



**“ ADSORCIÓN DE COLORANTES SINTÉTICOS EN SOLUCIÓN ACUOSA
MEDIANTE LAS HIDROTALCITAS DE MAGNESIO Y NIQUEL CON ION
INTERLAMINAR NITRATO”**

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE DOCTORA
EN CIENCIAS AMBIENTALES**

**PRESENTA:
ALEJANDRA DÍAZ RIVERA
No. CONTROL:
D20280300**

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

**CODIRECTOR DE TESIS:
DR. JOSÉ LUIS GARCÍA RIVAS**



EDUCACIÓN
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO
NACIONAL DE MÉXICO

Instituto Tecnológico de Toluca
División de Estudios de Posgrado e Investigación

Metepec, Edo. de México, 27/agosto/2024
DEPI-3200- 295/2024

ALEJANDRA DÍAZ RIVERA
CANDIDATO AL GRADO DE MAESTRO EN
CIENCIAS EN INGENIERÍA AMBIENTAL
PRESENTE

De acuerdo con los Lineamientos para la Operación de los Estudios de Posgrado en el Tecnológico Nacional de México y las disposiciones en este Instituto, habiendo cumplido con todas las indicaciones que la Comisión Revisora realizó con respecto a su Trabajo de Tesis titulado "Adsorción de colorantes sintéticos en solución acuosa mediante las hidrotalcitas de magnesio y níquel con ion interlamilar nitrato", la División de Estudios de Posgrado e Investigación de este Instituto, concede la Autorización para que proceda al envío del trabajo final vía correo institucional.

Sin más por el momento, quedo de usted.

ATENTAMENTE

Excelencia en Educación Tecnológica

"Educación, integridad y ciencia"

FRANCISCO JAVIER ILLESCAS MARTÍNEZ
ENCARGADO DE LA JEFATURA DE LA DIVISIÓN
DE ESTUDIOS DE POSGRADO
E INVESTIGACIÓN

ccp. Archivo
FJIM/EAH



Av. Tecnológico S/N, Col. Agrícola Bellavista, Metepec, Edo. de México, C.A., 52149 Tols.

Dirección:

7222037205, Subd. Académica: 7222037207, Subd. de Planeación: 7222037206, Subd.

Administrativa:

7222037208, Subd. de Asesoría y Apoyo: 7222037209, Subd. de Investigación: 7222037210, Subd. de Vinculación:



2024
Felipe Carrillo
PUERTO



EDUCACIÓN
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO
NACIONAL DE MÉXICO

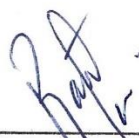
Instituto Tecnológico de Toluca
División de Estudios de Posgrado e Investigación

Metepec, Edo. de México, 16/agosto/2024

DR. FRANCISCO JAVIER ILLESCAS MARTÍNEZ
ENCARGADO DE LA JEFATURA DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
PRESENTE

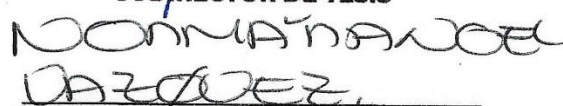
Por este medio comunicamos a usted que la comisión Revisora designada para analizar la tesis denominada "**Adsorción de colorantes sintéticos en solución acuosa mediante las hidrotalcitas de magnesio y níquel con ion interlamina nitrato**", que como parte de los requisitos para obtener el grado académico de Doctor en Ciencias Ambientales presenta la **C. Alejandra Díaz Rivera** con número de control D20280300 para sustentar el acto de Recepción Profesional, ha dictaminado que dicho trabajo reúne las características de contenido y calidad para proceder a la impresión del mismo.

ATENTAMENTE


DRA. ROSA ELVIRA ZAVALA ARCE
DIRECTORA DE TESIS


DR. JOSÉ LUIS GARCÍA RIVAS
CODIRECTOR DE TESIS


DRA. MARÍA DE LA LUZ JIMÉNEZ NÚÑEZ
REVISORA DE TESIS


DRA. NORMA AUREA RANGEL VÁZQUEZ
REVISORA DE TESIS


DRA. BEATRIZ GARCÍA GAITÁN
REVISORA DE TESIS


DR. ALFREDO GARCÍA GONZÁLEZ
REVISOR DE TESIS

ccp. Archivo
EAH



Av. Tecnológico S/N, Col. Agrícola Bellavista, Metepec, Edo. de México, C.P. 52149 Tels. Dirección:
7222087205, Subd. Académica: 7222087207, Subd. de Planeación: 7222087206, Subd. Administrativa:
7222087208, Conmut.: 7222087200, e-mail: info@toluca.tecnm.mx tecnm.mx | toluca.tecnm.mx



Metepec, Edo. de México, a 28 de agosto de 2024

Asunto: Fé versión final tesis

DR. FRANCISCO JAVIER ILLESCAS MARTÍNEZ
ENCARGADO DE LA JEFATURA DE LA DIVISIÓN DE
ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
PRESENTE

Anteponiendo un cordial saludo, los abajo firmantes DAMOS FÉ que el archivo "Tesis_Alejandra_Diaz_Rivera", es la versión final de la tesis de la M. en C. Alejandra Díaz Rivera con número de control D20280300, que desarrolló como proyecto de investigación en el Doctorado en Ciencias Ambientales.

ATENTAMENTE



Dra. Rosa Elvira Zavala Arce
Directora de tesis



Dr. José Luis García Rivas
Co-director de tesis



Alejandra Díaz Rivera
Tesisista

c.c.p. Expediente de la estudiante en la coordinación del DCA

AGRADECIMIENTOS

Agradezco al Instituto Tecnológico de Toluca por brindarme la oportunidad de desarrollar experimentalmente este proyecto. Expreso mi gratitud a mis directores de tesis, la Dra. Rosa Elvira Zavala Arce y el Dr. José Luis García Rivas, por confiar en mí y darme la oportunidad de realizar este proyecto, compartiendo sus conocimientos, apoyo y disponibilidad constante.

También agradezco a los miembros de mi comité, la Dra. María de la Luz Jiménez Núñez, Dra. Norma Aurea Rangel Vázquez, Dra. Beatriz García Gaitán, Dr. Alfredo García González, por su cooperación en la revisión de esta tesis y su ayuda en la interpretación de los experimentos realizados.

A la Mtra. Maribel Verónica Alviter López y su equipo técnico, por su ayuda en la caracterización de materiales y capacitación en el uso de equipos. A la Dra. Brenda Azarel Jiménez López por su asesoría en los experimentos de adsorción con soluciones binarias.

A los chicos de servicio: Omar, Andrea, Diego, Emanuel, Mary, Erick, Adrián, Efrén y Fernanda, por apoyo en la parte experimental y aportación de sus conocimientos e ideas.

A mis amiguitos: Alfonso, Daniel, Fátima, Rafael, Jorge gracias por compartir y hacer más ameno el camino de la tesis por escucharme con paciencia y dar sus puntos de vista cuando les hablaba del proyecto.

Finalmente agradezco a las instituciones: Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la Beca Nacional 2020 con No. CVU: 894711. Al TecNM por otorgar el financiamiento para el desarrollo del proyecto con clave:1448222-P. Al Instituto Tecnológico de Aguascalientes por abrir sus puertas para realizar la estancia académica. A la Sociedad Mexicana de Materiales por la beca otorgada para asistir al congreso: 31st International Materials Research Congress - IMRC 2023.

DEDICATORIAS

A mis padres, Andrea Rivera Gómez y Felipe Díaz Medina, por brindarme su fuerza, apoyo incondicional, cariño y amor. Los amo profundamente por enseñarme a ser una mujer fuerte y luchar por mis sueños.

A mis hermanos y hermanas, por enriquecer mi vida con momentos felices, ser cómplices en mis travesuras y proyectos. Los admiro y amo por ser parte de mi historia.

A mis sobrinos: Ivone, Ivania, Michell, Aline y Jafet, por ser la fuente de sonrisas y felicidad en mi vida. Ustedes llenan mi corazón de alegría.

A mi ángel de la guarda, Jaz, gracias por dejar en mi corazón bellos recuerdos. Siempre estarás en mis pensamientos, oraciones y corazón. Un beso hasta el cielo.

A mi compañero, novio, amigo y cómplice, Miguel, gracias por apoyarme y motivarme a seguir creciendo y mejorando como persona.

"La pasión es el fuego que arde en el corazón del investigador y lo impulsa a alcanzar la excelencia y el éxito."

Soy una mujer apasionada

RESUMEN

Este trabajo de investigación se centra en la adsorción de tres colorantes: azul No.1, rojo No.2 y amarillo No.5, en soluciones individuales y mezclas binarias utilizando como adsorbentes hidrotalcitas de Mg-Al-NO_3 y Ni-Al-NO_3 . A las hidrotalcitas de Mg-Al-NO_3 y Ni-Al-NO_3 calcinadas y sin calcinar se les determinó el punto de carga cero y su capacidad de intercambio aniónico. En las micrografías por MEB se observó una morfología en forma de placas para hidrotalcitas de Mg-Al-NO_3 y de Ni-Al-NO_3 . En el análisis EDS se confirmó la presencia de Mg, Ni, Al, O y N en las hidrotalcitas sin calcinar y en las hidrotalcitas calcinadas se observó la ausencia del N. En los espectros FTIR se identificaron señales de los grupos funcionales típicos de los materiales tipo hidrotalcita para el -OH, $-\text{NO}_3$ y enlaces metal-oxígeno. El análisis termogravimétrico reflejó que los materiales son estables térmicamente hasta una temperatura de 500 °C para la hidrotalcita de Mg-Al con una pérdida de peso del 34% y para la hidrotalcita de Ni-Al de 350 °C. En los difractogramas DXR de ambos materiales se observaron picos en los planos (003, 006, 009, 015, 110 y 113) característicos de las hidrotalcitas. Para la hidrotalcita Mg-Al-NO_3 la microscopia electrónica de transmisión TEM reveló una morfología en forma de placas con periodicidad regular y la agregación de partículas; el análisis BET obtuvo como resultado una isoterma de tipo IV con histéresis tipo H3 característico de materiales mesoporosos, por otro lado, el análisis de picnometría indicó que la hidrotalcita calcinada es más densa y compacta respecto a la hidrotalcita sin calcinar.

Con el coeficiente de difusividad se identificó que el colorante con mayor difusividad es el colorante amarillo No.5 seguido del colorante rojo No. 2 y en tercer lugar el colorante azul No.1, lo cual se vio reflejado en los experimentos de adsorción obteniendo mayor porcentaje de remoción en esta secuencia.

En los experimentos de adsorción se observó que se obtuvo un mayor porcentaje de remoción con ambas hidrotalcitas sin calcinar y en los experimentos del efecto del pH la capacidad de adsorción aumenta controlando el pH a 6 en ambos materiales. En los experimentos con hidrotalcitas de Mg-Al obtuvo una capacidad de adsorción de 0.37 meq/L para el colorante azul No.1, 0.49 meq/L para el colorante rojo No.2 se y de 0.58 meq/L para el colorante amarillo No.5. Los experimentos con hidrotalcitas de Ni-Al se obtuvo una capacidad de adsorción de 0.33 meq/L para el colorante azul No.1, 0.479 meq/L para el colorante rojo No.2 y 0.549 meq/L para el colorante amarillo No.5

En las cinéticas de adsorción en soluciones de colorantes individuales y binarias, se observó un mayor ajuste en el modelo de pseudo segundo orden para ambos materiales y en soluciones individuales la jerarquía de adsorción de colorantes fue mayor con colorante amarillo No. 5, después el colorante rojo No.2 y por último el colorante azul No.1. En las isothermas con soluciones individuales el modelo que describe la adsorción de los colorantes es el modelo de Langmuir y para las soluciones binarias el modelo de Freundlich multicomponente extendido. Los parámetros termodinámicos revelaron que el proceso de adsorción es espontáneo y exotérmico. La red neuronal artificial (RNA) predijo la capacidad máxima de adsorción de los colorantes en soluciones individuales y binarias, utilizando una arquitectura de 5 capas ocultas y 10 neuronas en cada capa.

ABSTRACT

This research work is focused on the adsorption of three dyes: blue No. 1, red No. 2 and yellow No. 5, in individual solutions and binary mixtures using Mg-Al-NO₃ and Ni-Al-NO₃ hydrotalcites as adsorbents. The zero charge point and anion exchange capacity of calcined and uncalcined Mg-Al-NO₃ and Ni-Al-NO₃ hydrotalcites were determined. Plate-like morphology was observed in SEM micrographs for Mg-Al-NO₃ and Ni-Al-NO₃ hydrotalcites. EDS analysis confirmed the presence of Mg, Ni, Al, O and N in uncalcined hydrotalcites, and the absence of N was observed in calcined hydrotalcites. FTIR spectra identified typical signals of hydrotalcite-type materials for OH, NO₃ and metal-oxygen bonds. Thermogravimetric analysis showed that the materials are thermally stable up to a temperature of 500 °C for the Mg-Al hydrotalcite with a weight loss of 34% and for the Ni-Al hydrotalcite up to 350 °C. In the DXR diffractograms of both materials, peaks were observed in the planes (003, 006, 009, 015, 110 and 113) characteristic of hydrotalcites. For the Mg-Al-NO₃ hydrotalcite, transmission electron microscopy (TEM) revealed a plate-like morphology with regular periodicity and particle aggregation; BET analysis resulted in a type IV isotherm with type H3 hysteresis characteristic of mesoporous materials, and pycnometry analysis indicated that the calcined hydrotalcite is denser and more compact than the uncalcined hydrotalcite.

Using the diffusivity coefficient, it was identified that the dye with the highest diffusivity was the yellow dye No. 5, followed by the red dye No. 2 and in third place the blue dye No. 1, which was reflected in the adsorption experiments, obtaining a higher percentage of removal in this sequence.

In the adsorption experiments, it was observed that a higher percentage of removal was obtained with both uncalcined hydrotalcites and in the experiments of the effect of pH, the adsorption capacity increased by controlling the pH at 6 in both materials. In the experiments with Mg-Al hydrotalcites, an adsorption capacity of 0.37 meq/L was obtained for the blue dye No. 1, 0.49 meq/L for the red dye no. 2 and 0.58 meq/L for the yellow dye No. 5. In experiments with Ni-Al hydrotalcites, an adsorption capacity of 0.33 meq/L was obtained for the blue dye No. 1, 0.479 meq/L for the red dye No. 2 and 0.549 meq/L for the yellow dye No. 5.

In the adsorption kinetics in individual and binary dye solutions, a better fit was observed in the pseudo second order model for both materials and in individual solutions the dye adsorption hierarchy was higher with yellow dye No. 5, then red dye No. 2 and finally blue dye No. 1. In the isotherms with individual solutions, the model that describes the adsorption of the dyes is the Langmuir model and for binary solutions the extended multicomponent Freundlich model. The thermodynamic parameters revealed that the adsorption process is spontaneous and exothermic. The artificial neural network (ANN) predicted the maximum adsorption capacity of the dyes in single and binary solutions, using a 5 hidden layer architecture and 10 neurons in each layer.

ÍNDICE

ABSTRACT	IX
ÍNDICE	XI
ÍNDICE DE FIGURAS Y TABLAS	XIV
INTRODUCCIÓN	24
1.1 Contaminación del agua	26
1.2 Colorantes	27
1.2.1 Clasificación de los colorantes sintéticos	27
1.2.2 Efectos ambientales de los colorantes	28
1.2.3 Azul No. 1	29
1.2. Rojo No. 2	30
1.2.6 Amarillo No. 5	31
1.2.7 Cuantificación de los colorantes	32
1.2.8 Coeficiente de difusividad	33
1.3 Método de remoción de colorantes	34
1.4 Adsorción	36
1.5 Cinéticas de adsorción	37
1.6 Isotermas de adsorción	38
1.3.4 Desorción	43
1.4 Capacidad de intercambio aniónico	43
1.5 Parámetros termodinámicos	44
1.6 Hidrotalcita	45
1.6.1 Estructura	46
1.6.2 Tratamiento térmico	48
1.7 Técnicas de caracterización	49

1.7.1 Caracterización fisicoquímica	49
1.7.2 Caracterización morfológica.....	50
1.7.3 Caracterización térmica	51
1.9 Red neuronal artificial (RNA).....	52
1.8.1 Clasificación de las redes neuronales	53
1.9 Criterios estadísticos de bondad de ajuste	54
2. METODOLOGÍA.....	56
2.1 Síntesis de las hidrotalcita	57
2.2 Caracterización de las hidrotalcitas	60
2.2.1 Punto de carga cero	60
2.2.2 Capacidad de intercambio aniónico (CIA).....	60
2.2.3 Microscopía electrónica de barrido	62
2.2.4 Espectroscopia de energía dispersiva de rayos X	62
2.2.5 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR	62
2.2.6 Análisis termogravimétrico	62
2.2.7 Difracción de rayos-X (XRD)	63
2.2.8 Microscopia electrónica de transmisión (TEM).....	63
2.2.9 Análisis BET	64
2.2.10 Picnometría	64
2.3 Experimentos de adsorción con soluciones individuales	64
2.3.1 Pruebas preliminares.....	64
2.3.2 Cinéticas de adsorción.....	66
2.3.3 Isotermas de adsorción	66
2.4 Experimentos de adsorción con soluciones binarias	67
2.4.1 Cinéticas de adsorción con soluciones binarias.....	67
2.4.2 Isotermas de adsorción con soluciones binarias.....	68
2.5 Experimentación de desorción.....	68

2.6 Parámetros termodinámicos.....	70
2.6.1 Diseño del modelo de la red neuronal artificial (RNA)	70
3. RESULTADOS	72
3.1 Síntesis de las hidrotalcita	72
3.2 Caracterización de las hidrotalcitas.....	73
3.2.1 Punto de carga cero (PCC)	73
3.2.2 Capacidad de intercambio aniónico (CIA).....	74
3.2.3 Microscopía electrónica de barrido	76
3.2.4 Espectroscopia de energía dispersiva de rayos X	77
3.2.5 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier	78
3.2.6 Análisis termogravimétrico	80
3.2.8 Difracción de rayos-X (XRD).....	82
3.2.7 Microscopia electrónica de transmisión (TEM)	85
3.2.9 Coeficiente de difusión de los colorantes	87
3.3 Experimentos de adsorción con soluciones individuales	87
3.3.1 Cinéticas de adsorción con soluciones individuales	93
3.3.2 Isotermas de adsorción con soluciones individuales.....	97
3.4 Experimentos de adsorción con soluciones binarias	101
3.4.1 Cinéticas de adsorción con soluciones binarias.....	102
3.4.2 Isotermas de adsorción con soluciones binarias.....	106
3.5 Experimentos de desorción	112
3.7 Diseño del modelo de la RNA.....	117
CONCLUSIONES	119
FUENTES CONSULTADAS.....	123

ÍNDICE DE FIGURAS Y TABLAS

FIGURA		Página
Figura 1.1	Estructura del colorante azul brillante No. 1	23
Figura 1.2	Estructura del colorante rojo No. 2.	24
Figura 1.3	Estructura del colorante amarillo No. 5.	25
Figura 1.4	Clasificación de isothermas de Giles.	33
Figura 1.5	Representación de las arcillas catiónicas y arcillas aniónicas.	40
Figura 1.6	Estructura de las hidrotalcitas.	41
Figura 1.7	Hidrotalcitas después de la calcinación.	42
Figura 1.8	Arquitectura de una Red neuronal artificial multicapa.	47
Figura 2.1	Metodología para la adsorción de colorantes sintéticos.	50
Figura 2.2	Metodología de síntesis de hidrotalcitas.	52
Figura 2.3	Topología de la RNA.	64
Figura 2.4	Representación de un gradiente aceptable con el menor error entre la salida de la red y la salida experimental.	65
Figura 3.1	Proceso de coprecipitado: a) Mg–Al-NO ₃ y b) Ni–Al-NO ₃ .	66
Figura 3.2	Hidrotalcitas sintetizadas: a) Mg–Al-NO ₃ y b) Ni–Al-NO ₃ .	66
Figura 3.3	PCC de las hidrotalcitas de Mg-Al-NO ₃ y Ni-Al-NO ₃ sin calcinar y calcinadas.	67
Figura 3.4	PCC de las hidrotalcitas de Ni-Al-NO ₃ sin calcinar y calcinadas.	68
Figura 3.5	Micrografía MEB de hidrotalcita Mg-Al-NO ₃ a) sin calcinar y b) calcinada.	70
Figura 3.6	Micrografía MEB de hidrotalcita Ni-Al-NO ₃ a) sin calcinar y b) calcinada.	71
Figura 3.7	Espectros FTIR de las hidrotalcitas Mg-Al-NO ₃ calcinadas y sin calcinar.	73

Figura 3.8	Espectros FTIR de las hidrotalcitas Ni-Al-NO ₃ calcinadas y sin calcinar.	73
Figura 3.9	Curvas de TGA y DTA de la hidrotalcita de Mg-Al-NO ₃ .	74
Figura 3.10	Curvas de TGA y DTA de la hidrotalcita de Ni-Al-NO ₃ .	75
Figura 3.11	Difractogramas de rayos-X de las hidrotalcitas Mg-Al-NO ₃ .	76
Figura 3.12	Difractogramas de rayos-X de las hidrotalcitas Ni-Al-NO ₃ .	77
Figura 3.13	Microscopia TEM de las hidrotalcitas de Mg-Al-NO ₃	79
Figura 3.14	Isotermas de Adsorción- desorción para las hidrotalcitas Mg-Al-NO ₃ , a) sin calcinar y b) calcinada.	80
Figura 3.15	Efecto de cantidad de hidrotalcitas MgAl-NO ₃ y Ni-Al-NO ₃ para remover colorante a) azul No.1, b) rojo No. 2 y c) amarillo No. 5.	82
Figura 3.16	Porcentajes de remoción de los colorantes: a) azul No.1, b) rojo No.2 y c) amarillo No.5 sin control de pH con hidrotalcitas de Mg-Al-NO ₃ y de Ni-Al-NO ₃ .	83
Figura 3.17	Porcentajes de remoción de los colorantes: a) azul No.1, b) rojo No.2 y c) amarillo No.5 con control de pH con hidrotalcitas de Mg-Al-NO ₃ y de Ni-Al-NO ₃ .	85
Figura 3.18	Ajustes a modelos cinéticos de adsorción de los colorantes: a) azul No.1, b) rojo No.2 y c) amarillo No.5 con hidrotalcita de Mg-Al-NO ₃ .	87
Figura 3.19	Ajustes a los modelos de cinéticas de adsorción de los colorantes: a) azul No.1, b) rojo No.2 y c) amarillo No.5 con hidrotalcita de Ni-Al-NO ₃ .	89
Figura 3.20	Ajustes a los modelos de isotermas de adsorción de los colorantes: a) azul No.1, b) rojo No.2 y c) amarillo No.5 con hidrotalcita de Mg-Al-NO ₃ a 50° C.	92

Figura 3.21	Ajustes a los modelos de isotermas de adsorción de los colorantes: a) azul No.1, b) rojo No.2 y c) amarillo No.5 con hidrotalcita de Ni-Al-NO ₃ a 50° C.	94
Figura 3.22	Ajustes a los modelos cinéticos en soluciones binarias: a) YB, b) RY y c) RB, con hidrotalcita de Mg-Al-NO ₃ .	96
Figura 3.23	Ajustes a los modelos cinéticos en soluciones binarias: a) YB, b) RY y c) RB, con hidrotalcita de Ni-Al-NO ₃ .	98
Figura 3.24	Efecto de la variación de la temperatura en la adsorción de colorantes en soluciones binarias: a) YB, b) RY y c) RB con hidrotalcitas de Mg-Al-NO ₃ .	100
Figura 3.25	Efecto de la variación de la temperatura en la adsorción de colorantes en soluciones binarias: a) YB, b) RY y c) RB con hidrotalcitas de Ni-Al-NO ₃ .	102
Figura 3.26	Comparación entre la capacidad de adsorción experimental y la capacidad de adsorción calculada por los modelos LME, FMM Y FME en las isotermas con hidrotalcitas de Mg-Al-NO ₃ .	104
Figura 3.27	Comparación entre la capacidad de adsorción experimental y la capacidad de adsorción calculada por los modelos LME, FMM Y FME en las isotermas con hidrotalcitas de Ni-Al-NO ₃ .	105
Figura 3.28	Porcentaje de desorción de las hidrotalcitas de Mg-Al-NO ₃ con diferentes soluciones desorbentes.	107
Figura 3.29	Porcentaje de desorción de las hidrotalcitas de Ni-Al-NO ₃ con diferentes soluciones desorbentes	108
Figura 3.30	Topología de la RNA.	111

TABLA		Página
Tabla 1.1	Comparación de adsorción de colorantes con diferentes adsorbentes.	28
Tabla 1.2	Radio iónico de cationes divalentes y trivalentes.	41
Tabla 2.1	Reactivos para la síntesis de hidrotalcitas.	51
Tabla 2.2	Concentraciones de cada colorante para las soluciones binarias.	62
Tabla 3.1	Comparación de la capacidad de intercambio aniónico de hidrotalcitas con otros autores.	69
Tabla 3.2	Composición química elemental de las hidrotalcitas.	72
Tabla 3.3	Parámetros cristalográficos de las hidrotalcitas de Mg-Al-NO ₃ y Ni-Al-NO ₃ y parámetros cristalográficos del material tipo hidrotalcita Mg-Al-NO ₃ .	78
Tabla 3.4	Resumen del análisis BET y picnometría de las hidrotalcitas.	80
Tabla 3.5	Coeficientes de difusión de los colorantes a diferentes temperaturas.	81
Tabla 3.6	Porcentajes de remoción de los colorantes: a) azul No.1, b) rojo No.2 y c) amarillo No.5 sin control de pH.	84
Tabla 3.7	Porcentajes de remoción de los colorantes: a) azul No.1, b) rojo No.2 y c) amarillo No.5 con control de pH.	86
Tabla 3.8	Ajustes de los modelos de cinéticas de adsorción con hidrotalcitas de Mg-Al-NO ₃ .	88
Tabla 3.9	Ajustes de los modelos de cinéticas de adsorción con hidrotalcitas de Ni-Al-NO ₃ .	90
Tabla 3.10	Ajustes a los modelos de isothermas de adsorción de colorantes con hidrotalcitas de Mg-Al-NO ₃ .	91

Tabla 3.11	Ajustes a los modelos de isothermas con hidrotalcitas de Ni-Al-NO ₃ .	93
Tabla 3.12	Ajustes a los modelos matemáticos de cinéticas de adsorción de soluciones binarias con hidrotalcitas Mg-Al-NO ₃ .	97
Tabla 3.13	Ajustes a los modelos matemáticos de cinéticas de adsorción de soluciones binarias con hidrotalcitas Ni-Al-NO ₃ .	99
Tabla 3.14	Ajustes a los modelos multicomponentes de isothermas de adsorción para soluciones binarias con hidrotalcitas de Mg-Al-NO ₃ .	101
Tabla 3.15	Ajustes a los modelos multicomponentes de isothermas de adsorción para soluciones binarias con hidrotalcitas de Ni-Al-NO ₃ .	103
Tabla 3.16	Porcentaje de desorción de los colorantes con diferentes soluciones desorbentes a una concentración de 1M.	109
Tabla 3.17	Degradación de los colorantes por medio de recalcinación de la hidrotalcita	110
Tabla 3.18	Parámetros termodinámicos en la adsorción de colorantes con hidrotalcitas de Mg-Al-NO ₃ y Ni-Al-NO ₃	111
Tabla 3.19	Resumen de los valores de predicción de la capacidad de adsorción de los colorantes con RNA.	112

FIGURA		Página
Figura 1.1	Estructura del colorante azul brillante No. 1	23
Figura 1.2	Estructura del colorante rojo No. 2.	24
Figura 1.3	Estructura del colorante amarillo No. 5.	25
Figura 1.4	Clasificación de isothermas de Giles.	33
Figura 1.5	Representación de las arcillas catiónicas y arcillas aniónicas.	40
Figura 1.6	Estructura de las hidrotalcitas.	41
Figura 1.7	Hidrotalcitas después de la calcinación.	42
Figura 1.8	Arquitectura de una Red neuronal artificial multicapa.	47

Figura 2.1	Metodología para la adsorción de colorantes sintéticos.	50
Figura 2.2	Metodología de síntesis de hidrotalcitas.	52
Figura 2.3	Topología de la RNA.	64
Figura 2.4	Representación de un gradiente aceptable con el menor error entre la salida de la red y la salida experimental.	65
Figura 3.1	Proceso de coprecipitado: a) Mg–Al-NO ₃ y b) Ni–Al-NO ₃ .	66
Figura 3.2	Hidrotalcitas sintetizadas: a) Mg–Al-NO ₃ y b) Ni–Al-NO ₃ .	66
Figura 3.3	PCC de las hidrotalcitas de Mg-Al-NO ₃ y Ni-Al-NO ₃ sin calcinar y calcinadas.	67
Figura 3.4	PCC de las hidrotalcitas de Ni-Al-NO ₃ sin calcinar y calcinadas.	68
Figura 3.5	Micrografía MEB de hidrotalcita Mg-Al-NO ₃ a) sin calcinar y b) calcinada.	70
Figura 3.6	Micrografía MEB de hidrotalcita Ni-Al-NO ₃ a) sin calcinar y b) calcinada.	71
Figura 3.7	Espectros FTIR de las hidrotalcitas Mg-Al-NO ₃ calcinadas y sin calcinar.	73
Figura 3.8	Espectros FTIR de las hidrotalcitas Ni-Al-NO ₃ calcinadas y sin calcinar.	73
Figura 3.9	Curvas de TGA y DTA de la hidrotalcita de Mg-Al-NO ₃ .	74
Figura 3.10	Curvas de TGA y DTA de la hidrotalcita de Ni-Al-NO ₃ .	75
Figura 3.11	Difractogramas de rayos-X de las hidrotalcitas Mg-Al-NO ₃ .	76
Figura 3.12	Difractogramas de rayos-X de las hidrotalcitas Ni-Al-NO ₃ .	77
Figura 3.13	Microscopia TEM de las hidrotalcitas de Mg-Al-NO ₃	79
Figura 3.14	Isotermas de Adsorción- desorción para las hidrotalcitas Mg-Al-NO ₃ , a) sin calcinar y b) calcinada.	80
Figura 3.15	Efecto de cantidad de hidrotalcitas MgAl-NO ₃ y Ni-Al-NO ₃ para remover colorante a) azul No.1, b) rojo No. 2 y c) amarillo No. 5.	82

Figura 3.16	Porcentajes de remoción de los colorantes: a) azul No.1, b) rojo No.2 y c) amarillo No.5 sin control de pH con hidrotalcitas de Mg-Al-NO ₃ y de Ni-Al-NO ₃ .	83
Figura 3.17	Porcentajes de remoción de los colorantes: a) azul No.1, b) rojo No.2 y c) amarillo No.5 con control de pH con hidrotalcitas de Mg-Al-NO ₃ y de Ni-Al-NO ₃ .	85
Figura 3.18	Ajustes a modelos cinéticos de adsorción de los colorantes: a) azul No.1, b) rojo No.2 y c) amarillo No.5 con hidrotalcita de Mg-Al-NO ₃ .	87
Figura 3.19	Ajustes a los modelos de cinéticas de adsorción de los colorantes: a) azul No.1, b) rojo No.2 y c) amarillo No.5 con hidrotalcita de Ni-Al-NO ₃ .	89
Figura 3.20	Ajustes a los modelos de isotermas de adsorción de los colorantes: a) azul No.1, b) rojo No.2 y c) amarillo No.5 con hidrotalcita de Mg-Al-NO ₃ a 50° C.	92
Figura 3.21	Ajustes a los modelos de isotermas de adsorción de los colorantes: a) azul No.1, b) rojo No.2 y c) amarillo No.5 con hidrotalcita de Ni-Al-NO ₃ a 50° C.	94
Figura 3.22	Ajustes a los modelos cinéticos en soluciones binarias: a) YB, b) RY y c) RB, con hidrotalcita de Mg-Al-NO ₃ .	96
Figura 3.23	Ajustes a los modelos cinéticos en soluciones binarias: a) YB, b) RY y c) RB, con hidrotalcita de Ni-Al-NO ₃ .	98
Figura 3.24	Efecto de la variación de la temperatura en la adsorción de colorantes en soluciones binarias: a) YB, b) RY y c) RB con hidrotalcitas de Mg-Al-NO ₃ .	100
Figura 3.25	Efecto de la variación de la temperatura en la adsorción de colorantes en soluciones binarias: a) YB, b) RY y c) RB con hidrotalcitas de Ni-Al-NO ₃ .	102

Figura 3.26	Comparación entre la capacidad de adsorción experimental y la capacidad de adsorción calculada por los modelos LME, FMM Y FME en las isothermas con hidrotalcitas de Mg-Al-NO ₃ .	104
Figura 3.27	Comparación entre la capacidad de adsorción experimental y la capacidad de adsorción calculada por los modelos LME, FMM Y FME en las isothermas con hidrotalcitas de Ni-Al-NO ₃ .	105
Figura 3.28	Porcentaje de desorción de las hidrotalcitas de Mg-Al-NO ₃ con diferentes soluciones desorbentes.	107
Figura 3.29	Porcentaje de desorción de las hidrotalcitas de Ni-Al-NO ₃ con diferentes soluciones desorbentes	108
Figura 3.30	Topología de la RNA.	111

TABLA		Página
Tabla 1.1	Comparación de adsorción de colorantes con diferentes adsorbentes.	28
Tabla 1.2	Radio iónico de cationes divalentes y trivalentes.	41
Tabla 2.1	Reactivos para la síntesis de hidrotalcitas.	51
Tabla 2.2	Concentraciones de cada colorante para las soluciones binarias.	62
Tabla 3.1	Comparación de la capacidad de intercambio aniónico de hidrotalcitas con otros autores.	69
Tabla 3.2	Composición química elemental de las hidrotalcitas.	72

Tabla 3.3	Parámetros cristalográficos de las hidrotalcitas de Mg-Al-NO ₃ y Ni-Al-NO ₃ parámetros cristalográficos del material tipo hidrotalcita Mg-Al-NO ₃ .	78
Tabla 3.4	Resumen del análisis BET y picnometría de las hidrotalcitas.	80
Tabla 3.5	Coeficientes de difusión de los colorantes a diferentes temperaturas.	81
Tabla 3.6	Porcentajes de remoción de los colorantes: a) azul No.1, b) rojo No.2 y c) amarillo No.5 sin control de pH.	84
Tabla 3.7	Porcentajes de remoción de los colorantes: a) azul No.1, b) rojo No.2 y c) amarillo No.5 con control de pH.	86
Tabla 3.8	Ajustes de los modelos de cinéticas de adsorción con hidrotalcitas de Mg-Al-NO ₃ .	88
Tabla 3.9	Ajustes de los modelos de cinéticas de adsorción con hidrotalcitas de Ni-Al-NO ₃ .	90
Tabla 3.10	Ajustes a los modelos de isotermas de adsorción de colorantes con hidrotalcitas de Mg-Al-NO ₃ .	91
Tabla 3.11	Ajustes a los modelos de isotermas con hidrotalcitas de Ni-Al-NO ₃ .	93
Tabla 3.12	Ajustes a los modelos matemáticos de cinéticas de adsorción de soluciones binarias con hidrotalcitas Mg-Al-NO ₃ .	97
Tabla 3.13	Ajustes a los modelos matemáticos de cinéticas de adsorción de soluciones binarias con hidrotalcitas Ni-Al-NO ₃ .	99
Tabla 3.14	Ajustes a los modelos multicomponentes de isotermas de adsorción para soluciones binarias con hidrotalcitas de Mg-Al-NO ₃ .	101
Tabla 3.15	Ajustes a los modelos multicomponentes de isotermas de adsorción para soluciones binarias con hidrotalcitas de Ni-Al-NO ₃ .	103

Tabla 3.16	Porcentaje de desorción de los colorantes con diferentes soluciones desorbentes a una concentración de 1M.	109
Tabla 3.17	Degradación de los colorantes por medio de recalcinación de la hidrotalcita	110
Tabla 3.18	Parámetros termodinámicos en la adsorción de colorantes con hidrotalcitas de Mg-Al-NO ₃ y Ni-Al-NO ₃	111
Tabla 3.19	Resumen de los valores de predicción de la capacidad de adsorción de los colorantes con RNA.	112

INTRODUCCIÓN

El agua es esencial para la existencia de la vida, la población del mundo está aumentando rápidamente, por lo que también hay una demanda creciente para agua limpia y segura. Sin embargo cada vez este recurso se ve amenazado por diversos factores de contaminación causada por diferentes procesos de producción en la industria textil, alimenticia, farmacéutica y cosmética [1].

La liberación descontrolada de colorantes en los ecosistemas acuáticos genera la reducción de la penetración de la luz del sol afectando la actividad fotosintética, además dichos compuestos, por las condiciones del medio acuático, tienden a reducirse generando compuestos cancerígenos. Por lo tanto, es necesario utilizar métodos de tratamiento adecuados para poder mejorar la calidad de las aguas residuales o incluso reutilizar el agua consumida. Uno de estos métodos es la adsorción, se ha destacado como es un método viable para mejorar la calidad del agua debido a su flexibilidad de operación y su bajo costo.

En la actualidad se investigan las propiedades de nuevos materiales adsorbentes entre ellos las hidrotalcitas de $Mg-Al-NO_3$ y $Ni-Al-NO_3$, las cuales son arcillas aniónicas compuestas por láminas de hidróxidos equilibradas por aniones interlaminares hidratados [2]. En la escala de afinidad de las láminas de las hidrotalcitas para los iones interlaminares $[CO_3^{-2} > SO_4^{-2} > OH^- > Cl^- > Br^- > NO_3^- > I^-]$, indican que si los aniones presentes en la región interlaminar son nitratos son fácilmente reemplazados ya que presentan poca atracción hacia las láminas de hidróxidos y facilitan su intercambio por aniones de la misma naturaleza o aniones más afines presentes en aguas contaminadas como colorantes [3], [4].

Las técnicas computacionales son una alternativa para el análisis y estudio del proceso de adsorción, entre ellas están las redes neuronales artificiales (RNA) que puede proporcionar una predicción para la adsorción de contaminantes en el agua. Las RNA es un modelo computacional que puede introducir funciones matemáticas, se basan en el funcionamiento de las redes neuronales biológicas del cerebro humano que tiene la capacidad de organizarse para realizar determinadas tareas, garantizando la capacidad de almacenar y representar el conocimiento adquirido. Tienen la capacidad de aprender a través de datos experimentales.

Este trabajo de investigación evalúa la eficiencia de las hidrotalcitas de Mg-Al-NO₃ y Ni-Al-NO₃ en la remoción de colorantes sintéticos azul No. 1, amarillo No.5 y rojo No. 2 en solución acuosa de forma individual y en soluciones binarias, comparando los resultados experimentales con los resultados de las redes neuronales artificiales. Este trabajo de investigación se divide en diferentes capítulos distribuidos de la siguiente forma: En el capítulo uno se describe el fundamento teórico para sustentar cada experimento y caracterización de esta investigación; en el capítulo dos se describe la parte experimental, resaltando la metodología de la síntesis, prueba y caracterización, en el capítulo 3 se presenta el análisis y la discusión los resultados obtenidos y por último se exponen las conclusiones.

1. FUNDAMENTOS

1.1 Contaminación del agua

El agua es esencial para la existencia de la vida, la población del mundo está aumentando rápidamente, por lo que también hay una demanda creciente para agua limpia y segura. Según las Naciones Unidas (ONU), 785 millones de personas actualmente carecen de acceso a agua potable, 1.800 millones dependen de una fuente de agua contaminada y 2 millones carecen de acceso a servicios de saneamiento [5]. El objetivo 6 de los Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS) de la ONU exige garantizar agua limpia y saneamiento para el 2030; el agua sin contaminantes es esencial para el mantenimiento de ecosistemas y la biodiversidad para diferentes usos que van desde la producción de energía o alimentos hasta el consumo humano para la supervivencia elemental [6].

En México, el 77% de la población está asentada en donde se encuentra sólo 33% del agua renovable. A esto se suma la contaminación del agua como otro factor limitante de la disponibilidad, pues 70% de los cuerpos de agua tiene algún grado de contaminación. La contaminación del agua se ha convertido en uno de los problemas ambientales más importantes por atender, las aguas contaminadas requieren de un tratamiento para quedar libres de contaminantes para ser reutilizadas sin afectar la flora y la vida acuática de los cuerpos receptores. En la actualidad existe una gran variedad de métodos de tratamiento para disminuir la presencia de contaminantes como los colorantes sintéticos [7].

1.2 Colorantes

Un colorante es una sustancia orgánica soluble en medio neutro, ácido o básico con una estructura molecular saturada, electrónicamente inestable; pueden ser de origen natural o sintético. Los colorantes naturales son materiales que imparten color derivados de la naturaleza sin productos químicos, procesamiento o modificación. Los colorantes sintéticos son solubles en agua debido a la presencia de al menos un grupo ácido formador de sal; el más común es el grupo sulfónico, seguido del grupo carboxílico que también tiene dicha capacidad [8]. Estos colorantes son fáciles de utilizar debido a su resistencia a la luz, tratamientos térmicos y pH extremos. Son ampliamente utilizados en muchos campos de la tecnología avanzada, por ejemplo, en diversos tipos de industria textil, papel, curtido de pieles, procesamiento de alimentos, plásticos, cosméticos y la industria de fabricación de goma [9].

1.2.1 Clasificación de los colorantes sintéticos

Los colorantes sintéticos se pueden clasificar de acuerdo con su carga iónica o en base a su estructura química. De acuerdo con su carga iónica los colorantes se clasifican en catiónicos y aniónicos; los colorantes catiónicos tienen una carga positiva en su molécula y son solubles en agua. Por su parte, los colorantes aniónicos, están cargados negativamente debido a la presencia de grupos funcionales como el sulfonato (SO_3) en su estructura química, estos a su vez se dividen en reactivos, directos y ácidos. Los colorantes reactivos son muy solubles en agua y poca afinidad en las fibras textiles. Por otro lado, los colorantes directos son también altamente solubles en agua y se adhieren a las fibras por interacciones electrostáticas o por la formación de sales. Los colorantes ácidos se caracterizan por la presencia de uno o más grupos funcionales ácidos (SO_3H y COOH), este tipo de colorantes se utiliza para teñir fibras como la seda, la lana y la poliamida [10] [11].

Los colorantes sintéticos también se pueden dividir según su estructura química en: azoicos, trifenilmetano e índigoides; siendo los colorantes azoicos la clase más común, tienen en su estructura química un grupo azo ($-N=N-$). y se aplican frecuentemente para colorear alimentos y bebidas. Estos colorantes se caracterizan por que son muy estables en el medio ambiente debido a su persistencia en condiciones naturales de oxidación y reducción, exposición a la luz y biodegradación [12]. Los colorantes del grupo químico trifenilmetano es el tercer colorante más utilizado después del colorante azoico, esta clasificación le corresponde a la gama de colores azules, verdes y violetas; su estructura molecular se caracteriza que tiene un átomo de carbono central que conecta tres anillos aromáticos. Los colorantes índigoides fueron los primeros colorantes, su uso principal es en el teñido del algodón para ropa de trabajo y de las lanas en tintes oscuros como el de los uniformes militares [11], [13].

1.2.2 Efectos ambientales de los colorantes

La presencia de colorantes en los cuerpos de agua puede causar una gran variedad de impactos negativos, desde la alteración de los equilibrios ecológicos del medio hasta el deterioro del recurso hídrico, pasando por la afectación de la salud [14]. La contaminación en el medio acuático por colorantes reduce la solubilidad de los gases, altera el pH aumentando la demanda bioquímica de oxígeno (DBO) y la demanda química de oxígeno (DQO) [15]. Como principal consecuencia de la contaminación de agua con colorantes reduciendo el paso de la luz, provocando que organismos autótrofos no produzcan su alimento e interrumpan la cadena trófica en ecosistemas acuáticos. También aumenta la posibilidad de indicios de toxicidad ya que algunos colorantes pueden ser cancerígenos; provocando alergias y a la formación de tumores en los humanos, en animales se han observado efectos negativos en el hígado, riñones, sistemas inmunitario, nervioso o provocar la mortandad de la fauna [1] [6].

1.2.3 Azul No. 1

El colorante azul No.1 es un colorante de tono azul grisáceo pertenece al grupo de colorantes trifenilmetano, también es conocido como: E133, azul Brillante FCF, azul laca 1, blue 1, patent blue AR, alzenfood blue 1 o acid blue 9. En la Figura 1.1 se muestra su estructura química, es un colorante que se produce en dos grados: grado reactivo y grado alimenticio. El primero se emplea como limpiador de excusados y estanques, para teñir papel, como marcador en productos agrícolas, tintas y como colorante textil; el grado alimenticio tiene varios usos, entre los que se encuentran: pasteles, confitería, comida para perros, bebidas, fármacos, repostería y helados [11], [16]. Presenta una alta solubilidad en agua debido a tres ácidos sulfónicos presentes en su estructura, así como propiedades aniónicas. En solución acuosa tiene máximos de absorción aproximadamente a 630 nm a un pH 7 [17] y su temperatura de degradación es de 283°C. Es estable en medios ácidos, ligera decoloración en presencia de bicarbonato de sodio al 10%, decoloración en presencia de carbonato de sodio e hidróxido de sodio. La administración de alimentos y medicamentos (FDA por sus siglas en inglés de Food and Drugs Administration) lo incluyó como colorante permitido en comida, fármacos y cosméticos ya que no modifica la estructura cromosómica de las especies por lo tanto no es genotóxico, sin embargo, en China está prohibido su uso [18].

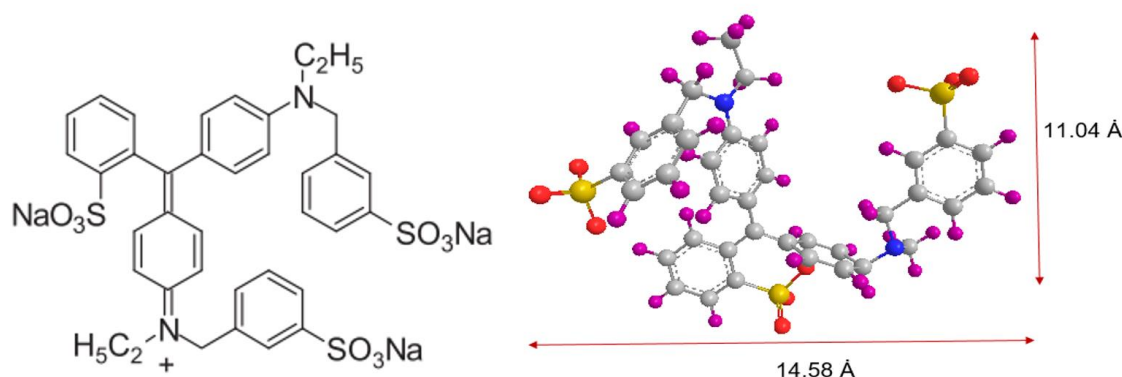


Figura 1.1 Estructura del colorante azul brillante No. 1 [11].

1.2. Rojo No. 2

El color rojo No. 2 es un colorante derivado del naftaleno conocido como alquitrán blanco, se puede encontrar en polvo o gránulos color rojo a café oscuro; también se puede nombrar como: E-123 o rojo amaranto. En la Figura 1.2 se puede ver la estructura química, la cual se caracteriza por su doble enlace (-N=N-) característico de los colorantes azoicos, su nomenclatura IUPAC es: 1-(4-sulfo-1-naftilazo) 2 naftanol-3-6-disulfonilo [17]. En solución acuosa tiene máximos de absorción a aproximadamente 520 nm, se descompone a 350 ° C sin fusión púrpura. Sus propiedades químicas muestran que es muy soluble en agua, es insoluble en grasa, es estable a la luz y temperaturas altas. Está prohibido en algunos países como Estados Unidos de America y Canadá debido a que podría estar relacionado con efectos mûgatenos y teratógenos. En dosis grandes puede aumentar los síntomas de asma, urticaria e insomnio. Al ser un colorante azoico puede generar reacciones alérgicas debido al ácido salicílico [19]. Este colorante se utiliza para teñir textiles, cueros, papel y madera; en la industria de los alimentos está restringido por sus efectos tóxicos y carcinogénicos, no obstante, se aplica para dar coloración a jamones, gelatinas, mermeladas, salsas de tomate y productos de pastelería [20].

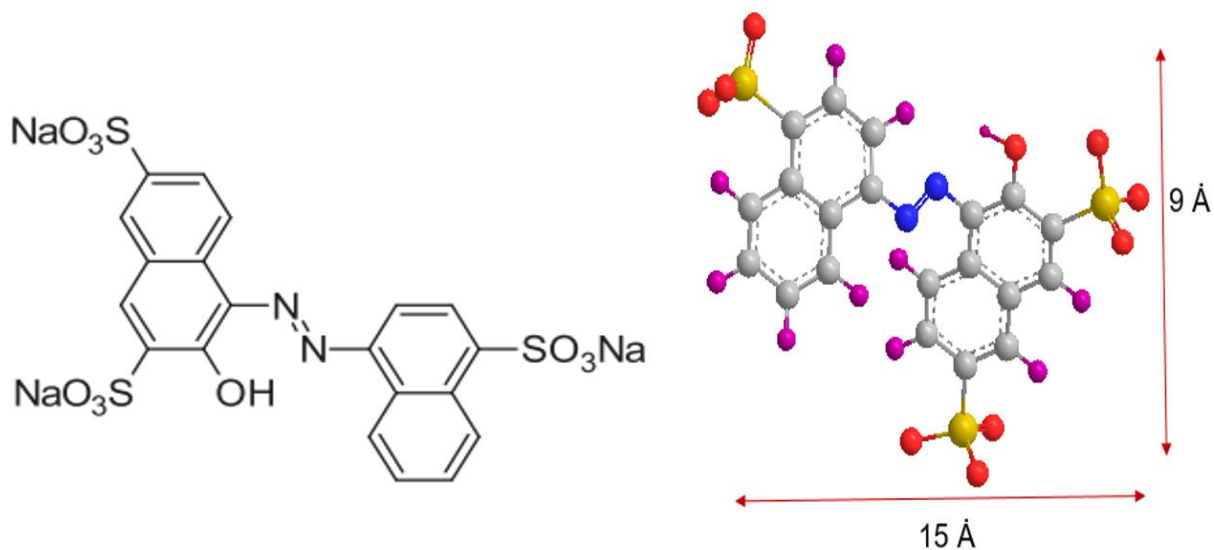


Figura 1.2 Estructura del colorante rojo No. 2 [11].

1.2.6 Amarillo No. 5

Este colorante pertenece al grupo de los colorantes azoicos, es de color amarillo intenso al naranja también es conocido como: tartrazina, amarillo ácido 23, amarillo alimentario 4. En la Figura 1.3 se muestra la estructura química de la tartrazina, la IUPAC nombra a este colorante como: trisodium-5-hydroxy-1- (4-sulfonatofenil)-4-(4-sulfonatofenilazo)-H-pirazol-3-carboxilato. Es ampliamente utilizada en materiales alimenticios, confitería, medicamentos, cosméticos, textiles, galvanoplastia y productos farmacéuticos. La tartrazina es muy estable a pH ácidos y básicos, a temperaturas extremas, es hidrosoluble por lo tanto, se encuentra comúnmente en aguas residuales, tiene máximos de absorción aproximadamente a 426 nm a un pH 7, su temperatura de degradación es de 391° C [19]. Su amplio uso se debe al bajo costo y está relacionada con la hiperquinesis en los niños, con tumores en la glándula tiroides, evidencias que han motivado a países como Noruega y Austria a prohibir su uso, a partir del 20 de julio de 2010, los alimentos que contengan este colorante deben llevar la advertencia: “puede alterar la actividad y la atención en niños” [17],[21].

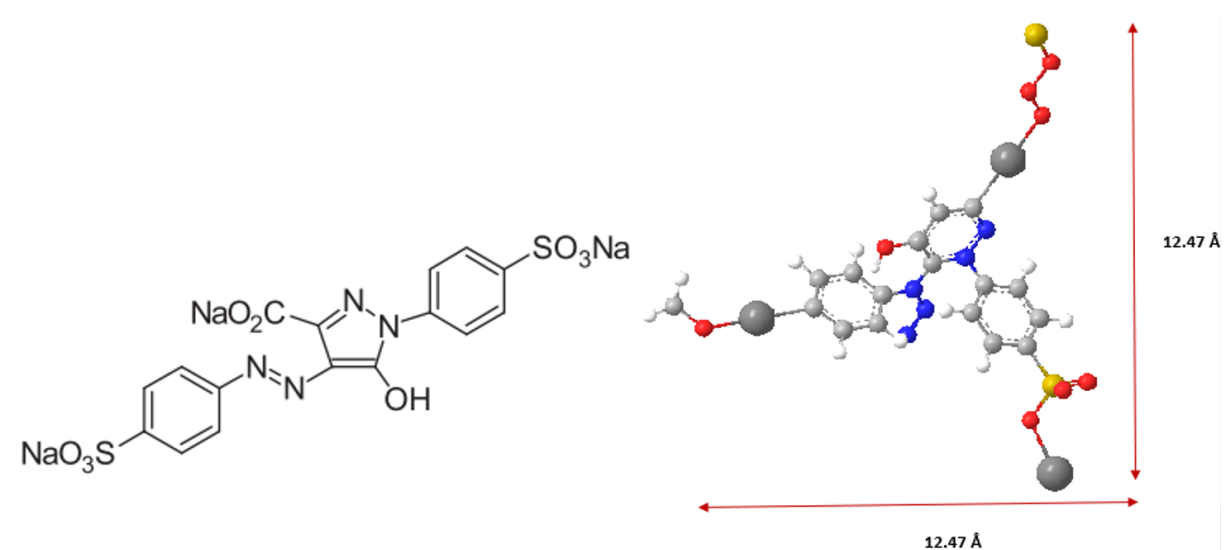


Figura 1.3 Estructura del colorante amarillo No. 5 [11].

1.2.7 Cuantificación de los colorantes

La cuantificación de los colorantes se usa para determinar la cantidad de sustancia responsable del color, una técnica es la espectrofotometría UV-Vis, un espectrofotómetro es un dispositivo que se utiliza para el análisis cuantitativo de una sustancia química, biológica, orgánica o inorgánica. Para ello, se mide la cantidad de luz que es absorbida por el compuesto presente en una solución. La región del espectro de luz clasificada como ultravioleta (UV), va de los 190 nm a los 380 nm, la luz visible (Vis), va de los 380 nm a los 750 nm y la luz infrarroja cercana (*NIR* por sus siglas en inglés), va de los 800 nm a los 2500 nm [22].

La espectrofotometría UV-Vis se basa en la Ley de Lambert-Beer, que expresa la relación entre absorbancia de luz y concentración de un colorante en solución. La absorbancia de una solución es directamente proporcional a su concentración a mayor número de moléculas mayor interacción de la luz. Por lo tanto, la señal que se obtiene es proporcional a la concentración del elemento que se mide, la cual se describe en la ecuación 1.1 [23], [24].

$$A = \varepsilon * b * c \quad 1.1$$

Donde A es la absorbancia de la dilución a una longitud dada (adimensional), ε es el coeficiente de extinción molar ($M^{-1} cm^{-1}$), b longitud de paso de la celda (cm) y c es la concentración de la disolución (M).

1.2.8 Coeficiente de difusividad

La difusión es el proceso mediante el cual la materia se transporta en un sistema, de una región de alta concentración a una región de baja concentración, propiciado por movimientos moleculares aleatorios, teniendo como resultado una mezcla gradual de los materiales en cuestión hasta que las concentraciones llegan a ser las mismas o unificarse en un solo material; es decir la difusión se refiere al transporte neto de elementos de una sola fase (sólido, líquido o gas) en ausencia de mezcla [25].

Existen diferentes métodos para calcular el coeficiente de difusión, sin embargo, en líquidos no son tan exactos como para gases. En un líquido la difusividad, aumenta cuando aumenta la temperatura, disminuye cuando aumenta el peso molecular, y casi no es afectada por la presión, por tal motivo se han propuesto varias teóricas con el fin de obtener valores cercanos del coeficiente de difusividad en líquidos entre ellas la correlación de Wilke-Chang, que es una modificación del modelo de Stokes-Einstein y se muestra en la ecuación 1.2 [26].

$$D_{AB} = 1.173 \times 10^{-16} (\phi M_B) \frac{T}{\mu_B V_A^{0.6}} \quad 1.2$$

Donde D_{AB} es el coeficiente de difusión del soluto A en muy bajas concentraciones en el disolvente B (cm^2/s), M_B es el peso molecular del disolvente (g/mol), T es la temperatura ($^{\circ}\text{K}$), μ_B es la viscosidad del solvente B (centipoise), V_A es el volumen molar del soluto en el punto de ebullición, ϕ es el parámetro de asociación del disolvente (2.6 para el agua).

1.3 Método de remoción de colorantes

Los métodos para eliminar colorantes en los efluentes se dividen en tres tipos de tratamientos: físicos, biológicos y químicos [27]. La adsorción es el tratamiento con más auge debido a su simplicidad en la operación, uno de los adsorbentes con mayor capacidad de remoción es el carbón activado el principal problema de este adsorbente es que tienen un alto costo, porque son fabricados a partir de recursos naturales y son activados químicamente, con base a esto se ha comenzado la búsqueda de un adsorbente alternativo que puedan sustituir al carbón con la misma capacidad de adsorción. En la Tabla 1.1 se muestran algunos trabajos de investigación de remoción de colorantes azul No.1, rojo No.2 y amarillo No.5 utilizando diferentes tipos de adsorbentes alternativos.

Tabla 1.1 Comparación de adsorción de colorantes con diferentes adsorbentes.

Azul No. 1						
Adsorbente	q_e (meq/g)	C_o (mg/L)	$pH_{eq.}$	Masa (mg)	Tiempo al eq (min)	Referencia
HDL Zn-Al	0.62	50	7	500	60	Gidado y Akanyeti, 2020 [28]
Nano partículas ZnO	0.11	50	7	500	30	Nuyen et al., 2021 [29]
Compuesto de arcilla de quitosano-glioxal/caolín	0.21	100	4	60	30	Jawad et al., 2022 [30]
Carbón activado de granada	0.30	25	6	200	240	Ahmad et al., 2020 [31]

Rojo No.2						
Adsorbente	q_e (meq/g)	C_o (mg/L)	$pH_{eq.}$	Masa (mg)	Tiempo al eq (min)	Referencia
HDL Mg-Al-NO ₃	2.03	50	6.4	150	1440	Abdellaoui et al., 2017 [32]
HDL MgAl-CO ₃	0.55	50	6.4	150	1440	Abdellaoui et al., 2017 [32]
Cascara de cacahuete modificada con surfactante	0.35	50	4	100	60	Ghosh et al., 2021 [33]
Polímero de proteína de clara de huevo	0.36	20	2	20	50	Dincer, 2021 [34]
Amarillo No. 5						
Adsorbente	q_e (meq/g)	C_o (mg/L)	$pH_{eq.}$	Masa (mg)	Tiempo al eq (min)	Referencia
HDL Zn-Al	1.58	40	5.8	20	60	Ouassif et al., 2020 [35]
HDL Ni-Al	18.70	130	7	70	51	Iranshahi Kouchakzadeh, 2023 [36]
HDL Mg-Al	0.39	40	7	6	120	Grover et al., 2022 [37]
HDL Co-Al-Zn	23.97	25	6	30	60	Memon et al., 2021 [38]

1.4 Adsorción

La adsorción es la acumulación preferencial de una sustancia en una fase líquida o gaseosa sobre la superficie de un sólido, es decir las moléculas de un soluto que puede ser un contaminante (adsorbato) se pegan en la superficie de un sólido (adsorbente). Existen dos tipos de adsorción, física (fisisorción) y química (quimisorción) [39]. La adsorción se destaca por su versatilidad logrando reducir la concentración de contaminantes o removerlos, ofreciendo una amplia gama de aplicaciones en el tratamiento de aguas residuales, por ejemplo, la remoción de colorantes, otras ventajas de la adsorción es su bajo costo de operación, fácil regeneración del adsorbente y minimización del uso de químicos o lodos biológicos [40].

Sin embargo, la eficiencia de la adsorción puede verse influenciada por variables fisicoquímicas como por ejemplo: naturaleza del adsorbato y del adsorbente, cantidad de adsorbente, área específica del adsorbente, concentración del adsorbato, temperatura y competencia con otros adsorbatos [27], [39]. Para evaluar la eficiencia de un proceso de adsorción se debe determinar la capacidad de adsorción la cual se define como la cantidad de material adsorbido en el tiempo por el adsorbente se determina a partir del balance de masa expresado en la ecuación 1.3. Así mismo, la cantidad de material adsorbido puede expresarse en porcentaje de remoción la cual se expresa en la ecuación 1.4 [18].

$$q = \frac{(c_i - c_f)V}{m} \quad 1.3$$

$$\%R = \frac{c_i - c_f}{c_i} * 100 \quad 1.4$$

Donde q es la capacidad de adsorción (mg/g), R es la cantidad de material adsorbido (%), c_i c_f son la concentración inicial y final del adsorbato respectivamente (mg/L), V es el volumen del adsorbato (L) y m es la masa del adsorbente (g).

1.5 Cinéticas de adsorción

La cinética de adsorción es el tiempo necesario para que el sistema adsorbato-adsorbente alcance el equilibrio de adsorción, la velocidad de adsorción y el mecanismo, este último se describe como una serie de etapas consecutivas para el transporte del adsorbato desde la solución hasta su posición final en el sitio activo en la superficie del adsorbente [41]. Existen expresiones matemáticas que describen el tipo de cinética de un sistema, las más destacados son: Lagergren, Ho-McKay y Elovich [42].

Lagergren (pseudo primer orden): Describe la velocidad de adsorción y depende de los sitios disponibles en el adsorbente para un proceso de fisisorción, la ecuación 1.5 representa este modelo matemático.

$$q_t = q_e (1 - e^{-(k_1 t)}) \quad 1.5$$

Donde k_1 es la constante cinética de adsorción de pseudo primer orden (min^{-1}), q_e es la capacidad de adsorción en el equilibrio (mg/g) y q_t es la capacidad de adsorción en un tiempo dado t (mg/g).

Ho-McKay (pseudo segundo orden): Describe una quimisorción donde la velocidad de adsorción depende de los sitios energéticamente heterogéneos del adsorbente, el modelo matemático se representa con la ecuación 1.6.

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad 1.6$$

Donde q_t es la capacidad de adsorción en un tiempo dado t (mg/g), k_2 es la constante cinética de adsorción de pseudo segundo orden (g/mg min) y q_e es la capacidad de adsorción en el equilibrio (mg/g).

Elovich: Describe una quimisorción y asume que las superficies sólidas son energéticamente heterogéneas, que ni la desorción ni las interacciones entre las especies adsorbidas podrán afectar la cinética, la ecuación 1.7 representa este modelo matemático.

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha\beta t) \quad 1.7$$

Donde q_t es la capacidad de adsorción en un tiempo dado t (mg/g), β es la constante de desorción (mg/g) y α es la velocidad inicial de adsorción (mg/g min).

1.6 Isotermas de adsorción

Una isoterma de adsorción se define como la relación entre la cantidad de sustancia adsorbida por un adsorbente y la presión o concentración de equilibrio a una temperatura constante [43]. En la Figura 1.4 se muestra la clasificación de isotermas de acuerdo con su forma y su parte inicial de la curva, que a su vez se subdividen en otros cuatro subgrupos para equilibrios en solución [39]. Los subgrupos de estas clases están organizados según la forma de las partes de las curvas alejadas del origen, describiendo la importancia de las mesetas y los cambios de la pendiente [44].

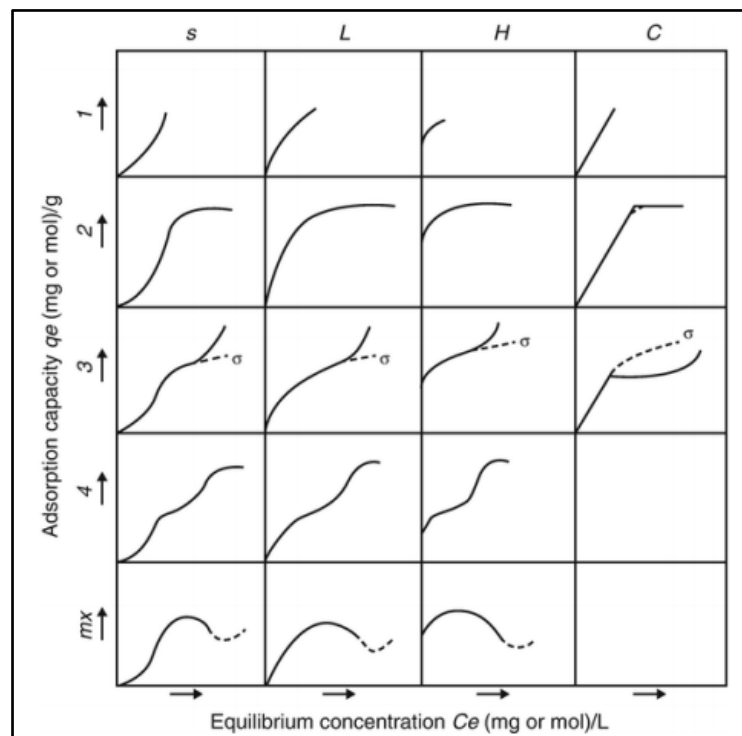


Figura 1.4 Clasificación de isothermas de Giles [44] .

1.6.1 Modelos de isothermas de adsorción individual

La interpretación de las isothermas de adsorción se realiza mediante el ajuste con modelos de adsorción individuales. Los modelos más utilizados son: Langmuir, Freundlich y Sips [41].

Langmuir: Establece que el adsorbente posee una superficie homogénea, donde todos los sitios poseen la misma afinidad por el adsorbato, la ecuación 1.8 representa este modelo matemático.

$$q_e = \frac{q_m k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad 1.8$$

Donde q_e es la capacidad de adsorción en el equilibrio (mg/g), q_m es la capacidad máxima de adsorción en la monocapa (mg/g), k_L es la constante del isoterma de Langmuir (dm³/mg) y C_e es la concentración en el equilibrio (mg/L).

Freundlich: El acomodo de las moléculas sobre la superficie del adsorbente puede ocurrir no solo en monocapa sino también en multicapa (ecuación 1.9)

$$q_e = k_f C_e^{\frac{1}{n_f}} \quad 1.9$$

Donde q_e es la capacidad de adsorción en el equilibrio (mg/g), C_e es la concentración de la solución en el equilibrio (mg/L), k_f es la constante del isoterma de Freundlich (L/mg) y $1/n_f$ es la intensidad de adsorción y la distribución de los sitios heterogéneos.

Sips: Este modelo a bajas concentraciones de adsorbato, se reduce a una isoterma de Freundlich; mientras que, a altas concentraciones predice una capacidad de adsorción en la monocapa que es típica del modelo de Langmuir, la ecuación 1.10 representa este modelo matemático.

$$q_e = \frac{Q_m (k_s C_e)^{m_s}}{1 + (k_s C_e)^{m_s}} \quad 1.10$$

Donde Q_m es la capacidad máxima de adsorción de Sips (mg/g), k_s es la constante de equilibrio de Sips (L/mg), m_s es el exponente de Sips, C_e es la concentración en equilibrio (mg/L) y q_e es la capacidad de adsorción en el equilibrio (mg/g).

1.6.2 Modelos de isothermas de adsorción multicomponente

Las aguas residuales tienen una alta concentración de diversos contaminantes que provocan interacciones entre ellos, la adsorción de un contaminante en un adsorbente puede verse afectada por otro contaminante debido a sus propiedades como: la carga superficial, la estructura, el tamaño, los grupos funcionales, porosidad y sitios activos. Es importante analizar las relaciones entre la capacidad de adsorción de un componente y la concentración de otros contaminantes presentes en las aguas residuales con la ayuda de modelos de isothermas para sistemas multicomponente, algunos de los modelos que se emplean para la adsorción de contaminantes en competencia son: Langmuir multicomponente extendido, modelo de Freundlich multicomponente extendido y modelo de Freundlich multicomponente modificado [45][46].

Langmuir multicomponente extendido (LME). En este modelo (ecuación 1.11), no se considera la interacción entre los adsorbatos después de la adsorción: además, se supone una superficie homogénea y una distribución igual de los sitios adsorbidos entre los adsorbentes.

$$q_i = \frac{q_{max} k_{e,i} C_i}{1 + \sum_{j=1}^N k_{e,j} C_j} \quad 1.11$$

Donde q_i es la capacidad de adsorción del componente i (mg/g), q_{max} es la capacidad máxima de adsorción de los N componentes (mg/g), $k_{e,i}, k_{e,j}$ son las constantes de la isoterma de Langmuir multicomponente referidos a la afinidad del adsorbente por el componente i o j (dm³/mg) y C_i, C_j es la concentración en el equilibrio del componente i o j (mg/L).

Modelo de Freundlich multicomponente extendido (FME). Este modelo (ecuación 1.11) se utiliza para sistemas heterogéneos cuando se produce interacción entre las moléculas adsorbidas.

$$q_1 = \frac{k_1 C_1^{\left(\frac{1}{n_1}\right)^{x_1}}}{C_1^{x_1} + y_2 C_2^{z_1}} \quad q_2 = \frac{k_2 C_2^{\left(\frac{1}{n_2}\right)^{x_2}}}{C_2^{x_2} + y_1 C_1^{z_2}} \quad 1.12$$

Donde K_1, K_2, n_1, n_2 Constantes y parámetros de los componentes 1 y 2, $x_1, x_2, y_1, y_2, z_1, z_2$ Constantes de adsorción de Freundlich de los componentes 1 y 2.

Modelo de Freundlich multicomponente modificado (FMM). La ecuación 1.13 se deriva para sistemas multicomponente basándose en el concepto de isoterma de Freundlich. Los supuestos que se siguen en esta isoterma son que cada componente en una solución sigue la isoterma de Freundlich y la distribución de la energía de adsorción tiene lugar para cada soluto de manera exponencial.

$$q_i = k_i C_i \left(\sum_{j=1}^N a_{ij} C_j \right)^{\left(\frac{1}{n_i}\right)-1} \quad 1.13$$

Donde q_i es la capacidad de adsorción para el componente i (mg/g), C_i, C_j son las concentraciones en el equilibrio de los componentes i y j (mg/L), K_i, n_i son los parámetros de la isoterma individual de Freundlich para cada componente y a_{ii}, a_{jj} es el coeficiente de competitividad que representa la inhibición del compuesto i en presencia del compuesto j ; donde a_{ii}, a_{jj} son igual a 1.

1.3.4 Desorción

La desorción es un fenómeno por el cual una sustancia se libera desde o a través de una superficie, este proceso es el opuesto a la adsorción. Ocurre en un sistema que se encuentra en el estado de equilibrio de adsorción. La masa de adsorbato que permanece adsorbida se calcula a partir de un balance de masa del adsorbato, que se muestra en la ecuación 1.14.

$$q_d = \frac{mq_0 - Vc_e}{m} \quad 1.14$$

Donde q_d es la masa de adsorbato que permanece en el adsorbente después de la desorción, mq_0 es la masa de adsorbato en el adsorbente al comienzo de la desorción (mg/g), c_e es la concentración en el equilibrio (mg/L), V es el volumen del adsorbato (L) y m es la masa del adsorbente (g).

1.4 Capacidad de intercambio aniónico

Se refiere al intercambio de aniones que están formados por especies moleculares o atómicas, ya sea perdiendo o ganando electrones [47]. Se le denomina como un proceso de separación basado en la transferencia de materia fluido-sólido, la eficacia del proceso depende del equilibrio sólido-fluido y de la velocidad de transferencia de materia [48]. Este proceso es reversible ya que no se producen transformaciones químicas en las especies que intervienen ni en el material intercambiador, circunstancia que permite su recuperación tras el intercambio, permitiendo reutilizar el intercambiador previamente sometido a un proceso de regeneración antes de recuperar las condiciones de inicio; la capacidad de intercambio aniónico se puede calcular por medio de la siguiente ecuación 1.15 [49], [50].

$$CIA = \frac{100V_{EX}[Cl]}{m} \quad 1.15$$

Donde CIA es la capacidad de intercambio aniónico (meq/100 g); Cl es la concentración de iones de Cl^- en solución de intercambio (meq/L); m es la masa de las hidrotalcitas (g) y V_{EX} es el volumen de la solución de intercambio (0.075 L).

1.5 Parámetros termodinámicos

Los parámetros termodinámicos permiten estimar la factibilidad y la naturaleza del proceso de adsorción, así como el efecto de la temperatura. Un sistema aislado no puede ganar o perder energía, y el cambio de la entropía es la única fuerza motriz, la naturaleza de un proceso depende del cambio en la energía libre estándar de Gibbs (ΔG°), la entalpía estándar (ΔH°) y entropía estándar (ΔS°) [51].

Energía libre de Gibbs: Permite discernir si un proceso es espontáneo o no. Valores negativos de ΔG° implican un proceso espontáneo, mientras que valores positivos significan que es necesario aportar energía al sistema ya que el sistema no es capaz de evolucionar por sí solo. La energía libre de Gibbs se calcula a partir de la ecuación 1.16 o bien con la ecuación 1.17 [52][53].

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad 1.16$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln(K_L) \quad 1.17$$

Donde T es la temperatura en K, R es la constante universal de los gases ideales (8.31434 J/mol K), K_L es la constante del isoterma de Langmuir (L/mol).

Entalpía de adsorción: Aporta información acerca del carácter exotérmico o endotérmico del proceso, se puede también estimar la energía de activación y además permite diferenciar si se trata de un proceso que ocurre vía adsorción física (valores bajos) o química (valores altos).

Entropía de adsorción: Predice la magnitud de los cambios sobre la superficie del adsorbente, ya que si los cambios son muy profundos en la misma se afecta la reversibilidad con lo que se obtendría un valor negativo de la entropía de adsorción, en caso contrario es indicativo de alta posibilidad de reversibilidad. La ecuación 1.18 de Van't Hoff permite obtener los valores ΔH° y ΔS° . Los valores de ΔH° y ΔS° son calculados al graficar $\ln(K_L)$ contra a $\frac{1}{T}$.

$$\ln(K_L) = \frac{-\Delta H^\circ}{RT} + \frac{T\Delta S^\circ}{R} \quad 1.18$$

1.6 Hidrotalcita

Las hidrotalcitas son arcillas aniónicas, que se encuentran en la naturaleza, pero también es posible sintetizar de una manera económica y sencilla. En la Figura 1.5 se representan los dos tipos de arcillas que existen, las catiónicas y las aniónicas. Las arcillas catiónicas son muy comunes en la naturaleza y están formadas por láminas de aluminio y silicatos con carga negativa, de manera que entre ellas se sitúan cationes para compensar la carga, mientras que las arcillas aniónicas están constituidas por láminas de hidróxidos, situándose los aniones y el agua en el espacio interlamina [54]. Las láminas están formadas por cationes di y trivalentes que originan un exceso de carga positiva y se equilibra al añadir aniones en las láminas intermedias, obteniendo una carga neutra del material.

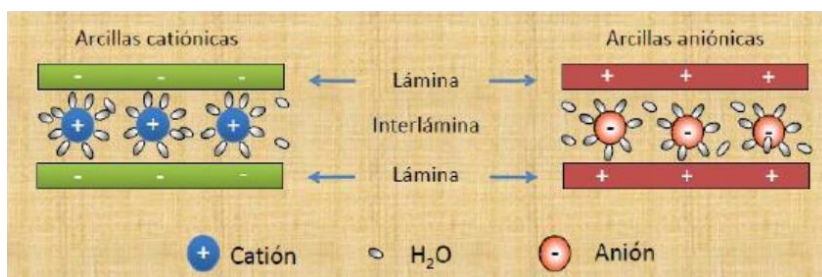


Figura 1.5 Representación de las arcillas catiónicas y arcillas aniónicas [55].

Las hidrotalcitas al someterlas a un tratamiento de calcinación forman óxidos mixtos adquiriendo algunas propiedades como: área superficial elevada, estabilidad térmica a altas temperaturas, capacidad de intercambio iónico, efecto memoria y alta capacidad de adsorción [56]. Los compuestos tipo hidrotalcita o arcillas, son en la actualidad materiales de gran importancia, debido a que tienen grandes aplicaciones como: para el intercambio de iones, como absorbentes, soportes catalíticos y catalizadores [57].

1.6.1 Estructura

Las hidrotalcitas se caracterizan por su estructura laminar similar a la de la brucita $Mg(OH)_2$ en la que los iones Mg^{2+} son reemplazados por iones trivalentes M^{3+}_x . Se puede sintetizar una gran variedad de materiales con estructura tipo hidrotalcita, la fórmula general que describe su composición química de estos materiales es: $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(H_2O)]^{x+}(A^{n-})_{x/n} \cdot mH_2O$. En la Figura 1.6 se representa la estructura de las hidrotalcitas donde M^{2+} y M^{3+} son cationes divalentes y trivalentes respectivamente, A^{n-} es el anión de compensación y x es la razón molar ($M^{3+}/M^{2+} + M^{3+}$), x puede tomar valores en un intervalo $0.22 \leq x \leq 0.33$ [55], [58]. Los poros que se generan en el espacio interlamilar por la presencia de los aniones son ocupados por moléculas de agua [59].

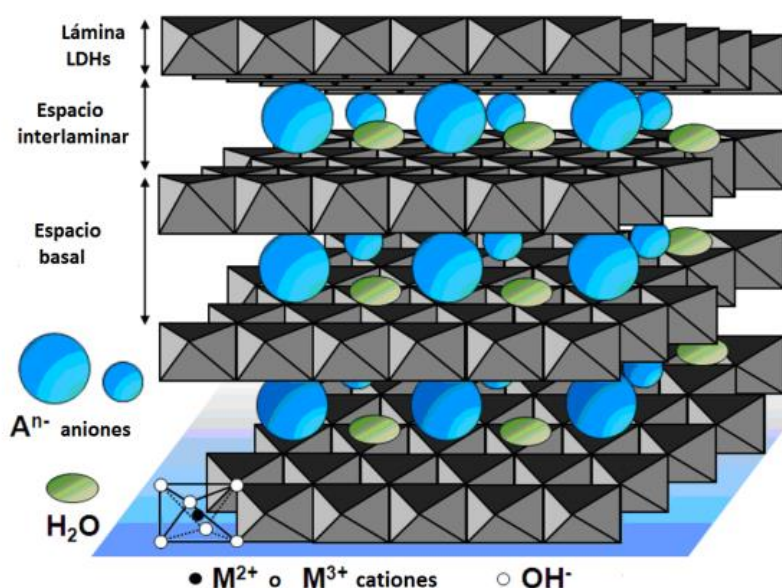


Figura 1.6 Estructura de las hidrotalcitas [60].

El anión interlaminar puede ser intercambiado por muchos otros en medio acuoso u orgánico, al cambiar la naturaleza del catión y del anión puede modificarse la distancia entre cationes dentro de las láminas y el espaciado basal lo que permite en cierto modo diseñar la hidrotalcita con características específicas según su aplicación. En la Tabla 1.2 muestra el radio iónico de cationes trivalentes, divalentes o monovalentes con radios iónicos en un rango de 0.53 -0.99 Å.

Tabla 1.2 Radio iónico de cationes divalentes y trivalentes [59].

Catión	Radio iónico								
M^{3+}	Al	Ga	Ni	Co	Fe	Mn	Cr	V	In
Trivalente	0.50	0.62	0.62	0.63	0.64	0.66	0.69	0.74	0.81
M^{2+}	Be	Mg	Cu	Ni	Co	Zn	Fe	Mn	Ca
Divalente	0.30	0.65	0.69	0.72	0.74	0.74	0.76	0.80	0.98

Los principales métodos de síntesis de las hidrotalcitas son: coprecipitación, reacción de hidrólisis, intercambio iónico, síntesis hidrotérmica, por irradiación de microondas, proceso sol-gel, métodos electroquímicos, reacciones de deposición precipitación [61]. El método de coprecipitación es el más utilizado en la síntesis de hidrotalcitas, se utilizan sales de nitrato o sales de cationes divalente y trivalente, usando un medio alcalino como solución precipitante. En este método de síntesis se controla la temperatura, así como el pH de precipitación; este es fundamental en la etapa de añejamiento para que ocurra una buena incorporación de iones OH^- en las láminas, es necesario que el anión a incorporar en el espacio interlaminar tenga afinidad por las láminas de hidróxidos[62].

1.6.2 Tratamiento térmico

Al realizar un tratamiento térmico o una calcinación a las hidrotalcitas se genera una descomposición térmica, este un proceso muy interesante, pues a partir de este se obtienen óxidos mixtos que han encontrado aplicaciones en el campo de los catalizadores o adsorbentes. Durante el tratamiento térmico, las hidrotalcitas pierden de forma gradual su agua interlaminar, para después deshidroxilarse y descarbonatarse dando lugar a los óxidos mixtos. En la Figura 1.7 se representa el cambio de las hidrotalcitas después de calcar donde se puede observar un colapso de la estructura laminar [60].



Figura 1.7 Hidrotalcitas después de la calcinación [60].

La descomposición térmica de estos materiales comienza alrededor de 350°C y a partir de 600°C se forma una fase tipo espinela. El efecto memoria es una de las características más importantes de las hidrotalcitas ya que su estructura se colapsa cuando es calcinada y se reconstruye al rehidratar con una solución que contenga aniones, estos pueden ser los aniones originales o bien sustancias con contaminantes que quieran eliminarse de medios acuosos. Las hidrotalcitas al calcinarlas se colapsan, siempre y cuando no excedan los 600°C [61].

1.7 Técnicas de caracterización

La caracterización de un material mediante distintas técnicas tiene como finalidad conocer cualitativa y cuantitativamente cómo está constituido dicho material tanto en la superficie como en su estructura interna. Se clasifican de acuerdo con el tipo de análisis del material por ejemplo fisicoquímica, morfológica y térmica.

1.7.1 Caracterización fisicoquímica

Punto de carga cero PCC: Esta caracterización se consigue a través de la medición de la carga superficial del material y está definido como el valor del pH de la solución, en el cual, la carga neta de la superficie de un adsorbente es neutra [46].

Espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDS): Esta técnica de caracterización es muy útil para la identificación y semicuantificación de las composiciones elementales de un material [62].

Análisis por espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR): La espectroscopia infrarroja es una técnica en la que se mide la longitud de onda e intensidad de la absorción de luz infrarroja de una muestra. La longitud de onda de las bandas de absorción infrarroja es característica de determinados enlaces químicos, este método implica el análisis de los movimientos de torsión, rotatorios y de vibración de los átomos en una molécula. Permite determinar cualitativamente los grupos funcionales presentes en la superficie de los materiales adsorbentes utilizados [39].

1.7.2 Caracterización morfológica

Microscopía electrónica de barrido (MEB): Es una técnica útil para cualquier superficie en alto y bajo vacío, realizando un recubrimiento de oro a las muestras no conductoras y un barrido de electrones sobre la superficie de la muestra. Las interacciones de los electrones con la muestra generan la emisión de electrones y fotones que proporcionan una imagen que se construye a partir de los electrones emitidos por la muestra, y se va formando a medida que el haz de electrones incidente se desplaza por una zona de la superficie del material [55].

Microscopía electrónica de transmisión (MET): Esta técnica utiliza un microscopio de alta resolución que utiliza un haz de electrones para observar la estructura interna y la morfología de una muestra. Consiste en irradiar una muestra fina con un haz de electrones con una densidad de corriente uniforme generalmente en el rango de 100 a 300 keV. Parte de esos electrones son transmitidos, otros difractados y otros producen interacciones que dan lugar a diferentes fenómenos como emisión de luz, Auger y electrones secundarios, rayos X, etc.[63].

Difracción de rayos X (DRX): La difracción de rayos X es una técnica analítica versátil que sirve para examinar sólidos cristalinos, tales como materiales cerámicos, metales, materiales electrónicos, compuestos orgánicos y polímeros. Esta técnica se utiliza cotidianamente para identificación de fases cristalinas, cada fase posee su propio conjunto de planos con diferentes valores de distancia interplanar ángulo 2θ , lo que permite determinar qué fases están presentes en las muestras [41].

Análisis BET: Para conocer las propiedades texturales de compuestos como el área superficial o específica, el volumen de poro y diámetro promedio de poro se determinan por medio de isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno, a partir del modelo desarrollado por Brunauer, Emmett y Teller, conocido como el modelo BET. La cantidad de gas adsorbido se debe a la afinidad del sólido por retener moléculas de gas bajo ciertas condiciones de presión y temperatura. El volumen del gas adsorbido está en función de la presión, temperatura y propiedades del sólido [7][54].

Picnometría: Es una caracterización que se utiliza para conocer la densidad real de una muestra. Los sólidos porosos presentan dos densidades diferentes: la densidad real, que corresponde a la densidad de la estructura del material, y la densidad aparente, la cual tiene en cuenta también el volumen de los poros [63].

1.7.3 Caracterización térmica

Análisis termogravimétrico (TGA por sus siglas en inglés): La termogravimetría hace uso de la temperatura como variable a modificar, basándose en la medida de la variación de masa de una muestra cuando se somete a un tratamiento de temperatura en una atmósfera controlada. Estas caracterizaciones utilizan un gas inerte, lo que permite que durante la descomposición la misma sólo reaccione a los cambios de temperatura.

Cuando un material es calentado o enfriado, su estructura y su composición química pueden sufrir cambios como por ejemplo fusión, solidificación, cristalización, oxidación, descomposición, transición, expansión, sintonización, etc. Estas transformaciones se pueden medir, estudiar y analizar midiendo la variación de distintas propiedades de la materia en función de la temperatura [61].

1.9 Red neuronal artificial (RNA)

Las técnicas computacionales modernas proporcionan un método alternativo para investigar comportamientos de adsorción, que es más eficiente que los experimentos convencionales y puede proporcionar una predicción para la adsorción de contaminantes en el agua, entre ellas están las redes neuronales artificiales (RNA) es un modelo computacional que puede introducir funciones matemáticas, se basan en el funcionamiento de las redes neuronales biológicas del cerebro humano que tiene la capacidad de organizarse para realizar determinadas tareas, garantizando la capacidad de aprender, almacenar y representar el conocimiento adquirido. Las RNA son capaces de descubrir comportamientos y patrones de un conjunto finito de información (datos experimentales), llamado conjunto de entrenamiento [65].

La estructura de una RNA tiene tres capas que incluyen capa de entrada, capas ocultas y capa de salida; cada capa consta de una serie de unidades de procesamiento interconectadas llamadas neuronas que están vinculadas sistemáticamente entre sí. La capa de entrada obtiene señales de fuentes externas y el peso de cada variable es individualmente determinado en esta capa; este aumentará o disminuirá en el proceso de aprendizaje. Posteriormente, los datos son transmitido a las capas ocultas para su procesamiento y los resultados se envían a las capas de salida mediante funciones de transferencia [66].

Las RNA son empleadas para resolver y modelar el pronóstico de series de tiempo, el reconocimiento de patrones, control de procesos, tratamiento de agua y para predecir la capacidad de remoción de contaminantes de un proceso de adsorción. [57] [58].

1.8.1 Clasificación de las redes neuronales

Las RNA se pueden clasificar de acuerdo con su arquitectura, consiste en la organización y disposición de las neuronas formando capas. Entre ellas están las redes monocapa y multicapa. La red monocapa es una red simple formada por un grupo de neuronas ordenadas en una capa y cada una de las entradas está conectada a través de su peso correspondiente a la neurona artificial. Las redes multicapa son conjuntos de neuronas agrupadas en varios niveles o capas en cascada donde la salida de una capa es la entrada de la siguiente capa. En la Figura 1.8 se muestra la arquitectura de una RNA multicapa, que es una estructura interconectada en paralelo que consta de una capa de entrada de neuronas, una serie de capas ocultas y capa de salida. Las neuronas son elementos de procesamiento únicos, que están vinculados a otras neuronas de la siguiente capa, formando diferentes tipos de RNA. [65] [67], [69].

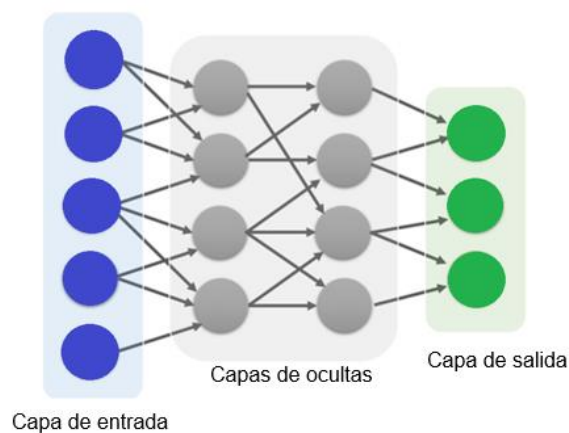


Figura 1.8 Arquitectura de una Red neuronal artificial multicapa.

El entrenamiento de las redes es el proceso de ajustar los pesos entre las neuronas de procesamiento utilizando un conjunto de datos de entrada y salida. El rendimiento de la red se evalúa mediante fórmulas estadísticas bien establecidas como: el coeficiente de determinación (R^2), error cuadrático medio (MSE), la raíz cuadrada de los valores medios (RMSE), la suma de los valores absolutos (SEA), ecuaciones 1.10 a 1.13 respectivamente [70].

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^N (y_{\text{cal}} - y_{\text{exp}})^2}{\sum_{i=1}^N (y_{\text{cal}} - \bar{y}_{\text{exp}})^2} \quad 1.10$$

$$MSE = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (y_{\text{cal}} - y_{\text{exp}})^2 \quad 1.11$$

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (y_{\text{cal}} - y_{\text{exp}})^2}{N}} \quad 1.12$$

$$SEA = \sum_{i=1}^N |y_{\text{cal}} - y_{\text{exp}}| \quad 1.13$$

Donde N es el número de puntos experimentales, y_{cal} es el valor de predicción de la RNA, y_{exp} es el valor experimental de las variables de salida, $\bar{y}_{\text{exp}}$ es el valor medio de y_{exp} , i es un índice de datos.

1.9 Criterios estadísticos de bondad de ajuste

La bondad de ajuste de un modelo estadístico describe lo bien que se ajusta un conjunto de observaciones. Las medidas de bondad en general resumen la discrepancia entre los valores observados y los valores esperados en el modelo de estudio. En esta investigación se tomaron como criterios de bondad el coeficiente de determinación R^2 y el porcentaje de desviación %D.

El coeficiente de determinación R^2 se puede calcular con la ecuación 1.10 y el porcentaje de desviación %D se calcula con la ecuación 1.14.

$$\%D = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{y_{\text{cal}} - y_{\text{exp}}}{y_{\text{exp}}} \times 100 \quad 1.14$$

Donde N es el número de puntos experimentales, y_{cal} es el valor de predicción, y_{exp} es el valor experimental e i es un índice de datos.

2. METODOLOGÍA

En la Figura 2.1 se describe la metodología de este trabajo de investigación para la adsorción de colorantes azoicos en solución acuosa mediante las hidrotalcitas de magnesio y níquel con ion interlamilar nitrato.

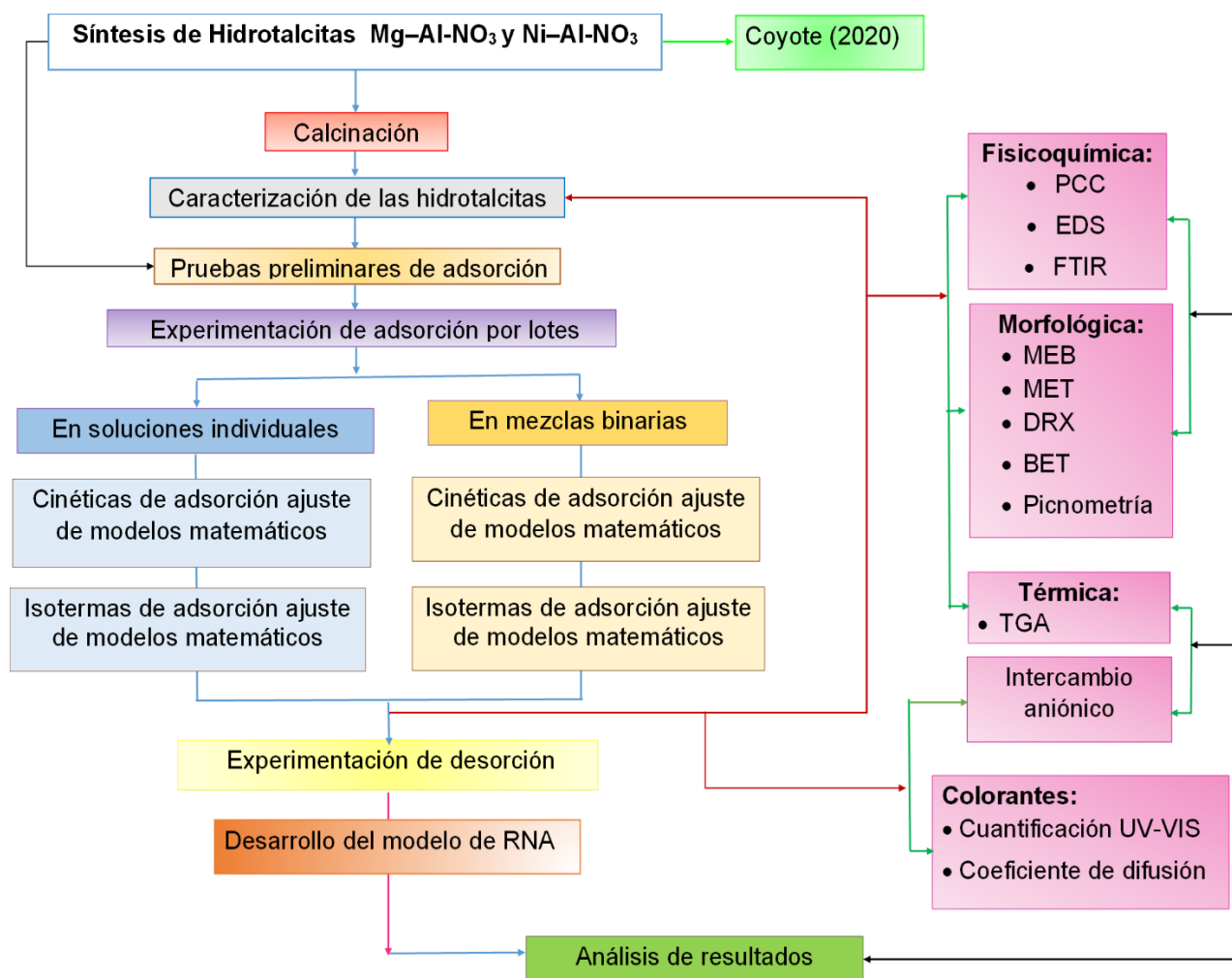


Figura 2.1 Metodología para la adsorción de colorantes sintéticos con hidrotalcitas de Mg-Al-NO₃ y Ni-Al-NO₃.

2.1 Síntesis de las hidrotalcita

La síntesis de las hidrotalcitas de Mg-Al-NO₃ y Ni-Al-NO₃ se realizó por el método de coprecipitación con cristalización hidrotermal y adición de aminas, siguiendo el procedimiento de Coyote (2020). En la Tabla 2.1. se enlistan los reactivos que se utilizaron para la síntesis y en la Figura 2.2 se describe brevemente el proceso de síntesis.

Tabla 2.1 Reactivos para la síntesis de hidrotalcitas.

Reactivos	Especificaciones
Nitrato de magnesio hexahidratado [Mg (NO ₃) ₂ ·6H ₂ O]	Marca: Jalmek Lote:17140813M14 Peso molecular:256.41 g/mol
Nitrato de aluminio nonahidratado [Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O]	Marca: Sigma Aldrich Lote: MKGG0464 Peso molecular: 375.13 g/mol
Hidróxido de sodio [NaOH]	Marca: Jalmek Lote:18230310S30 Peso molecular:40 g/mol
Etilendiamina [C ₂ H ₈ N ₂]	Marca: Sigma Aldrich Lote: SHBJ3789 Peso molecular: 60.1 g/mol
Nitrato de níquel hexahidratado [Ni (NO ₃) ₂ ·6H ₂ O]	Marca: Jalmek Lote:18-190920N21 Peso molecular 290.81 g/mol
Nitrato de sodio [NaNO ₃]	Marca: Jalmek Lote:18-0205-09S30 Peso molecular: 84.9947 g/mol
Agua desionizada	pH 5.5 Conductividad:2.0µS/cm

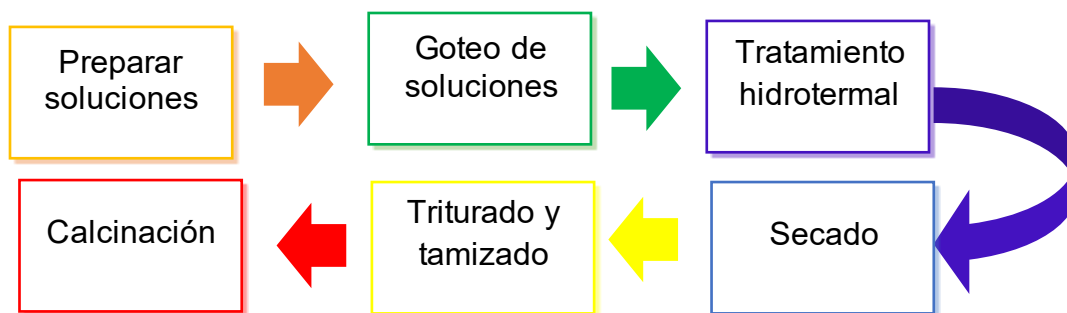


Figura 2.2 Metodología de síntesis de hidrotalcitas.

a) Síntesis de hidrotalcitas Mg-Al-NO₃

1. Se disolvieron 0.02 M de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y 0.01 M de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ en 200 mL de agua desionizada (solución A).
2. Se disolvieron 0.02 M de $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$ a 0.02M en 50 mL de agua desionizada (solución B).
3. Se disolvieron 0.5 M de NaOH en 250 mL de agua desionizada (solución C).
4. La solución B se agregó gota a gota a la solución A manteniendo una agitación constante de 240 rpm.
5. La solución AB se agregó gota a gota en 50 mL de agua desionizada ajustando el pH con la solución C en un rango de 10.3 ± 0.2 con agitación constante.
6. Después de gotear la solución AB, la suspensión se mantuvo en agitación hasta estabilizar el pH en un rango de 10.1 ± 0.2 .
7. A la suspensión acuosa se le realizó un tratamiento hidrotermal a una temperatura de 120°C por 24 horas.
8. Los sólidos obtenidos se lavaron hasta obtener un pH constante de 7.
9. La hidrotalcita obtenida se secó a 70°C por 24 horas, al finalizar el tiempo de secado se trituraron y se pasaron por tamices de un tamaño de partícula de 300 y 710 μm .

b) Síntesis de hidrotalcitas Ni-Al-NO₃

1. Se disolvieron 0.04 M de Ni (NO₃)₂·6H₂O y 0.01 M de Al (NO₃)₃·9H₂O en 200 mL de agua desionizada (solución A).
2. Se disolvieron 0.025 M de C₂H₈N₂ a 0.02 M en 100 mL de agua desionizada (solución B).
3. Se disolvieron 0.5 M de NaOH y 0.08 M de NaNO₃ en 250 mL de agua desionizada (solución C).
4. Se siguió el proceso de la síntesis de las hidrotalcitas Mg-Al-NO₃, manteniendo una agitación constante y ajustando el pH a 8.3 ±0.2.

Para conocer el rendimiento de la síntesis de las hidrotalcitas se calculó mediante la ecuación 2.1.

$$R = \frac{\text{masa obtenida de hidrotalcita}}{\text{masa teorica de hidrotalcita}} * 100 \quad 2.1$$

c) Calcinación

Una parte de las hidrotalcitas sintetizadas se calcinaron para evaluar si las hidrotalcitas presentan la característica del efecto memoria. El proceso de calcinación inició llevando a peso constante el crisol donde se calcinó, cuando ya no hubo variación de peso, se colocaron las hidrotalcitas previamente secas y pesadas en la mufla a 500 °C por 4 horas. Finalizando el tiempo de calcinación se dejó que la mufla disminuyera la temperatura ventilando poco a poco; se terminó el proceso de enfriamiento en un desecador y se calculó la pérdida de masas con la ecuación 2.2.

$$\%P_m = \frac{(m_i - m_f)}{m_i} \cdot 100 \quad 2.2$$

Donde $\%P_m$ es el porcentaje de pérdida de masa de las hidrotalcitas (%) y m_i m_f es la masa inicial y final las hidrotalcitas (g).

2.2 Caracterización de las hidrotalcitas

La caracterización fisicoquímica, morfológica, térmica, intercambio iónico y cuantificación de colorantes, se realizó a las hidrotalcitas calcinadas y sin calcinar, antes y después del contacto con la solución de cada colorante o mezcla binaria.

2.2.1 Punto de carga cero

Se calculó el punto de carga cero de las hidrotalcitas de Mg-Al-NO₃ y de Ni-Al-NO₃, se utilizó el método de adición de sólidos, se pusieron en contacto 50 mg de hidrotalcitas calcinadas y sin calcinar con 10 mL de una solución inicial de NaCl a 0.1 M, se ajustó con soluciones de NaOH y HCl a diferentes valores de pH (3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12 y 13), se agitaron a una velocidad constante de 200 rpm y a una temperatura de 30 °C por 48 horas, al terminar el tiempo de agitación se separó el adsorbente de la solución y se midió el pH final de cada solución. Se graficaron los valores de pH inicial contra los valores de la diferencia de pH (Δ pH).

2.2.2 Capacidad de intercambio aniónico (CIA)

Se determinó la capacidad de intercambio aniónico de las de hidrotalcitas de Mg-Al-NO₃ y de Ni-Al-NO₃ calcinadas y sin calcinar, mediante la metodología establecida por Ramírez (2015), la cual se divide en tres etapas y se describen a continuación:

Etapa 1 Saturación de la hidrotalcitas con iones Cl^- : En esta etapa las hidrotalcitas calcinadas y sin calcinar se saturaron con iones Cl^- , en la cual se puso en contacto 0.5 g con 25 mL de solución de NaCl a 0.1 N por 24 horas. Al finalizar el tiempo de contacto la solución se decantó; para que las hidrotalcitas tuvieran una mayor saturación de iones, se cambió la solución de NaCl dos veces cada 24 horas. Las hidrotalcitas saturadas se lavaron con agua desionizada hasta que se eliminó el exceso de por completo, este procedimiento se verificó con la tonalidad de agua del lavado, para esto se tomó una alícuota del agua del lavado y se le agregaron 3 gotas de solución de AgNO_3 a 0.1N, si la tonalidad del agua residual era blanca, se siguió lavando hasta que la tonalidad fuera transparente.

Etapa 2 Intercambio de los iones Cl^- por iones NO_3^- : En esta etapa los iones Cl^- se intercambiaron por iones NO_3^- , a las hidrotalcitas saturadas se les agregaron 25 mL de solución de NH_4NO_3 a 0.1 N, por 24 horas, se decantó la solución y se puso en contacto 2 veces más cada 24 horas, se recolectó la solución de cada cambio en un matraz de 125 mL y se aforó con agua desionizada.

Etapa 3 Cuantificación de iones intercambiados: La cuantificación de los iones intercambiados se realizó por el método estándar de titulación argentométrica; se tomaron alícuotas de 10mL de la solución aforada, se le agregó 1 mL de K_2CrO_4 como indicador y se tituló con la solución de AgNO_3 , hasta que la solución cambio una tonalidad de rojo claro, por último, se calculó la capacidad de intercambio aniónico con la ecuación 1.15.

2.2.3 Microscopía electrónica de barrido

Para conocer la morfología de las hidrotalcitas de Mg-Al-NO₃ y de Ni-Al-NO₃ calcinadas y sin calcinar se caracterizaron por microscopía electrónica de barrido (MEB), se utilizó un microscopio Scanning Electron Microscope JEOL JSM-6610LV con alto vacío, un voltaje del acelerador de 15 a 20 kV, acercamientos de 30 a 12000x.

2.2.4 Espectroscopia de energía dispersiva de rayos X

Esta caracterización se realizó a las hidrotalcitas de Mg-Al-NO₃ y de Ni-Al-NO₃ calcinadas y sin calcinar con la finalidad de tener una idea de su composición química y corroborar la existencia de los compuestos que forman el ion interlaminar NO₃.

2.2.5 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

Para identificar las bandas características de los grupos funcionales de las hidrotalcitas de Mg-Al-NO₃ y de Ni-Al-NO₃ calcinadas y sin calcinar, se utilizó un espectrofotómetro infrarrojo con transformada de Fourier marca AGILENT modelo Varian 640 en un rango de longitud de onda de 4000 a 500 cm⁻¹.

2.2.6 Análisis termogravimétrico

Para determinar el patrón de degradación térmica de las hidrotalcitas de Mg-Al-NO₃ y de Ni-Al-NO₃, se realizó por medio de un análisis termogravimétrico (TGA), utilizando el equipo LINSEIS STA TP1600, el calentamiento se realizó con una rampa de 5°C/min y un rango de 30°C a 800°C bajo una atmósfera de aire.

2.2.7 Difracción de rayos-X (XRD)

Los patrones de difracción de rayos X se realizaron a temperatura ambiente, en modo 2θ en un intervalo de 5 a 70° , usando una fuente de rayos X de cobre con una longitud de onda de $K\alpha=1.5406 \text{ \AA}$. Con esta técnica se identificaron los parámetros de red que producen difracción para las hidrotalcitas de Mg-Al-NO_3 y de Ni-Al-NO_3 calcinadas y sin calcinar, También se calcularon: la distancia interplanar utilizando la ley de Bragg ecuación 2.3, el parámetro de red a se calcula con la ecuación 2.4 y la distancia entre capas con la ecuación 2.5 [57][71].

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad 2.3$$

$$d_{(hkl)} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad 2.4$$

$$c = 3d_{int} \quad 2.5$$

Donde λ es la longitud de onda de radiación Cu ($\text{\AA}$), $d_{(hkl)}$ es la distancia interplanar ($\text{\AA}$), θ es el ángulo de difracción ($^\circ$), a es la distancia promedio entre los cationes en las capas de la hidrotalcita, $[h, k \text{ y } l]$ son los planos interplanares, c es la distancia entre las láminas y d_{int} es la distancia interplanar del pico con más intensidad

2.2.8 Microscopia electrónica de transmisión (TEM)

Para analizar la morfología de las hidrotalcitas de Mg-Al-NO_3 sin calcinar, fueron visualizadas en un microscopio electrónico de transmisión a 200 kV. Con esta técnica se puede obtener información acerca de la configuración y estructura de las hidrotalcitas.

2.2.9 Análisis BET

Se realizó el análisis de las hidrotalcitas MgAl-NO₃ sin calcinar y calcinadas, para determinar el área específica mediante el analizador de marca BELSORP-Max manipulado mediante el software BELMaster; usando un principio de medición mediante adsorción física N₂, a través de un método volumétrico del equipo AFSM. A las hidrotalcitas se les realizó un pretratamiento de desgasificación a condiciones de presión de 3×10^{-5} Pa a 150 °C durante 24 horas.

2.2.10 Picnometría

Para esta técnica se utilizó un picnómetro de gas (He) donde se realizó un desplazamiento de volúmenes. Se colocó una masa conocida de hidrotalcita de Mg-Al-NO₃ y se expandió helio para hacer una diferencia de volúmenes y determinar las densidades, también se determinó el volumen total de la hidrotalcita sumando el volumen de la estructura determinado por picnometría y el volumen total de poro obtenido del análisis BET.

2.3 Experimentos de adsorción con soluciones individuales

2.3.1 Pruebas preliminares

Se realizaron pruebas preliminares de adsorción con la finalidad de conocer la eficiencia de las hidrotalcitas Mg-Al-NO₃ y de Ni-Al-NO₃ calcinadas y sin calcinar en la adsorción de colorantes azul No. 1, rojo No. 2 y amarillo No. 5, por medio del análisis del efecto de la variación de pH y cantidad de adsorbente.

A. Efecto de cantidad de adsorbente

Para el efecto de la cantidad de adsorbente se pesaron en viales 3 diferentes cantidades de masa 10, 25 y 50 mg de hidrotalcitas de Mg-Al-NO_3 y de Ni-Al-NO_3 calcinadas y sin calcinar, a cada vial se les agrego 10 mL de solución de cada colorante a una concentración de 250 mg/L sin ajuste de pH; se puso en contacto 24 horas en un agitador orbital a 200 rpm y a una temperatura de 30°C; las pruebas se realizaron por triplicado, al terminar el tiempo de agitación se separaron las hidrotalcitas del sobrenadante y se midieron las concentraciones finales de las soluciones.

B. Efecto de pH de la solución de colorante

Para el análisis del efecto de pH se realizaron en dos condiciones sin control de pH y con control de pH. Los experimentos sin control de pH se refieren a que la solución de cada colorante se ajustó antes de ponerse en contacto con el adsorbente y por otro lado, los experimentos con control de pH de la solución se ajustó después de poner en contacto con el adsorbente. Para ambos casos se empleó un rango de pH de (3, 6, 9, 12) y una solución de cada colorante a una concentración de 250 mg/L, el pH se ajustó con soluciones de NaOH y HCl a 0.1 M. Se tomaron 10 mL de cada una de las soluciones en un vial con 25 mg de hidrotalcitas y se colocaron en agitación a 200 rpm a una temperatura de 30°C, por 24 horas, al concluir el tiempo se midieron las absorbancias con un espectrofotómetro UV-Vis, esta prueba de contacto se realizó por triplicado y se estableció el pH de trabajo.

2.3.2 Cinéticas de adsorción.

Con base en los resultados obtenidos en las pruebas preliminares se realizaron las cinéticas de adsorción específicamente con control de pH, se pesaron en viales 25 mg de hidrotalcitas de Mg-Al-NO₃ y de Ni-Al-NO₃ sin calcinar, se adiciono una alícuota de 10 mL de solución de cada colorante a una concentración de 250 mg/L y se ajustó al pH de trabajo. Las cinéticas se realizaron por triplicado en agitación constante a 200 rpm a una temperatura de 30 °C y en diferentes tiempos de contacto en un rango de 15 a 1440 min. Al finalizar el tiempo se midió la concentración del sobrenadante y se calculó la capacidad de adsorción, por último, los resultados obtenidos se ajustaron a los modelos matemáticos para las cinéticas de adsorción: Pseudo primer orden, Pseudo segundo orden y Elovich.

2.3.3 Isotermas de adsorción

Bajo las condiciones determinadas en las pruebas preliminares de adsorción, se realizaron las isotermas de adsorción con control de pH y con soluciones de cada colorante a diferentes concentraciones en rango de 50 a 3000 mg/L. Se pesaron en viales 25 mg de cada hidrotalcita de Mg-Al-NO₃ y de Ni-Al-NO₃ sin calcinar, se les agrego 10 mL de cada solución de colorante y se ajustó al pH de trabajo. Los experimentos de isotermas de adsorción se realizaron en un tiempo de contacto de 60 min con agitación constante a diferentes temperaturas 10, 30 y 50 °C, cada prueba se realizó por triplicado y al finalizar el tiempo de contacto se cuantificaron las absorbancias de los sobrenadantes y se calculó la capacidad de adsorción. Los resultados se graficaron y se ajustaron a los modelos matemáticos de isotermas de adsorción: Langmuir, Freundlich y Sips.

2.4 Experimentos de adsorción con soluciones binarias

Los experimentos de adsorción con soluciones binarias se realizaron con hidrotalcitas de Mg-Al-NO₃ y de Ni-Al-NO₃ sin calcinar y las soluciones binarias se prepararon en proporciones equivalentes al 50% de moléculas equivalentes (meq).

2.4.1 Cinéticas de adsorción con soluciones binarias

Las soluciones binarias de los colorantes se prepararon en proporciones equivalentes a 0.701 meq/L para cada colorante y se identificaron con la siguiente nomenclatura: azul No.1 (B), rojo No. 2 (R) y amarillo No.5 (Y), en la tabla 2.2 se muestran las proporciones equivalentes para cada solución binaria. Se tomaron alícuotas de 10 mL de cada solución en un vial y se les agregaron 25 mg de hidrotalcitas de Mg-Al-NO₃ y de Ni-Al-NO₃ sin calcinar, se ajustó al pH de trabajo. Las hidrotalcitas con las soluciones binarias se pusieron en contacto a diferentes intervalos de tiempo de 15 a 1440 min a una temperatura de 30 °C en agitación constante de 200rpm.

Los experimentos se realizaron por triplicado y al finalizar el tiempo de contacto se cuantificaron las concentraciones de los sobrenadantes utilizando la metodología descrita por García (2020), la cual se basa en la cuantificación de las soluciones binarias por medio de espectrofotometría UV-VIS y de un algoritmo CIE desarrollado en Visual Basic, el cual se basa en el diagrama de cromaticidad triestímulo [72]. Los resultados se graficaron y se ajustaron a los modelos matemáticos para las cinéticas de adsorción: pseudo primer orden, pseudo segundo orden y Elovich

Tabla 2.2 Concentraciones de cada colorante para las soluciones binarias.

Concentración	R (mg/L)	B (mg/L)	Y (mg/L)	Total (mg/L)	Total (meq/L)
RB	141.39	185.45	0	326.84	1.4
RY	141.39	0	125	266.39	1.4
YB	0	185.45	125	310.45	1.4

2.4.2 Isotermas de adsorción con soluciones binarias

Las soluciones binarias para las isotermas se prepararon en proporciones equivalentes al 50% meq de cada colorante. Se pesaron en viales 25 mg de hidrotalcita de Mg-Al-NO₃ y de Ni-Al-NO₃, se le agregó 10 mL de cada solución binaria y se ajustó al pH de trabajo. Los experimentos de isotermas de adsorción se pusieron en contacto tiempo de 60 min con agitación constante a diferentes temperaturas 10, 30 y 50 °C, cada prueba se realizó por triplicado. Al finalizar el tiempo se cuantificaron las concentraciones de los sobrenadantes utilizando la metodología descrita por García (2020), los resultados se graficaron y se ajustaron a los modelos matemáticos para soluciones multicomponentes.

2.5 Experimentación de desorción

En los experimentos de desorción se analizó el desempeño del material al retirar el colorante, para esto se realizaron por dos métodos; el primero la liberación de colorante adsorbido y el otro método consistió en la degradación del colorante por recalcinación.

A) Liberación del colorante adsorbido por las hidrotalcitas

Para calcular la capacidad de adsorción primero se realizaron pruebas preliminares donde se obtuvo el valor de pH óptimo para liberar la mayor cantidad de colorante de la hidrotalcita; se realizaron ciclos de contacto para evaluar el comportamiento de la capacidad de adsorción y desorción de la hidrotalcita al retirar el colorante de su superficie. En la liberación del colorante de la hidrotalcita se emplearon soluciones desorbentes sin colorante a un pH determinado. En primer lugar, la saturación hidrotalcitas de Mg-Al-NO₃ y de Ni-Al-NO₃, con colorantes, se pesó en un vial 25 mg de hidrotalcita de Mg-Al-NO₃ y de Ni-Al-NO₃, sin calcinar, a cada vial se le agregó 10 mL de solución acuosa de cada colorante con una concentración inicial de 250 mg/L, se puso en contacto por 24 horas con agitación constante a 200rpm y a una temperatura de 30°C, al finalizar el tiempo de contacto se separaron las hidrotalcitas del sobrenadante. Para establecer las condiciones de desorción, se utilizaron soluciones de NaOH, Na₂CO₃ y NaNO₃ a diferentes concentraciones en un rango de 0.05 a 1 M. Las hidrotalcitas saturadas con colorante se pusieron en contacto con 10 mL de cada solución por un tiempo de 36 horas en agitación constante a 200 rpm y a una temperatura de 30° C. Al finalizar el tiempo de contacto se separaron las hidrotalcitas de los sobrenadantes, se cuantificó la absorbancia por espectrofotometría UV-Vis del sobrenadante y se calculó la capacidad de desorción.

B) Degradación del colorante por recalcinación.

Este método consiste en degradar el colorante sometiendo a la hidrotalcita saturada con el colorante a una recalcinación a una temperatura de 450 ° C ± 50 .Este método solo se realizó con las hidrotalcitas de Mg-Al-NO₃ ya que estas se pueden calcinar a temperaturas superiores a 300° C sin que se formen espinelas.

2.6 Parámetros termodinámicos

Los parámetros termodinámicos (la energía libre de Gibbs, la entalpía y la entropía) se calcularon con las ecuaciones 1.16, 1.17 y 1.18.

2.6.1 Diseño del modelo de la red neuronal artificial (RNA)

Para el diseño de la red neuronal artificial (RNA) se tomaron los resultados experimentales de adsorción de las hidrotalcitas de Mg-Al-NO₃ y de Ni-Al-NO₃ para la remoción de los colorantes azul No.1, rojo No.2 y amarillo No.5 en soluciones acuosas. Se utilizó el software Matlab 2015 para el modelado y entrenamiento de la red neuronal; seleccionando del conjunto de datos experimentales, identificando las variables de entrada: tipo de hidrotalcita, concentración inicial de cada solución de colorante en solución individual y binaria, temperatura, tiempo de contacto y pH de la solución. Se establecieron las variables de salida: eficiencia en la capacidad de adsorción para cada colorante en solución acuosa individual y binaria. En la Figura 2.3 se muestra el diseño de la RNA se propuso una red backpropagation, con 5 capas ocultas y 10 neuronas en cada capa, con función de transferencia Tansig para las capas ocultas y purelin para la capa de salida.

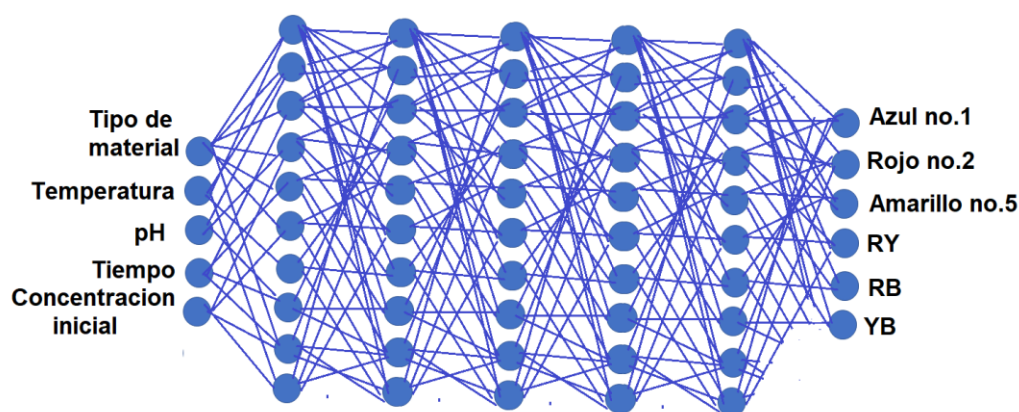


Figura 2.3 Topología de la RNA.

El conjunto de datos experimentales se dividió en tres grupos: entrenamiento, prueba y la validación de la RNA; se optimizaron los parámetros en el entrenamiento para lograr el menor error entre las variables de salida de la RNA y los datos experimentales, este se puede identificar rápidamente en el software en la ventana *Neural network training (nntrainintol)*, en la Figura 2.4 se muestra un gradiente aceptable (color verde). Al finalizar se evaluó el desempeño de la eficiencia de la red neuronal con las medidas estadísticas. Por último, se seleccionó la mejor RNA con el coeficiente de determinación más alto.

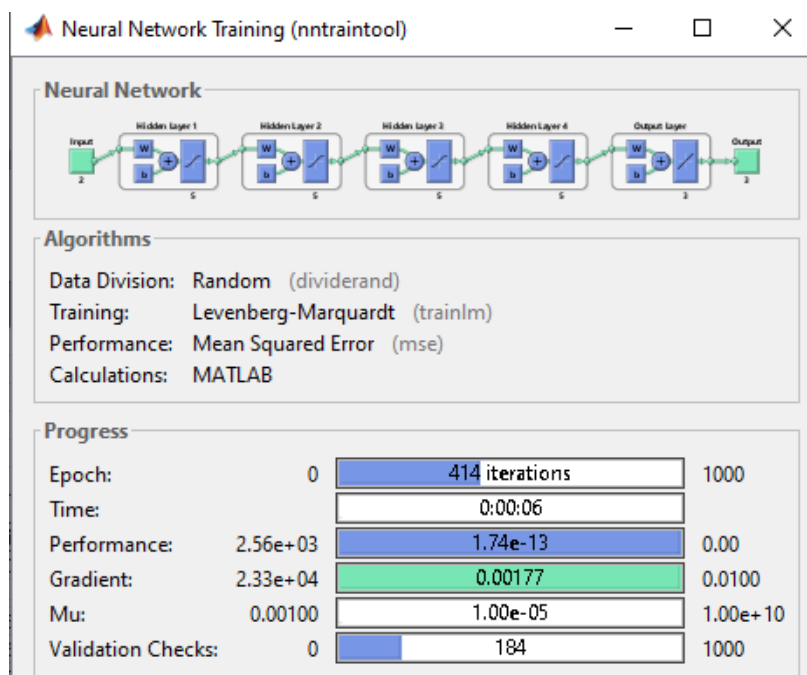


Figura 2.4 Representación de un gradiente aceptable con el menor error entre la salida de la red y la salida experimental.

3. RESULTADOS

3.1 Síntesis de las hidrotalcita

Se sintetizaron hidrotalcitas de Mg–Al-NO₃ y Ni–Al-NO₃ por coprecipitación en la Figura 3.1 se muestra el proceso de coprecipitado manteniendo un pH de 10.1 ± 0.2 para las hidrotalcitas de Mg–Al-NO₃ y de 8.3 ± 0.2 para las hidrotalcitas de Ni–Al-NO₃. La calcinación de las hidrotalcitas se realizó en una mufla LINDBERG Modelo 51894 a 500 °C y se obtuvo una pérdida de masa de 44% para las hidrotalcitas de Mg y de 39% para la hidrotalcitas de níquel, se asume que en ambos casos que este fenómeno ocurre por la pérdida del agua localizada en la región interlaminar, seguida del colapso de la estructura de la hidrotalcita [73]. En la Figura 3.2 se muestran las hidrotalcitas sintetizadas.

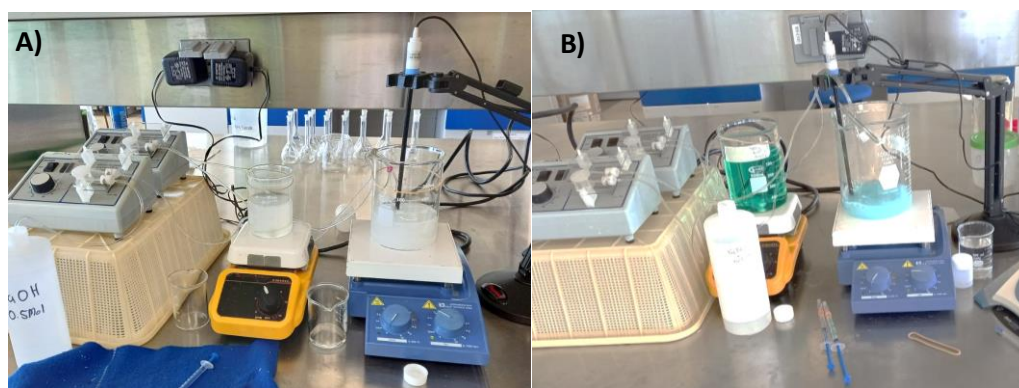


Figura 3.1 Proceso de coprecipitado: A) Mg–Al-NO₃ y B) Ni–Al-NO₃.



Figura 3.2 Hidrotalcitas sintetizadas: A) Mg–Al-NO₃ y B) Ni–Al-NO₃.

3.2 Caracterización de las hidrotalcitas

3.2.1 Punto de carga cero (PCC)

El PCC se obtuvo mediante la medición de la carga superficial de las hidrotalcitas de Mg-Al-NO₃ y de Ni-Al-NO₃ y es el valor del pH de la solución, en la cual, la carga de la superficie de las hidrotalcitas es neutra. En la Figura 3.3 se muestra la carga superficial a diferentes valores de pH de las hidrotalcitas de Mg-Al-NO₃ sin calcinar y calcinadas; se observa que el PCC es de 7.5 para las hidrotalcitas sin calcinar y de 7.3 para las hidrotalcitas calcinadas.

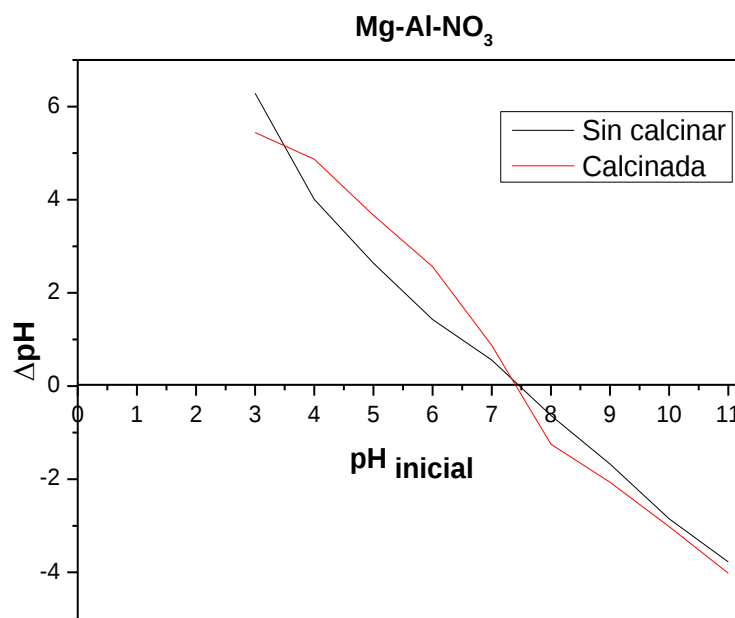


Figura 3.3 PCC de las hidrotalcitas de Mg-Al-NO₃ sin calcinar y calcinadas.

En la Figura 3.4 se muestra el PCC de las hidrotalcitas de Ni-Al-NO₃, se muestra que las hidrotalcitas calcinadas tienen un PCC de 6.5 y las hidrotalcitas sin calcinar de 6.1.

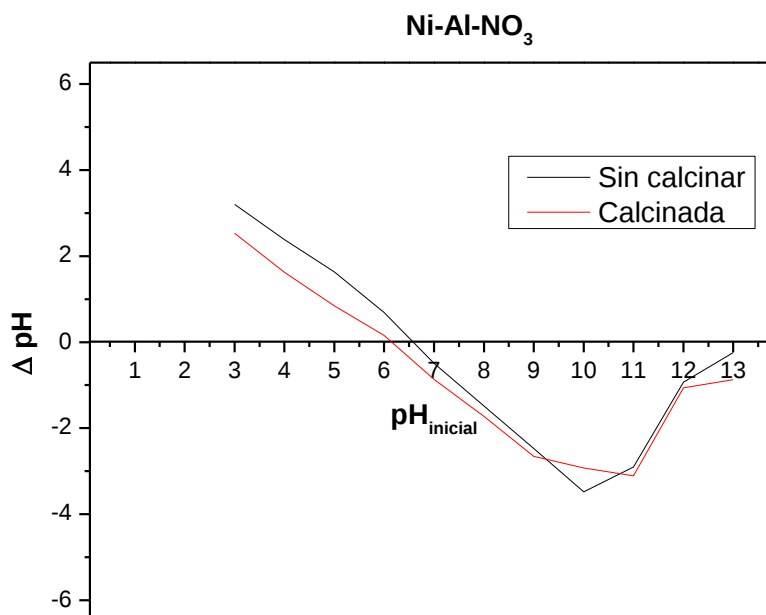


Figura 3.4 PCC de las hidrotalcitas de Ni-Al-NO₃ sin calcinar y calcinadas.

La superficie de la hidrotalcita presenta una carga neutra según los valores de PCC. Sin embargo, al exponerse a soluciones con pH inferiores al PCC, adquiere una carga positiva que favorece la adsorción de aniones, intensificando la atracción electrostática y potenciando la adsorción. Por el contrario, en soluciones con pH superiores al PCC, la superficie se carga negativamente, reduciendo la . Además, se observó que el valor del PCC de la hidrotalcita calcinada es ligeramente menor, posiblemente debido al colapso de la estructura durante la calcinación, lo que impidió una regeneración completa de su estructura [74].

3.2.2 Capacidad de intercambio aniónico (CIA)

Dentro de la estructura de las hidrotalcitas se produce un remplazo parcial de los aniones, generándose así un exceso de carga positiva en la lámina, lo que permite la

eliminación de contaminantes en el agua. En la Tabla 3.1 se muestra la comparación de la capacidad de intercambio aniónico de las hidrotalcitas Mg-Al-NO₃ y Ni-Al-NO₃ con otro tipo de hidrotalcitas.

Tabla 3.1 Comparación de la capacidad de intercambio aniónico de hidrotalcitas con otros autores.

Hidrotalcita	CIA (meq/100 g)	Referencia
Mg-Al-NO₃ sin calcinar	77.99	Este trabajo
Mg-Al-NO₃ calcinada	55.50	Este trabajo
Ni-Al-NO₃ sin calcinar	59.02	Este trabajo
Ni-Al-NO₃ calcinada	48.56	Este trabajo
Mg-Al-CO₃ sin calcinar	52.51	Ramírez (2015) [50]
Mg-Al-CO₃ calcinada	127.50	Ramírez (2015) [50]

Los aniones interlaminares equilibran la carga superficial y están ligados a los sitios aniónicos de la hidrotalcita, existe una escala de afinidad en el intercambio de aniones, siendo superior para los aniones divalentes respecto a los monovalentes, la capacidad de intercambio aniónico para las hidrotalcitas está en la secuencia: $CO_3^{2-} > SO_4^{2-} > OH^- > Cl^- > Br^- > NO_3^- > I^-$, por consiguiente en las hidrotalcitas Mg-Al-CO₃ se favorece la capacidad de intercambio aniónico al eliminar el ion CO₃ en la calcinación [4]. En las hidrotalcitas con ion interlaminares NO₃ calcinadas, la capacidad de intercambio disminuyó al eliminar el ion NO₃ probablemente se atribuya a que la estructura de la hidrotalcita no se regenera por completo al rehidratar, en el caso de las hidrotalcitas con ion NO₃ sin calcinar la capacidad de intercambio es superior que en las hidrotalcitas con ion CO₃, de acuerdo con la escala de afinidad, el ion NO₃ facilita el intercambio con cualquier otro anión [3], [50], [75].

3.2.3 Microscopía electrónica de barrido

La morfología superficial de las hidrotalcitas de Mg-Al-NO₃ y de Ni-Al-NO₃ se muestran en las Figuras 3.5 y 3.6. La hidrotalcitas Mg-Al-NO₃ sin calcinar y calcinadas, se muestran en la Figura 3.5 A) sin calcinar y B) calcinadas ; se observa en las hidrotalcitas sin calcinar una superficie en forma de placas superpuestas una con otra, por otro lado, en las hidrotalcitas calcinadas se tiene una morfología compacta, homogénea y las placas de menor tamaño que en las hidrotalcitas sin calcinar, debido a que se eliminó el ion interlaminar y se produjo el colapso de la estructura [37][46].

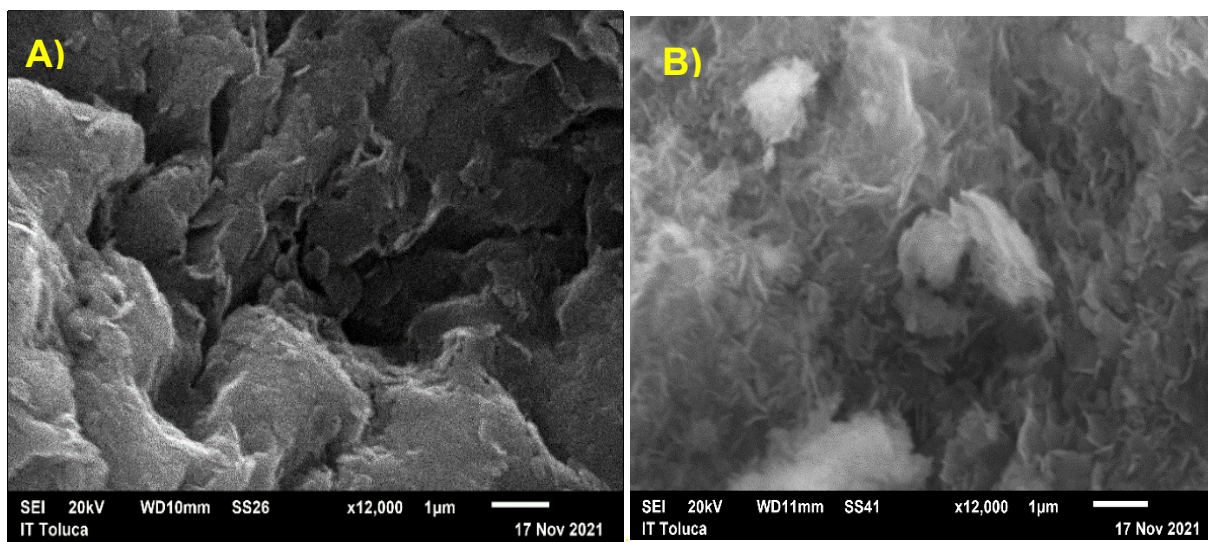


Figura 3.5 Micrografía MEB de la hidrotalcita Mg-Al-NO₃ :A) sin calcinar y B) calcinada.

La morfología de las hidrotalcitas de Ni-Al-NO₃ se exhibe en la Figura 3.6 A) sin calcinar y B) calcinadas, en las cuales se observa partículas pequeñas con una estructura en forma de capas aglomeradas y no se observa una clara diferencia en el ordenamiento, tamaño y homogeneidad con las hidrotalcita de Mg-Al-NO₃ [76].

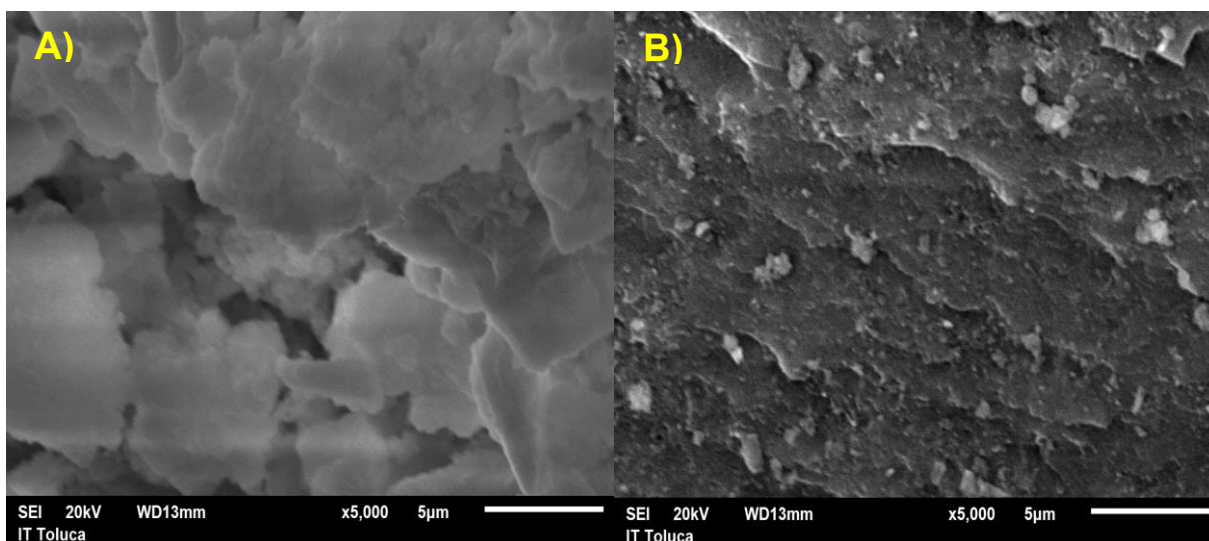


Figura 3.6 Micrografía MEB de la hidrotalcita Ni-Al-NO₃: A) sin calcinar y B) calcinada.

3.2.4 Espectroscopia de energía dispersiva de rayos X

En la Tabla 3.2 se muestra la composición química elemental de las hidrotalcitas de Mg-Al-NO₃ y de Ni-Al-NO₃ calcinadas y sin calcinar, se indica el porcentaje atómico de la presencia de los elementos Mg, Ni, Al, O y N, en ambos materiales al calcinar el nitrógeno se elimina, esto se atribuye a la degradación del ion interlaminar y por lo tanto, la hidrotalcita sufre colapso. Los resultados muestran que en las hidrotalcitas calcinadas un aumento en el porcentaje de oxígeno tal vez se deba a la transformación de los óxidos mixtos a una fase espinela que básicamente es la formación de óxidos metálicos producto de la calcinación; en el caso de las hidrotalcitas de Mg-Al-NO₃ y a la formación de óxido de magnesio (MgO) y en las hidrotalcitas de Ni-Al-NO₃, la formación de óxido de níquel (NiO). También se observó en las hidrotalcitas calcinadas la nula presencia de nitrógeno posiblemente se atribuya a la eliminación del ion interlaminar [77].

Tabla 3.2 Composición química elemental de las hidrotalcitas

Hidrotalcita	Elemento	Sin calcinar	Calcinadas
		% Atómico	% Atómico
Mg-Al-NO₃	N	9.41	0
	O	66.83	68.2
	Mg	16.16	21.3
	Al	7.6	10.3
Ni-Al-NO₃	N	9.7	0
	O	40.07	45.6
	Ni	39.22	41.9
	Al	11.01	12.3

3.2.5 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier

En la Figura 3.7 se muestran los espectrogramas FTIR de las hidrotalcitas Mg-Al-NO₃ calcinadas y sin calcinar, donde se observan señales típicas de los materiales tipo hidrotalcita. La banda 3452 cm⁻¹ se puede atribuirse a la vibración de estiramiento de los grupos hidroxilo y de las moléculas de agua superficiales y entre capas, la banda más débil a 1629 cm⁻¹ indica la vibración de flexión de las moléculas de agua entre capas. En la banda 2362 cm⁻¹ se atribuye a la vibración de estiramiento de los enlaces hidroxilo (O-H) en la capa interlaminar [78]. Las banda 1349 cm⁻¹ es asociada al estiramiento del anión NO₃ en la capa interlaminar [63,65–67], en el rango de bandas de 1000-550 cm⁻¹ se atribuyen a las bandas de estiramientos correspondientes a óxidos metálicos los cuales corresponden a O-Mg y O-Al [68-69].

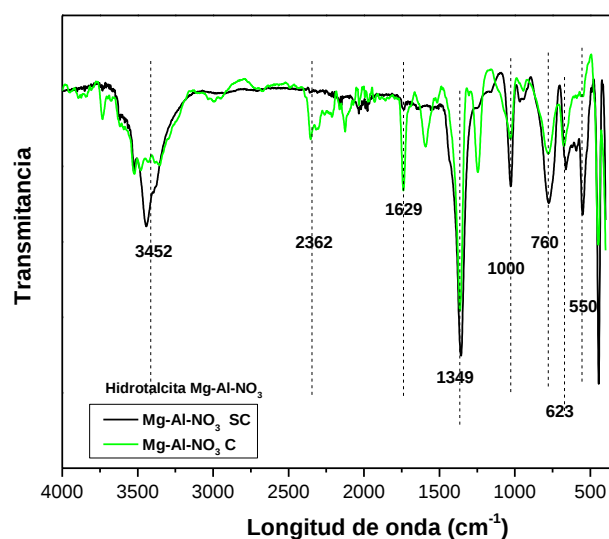


Figura 3.7 Espectrogramas FTIR de las hidrotalcitas Mg-Al-NO₃ calcinadas y sin calcinar.

En la Figura 3.8 se muestran los espectrograma FTIR de las hidrotalcitas Ni-Al-NO₃ calcinadas sin calcinar, donde se observan señales típicas de los materiales tipo hidrotalcita, en el rango de bandas de 1000-550 cm⁻¹ se atribuyen a las vibraciones reticulares de la capa catiónica de los grupos O-M oxígeno-metal correspondientes a O-Ni, O-Al y al metal-oxígeno-metal correspondiente a Ni-O-Al [83].

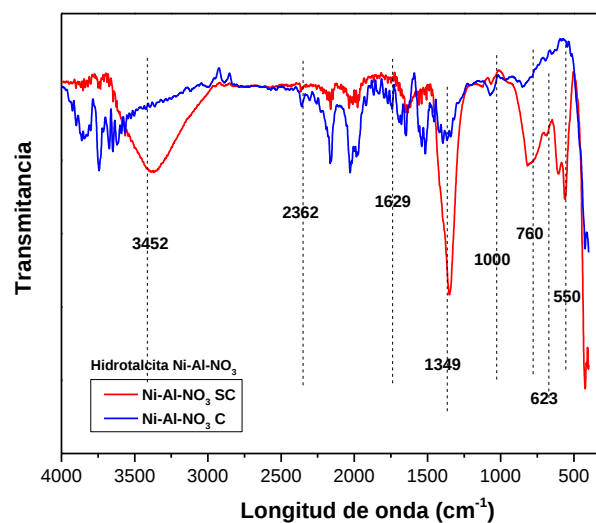


Figura 3.8 Espectrogramas FTIR de las hidrotalcitas Ni-Al-NO₃ calcinadas y sin calcinar.

3.2.6 Análisis termogravimétrico

En la Figura 3.9 se muestra simultáneamente la curva del análisis termogravimétrico y del análisis térmico diferencial de las hidrotalcitas de Mg-Al-NO_3 sin calcinar. Se pueden observar los siguientes eventos: una pérdida de peso del 5% en el rango de 20 a 95°C el cual se atribuye a la evaporación de las moléculas de agua fisisorbida, el segundo evento corresponde al 8% de pérdida de peso en el rango de 95 a 290 °C y ocurre debido a la eliminación del agua interlaminar, en el rango de 290 a 546°C corresponde al 16% de pérdida de peso en la eliminación de los aniones interlaminares nitrato, por último en el rango de 546 a 590° C se le atribuye a la deshidroxilación de las láminas de a hidrotalcita correspondiente al 12% de pérdida de peso; lo que implica a una disminución total de la masa del 49% antes de que se degrade la hidrotalcita. En la curva del análisis térmico diferencial se muestran picos endotérmicos y una descomposición de la hidrotalcita alrededor de los 550 a 605°C [84], [85], [86], [87].

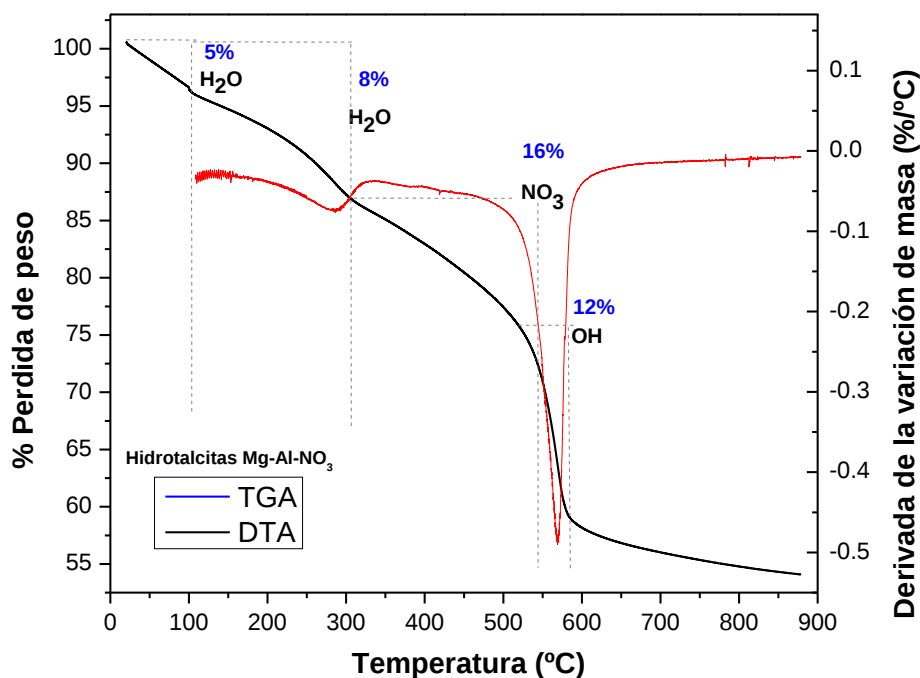


Figura 3.9 Curvas de TGA y DTA de la hidrotalcita de Mg-Al-NO_3 .

En la Figura 3.10 se muestran las curvas del TGA y el DTA de las hidrotalcitas de Ni-Al-NO₃ sin calcinar, se pueden observar lo siguiente: se muestra una pérdida de peso del 12% en el rango de 20 a 250°C el cual se atribuye a la evaporación de las moléculas de agua fisisorbida, el 9% de pérdida de peso en el rango de 250 a 350 °C corresponde a la eliminación del agua interlamilar y los aniones interlaminares nitrato, por último en el rango de 350 a 380°C ocurre una disminución del peso de la muestra en un 11% debido a la deshidroxilación de las láminas de la hidrotalcita, esta etapa se relaciona con la descomposición de la estructura de la hidrotalcita y con el inicio de la formación del óxido de níquel (NiO); la pérdida total de masa fue del 32% antes de la degradación de la hidrotalcita [80]. La curva del análisis térmico diferencial muestra los picos endotérmicos y una descomposición de la hidrotalcita alrededor de los 350 a 380°C.

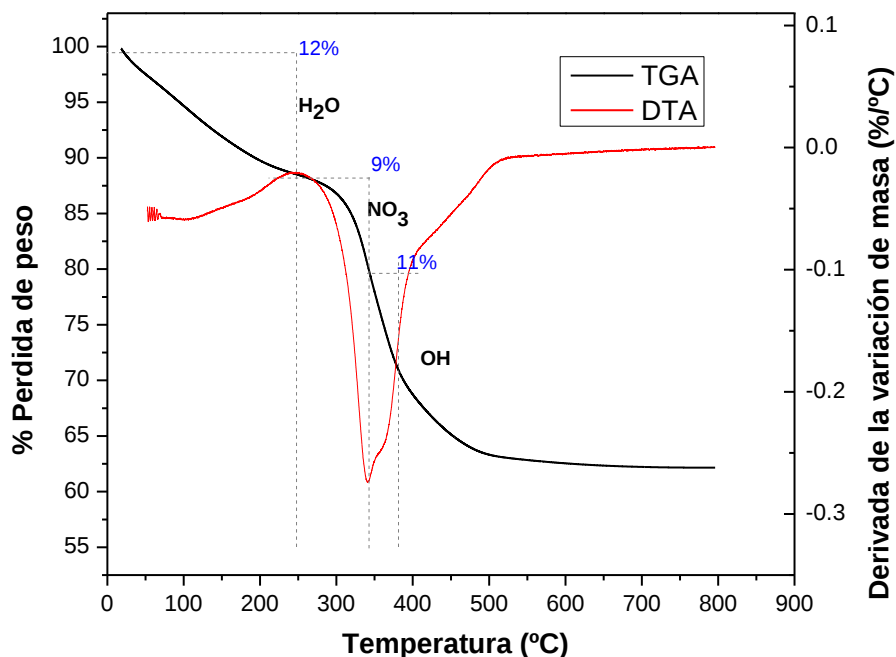


Figura 3.10 Curvas de TGA y DTA de la hidrotalcita de Ni-Al-NO₃.

3.2.8 Difracción de rayos-X (XRD)

En la Figura 3.11 se muestran los difractogramas de rayos-X de las hidrotalcitas de Mg-Al-NO₃, sin calcinar (SC), calcinadas (C) y calcinadas rehidratadas con colorante (CR), esto con la finalidad de observar si las hidrotalcitas poseen la característica de efecto memoria.

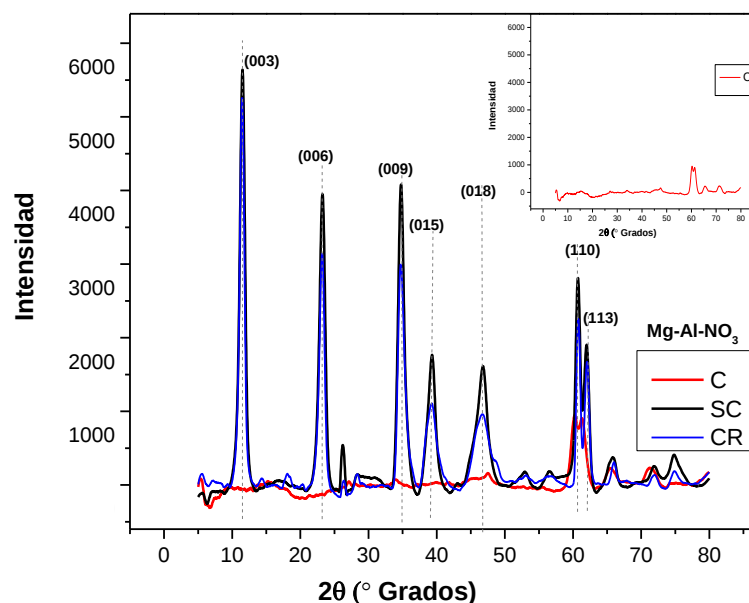


Figura 3.11 Difractogramas de la hidrotalcita de Mg-Al-NO₃.

En el difractograma de la hidrotalcita de Mg-Al-NO₃ sin calcinar (SC) se observaron picos picos anchos y asimétricos que representan las separaciones entre capas, característicos en los planos (003, 006, 009 y 015) y se reflejan a los 11, 22, 35 y 39 grados donde se observan. Los planos (110 y 113) indican la presencia de picos de una estructura en capas bien formadas [28], [85]. En el difractograma de las hidrotalcitas calcinadas (C) se observa el colapso de la estructura al calcinar, conservando las flexiones en el plano 110 y 113, sin embargo, en las hidrotalcitas rehidratadas (CR) se tienen los picos iguales a las hidrotalcitas SC pero con menos intensidad, esto indica que hay un efecto memoria, es decir, una reconstrucción de la estructura cristalina [4], [77], [80].

En la Figura 3.12 se muestran los difractogramas de rayos-X de las hidrotalcitas de Ni-Al-NO₃, sin calcinar (SC), calcinadas (C) y calcinadas rehidratadas con colorante (CR), se pueden observar picos con menos intensidad comparados con los difractogramas de las hidrotalcitas de Mg-Al-NO₃, sin embargo, se pueden apreciar picos característicos de los materiales tipo hidrotalcita.

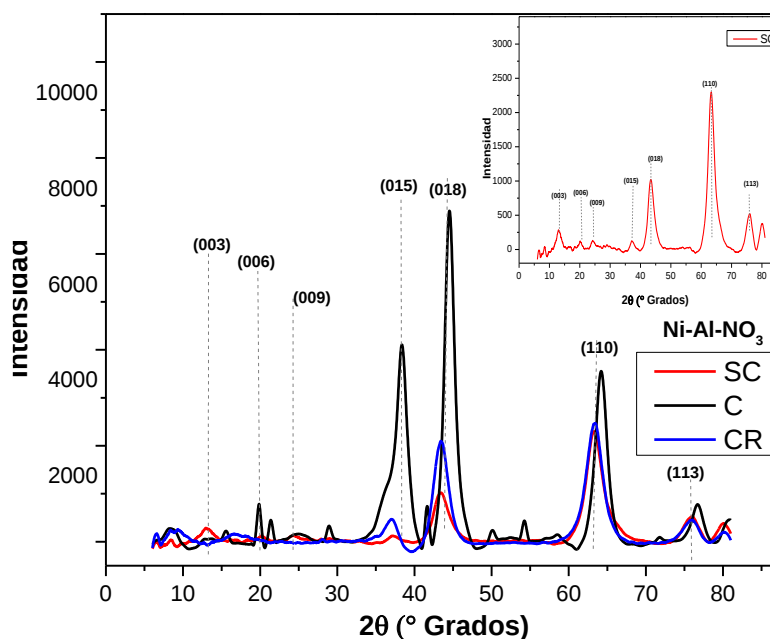


Figura 3.12 Difractogramas de las hidrotalcitas Ni-Al-NO₃.

En el difractograma de las hidrotalcitas de Ni-Al-NO₃ SC, se observan picos anchos y asimétricos en los planos (003, 006, 009 y 015) y se reflejaron a 12°, 20°, 24° y 37° los cuales representan las separaciones entre capas. Los planos (110 y 113) reflejados en 63° y 75° indican la presencia de picos de una estructura en capas bien formada [36], [71]. En el difractograma de las hidrotalcitas calcinadas C aparecen con picos característicos de los óxidos de níquel (NiO), producto de la descomposición de los grupos hidróxidos.

Los picos de los NiO se reflejan en los planos (015, 018, 110) a los 39, 45 y 64 grados y en el plano (113) es debido a la presencia de cationes Ni^{2+} y Al^{3+} . En el caso de las hidrotalcitas rehidratadas CR se observan picos reflejados por los óxidos de níquel que disminuyeron hasta la intensidad cercana de los picos de las hidrotalcitas SC; posiblemente hay una reconstrucción de la estructura sin embargo, no se alcanza a renovar por completo [80].

En la Tabla 3.3 se muestran los valores de los parámetros cristalográficos de las hidrotalcitas de Mg-Al-NO_3 y Ni-Al-NO_3 sin calcinar (SC), calcinadas (C) y calcinadas rehidratadas con colorante (CR). Con base a los resultados se tiene que su espacio interlaminar es en promedio de 7.45 Å para las hidrotalcitas de Mg-Al-NO_3 sin calcinar (SC) y las hidrotalcitas rehidratadas con colorante (CR), observándose el efecto memoria ya que se reconstruye su estructura al rehidratarse para las hidrotalcitas calcinadas. Por otro lado, en las hidrotalcitas de Ni-Al-NO_3 no se observa el efecto memoria en las hidrotalcitas calcinadas ya que no recuperan el espacio interlaminar al rehidratarlas con colorante, posiblemente esto se debe a la presencia de NiO y por consiguiente a la formación de la fase espinela en las hidrotalcitas [88].

Tabla 3.3 Parámetros cristalográficos de las hidrotalcitas de Mg-Al-NO_3 y Ni-Al-NO_3 .

Hidrotalcita		Plano	2θ (°)	d (Å)	c (Å)	a
Mg-Al-NO₃	SC	003	11.7	7.56	22.69	2.26
	C	110	60	1.54	4.62	0.21
	CR	003	11.9	7.43	22.31	2.23
Ni-Al-NO₃	SC	003	12	7.37	22.12	2.21
	C	015	39	2.31	6.92	1.17
	CR	015	37	2.43	7.29	1.23

3.2.7 Microscopia electrónica de transmisión (TEM)

En la Figura 3.13 se observa la micrografía electrónica de transmisión donde se puede apreciar la morfología de las hidrotalcitas Mg-Al-NO₃ sin calcinar, en forma de placas hexagonales con periodicidad regular y una secuencia en el apilamiento de capas [89], [90], [91], [92].

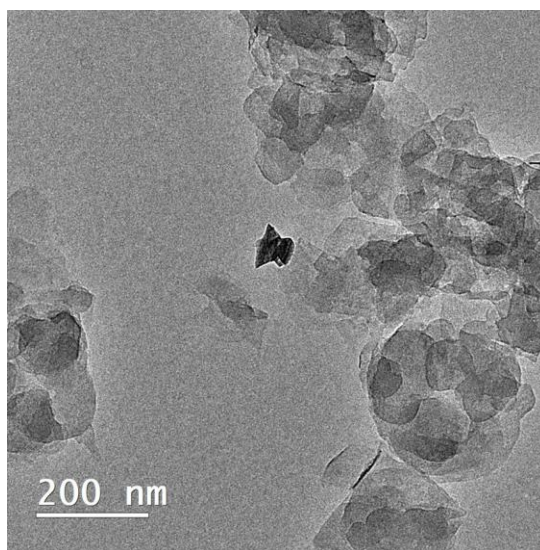


Figura 3.13 Microscopia TEM de las hidrotalcitas de Mg-Al-NO₃.

3.2.9 Análisis BET y de picnometría

La superficie de los polvos se llevó a cabo por el método BET basada en la adsorción-desorción de nitrógeno en un equipo BELSORP-Max. En la Figura 3.14 (a-b) se muestran las gráficas de adsorción-desorción obtenida para las hidrotalcitas MgAl-NO₃ sin calcinar y calcinadas, éstas representan una isoterma tipo IV con un bucle de histéresis H₃, característico de materiales sólidos mesoporos los cuales tienen agregados de partículas formando poros, este tipo de isoterma es característico de las hidrotalcitas [93] [94].

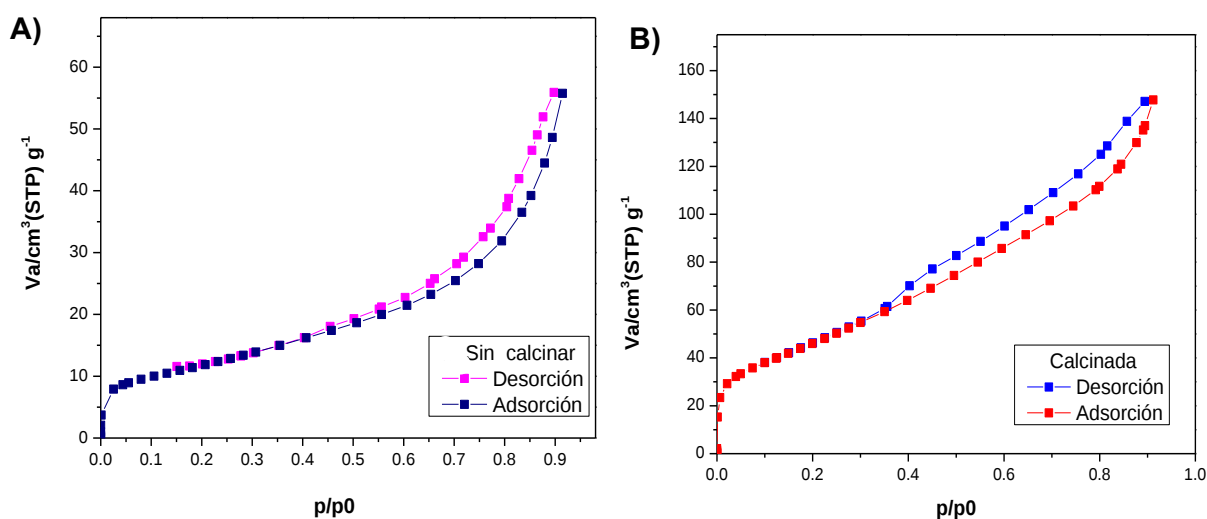


Figura 3.14 Isotermas de Adsorción- desorción para las hidrotalcitas Mg-Al-NO₃
a) sin calcinar y b) calcinada.

En la Tabla 3.4 se muestran los resultados de los análisis de área superficial por el método de BET y del análisis de picnometría de las hidrotalcitas sin calcinar (SC) y las calcinadas (C). En ella se puede observar que el área específica y el volumen de poro es mayor en las hidrotalcitas SC, sin embargo, la densidad estructural es mayor en las hidrotalcitas C esto se puede atribuir al colapso de la estructura volviéndose un material más denso y compacto [95].

Tabla 3.4. Resumen del análisis BET y picnometría de las hidrotalcitas de Mg-Al-NO₃

Hidrotalcitas	BET			PICNOMETRIA		Volumen total de las hidrotalcitas (cm³/g)
	Área superficial (m²/g)	Diámetro de poro (nm)	Volumen total de poro (cm³/g)	Densidad de la estructura (g/cm³)	Volumen de la estructura (cm³/g)	
SC	42.96	8.41	0.08	2.23	0.44	0.53
C	30.44	8.03	0.06	2.70	0.37	0.43

3.2.9 Coeficiente de difusión de los colorantes

En la Tabla 3.5 se determinaron los coeficientes de difusión de los colorantes, donde se observó que el colorante con mayor coeficiente de difusión es el amarillo No. 5 seguido del colorante rojo No.2 y en tercer lugar el colorante azul No.1. Con base a los resultados se observa que la difusividad de los colorantes en soluciones acuosas aumenta cuando aumenta la temperatura, disminuye cuando aumenta el peso molecular. El coeficiente de difusión representa la velocidad con la que las moléculas de los colorantes se transportan hacia los sitios activos de la hidrotalcita, favoreciéndose esta movilidad al aumentar la temperatura de la solución acuosa de cada colorante [25], [26], [96].

Tabla 3.5 Coeficientes de difusión de los colorantes a diferentes temperaturas.

Color	PM (g/mol)	Coeficiente de difusividad (m ² /s)		
		10°C	30°C	50°C
Amarillo No. 5	534.4	3.81E-10	3.87E-10	4.13E-10
Rojo No. 2	604.5	3.49E-10	3.55E-10	3.78E-10
Azul No. 1	792.85	2.62E-10	2.67E-10	2.84E-10

3.3 Experimentos de adsorción con soluciones individuales

A. Efecto de cantidad de adsorbente

En la figura 3.15 se muestra el porcentaje de remoción de los colorantes azul No.1, rojo No.2 y amarillo No. 5 utilizando como adsorbentes a las hidrotalcitas de Mg-Al-NO₃ y de Ni-Al-NO₃ calcinadas y sin calcinar, donde se ve reflejado que las hidrotalcitas sin calcinar tienen mayor porcentaje de remoción para los tres colorantes que las hidrotalcitas calcinadas, también se observó que las hidrotalcitas de Mg-Al-NO₃ renueven mayor cantidad de colorante que las hidrotalcitas de Ni-Al-NO₃.

Por otro lado, el porcentaje de remoción se incrementa al aumentar la cantidad de adsorbente, obteniendo una remoción superior del 50% para todos los colorantes con los diferentes tipos de hidrotalcita. Con base a los resultados obtenidos se decidió utilizar 25 mg de hidrotalcitas de Mg-Al-NO_3 y de Ni-Al-NO_3 sin calcinar de para los experimentos de adsorción posteriores.

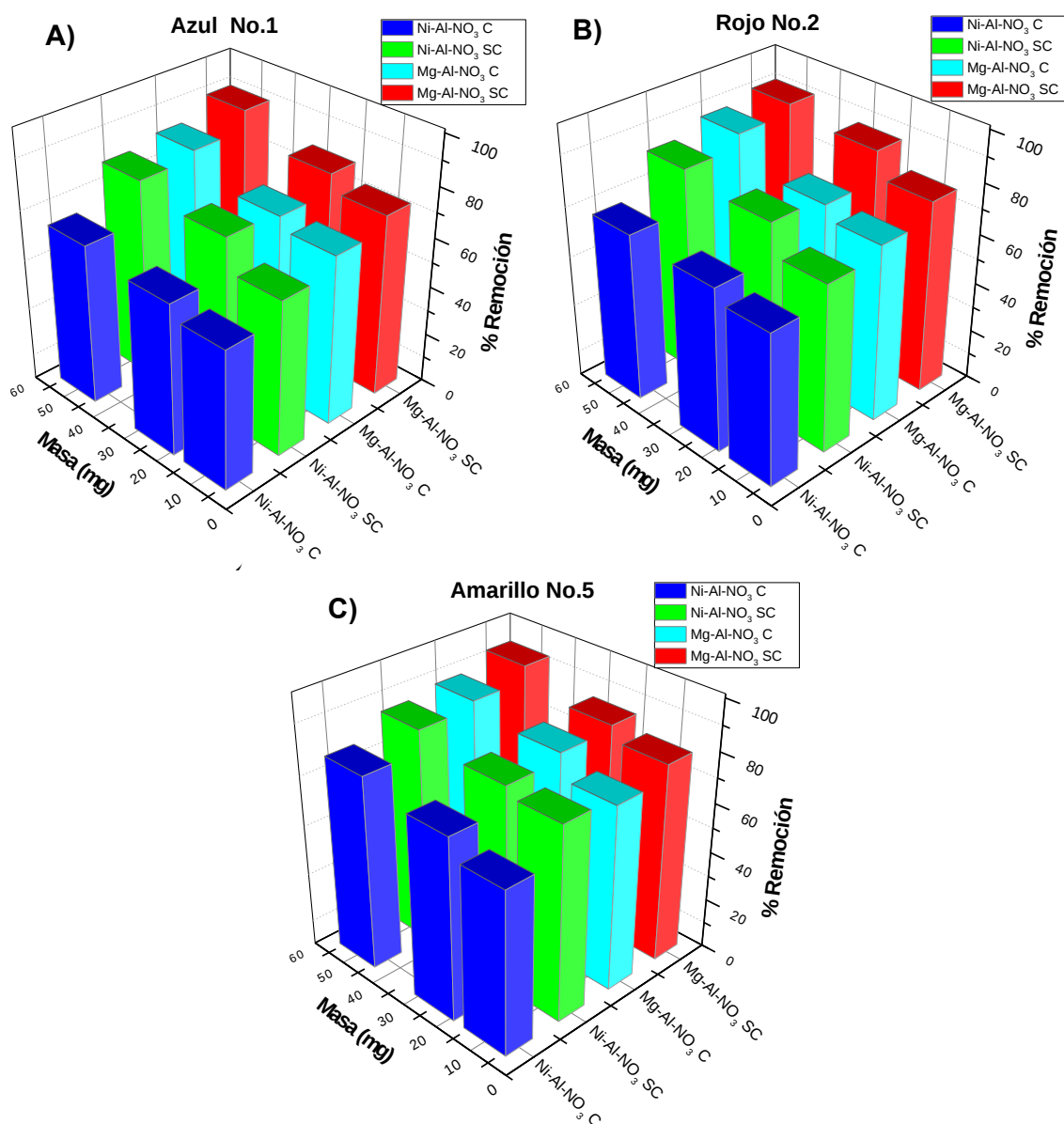


Figura 3.15 Efecto de cantidad de hidrotalcitas MgAl-NO_3 y Ni-Al-NO_3 para remover colorante: A) azul No.1, B) rojo No. 2 y C) amarillo No. 5.

B. Efecto de pH de la solución de colorante en la adsorción

Las pruebas del efecto de la variación de pH se realizaron con hidrotalcitas de Mg-Al-NO₃ y de Ni-Al-NO₃ sin calcinar y bajo dos condiciones: sin control de pH y con control de pH. En la Figura 3.16 se muestran los porcentajes de remoción de los colorantes: a) azul No.1, b) rojo No.2 y c) amarillo No.5 sin control de pH, utilizando hidrotalcitas de Mg-Al-NO₃ y de Ni-Al-NO₃ sin calcinar.

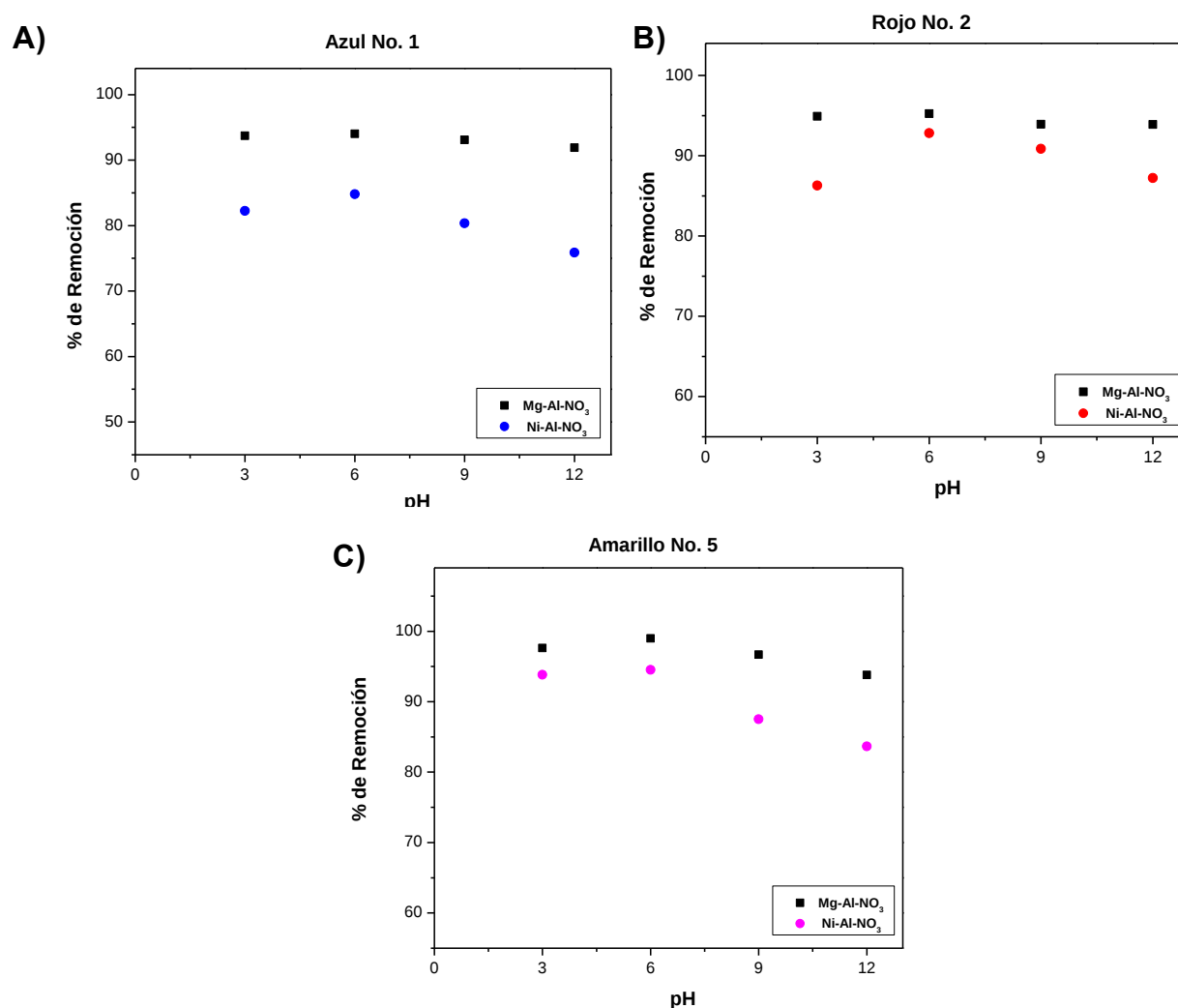


Figura 3.16 Porcentajes de remoción de los colorantes: a) azul No.1, b) rojo No.2 y c) amarillo No.5 sin control de pH con hidrotalcitas de Mg-Al-NO₃ y de Ni-Al-NO₃.

En la tabla 3.6 se presentan los resultados del estudio del efecto que tiene ajustar el pH de la solución antes de poner en contacto con la hidrotalcita. Se observó que el porcentaje de remoción aumenta significativamente en condiciones ácidas y disminuye en condiciones alcalinas. El ajuste del pH a 6 resultó en los mayores porcentajes de remoción, lo que sugiere que este es el pH óptimo para la remoción de los colorantes.

Tabla 3.6 Porcentajes de remoción de los colorantes: a) azul No.1, b) rojo No.2 y c) amarillo No.5 sin control de pH.

Hidrotalcita	pH	Azul No.1		Rojo No.2		Amarillo No.5	
		% de Remoción	qt (meq/g)	% de Remoción	qt (meq/g)	% de Remoción	qt (meq/g)
Mg-Al-NO ₃	3	91	0.347	94	0.471	94	0.532
	6	94	0.356	95	0.473	98	0.556
	9	91	0.347	93	0.466	96	0.541
	12	90	0.344	92	0.457	93	0.526
Ni-Al-NO ₃	3	82	0.311	86	0.428	92	0.520
	6	84	0.321	92	0.461	94	0.531
	9	80	0.304	90	0.451	87	0.490
	12	75	0.287	87	0.433	83	0.470

En la Figura 3.17 se muestran los porcentajes de remoción de los colorantes: a) azul No.1, b) rojo No.2 y c) amarillo No.5 con control de pH, utilizando como adsorbentes hidrotalcitas de Mg-Al-NO₃ y de Ni-Al-NO₃ sin calcinar.

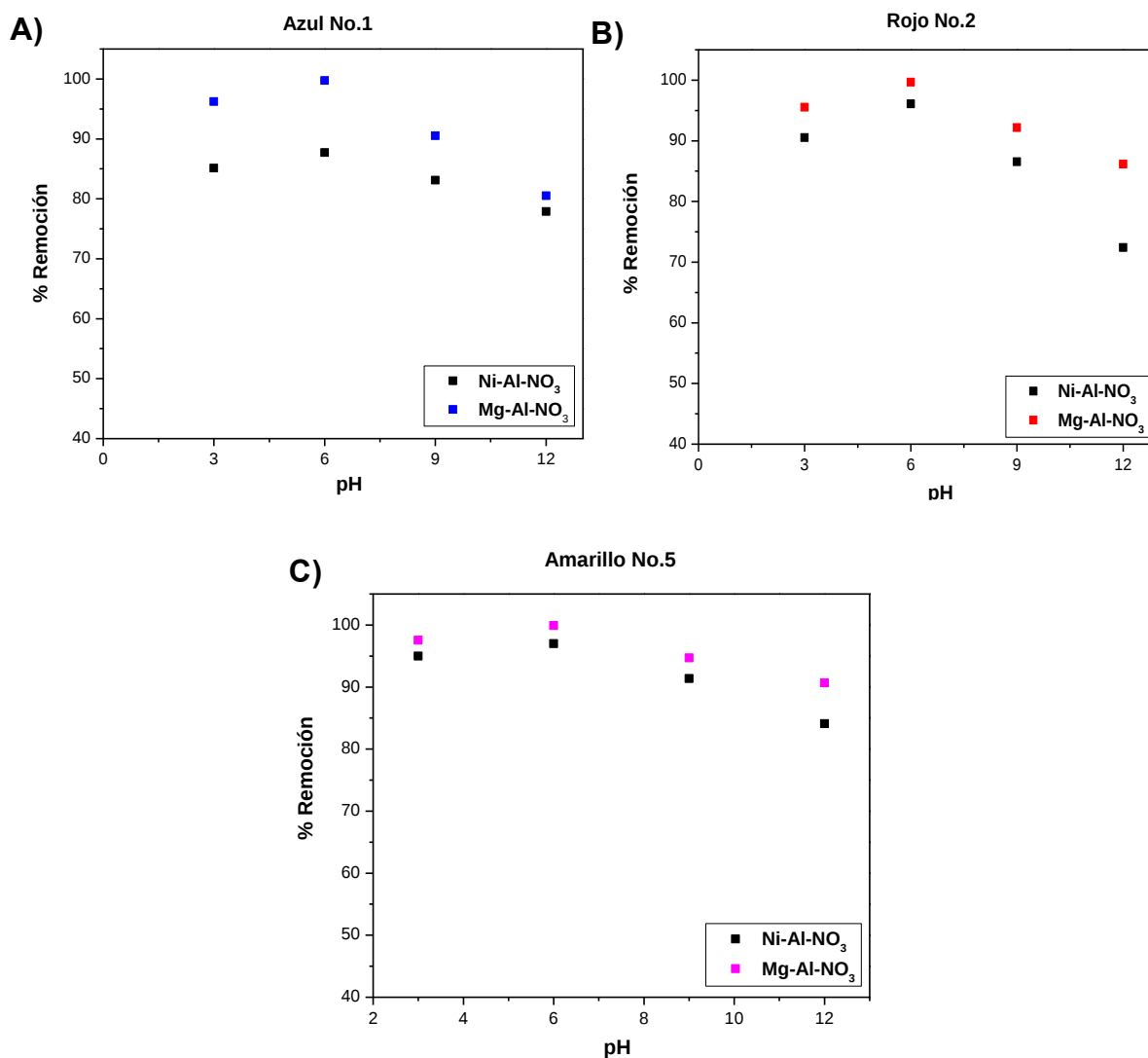


Figura 3.17 Porcentajes de remoción de los colorantes: a) azul No.1, b) rojo No.2 y c) amarillo No.5 con control de pH con hidrotalcitas de Mg-Al-NO₃ y de Ni-Al-NO₃.

En la tabla 3.7 se muestra los resultados del efecto del control pH cuando la solución de colorante se pone en contacto con la hidrotalcita. Se observa que el ajuste del pH a valores ácidos mejora la remoción de colorantes, mientras que valores alcalinos la disminuyen. El pH óptimo para la remoción de colorantes es 6, donde se alcanzan los mayores porcentajes de remoción

Tabla 3.7 Porcentajes de remoción de los colorantes: a) azul No.1, b) rojo No.2 y c) amarillo No.5 con control de pH.

Hidrotalcita	pH	Azul No.1		Rojo No.2		Amarillo No.5	
		% de Remoción	qt (meq/g)	% de Remoción	qt (meq/g)	% de Remoción	qt (meq/g)
Mg-Al-NO ₃	3	96	0.364	95	0.474	97	0.548
	6	99	0.377	99	0.495	99	0.584
	9	90	0.343	92	0.457	94	0.532
	12	80	0.305	86	0.428	90	0.509
Ni-Al-NO ₃	3	85	0.322	90	0.449	94	0.533
	6	87	0.332	97	0.477	97	0.545
	9	83	0.314	86	0.430	91	0.513
	12	77	0.295	72	0.359	84	0.472

El efecto del pH en la adsorción de colorantes utilizando hidrotalcitas muestra que a un pH ácido (pH 6), la adsorción es máxima debido a la carga positiva de la superficie de la hidrotalcita, que atrae electrostáticamente a los iones de colorante negativos, lo que se corrobora con los valores obtenidos del punto de carga cero. Por el contrario, a un pH alcalino (pH > 7), la adsorción disminuye ya que la superficie de la hidrotalcita se carga negativamente, repeliendo a los iones de colorante negativos. Por lo tanto, un pH de 6 es el óptimo para la adsorción de colorantes utilizando hidrotalcitas, ya que maximiza la interacción entre la superficie de la hidrotalcita y los iones negativos de los colorantes.

3.3.1 Cinéticas de adsorción con soluciones individuales

En la Figura 3.18 se muestran los resultados experimentales y los ajustes a los modelos matemáticos de las cinéticas de adsorción de los colorantes: A) azul No.1, B) rojo No.2 y C) amarillo No.5 con las hidrotalcitas de Mg-Al-NO₃ sin calcinar.

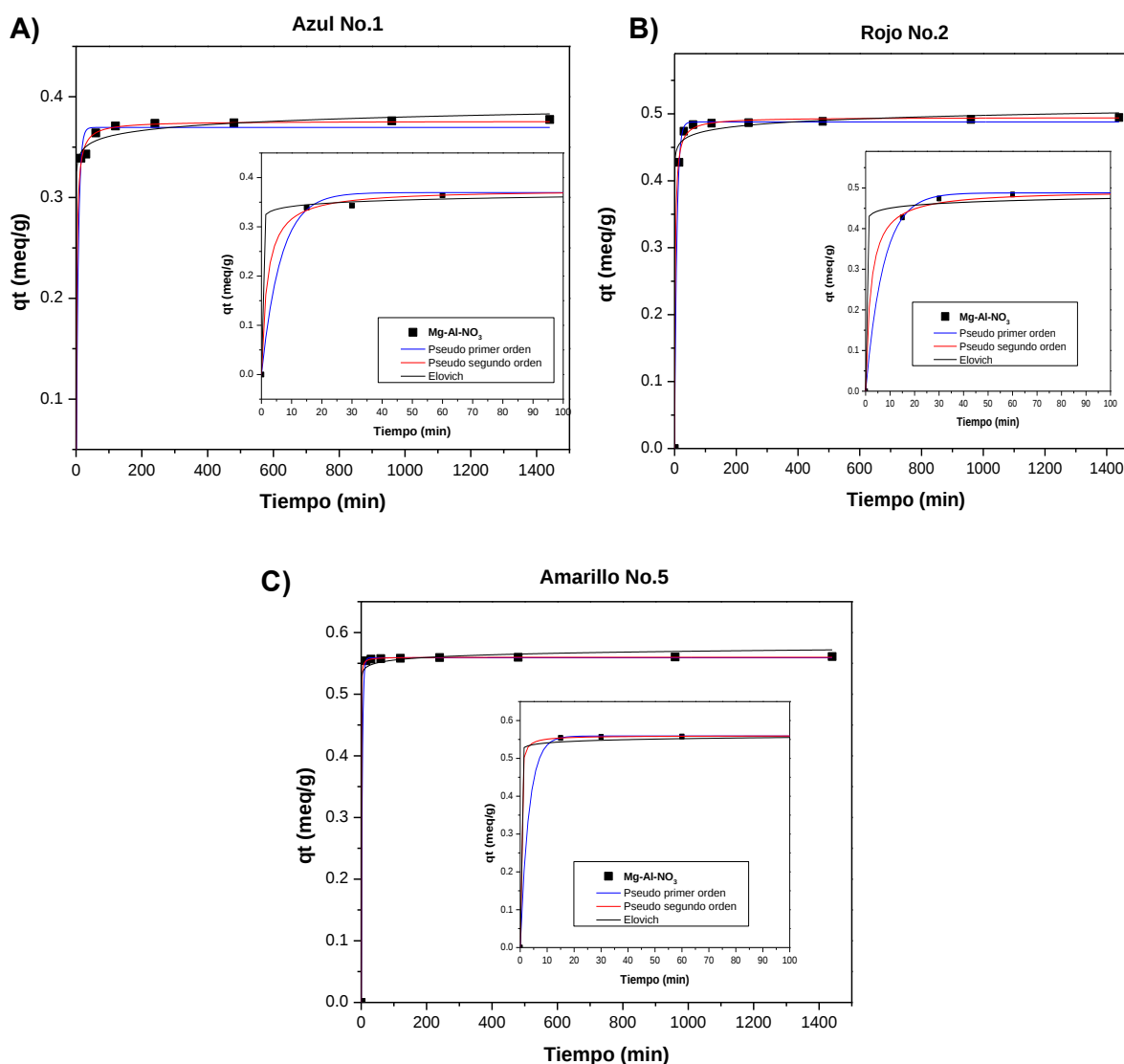


Figura 3.18 Ajustes a modelos cinéticos de adsorción de los colorantes: A) azul No.1, B) rojo No.2 y C) amarillo No.5 con hidrotalcita de Mg-Al-NO₃.

Se exhibe que al aumentar el tiempo de contacto el número de sitios activos disponibles disminuye con el tiempo ya que las moléculas del colorante se fijan en los sitios activos disminuyendo disponibilidad de estos sitios activos y la velocidad de adsorción hasta llegar al equilibrio, las hidrotalcitas de Mg-Al-NO₃ alcanzaron el equilibrio de adsorción a los 30 min [97]. En la Tabla 3.8 se muestra un resumen de los ajustes a los modelos cinéticos de adsorción de los colorantes: azul No.1, rojo No.2 y amarillo No.5 con las hidrotalcitas de Mg-Al-NO₃.

Tabla 3.8 Ajustes de los modelos de cinéticas de adsorción con hidrotalcitas de Mg-Al-NO₃.

Modelo		Azul No.1	Rojo No.2	Amarillo No.5
Pseudo primer orden	q_e (m _{eq} /g)	0.37	0.49	0.56
	k_1 (min ⁻¹)	0.16	0.14	0.32
	R ²	0.99	0.99	0.99
	%D	0.40	0.26	2.01
Pseudo segundo orden	q_e (m _{eq} /g)	0.38	0.49	0.49
	k_2 (g/m _{eq} ·min)	1.40	0.98	0.98
	R ²	0.99	0.99	0.99
	%D	0.21	0.17	0.27
Elovich	a (m _{eq} /g·min)	4.24E+14	1.14E+16	1.14E+16
	b (g/mg)	119.42	97.35	97.35
	R ²	0.99	0.99	0.99
	%D	21.61	30.04	30.04

De acuerdo con los valores de R² y %D los resultados se ajustaron al modelo de modelo de pseudo segundo el cual indica que la velocidad de adsorción está controlada por el proceso de quimisorción [98]. Se obtuvo un coeficiente R² de 0.99 para los tres colorantes, sin embargo, el %D cambia para cada colorante, obteniendo así un %D de 0.21 para el colorante azul No.1, para el colorante rojo No. 2 del 0.17 % y del 0.27% para el colorante amarillo No.5.

En la Figura 3.19 se muestran las cinéticas de adsorción de los colorantes: A) azul No.1, B) rojo No.2 y C) amarillo No.5 y los ajustes a los modelos matemáticos de las cinéticas de adsorción con las hidrotalcitas de Ni-Al-NO₃ sin calcinar, donde se aprecia que el equilibrio de adsorción se alcanzó a los 45 min después de poner en contacto con las soluciones de cada colorante. Cuando la superficie externa de la hidrotalcita se saturó con moléculas de los colorantes, la velocidad de adsorción disminuyó, y las moléculas del colorante comenzaron a entrar en los poros de la hidrotalcita con una velocidad más lenta [33].

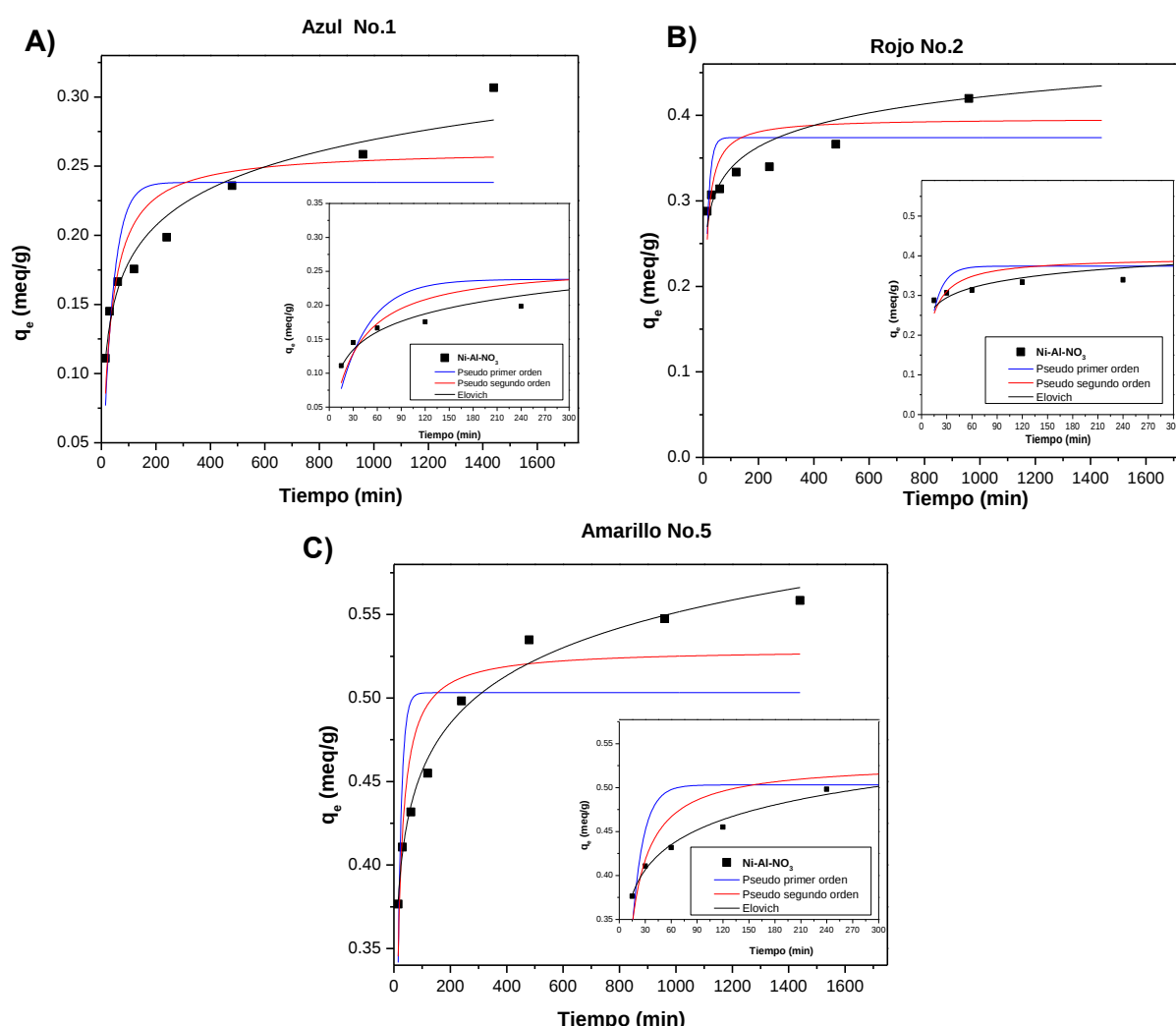


Figura 3.19 Ajustes a los modelos de cinéticas de adsorción de los colorantes: A) azul No.1, B) rojo No.2 y C) amarillo No.5 con hidrotalcita de Ni-Al-NO₃.

En la Tabla 3.9 se muestra un resumen de los ajustes a los modelos cinéticos de adsorción de los colorantes: azul No.1, rojo No.2 y amarillo No.5 con las hidrotalcitas de Mg-Al-NO₃. De acuerdo con los valores de R² y %D el modelo con mayor ajuste es el modelo de pseudo segundo, este modelo indica que probablemente la etapa limitante de la velocidad en el sistema puede ser la quimisorción, donde se involucran las fuerzas de valencia al compartir o intercambiar electrones entre la hidrotalcita y el colorante [32], [99].

Tabla 3.9 Ajustes de los modelos de cinéticas de adsorción con hidrotalcitas de Ni-Al-NO₃.

Modelo		Azul No.1	Rojo No.2	Amarillo No.5
Pseudo primer orden	q _e (m _{eq} /g)	0.24	0.37	0.50
	k ₁ (min ⁻¹)	0.03	0.08	0.08
	R ²	0.54	0.45	0.44
	%D	2.04	2.43	2.10
Pseudo segundo orden	q _e (m _{eq} /g)	0.26	0.40	0.53
	k ₂ (g/m _{eq} ·min)	0.12	0.30	0.24
	R ²	0.77	0.73	0.79
	%D	1.54	2.40	1.55
Elovich	a (m _{eq} /g·min)	0.04	4.15	6.59
	b (g/mg)	25.79	27.66	24.27
	R ²	0.95	0.82	0.99
	%D	1.62	6.45	13.04

Los resultados exhiben que los coeficientes R² para el modelo de pseudo segundo orden son menores que los coeficientes del modelo de Elovich, se tomó como criterio de decisión el porcentaje de desviación %D, ya que los valores son menores a los del modelo de pseudo segundo orden lo cual indica la diferencia entre los valores calculados con el modelo y los experimentales es menor.

3.3.2 Isotermas de adsorción con soluciones individuales

Los experimentos para determinar las isotermas de adsorción se realizaron a diferentes temperaturas y a diferentes concentraciones iniciales de colorante, utilizando como adsorbente hidrotalcitas sin calcinar y controlando el pH a 6. En la Tabla 3.10 se muestran los resultados de los ajustes de las isotermas de adsorción para los colorantes: azul No.1, rojo No.2 y amarillo No.5 con las hidrotalcitas de Mg-Al-NO₃, donde se exhibe que la remoción de los colorantes se favorece al aumentar la temperatura y se aprecia que en los tres colorantes aumento aproximadamente 1.5 veces al incrementar la temperatura de 10° a 50°C.

Tabla 3.10 Ajustes a los modelos de isotermas de adsorción de colorantes con hidrotalcitas de Mg-Al-NO₃.

Modelo		Azul No.1			Rojo No.2			Amarillo No.5		
		10°C	30°C	50°C	10°C	30°C	50°C	10°C	30°C	50°C
Langmuir	q_m^2 (m _{eq} /g)	2.61	3.29	3.99	3.89	5.34	5.88	4.46	5.49	6.65
	k_L (dm ³ /m _{eq})	0.17	0.76	0.82	0.14	0.66	0.73	0.05	0.25	0.44
	R ²	0.94	0.96	0.97	0.98	0.96	0.99	0.96	0.98	0.98
	%D	1.54	0.52	0.39	1.71	0.72	0.28	8.25	1.53	1.47
Freundlich	k_F (m _{eq} /g) (dm ³ /g)	0.92	1.29	1.51	1.18	1.93	2.26	1.13	2.12	2.49
	n	0.67	0.51	0.51	0.71	0.53	0.51	0.84	0.69	0.60
	R ²	0.99	0.98	0.99	0.99	0.96	0.98	0.99	0.99	0.98
	%D	4.55	6.02	5.78	5.31	10.46	10.75	6.23	7.80	12.02
Sips	q_m^2 (m _{eq} /g)	2.41	3.03	3.48	3.27	4.55	5.16	3.63	5.18	5.85
	ks (L/g)	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
	n	1.33	1.00	1.00	1.52	1.15	5.16	1.63	1.52	1.16
	R ²	0.89	0.94	0.97	0.87	0.95	0.99	0.81	0.95	0.95
	%D	7.82	10.05	8.20	9.00	11.31	14.99	11.46	11.10	17.32

En la Figura 3.20 muestra el ajustes a los modelos de isothermas de adsorción de los colorantes: A) azul No.1, B) rojo No.2 y C) amarillo No.5 con hidrotalcitas de Mg-Al-NO₃, donde se aprecia que los datos experimentales con mayor ajuste es el modelo de Langmuir con una capacidad máxima de adsorción a una temperatura de 50°C, este modelo indica que el proceso de adsorción de los colorantes se lleva a cabo en los sitios activos de forma homogéneos en la superficie de la hidrotalcita [100].

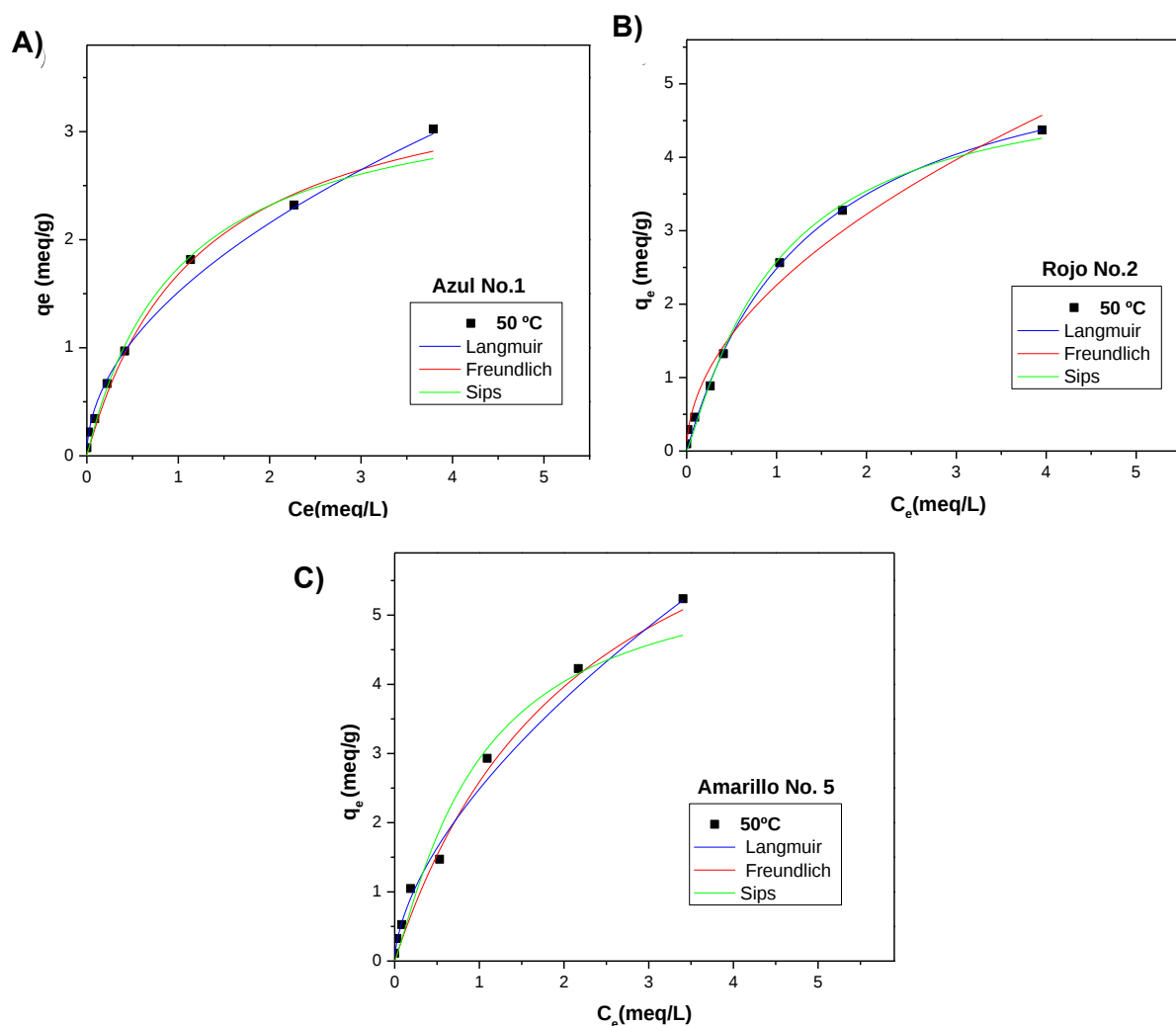


Figura 3.20 Ajustes a los modelos de isothermas de adsorción de los colorantes: A) azul No.1, B) rojo No.2 y C) amarillo No.5 con hidrotalcita de Mg-Al-NO₃ a 50° C.

Los resultados indicaron que para el colorante azul No. 1 se obtuvo un coeficiente R^2 del 0.97, un %D de 0.39 y una capacidad máxima de adsorción de 3.99 meq/g, para el colorante rojo No.2 se obtuvo un coeficiente R^2 del 0.99, un %D de 0.72 y una capacidad máxima de adsorción de 5.88 meq/g, para el colorante amarillo No.5 se obtuvo un coeficiente R^2 del 0.98, un %D de 1.47 y una capacidad máxima de adsorción de 6.65 meq/g. En la Tabla 3.11 se muestran los ajustes de las isotermas a los modelos matemáticos para la adsorción de los colorantes: azul No.1, rojo No.2 y amarillo No.5 con las hidrotalcitas de Ni-Al- NO_3 . Donde se observó que el colorante azul no. 1 tuvo un incremento de 0.4 veces más al aumentar la temperatura de 10° a 50°C, para el colorante rojo No.2 presentó un aumento de 2.3 veces más y para el colorante amarillo No.5 el incremento fue de 1.6 veces más en el mismo intervalo de temperatura.

Tabla 3.11 Ajustes a los modelos de isotermas con hidrotalcitas de Ni-Al- NO_3 .

Modelo		Azul No.1			Rojo No.2			Amarillo No.5		
		10°C	30°C	50°C	10°C	30°C	50°C	10°C	30°C	50°C
Langmuir	q_m^2 ($\text{m}_{\text{eq}}/\text{g}$)	1.18	1.46	1.62	1.20	2.51	2.77	2.6	3.65	4.32
	k_L ($\text{dm}^3/\text{m}_{\text{eq}}$)	0.11	0.07	0.22	0.20	0.16	0.04	0.30	0.09	0.13
	R^2	0.99	0.98	0.99	0.96	0.97	0.97	0.99	0.98	0.98
	%D	3.04	2.58	1.12	3.89	3.70	1.81	2.60	1.79	1.21
Freundlich	k_F ($\text{m}_{\text{eq}}/\text{g}$) (dm^3/g) n	0.29	0.29	0.49	0.63	0.65	0.49	0.79	0.78	1.21
	n	0.71	0.76	0.60	0.55	0.62	0.81	0.50	0.71	0.71
	R^2	0.99	0.99	0.99	0.98	0.99	0.98	0.96	0.99	0.66
	%D	6.56	2.13	2.89	5.81	8.63	7.88	8.17	5.46	9.85
Sips	q_m^2 ($\text{m}_{\text{eq}}/\text{g}$)	0.99	1.06	1.45	1.83	1.99	2.03	2.99	1.67	2.53
	k_s (L/g)	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
	n	1.40	1.38	1.36	1.08	1.33	1.18	1.00	1.33	1.25
	R^2	0.74	0.68	0.84	0.79	0.80	0.64	0.63	0.73	0.81
	%D	30.69	38.39	35.94	15.93	5.31	15.00	13.59	8.99	13.37

En la Figura 3.21 muestra el ajuste a los modelos de isothermas de adsorción de los colorantes: A) azul No.1, B) rojo No.2 y C) amarillo No.5 con hidrotalcitas de Ni-Al-NO₃. Los datos experimentales lograron un mayor ajuste al modelo de Langmuir reflejando una capacidad máxima de adsorción fue a una temperatura de 50°C, se observó que para el colorante azul No. 1 se obtuvo un coeficiente R² del 0.99, un %D de 1.22 y una capacidad máxima de adsorción de 1.62 meq/g, para el colorante rojo No.2 se obtuvo un coeficiente R² del 0.97, un %D de 1.81 y una capacidad máxima de adsorción de 2.77 meq/g, para el colorante amarillo No.5 se obtuvo un coeficiente R² del 0.98, un %D de 1.21 y una capacidad máxima de adsorción de 4.32 meq/g.

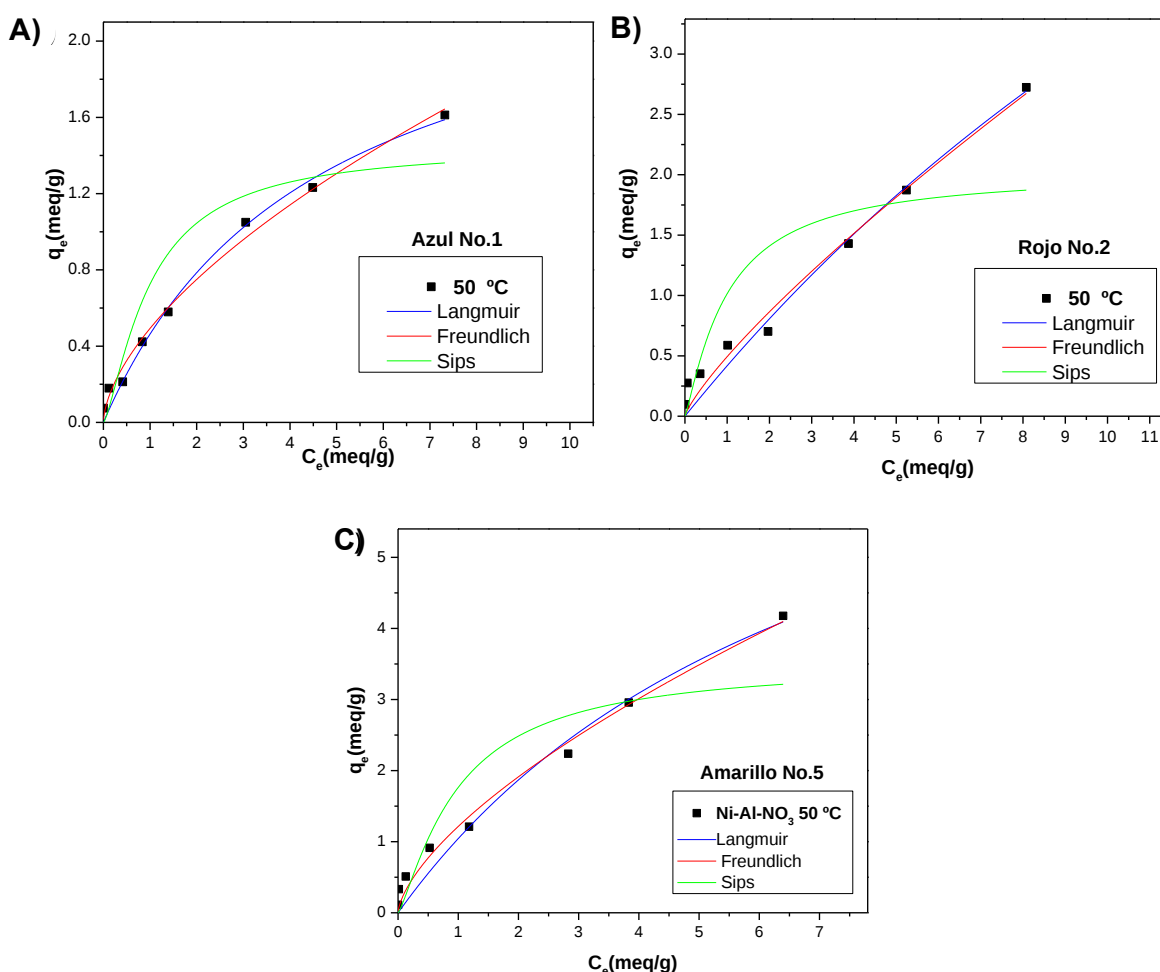


Figura 3.21 Ajustes a los modelos de isothermas de adsorción de los colorantes:

a) azul No.1, b) rojo No.2 y c) amarillo No.5 con hidrotalcita de Ni-Al-NO₃ a 50° C.

Comparando los resultados de cinéticas e isothermas de adsorción de los colorantes azul No.1, rojo No.2 y amarillo No.5, las hidrotalcitas Mg-Al-NO₃ tienen mayor capacidad de adsorción que las hidrotalcitas de Ni-Al-NO₃, lo cual se puede atribuir a las características fisicoquímicas de la hidrotalcita ya que tiene mayor espacio interlaminar en su estructura permitiendo que las moléculas de los colorantes se acomoden reemplazando el ion NO₃⁻ del espacio interlaminar, adicionalmente estas hidrotalcitas cuentan con una mayor capacidad de intercambio iónico y de acuerdo con la escala de afinidad esto indica que los iones nitratos pueden ser fácilmente reemplazados ya que presentan poca atracción hacia las láminas y facilitan su intercambio, favoreciendo el desplazamiento de estos iones por los aniones de los colorantes SO₃²⁻ [1], [2]. Adicionalmente, se observa que el colorante amarillo No.5 se remueve en mayor cantidad que el colorante rojo No.2 y el azul No.1 y al incrementar la temperatura la capacidad de adsorción aumenta, este comportamiento es atribuible a que el aumento de la temperatura mejora la movilidad de las moléculas de los colorantes. Este comportamiento también se puede explicar con el coeficiente de difusividad ya que la difusividad de los colorantes en un líquido aumenta cuando se incrementa la temperatura, el colorante con el coeficiente de difusividad más alto es el amarillo No.5 , seguido del colorante rojo No.2 y por último el azul No.1. lo que indica que al aumentar la temperatura se incrementa la transferencia y la interacción de las moléculas del colorante con la superficie de la hidrotalcita [101], [102], [103].

3.4 Experimentos de adsorción con soluciones binarias

Los experimentos de adsorción con soluciones binarias utilizaron hidrotalcita de Mg-Al-NO₃ y de Ni-Al-NO₃ sin calcinar, con soluciones binarias preparadas en proporciones equivalentes al 50% meq. Se empleo la siguiente nomenclatura para cada solución binaria: amarillo No.5-azul No.1 (YB), rojo no. 2- amarillo No.5 (RY) y rojo No. 2-azul No.1 (RB), los experimentos se realizaron con control el pH a 6.

3.4.1 Cinéticas de adsorción con soluciones binarias

En la Figura 3.22 se muestran gráficas de los ajustes a los modelos matemáticos de las cinéticas de adsorción con soluciones binarias y con hidrotalcitas de Mg-Al-NO_3 , con los que se puede determinar que se alcanza el equilibrio de adsorción a los 30 min. También se puede observar que existe una competencia de los colorantes por los sitios activos de la hidrotalcita, esto se ratifica porque hay una diferencia en la capacidad de adsorción de cada colorante.

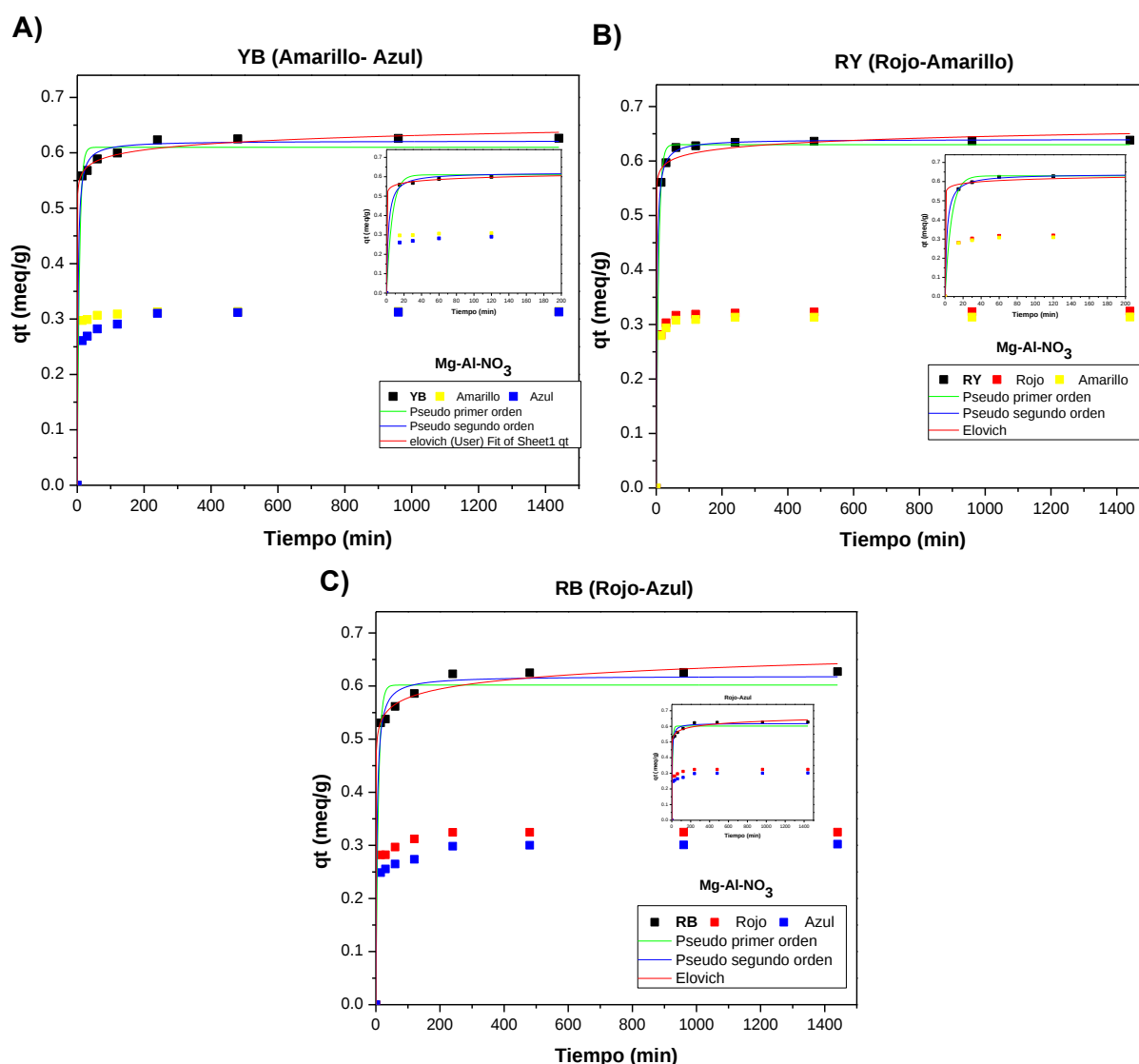


Figura 3.22 Ajustes a los modelos cinéticos en soluciones binarias: A) YB, B) RY y C) RB, con hidrotalcita de Mg-Al-NO_3 .

Las soluciones binarias con colorante amarillo No.5 (YB y RY) permanecen más estables conforme va aumentando el tiempo de contacto, posiblemente se deba a que los sitios activos de la hidrotalcita primero se saturan con moléculas de colorante amarillo No.5 reduciendo la disponibilidad de éstos y, por lo tanto, se visualiza en la gráfica que no hay competencia entre los colorantes. Por lo contrario, en las cinéticas con la solución RB esta competencia siempre existe con el paso del tiempo lo que se hace más evidente la diferencia en la capacidad de adsorción de los colorantes rojo No.2 y azul No.1.

En la Tabla 3.12 se muestran los valores de las constantes de las ecuaciones matemáticas para las cinéticas de adsorción utilizando hidrotalcitas de Mg-Al-NO₃ y de acuerdo con el coeficiente R² y el %D, el modelo que describe el proceso de adsorción es el de pseudo segundo orden, evidenciando que la adsorción química controla el proceso de remoción de colorantes, implicando una interacción entre hidrotalcita y los colorantes de cada solución binaria [104].

Tabla 3.12 Ajustes a los modelos matemáticos de cinéticas de adsorción de soluciones binarias con hidrotalcitas Mg-Al-NO₃.

Modelo		YB	RY	RB
Pseudo primer orden	q _e (m _{eq} /g)	0.61	0.63	0.60
	k ₁ (min ⁻¹)	0.16	0.14	0.13
	R ²	0.99	1.00	0.98
	%D	0.78	0.42	1.24
Pseudo segundo orden	q _e (m _{eq} /g)	0.62	0.64	0.62
	k ₂ (g/m _{eq} ·min)	0.78	0.75	0.50
	R ²	0.99	0.99	0.99
	%D	0.48	0.12	0.84
Elovich	A (m _{eq} /g·min)	1.61E+12	9.65E+14	6.16E+06
	B (g/m _{eq})	62.01	70.79	41.48
	R ²	0.99	0.99	0.99
	%D	6.96E+10	9.73E+13	1.72E+05

Por otro lado, las cinéticas de adsorción con soluciones binarias y con hidrotalcitas de Ni-Al-NO₃ (Figura 3.23) se observa el equilibrio de adsorción a los 45 min y es más prolongado respecto al tiempo de equilibrio de las hidrotalcitas de Mg-Al-NO₃, quizá se atribuya, a que el espacio interlaminar de las estas hidrotalcitas de Ni-Al-NO₃ es menor dificultando la entrada y fijación de las moléculas.

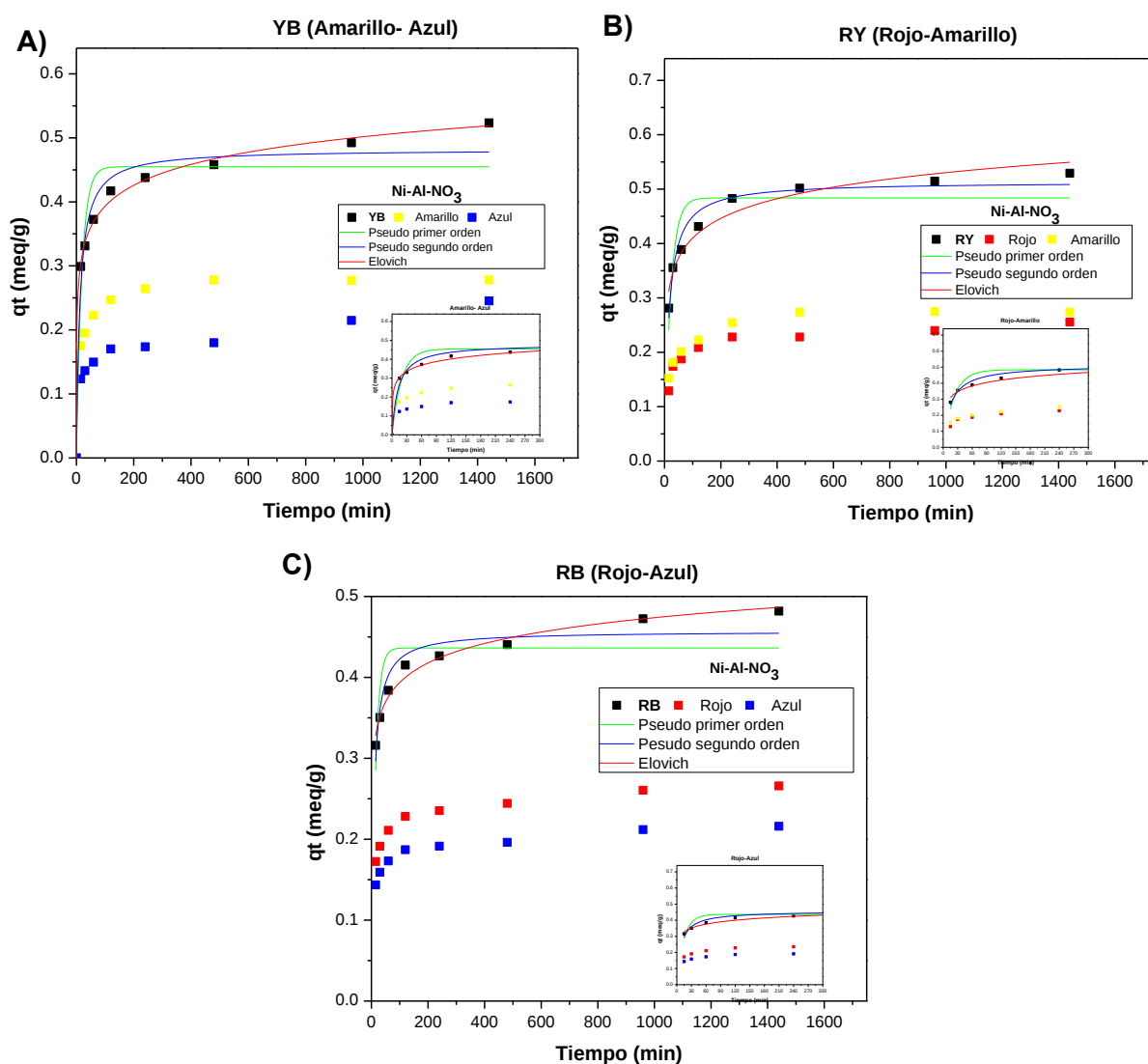


Figura 3.23 Ajustes a los modelos cinéticos en soluciones binarias: A) YB, B) RY y C) RB, con hidrotalcita de Ni-Al-NO₃.

Otro punto importante que se debe considerar es que los colorantes de las soluciones binarias en todo momento se encuentran en competencia dificultando la interacción de la superficie de la hidrotalcita con las moléculas de los colorantes por lo tanto el tiempo para llegar al equilibrio es más prolongado reduciendo la capacidad de adsorción de las hidrotalcitas.

Los resultados de la Tabla 3.13 muestran que el modelo que describe el proceso de adsorción es el modelo de pseudo segundo orden, lo que corresponde a una etapa controlante de la remoción de colorantes en soluciones binarias dada por la adsorción química [104].

Tabla 3.13 Ajustes a los modelos matemáticos de cinéticas de adsorción de soluciones binarias con hidrotalcitas Ni-Al-NO₃.

Modelo		YB	RY	RB
Pseudo primer orden	q_e (meq/g)	0.46	0.48	0.44
	k_1 (min ⁻¹)	0.05	0.05	0.44
	R^2	0.91	0.75	0.59
	%D	2.00	1.93	1.53
Pseudo segundo orden	q_e (meq/g)	0.48	0.51	0.46
	k_2 (g/meq·min)	0.17	0.14	0.27
	R^2	0.97	0.95	0.88
	%D	1.42	1.04	0.99
Elovich	A (meq/g*min)	1.98	1.33	28.62
	B (g/meq)	21.22	19.12	28.75
	R^2	0.99	0.95	0.97
	%D	36.35	39.08	39.35

3.4.2 Isotermas de adsorción con soluciones binarias

Los experimentos para determinar las isotermas de adsorción con soluciones binarias con variación de las temperaturas y la concentración inicial del colorante, con hidrotalcitas sin calcinar y con control de pH. En la Figura 3.24 se muestran los datos experimentales ajustados a los modelos matemáticos de las isotermas adsorciones para soluciones binarias con las hidrotalcitas de Mg-Al-NO₃, donde se exhibe que la remoción de los colorantes se favorece al aumentar la temperatura.

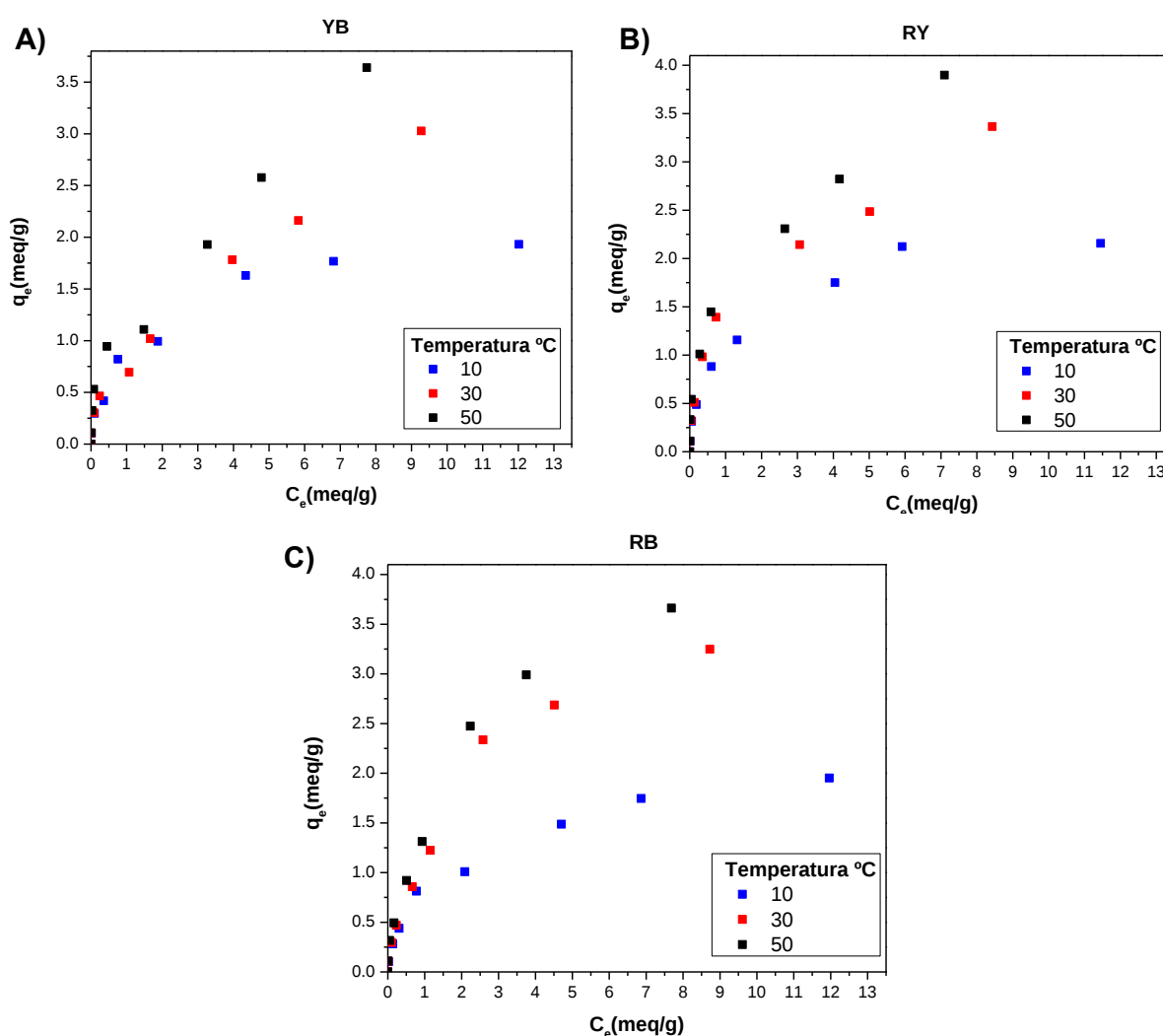


Figura 3.24 Efecto de la variación de la temperatura: A) YB, B) RY y C) RB con hidrotalcitas de Mg-Al-NO₃.

En la Tabla 3.14 se reportan los resultados de los ajustes a los modelos de isothermas de adsorción para soluciones binarias utilizando hidrotalcitas de Mg-Al-NO₃, de acuerdo con el coeficiente R² y el % D, el mejor ajuste de los datos experimentales es al modelo de Freundlich multicomponente extendido ya que se presenta el menor %D a una temperatura de 50 °C. lo que significa de una adsorción simultanea y que los colorantes interactúan al mismo tiempo reflejando una competencia por los sitios activos de la superficie de la hidrotalcita, este modelo también indica que la adsorción de los colorantes depende de la temperatura por lo tanto en los resultados experimentales se refleja un mayor porcentaje a la temperatura de 50°C

Tabla 3.14 Ajustes a los modelos multicomponentes de isothermas de adsorción para soluciones binarias con hidrotalcitas de Mg-Al-NO₃.

Modelo		YB			RY			RB		
		10°C	30°C	50°C	10°C	30°C	50°C	10°C	30°C	50°C
LME	q _m ² (meq/g)	1.90	2.50	3.89	2.11	2.59	3.38	1.69	3.55	4.27
	k _L (dm ³ /meq)	4.36	7.39	1.21	5.67	7.53	5.32	5.61	2.79	2.76
	R ²	0.94	0.80	0.95	0.95	0.93	0.93	0.86	0.97	0.98
	%D	23.42	39.92	31.81	22.05	23.24	36.47	19.91	21.06	25.36
FME	k _F (meq/g)(dm ³ /g)n	2.08	2.37	3.87	2.17	3.88	4.21	2.53	2.59	3.84
	N	3.87	3.64	4.19	4.23	3.46	4.47	3.64	3.92	3.53
	X	0.78	1.48	1.01	0.88	0.84	1.01	0.47	0.84	0.83
	Y	2.79	1.38	2.04	1.24	1.96	1.29	2.46	2.24	1.32
	Z	1.64	1.11	1.18	2.80	1.77	1.90	2.00	0.92	1.33
	R ²	0.95	0.93	0.95	0.98	0.98	0.98	0.94	0.93	0.98
	%D	13.49	15.51	10.90	9.63	10.47	8.75	13.95	12.10	11.48
FMM	k _F (meq/g)(dm ³ /g)n	4.49	4.67	6.93	4.94	4.40	5.58	4.10	3.60	3.85
	N	1.47	2.05	3.43	1.87	2.63	3.27	1.37	2.27	2.90
	R ²	0.94	0.95	0.92	0.92	0.97	0.91	0.92	0.93	0.96
	%D	11.11	14.06	18.63	23.64	15.48	20.48	12.25	12.25	14.17

En la figura 3.25 se muestran los resultados de los ajustes de las isothermas a los modelos matemáticos para la adsorción de soluciones binarias con las hidrotalcitas de Ni-Al-NO₃, donde se exhibe que la remoción de los colorantes se favorece al aumentar la temperatura.

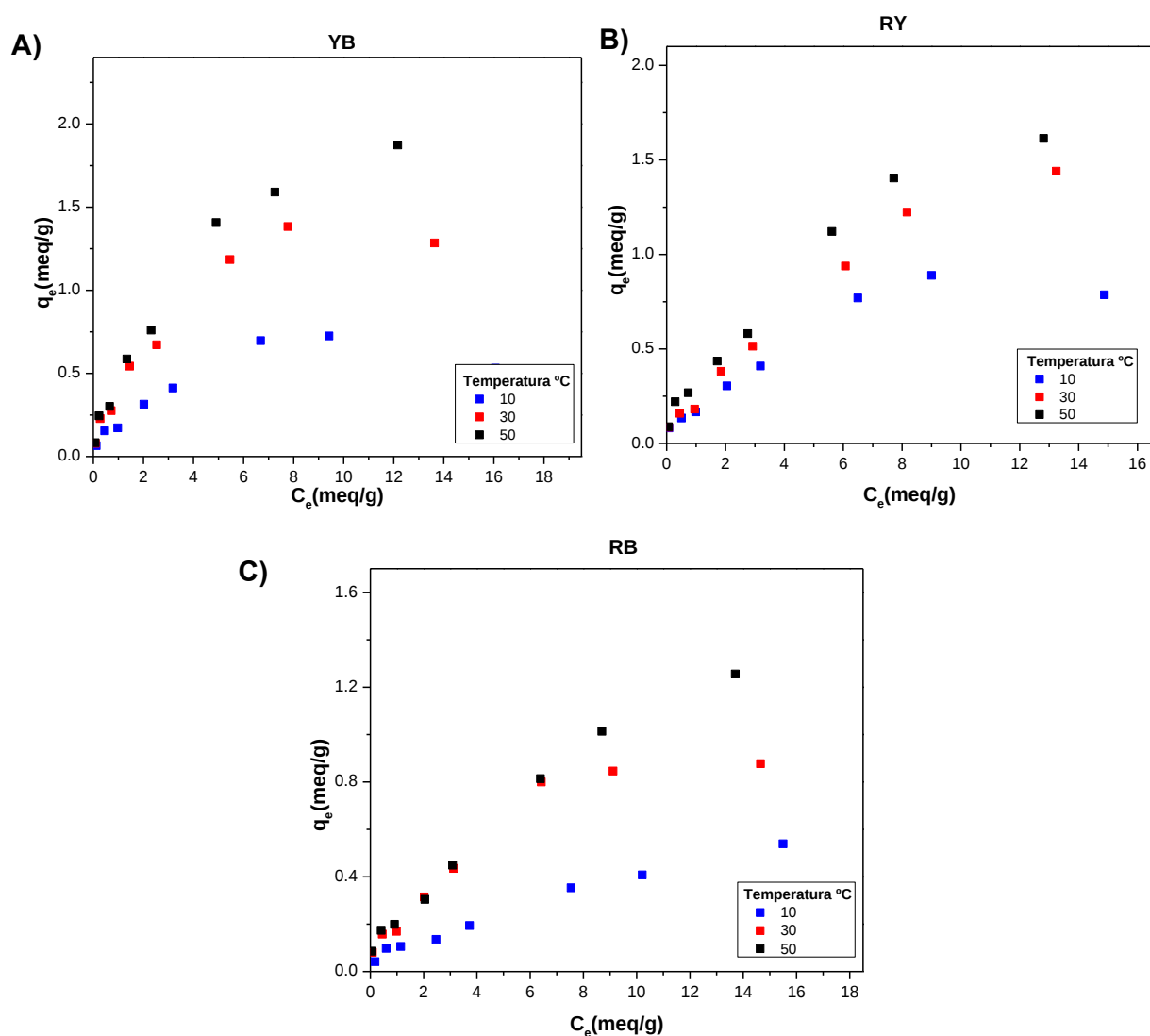


Figura 3.25 Efecto de la variación de la temperatura en la adsorción de colorantes en soluciones binarias: A) YB, B) RY y C) RB con hidrotalcitas de Ni-Al-NO₃.

En la Tabla 3.15 se reportan los resultados de los ajustes a los modelos de isothermas de adsorción para soluciones binarias utilizando hidrotalcitas de Mg-Al-NO₃, de acuerdo con el coeficiente R² y el % D, el modelo con mayor ajuste es el modelo de Freundlich multicomponente extendido debido al menor valor de %D a una temperatura de 50 °C.

Tabla 3.15 Ajustes a los modelos multicomponentes de isothermas de adsorción para soluciones binarias con hidrotalcitas de Ni-Al-NO₃.

Modelo		YB			RY			RB		
		10°C	30°C	50°C	10°C	30°C	50°C	10°C	30°C	50°C
LME	q _m ² (meq/g)	0.37	1.60	2.59	1.03	2.77	1.88	0.41	1.34	2.16
	k _L (dm ³ /meq)	0.86	1.80	0.91	0.96	0.34	0.75	2.73	0.66	0.41
	R ²	0.60	0.92	0.98	0.97	0.99	0.79	0.72	0.96	0.98
	%D	24.97	17.56	17.82	20.98	18.72	23.82	24.64	20.60	23.04
FME	k _F (meq/g)(dm ³ /g)n	1.66	2.42	2.67	1.62	2.17	2.94	0.37	1.58	2.81
	N	3.55	3.44	3.72	2.92	3.81	2.91	3.33	3.32	3.77
	X	0.52	0.44	0.88	1.00	0.82	0.93	0.84	1.15	0.68
	Y	1.25	1.84	2.48	3.00	3.19	2.06	2.64	2.22	1.87
	Z	2.85	1.47	0.77	0.78	0.62	0.94	0.92	0.91	0.76
	R ²	0.62	0.89	0.96	0.89	0.97	0.98	0.98	0.94	0.98
	%D	20.43	12.29	10.36	17.39	15.70	13.36	11.46	14.69	10.15
FMM	k _F (meq/g)(dm ³ /g)n	2.00	3.34	3.27	3.51	3.10	3.58	3.56	4.11	3.11
	N	0.40	0.75	0.86	0.40	0.55	0.78	0.22	0.47	0.47
	R ²	0.46	0.85	0.96	0.88	0.98	0.97	0.98	0.93	0.98
	%D	33.22	14.64	11.87	17.09	15.49	12.96	11.14	14.32	16.13

En la Figura 3.26 y 3.27 se muestra la correlación entre la capacidad de adsorción experimental y la capacidad de adsorción calculada por los modelos multicomponentes para las hidrotalcitas de Mg-Al-NO₃ y Ni-Al-NO₃.

Se observa que efectivamente el modelo que mayor ajusta a los datos experimentales es el modelo de FME, Valenzuela et al. (2020) reportó el mismo ajuste para las isotermas de adsorción binarias de tartrazina y rojo allura, concluyendo que la adsorción se realizó en forma multimolecular es decir una adsorción química o una quimisorción [105].

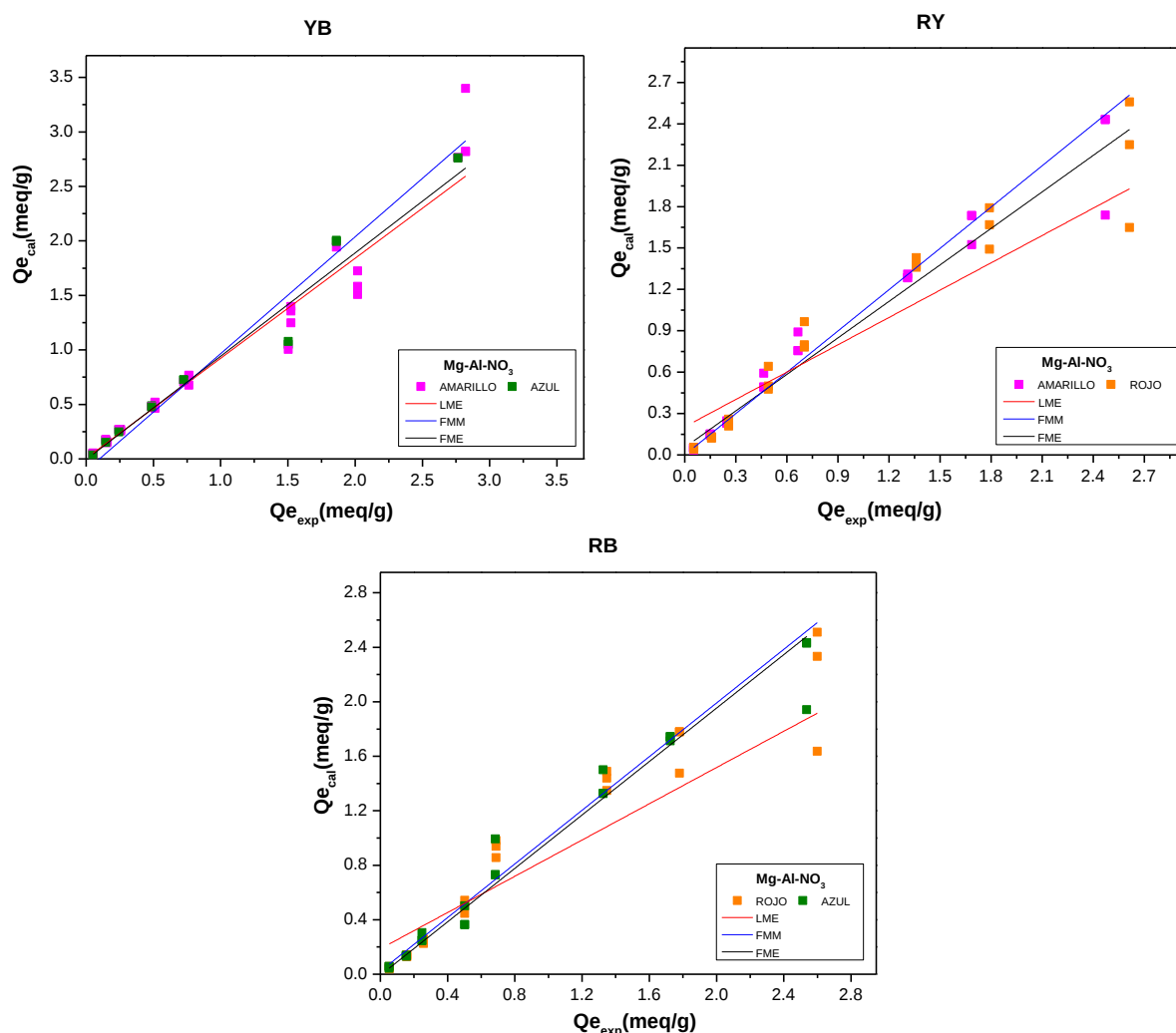


Figura 3.26 Comparación entre la capacidad de adsorción experimental y la capacidad de adsorción calculada por los modelos LME, FMM Y FME en las isotermas con hidrotalcitas de Mg-Al-NO₃.

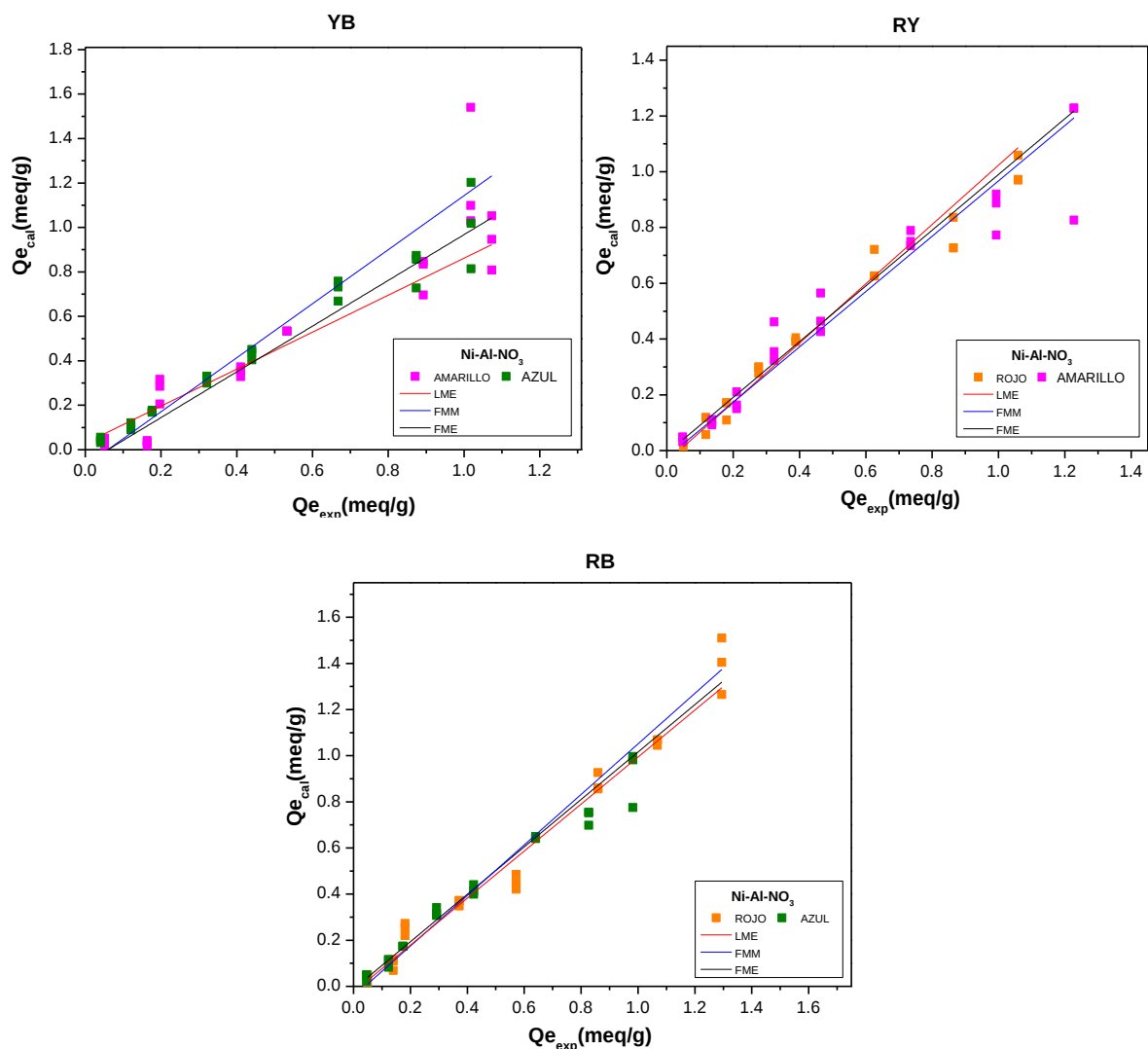


Figura 3.27 Comparación entre la capacidad de adsorción experimental y la capacidad de adsorción calculada por los modelos LME, FMM Y FME en las isothermas con hidrotalcitas de Ni-Al-NO₃.

Con base a los resultados de cinéticas e isothermas de adsorción con soluciones binarias se destaca que la hidrotalcita de Mg-Al-NO₃ sin calcinar tienen mayor capacidad de remoción de los colorantes como ya se había explicado anteriormente poseen mejores características fisicoquímicas que las hidrotalcitas de Ni-Al-NO₃, favoreciendo la adsorción de los colorantes.

Otro aspecto muy importante es que la capacidad de adsorción en soluciones binarias es mayor que en los experimentos con soluciones individuales, esto se atribuye a que los colorantes están en competencia. Los factores que influyen, es que uno de los colorantes se adsorba más que otro es el coeficiente de difusión y el incremento de la temperatura, ya que el colorante con mayor coeficiente de difusión tiene mayor movilidad en la solución acuosa para poder interactuar rápidamente en los sitios activos de la hidrotalcita y al tener la mayor parte de los sitios ocupados por un colorante hace que se incremente el valor de la capacidad de adsorción [106].

3.5 Experimentos de desorción

A) Desorción de los colorantes con soluciones desorbentes

En la Figura 3.26 y 3.27 se muestran los porcentajes de desorción de las hidrotalcitas de Mg-Al-NO₃ y de Ni-Al-NO₃ con diferentes soluciones desorbentes a diferentes concentraciones, donde se observa que en ambas hidrotalcitas los porcentajes de desorción más altos se obtuvieron con la solución de Na₂CO₃ a una concentración de 1 M y a un pH de 11, posiblemente se atribuye a que los iones CO₃²⁻ pueden remplazar a aniones SO₃²⁻ de colorantes; según la escala de afinidad el ion carbonato tiene mayor afinidad con las láminas de OH de las hidrotalcitas [4].

Los mayores porcentajes de desorción obtenidos para cada colorante en las hidrotalcitas de Mg-Al-NO₃ se desorbió el 11.9% de colorante azul No.1, 18.5% de colorante rojo No.2 y 27% de colorante amarillo No.5. Las hidrotalcitas de Ni-Al-NO₃ desorbieron 6.8% de azul No.1, 7.1% de colorante rojo No.2 y de colorante amarillo No.5 se desorbió el 25.7%.

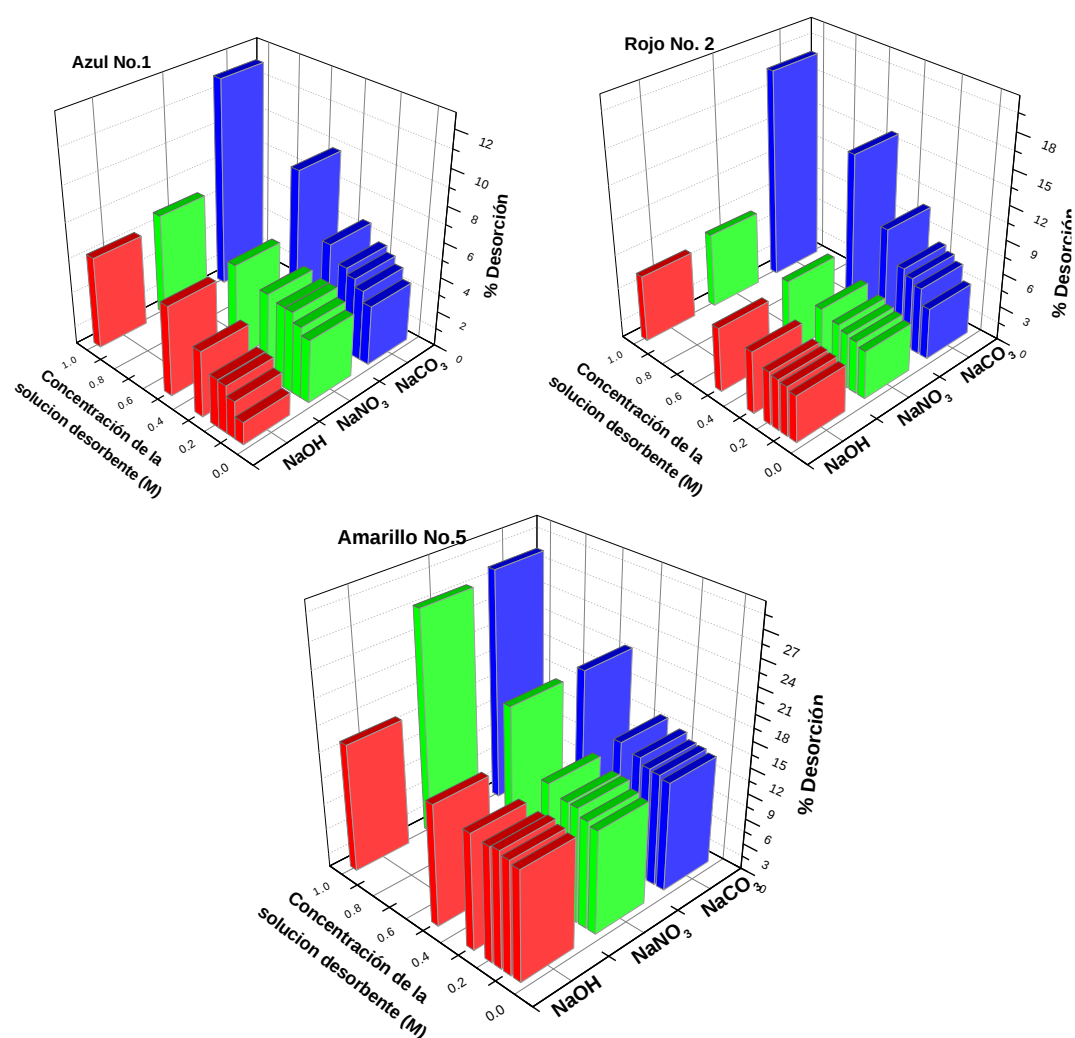


Figura 3.28 Porcentaje de desorción de las hidrotalcitas de Mg-Al-NO₃ con diferentes soluciones desorbentes.

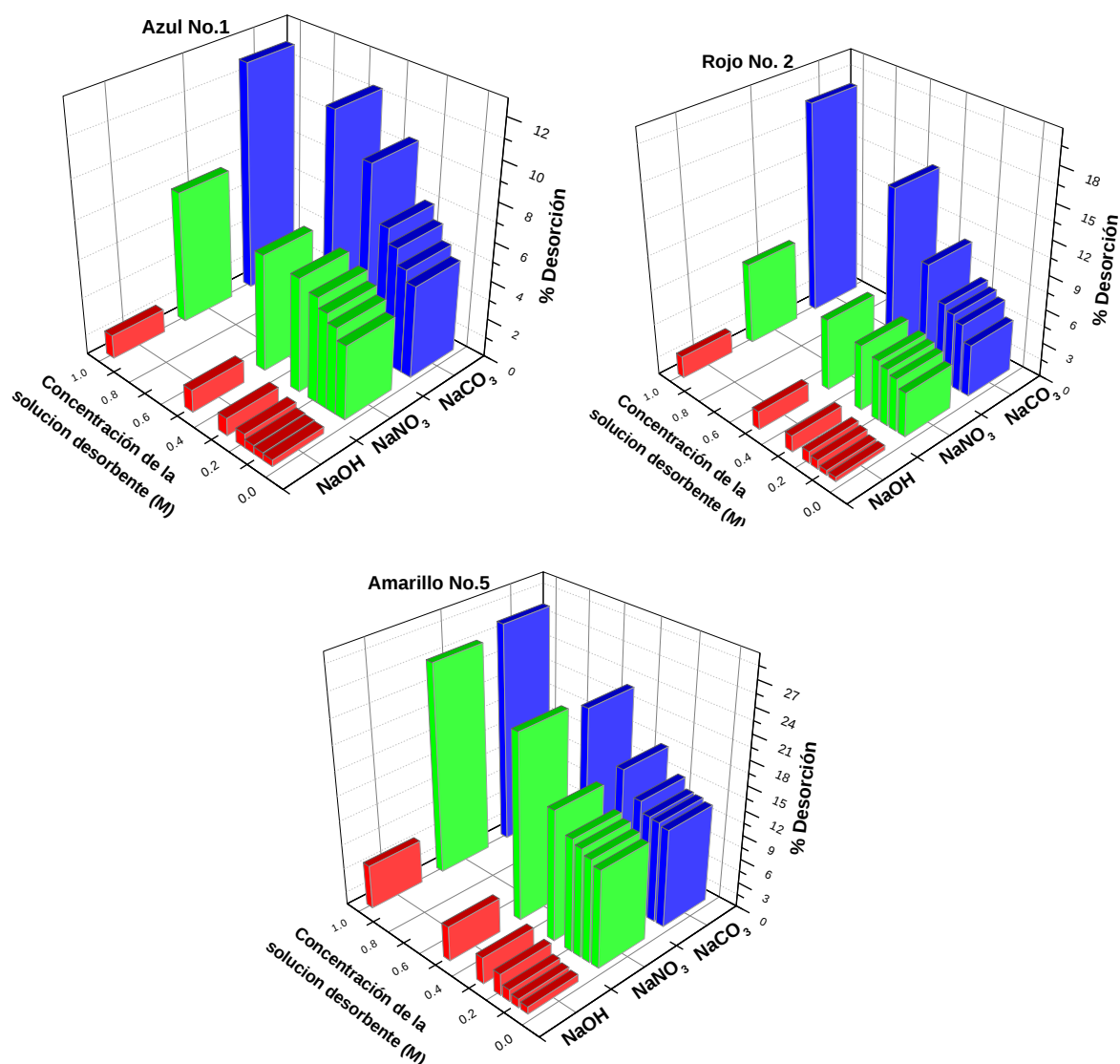


Figura 3.29 Porcentaje de desorción de las hidrotalcitas de Ni-Al-NO₃ con diferentes soluciones desorbentes.

En la Tabla 3.16 se muestran de los resultados de los experimentos de desorción, en donde se pueden observar los porcentajes de desorción de cada colorante. Los resultados reflejan que el colorante amarillo No.5 tiene mayor porcentaje de desorción ya que cuentan con el mayor porcentaje de difusión y esto hace que las moléculas de este colorante se transporten a la solución desorbente.

Tabla 3.16 Porcentaje de desorción de los colorantes con diferentes soluciones desorbentes a una concentración de 1M.

Colorante	Soluciones desorbentes	Mg-Al-NO ₃		Ni-Al-NO ₃	
		% Desorción	Capacidad de Desorción (meq/g)	% Desorción	Capacidad de Desorción (meq/g)
Azul No. 1	NaOH	5.2	0.020	1.2	0.005
	NaCO ₃	12.0	0.045	11.9	0.045
	NaNO ₃	5.9	0.022	6.9	0.026
Rojo No. 2	NaOH	5.9	0.029	1.9	0.009
	NaCO ₃	18.5	0.092	18.5	0.092
	NaNO ₃	6.6	0.033	7.1	0.035
Amarillo No. 5	NaOH	14.8	0.056	5.4	0.020
	NaCO ₃	27.0	0.102	25.7	0.102
	NaNO ₃	26.0	0.098	20.2	0.097

B) Degradación de los colorantes por medio de reclinación de la hidrotalcita

Los experimentos de la degradación del colorante se realizaron con la finalidad de reutilizar la hidrotalcita después de un proceso de adsorción para ello se degradaron los colorantes adsorbidos por medio de la recalcinación, cabe destacar que este procedimiento solo se realizó con las hidrotalcitas de Mg-Al-NO₃ ya soportan temperaturas altas superiores a los 300° C. En la Tabla 3.17 se observan los resultados obtenidos y se pudieron realizar hasta 5 ciclos de adsorción ya que las propiedades de la hidrotalcita no se modifican con la recalcinación, sin embargo, va disminuyendo su eficiencia de adsorción.

Tabla 3.17 Degradación de los colorantes por medio de recalcinación de la hidrotalcita

Color	Azul No.1		Rojo No. 2		Amarillo No.5	
Ciclo	%Adsorción	qt (meq/g)	%Adsorción	qt meq/g)	%Adsorción	qt (meq/g)
1	99.7	0.377	99.6	0.494	99.9	0.560
2	90.6	0.343	95.5	0.474	95.6	0.536
3	69.5	0.263	77.5	0.384	87	0.488
4	58	0.219	65.9	0.327	68.7	0.385
5	18.7	0.070	30	0.149	38.4	0.216

3.6 Parámetros termodinámicos

En la Tabla 3.18 se reportan los parámetros termodinámicos calculados para el proceso de adsorción de los colorantes azul No.1, rojo No.2 y amarillo No.5. El comportamiento respecto a la energía libre de Gibbs para las hidrotalcitas de Mg-Al-NO₃ y Ni-Al-NO₃ es similar. Los valores obtenidos para la energía libre de Gibbs son negativos, lo que significa que el proceso es espontáneo, además se puede observar que los valores de ΔG disminuyen a medida que aumenta la temperatura indicando que la espontaneidad se ve favorecida por el incremento de la temperatura. El valor negativo de ΔH indica que la adsorción de los colorante es exotérmico y el valor positivo de ΔS refleja la afinidad del adsorbente por el colorante en solución y algunos cambios estructurales en el adsorbente con el adsorbato, lo que favorece el proceso de adsorción [104].

Tabla 3.18 Parámetros termodinámicos en la adsorción de colorantes con hidrotalcitas de Mg-Al-NO₃ y Ni-Al-NO₃

Material		Mg-Al-NO ₃			Ni-Al-NO ₃		
Colorante	Temperatura (°K)	ΔG° (KJ/mol)	ΔH° (J/mol)	ΔS° (J/mol)	ΔG° (J/mol)	ΔH° (J/mol)	ΔS° (J/mol)
Azul No.1	283.15	-6215.08	-3307.7	10.268	-2863.63	-1785.63	3.80
	298.15	-6369.10			-2920.73		
	323.15	-6625.80			-3015.91		
Rojo No.2	283.15	-3412.03	-354.3	10.799	-8350.52	-3972.62	15.46
	298.15	-3574.02			-8582.44		
	323.15	-3843.99			-8968.98		
Amarillo No.5	283.15	-8611.07	-4683.5	13.871	-5693.95	-3106.26	9.13
	298.15	-8819.139			-5831.03		
	323.15	-9165.914			-6059.50		

3.7 Diseño del modelo de la RNA

Para el diseño de la RNA se tomaron los resultados experimentales de las cinéticas e isothermas de adsorción de las hidrotalcitas de Mg-Al-NO₃ y de Ni-Al-NO₃ para la remoción de los colorantes azul No.1, rojo No.2 y amarillo No.5 en soluciones acuosas con control de pH; el conjunto de datos experimentales se dividió en tres grupos para el entrenamiento, prueba y la validación de la RNA. En la Figura 3.30 se presenta la topología de la RNA diseñada con 5 variables de entrada, 6 variables de salida, 5 capas ocultas y 10 neuronas en cada capa.

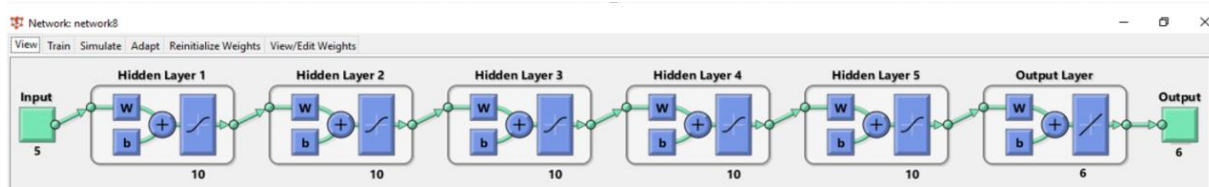


Figura 3.30 Topología de la RNA.

En la Tabla 3.19 se muestran los resultados calculados por la RNA, donde se exhiben los valores del coeficiente R^2 y el % D para predicciones con soluciones individuales y binarias, utilizando como adsorbentes hidrotalcitas de Mg-Al-NO₃ y de Ni-Al-NO₃. De acuerdo con los resultados, se encontró que la predicción de la capacidad de adsorción de los colorantes por RNA es una reproducción precisa de los datos obtenidos en los experimentos de adsorción realizados en el laboratorio, respaldada por los siguientes valores estadísticos: R^2 , MSE, RMSE y el %D .

Tabla 3.19 Resumen de los valores de predicción de la capacidad de adsorción de los colorantes con RNA.

HIDROTALCITA	COLOR/ MEZCLA BINARIA	q _{max} (meq/g)		R ²	MSE	RMSE	% D
		EXPERIMENTAL	RNA				
Mg-Al-NO ₃	Azul No.1	3.29	3.28	0.99	0.03	0.19	4.54
	Rojo No.2	5.34	5.37	0.99	0.04	0.20	3.95
	Amarillo No.5	6.48	6.45	0.99	0.15	0.39	4.46
	YB	3.02	3.00	0.98	0.72	0.84	4.23
	RY	3.36	3.54	0.98	0.24	0.49	3.36
	RB	3.27	3.24	0.98	0.15	0.38	3.01
Ni-Al-NO ₃	Azul No.1	2.59	2.71	0.98	0.10	0.32	3.25
	Rojo No.2	3.23	3.18	0.99	0.07	0.27	3.93
	Amarillo No.5	5.158	5.180	0.99	0.31	0.565	4.22
	YB	2.037	2.039	0.98	0.44	0.670	2.75
	RY	2.286	2.224	0.97	0.19	0.439	3.25
	RB	2.277	2.271	0.98	0.05	0.243	2.09

CONCLUSIONES

Se sintetizaron con éxito hidrotalcitas de Mg-Al-NO₃ y de Ni-Al-NO₃ por el método de coprecipitación con cristalización hidrotermal y adición de aminas.

El punto de carga cero de las hidrotalcitas de Mg-Al-NO₃ calcinadas es de 7.3 y para las hidrotalcitas sin calcinar es de 7.5, para las hidrotalcitas de Ni-Al-NO₃ calcinadas es de 6.1 y para las hidrotalcitas sin calcinar es de 6.5. La superficie de la hidrotalcita cambia su carga en función del pH, favoreciendo la adsorción de aniones a pH inferiores al PCC. La capacidad de intercambio aniónico es significativamente mayor en las hidrotalcitas sin calcinar, con valores de 77.99 meq/100 g para Mg-Al y 59 meq/100 g para Ni-Al. Esto indica que los iones interlaminares pueden ser intercambiados de manera eficiente sin alterar la composición o la estructura de la hidrotalcita.

Las hidrotalcitas de Mg-Al-NO₃ y Ni-Al-NO₃ presentan una morfología caracterizada por superficies en forma de placas grandes con partículas dispersas. El análisis EDS confirmó la presencia de los elementos Mg, Ni, Al, O y N, correspondientes a los componentes del ion interlaminar nitrato. Sin embargo, en las hidrotalcitas calcinadas, la ausencia de N se atribuye a la eliminación de este elemento durante el proceso de calcinación. Además, los espectros FTIR muestran señales típicas de materiales tipo hidrotalcita, evidenciando la presencia de grupos funcionales y enlaces OH, NO₃ y MO, lo que confirma su estructura y composición.

Las hidrotalcitas de Mg-Al-NO₃ y Ni-Al-NO₃ sin calcinar sufren pérdidas de peso en múltiples etapas, incluyendo la evaporación de agua, eliminación de agua interlaminar, eliminación de aniones nitrato y deshidroxilación de las láminas, resultando en una disminución total de masa del 49% y 32%, respectivamente, antes de su degradación. Ambas hidrotalcitas presentan una descomposición térmica en rangos de temperatura similares, aproximadamente entre 550-605°C y 350-380°C, respectivamente, lo que sugiere una estabilidad térmica.

Los difractogramas de rayos-X de las hidrotalcitas de Mg-Al-NO_3 y Ni-Al-NO_3 muestran la presencia de estructuras en capas bien formadas, con picos característicos de los materiales tipo hidrotalcita en los planos (003, 006, 009 y 015). La calcinación provoca el colapso de la estructura, pero la rehidratación induce una reconstrucción parcial de la estructura cristalina, evidenciando un efecto memoria. Sin embargo, en las hidrotalcitas de Ni-Al-NO_3 , la presencia de NiO y la formación de la fase espinela impiden la recuperación completa del espacio interlaminar.

La microscopía electrónica de transmisión reveló la morfología típica de las hidrotalcitas de Mg-Al-NO_3 , caracterizada por partículas en forma de placas con una disposición regular y un apilamiento ordenado de capas, similar a la de las hidrotalcitas naturales. Las hidrotalcitas MgAl-NO_3 , tanto sin calcinar como calcinadas, exhiben una isoterma tipo IV con bucle de histéresis H3, característica de materiales mesoporosos. La calcinación conlleva un aumento de la densidad estructural, provocado por la eliminación de agua y la descomposición de la estructura laminar original, lo que a su vez genera la colapsación de las capas laminadas y la formación de una estructura más compacta y densa. En contraste, la hidrotalcita sin calcinar presenta un mayor volumen estructural ($0.53 \text{ cm}^3/\text{g}$), lo que permite alojar a los colorantes estudiados.

Se determinó el coeficiente de difusión para los colorantes azul No. 1, rojo No. 2 y amarillo No. 5 en soluciones acuosas utilizando la correlación de Wilke-Chang. Los resultados indican que un mayor valor de este coeficiente se traduce en una mayor velocidad de difusión dentro de la hidrotalcita. El colorante amarillo No. 5 presentó el coeficiente de difusividad más alto, seguido por el colorante rojo No. 2 y, finalmente, el colorante azul No. 1. Además, se observó que la difusividad de los colorantes aumenta con la temperatura y disminuye con el aumento del peso molecular.

El pH de 6 es el óptimo para la adsorción de colorantes utilizando hidrotalcitas de Mg-Al-NO₃ y Ni-Al-NO₃, donde la superficie de la hidrotalcita se carga positivamente, atrayendo a los iones de colorante negativos y maximizando la interacción entre la superficie y los iones de colorante, esto se corrobora con los valores del punto de carga cero calculados y los resultados experimentales.

En las cinéticas de adsorción, el modelo de pseudo segundo orden se ajustó mejor a los datos experimentales, lo que sugiere que el proceso de adsorción es una quimisorción. En cuanto a las isotermas de adsorción, el modelo de Langmuir describió adecuadamente la adsorción de cada colorante individual, indicando que el proceso ocurre en sitios activos homogéneos en la superficie de la hidrotalcita. Sin embargo, para las soluciones binarias, el modelo de Freundlich multicomponente extendido fue el que mejor se ajustó a los datos experimentales, evidenciando una adsorción multimolecular, es decir, una adsorción química.

En los experimentos de isotermas de adsorción con soluciones individuales y binarias a diferentes temperaturas, se observó que el colorante amarillo No. 5 se remueve en mayor proporción que el colorante rojo No. 2 y el azul No. 1. Además, se encontró que, al incrementar la temperatura, la capacidad de adsorción aumenta, lo que se atribuye al aumento del coeficiente de difusividad. Esto permite una mayor movilidad y transferencia de moléculas de colorante a la superficie de la hidrotalcita. El colorante amarillo No. 5, con el mayor coeficiente de difusividad, se beneficia en los experimentos con soluciones binarias, lo que se refleja en un mayor porcentaje de remoción en competencia con los colorantes azul No. 1 y rojo No. 2.

El análisis de los parámetros termodinámicos calculados para ambas hidrotalcitas indica que el proceso de adsorción es espontáneo y exotérmico, lo que sugiere que la reacción es favorable y libera energía. Además, la entropía positiva revela una alta afinidad entre el adsorbato y el adsorbente, lo que facilita la interacción entre ambos.

En los experimentos de desorción, se obtuvieron los mejores resultados con la solución de NaCO₃ en las hidrotalcitas de Mg-Al-NO₃ y Ni-Al-NO₃, alcanzando un promedio de

recuperación de 12% para el colorante azul No. 1, 18.5% para el rojo No. 2 y 27% para el amarillo No. 5. Estos resultados superan a los obtenidos con las soluciones de NaCl y NaNO_3 . Este comportamiento se atribuye a la alta afinidad de los iones CO_3 por las láminas de OH de las hidrotalcitas, lo que facilita su intercambio con los iones adsorbidos en la región interlaminar, según la escala de afinidad.

Al evaluar la viabilidad de reutilizar la hidrotalcita para la degradación de colorantes mediante recalcinación, se encontró que es posible reutilizarla hasta cinco ciclos de adsorción y degradación, siempre y cuando se trate de hidrotalcitas de Mg-Al-NO_3 , que pueden ser calcinadas a temperaturas superiores a la temperatura de degradación de los colorantes. Los resultados obtenidos muestran que, incluso en el quinto ciclo, la hidrotalcita mantiene una eficiencia de adsorción significativa, alcanzando un 18,7% para el colorante azul No. 1, 30% para el colorante rojo No. 2 y 38,4% para el colorante amarillo No. 5.

La RNA predijo la capacidad máxima de adsorción de los colorantes azul no. 1, rojo no. 2 y amarillo no. 5 en solución acuosa individuales y binarias, utilizando una arquitectura de 5 capas ocultas y 10 neuronas. Con base a los valores estadísticos R^2 , MSE, RMSE y el %D, las redes neuronales se pueden aplicar con éxito a la predicción de fenómenos de adsorción de colorantes ya que es una reproducción precisa de los datos obtenidos en los experimentos de adsorción realizados en el laboratorio.

FUENTES CONSULTADAS

- [1] Rodríguez, F., Sosa, D. R. J. (2022). Hidróxidos Dobles Laminares (HDL) como material adsorbente en descontaminación de aguas contaminadas por colorantes azoicos. *Revis Bionatura*; 7 (3) 33. DOI: 10.21931/RB/2022.07.03.33.
- [2] Abdellaoui, K., Pavlovic, I., Barriga, C. (2019). Nanohybrid layered double hydroxides used to remove several dyes from water. *ChemEngineering*, 3(2), 41. DOI: 10.3390/chemengineering3020041.
- [3] Colmenares, M. C., Mare, E. (2017). Removal of chloride ions from de wastewater using hydrotalcites as adsorbent materials. *Rev. Ing. UC*, 24, 204-217.
- [4] J. C. Coyote-Jiménez, R. E. Zavala-Arce, M. L. Jiménez-Núñez, J. L. García-Rivas, N. A. Rangel-Vázquez, and B. García-Gaitán, (2021). LDH-MgAl-NO₃ synthesis with the intervention of ethylenediamine intended for the removal of fluoride ions from aqueous solution. *MRS Adv.*, vol. 6, no. 43–44, pp. 985–988, DOI: 10.1557/s43580-021-00163-5.
- [5] Cortés, R. P. (2018). La Agenda 2030 y sus Objetivos de Desarrollo Sostenible: antecedentes y perspectivas para promover el consumo y la producción sostenibles en Chile. *Revista de Derecho Ambiental*, (10), 99-121.
- [6] Frómeta, A. E. N., Inzunza, Z. C. L. (2019). Tópicos sobre contaminantes y contaminación del agua.
- [7] Valladares Cisneros M. G., Aranda Figueroa M. G., Romero Domínguez R. J. (2019). Adsorbentes de origen vegetal y su aplicación en la remoción amigable de colorantes presentes en agua, *Inventio*, vol. 15, no. 37. DOI: 10.30973/inventio/2019.15.37/7.
- [8] Nambela, L., Haule, L. V., Mgani, Q. (2020). A review on source, chemistry, green synthesis, and application of textile colorants. *Journal of Cleaner Production*, 246, 119036. DOI: 10.1016/j.jclepro.2019.119036.

- [9] Aguilar, J. M., Azuara, A. J. (2016). Remoción de colorantes textiles en agua mediante columnas empacadas con absorbentes híbridos. *Jóvenes en la ciencia*, 2(1), 359-363.
- [10] Gallego Ramírez, C y Rubio Clemente, A. (2022). Remoción de colorantes en aguas procedentes de la industria textil mediante el uso de biocarbón. Asociación de Químics i Enginyers de IIQS.
- [11] Marcano, D. (2018). Introducción a la Química de los colorantes. Colección Divulgación Científica y Tecnológica. Academia de Ciencias Físicas, Matemáticas y Naturales, Caracas, Venezuela. 254 p
- [12] Jadhav, I., Vasniwal, R., Shrivastava, D., Jadhav, K. (2016). Microorganism-based treatment of azo dyes. *Journal of Environmental Science and Technology*, 9(2), 188. DOI: 10.3923/jest.2016.188.197
- [13] Cerrón-Infantes, D. A., Unterlass, M. M. (2018). Síntesis ecoamigables de colorantes. *Revista de Química*, 32(1), 18-31.
- [14] Sutherland, A. J., Ruiz-Caldas, M. X., Lannoy, C. F. (2020). Electro-catalytic microfiltration membranes electrochemically degrade azo dyes in solution. *Journal of membrane science*, 611, 118335. DOI: 10.1016/j.memsci.2020.118335.
- [15] Fatima, M., Farooq, R., Lindström, R. W., Saeed, M. (2017). A review on biocatalytic decomposition of azo dyes and electrons recovery. *Journal of Molecular Liquids*, 246, 275-281. DOI: 10.1016/j.molliq.2017.09.063
- [16] Villada, Y., Hormaza, A. (2015). Análisis simultáneo de la remoción de azul brillante y rojo 40 mediante espectrofotometría de derivadas. *Ingeniería y desarrollo*, 33(1), 38-58. DOI: 10.14482/inde.33.L5526
- [17] Belmonte Vázquez J. L., Arroyo Córdoba I. J., Vázquez Guevara M. A., Cruz D., Peña Cabrera E. (2016). Colorantes artificiales en alimentos. *Nat. y Tecnol.*, vol. 10, no. 2007–672X, pp. 24–38.
- [18] Mendoza, L. A. Z. (2018). *Remoción de colorantes sintéticos de las aguas residuales de la industria alimentaria usando como material adsorbente biomasa de arroz*. Tesis Doctoral, Instituto Politécnico de Leiria (Portugal).

- [19] Coaquira Pari, F. Y. (2018). Determinación de la concentración del colorante tartrazina (E-102) en papillas procesadas para bebés expandidas en la ciudad de Arequipa–2017.
- [20] Arango Ruíz, Á., Garcés Giraldo, L. F. (2009). Remoción del colorante azoico amaranto de soluciones acuosas mediante electrocoagulación. *Revista Lasallista de investigación*, 6(2), 31-38.
- [21] Arroyave Rojas, J. A., Garcés Giraldo, L. F., Mejía Trujillo, J. (2009). Empleo del reactivo de Fenton para la degradación del colorante Tartrazina. *Revista Lasallista de investigación*, 6(1), 27-34
- [22] Moreno-Villalba, L., Ávila-Camacho, F. J., Montes-Cerón, I. G., Garrido-Hernández, A., Cardoso-Chávez, C. A., Pacheco-Piña, C. J. Diseño de un espectrofotómetro UV-VIS de bajo costo para la industria bioquímica: una revisión. PADI.DOI.org/10.29057/icbi.v9iEspecial2.7788
- [23] Díaz, N. A., Ruiz, J. A. B., Reyes, E. F., Cejudo, A. G., Novo, J. J., Peinado, J. P., Fiñana, I. T. (2010). Espectrofotetría: Espectros de absorción y cuantificación colorimétrica de biomoléculas. *Universidad de Córdoba*, 1-8.
- [24] Peñaloza, D. J., Barúa, M. G., Escalada, J. P., Pajares, A. (2023). Técnica espectroscópica de absorción atómica para determinaciones en química ambiental. *Informe Científico Técnico UNPA*, 15(3), 157-176. DOI: 10.22305/ict-unpa.v15.n3.987.
- [25] De Armas, C., Yadiana, Y. (2021). Estudio teórico de la medida del coeficiente de difusión en líquidos por métodos ópticos de interferometría holográfica.
- [26] García González, A. (2021). Estudio de adsorción de colorantes sintéticos disueltos en agua con biopolímeros a base de quitosano. Tesis de Doctorado. Instituto Tecnológico de Toluca.
- [27] Reyes Cruz, F. M. (2019). Evaluación de distintos adsorbentes basados en calcio en la adsorción del colorante índigo carmín. Tesis Maestría. Benemérita Universidad Autónoma de Puebla.
- [28] Gidado, S. M., Akanyeti, Í. (2020). Comparison of remazol brilliant blue reactive adsorption on pristine and calcined ZnAl, MgAl, ZnMgAl layered

- double hydroxides. *Water, Air, and Soil Pollution*, 231(4), 146. DOI: 10.1007/s11270-020-04522-0.
- [29] Nguyen, D. T. C., Le, H. T., Nguyen, T. T., Nguyen, T. T. T., Bach, L. G., Nguyen, T. D., Van Tran, T. (2021). Multifunctional ZnO nanoparticles bio-fabricated from *Canna indica* L. flowers for seed germination, adsorption, and photocatalytic degradation of organic dyes. *Journal of Hazardous Materials*, 420, 126586. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2021.126586.
- [30] Jawad, A. H., Abdulhameed, A. S., Kashi, E., Yaseen, Z. M., ALothman, Z. A., & Khan, M. R. (2022). Cross-linked chitosan-glyoxal/kaolin clay composite: parametric optimization for color removal and COD reduction of remazol brilliant blue R dye. *Journal of Polymers and the Environment*, 30(1), 164-178. DOI: 10.1007/s10924-021-02188-1.
- [31] Herawan, S. G., Ahmad, M. A. (2020, February). Study on adsorption of methylene blue on activated carbon from pinang frond using an experimental design to determine the optimum operating parameters. In *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science* (Vol. 426, No. 1, p. 012115). IOP Publishing. DOI: 10.1088/1755-1315/426/1/012115.
- [32] Abdellaoui, K., Pavlovic, I., Bouhent, M., Benhamou, A., Barriga, C. (2017). A comparative study of the amaranth azo dye adsorption/desorption from aqueous solutions by layered double hydroxides. *Applied Clay Science*, 143, 142-150. DOI: 10.1016/j.clay.2017.03.019.
- [33] Ghosh, P., Saha, S., Bishwas, R. K., Karmaker, S., & Saha, T. K. (2022). Adsorption of amaranth onto natural peanut husk and cationic surfactant-modified peanut husk from aqueous solution: kinetic, isotherm and thermodynamic analyses. *Cellul. Chem. Technol.*, 56(3–4), 443-460.
- [34] Dinçer, A., KARANFİL, B. P., Menfaatli, E., Zihnioğlu, F. (2021). Investigation on Adsorption Properties of Egg White Protein Polymers Using a Model Azo Dye Amaranth. *Journal of International Environmental Application and Science*, 16(1), 1-11.

- [35] Ouassif, H., Moujahid, E. M., Lahkale, R., Sadik, R., Bouragba, F. Z., Diouri, M. (2020). Zinc-Aluminum layered double hydroxide: Highly efficient removal by adsorption of tartrazine dye from aqueous solution. *Surfaces and Interfaces*, 18, 100401. DOI: 10.1016/j.surfin.2019.100401.
- [36] Ahmadi Iranshahi, A., & Kouchakzadeh, G. (2023). Investigation of the Ability of Synthesized Layered Double Hydroxide Ni/Al to Remove Tartrazine Dye. *Journal of Color Science and Technology*, 16(4), 373-384.
- [37] Grover, A., Mohiuddin, I., Malik, A. K., Aulakh, J. S., Kim, K. H. (2019). Zn-Al layered double hydroxides intercalated with surfactant: Synthesis and applications for efficient removal of organic dyes. *Journal of cleaner production*, 240, 118090. DOI: 10.1016/j.jclepro.2019.118090.
- [38] Memon, N., Kanwal, U., Memon, A., Memon, S. S., Memon, S. Q. (2021). Synthesis, characterization, and application of Co-Al-Zn layered double hydroxide/hydrochar composite for simultaneous removal of cationic and anionic dyes. *Journal of Chemistry*, 2021, 1-14. DOI: 10.1155/2021/1138493.
- [39] Colasurdo, D. D. (2020). *Estudio de la adsorción de los pesticidas Pendimetalina y Metolaclor sobre materiales carbonosos y silíceos para su eliminación de aguas contaminadas*. Tesis Doctoral. Universidad Nacional de La Plata.
- [40] Torres-Pérez, J., Girón, P. N. L. T., Avitia, A. Y. C., Urrutia, K. A. C., Rios, M. D. (2020). Preparación de carbón activado a partir de residuos de Zea mays para eliminar tartrazina. *CULCyT: Cultura Científica y Tecnológica*, 17(1), 1. DOI: 10.20983/culcyt.2020.1.2.1.
- [41] Cuizano Vargas, N. A. (2018). Adsorción de colorantes catiónicos en soluciones acuosas por perlas de alginato de calcio con maghemita. Tesis de Maestría. Universidad Peruana Cayetano Heredia
- [42] Montoya Bautista C. V. (2013). Remoción de As (III Y V) presente en agua mediante el proceso de adsorción con escoria metalúrgica de acero. Tesis de Maestría. Universidad Nacional Autónoma de México, México.

- [43] Bodevin, M. A. C. (2005). *Obtención de antecedentes experimentales para un tratamiento avanzado de adsorción de EDTA en turba magallánica*. Tesis Doctoral. Universidad de Concepción.
- [44] Cantor Campos, P. M. (2020). Preparación y caracterización de carbón activado y sílice mesoestructurada tipo sba-15 magnetizada para explorar su capacidad de adsorción de fenol y 4-nitrofenol. Tesis de Maestría. Universidad de Ciencias Aplicadas y Ambientales.
- [45] Girish, C. R. (2017). Various isotherm models for multicomponent adsorption: A review. *Int. J. Civ. Eng. Technol*, 8(10), 80-86.
- [46] Jiménez López, B. A. (2022). Adsorción de aniones de selenio, diclofenaco y otros contaminantes tóxicos en solución acuosa sobre diversos nanomateriales. *Tesis de doctorado. Universidad Autónoma de San Luis Potosí Facultad*
- [47] Volesky, B. (2003). Biosorption process simulation tools. *Hydrometallurgy*, 71(1-2), 179-190.
- [48] García Espinosa, A. (2008). *Inmovilización de mediadores redox en matrices poliméricas y su aplicación en la biotransformación reductiva de un colorante azo*. Tesis de Maestría. Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.
- [49] Sánchez, C. (2015). Intercambio iónico (FT-TER-006). *Universidade Da Caruã. Serie: Tratamientos Terciarios*.
- [50] Ramírez-Llamas, L. A., Leyva-Ramos, R., Jacobo-Azuara, A., Martínez-Rosales, J. M., Isaacs-Paez, E. D. (2015). Adsorption of fluoride from aqueous solution on calcined and uncalcined layered double hydroxide. *Adsorption Science and Technology*, 33(4), 393-410. DOI: 10.1260/0263-6174.33.4.393.
- [51] Hincapié Mejía, G., Cardona Cuervo, S., Ríos L. A. (2018). Estudio termodinámico de la adsorción de un colorante azóico por medio de un residuo lignocelulósico en medio acuoso. *Ingeniería y Desarrollo*, 36(1), 97-118.

- [52] Huanay, H., Casas De La Cruz, N. B. (2016). Adsorción del color fucsia sobre Carbones Activados Preparados de madera tornillo: Equilibrio, cinética y termodinámica. Universidad Nacional del Centro del Perú
- [53] Amaringo Villa, F. A., Del Socorro, A. (2018). Adsorption of red 40 dye on rice husk: determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic of the process. *Tecnura*, 22(56), 13-28.
- [54] Vallet Sánchez, A. (2013). Síntesis y caracterización de catalizadores para la oxidación húmeda catalítica de colorantes y aguas residuales. DOI: 10.1016/S0141-0229(03)00220-5. L
- [55] González Guerra, J. S. (2020). Síntesis, funcionalización y caracterización de catalizadores tipo hidrotalcita por el método de coprecipitación para ensayos en reacción de transesterificación. Universidad de Córdoba
- [56] Damián, G. (2017). Síntesis y caracterización de hidróxidos dobles laminares (HDL) con adición de cationes M4+. Tesis de doctorado. *Universidad Autónoma Metropolitana*.
- [57] Martínez, D. R., Carbajal, G. G. (2012). Hidróxidos dobles laminares: arcillas sintéticas con aplicaciones en nanotecnología. *Avances en química*, 7(1), 87-99.
- [58] Alexandrica, M. C., Sillion, M., Hritcu, D., Popa, M. I. (2015). Layered double hydroxides as adsorbents for anionic dye removal from aqueous solutions. *Environmental Engineering and Management Journal (EEMJ)*, 14(2).
- [59] Arenas González, J. C. (2016). Remoción del colorante amarillo ácido 14 vía adsorción con materiales tipo hidrotalcita NiMgAl. Tesis, Instituto Politécnico Nacional.
- [60] Mazarío Santa-Pau, J. (2020). Catalizadores heterogéneos para la síntesis de piperazinas a partir de glicerol. Tesis de Maestría. Universidad Politécnica de València

- [61] Hernández González, K. J. (2020). Síntesis, caracterización y evolución térmica de una serie de especies tipo hidrotalcita y sus respectivos óxidos mixtos. Universidad de Córdoba.
- [62] Jaimes Arias, L. C. (2016). Remoción de fenol utilizando catalizadores tipo hidrotalcita de Mg-Al, modificados con Co, Cu y Zn. Universidad de Ciencias Aplicadas y Ambientales Química
- [63] Grau-Atienza, A. (2016). Preparación y caracterización de zeolitas jerarquizadas con estructura MFI y FAUJASITA: Análisis de diferentes métodos de incorporación de mesoporosidad en las mismas. Tesis de Doctorado. Universidad de Alicante.
- [64] Ita Balta, Y. A., López Mendéz, D. A. Evaluación de la capacidad de adsorción del colorante reactivo Synozol Red K-3BS utilizando como adsorbente una arcilla modificada térmicamente. Universidad Católica de Santa María
- [65] Salgado, C. M., Dam, R. S. F., Salgado, W. L., Werneck, R. R. A., Pereira, C. M. N. A., Schirru, R. (2020). The comparison of different multilayer perceptron and General Regression Neural Networks for volume fraction prediction using MCNPX code. *Applied Radiation and Isotopes*, 162, 109170. DOI: 10.1016/j.apradiso.2020.109170
- [66] Nguyen, V. D., Nguyen, H. T., Vranova, V., Nguyen, L. T., Bui, Q. M., Khieu, T. T. (2021). Artificial neural network modeling for Congo red adsorption on microwave-synthesized akaganeite nanoparticles: optimization, kinetics, mechanism, and thermodynamics. *Environmental Science and Pollution Research*, 28, 9133-9145. DOI: 10.1007/s11356-020-10633-2.
- [67] Daneshvar, N., Khataee, A. R., Djafarzadeh, N. (2006). The use of artificial neural networks (ANN) for modeling of decolorization of textile dye solution containing CI Basic Yellow 28 by electrocoagulation process. *Journal of hazardous materials*, 137(3), 1788-1795.
- [68] Ghaedi, A. M., Vafaei, A. (2017). Applications of artificial neural networks for adsorption removal of dyes from aqueous solution: a review. *Advances in colloid and interface science*, 245, 20-39. DOI: 10.1016/j.cis.2017.04.015.

- [69] Del Dedo, S. E. (2015). *Aplicación computacional de un nuevo algoritmo híbrido (ANN-AGDC) en cinética química*. Tesis Doctoral. Universidad de Salamanca.
- [70] Pauletto, P. S., Gonçalves, J. O., Pinto, L. A. A., Dotto, G. L., Salau, N. P. G. (2020). Single and competitive dye adsorption onto chitosan-based hybrid hydrogels using artificial neural network modeling. *Journal of colloid and interface science*, 560, 722-729. DOI: 10.1016/j.jcis.2019.10.106
- [71] Mujica-F, V. C., Linares, C. F., Velásquez, I. (2015). The effect of treatment: Microwave radiation and co-precipitation on Co-Al and Ni-Al hydrotalcites crystal properties. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 35(2), 344-356.
- [72] García-González, A., Zavala-Arce, R. E., Avila-Pérez, P., Jiménez-Núñez, M. L., García-Gaitán, B., García-Rivas, J. L. (2020). Development of standardized method for the quantification of azo dyes by UV-Vis in binary mixtures. *Analytical biochemistry*, 608, 113897. DOI: 10.1016/j.ab.2020.113897.
- [73] Rodríguez-Ruiz, J., Osorio-Herrera, S., Meza-Fuentes, E. (2020). Efecto de la sustitución de zinc por níquel en sólidos del tipo hidrotalcita. *Matéria (Rio de Janeiro)*, 25, e-12605. DOI: 10.1590/s1517-707620200002.1005.
- [74] Zhang, J., Xia, Q., Hong, X., Chen, J., Liu, D. (2021). Synthesis of layered double hydroxides with nitrate and its adsorption properties of phosphate. *Water Science and Technology*, 83(1), 100-110. DOI: 10.2166/wst.2020.567.
- [75] Díaz García, P. M. (2018). Estudio del proceso de regeneración de Hidrotalcitas en la eliminación de colorantes aniónicos. Universidad Politécnica de Madrid.
- [76] Shen, S., Guo, W., Zhuang, W., Yang, W., Qin, L., Liu, X., Yue, Z. (2021, August). Effect of Sm-doped Ni-Al layered double hydroxide on electrochemical performance for supercapacitors. In *Journal of Physics: Conference Series* (Vol. 2009, No. 1, p. 012008). IOP Publishing.

- [77] Oviedo, E., Ayrault, P., Brunet, S., & Linares, C. (2017). Síntesis y caracterización de hidrotalcitas terciarias y sus óxidos: $\text{Me}_2^+ \text{Fe}_3^+ \text{Al}_3^+$ ($\text{Me}_2^+ = \text{Co}_2^+, \text{Mg}_2^+, \text{Ni}_2^+$ o Zn_2^+). *Revista INGENIERÍA UC*, 24(3), 341-350.
- [78] Palapa, N. R., Taher, T., Mohadi, R., Said, M., Lesbani, A. (2018, October). Synthesis of Ni/Al layered double hydroxides (LDHs) for adsorption of malachite green and direct yellow dyes from solutions: Kinetic and thermodynamic. In *AIP Conference Proceedings* (Vol. 2026, No. 1). AIP Publishing. DOI: 10.1063/1.5064993
- [79] Ríos-León, I., Solano-Polo, C., Rodríguez-Ruiz, J., Espinosa-Fuentes, E., Meza-Fuentes, E. (2017). Estudio a través de espectroscopia infrarroja y termogravimetría del efecto de la temperatura en hidrotalcitas de níquel y aluminio. *Dyna*, 84(201), 9-16. DOI: 10.15446/dyna. v84n201.5976
- [80] Nejati, K., Mokhtari, A., Khodam, F., Rezvani, Z. (2016). Syntheses of Mg–Al–NO₃ layered double hydroxides with high crystallinity in the presence of amines. *Canadian Journal of Chemistry*, 94(1), 66-71. DOI: 10.1139/cjc-2015-0265.
- [81] Jiménez, C. S., Arízaga, G. G. C. (2016). Sistema de síntesis de hidróxidos dobles laminares con nitrato para reducir contaminación con carbonato y monitoreo de intercambio de nitrato interlaminar. *Avances en Química*, 11(1), 11-16.
- [82] Zhu, J., Zeng, B., Mo, L., Jin, F., Deng, M., Zhang, Q. (2021). One-pot synthesis of MgAl layered double hydroxide (LDH) using MgO and metakaolin (MK) as precursors. *Applied Clay Science*, 206, 106070.
- [83] Jin, Z. L., Wang, Y. P. (2021). Strategy of Graphdiyne ($\text{g}-\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$) Preparation Coupling with the Flower-Like NiAl-LDH Heterojunctions for Efficient Photocatalytic Hydrogen Evolution. *Chemistry–A European Journal*, 27(49), 12649-12658.
- [84] Lesbani, A., Taher, T., Palapa, N. R., Tarmizi, R. D., Aseri, S. V., Irianty, Y., Mohadi, R. (2020, June). Intercalated layered double hydroxides $\text{M}_2^+/\text{M}_3^+$

- (M2+: Mg, Ca, Ni; M3+: Al) with tungstosilicate polyoxometalate. In *AIP Conference Proceedings* (Vol. 2242, No. 1). AIP Publishing. DOI: 10.1063/5.0007910.
- [85] Kartsonakis, I. A., Karaxi, E. K., Charitidis, C. A. (2016). Evaluation of polymer composites based on core/shell polystyrene/Mg–Al–NO₃ layered double hydroxides for chloride entrapment. *Plastics, Rubber and Composites*, 45(2), 50-57. DOI: 10.1080/14658011.2015.1133116.
- [86] Nejati, K., Mokhtari, A., Khodam, F., Rezvani, Z. (2016). Syntheses of Mg–Al–NO₃ layered double hydroxides with high crystallinity in the presence of amines. *Canadian Journal of Chemistry*, 94(1), 66-71. DOI: 10.1139/cjc-2015-0265.
- [87] Bautista Tejedor, C. (2019). Estudio de la adsorción de boro en hidróxidos dobles laminares (HDL). Universidad Politecnica de Madrid.
- [88] Oviedo, E., Brunet, S., Linares, C. (2020). Hidrodesulfuración de tiofeno usando catalizadores CoMo soportados sobre óxidos mixto de Ni Fe Al. *Catálisis*, 9(2), 56-62. DOI: 10.5281/zenodo.4291231.
- [89] Giraldo Osorio, Ó. H., Arias Duque, N. P., Aguirre Cortés, J. M. (2015). Propiedades dieléctricas de hidróxidos dobles laminares de Mg: Al. *Revista de la Sociedad Química del Perú*, 81(3), 224-231.
- [90] Villegas, J. C., Giraldo, O. H., Suib, S. L. (2002, August). New layered double hydroxides containing intercalated manganese oxide nanoparticles: Synthesis and characterization. In *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* (Vol. 224, pp. U721-U721). 1155 16TH ST, NW, Washington, Dc 20036 Usa: Amer Chemical Soc.
- [91] Panda, H. S., Srivastava, R., Bahadur, D. (2008). Shape and size control of nano dispersed Mg/Al layered double hydroxide. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 8(8), 4218-4223. DOI: 10.1166/jnn.2008.AN22.
- [92] Li, L., Warszawik, E., Van Rijn, P. (2023). pH-Triggered Release and Degradation Mechanism of Layered Double Hydroxides with High Loading

- Capacity. *Advanced Materials Interfaces*, 10(8), 2202396. DOI:10.1002/admi.202202396
- [93] Tech, J. E. T. (2021). Mg-Cr layered double hydroxide with intercalated oxalic anion for removal cationic dyes rhodamine B and methylene blue. *Journal of Environmental Treatment Techniques*, 9(1), 85-94. DOI: 10.47277/jett/9(1)94.
- [94] Peng, C., Dai, J., Yu, J., Yin, J. (2015). Calcined Mg-Fe layered double hydroxide as an absorber for the removal of methyl orange. *Aip Advances*, 5(5). DOI: 10.1063/1.4921455.
- [95] Santos, R. M. M., Tronto, J., Briois, V., Santilli, C. V. (2017). Thermal decomposition and recovery properties of ZnAl-CO₃ layered double hydroxide for anionic dye adsorption: insight into the aggregative nucleation and growth mechanism of the LDH memory effect. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(20), 9998-10009. DOI: 10.1039/c7ta00834a.
- [96] Zapata Loaiza, M. I. (2022). Eliminación de los colorantes amaranto, azul de metileno, naranja de metilo, rodamina B y rojo Congo mediante procesos avanzados de oxidación. Universidad politécnica de Cartagena.
- [97] Augustus, A., Fomentarius, F. (2022). Basic Red 18 and Remazol Brilliant Blue R biosorption using *Russula Brevipes*.
- [98] Boubakri, S., Djebbi, M. A., Bouaziz, Z., Namour, P., Jaffrezic-Renault, N., Amara, A. B. H., ... Kalfat, R. (2018). Removal of two anionic reactive textile dyes by adsorption into MgAl-layered double hydroxide in aqueous solutions. *Environmental Science and Pollution Research*, 25, 23817-23832.
- [99] Naik, A. P., Sawant, J. V., Mittal, H., Al Alili, A., Morajkar, P. P. (2021). Facile synthesis of 2D nanoflakes and 3D nanosponge-like Ni_{1-x}O via direct calcination of Ni (II) coordination compounds of imidazole and 4-nitrobenzoate: Adsorptive separation kinetics and photocatalytic removal of Amaranth dye contaminated wastewater. *Journal of Molecular Liquids*, 325, 115235. DOI: 10.1016/j.molliq.2020.115235.
- [100] Tanzifi, M., Hosseini, S. H., Kiadehi, A. D., Olazar, M., Karimipour, K., Rezaiemehr, R., Ali, I. (2017). Artificial neural network optimization for methyl

- orange adsorption onto polyaniline nano-adsorbent: kinetic, isotherm and thermodynamic studies. *Journal of Molecular Liquids*, 244, 189-200.
- [101] Villada, Y., Hormaza, A. (2015). Análisis simultáneo de la remoción de azul brillante y rojo 40 mediante espectrofotometría de derivadas. *Ingeniería y desarrollo*, 33(1), 38-58. DOI: 10.14482/inde.33.L5526
- [102] Villa, F. A. (2015). Estudio de la adsorción de una mezcla binaria de colorantes de interés industrial sobre cascarilla de arroz. *Universidad Nacional de Colombia Sede Medellín*.
- [103] Polanco-Gamboa, D. M., Olguín-Gutiérrez, M. T., Abatal, A. M. (2024). Remoción del colorante industrial azul de metileno utilizando el alga parda *fucus vesiculosus*. *Journal of Energy, Engineering Optimization and Sustainability*, 8(1), 15-28.
- [104] Arrieta, A. R. A., Rangel, A. J. L., Castilla, M. C. R. (2017). Removal of methylene blue from aqueous solutions using cassava peel (*Manihot esculenta*) modified with phosphoric acid//Remoción de azul de metileno de soluciones acuosas utilizando cáscara de yuca (*Manihot esculenta*) modificada con ácido fosfórico. *Prospectiva*, 15(2), 60-73. DOI: 10.15665/rp.v15i2.777.
- [105] Valenzuela-Padilla, A. A., Torres-Pérez, J. (2020). Remoción de colorantes azóicos (A5 y R40) con carbón activado de cáscara de nuez. *Ingeniería, investigación y tecnología*, 21(3).DOI: 10.22201/fi.25940732e.2020.21.3.027.
- [106] Giraldo Ardila, S. (2021). Remoción de fosfato, azul de metileno y Cd^{2+} en soluciones acuosas usando cáscaras de naranja: estudios de adsorción en sistemas mono y multicomponente. Universidad de Medellin Facultad