estables.

D) Propiedades acido-base de los HDL variables en función de la presencia de distintos metales en la lámina.

E) Fuerte capacidad de intercambio aniónico.

2.2.4 Aplicaciones

Gracias a su versatilidad y su uso en varios campos, se han realizado varios estudios sobre las principales aplicaciones que las hidrotalcitas pueden tener (Figura 2-4):

- **Medicina:** las hidrotalcitas tienen un papel prometedor en el ámbito medicinal en la formulación de fármacos para la liberación controlada. Su estructura permite la absorción y liberación gradual de medicamentos, lo que puede mejorar la eficacia y reducir los efectos secundarios. Además, su biocompatibilidad las hace adecuadas para aplicaciones biomédicas, incluyendo posiblemente la entrega dirigida de fármacos, así como en la fabricación de los mismos.
- **Adsorción:** Son eficaces como adsorbentes para la reducción de la contaminación por plaguicidas en aguas y suelos, actuando contra contaminantes orgánicos e inorgánicos. Además, pueden usarse para desarrollar formulaciones de liberación controlada de

plaguicidas, lo que ayuda a mitigar los riesgos de contaminación y a reducir las cantidades necesarias para el control de plagas [15].

- **Catálisis:** las hidrotalcitas son ampliamente empleadas como catalizadores gracias a su estructura laminar y su fuerte capacidad para intercambiar aniones. Esto las hace ideales para la síntesis de compuestos como los triazoles, que tienen aplicaciones en la industria farmacéutica y agrícola [17].
- **Química:** las hidrotalcitas son eficaces en la adsorción de contaminantes tanto orgánicos como inorgánicos, lo que las convierte en una opción atractiva para la purificación de aguas y suelos. Pueden capturar metales pesados, plaguicidas y otras sustancias tóxicas, contribuyendo así a estrategias de prevención y control de la contaminación ambiental. Su empleo en la reducción de la contaminación por plaguicidas es considerable ya que pueden mejorar la calidad del agua y del suelo, protegiendo la salud humana y el medio ambiente [18].
- **Materiales avanzados:** la síntesis de nuevos materiales es otra área donde las hidrotalcitas muestran gran potencial. Pueden ser utilizadas para desarrollar materiales con mayor resistencia, mejor conductividad o propiedades magnéticas específicas en función del objetivo que se busque.
- **Agricultura:** en el aspecto agronómico, las hidrotalcitas pueden desempeñar un papel crucial para la formulación de plaguicidas de liberación controlada ya que no solo optimiza la eficiencia en el uso de estos productos, sino que también minimiza su impacto medioambiental. Al controlar la liberación de los plaguicidas, se reduce la cantidad necesaria de los mismos y se limita la exposición de los cultivos y el suelo a estos químicos [15].

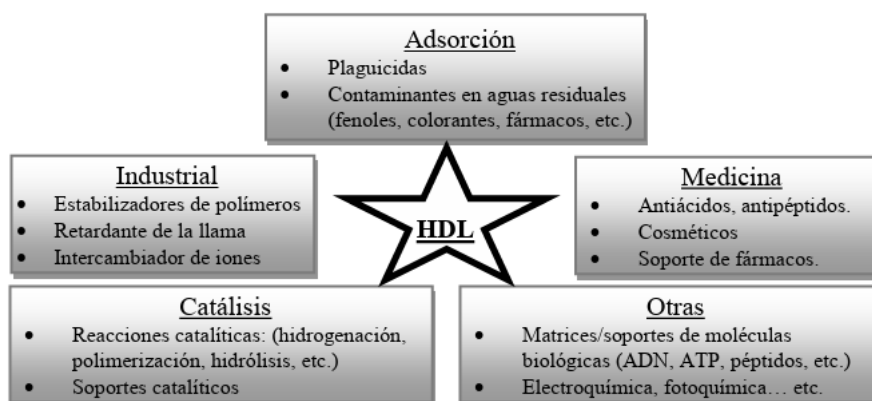


Figura 2-4 Principales aplicaciones industriales de los HDL y sus productos calcinados [15]

2.2.5 Métodos de formación

El método tradicional, más empleado, simple y económico para la formación de HDL es la coprecipitación a partir de una solución acuosa utilizando bases alcalinas como agentes precipitantes. Sin embargo, se han desarrollado varios enfoques utilizando, por ejemplo, otros agentes precipitantes como urea, hexametenotriamina (HMT), epóxidos, mecanoquímica o a partir de recursos naturales (Figura 2-5).

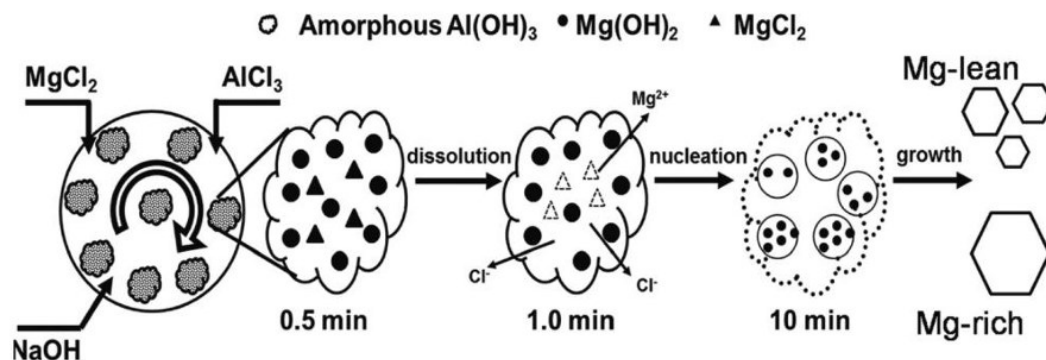


Figura 2-5 Ilustración esquemática de un mecanismo de formación propuesto de Mg/Al [19]

Pero, en cuanto a metodología en la sintetización de hidrotalcitas, encontramos las siguientes técnicas:

- **Método de precipitación o coprecipitación:** se inicia con sales de magnesio y aluminio disueltas en una solución acuosa, generalmente a un pH alcalino las cuales al ser combinadas provocan una reacción de precipitación que resulta en la formación de hidrotalcita. La relación molar entre los cationes de magnesio y aluminio, así como las condiciones de reacción como la temperatura y la velocidad de agitación pueden influir en la calidad y la composición de la hidrotalcita resultante [20].
- **Método de intercambio iónico:** se comienza con una hidrotalcita existente y se sumerge en una solución que contiene sales metálicas disueltas. Los iones presentes en la solución reaccionan con los iones de la hidrotalcita, resultando en un intercambio iónico y la modificación de la composición de la estructura cristalina de la propia hidrotalcita. Este método es útil para introducir iones específicos en la estructura de la HDL, permitiendo la caracterización de sus propiedades.
- **Método de coprecipitación en estado sólido:** en este método, los precursores de magnesio y aluminio, generalmente en forma de sales sólidas, se mezclan con un agente precipitante (como hidróxido de sodio) en estado sólido. La mezcla resultante se calienta a una temperatura adecuada para inducir la formación de la hidrotalcita. Este método es útil cuando se necesita un control preciso sobre la estequiometría de la hidrotalcita porque permite ajustar las proporciones de los precursores para obtener la composición deseada.
- **Método de microemulsión:** se trata de un enfoque más avanzado que se utiliza una dispersión coloidal de dos líquidos inmiscibles estabilizada por un surfactante como medio de reacción para la formación de la hidrotalcita. La presencia de la microemulsión permite un control más preciso sobre las condiciones de reacción, lo que puede influir en la morfología y el tamaño de partícula de las hidrotalcitas obtenidas.
- **Método hidrotermal o solvotermal:** la síntesis de hidrotalcitas se realiza en una solución acuosa bajo condiciones de alta temperatura y presión, a menudo en un autoclave. Estas condiciones extremas promueven la formación de hidrotalcitas con propiedades cristalinas mejoradas y tamaños de partícula más pequeños en comparación con otros métodos. Este método puede ser más complejo y costoso de implementar, pero puede resultar en hidrotalcitas con características óptimas para ciertas aplicaciones.

2.2.6 Calcinación de la hidrotalcita

Los HDL y su producto calcinado han sido estudiados en los últimos años como unos prometedores adsorbentes para la descontaminación de aguas dada la capacidad de albergar una amplia variedad de especies aniónicas de diversa naturaleza. Existen numerosas publicaciones acerca del potencial uso de los HDL para atrapar contaminantes inorgánicos, como son los nitratos y fosfatos causantes de los

problemas de eutrofización en aguas naturales, iones con actividad radioactiva de aguas residuales [21], diversos oxoaniones como arseniato, cromato y vanadato [22], aniones monoatómicos como el Cl^- procedente de aguas ácidas y un largo etcétera de especies aniónicas inorgánicas.

La calcinación supone un proceso esencial en la transformación de estas estructuras cristalinas a temperaturas elevadas. Durante este proceso se produce la descomposición térmica de la hidrotalcita, resultando en la eliminación de los grupos hidroxilo interlaminares y del agua presente aún en la estructura laminar. Esta descomposición conduce a la formación de óxidos metálicos, como el óxido de magnesio (MgO) y el óxido de aluminio (Al_2O_3) a partir de los cationes metálicos presentes en la estructura de la hidrotalcita.

El control preciso de la temperatura (generalmente por encima de los 300°C y hasta los $800\text{-}900^\circ\text{C}$ en algunos casos) y el tiempo de calcinación es fundamental para garantizar la obtención de los productos deseados. Una temperatura demasiado alta o un tiempo de calcinación excesivo pueden provocar la sobrecalcinación, lo que puede llegar a conducir a la formación de fases no deseadas o incluso a la pérdida de propiedades importantes. Los óxidos metálicos resultantes tienen propiedades físicas y químicas únicas que los hacen útiles en una variedad de aplicaciones. Por ejemplo, el MgO y el Al_2O_3 pueden actuar como catalizadores en reacciones químicas, como la síntesis de biodiesel o la descomposición de compuestos orgánicos. También pueden utilizarse como adsorbentes para la purificación de gases o líquidos, debido a su alta área superficial y capacidad para interactuar con diferentes moléculas. Por último, la calcinación puede modificar las propiedades cristalinas, el tamaño de partícula y la distribución de poros de los materiales, lo que afecta directamente su rendimiento en diversas aplicaciones [15].

2.2.7 Experimentos realizados con surfactantes

A pesar de que a día de hoy no se hayan realizado muchas investigaciones acerca del efecto de ciertos surfactantes aplicados en hidróxidos dobles laminares, estos estudios están demostrando buenos resultados obtenidos lo que ha dado lugar a un progresivo aumento de su empleo con el objetivo de seguir profundizando en este terreno tan poco conocido.

En un ensayo publicado por la Revista Colombiana de Química en 2016 [18] enfocado en las características de hidrotalcitas a base de cobre, zinc y aluminio para obtener catalizadores para reacciones de purificación y aumento de la producción de hidrogeno se acabó concluyendo que el aumento de la presencia de aluminio en el HDL favoreció a una mayor retención de moléculas de agua en la zona interlaminar y a una mejor interacción entre estas y los iones carbonato, así como al aumento de la estabilidad térmica de los sólidos.

En otro experimento, publicado por la Revista Mexicana de Ingeniería Química sobre la caracterización de catalizadores básicos tipo hidrotalcita [23] se trata la síntesis de este compuesto con Mg/Al, con relaciones metálicas molares de 4:1, 3:1 y 2:1 siendo sintetizados por irradiación de microondas. Se concluyó que, fijando la relación molar de Mg/Al e incrementando la potencia de irradiación se logra una mayor estabilidad térmica y área específica. Potencias de irradiación de 400 y 600 W proporcionaron sólidos con áreas mayores (104 , $102\text{ m}^2/\text{g}$) que a 200 W ($86\text{ m}^2/\text{g}$) para las muestras no calcinadas. Un comportamiento similar se observa para las muestras calcinadas, pero con una diferencia menor entre los valores.

Por último, en un estudio sobre hidrotalcitas de Mg/Al dopadas con nitrato de Li, K y Cs [24] se sintetizó una hidrotalcita con una relación molar $\text{Mg}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ de 3/1, la cual fue calcinada para obtener los óxidos mixtos de Mg y Al. Los sólidos calcinados fueron dopados con nitratos alcalinos de Li, K y Cs y su actividad catalítica se probó en la reacción de combustión de material particulado. Todos estos compuestos presentaron actividad catalítica y los mejores resultados se obtuvieron con las hidrotalcitas mezcladas con nitrato de Cs calcinados. Los resultados mostraron que los compuestos tipo hidrotalcita dopados con la sal alcalina de nitrato de cesio es la que mejor actividad presentaba. Esta mayor actividad

se atribuye a la presencia de iones nitratos libres, los cuales fueron observados por FTIR y al carácter electropositivo del catión.

2.3 Surfactantes

En el ámbito del tratamiento de aguas y específicamente en el contexto del dopaje de hidrotalcitas de Mg/Al con surfactantes, es crucial entender la naturaleza y el papel fundamental de estos compuestos en el proceso de eliminación de contaminantes acuosos.

Los surfactantes, o tensoactivos, son moléculas que poseen una estructura anfipática, lo que significa que cuentan con una región hidrofílica y otra hidrofóbica (Figura 2-6). Esta característica les confiere la

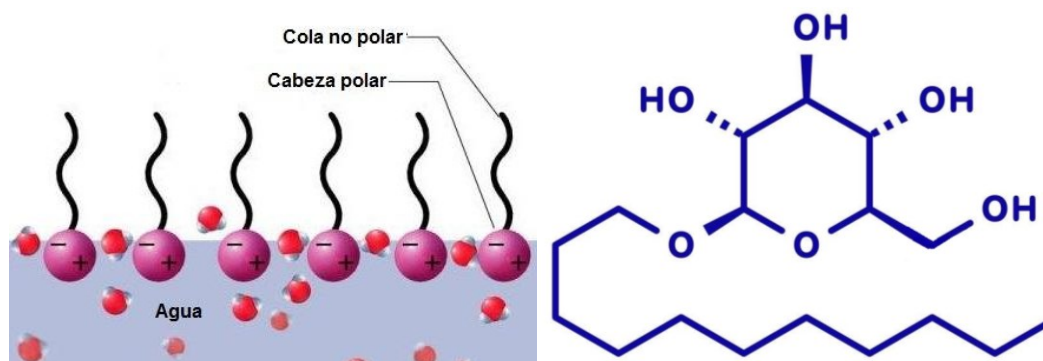


Figura 2-6 Estructura molecular de un tensoactivo [40] [41]

capacidad única de interactuar tanto con sustancias solubles en agua como con sustancias insolubles, permitiendo su dispersión y emulsificación en medios acuosos. También son capaces de reducir la tensión superficial de los líquidos y facilitar la mezcla de fases que normalmente no se mezclarían, como el aceite y el agua. En el contexto del tratamiento de aguas, los surfactantes desempeñan un papel vital al modificar la interfaz entre el agua y los contaminantes, facilitando así su eliminación [25].

La estructura de un surfactante consta de dos partes principales:

- La cabeza polar (hidrofílica): posee afinidad con el agua y suele contener uno o más grupos funcionales polares. Puede formar enlaces de hidrógeno con el agua y otros solventes próticos (capaz de donar protones o formar enlaces de hidrógeno) polares. Algunas cabezas polares son neutras y contienen grupos como hidroxilos, ésteres de ácidos carboxílicos o éteres, mientras que otras son ionizables y pueden contener carboxilatos, sulfatos o fosfatos, o incluso aminas cuaternarias.
- La cola hidrofóbica (lipofílica): se compone generalmente de una cadena hidrocarbonada saturada o insaturada. Debido a su naturaleza apolar, esta parte de la molécula tiende a evitar el agua y se orienta hacia las fases no polares como los aceites [26].

En presencia de agua, las moléculas de surfactante se orientan de tal manera que la cabeza polar queda inmersa en el agua y la cola hidrofóbica se aleja del agua, lo que puede resultar en la formación de micelas o la estabilización de emulsiones (Figura 2-7).

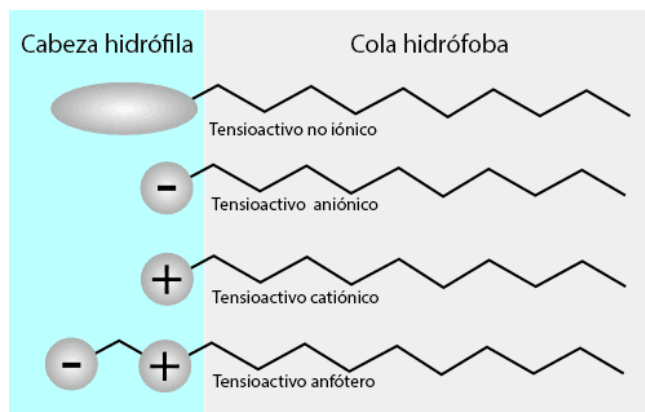


Figura 2-7 Clasificación de los tensoactivos de acuerdo con la composición de su cabeza [22]

En términos de su impacto en los contaminantes, los surfactantes se clasifican en aniónicos, catiónicos, no iónicos y anfóteros, cada uno con propiedades específicas que los hacen adecuados para diferentes aplicaciones.

2.3.1 Surfactantes aniónicos

Estos compuestos destacan en términos de producción debido a su amplio uso en la fabricación de detergentes, jabones y agentes desengrasantes. Su relevancia se atribuye a su capacidad para generar cargas negativas, proporcionándoles propiedades notables tales como acción espumante, capacidad dispersante y habilidad humectante. Entre los representantes más reconocidos se encuentran el sulfonato de alquilbenceno, el alquil éter sulfato, el alquil sulfato y el dodecilsulfato de sodio.

En este caso se ha empleado dodecil sulfato de sodio, por sus siglas SDS (Figura 2-8), el cual se utiliza comúnmente en aplicaciones de laboratorio y biología molecular, especialmente en la electroforesis en gel, donde se emplea para desnaturalizar las proteínas y cargarlas negativamente, lo que facilita su migración hacia el ánodo durante el proceso de separación [27].

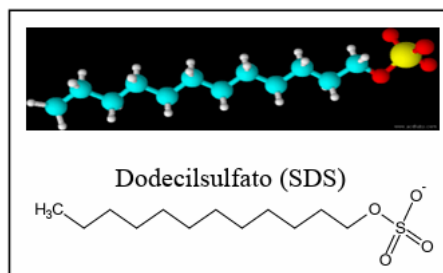


Figura 2-8 Estructura molecular SDS [16]

2.3.2 Surfactantes catiónicos

Son compuestos nitrogenados con propiedades emulsificantes que contribuyen a la estabilidad de las soluciones que contienen tanto agua como aceite. Entre estos surfactantes se incluyen el cloruro de benzalconio, cloruro de bencetonio, cloruro de cetilpiridinio y el bromuro de hexadeciltrimetilamonio.

En este caso se ha empleado bromuro de hexadeciltrimetilamonio, también llamado CTAB (Figura 2-9), que se utiliza comúnmente en laboratorios para diversas aplicaciones, como la extracción de ácidos nucleicos (ADN y ARN) y en la síntesis y estabilización de nanopartículas. El CTAB es eficaz para la solubilización de ADN y ARN debido a su interacción con las cargas negativas de los grupos fosfato presentes en estas moléculas. También se utiliza en la síntesis de nanopartículas de oro y otros materiales, donde actúa como un agente estabilizante [28].

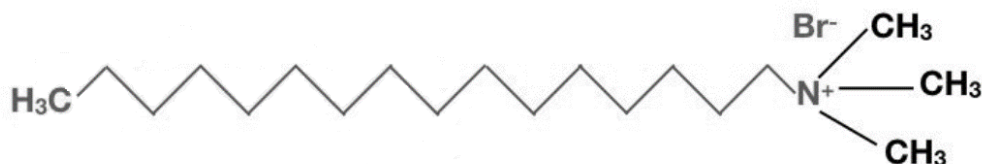


Figura 2-9 Estructura molecular CTAB [29]

2.3.3 Surfactantes zwitteriónicos o anfóteros

Son surfactantes que presentan una estructura molecular con cargas tanto negativas como positivas, con base en el pH de la solución en donde se disuelvan. Se emplean como aditivos en la elaboración de jabones de calcio y detergentes con alto poder espumante. Algunos de los más destacados son las betaínas, las sultainas, las acil etilenodiaminas y los N-Alquil aminoácidos.

2.3.4 Surfactantes no iónicos

Estos surfactantes carecen de carga eléctrica y no producen iones al estar presentes en soluciones acuosas, por lo que se usan para el tratamiento de aguas con alta concentración de minerales (aguas duras) y para fabricar detergentes que generan poca espuma. Los más conocidos son los alquilpoliglucósidos, ésteres de sorbitano, alcoholes grasos etoxilados y propoxilados.

En este caso se ha utilizado polietilenglicol monooleato (Tween 20) (Figura 2-10), surfactante derivado de polietilenglicol y sorbitán especialmente conocido por su capacidad para formar micelas en solución, lo que lo hace bastante útil para solubilizar y estabilizar sustancias hidrofóbicas en medios acuosos y son empleados en una gran variedad de aplicaciones, como la biología molecular y la bioquímica, así como en la formulación de productos farmacéuticos y cosméticos [29].

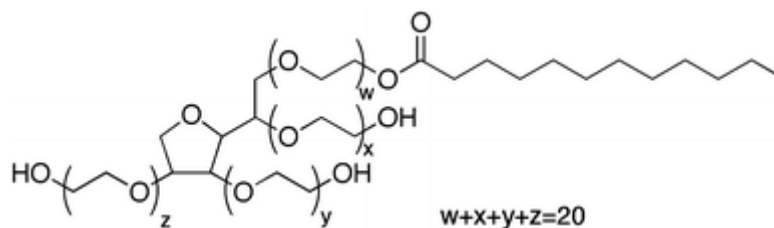


Figura 2-10 Estructura molecular Tween20 [25]

3 DESARROLLO DEL TFG

3.1 Preparación de HDL

3.1.1 Preparación de las disoluciones

Un hidróxido doble laminar (HDL), también conocido como hidrotalcita o arcilla de anión mixto, es un tipo de material sólido inorgánico perteneciente a la familia de las arcillas. Tiene una estructura de capas formada por una combinación de hidróxidos metálicos y aniones intercalados entre estas capas. En las hidrotalcitas se introduce un catión divalente y otro catión trivalente intercalado con aniones, como carbonato, cloruro, sulfato, etc. Los HDL tienen propiedades de intercambio iónico y son conocidos por su capacidad para adsorber y desorber aniones y cationes en disolución. Debido a su estructura laminar, los HDL pueden separarse en láminas y su estructura puede ser modificada con facilidad mediante intercambio iónico, lo que les confiere una amplia gama de aplicaciones en campos como la catálisis, la adsorción de contaminantes en soluciones acuosas, la liberación controlada de fármacos, entre otros.

Las hidrotalcitas pueden modificarse añadiendo agentes dopantes, sin embargo, no existe un consenso en la bibliografía en la forma en la que debe producirse ese dopaje y este trabajo trata de contribuir a este estudio.

La hidrotalcita de este estudio se forma a partir de la mezcla entre un anión interlaminar en forma de disolución de nitrato de aluminio $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ y nitrato de magnesio $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ y otra disolución con cationes metálicos de carbonato de sodio Na_2CO_3 .

La concentración de la primera disolución mencionada es de 0,7 mol/L con una relación de cationes de 3:1. Dado que se pretende fabricar 1 L de disolución, se necesitarán 0,7 moles en total. Teniendo en cuenta la proporción 3:1, se emplearán 0,525 moles de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ y 0,175 moles de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$. Los pesos correspondientes a cada compuesto son:

$$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow 0,525 \text{ moles} \cdot 256,41 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 134,61 \text{ g}$$

$$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \rightarrow 0,175 \text{ moles} \cdot 375,13 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 65,64 \text{ g}$$

A continuación, se añaden 134,61 g de Mg a 1 L de agua destilada para formar la disolución y 65,64 g de Al en 1 L para formar la otra disolución. Para asegurar la homogeneidad de las mezclas se introduce cada disolución en un vaso de precipitado con un agitador magnético a 400 rpm durante 5 minutos aproximadamente.

A continuación, se preparan la disolución de carbonato de sodio de 0,879 mol/L. Como se utilizará 1 L, se necesitarán 0,879 moles. Su correspondiente peso será:

$$0,879 \text{ moles} \cdot 106 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 93,2 \text{ g}$$

Se añade la cantidad obtenida a 1L de agua asegurando la homogeneidad de la mezcla de la misma forma que se ha explicado anteriormente.

Por último, se procede a la creación de la disolución de 357 mL de NaOH de 1,75 mol/L para poder ajustar el pH de la disolución entre 9,8 y 10,2 durante su proceso de formación. La cantidad necesaria de NaOH será:

$$1,75 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 0,357 \text{ L} \cdot 40 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 25 \text{ g}$$

Se procede a añadir la cantidad obtenida en 357 mL en las mismas condiciones anteriores para asegurar la homogeneidad de la mezcla (Figura 3-1).

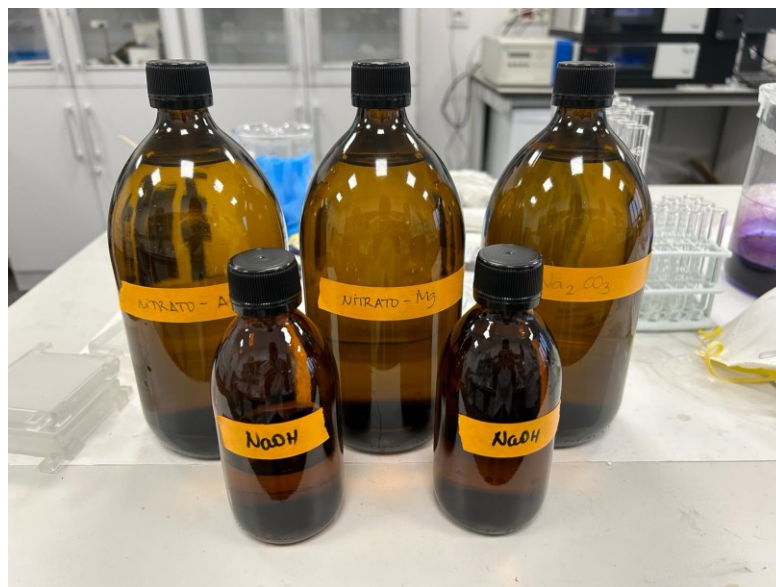


Figura 3-1 Disoluciones preparadas [autoría propia]

3.1.2 Precipitación/Formación de la HDL

En esta fase se realizó el montaje como muestra la figura 3-2 en el que se utilizaron dos buretas que contienen 200 mL de Al y Mg respectivamente goteando con un caudal aproximado de 1 mL/min en un vaso de precipitado de 2 L manteniendo una agitación constante de 300 rpm y manteniendo el pH en $10 \pm 0,2$ utilizando el NaOH preparado anteriormente. Para la medición del pH se empleó el medidor EdgePH de la empresa HANNA.



Figura 3-2 Montaje para la preparación de la disolución [autoría propia]

Al finalizar la agitación se deja reposando 24 horas manteniéndose cubierta la disolución con un Parafilm para evitar que se contamine y para favorecer su conservación.

Una vez finalizado el reposo se neutraliza hasta alcanzar un valor de pH de 8,5 aproximadamente y a continuación se procede a la filtración del sólido que se ha formado empleando un matraz Kisasato y un embudo Buchner como se observa en la figura 3-3. El procedimiento consistió en conectar el matraz al grifo para hacer vacío en el embudo en el que colocamos un papel de filtro (Figura 3-3).



Figura 3-3 Embudo Büchner//Sistema Kisasato [autoría propia]

3.1.3 Dopaje con surfactantes

Una de las cuestiones a resolver en este trabajo es el momento en el que se deben añadir los surfactantes para producir el dopaje de la hidrotalcita. En la bibliografía se han descrito dopajes añadiendo el elemento dopante una vez se ha sintetizado la hidrotalcita, de forma que se añade el dopante a la disolución de la hidrotalcita, se mantiene en agitación durante tiempo suficiente y, a continuación,

se filtra y se seca, siguiendo el procedimiento descrito anteriormente. Sin embargo, una cuestión que debe ser examinada es si el tamaño de poro de la hidrotalcita sintetizada limita la introducción del dopante en la estructura. Para ello, el dopaje con surfactantes se ha producido de dos formas:

- i) Por un lado, se produce la síntesis de la HDL y se añaden los surfactantes a la hidrotalcita sintetizada, antes de su filtrado y secado.
- ii) Por otro lado, se ensaya la introducción de los surfactantes desde el inicio, añadiéndolos a la disolución del carbonato de sodio.

Los surfactantes seleccionados para el presente estudio fueron SDS (aniónico), Tween20 (no iónico) y CTAB (catiónico), los cuales se añadieron, según lo descrito anteriormente, de dos formas distintas a la HDL para estudiar posteriormente cómo afectan en la formación de la estructura de hidrotalcita. Para ello se procedió de la siguiente forma:

1. Fracción PRE

En este ensayo se introducen los surfactantes en la disolución de carbonato de sodio inicial y la formación de hidrotalcita se produce con los surfactantes ya en disolución. Para ello, se realiza el proceso de formación de la hidrotalcita cuatro veces: introduciendo un surfactante en cada vez y un último ensayo donde no se introduce surfactante y la porción restante se dejó sin dopar para tomarla como referencia para los futuros análisis.

A continuación, se repitió el mismo proceso seguido hasta ahora con la diferencia de que los surfactantes se añadieron durante el proceso de goteo de Mg y Al para cada muestra de 100 mL aproximadamente de HDL y continuando con el mismo procedimiento anterior de neutralización y filtrado. A este grupo de muestras se les ha denominado “PRE”.

Las cantidades de surfactante a añadir en cada ensayo se determinaron en función de su Concentración Micelar Crítica (CMC) en base a ensayos previos realizados [30] [31]). Siguiendo las indicaciones de los estudios indicados, se añadieron 2,365 g de SDS diluido en 100 mL de agua destilada, 1 mL de Tween20 y 0,033 g de CTAB diluido en 100 mL de agua destilada en cada muestra (Figura 3-4).



Figura 3-4 Muestras de la fracción PRE [autoría propia]

2. Fracción POS

En este experimento, se preparó un litro de cada disolución y se sintetizó la hidrotalcita según el procedimiento descrito anteriormente. Una vez sintetizada y antes de filtrarla y secarla se separó la masa de HDL obtenida en cuatro fracciones de las cuales tres se destinaron al dopaje con los tensoactivos y una se reservó como blanco. En las tres primeras fracciones se añadieron 2,365 g de SDS diluido en 100 mL de agua destilada, 1 mL de Tween20 y 0,033 g de CTAB diluido en 100 mL de agua destilada en cada muestra. A este grupo de mezclas se las nombró “POS” para facilitar su denominación en posteriores análisis y procesos.

Una vez obtenidas las 7 mezclas (1 HDL sola, 3 PRE y 3 POS), se introdujeron las distintas mezclas de hidrotalcita en la estufa a 100 C° durante 24 horas para su secado. Finalmente, se destinó la mitad de

la cantidad obtenida de cada mezcla para un proceso de calcinación y la otra mitad se reservó para futuros análisis (Figura 3-5).



Figura 3-5 Muestras fracción POS [autoría propia]

En resumen, las muestras de hidrotalcita obtenidas en los dos tratamientos son las siguientes (Tabla 3-1):

Muestras
HDL _S : muestra de hidrotalcita, sin agente dopante, con secado a 100 °C durante 24 h.
PRE-HDL _S -SDS: muestra de hidrotalcita con SDS añadido inicialmente y secado final.
PRE-HDL _S -TWEEN: muestra de hidrotalcita con Tween añadido inicialmente y secado final.
PRE-HDL _S -CTAB: muestra de hidrotalcita con CTAB añadido inicialmente y secado final.
POS-HDL _S -SDS: muestra de hidrotalcita con SDS añadido en la suspensión final y secado.
POS-HDL _S -TWEEN: muestra de hidrotalcita con Tween añadido en la suspensión final y secado.
POS-HDL _S -CTAB: muestra de hidrotalcita con CTAB añadido en la suspensión final y secado.

Tabla 3-1 Resumen muestras fracciones PRE y POS [autoría propia]

3.1.4 Calcinado

Las muestras obtenidas se sometieron a calcinado para activar las estructuras mediante un proceso a 600 °C durante 2 horas (Figura 3-7). Para ello, se programó la mufla de laboratorio con la siguiente rampa y proceso de calcinado de la siguiente forma:

Condiciones de calcinado
Temperatura inicial: 25 °C
Rampa calentamiento: 10°C/min
Mantenimiento: 600 (2 horas)
Enfriamiento: 10 °C/min

Tabla 3-2 Condiciones de calcinado [autoría propia]

El proceso puede observarse en la figura 3-6:

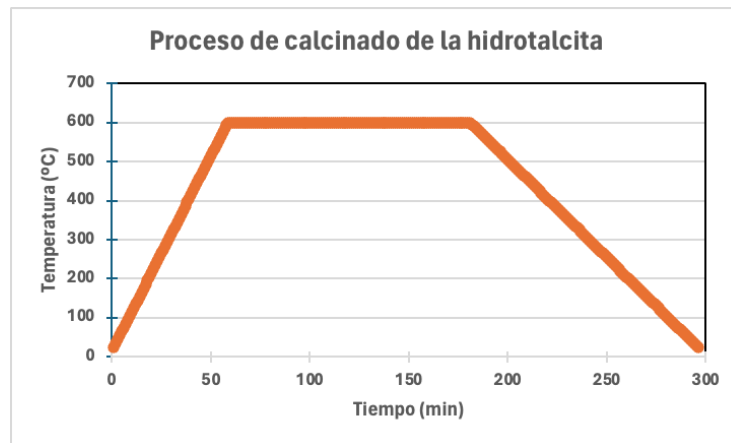


Figura 3-6 Gráfica variación T° /tiempo en el proceso de calcinado [autoría propia]

El resumen de las muestras de hidrotalcita calcinada es el siguiente (Tabla 3-3):

Muestras
HDL _C : muestra de hidrotalcita, sin agente dopante, con calcinado a 600 °C durante 2 h.
PRE-HDL _C -SDS: muestra de hidrotalcita con SDS añadido inicialmente y calcinado final.
PRE-HDL _C -TWEEN: muestra de hidrotalcita con Tween añadido inicialmente y calcinado final.
PRE-HDL _C -CTAB: muestra de hidrotalcita con CTAB añadido inicialmente y calcinado final.
POS-HDL _C -SDS: muestra de hidrotalcita con SDS añadido en la suspensión final y calcinado.
POS-HDL _C -TWEEN: muestra de hidrotalcita con Tween añadido en la suspensión final y calcinado.
POS-HDL _C -CTAB: muestra de hidrotalcita con CTAB añadido en la suspensión final y calcinado.

Tabla 3-3 Resumen muestras calcinadas [autoría propia]



Figura 3-7 Muestras calcinadas en la mufla [autoría propia]

3.2 Caracterización de las hidrotalcitas

3.2.1 Análisis del potencial-Z de las muestras

El potencial Zeta es una medida que se utiliza para evaluar la estabilidad y las interacciones de las partículas coloidales en soluciones acuosas. Este término proviene de la letra griega Zeta (ζ), que es un símbolo utilizado para representar la carga eléctrica en un sistema coloidal. Se mide para evaluar la estabilidad de las partículas coloidales y para predecir su comportamiento en suspensión. La medición del potencial Zeta es especialmente importante en sistemas coloidales debido a que proporciona información sobre la carga superficial de las partículas y su interacción mutua. Cuando el potencial Zeta es alto, tanto positivo como negativo, las partículas tienden a repelerse eléctricamente, lo que contribuye a la estabilidad del sistema coloidal. Por otro lado, un potencial Zeta bajo puede llevar a que las partículas se atraigan entre sí, lo que puede resultar en la coagulación o floculación de la suspensión.

Para determinar el potencial Zeta de los adsorbentes, se utilizó el equipo Zetasizer Nano series, que calcula este potencial mediante la determinación de la movilidad electroforética en una suspensión acuosa de la hidrotalcita. Esta movilidad electroforética se mide directamente mediante experimentos de electroforesis sobre la muestra, donde las partículas se mueven hacia el electrodo de carga opuesta, y su velocidad se mide mediante velocimetría láser Doppler (LDV).

3.2.2 Análisis termogravimétrico (TGA)

El objetivo del análisis termográfico de las muestras de hidrotalcita es para analizar el comportamiento de las muestras que mejores resultados dieron en el análisis de fosfatos en agua, siendo las muestras Tween20 POS seca, SDS y CTAB PRE calcinado, como se indica más adelante en el trabajo en el apartado de datos. Las muestras fueron sometidas a unos ensayos en el equipo de termogravimetría LabSys Evo, de la empresa SETARAM Instrumentation (Figura 3-8).

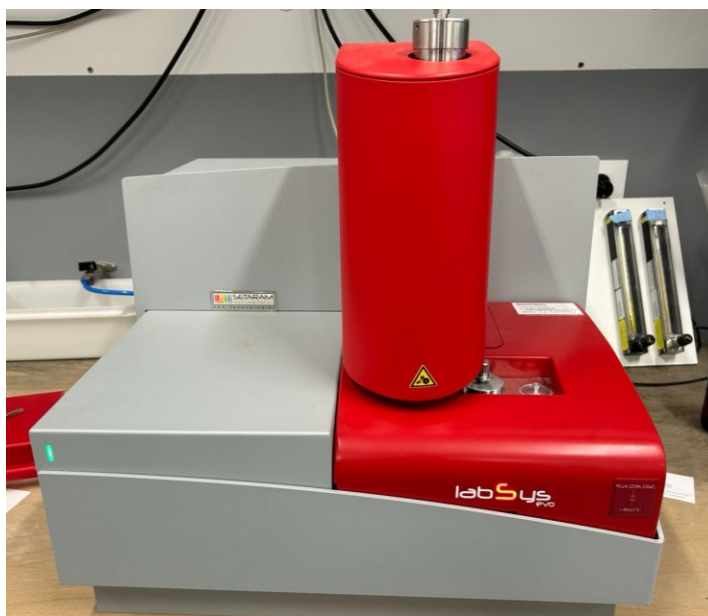


Figura 3-8 Máquina termogravimétrica LabSys Evo (SETARAM) [autoría propia]

[illegible]

Se empleó el programa de Program Experiments – Data Acquisition para hacer un primer análisis a nuestro blanco. En este caso, la muestra blanco consiste simplemente en un análisis al crisol sin hidrotalcita en su interior, siendo sometido a todo el proceso diseñado. A continuación, se definieron los parámetros básicos de nuestro experimento. En el apartado de Experiment Properties, tan solo se tuvo que introducir el nombre del proyecto y el material del crisol.

28



Figura 3-10 Crisol empleado para los análisis [autoría propia]

3.2.3 Análisis de la superficie específica (BET)

El área superficial se describe mejor como el área superficial externa de un objeto sólido, incluyendo la superficie atribuible a los poros [32]. La adsorción de gas proporciona una ventaja distintiva, ya que muchos modelos clásicos para la medición y caracterización de partículas no consideran la porosidad. En esta técnica se tiene en cuenta la fisisorción y el área cubierta puede calcularse considerando la cantidad de gas/vapor utilizado para formar la monocapa, así como las dimensiones y el número de moléculas. Esta técnica se utiliza mayoritariamente en materiales porosos que actúan eliminando los contaminantes del medio por medio de la adsorción.

Para el análisis de los adsorbentes, se llevó a cabo la secuencia que se describe a continuación. Se elevó la temperatura 10 °C/min hasta los 90 °C y se mantuvo esa temperatura durante 60 minutos. A continuación, se realizó una segunda fase de calentamiento aumentando a 5 °C/min hasta los 150 °C y se mantuvo un tiempo de 240 minutos. Para llevar a cabo los análisis, se utilizó N₂ gas a una temperatura de -196 °C (77,35 K).

El proceso de medida puede observarse en la siguiente tabla (Tabla 3-4):

Condiciones de medida
Etapas de desgasificación: rampa de calentamiento de 10 °C/min hasta 90 °C.
Mantenimiento: de la temperatura a 90 °C durante 60 minutos.
Calentamiento: 5 °C/min hasta 150 min.
Mantenimiento: a 150 °C durante 4 horas.

Tabla 3-4 Condiciones de medida análisis BET [autoría propia]

3.3 Contaminantes ensayados

3.3.1 Análisis de fosfatos

Se empleó un espectrofotómetro portátil de medida Hanna Phosphate Checker para realizar análisis de la adsorción de una disolución de fosfatos a todas las muestras de hidrotalcita sintetizadas.

Para realizar los experimentos de adsorción se tomaron, por duplicado, 0,025 g de cada hidrotalcita en 10 ml de disolución de fosfatos de concentración 10 mg/L y se mantuvieron en agitación durante 42 minutos (Figura 3-12). Pasado ese tiempo se tomaron las medidas en Hanna Phosphate Checker.



Figura 3-11 Agitador de tubos Ibx [autoría propia]

El equipo de medida constaba de un espectrómetro, que es el sistema que realiza las medidas, dos frascos, uno con agua destilada que servirá de referencia para el sistema y otro en el que se introduce la muestra a analizar, varios sobres con los fosfatos que se mezclan con la muestra y un pequeño bote de ácido sulfúrico. Antes de introducir la muestra a analizar en el equipo de medida debemos verter 10 gotas de ácido sulfúrico, agitar el frasco para asegurar una mejor mezcla de la muestra y después añadir el producto contenido en uno de los sobres como se muestra en la Figura 3-8, agitándolo de nuevo durante unos segundos.



Figura 3-12 Sobre con fosfatos del equipo espectrofotómetro portátil de medida Hanna Phosphate Checker [autoría propia]

El procedimiento para realizar este análisis fue el siguiente, una vez que se tuvieron todas las muestras a analizar preparadas, encendemos el equipo de medida y pulsamos el único botón del aparato, a continuación, aparecerá en la pantalla “C1” indicando que debemos introducir el frasco de agua destilada para que el sistema se calibre y volvemos a pulsar el botón (Figura 3-15). Después de unos segundos aparece “C2” (Figura 3-14) y se introduce la muestra a analizar, pulsamos de nuevo el botón y poco tiempo después aparece en la pantalla el número correspondiente a la cantidad de fosfatos presentes en la muestra. Una vez obtenido el resultado, se procede a retirar la muestra, se vacía la disolución contenida en el frasco de la muestra y se lava empleando agua destilada para que esté lo menos contaminado posible para el siguiente análisis.



Figura 3-14 Espectrofotómetro portátil de medida Hanna Phosphate Checker en su primera configuración [autoría propia]

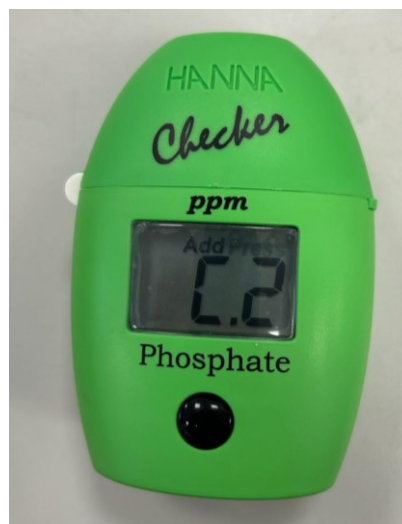


Figura 3-13 Espectrofotómetro portátil de medida Hanna Phosphate Checker en su segunda configuración [autoría propia]

3.3.2 Naranja de metilo

Se empleó un espectrofotómetro (modelo UV/VIS Spectrometer Lambda XLS, PerkinElmer) para realizar análisis de la adsorción de una disolución de naranja de metilo a todas las muestras de hidrotalcita sintetizadas.

Para realizar los experimentos de adsorción se tomaron, por duplicado, 0,025 g de cada hidrotalcita en 10 ml de disolución de naranja de metilo de concentración 10 mg/L y se mantuvieron en agitación durante 42 minutos. Pasado ese tiempo se tomaron las medidas a 465 nm. Para ello, previamente se realizó una recta de calibrado utilizando seis patrones de naranja de metilo con concentraciones: 2, 5, 10, 20 y 30 mg/L.

3.3.3 Violeta cristal

Se empleó un espectrofotómetro (modelo UV/VIS Spectrometer Lambda XLS, PerkinElmer) para realizar análisis de la adsorción de una disolución de violeta cristal a todas las muestras de hidrotalcita sintetizadas.

Para realizar los experimentos de adsorción se tomaron, por duplicado, 0,025 g de cada hidrotalcita en 10 mL de disolución de violeta cristal de concentración 10 mg/L y se mantuvieron en agitación durante 42 minutos. Pasado ese tiempo se tomaron las medidas a 590 nm. Para ello, previamente se realizó una recta de calibrado utilizando cinco patrones de naranja de metilo con concentraciones: 1, 2.5, 5, 10 y 20 mg.

4 RESULTADOS

4.1 Introducción

En este apartado se evalúan de forma detallada los resultados obtenidos durante las distintas etapas del desarrollo, no sólo justificándolos y validándolos sino sobre todo para resaltar aquellos hallazgos dignos de una distinción debido al contexto de este trabajo.

En primer lugar, se resumen de manera detallada los pesos obtenidos para cada muestra de hidrotalcita, con su correspondiente surfactante, una vez concluido el proceso de secado de 24 horas a 100 °C. Posteriormente se compara con el peso obtenido en la calcinación con el objetivo de encontrar qué beneficios nos ha aportado este proceso ya que en otros trabajos anteriores también se empleó obteniéndose resultados positivos, aunque sin surfactantes, por lo que el estudio de este trabajo se centrará en cómo han afectado estos aditivos a las capacidades de absorción de la hidrotalcita.

4.2 Pesos HDL

Una de las cuestiones a analizar en la producción de HDL seco y calcinado es el rendimiento del proceso. En trabajos anteriores (“Preparación de arcillas sintéticas para el tratamiento de aguas contaminadas”, de Marco Delgado) se demostró que la hidrotalcita calcinada presenta un comportamiento mejor en cuanto a la adsorción de fosfatos y microcontaminantes. El proceso de calcinado produce una regeneración de la estructura laminar, así como un proceso de limpieza de los poros mejorando de esta forma la adsorción. Sin embargo, en este trabajo surgen dos cuestiones que se deben analizar. Por un lado, se desconoce el efecto que puede causar la calcinación en las hidrotalcitas dopadas con surfactantes, ya que podría ocurrir la degradación del surfactante. Por otro lado, otra cuestión importante es la pérdida de masa que se produce al calcar y que hace necesario evaluar si el proceso de calcinación compensa la pérdida de masa de la hidrotalcita sintetizada, con su correspondiente pérdida de rendimiento.

Para ello, se destinó la mitad de los pesos obtenidos de cada hidrotalcita al proceso de calcinación y la otra mitad se reservó para futuros análisis. En la tabla (4-1) se observan los porcentajes de reducción de cada muestra destacando el de la hidrotalcita base, lo que nos da a entender que gran parte de la masa reducida calcinada es los surfactantes, especialmente en el caso del POS SDS en el que se reduce casi a la mitad. Así, la HDL sin dopaje reduce su peso en un 15% tras la calcinación, mientras que se alcanza casi un 50% de pérdida de masa en la hidrotalcita dopada con SDS-POS, introducida tras la síntesis. Se puede observar que la misma hidrotalcita, SDS-PRE, en la que el surfactante se introdujo en la mezcla al inicio de la reacción, se reduce sólo en un 35% (un 15% menos que la HDL calcinada) lo que podría indicar que el surfactante está más protegido dentro de la estructura, mientras que, cuando el surfactante se introduce al final de proceso podría haber quedado fijado en la superficie externa de la HDL.

TIPO		PESO SECO (g)	PESO A CALCINAR (g)	PESO CALCINADO (g)	% REDUCIDO
PRE	SDS	6,0846	3,0423	1,9873	34,68
	TWEEN	9,2345	4,61725	3,0228	34,53
	CTAB	5,0576	2,5288	1,5378	39,19
POS	SDS	4,3713	2,18565	1,1006	49,64
	TWEEN	10,3794	5,1897	3,004	42,12
	CTAB	6,0127	3,00635	1,8026	40,04
HDL		4,4402	2,2201	1,8818	15,24

Tabla 4-1 Comparativa de pesos seco-calcinado con porcentaje de reducción [autoría propia]

Si se analizan las variaciones entre el resto de hidrotalcitas (Figura 4-1) se puede observar que en todos los surfactantes se pierde más masa en la calcinación cuando se han introducido en la etapa final de la síntesis, lo que puede ser un indicador de que este procedimiento podría ser el menos adecuado.

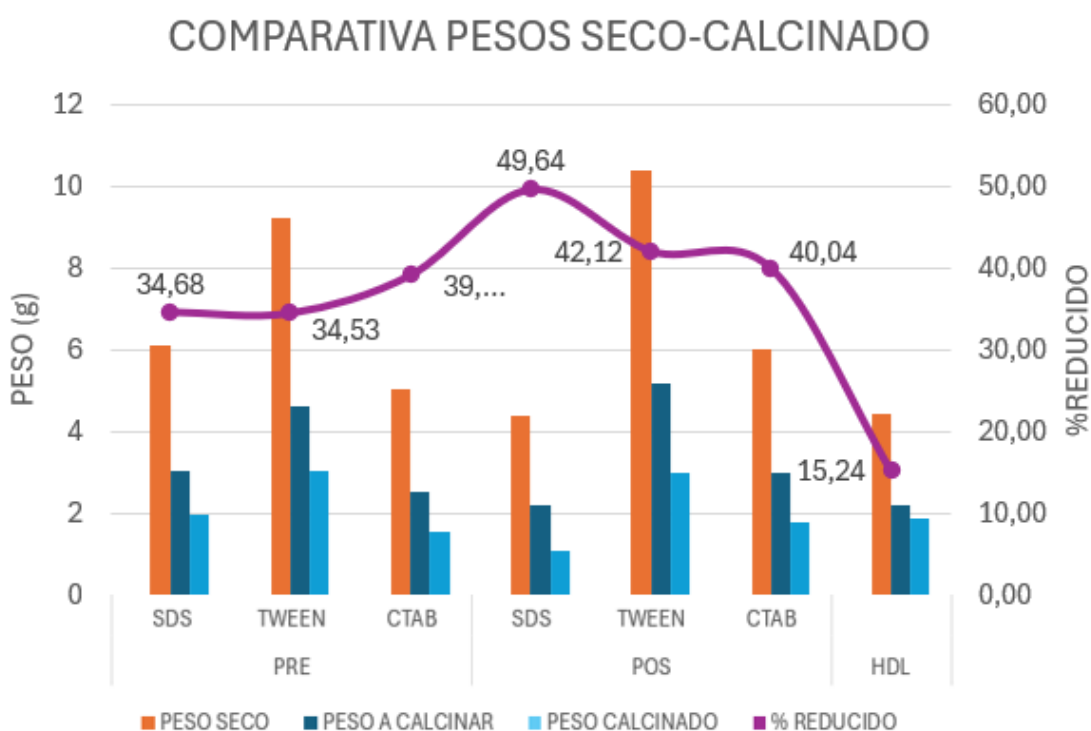


Figura 4-1 Gráfico representando los pesos seco y calcinado de las distintas muestras [autoría propia]

4.3 Análisis de la eliminación de fosfatos en aguas

A continuación, se muestran los resultados obtenidos de los análisis realizados con el equipo portátil de medición de fosfatos, así como la masa empleada en cada ensayo (Tabla 4-3). Puede observarse que los resultados con la muestra seca presentan cierta variabilidad, con valores que no justificarían el proceso de introducción de los surfactantes, como el SDS-PRE y CTAB-PRE. En este caso, el uso de hidrotalcita reduce a la mitad la concentración de fosfatos en agua y la disminución llega a un 77% cuando se introduce Tween 20-PRE.

SECO			
MÉTODO	SURFACTANTE	PESO	CONCENTRACIÓN FOSFATOS (mg/L)
PRE	SDS	0,621	9,2
	TWEEN	0,604	2,3
	CTAB	0,613	8,9
POS	SDS	0,614	7,5
	TWEEN	0,619	4,3
	CTAB	0,615	3,8
HIDROTALCITA SOLA		0,601	4,9

Tabla 4-2 Resultados del análisis de fosfatos en muestras secas [autoría propia]

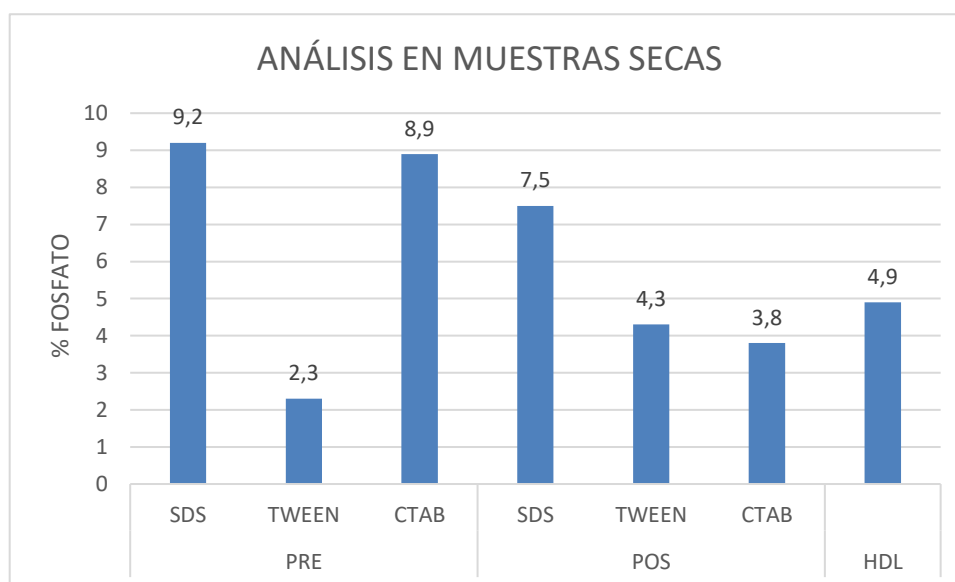


Figura 4-2 Gráfico análisis de fosfatos en muestras secas [autoría propia]

Si se comparan estos resultados con las muestras calcinadas se observa que la HDL calcinada reduce la concentración de fosfatos en un 71% y, en este caso, sólo el CTAB-POS consigue mejorar el proceso de eliminación, aunque en un porcentaje que no justificaría el proceso de dopaje.

CALCINADO			
MÉTODO	SURFACTANTE	PESO (g)	CONCENTRACIÓN FOSFATOS (mg/L)
PRE	SDS	0,630	9,2
	TWEEN	0,635	4,7
	CTAB	0,639	9,6
POS	SDS	0,631	2,2
	TWEEN	0,622	7,6
	CTAB	0,621	1,9
HIDROTALCITA SOLA		0,621	2,9

Tabla 4-3 Resultados del análisis de fosfatos en muestras calcinadas [autoría propia]

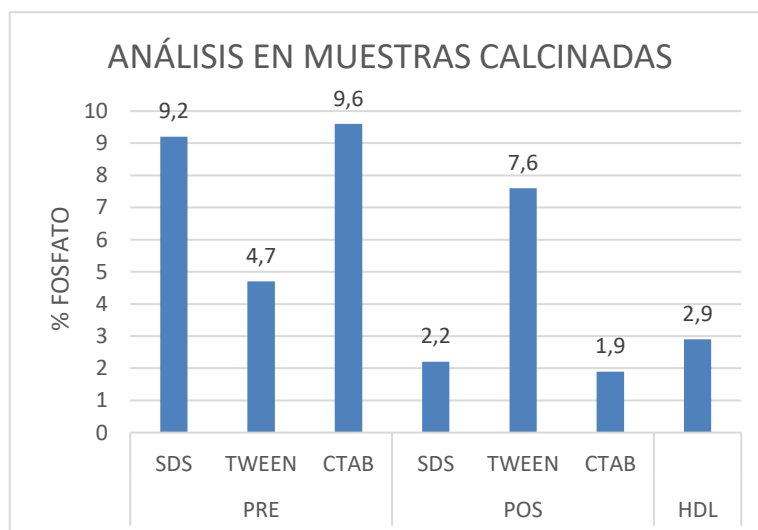


Figura 4-3 Gráfico análisis de fosfatos en muestras calcinadas [autoría propia]

Como se observa en la Figura 4-3, las muestras calcinadas dan mejores resultados que las secas, además, si nos fijamos en la Figura 4-2 se observa que la muestra PRE Tween20 ofrece buenos resultados tanto seco como calcinado, aunque las muestras con mejores resultados son las muestras calcinadas de POS SDS y CTAB que se seleccionaron para el análisis termogravimétrico junto con la PRE Tween20 seca.

4.4 Análisis de la eliminación de naranja de metilo en aguas

A continuación, se realizó un experimento de eliminación del colorante naranja de metilo con las hidrotalcitas sintetizadas. De acuerdo con los resultados obtenidos se puede observar que la hidrotalcita elimina un 55% del colorante. Las hidrotalcitas dopadas que consiguen mejorar este comportamiento son las que contienen CTAB, el surfactante catiónico, donde se consigue un 88% de eliminación en la HDL-PRE y un 65% en la HDL-POS.

SECO			
MÉTODO	SURFACTANTE	CONCENTRACIÓN NARANJA DE METILO (mg/L)	% ELIMINACIÓN
PRE	SDS	4,2	38
	TWEEN	2,8	52
	CTAB	1,0	88
POS	SDS	4,3	27
	TWEEN	3,2	38
	CTAB	1,7	65
HIDROTALCITA SOLA		2,5	55

Tabla 4-4 Análisis de la eliminación de naranja de metilo en muestras secas [autoría propia]

Comparando los resultados con la HDL calcinada (Tabla 4-5) se puede observar que la hidrotalcita mejora por sí sola la adsorción del colorante, con un 80% de eliminación. En este caso, se puede alcanzar una tasa de eliminación del 96% utilizando el HDL calcinado PRE-CTAB, mientras que los otros surfactantes no introducen mejoras en el proceso respecto a la hidrotalcita calcinada sin dopar. Estos resultados concuerdan con otros de la bibliografía [33] que indican que el naranja de metilo se elimina de las disoluciones utilizando resinas catiónicas. Otros autores [34] incluso han ensayado la eliminación conjunta del naranja de metilo junto con el catión cromo (VI) lo que supone una gran ventaja. En este estudio se analiza la eliminación de varios compuestos, de forma aislada, aunque cabe especular que al tratarse de compuestos catiónicos y aniónicos la solución más efectiva para su eliminación podría requerir de un tratamiento con una hidrotalcita mixta.

CALCINADO			
MÉTODO	SURFACTANTE	CONCENTRACIÓN NARANJA DE METILO (mg/L)	% ELIMINACIÓN
PRE	SDS	3,2	68
	TWEEN	4,1	59
	CTAB	0,4	96
POS	SDS	4,3	57
	TWEEN	4,2	58
	CTAB	0,9	91
HIDROTALCITA SOLA		2,0	80

Tabla 4-5 Análisis de la eliminación de naranja de metilo en muestras calcinadas [autoría propia]

4.5 Análisis de la eliminación del violeta cristal en aguas

El último colorante analizado fue el violeta cristal, un compuesto catiónico que se analizó en las mismas condiciones que el naranja de metilo. De acuerdo con los resultados obtenidos se puede observar

que la hidrotalcita seca elimina un 68% del colorante. Las hidrotalcitas dopadas que consiguen mejorar este comportamiento son también las que contienen CTAB, el surfactante catiónico, donde se consigue un 79% de eliminación en la HDL-PRE y un 75% en la HDL-POS.

SECO			
MÉTODO	SURFACTANTE	CONCENTRACIÓN VIOLETA CRISTAL (mg/L)	% ELIMINACIÓN
PRE	SDS	4,4	56
	TWEEN	3,8	62
	CTAB	2,1	79
POS	SDS	4,8	52
	TWEEN	3,2	68
	CTAB	2,5	75
HIDROTALCITA SOLA		3,2	68

Tabla 4-6 Análisis de la eliminación del violeta cristal en muestras secas [autoría propia]

Comparando los resultados con la HDL calcinada (Tabla 4-7) se puede observar que la hidrotalcita elimina en un 77% el violeta cristal de las aguas. En este caso, se puede alcanzar una tasa de eliminación del 94% utilizando el HDL calcinado PRE-CTAB y del 90% en el HDL calcinado POS-CTAB, mientras que los otros surfactantes no introducen mejoras en el proceso respecto a la hidrotalcita calcinada sin dopar. Estos resultados concuerdan con otros de la bibliografía [35] que indican que el violeta de cristal se elimina de las disoluciones utilizando resinas catiónicas.

CALCINADO			
MÉTODO	SURFACTANTE	CONCENTRACIÓN VIOLETA CRISTAL (mg/L)	% ELIMINACIÓN
PRE	SDS	3,4	66
	TWEEN	2,8	72
	CTAB	1,7	83
POS	SDS	3,2	68
	TWEEN	2,9	71
	CTAB	1,4	86
HIDROTALCITA SOLA		2,8	72

Tabla 4-7 Análisis de la eliminación de violeta cristal en muestras calcinadas [autoría propia]

4.6 Gráficas de estudio termogravimétrico

En las siguientes gráficas se observa la variación de temperatura (curva roja) y la pérdida de masa (curva verde).

Se sometieron las tres muestras de las hidrotalcitas obtenidas por secado y calcinación que dieron mejores resultados en el análisis de medición de fosfatos (Tween PRE seco, SDS POS calcinado y CTAB POS calcinado) a los análisis termogravimétricos para conocer la variación de masa de dichas muestras. Los resultados obtenidos se muestran a continuación, representando la curva roja la temperatura del ensayo y la curva verde la pérdida de masa.

En primer lugar, se analizó la muestra blanco (es decir, sin hidrotalcita en su interior). A continuación, se introdujo la primera muestra, Tween PRE obtenida por secado; una vez realizado el análisis de estos 233 mg de muestra (Figura 4-4), se obtuvo la siguiente gráfica, representada en función de la masa y la temperatura de cada instante del ciclo:

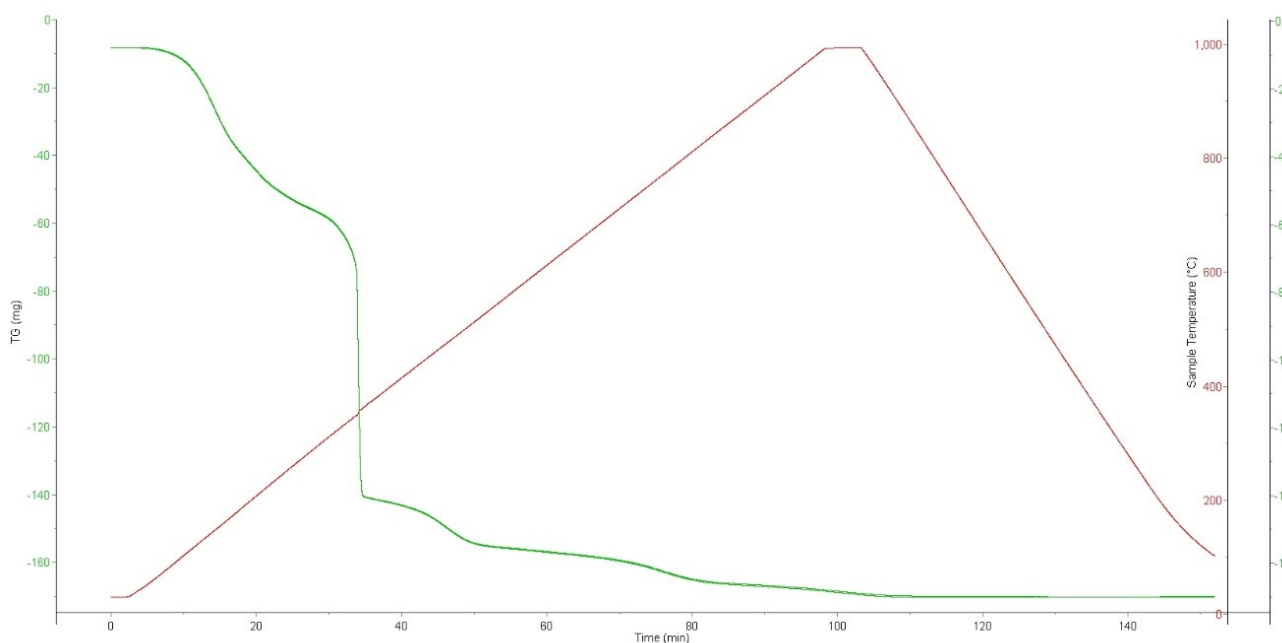


Figura 4-4 Gráfica de muestra Tween20 PRE seco [autoría propia]

Se aprecia que, al alcanzar una temperatura de 400 °C aproximadamente, se produce una pérdida crítica de masa que dura apenas segundos la cual se termina estabilizando, desde este momento no se aprecia que la muestra se vea afectada por el aumento de temperatura, siendo la curva de pérdida de masa constantemente decreciente.

La siguiente muestra analizada es SDS POS obtenida mediante calcinación. Tanto en esta gráfica como en la de la muestra CTAB POS calcinada se observan curvas similares y muy distintas de la anterior debido a que estas han sido sometidas al proceso de calcinación. Las cantidades de masa a analizar fueron 345 mg de SDS POS calcinada y 463 mg de CTAB POS calcinada. Se aprecia en ambas una pérdida de masa prácticamente constante hasta los 400 °C más o menos y a partir de los 80 minutos de ensayo apenas se produce pérdida de masa.

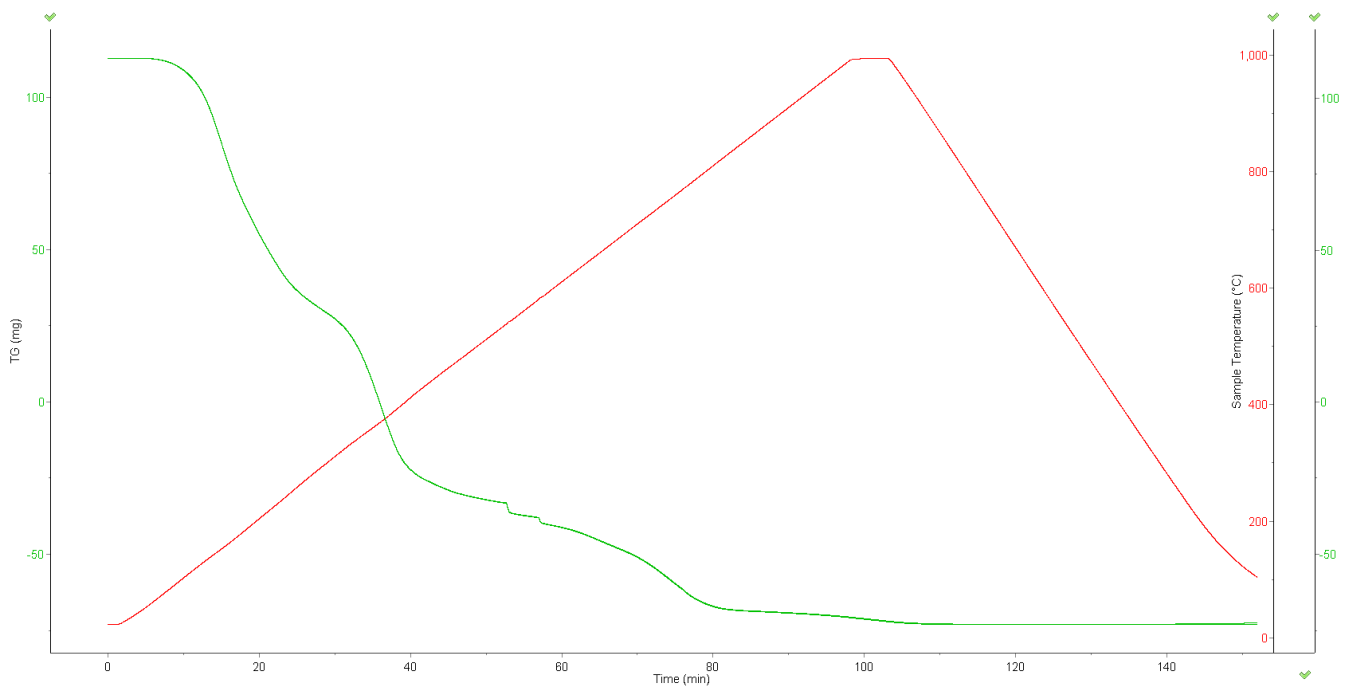


Figura 4-5 Gráfica de muestra SDS POS calcinada [autoría propia]

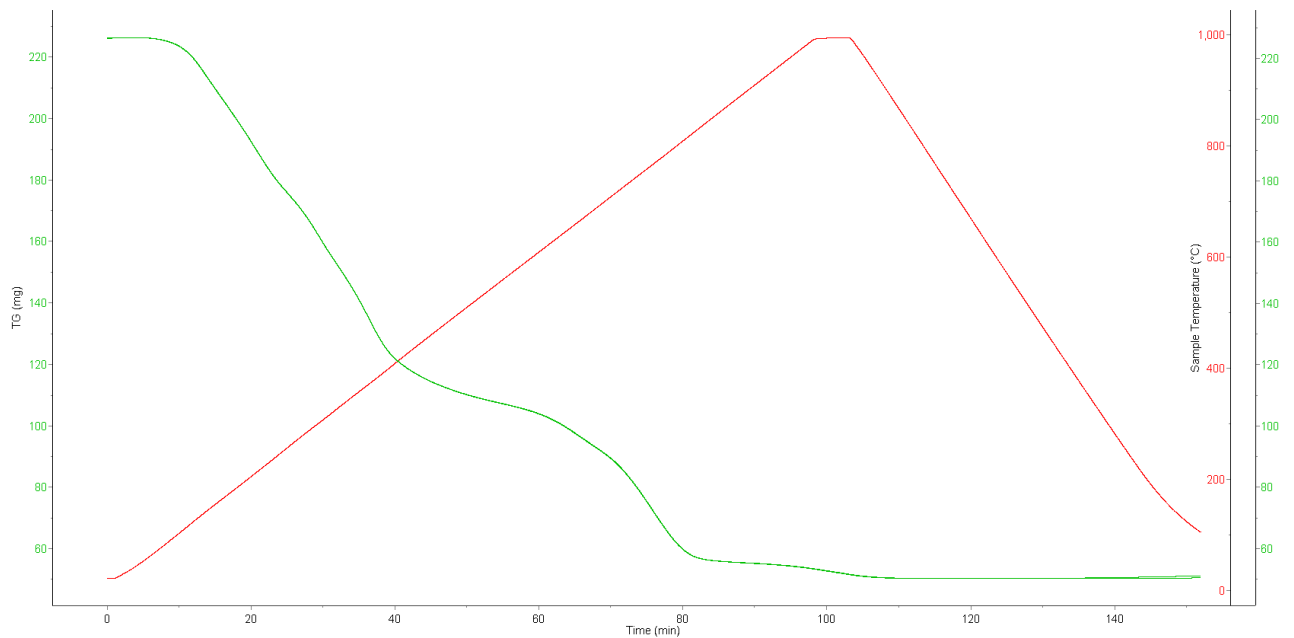


Figura 4-6 Gráfica de muestra CTAB POS calcinada [autoría propia]

4.7 Análisis del potencial Z de las hidrotalcitas sintetizadas

Cada una de las hidrotalcitas sintetizadas se analizaron para medir la magnitud de la carga de sus partículas. Según análisis previos realizados la hidrotalcita debería tener una carga catiónica, con magnitud variable en función del proceso de síntesis. Sin embargo, se considera necesario analizar el efecto de la introducción de los surfactantes en la modificación de su carga. La tabla 4-8 recoge los

resultados obtenidos, realizados sólo para las muestras calcinadas PRE por ser las que dieron mejor resultado:

CALCINADO		
MÉTODO	SURFACTANTE	POTENCIAL ZETA (mV)
PRE	SDS	+2
	TWEEN	+9,8
	CTAB	+17
HIDROTALCITA SOLA		+10

Tabla 4-8 Resultados análisis potencial Z [autoría propia]

Los resultados obtenidos (Tabla 4-8), muestran las hidrotalcitas tienen naturaleza catiónica, aunque la introducción de surfactantes modifica su carga.

4.8 Análisis de la superficie específica (BET)

Para finalizar, se presentan los resultados del análisis de la superficie específica para las muestras anteriores (Tabla 4-9):

CALCINADO			
MÉTODO	SURFACTANTE	ÁREA SUPERFICIAL	VOLUMEN DE POROS
PRE	SDS	62.24 m ² /g	0.051 cm ³ /g
	TWEEN	61.82 m ² /g	0.092 cm ³ /g
	CTAB	64.22 m ² /g	0.25 cm ³ /g
HIDROTALCITA SOLA		59.87 m ² /g	0.320 cm ³ /g

Tabla 4-9 Resultados del análisis de la superficie específica [autoría propia]

Se puede comprobar que los surfactantes, aunque se añadan al inicio de la síntesis, ocupan parte del volumen de los poros de la hidrotalcita, disminuyendo el espacio disponible con respecto a la hidrotalcita sola y ejercen efecto sobre el área superficial, que se incrementa con respecto a la hidrotalcita sola.

5 CONCLUSIONES Y LÍNEAS FUTURAS

5.1 Conclusiones

La temática del presente trabajo es el análisis del efecto producido por los surfactantes en las hidrotalcitas y obtener cual es el más idóneo. Durante el desarrollo del trabajo experimental se llevaron a cabo diferentes procesos de adsorción con fosfatos, para comprobar la eficiencia de las hidrotalcitas utilizadas (por secado y calcinada) así como análisis de naranja de metilo, termogravimétrico o de superficie específica entre otros.

Por lo tanto, el objetivo principal de esta investigación es poder dar una respuesta directa y firme acerca del resultado de haber implementado surfactantes por primera vez en un Trabajo Final de Grado en la Escuela Naval Militar. La respuesta es que ha sido un acierto rotundo su implementación en el caso del CTAB (surfactante catiónico) debido a los buenos resultados que ha dado en comparación con los demás tensoactivos. Por ello las conclusiones que se han obtenido del trabajo han sido:

1. A la hora de obtener el producto sólido, se ha obtenido mucha más cantidad de HDL que otros años gracias a una vigilancia exhaustiva de las condiciones de precipitación y pH así como un control preciso de las cantidades empleadas y el cuidado de no contaminar las muestras al pasar de un recipiente a otro.
2. Al ser catiónico, el CTAB ha dado mejores resultados al adherirse mejor a la hidrotalcita y combinar sus propiedades de manera afectiva con el objetivo buscado.
3. En el proceso de calcinación, gran parte de la masa perdida fue de los surfactantes ya que la HDL sola fue la muestra que presentó menor porcentaje de reducción de masa.
4. Con respecto al tiempo de agitación para el desarrollo experimental, se partió de un tiempo de agitación de 42 minutos de la disolución. Sin embargo, se ha podido comprobar que la reducción de 10 minutos no altera significativamente los resultados obtenidos lo que supone una reducción del tiempo de desarrollo experimental y un ahorro energético (y por tanto económico) de los equipos.

5.2 Líneas futuras

El presente trabajo se trata del primero en materia de estudio de hidrotalcitas dopadas con surfactantes, habiéndose obtenido resultados satisfactorios sobre el empleo de estos en diferentes análisis. Es por ello que, debido a que este campo aún no está siendo muy investigado por la comunidad internacional, se abre un abanico de posibilidades para sus investigaciones y ensayos en otros ámbitos o con hidrotalcitas formadas con otros elementos como zinc o cobre.

Los avances y mejoras de este trabajo respecto a los anteriores han supuesto un ahorro significativo tanto de tiempo como de material a la hora de la obtención de hidrotalcita y por tanto económico, con

mejores medios y utensilios de laboratorio, así como sistemas de medición más precisos. Por ello, se presentan las siguientes líneas futuras:

- Llevar a cabo una investigación sobre la relación molar óptima de Mg/Al para maximizar la capacidad de intercambio aniónico y la estabilidad estructural del HDL.
- Investigar distintos métodos de síntesis, como la irradiación de microondas con el objetivo de mejorar las propiedades de la hidrotalcita y reducir el tiempo de producción.
- Realizar experimentos utilizando HDL y sus derivados con surfactantes para comprobar cómo cambia su absorbancia en función del pH.
- Desarrollar aplicaciones prácticas de estas hidrotalcitas en la industria, como en el tratamiento de aguas residuales de procesos industriales.

6 BIBLIOGRAFÍA

- [1] Sheng Tang, «Recent advances in the application of layered double hydroxides in,» *Analytica Chimica Acta*, pp. 32-48, 2019.
- [2] Mahmoud A. Ahmed, «A systematic review of layered double hydroxide-based materials for environmental remediation of heavy metals and dye pollutants.,» *Inorganic Chemistry Communications*, vol. 148, 2023.
- [3] Xiao J., «Research Progress on Removal of Heavy Metal Ions from Water by Layered Double Hydroxides and Its Composites.,» *Cailiao Daobao/Materials Reports*, pp. 05023-05031, 2020.
- [4] Taoufik N., «Recent advances in the synthesis and environmental catalytic applications of layered double hydroxides-based materials for degradation of emerging pollutants through advanced oxidation processes,» *Materials Research Bulletin*, vol. 154, nº 111923, 2022.
- [5] Iglesia, «Estudio del proceso de adsorción de fosfatos en hidróxidos dobles,» 2019.
- [6] A. Sharma, «Layered double hydroxides: an insight into the role of hydrotalcite-type anionic clays in energy and environmental applications with current progress and recent prospects.,» *Materials Today Sustainability*, vol. 22, 2023.
- [7] «Contribution of sodium dodecyl sulphate and sodium lauric acid in the one-pot synthesis of intercalated ZnAl-layered double hydroxides.,» *Bull Mater Sci*, vol. 38, p. 1079–1085, 2015.
- [8] Y. H. Ping Zhang, «New Insight into the Hierarchical Microsphere Evolution of Organic Three-Dimensional Layer Double Hydroxide: The Key Role of the Surfactant Template.,» *Langmuir*, vol. 35, pp. 13562-13569, 2019.
- [9] Alejandra Elizabeth Liñán-González, «Synthesis of bifunctional nanostructured adsorbents based on anionic/cationic clays: effect of arrangement on simultaneous adsorption of cadmium and arsenate,» *SPECIAL ADSORBENT MATERIALS FOR RETENTION AND DEGRADATION*, pp. 1-17, 2023.
- [10] «Convivirpress,» [En línea]. Available: <http://www.convivirpress.com/contaminacion-del-agua/>.
- [11] S. Chitthaluri, «Advanced Treatment Technologies in Removal of Pollutants from Water and Wastewater,» *Water in Circular Ec*, 2023.
- [12] S. Younas F, «Current and Emerging Adsorbent Technologies for Wastewater Treatment: Trends, Limitations, and Environmental Implications.,» *Water*, 2021.
- [13] F. P. Archila, «HIDROTALCITAS: PRECURSORES DE MATERIALES ADSORBENTES DE SO_x,» *Instituto Mexicano del Petróleo, Subdirección de Transformación Industrial, Eje Central L.*, p. 6, 2009.
- [14] L. Huihui Du, «Two-dimensional layered double hydroxides for biomedical applications: From nano-systems to surface- and body-systems.,» *Progress in Materials Science*, vol. 142.

- [15] B. González, «APLICACIÓN DE HIDROTALCITAS COMO ADSORBENTES PARA LA REDUCCIÓN DE LA CONTAMINACIÓN POR PLAGUICIDAS DE AGUAS Y SUELOS,» CORDOBA, 2010.
- [16] Z. Krivovichev, « Natural Double Layered Hydroxides: Structure, Chemistry, and Information Storage Capacity.,» *Minerals as Advanced Materials II*, 2011.
- [17] D. Martínez Cruz Ivonne Karina, «Síntesis de hidrotalcitas Cu/Al y su uso como catalizadores en la síntesis de triazoles,» *Azcapotzalco*, nº 2, 2016.
- [18] F. Johana Rodríguez Ruiz, «Síntesis y caracterización estructural de hidrotalcitas de Cu-Zn-Al,» *Revista Colombiana de química*, vol. 45, nº 3, pp. 33-38, 2016.
- [19] M. Didier Tichit, «Vías de formación de hidróxidos dobles estratificados M/M: una revisión,» *Ciencia aplicada a la arcilla*, vol. 248, 2024.
- [20] J. A. Rivera-Ortega, «CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES BÁSICOS TIPO HIDROTALCITA,» *REVISTA MEXICANA DE INGENIERÍA QUÍMICA*, pp. 263-268, 2006.
- [21] T. Takashi Toraishia, « Adsorption behavior of IO3 by CO3,» *Applied Clay Science*, vol. 22, pp. 17-23, 2002.
- [22] L. Yu-Min Tzou, «Desintercalación de Li/Al LDH y su aplicación para recuperar cromato adsorbido a partir de adsorbente usado,» *Ciencia Aplicada a la Arcilla*, vol. 37, nº 1-2, pp. 107-114, 2007.
- [23] J. A. Rivera-Ortega, «CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES BÁSICOS TIPO HIDROTALCITA,» *REVISTA MEXICANA DE INGENIERÍA QUÍMICA*, vol. 5, nº 3, pp. 263-268, 2006.
- [24] M. P. Nora Comellia, «PREPARACION, CARACTERIZACION DE HIDROTALCITAS Mg/Al, DOPADAS CON NITRATO DE Li, K, Cs y SU ACTIVIDAD EN LA COMBUSTION DE SOOT,» *Argentina y Ambiente*, pp. 143-148, 2012.
- [25] J.-L. SALAGER, «Surfactantes, tipos y usos,» *CUADERNO FIRP S300-A*, 2002.
- [26] I. prada, «¿Qué es un agente tensoactivo?,» *Yubrain*, 2021.
- [27] «Tensoactivos: propiedades, tipos, aplicaciones,» Lifeder, [En línea]. Available: <https://www.lifeder.com/tensoactivos/>.
- [28] «SURFACTANTES, ¿QUÉ SON?,» Pochteca Chile, Julio 2022. [En línea]. Available: <https://chile.pochteca.net/surfactantes-que-son/>.
- [29] H. Chieng, «Experimental Investigation and Performance Evaluation of Modified Viscoelastic Surfactant (VES) as a NewThickening Fracturing Fluid,» *polymers*, 2020.
- [30] «Surfactantes e biosurfactantes: para que serve, exemplos e usos,» *Maestrovirtuale.com*, [En línea]. Available: https://maestrovirtuale.com/surfactantes-e-biosurfactantes-para-que-serve-exemplos-e-usos/?expand_article=1.
- [31] R. R. Vecino, « Optimization of liquid–liquid extraction of biosurfactants from corn steep liquor.,» *Bioprocess Biosyst Eng*, vol. 38, pp. 1629-1637, 2015.
- [32] X. Vecino, «Evaluation of biosurfactant obtained from *Lactobacillus pentosus* as foaming agent in froth flotation,» *Journal of Environmental management*, vol. 128, pp. 655-660, 2013.

- [33] M. Naderi, «Progress in Filtration and Separation,» *Academic Press*, pp. 585-608, 2015.
- [34] S. H. Njuguna, «Green chemistry route to chitosan hydrogels and investigation of the materials as efficient dye adsorbents,» *Pure and Applied Chemistry*, 2024.
- [35] C. Du C., «A novel cationic covalent organic framework as adsorbent for simultaneous removal of methyl orange and hexavalent chromium.,» *RSC Advances*, vol. 13, nº 34, pp. 24064-24070, 2023.
- [36] H. Huang W., «Removal of cationic dyes from aqueous solution using polyacrylic acid modified hemp stem,» *Environmental science and pollution research international*, vol. 31, nº 4, pp. 5568-5581, 2024.
- [37] W. D. Callister y D. G. Rethwish, *Ciencia e ingeniería de materiales*, Barcelona: Reverte, 2019.
- [38] M. M. H. Fazila Younas, «Current and Emerging Adsorbent Technologies for Wastewater,» *Water*, 2021.
- [39] D. Danielson, «Cromatografía micelar líquida de ultra alta resolución que compara Tween 20 y Tween 40 para la determinación de ácidos hidroxicinámicos,» *Separations*, 2022.
- [40] D. T. Chauhan, «Plant DNA Extraction using CTAB Buffer,» *Genetic Education*, 2019.
- [41] A. Manisha mishra, «Basics and Potential Applications of Surfactants - A Review,» *International Journal of PharmTech Research*, vol. 1, nº 4, pp. 1354-1365, 2009.
- [42] Molekuul, «Alamy foto,» 29 6 2020. [En línea]. Available: <https://www.alamy.com/lauryl-glucoside-dodecyl-glucoside-non-ionic-surfactant-molecule-mild-detergent-often-used-in-cosmetics-shampoos-etc-glycoside-produced-from-lauryl-alcohol-and-glucose-skeletal-formula-image364972034.html>. [Último acceso: 15 3 2024].

ANEXO I: IMPLICACIONES SOCIALES, Y/O ECONÓMICAS, Y/O AMBIENTALES

Este estudio mantiene un estrecho y significativo vínculo con la protección y el cuidado del medio ambiente, reflejando la importancia que tiene considerar los impactos ecológicos en la investigación científica y el desarrollo tecnológico de este aspecto. Además, el dopaje de hidrotalcitas con surfactantes aniónicos supone una innovación significativa en el tratamiento de aguas no solo porque hasta la fecha haya escasos trabajos e investigaciones que hayan tenido en cuenta esta cuestión sino porque es el primero que lo aborda en la Escuela Naval Militar.

En primer lugar, económicamente, la implementación de hidrotalcitas dopadas puede reducir los costes operativos de las plantas de tratamiento de agua al mejorar la eficiencia en la eliminación de contaminantes, disminuyendo la necesidad de múltiples etapas de purificación. Además, la vida útil prolongada de estas hidrotalcitas significa menos reemplazos y mantenimiento, lo que se traduce en ahorros a largo plazo para las instalaciones de tratamiento.

En segundo lugar, en el ámbito social, el uso de este compuesto puede tener un impacto positivo en la salud pública. Al eliminar eficazmente los contaminantes del agua, se reduce el riesgo de enfermedades transmitidas, no solo mejorando así la calidad de vida de las comunidades sino también aumentando la esperanza de vida significativamente. Este avance también puede fomentar una mayor conciencia sobre la importancia del agua limpia y la necesidad de prácticas sostenibles de gestión del agua.

Por último, en el aspecto medioambiental, el dopaje de hidrotalcitas con surfactantes supone un gran paso adelante hacia la descontaminación del agua sin generar subproductos nocivos. A diferencia de los métodos convencionales que pueden introducir químicos adicionales en el agua, este enfoque es más benigno con el ecosistema. La eficacia en la eliminación de contaminantes como metales pesados y compuestos colorados contribuye tanto a la preservación de la biodiversidad acuática y la protección de los hábitats naturales como asegurando un mejor acceso a agua potable para la población.

ANEXO II: REFLEXIONES ÉTICAS Y SOCIALES

El presente trabajo incorpora una innovación significativa en el tratamiento de aguas, ofreciendo una solución alternativa para la descontaminación de recursos hídricos. Esta tecnología, que mejora la capacidad de las hidrotalcitas para adsorber y eliminar varios tipos de contaminantes, plantea importantes consideraciones éticas y sociales.

Desde una perspectiva ética, el uso de los HDL en el tratamiento de aguas debe ser considerado en términos de su seguridad y garantía. Es fundamental asegurar que los materiales no liberen sustancias nocivas al medio ambiente y que su producción y disposición final sean lo más sostenibles posible. Además, debe considerarse la equidad en el alcance a esta tecnología puesto que el agua limpia y potable es un derecho humano esencial y su disponibilidad no debe estar limitada por barreras económicas o geográficas.

En el aspecto social, la implementación de esta tecnología tiene el potencial de impactar de manera muy positiva en comunidades afectadas por un acceso limitado o reducido de agua potable. La mejora en la calidad del agua supone beneficios para la salud pública, reduciendo la probabilidad de contraer enfermedades presentes en aguas contaminadas y, por tanto, mejorando la calidad de vida de las personas. Sin embargo, también es crucial involucrar a las comunidades locales en el proceso de adopción de esta tecnología, asegurando que se respeten sus necesidades y preferencias. El desarrollo y aplicación de este tipo de hidrotalcitas dopadas también debe ser considerado en el contexto de la responsabilidad colectiva y la conducta empresarial. Las empresas que producen y comercializan estas tecnologías tienen la obligación de actuar con transparencia proporcionando información clara sobre los beneficios y riesgos potenciales en caso de detectarlos en un futuro. Asimismo, deben comprometerse con prácticas sostenibles y éticas en todas las etapas del ciclo de vida del producto.

Finalmente, la investigación y el desarrollo continuo en este campo deben ser fomentados, con el fin de optimizar la tecnología y minimizar cualquier impacto ambiental negativo. La colaboración entre científicos, empresas, gobiernos y comunidades resulta esencial para garantizar que los avances en el tratamiento de aguas sean accesibles y beneficiosos para todos.