

**ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN Y DESCOMPOSICIÓN DE LOS COLORANTES
NARANJA Y VERDE DE METILO POR MEZCLAS DE ZEOLITA NaP CON
HIDROTALCITAS DE CATIONES Cu^{2+} , Ni^{2+} , $\text{Co}^{2+,3+}$ y $\text{Fe}^{2+,3+}$.**

Yeison Leonardo Herrera Archila

Trabajo de grado para optar el título de Químico

Director

Jose Antonio Henao Martínez

Doctor en Química Aplicada

Codirector

Jose Hernando Quintana Mendoza

Químico

Universidad Industrial de Santander

Grupo de Investigación en Química Estructural (GIQUE)

Facultad de ciencias

Escuela de Química

2018

Agradecimientos

Quisiera expresar mi más sincero y profundo agradecimiento al Dr Jose Antonio Henao, por permitirme ser parte del grupo de investigación en química estructural (GIQUE), por su calidad humana como director y por todas las asesorías brindadas durante la ejecución de mi tesis. De la misma manera, extendo este sentimiento, a mi codirector Jose Hernando Quintana, mi maestro en las prácticas de laboratorio, gracias José por todas las enseñanzas, por su paciencia y tiempo, que fueron cruciales en la realización de este proyecto.

A mi madre, mi primera maestra de vinilo y pincel, la persona que más ha confiado en mí y quien me ha apoyado en cada paso que doy en la vida, hoy soy el producto de tu amor y dedicación.

A mi padre, quien me dio la más grande lección de vida, nunca olvidare el valor con el que tu solo enfrentaste esa enfermedad que acabo con tu presencia y cambio mi pensamiento de vida. Siempre te llevo en mi mente y te doy gracias por poner en mi camino a esos tres ángeles llamados Laura, Angie y Karent, quienes trajeron tranquilidad y llenaron parte de ese vacío que dejaste en mi corazón. A mi hermano Darwin por todo el apoyo que me ha brindado y a mi hermano Jefferson, hijo, tú me has enseñado la cara de un mundo ajeno a muchos.

A esos tres ángeles, gracias por cada uno de los momentos, minutos, segundos e instantes que compartieron conmigo, porque reímos, lloramos y nos burlamos juntos, por aguantar a un tipo tan estresante y misterioso como yo, ustedes son un regalo para mi vida.

A mis amigos de vida, Damian, Miguel y Felix, quienes me han acompañado en los buenos y malos momentos de mi vida, gracias por una amistad sincera y por compartir parte de su tiempo conmigo.

A mis compañeros del GIQUE, por todos los momentos compartidos, especialmente a Cristian, Andrea, Laura, Jeferson y Andres, quienes me enseñaron y acogieron cuando entre al laboratorio. A María y a Deysi, más que mis compañeras mis socias, gracias por los buenos momentos, volví a reír en el laboratorio después de un largo tiempo de soledad.

A mis vecinos del LSO, Sergio, Manuel, Diana, Marly y Laura por todos los momentos de break compartidos y toda la colaboración durante mi estancia en el laboratorio.

Al Dr Alirio Palma y al Dr Julio Pinzón por la ayuda brindada en insumos que necesite durante la ejecución del proyecto. Asimismo, al laboratorio de instrumental de la escuela de química, especialmente a sus conductoras, Lucia y Lyda por la asesoría en el manejo de equipos y por todas las colaboraciones brindadas.

Al laboratorio de Rayos X por la colaboración en la toma de datos de los perfiles de los materiales, así como al laboratorio de Microscopia Electrónica de Barrido bajo la dirección del Dr. Carlos Ríos, por los análisis morfológicos de las muestras.

A todos muchísimas gracias.

Tabla de Contenido

Introducción	16
1. Marco teórico y antecedentes	18
2. Hipótesis	32
3. Objetivos.....	33
3.1. Objetivo general.....	33
3.2. Objetivos específicos	33
4. Metodología.....	34
4.1. Etapa 1: síntesis hidrotérmica de zeolita NaP.....	34
4.2. Etapa 2: síntesis por coprecipitación a baja saturación de HDL's.....	36
4.3. Etapa 3: Estudio de la remoción de colorantes.....	38
4.4. Métodos de identificación y caracterización.....	40
4.4.1. Difracción de rayos X de muestras policristalinas:.....	40
4.4.2. Espectroscopia de absorción atómica:	40
4.4.3. Espectroscopia infrarroja:	40
4.4.4. Espectroscopía UV-VIS:.....	41
4.4.5. Microscopía electrónica de barrido:.....	41
4.4.6. Cromatografía líquida HPLC:.....	41
4.4.7. Espectroscopia de fluorescencia de rayos X de reflexión total (TXRF):.....	41

5. Resultados y Discusión.....	42
5.1. Etapa 1: Síntesis hidrotérmica.	42
5.1.1. Síntesis de precursores.....	42
5.1.1.1. Aluminato de sodio:.....	42
5.1.1.2. Silicato de sodio:.....	43
5.1.2. Síntesis de zeolita NaP:.....	44
5.2. Etapa 2: síntesis por coprecipitación de baja saturación de HDL's.....	49
5.3. Etapa 3: estudio de la remoción y degradación de los colorantes.....	67
5.3.1. Ensayo A: Estabilidad de los colorantes a luz UV-C, Luz ambiente y oscuridad.....	68
5.3.2. Ensayo B: Capacidad de remoción de colorantes por hidróxidos dobles laminares y zeolita NaP.....	70
5.3.3. Ensayo C: capacidad de remoción de colorantes por mezcla hidróxidos dobles laminares y zeolita NaP.....	76
5.3.4. Ensayo D: caracterización de la fase sólida y líquida luego del proceso de remoción.....	79
6. Conclusiones.....	93
7. Recomendaciones.....	95
8. Divulgación de Resultados.....	96
Referencias bibliográficas.....	97
Apéndices.....	102

Lista de Figuras

Figura 1. Proceso de construcción de materiales zeolíticos a partir de unidades primarias tetraédricas TO4. adaptado de Benito (2013)	20
Figura 2. a. estructura secundaria Gis, vista a lo largo del eje a (derecha) y eje b (izquierda); b. cavidades fusionadas vistas a lo largo del eje b (izquierda) y del eje a (derecha). Adaptado de: http://www.iza-structure.org/databases/ModelBuilding/GIS	21
Figura 3. Armazón de la zeolita NaP. Adaptado de http://www.iza-structure.org/databases/ModelBuilding/GIS.pdf (consultado:24/04/17).	22
Figura 4. Estructura de la hidrotalcita y sus principales planos cristalográficos. Adaptado de programa Mercury-Crystal Structure Visualisation, Exploration and Analysis Made Easy.	23
Figura 5. Estructura del colorante verde de metilo.	28
Figura 6. Estructura del colorante naranja de metilo.	29
Figura 7. Sistema aislado de luz externa.....	39
Figura 8. Curva de calibración de aluminio.....	43
Figura 9. Curva de calibración del silicio.	44
Figura 10. Patrones de difracción de la zeolita NaP a diferentes tiempos de envejecimiento. 12 horas (ZYG12); 24 horas (ZYG13); 72 horas (ZYG14).....	45
Figura 11. Esquema de reacción de la zeolita junto con los resultados de SEM e IR.	48
Figura 12. Patrones de difracción de los HDL's con sustituciones de Cu^{2+}	50
Figura 13. Patrones de difracción de HDL con sustituciones de Ni^{2+}	51
Figura 14. Patrones de difracción de HDL's con sustituciones de $\text{Co}^{2+,3+}$	52
Figura 15. Patrones de difracción de HDL's con sustituciones de $\text{Fe}^{2+,3+}$	53

Figura 16. Diagrama de potencial versus pH para el hierro. Fuente: http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/3.1Ejemploredoxyacidez:Hierro_2049.pdf	54
Figura 17. Espectros de UV-VIS/DR, función de Kubelka-Munk vs longitud de onda del HDL HYC3 $[\text{Cu}_{0,335}\text{Mg}_{0,335}\text{Al}_{0,33}(\text{OH})_2](\text{CO}_3)_{0,165} \cdot 0,48 \text{H}_2\text{O}$	60
Figura 18. Espectros de UV-VIS/DR, función de Kubelka-Munk vs longitud de onda de los HDL para: a. HDL's con $[\text{NiMgAl-CO}_3]$; b. HDL's con $[\text{CoMgAl-CO}_3]$	61
Figura 19. Espectros de UV-VIS/DR, función de Kubelka-Munk vs longitud de onda de los HDL's $[\text{FeMgAl-CO}_3]$ y $[\text{MgFeAl-CO}_3]$	63
Figura 20. Espectros IR de los HDL's: a. $[\text{CuMgAl-CO}_3]$; b. $[\text{NiMgAl-CO}_3]$	65
Figura 21. Espectros IR de los HDL: a. $[\text{CoMgAl-CO}_3]$; b. $[\text{FeMgAl-CO}_3]$ y $[\text{MgFeAl-CO}_3]$...	66
Figura 22. Tratamiento del espectro UV-VIS.....	68
Figura 23. Resultados de estabilidad de los colorantes naranja de metilo (derecha) y verde de metilo (Izquierda) a oscuridad, luz ambiente y luz UV-C.....	69
Figura 24. Graficas de A/A0 en función del tiempo para el colorante naranja de metilo (MO) utilizando a. CuMgAl-CO_3 , b. NiMgAl-CO_3 , c. CoMgAl-CO_3 , d. MgFeAl-CO_3	71
Figura 25. Graficas de A/A0 en función del tiempo para el colorante verde de metilo (MG) utilizando a. CuMgAl-CO_3 , b. NiMgAl-CO_3 , c. CoMgAl-CO_3 , d. MgFeAl-CO_3	74
Figuras 26. Ensayos de remoción de los colorantes naranja de metilo (MO) y verde de metilo (MG) en presencia de la zeolita NaP.....	76
Figura 27. Graficas de A/A0 en función del tiempo para el colorante naranja de metilo utilizando a. NaP- CuMgAl-CO_3 , b. NaP- NiMgAl-CO_3 , c. NaP- CoMgAl-CO_3 , d. NaP- MgFeAl-CO_3	77
Figura 28. Graficas de A/A0 en función del tiempo para el colorante verde de metilo utilizando a. NaP- CuMgAl-CO_3 , b. NaP- NiMgAl-CO_3 , c. NaP- CoMgAl-CO_3 , d. NaP- MgFeAl-CO_3	78

Figura 29. Espectros UV-VIS de la solución inicial de colorante verde de metilo (MG) y después del tratamiento con zeolita NaP (ZYG14), HDL [MgFeAl-CO ₃] HYF70 y la mezcla de estos dos materiales.	79
Figura 30. a. Espectro del colorante naranja de metilo (MO) y del HDL HYN3 [Ni _{0,335} Mg _{0,335} Al _{0,33} (OH) ₂](CO ₃) _{0,165} *0,48 H ₂ O después de la remoción; b. Espectro del colorante verde de metilo (MG) y del HDL HYF70 [Mg _{0,75} Al _{0,125} Fe _{0,125} (OH) ₂](CO ₃) _{0,125} *0,56 H ₂ O.	81
Figura 31. Espectro IR del colorante verde de metilo (MG) y la zeolita NaP (ZYG14) después del proceso de remoción.	82
Figura 32. Patrones de difracción de HYN3 [Ni _{0,335} Mg _{0,335} Al _{0,33} (OH) ₂](CO ₃) _{0,165} *0,48 H ₂ O antes y después del proceso de remoción con el colorante naranja de metilo (MO).	84
Figura 33. Patrones de difracción de HYF70 [Mg _{0,75} Al _{0,125} Fe _{0,125} (OH) ₂](CO ₃) _{0,125} *0,56 H ₂ O antes y después del proceso de remoción.	85
Figura 34. Formas de adsorción de moléculas de colorante naranja de metilo por HDL.	86
Figura 35. Imágenes SEM: a. HYN3 [Ni _{0,335} Mg _{0,335} Al _{0,33} (OH) ₂](CO ₃) _{0,165} *0,48 H ₂ O y b. HYF70 [Mg _{0,75} Al _{0,125} Fe _{0,125} (OH) ₂](CO ₃) _{0,125} *0,56 H ₂ O.	87
Figura 36. Control por HPLC de la solución inicial de naranja de metilo.	89
Figura 37. Control por HPLC de la fase líquida a la hora del proceso.	89
Figura 38. Control por HPLC de la fase líquida al finalizar el proceso.	90
Figura 39. Control por HPLC de la solución inicial de verde de metilo.	91
Figura 40. Control por HPLC de la fase líquida a la hora del proceso.	91
Figura 41. Control por HPLC de la fase líquida al finalizar el proceso.	92

Lista de Tablas

Tabla 1. Radios iónicos de SHANON para cationes divalentes y trivalentes usados en coordinación octaédrica en HDL.	25
Tabla 2. Especies aniónicas utilizadas en HDL's.	26
Tabla 3. Codificación de los hidróxidos doble laminares sintetizados.	37
Tabla 4. Valores de FWHM y altura de pico para los perfiles de las zeolitas, por el programa Powder X.	46
Tabla 5. Números de onda y modos de vibración del espectro IR de ZYG14.	49
Tabla 6. Fases secundarias obtenidas en los perfiles de los HDL's.	51
Tabla 7. Valores de parámetro de celda a y c de los HDL.	55
Tabla 8. Cuantificación del metal sustituyente en las láminas HDL.	58
Tabla 9. Colores de los compuestos de acuerdo a la longitud de onda de absorción.	63
Tabla 10. Información del espectro IR de los HDL's.	67
Tabla 11. Resultados indexado zeolita ZYG14.	75
Tabla 12. Información de las bandas características del colorante naranja de metilo.	81
Tabla 13. Información de las bandas características del colorante verde de metilo.	82
Tabla 14. Valores de FWHM de los perfiles de HYN3 $[\text{Ni}_{0,335}\text{Mg}_{0,335}\text{Al}_{0,33}(\text{OH})_2](\text{CO}_3)_{0,165} \cdot 0,48 \text{H}_2\text{O}$ antes y después de la adsorción del colorante naranja de metilo (MO).	87
Tabla 15. Valores de FWHM de los perfiles de HYF70 $[\text{Mg}_{0,75}\text{Al}_{0,125}\text{Fe}_{0,125}(\text{OH})_2](\text{CO}_3)_{0,125} \cdot 0,56 \text{H}_2\text{O}$ antes y después de la adsorción del colorante verde de metilo (MG).	87
Tabla 16. Áreas de pico de la solución naranja de metilo durante el proceso de remoción usando como longitud de onda de referencia 600 nm.	88

Tabla 17. Áreas de pico de la solución verde de metilo durante el proceso de remoción usando como longitud de onda de referencia 780 nm. 90

Lista de Apéndices

Apéndice A: Datos de absorbancia en la estabilidad del colorante verde de metilo y naranja de metilo respectivamente.	102
Apéndice B: Datos de absorbancia de longitud de onda máxima para el colorante naranja de metilo y verde de metilo respectivamente	103
Apéndice C: Certificado Congreso Colombiano De Química.....	106

Resumen

TITULO: ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN Y DESCOMPOSICIÓN DE LOS COLORANTES NARANJA Y VERDE DE METILO POR MEZCLAS DE ZEOLITA NaP CON HIDROTALCITAS DE CATIONES Cu^{2+} , Ni^{2+} , $\text{Co}^{2+,3+}$ y $\text{Fe}^{2+,3+}$.

AUTOR: Herrera Archila Yeison Leonardo^{††}

PALABRAS CLAVE: Hidróxidos Dobles Laminares (HDL's), Zeolita NaP, Mezclas, Adsorción, Degradación, Verde de metilo, Naranja de metilo.

DESCRIPCIÓN:

En este trabajo de investigación se presenta la síntesis de la zeolita NaP e hidróxidos doble laminares con sustitución isomórfica de Cu^{2+} , Ni^{2+} , $\text{Co}^{2+,3+}$ y $\text{Fe}^{2+,3+}$ para obtener materiales de formula general $[(\text{Mg}_{1-y} - \text{M}_y)_{1-x} - \text{Al}_x (\text{OH})_2](\text{CO}_3)_{x/2} * m\text{H}_2\text{O}$. Los materiales individuales y las mezclas de ellos [Hidroxido Doble Laminar-Zeolita NaP], se usaron para remediaciones ambientales en la remoción de soluciones de colorantes naranja y verde de metilo. La zeolita NaP mostró una alta afinidad por el colorante catiónico verde de metilo, mientras que los hidróxidos doble laminares presentaron gran capacidad hacia la remoción del colorante, siendo superior para el colorante aniónico (naranja de metilo) que para el colorante catiónico (verde de metilo). La dispersión del hidróxido doble laminar por mezcla física en el material zeolítico, no mostro un aumento o efecto negativo en la capacidad de remoción de los colorantes. La sustitución isomórfica de los cationes Mg^{2+} y/o Al^{3+} en las láminas del HDL por cationes de metales de transición, presentó un efecto en la actividad de remoción; siendo el sólido HYN3 con sustitución de cationes Ni^{2+} y el sólido HYF70 con sustitución de cationes Fe^{3+} los que mostraron mejor actividad en la remoción del colorante naranja y verde de metilo respectivamente.

[†] Proyecto de Grado.

^{††} Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Director: Jose Antonio Henao Martinez. Doctor en Química Aplicada. Codirector: Jose Hernando Quintana Mendoza. Química.

Summary

TITLE: STUDY OF THE ADSORPTION AND DECOMPOSITION OF ORANGE AND GREEN DYES BY MIXTURES OF ZEOLITE NaP WITH HYDROTALCITES OF CATIONES Cu^{2+} , Ni^{2+} , $\text{Co}^{2+,3+}$ and $\text{Fe}^{2+,3+}$

AUTHOR: Herrera Archila Yeison Leonardo ††

KEYWORDS: Double Layered Hydroxides (HDL's), NaP Zeolite, Mixtures, Adsorption, Degradation, Methyl Green, Methyl Orange.

DESCRIPTION:

In this work we present the synthesis of NaP zeolite and Double Layered Hydroxides with isomorphic substitution of Cu^{2+} , Ni^{2+} , $\text{Co}^{2+, 3+}$ and $\text{Fe}^{2+, 3+}$ to obtain materials of general formula $[(\text{Mg}_{1-y} - \text{My})_{1-x} - \text{Al}_x (\text{OH})_2] (\text{CO}_3)_{x/2} * m\text{H}_2\text{O}$. The individual materials and their mixtures [Double Laminar Hydroxide-Zeolite NaP], were used for environmental remediation in the removal of solutions of orange and green methyl dyes. The zeolite NaP showed a high affinity for the green cationic dye of methyl, while the Double Layered Hydroxides showed great capacity towards the removal of the dye, being higher for the anionic dye (methyl orange) than for the cationic dye (methyl green). The dispersion of the Double Layered Hydroxide by physical mixture in the zeolitic material, did not show an increase or negative effect on the removal capacity of the dyes. The isomorphic substitution of the Mg^{2+} and / or Al^{3+} cations in the LDH sheets by transition metal cations, had an effect on the removal activity; the solid HYN3 with substitution of Ni^{2+} cations and the solid HYF70 with substitution of Fe^{3+} cations showed the best activity in the removal of the orange and green methyl dye respectively.

† Graduation project.

†† Science Faculty. School of Chemistry. Director: Jose Antonio Henao Martinez. Doctor in Applied Chemistry Co-director: Jose Hernando Quintana Mendoza. Chemistry.

Introducción

Los colorantes son sustancias con gran capacidad de adherencia a superficies compatibles formando enlaces covalentes, o complejos con sales o metales por adsorción física o retención mecánica. Se estima que más de 10000 tipos de colorantes son usados a nivel industrial y más de 700000 toneladas de colorantes sintéticos se producen anualmente en todo el mundo (Robinson, McMullan, Marchant & Nigam, 2001, p.247). Entre las industrias que emplean este tipo de sustancias esta la textil, farmacéutica y cosmética, las cuales, debido a ineficiencias en los procesos industriales, hacen que los colorantes terminen en los efluentes de agua residual. Estas sustancias, por su gran estabilidad escapan de los métodos convencionales de tratamiento de aguas causando fluctuaciones en parámetros como la demanda química de oxígeno (DQO), la demanda bioquímica de oxígeno (DBO) y la coloración en aguas, afectando directamente los procesos de fotosíntesis y la estabilidad de los ecosistemas acuáticos.

Los colorantes azoderivados y derivados de triarilmetano, representan dos familias de colorantes que son usados a nivel industrial y en aplicaciones biológicas. Los colorantes azoicos son el mayor grupo de colorantes, representando hasta el 70% de la producción a nivel mundial debido a la gran facilidad y rentabilidad en la síntesis con respecto a los colorantes naturales, su gran diversidad estructural y su gran gama de coloración del amarillo al negro (Bafana, A., Devi, S. S., & Chakrabarti, T.,2011, p.351-352)

Los efectos tóxicos de este tipo de colorante, resultan de la acción directa de derivados de arilamina generados de la transformación reductora del enlace azo. Cuando el azo colorante

ingresa al cuerpo por ingestión puede ser metabolizado a aminas aromáticas por la azoreductasas de microorganismos intestinales, formando especies N-hidroxilaminas capaces de causar daño en el ADN (Aragão, G., Freeman, H., Warren, S., Kummrow, F., & Claxton, L. D., 2005, p.49).

Para la eliminación de estas especies tóxicas en aguas residuales, el método de adsorción es considerado como una de las técnicas de separación más eficaz, debido al bajo costo, la facilidad de operación y selectividad por sustancias tóxicas. Entre los materiales adsorbentes están los soportes a base de carbono que muestran excelentes propiedades, pero sus altos costos de producción se reflejan en el precio comercial, por lo que, en la actualidad se busca obtener materiales con propiedades adsorbentes elaborados a partir de materiales reciclados y económicos.

Los materiales zeolíticos se pueden sintetizar a partir de minerales o materiales reciclados que permiten obtener precursores de Si y Al, lo que hace económica su síntesis si se piensan usar en distintas aplicaciones. También, los hidróxidos doble laminares son materiales económicos que pueden ser obtenidos de forma sencilla para ser utilizados como adsorbentes, dado que sus propiedades pueden brindar una alta capacidad de adsorción. Se ha encontrado, que la dispersión de materiales que presentan poca actividad catalítica sobre zeolitas, genera un incremento en las propiedades por un aumento en el área superficial. Por otro lado, la necesidad de asegurar una buena afinidad entre el adsorbente y el adsorbato, ha llevado a elaborar materiales modificados tipo hidrotalcita, alojando metales de transición en las capas, para

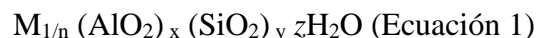
mejorar las propiedades adsorbentes y generar propiedades catalíticas, como se ha encontrado en hidróxidos doble laminares de metales de transición, catalogados como catalizadores activos.

En el presente trabajo, se estudia la capacidad de remoción de la zeolita NaP e hidróxidos doble laminares ternarios de Cu^{2+} , Ni^{2+} , $\text{Co}^{2+,3+}$ y $\text{Fe}^{2+,3+}$; así como de las mezclas de estos dos materiales, hacia los colorante naranja y verde de metilo, pertenecientes a la familia de los colorantes azoderivados y derivados del triarilmetano respectivamente.

1. Marco teórico y antecedentes

El termino zeolita fue descrito por el mineralogista Sueco Axel Cronstedt en 1756 quien observo que, al calentar la zeolita, ellas burbujaban y emitían un sonido como si estuvieran ebullendo, por lo que de ahí se deriva su nombre de las palabras griegas *zeo*, hervir y *lithos*, que es piedra. Este material, es una clase de aluminosilicatos cristalinos basados en una estructura rígida que es aniónica con poros y canales bien definidos, que los atraviesan e intersectan en cavidades o jaulas (Smart, L. E., & Moore, E. A, 2005 p. 301).

La fórmula general de las zeolitas se representa por la Ecuación 1, donde x y n son números enteros de la celda unidad, M es el catión metálico con valencia n, y z el número de moléculas de agua (Kogelbauer & Prins, 2001).



En la estructura química de las zeolitas, las unidades primarias de construcción son tetraedros de Al^{3+} y Si^{4+} que, al unirse entre sí, por reacciones de condensación generando enlaces con O^{2-} en los vértices de los tetraedros, conllevan a estructuras poliédricas simples como cubos o prismas hexagonales llamadas estructuras secundarias (Martin, J., 2001, p.16). Los tetraedros de Si^{4+} son eléctricamente neutros cuando se conectan entre si formando estructuras tridimensionales como el cuarzo, sin embargo, cada átomo de Al^{3+} que se sustituye isomórficamente a un Si^{4+} en el tetraedro, genera una carga neta de menos uno en el tetraedro sustituido, la cual se compensa por la entrada de cationes metálicos a la estructura del tectosilicato (Smart & Moore, 2005, p. 301-303). A partir de un único tipo de estructura secundaria se puede formar la estructura zeolítica, ya que los poliedros se unen formando estructuras terciarias llamadas jaulas, que al conectarse entre sí forman los materiales zeolíticos (Figura 1) (Martin, J., 2001, p. 16-19).

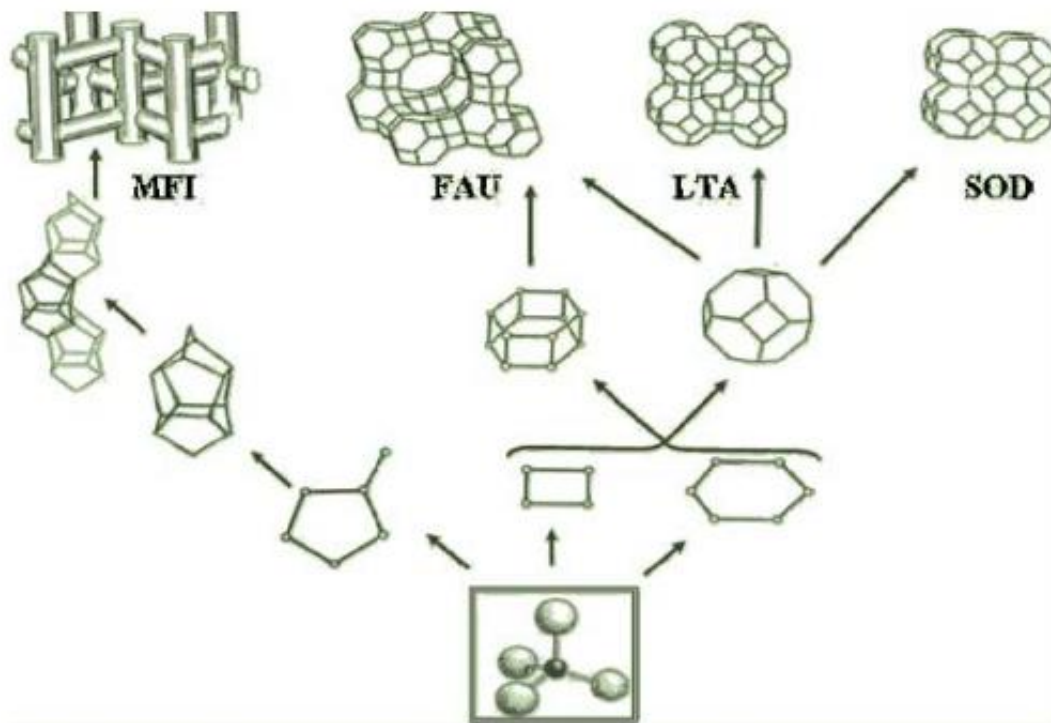


Figura 1. Proceso de construcción de materiales zeolíticos a partir de unidades primarias tetraédricas TO4. adaptado de Benito (2013)

La zeolita sintética NaP, es obtenida en las cristalizaciones de geles de aluminosilicatos sódicos a temperaturas de alrededor de los 100°C; con unidades de construcción basadas en tetraedros compuestos de anillos de 4 y 8 miembros. Su síntesis fue reportada por primera vez por Barrer y colaboradores en 1959 introduciendo el termino de zeolita B. Luego Meier y Baerlocher en 1970 sintetizaron una zeolita de tetrametilamonio de tipo gismondina y observaron un cambio continuo a Na-P1; observaciones que indicaron que la zeolita Na-P1 podría basarse en un marco tipo gismondina, a pesar de las diferencias con respecto a las dimensiones de la celda y la simetría (Baerlocher & Meier, 1972, p.340). De lo anterior, la zeolita NaP es considerada un análogo sintético de la zeolita gismondina (GIS) $\text{Ca}_4(\text{Al}_8\text{Si}_8\text{O}_{32}) \cdot 16\text{H}_2\text{O}$, con marcos tetraédricos. Este material posee tres polimorfos: el pseudocúbico NaP₁, que contiene de 8 a 10 cationes de silicio

por celda unidad, el ortorrómbico Na-P₂ analizado por Hansen y colaboradores, con 10 a 12 cationes de silicio por celda unidad, y por último la tetragonal Na-P_t, alta en sílice, con 12-13 cationes de silicio (Sanhueza, Kelm & Alfaro, 2011, p. 118). La Figura 2a muestra la estructura de la caja Gis a lo largo de los ejes a y b, mientras que en la Figura 2b se ve que las cajas se unen por interacciones formando un canal paralelo a la dirección [100] y un canal en la dirección [010].

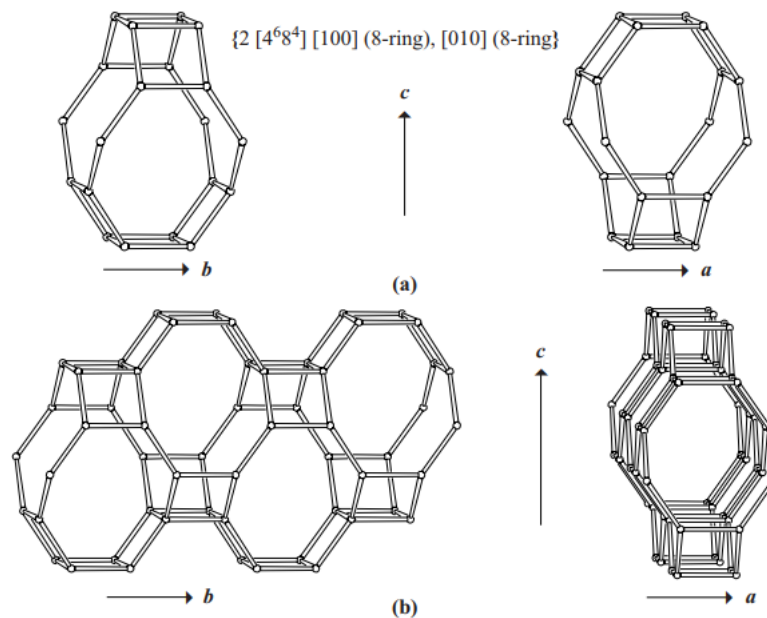


Figura 2. a. estructura secundaria Gis, vista a lo largo del eje a (derecha) y eje b (izquierda); b. cavidades fusionadas vistas a lo largo del eje b (izquierda) y del eje a (derecha). Adaptado de: <http://www.iza-structure.org/databases/ModelBuilding/GIS>

Las cajas gis conforman grandes canales que crecen en todas las direcciones formando el armazón de la zeolita P (Figura 3), una estructura mesoporosa reconocida por ser una buena superficie de fijación.

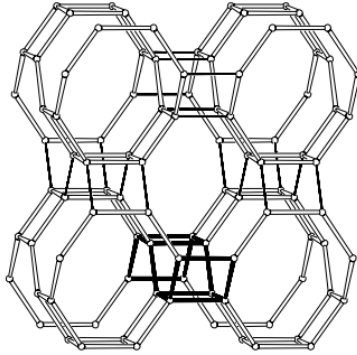


Figura 3. Armazón de la zeolita NaP. Adaptado de <http://www.iza-structure.org/databases/ModelBuilding/GIS.pdf> (consultado:24/04/17).

Las aplicaciones más importantes de las zeolitas se basan en el tamaño de sus poros, que le confieren propiedades de adsorción y desorción de compuestos para procesos de separación y remediación ambiental; propiedades ácido-base utilizadas en catálisis para el cracking del petróleo y un sin número de reacciones; y sus propiedades de intercambio iónico debido a la movilidad de los cationes que están dentro de la cavidad zeolítica. En efecto, cabe agregar que no solo los materiales zeolíticos presentan estas propiedades, también existen los materiales tipo hidrotalcita, más conocidos como arcillas aniónicas que poseen las mismas características.

A la izquierda de la Figura 4, se muestra la estructura de la hidrotalcita, el hidróxido doble laminar más conocido. Su estructura se basa en láminas tipo brucita $\text{Mg}(\text{OH})_2$ con cationes magnesio Mg^{2+} (esferas verdes) localizados en el centro y rodeados octaédricamente por seis grupos hidroxilo OH^- (esferas rojas O y blancas H), entretanto cada ion hidroxilo coordina con tres centros de Mg^{2+} generando un compartimiento de carga con cada ion magnesio de $-1/3$, mientras que cada ion magnesio comparte $+1/3$ de su carga con cada ion hidroxilo, dando como resultado una carga electrostática igual a cero (Martínez & Carbajal, 2012, p. 87-88) (Atkins, 2010, p. 80). Cuando una fracción de iones magnesio en la capa brucita es sustituida por un catión trivalente como el aluminio (esferas violetas), se generan cargas positivas sobre la

laminas, que permiten el ingreso de especies aniónicas carbonato (esferas grises y rojas) en la zona interlaminar, formando así el hidróxido doble laminar llamado hidrotalcita. De acuerdo con lo anterior, los hidróxidos doble laminares se forman por la sustitución isomórfica de una fracción de iones divalentes de la capa brucita por iones trivalentes, de modo que las láminas adquieren una carga positiva que es equilibrada mediante el ingreso de aniones y agua a la zona interlaminar (Martínez & Carbajal, 2012, p. 87-88).

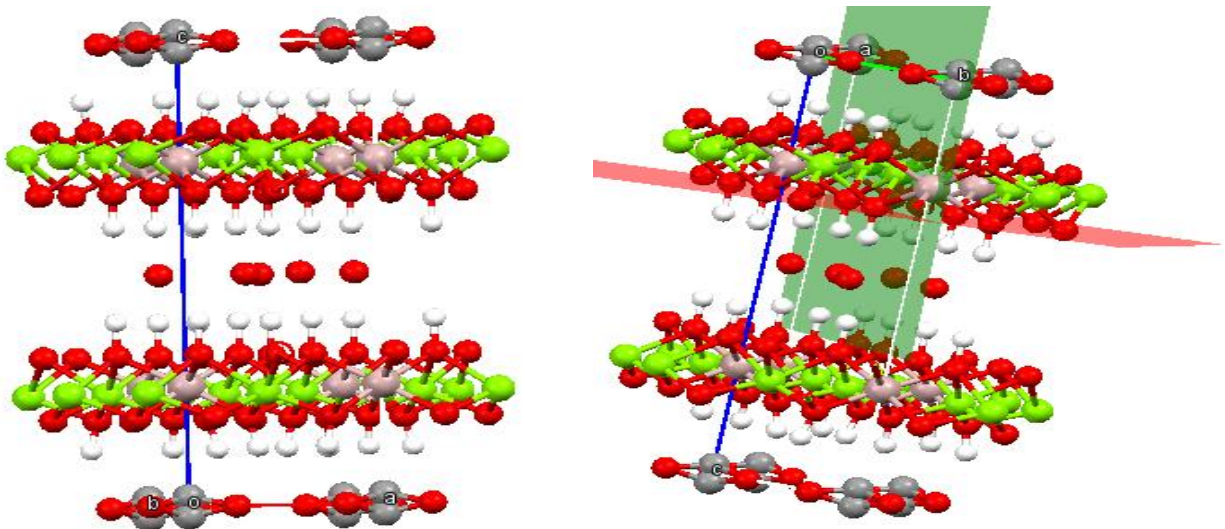


Figura 4. Estructura de la hidrotalcita y sus principales planos cristalográficos. Adaptado de programa Mercury-Crystal Structure Visualisation, Exploration and Analysis Made Easy.

Las laminas de los HDL's se organizan en dos tipos de simetría, hexagonal y romboédrica. Los materiales tipo hidrotalcita cristalizan en una simetría romboédrica 3R, formando una celda unidad empaquetada de la forma BC-CA-AB-BC con parámetros a y $c = 3c_0$, donde c_0 es el espesor de una capa tipo brucita más una especie interlaminar. Asimismo, el politipo de la hidrotalcita manaseita cristaliza en un arreglo hexagonal 2H con secuencias de dos capas BC-CB-BC, formando una celda unidad con parámetros a y $c = 2c_0$ (Bravo, 2004, p.9) (Evans & Slade, 2006, p. 12-13). Los planos cristalográficos de este tipo de estructura se dividen en tres grupos y algunos

o más importantes se puede apreciar a la derecha de la Figura 4 (en rojo el plano (003) y en verde el plano (110)). El primero una serie de reflexiones intensas (00*l*) a bajos ángulos, específicamente la primera reflexión *d* (003) o espaciado basal c_0 , resultado de la distancia libre entre dos láminas de HDL más el espesor de una lámina tipo brucita (0.47 nm), con el que se puede calcular el verdadero valor del parámetro *c* de la celda unidad con la expresión $c = 3 c_0$. El segundo grupo va a ángulos altos, específicamente la reflexión (110) que permite determinar el valor del parámetro *a* de la celda, ya que $a = 2d(110)$. Este valor corresponde a la distancia entre dos cationes metálicos y su valor debe reflejar, por lo tanto, los radios de los dos cationes. Por último, las reflexiones (01*l*) y/o (10*l*) en el intermedio que permiten determinar el patrón de apilamiento de las capas y visualizar las deformaciones de ancho de pico por desórdenes de turbostraticidad. Este fenómeno se debe a la falla de apilamiento entre las láminas, porque las posiciones de los cationes de capas adyacentes no se encuentran correlacionadas a lo largo del eje *c*, por lo que la reflexión (10*l*) toma forma de ‘aleta de tiburón’ asociado con estructuras turbostraticas.

Una gran variedad de especies aniónicas pueden hacer parte de la zona interlaminar, así como diferentes grupos de cationes pueden formar las láminas de HDL, dando como resultado un sin fin de materiales de formula general $[M^{2+}_{1-x} M^{3+}_x (OH)_2]^{x+} [A^{-n}]_{x/n} \cdot yH_2O$. Una amplia gama de combinaciones de especies M^{2+} y M^{3+} en las láminas son regidas teóricamente por las reglas de sustitución iónica de Goldschmidt, donde iones de un elemento pueden sustituir a los de otro en un cristal iónico, si sus radios difieren por menos de un 15%; de igual manera la diferencia de carga entre iones debe ser de uno para una fácil sustitución, ya que, si es mayor a la unidad, la sustitución es leve o no se da (Bravo, 2004, p.10) (Evans et. al 2006, p 15-21). La combinación de estos iones metálicos no solo se limita a cationes divalentes y trivalentes, así como tampoco a

combinaciones binarias. Velut y colaboradores mostraron que los cationes metálicos tetravalentes pueden incorporarse en las láminas. Del mismo modo, combinaciones ternarias, cuaternarias y multicomponente de iones metálicos han sido mostradas en estructuras tipo HDL (Forano, C., Hibino, T., Leroux, F., & Taviot-Gueho, C., 2006, p.1021-1022). En la Tabla 1, se presentan algunos iones metálicos divalentes y trivalentes que se han sido usados en la síntesis de HDL con sus respectivos radios catiónicos en coordinación octaédrica.

Tabla 1. *Radios iónicos de SHANON para cationes divalentes y trivalentes usados en coordinación octaédrica en HDL.*

Catión (2+)	Radio Å	Catión (3+)	Radio Å
Mg	0,72	Al	0,54
Fe	0,61	Fe	0,55
Co	0,65	Co	0,55
Ni	0,69	Cr	0,62
Cu	0,73	Ga	0,62

Nota: adaptado de “Inorganic structural chemistry”. 2a Edición.

$$x = \frac{M^{3+}}{M^{3+} + M^{2+}} \quad (\text{Ecuación 2})$$

El manejo del contenido de los aniones interlaminares así como de la carga electrostática en las láminas, está determinado por el valor de x conocido como densidad de carga (Ecuación 2). Si aumentamos el contenido de M^{3+} , el valor de x aumenta, así como la carga en la superficie de las láminas, por lo que se necesita mayor número de aniones en la zona interlaminar para lograr el electro neutralidad. Algunos minerales naturales y sintéticos cristalizan a valores fijos de $x = 0,33$, pero el intervalo para obtener fases puras HDL en la mayoría de los casos varía en el rango de 0,2

$\leq x \leq 0,33$. Si nos alejamos de estos valores, se favorece la nucleación y segregación de fases de hidróxido cristalino o amorfo del catión que este en exceso (Forano et al., 2006, p.1025) (Jobbágy, 2003, p.6).

La afinidad de los hidróxidos doble laminares (HDL's) por aniones en el espacio interlaminar está definido por la densidad de carga que posee el anión, debido a que una alta densidad de carga permite interacciones electrostáticas fuertes entre la especie interlaminar y las láminas tipo brucita. En virtud a esto, el ion carbonato es el anión retenido con mayor fuerza por láminas del HDL, generando una gran competencia con los demás tipos de aniones o moléculas por la zona interlaminar, como lo demuestra Miyata S., quien propuso un orden de selectividad de aniones divalentes ($\text{CO}_3^{2-} > \text{SO}_4^{2-}$) y aniones monovalentes ($\text{OH}^- > \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$), afirmando que los aniones divalentes tienen mayor selectividad que los monovalentes. En la Tabla 2, se describe algunos de los aniones intercalados en los HDL's.

Tabla 2. *Especies aniónicas utilizadas en HDL's.*

Clasificación	Especies
Aniones inorgánicos	F^- , Cl^- , I^- , CO_3^{2-} , NO_3^- , SO_4^{2-} , etc.
Ácidos orgánicos	Oxálico, malónico, adípico, etc
Aniones complejos	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, porfirinas, ftalocianinas, etc.
Isopolianiones y heteropolianiones	$[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{4-}$, $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$, $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$, etc.

Los HDL's son considerados materiales con una gran variedad de aplicaciones gracias a su estabilidad química y sus propiedades estructurales que facilitan el uso de un sin número de especies químicas. Poder modificar el ambiente químico de estos materiales de acuerdo al área de aplicación, les ha permitido ganar interés en aplicaciones en el área farmacéutica, mejorando los

procesos de disolución y liberación de fármacos hidrofóbicos; en la catálisis heterogénea, como catalizadores en reacciones de oxidación, fotocatalisis entre otras reacciones orgánicas; en el tratamiento de aguas, con fines de remediación ambiental y en aplicaciones de celdas solares entre otras.

Desde el punto de vista ecológico, la eliminación de productos químicos tóxicos como colorantes, pigmentos, metales pesados entre otros, de aguas residuales industriales y urbanas, es un tema importante en el control de la contaminación, ya que estos productos sufren cambios químicos, destruyen la vida acuática y pueden poner en peligro la salud humana. Entre las aplicaciones de las zeolitas y de los HDL's se encuentra el uso de estos materiales como adsorbentes y posibles catalizadores hacia la degradación de colorantes orgánicos (Misaelides, 2011, p.15) (Wang & Peng, 2010, p.11-12). Las moléculas que contienen un grupo cromóforo pueden actuar como colorantes y entre las familias más utilizadas a nivel industrial se encuentra los colorantes diazoicos y los derivados de triarilmetano.

Recientemente el uso de soportes para mejorar la actividad de materiales semiconductores en procesos de fotodegradación de estos dos tipos de colorantes se han venido elaborando. Entre los soportes, la zeolita tiene grandes ventajas debido a sus características especiales, tales como la alta área superficial, propiedades hidrófobas e hidrófilas, la alta estabilidad térmica y su naturaleza ecológica.

Entre los trabajos con materiales semiconductores soportados en zeolita encontrados en la literatura, está el de Nezamzadeh & Shams (2012), donde usaron el complejo de níquel (II)

dimetilglioxima (Ni-DMG) soportado en ZSM-5, para evaluar la actividad del fotocatalizador en la decolorización fotocatalítica del verde de metilo (Figura 5) en presencia de luz UV. Los resultados demostraron que el proceso de degradación es insignificante en presencia de solo Ni-DMG, por lo que el papel que cumple la zeolita esta correlacionado con el proceso de adsorción del colorante, debido a la alta hidrofobicidad de ZSM-5 que interactúan con el colorante hidrofóbico. Utilizando como soporte una zeolita Y, Nezamzadeh & Shahriari (2014), probaron la actividad fotocatalítica del catalizador Fe (II)-o-fenantrolina hacia la degradación de verde de metilo. Este catalizador no muestra actividad hacia la degradación, sin embargo, al dispersar el catalizador sobre la zeolita se aumenta los sitios activos del catalizador que provoca a su vez un aumento del proceso de fotodecolorización, logrando una eficiencia de hasta el 45.4%.

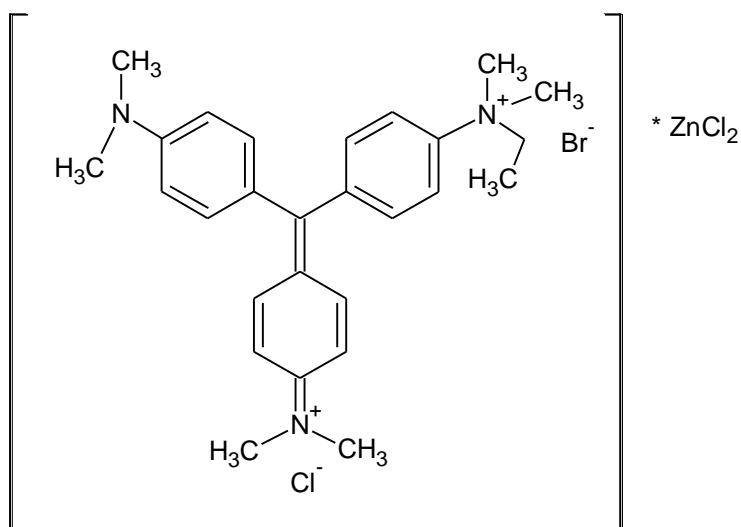


Figura 5. Estructura del colorante verde de metilo.

Ökte & Yılmaz en (2009), incorporaron iones lantano en TiO₂ soportado sobre zeolita ZSM-5 para estudiar la actividad de decolorización y degradación de solución de naranja de metilo (MO) bajo irradiación UV, ver Figura 6. Mediante la espectroscopia UV-VIS controlaron el proceso de

degradación de naranja de metilo, reflejado en la disminución de la banda de absorbancia a 274 nm que indica la presencia de grupos aromáticos en la estructura del colorante, mientras que la banda a 464 nm se debe a la coloración de la solución de MO, utilizándola para examinar el proceso de decolorización. Ensayos bajo irradiación UV sin catalizador, demostraron que no se da la degradación del colorante, sin embargo, al usar el catalizador $\text{TiO}_2\text{-ZSM-5}$ y $\text{La-TiO}_2\text{-ZSM-5}$, la carga de lantano (La) en el catalizador demuestra la mejora en la eficiencia con respecto al catalizador sin carga. El efecto del contenido de iones lantano en los procesos de degradación y decolorización, mostraron resultados que indican una mayor eficiencia al aumentar el contenido del ion, esto es debido a la capacidad de los iones lantano de aumentar la concentración de naranja de metilo en la superficie del catalizador y la inhibición de reacciones de recombinación de los pares electrón-hueco.

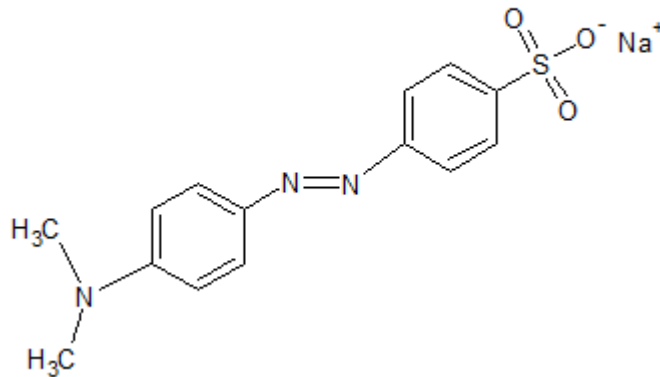


Figura 6. Estructura del colorante naranja de metilo.

Con respecto a estudios mecanísticos sobre la degradación fotocatalítica de verde de metilo, Chen & Lu (2007) y Mai, Chen, Chen, L., & Liu (2008), lograron identificar mediante técnicas analíticas como cromatografía de HPLC y espectrometría de masas que el colorante de

trifenilmetano se convierte en la base carbonil incoloro (CB) y en el colorante violeta cristal (CV), con vías de degradación que implican reacciones de N-alkilación y oxidación.

Así como los materiales zeolíticos se han usado para la eliminación de colorantes en solución acuosa, los hidróxidos dobles laminares son considerados materiales eficientes y económicos en este tipo de aplicaciones. El uso de metales de transición en las láminas de HDL han mostrado eficiencia hacia la degradación catalítica de varios colorantes. Ni, Z. M., Xia, S. J., Wang, L. G., Xing, F. F., & Pan, G. X. en (2007) lograron una adsorción del 90.95% de naranja de metilo en solución utilizando hidrotalcitas calcinadas de Zn/Al. Estudios de pH demostraron que en zonas muy acidas, por debajo de 4, la adsorción del colorante se da en menor porcentaje debido a que la estructura laminar del HDL es posiblemente destruida, sin embargo, al aumentar este parámetro hasta 6, se observa un incremento en el porcentaje de adsorción. En 2014 usando iones níquel en las capas de HDL, Monash, P., & Pugazhenth, G. trabajaron con derivados de HDL Ni/Al en la adsorción del colorante naranja de metilo, demostrando que el proceso de adsorción aumenta con la temperatura, ajustándose los datos de adsorción a modelos de Lagmuir y Redlich-Petersonn que reflejan que el proceso de adsorción es por monocapa, siendo este un factor determinante en la efectividad del mecanismo de adsorción.

La actividad fotocatalítica de LDH's $M^{II}/Cr-CO_3$ en naranja de metilo fue evaluada por Baliarsingh, N., Parida, K. M., & Pradhan, G. C. en 2014; quienes demostraron el efecto del catión divalente (de Ni, Co, Cu y Zn) en las propiedades catalíticas del material. Los resultados mostraron que el rendimiento catalítico bajo irradiación solar de los catalizadores fue mayor al 60%, siendo el Co/Cr- CO_3 el material más activo con una eficiencia del 90%, porque presenta buena absorción

de luz en el rango visible, alta área superficial y buena energía de band-gap. La actividad catalítica disminuyó en el HDL con Ni por presencia de la fase $\text{Ni}(\text{OH})_2$; la distorsión de Jahn y Teller del ion Cu^{2+} en el octaedro MO_6 disminuye la fotoactividad del HDL Cu/Cr, mientras que la actividad en el HDL de Zn, se debe a su mejor estructura en capas.

La remoción de un colorante electronegativo, electropositivo y eléctricamente neutro por Lu, Y., Jiang, B., Fang, L., Ling, F., Gao, J., Wu, F., & Zhang, X. en 2016 fue probada utilizando HDL's de diferentes relaciones de Ni y Fe. Bajo oscuridad y agitación vigorosa encontraron que el material no presenta afinidad por el colorante electropositivo ni por el eléctricamente neutro y que las relaciones de los metales presentan un efecto en la capacidad de adsorción. En el mismo año, Han, J., Zeng, H. Y., Xu, S., Chen, C. R., & Liu, X. J., usaron un óxido mixto de Cu, Mg y Al obtenido a partir del hidróxido doble laminar para evaluar los productos de degradación del colorante naranja de metilo usando como agente oxidante H_2O_2 . Los valores de eficiencia de CuMgAl-HDL y MgAl-HDL fueron menores con respecto a sus correspondientes óxidos mixtos debido a la existencia de pares $\text{Cu}^+ \text{---} \text{Cu}^{2+}$ en la superficie del catalizador CuMgAlO, mejorando así las propiedades redox del metal gracias al oxígeno quimisorbido en la superficie de este. Recientemente, Bharali, D., & Deka, R. C. en 2017, publicaron la eficiencia de adsorción de colorantes aniónicos y cationes por CuMgAl-LDH. Los colorantes catiónicos presentaron una adsorción igual o menor al 5%, mientras que los colorantes aniónicos fueron muy bien adsorbidos con eficiencias de remoción de hasta el 98%.

2. Hipótesis

Las mezclas físicas zeolita NaP e hidróxidos doble laminares con sustituciones parciales de Cu^{2+} , Ni^{2+} , $\text{Co}^{2+,3+}$ y $\text{Fe}^{2+,3+}$ presentaran efecto en la remoción de los colorantes naranja y verde de metilo.

3. Objetivos

3.1. Objetivo general

Elaborar mezclas de zeolitas tipo NaP e hidróxidos dobles laminares de metales de transición Cu^{2+} , Ni^{2+} , $\text{Co}^{2+,3+}$ y $\text{Fe}^{2+,3+}$, evaluando la capacidad de remoción y degradación frente a soluciones de los colorantes naranja y verde de metilo.

3.2. Objetivos específicos

- Sintetizar los materiales zeolita tipo NaP e hidrotalcitas de Cu^{2+} , Ni^{2+} , $\text{Co}^{2+,3+}$ y $\text{Fe}^{2+,3+}$.
- Elaborar mezclas de la zeolita NaP e hidrotalcitas de Cu^{2+} , Ni^{2+} , $\text{Co}^{2+,3+}$ y $\text{Fe}^{2+,3+}$.
- Caracterizar química, morfológica y estructuralmente los productos obtenidos.
- Estudiar la capacidad de adsorción y descomposición en los colorantes naranja y verde de metilo de los materiales sintetizados y sus respectivas mezclas.

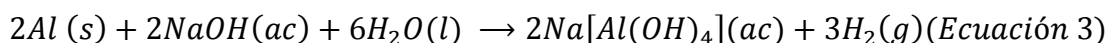
4. Metodología

La metodología desarrollada en el presente proyecto se dividió en 3 etapas

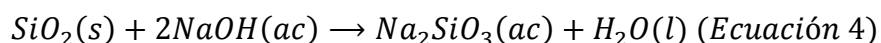
4.1. Etapa 1: síntesis hidrotérmica de zeolita NaP.

Para la síntesis de la zeolita NaP, se prepararon precursores de aluminio y silicio a partir de aluminio pos- consumo y sílice reciclada de columnas de cromatografía. La limpieza y purificación de la sílice se llevó a cabo con etanol y posterior calcinación, siguiendo el procedimiento publicado por Quintana, J. H., Aparicio, A. P., Parra, L. K., Henao, J. A., & Ríos, C. A. (2014). El papel aluminio se seleccionó de modo que no tuviese contaminación de grasa.

Para la solución de aluminato, se mezcló en un Erlenmeyer de 1L (de acuerdo con la Ecuación 3), aluminio picado pos-consumo con 50 mL de una solución 5 M de NaOH en agitación constante y vigorosa, hasta ver consumir todo el aluminio. La solución se pasa por un filtro, evitando que el sólido de coloración negra formado pase por el filtro. El aluminio de la solución obtenida es cuantificado mediante absorción atómica (A.A) y el sólido negro es guardado.



La síntesis de silicato de sodio se llevó a cabo mediante el procedimiento planteado por el grupo de investigación GIQUE (Amaya, 2014). En un balón de 1L de base redonda se mezcló sílice posconsumo con 500 mL de solución 3M de NaOH manteniendo la relación estequiometría de la Ecuación 4 en agitación vigorosa durante 30 min. Posteriormente, la reacción se llevó a reflujo durante 3 horas en agitación a una temperatura de 130°C, y finalmente, el sistema fue filtrado en caliente. El silicio de la solución obtenida se cuantificó por absorción atómica y el residuo sólido fue guardado.



Para la síntesis de la zeolita, se mezclaron en autoclaves de teflón gota a gota y mediante agitación constante, volúmenes de los precursores de silicio y aluminio obtenidos; manteniendo una relación molar Si/Al de 6,25 hasta completar un volumen de crudo de 40% del volumen de la autoclave. Seguidamente, se adicionó el 20% de volumen de etilenglicol en las autoclaves y se dejó durante 30 min en agitación a 750 rpm para homogenización a temperatura ambiente. Luego, se llevaron los sistemas a una temperatura de 90°C a distintos tiempos de envejecimiento 24, 48 y 72 horas, con la intención de evaluar el efecto del tiempo de envejecimiento en la cristalinidad de la fase zeolítica. Después de cumplir los tiempos de envejecimiento, cada sistema se filtró obteniendo dos productos principales, el sólido que se lavó con agua destilada y se secó a 50°C durante 24 horas y el líquido que se almacenó. Los sólidos obtenidos fueron codificados de menor a mayor tiempo de envejecimiento como **ZYG12**, **ZYG13** y **ZYG14** y caracterizados por difracción de Rayos X. La zeolita que presentó mejor cristalinidad se caracterizó por espectroscopia IR y SEM.

4.2. Etapa 2: síntesis por coprecipitación a baja saturación de HDL's.

En un vaso de 100 mL, se preparó una solución acuosa de tres sales metálicas (Mg^{2+} ; Al^{3+} y $M^{2+} = Ni, Cu, Co$ o Fe) estableciendo una relación molar x de 0,25; 0,30 y 0,33 a partir de 1 gramo de $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ para HDL's con sustitución parcial del 50% del catión M^{2+} ; y a partir de 1 gramo de $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ para HDL's con el 50% de sustitución parcial del catión M^{3+} : Fe . Separadamente, se preparó la solución precipitante de Na_2CO_3 con una disolución acuosa 3M de $NaOH$. Las dos soluciones fueron mezcladas gota a gota en una autoclave en agitación vigorosa para mantener la homogeneidad, y terminada la adición, se dejó el sistema en agitación durante 30 min a temperatura ambiente. Después, se llevó el sistema a $90^\circ C$ durante 9 horas, obteniendo dos productos; el líquido, el cual se almacenó y el sólido que se lavó con abundante agua a $45^\circ C$ y se secó a la misma temperatura durante 24 horas. Las muestras fueron caracterizadas por difracción de rayos X (DRX), espectroscopía infrarroja (IR), espectroscopía UV-VIS de reflectancia difusa y espectroscopía de fluorescencia de rayos X de reflexión total (TXRF). Los HDL's sintetizados fueron codificados como se muestra en la Tabla 3, para un total de 15 sólidos sintetizados.

Tabla 3. Codificación de los hidróxidos doble laminares sintetizados.

Catión	Relación molar x	Código	Fórmula Teórica
Cu²⁺	0,25	HYC1	[Cu _{0,375} Mg _{0,375} Al _{0,25} (OH) ₂](CO ₃) _{0,125} *0,56 H ₂ O
	0,30	HYC2	[Cu _{0,35} Mg _{0,35} Al _{0,30} (OH) ₂](CO ₃) _{0,15} *0,51 H ₂ O
	0,33	HYC3	[Cu _{0,335} Mg _{0,335} Al _{0,33} (OH) ₂](CO ₃) _{0,165} *0,48 H ₂ O
Ni^{2+,3+}	0,25	HYN1	[Ni _{0,375} Mg _{0,375} Al _{0,25} (OH) ₂](CO ₃) _{0,125} *0,56 H ₂ O
	0,30	HYN2	[Ni _{0,35} Mg _{0,35} Al _{0,30} (OH) ₂](CO ₃) _{0,15} *0,51 H ₂ O
	0,33	HYN3	[Ni _{0,335} Mg _{0,335} Al _{0,33} (OH) ₂](CO ₃) _{0,165} *0,48 H ₂ O
Co^{2+,3+}	0,25	HYB1	[Co _{0,375} Mg _{0,375} Al _{0,25} (OH) ₂](CO ₃) _{0,125} *0,56 H ₂ O
	0,30	HYB2	[Co _{0,350} Mg _{0,350} Al _{0,30} (OH) ₂](CO ₃) _{0,15} *0,51 H ₂ O
	0,33	HYB3	[Co _{0,335} Mg _{0,335} Al _{0,33} (OH) ₂](CO ₃) _{0,165} *0,48 H ₂ O
Fe²⁺	0,25	HYF40	[Fe _{0,375} Mg _{0,375} Al _{0,25} (OH) ₂](CO ₃) _{0,125} *0,56 H ₂ O
	0,30	HYF50	[Fe _{0,350} Mg _{0,350} Al _{0,30} (OH) ₂](CO ₃) _{0,15} *0,51 H ₂ O
	0,33	HYF60	[Fe _{0,335} Mg _{0,335} Al _{0,33} (OH) ₂](CO ₃) _{0,165} *0,48 H ₂ O
Fe³⁺	0,25	HYF70	[Mg _{0,75} Al _{0,125} Fe _{0,125} (OH) ₂](CO ₃) _{0,125} *0,56 H ₂ O

0,30	HYF80	$[Mg_{0,70}Al_{0,150}Fe_{0,150}(OH)_2](CO_3)_{0,15}$	*0,51
		H ₂ O	
0,33	HYF90	$[Mg_{0,67}Al_{0,165}Fe_{0,165}(OH)_2](CO_3)_{0,165}$	*0,48
		H ₂ O	

4.3. Etapa 3: Estudio de la remoción de colorantes.

El estudio se llevó a cabo mezclando la zeolita que presentó la mejor cristalinidad (etapa 1) con cada uno de los HDL's (etapa 2) en una proporción 70:30 de zeolita – HDL respectivamente. Las mezclas fueron molturadas durante 30 min en un crisol de Agatha hasta observar homogenización.

Se prepararon soluciones de 10 ppm de colorante naranja de metilo y verde de metilo por separado, y se llevaron a cabo los siguientes ensayos:

- Ensayo A: se evaluó la estabilidad mediante espectroscopia UV-VIS de 10 mL de cada solución de colorante a temperatura ambiente, oscuridad y bajo radiación UV-C con una lámpara germicida durante 2 horas a pH 6.
- Ensayo B: de acuerdo con los resultados de estabilidad, se montaron ensayos bajo irradiación UV-C para el colorante naranja de metilo, y bajo oscuridad para el colorante verde de metilo, con el fin de evaluar la capacidad de adsorción y degradación de los materiales. En un sistema aislado de la luz externa Figura 7, se puso en contacto 0,0050 gramos de cada sólido (HDL y zeolita) con 10 mL de solución de colorante naranja de metilo bajo irradiación UV-C, agitación 100 rpm, tomando controles cada 30 minutos a la

solución por UV-VIS hasta completar 2 horas de exposición. En el mismo sistema, a oscuridad, se puso en contacto 0,0050 gramos de sólido con 10 mL de solución de colorante verde de metilo en agitación a 100 rpm, tomando controles por UV-VIS cada 60 minutos, hasta completar 2 horas. En cada control, la fase sólida fue separada de la fase líquida mediante centrifugación.

- Ensayo C: se probaron las mezclas de HDL-Zeolita NaP para la remoción del colorante, bajo las mismas condiciones de trabajo del ensayo B.
- Ensayo D: de acuerdo con los resultados de los ensayos B y C, se montaron ensayos con 800 mL de solución 10 ppm y 0,40 gramos de los sólidos que presentaron mejores resultados con cada colorante bajo las mismas condiciones; para caracterizar mediante



Figura 7. Sistema aislado de luz externa.

4.4. Métodos de identificación y caracterización.

4.4.1. Difracción de rayos X de muestras policristalinas: Los patrones de difracción de polvo se registraron en un difractómetro Bruker D8-ADVANCE de alta resolución, ubicado en el laboratorio de rayos X de la Universidad Industrial de Santander, Parque Tecnológico Guatiguará, Piedecuesta, Santander. El equipo trabaja con una geometría DaVinci usando radiación $\text{CuK}\alpha 1$, un detector Lineal, Rendija de Divergencia de 0,6 mm. El tiempo de muestreo utilizado fue de 0,8 segundos.

4.4.2. Espectroscopia de absorción atómica: El análisis elemental de los precursores (aluminio y silicio) se llevó a cabo utilizando un espectrómetro de absorción de marca Thermo S Series del laboratorio de docencia de la Escuela de Química. La cuantificación se realizó utilizando una curva de calibración de aluminio de concentraciones 6, 12, 18, 24 y 30 mg/L usando como blanco KCl al 5%. Para el silicio, la curva de calibración se preparó con las concentraciones 30, 60, 90, 120 y 150 mg/L.

4.4.3. Espectroscopia infrarroja: Los espectros FT-IR (espectroscopia infrarroja con Transformada de Fourier) se registraron en un sensor MIR-ATR (Reflectancia Total Atenuada del Infrarrojo Medio) de un espectrofotómetro Bruker Tensor II del laboratorio de docencia de la Escuela de Química de la Universidad Industrial de Santander, usando 32 scans, resolución 4 y velocidad de scan de 7.5 KHz.

4.4.4. Espectroscopía UV-VIS: Los espectros UV-VIS fueron tomados en un equipo SHIMADZU UV-2401 PC del laboratorio de docencia de la Escuela de Química de la Universidad Industrial de Santander. Para las muestras líquidas se usó una velocidad media, intervalo de 1 nm y una celda con paso óptico de 1 cm. Para las muestras medidas por reflectancia difusa, se usó BaSO₄ como referencia, una esfera de integración y rejillas para direccionar el paso de la luz.

4.4.5. Microscopía electrónica de barrido: Las imágenes de microscopía fueron tomadas en un microscopio electrónico de barrido FEI Quanta 650 FEG (ESEM), usando un detector de electrones retro dispersados para modo de alto y bajo vacío (BSED).

4.4.6. Cromatografía líquida HPLC: Los datos fueron tomados en un equipo de cromatografía líquida HPLC Agilent 1100 Series del laboratorio de docencia de la Escuela de Química de la Universidad Industrial de Santander, usando una columna C18 de tamaño de partícula 2,7 μm, detector DAD, un flujo de fase móvil de 0,5 mL/min de acetonitrilo y un volumen de inyección de muestra de 10 μL.

4.4.7. Espectroscopia de fluorescencia de rayos X de reflexión total (TXRF): Se usó el equipo S2 Picofox Bruker del laboratorio de docencia de la Escuela de Química de la Universidad Industrial de Santander. Los análisis fueron tomados en estado líquido producto de la digestión ácida de los HDL's, usando un patrón de 80 ppm de Ga, 10 μL de muestra, porta muestras de vidrio y tiempo de 200 segundos en la toma de datos.

5. Resultados y Discusión.

5.1. Etapa 1: Síntesis hidrotérmica.

5.1.1. Síntesis de precursores

5.1.1.1. Aluminato de sodio: Para cuantificar el aluminio en la solución del precursor, se prepararon 25 mL de una solución patrón a una concentración de aluminio de 80000 mg/L. A partir de esta solución se prepararon 3 soluciones de 25 mL de 12, 18 y 24 ppm, concentraciones dentro de linealidad de este elemento para ser medidas por absorción atómica. Con los valores obtenidos, se interpolaron los datos en la curva de calibración de Al con ecuación $y = 0,0014x - 0,0001$ con un factor de correlación de 0,9972 (Figura 8). Luego de aplicar los factores de dilución en las soluciones y promediar los datos, se obtuvo una concentración de 100872 mg/L.

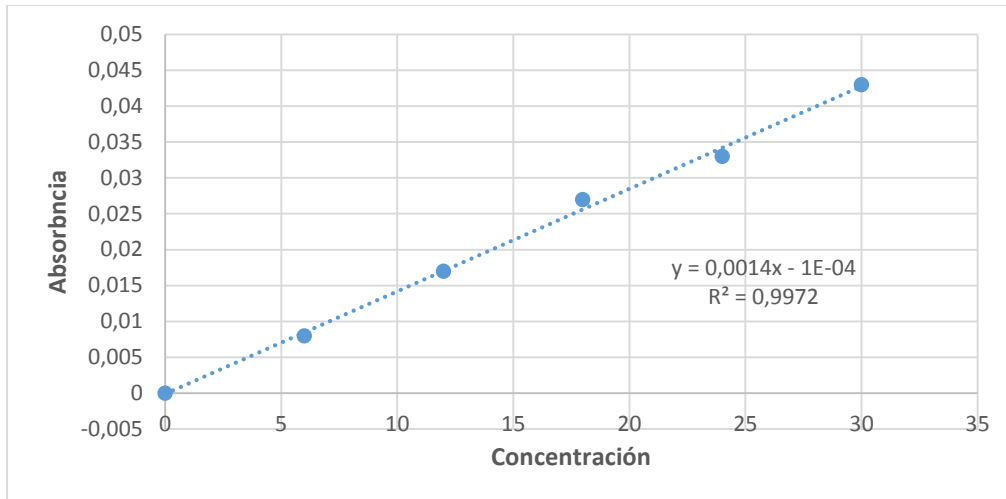


Figura 8. Curva de calibración de aluminio.

5.1.1.2. Silicato de sodio: Para cuantificar el silicio en la solución del precursor, se prepararon 25 mL de una solución patrón a una concentración de silicio de 50000 mg/L. A partir de esta solución se prepararon 3 soluciones de 25 mL de 60, 90 y 120 ppm, concentraciones dentro de linealidad de este elemento para ser medidas por absorción atómica. Con los valores obtenidos, se interpolaron los datos en la curva de calibración de Si con ecuación $y = 0,0007x + 0,0015$ con un factor de correlación de 0,9973 (Figura 9). Luego de aplicar los factores de dilución en las soluciones y promediar los datos, se obtuvo una concentración de 32485.5 mg/L.

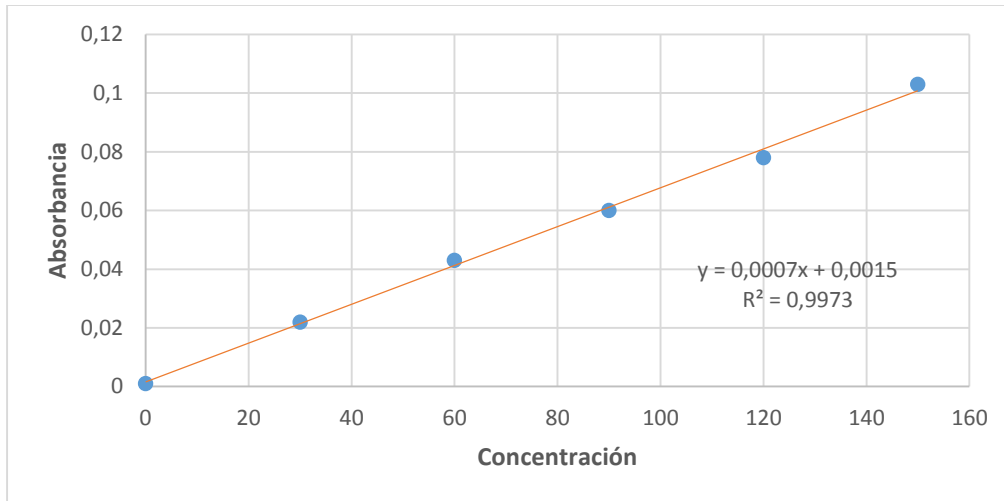


Figura 9. Curva de calibración del silicio.

Después de conocer las concentraciones de silicio y aluminio en las soluciones precursoras, se procedió a preparar los aluminosilicatos para el material zeolítico.

5.1.2. Síntesis de zeolita NaP: Para la síntesis de la zeolita, se usó el etilenglicol como uno de los solventes en la obtención de la fase NaP y se evaluó el efecto del envejecimiento en la estabilidad y la cristalinidad del material. La Figura 10 muestra los perfiles de difracción de los sólidos obtenidos después de cada tiempo de envejecimiento y la identificación de cada fase cristalina fue estudiada por comparación usando la base de datos PDF-2 (International centre for diffraction Data, 1997-2017) y el programa *Search Match* de *Oxford Cryosystems* (Oxford Cryosystems ltd).

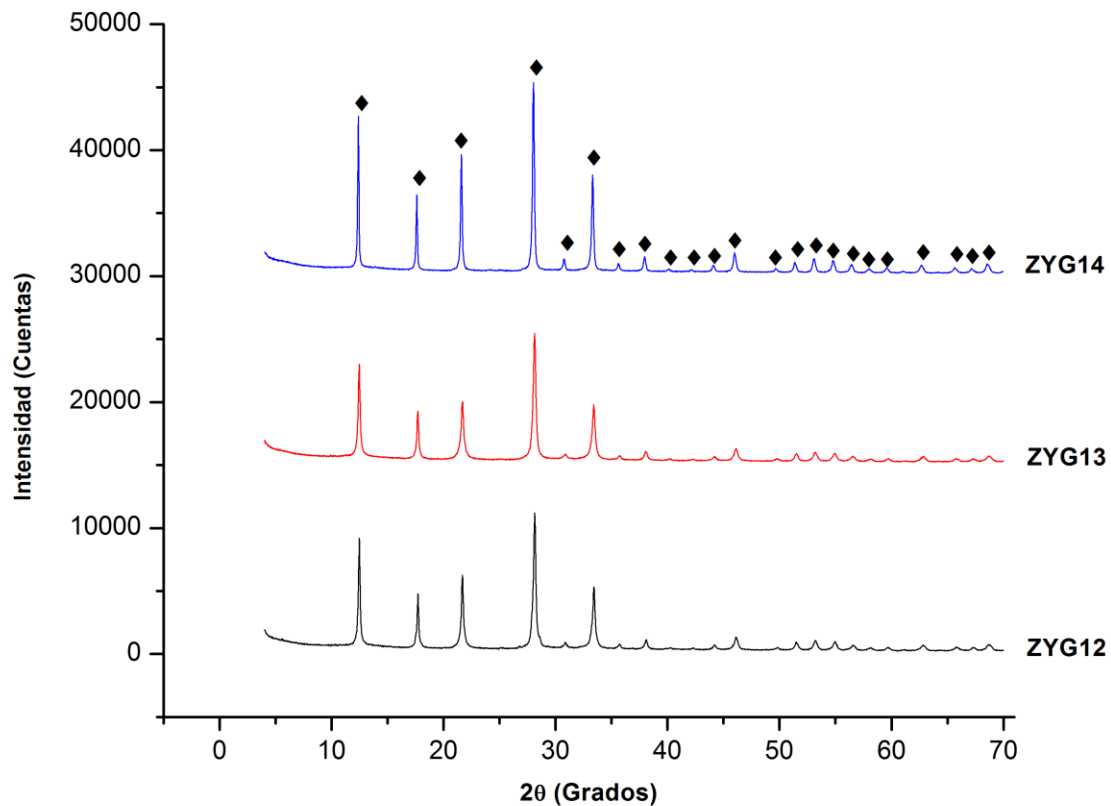


Figura 10. Patrones de difracción de la zeolita NaP a diferentes tiempos de envejecimiento. 12 horas (ZYG12); 24 horas (ZYG13); 72 horas (ZYG14).

Los perfiles de la Figura 10, muestran que después de la síntesis se obtiene un patrón con picos (◆) que corresponden a única fase zeolítica. Mediante comparación y búsqueda, los perfiles coinciden con el reporte de la base de datos para la zeolita NaP (PDF 000-71-0962), con una relación Si/Al = 1,66, un sistema cristalino tetragonal con grupo espacial I-4 y constantes de celda $a = 10,043 \text{ \AA}$, y $c = 10,043 \text{ \AA}$, con formula $\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32} (\text{H}_2\text{O})_{12}$.

El estudio de la cristalinidad de los materiales zeolíticos se llevó a cabo usando el programa *Powder X* (X Powder Software) bajo los siguientes parámetros: para **ZYG12**, smooth 9;

Background 120; α_2/α_1 50; peak search 15; **ZYG13** los mismos parámetros de **ZYG12**; **ZYG14**, smooth 7; Background 120; α_2/α_1 50; peak search 15. Se tomaron los valores de 2θ , FWHM y HEIGHT, de los picos 12,4; 17,7 y 21,6 valores de 2θ , que corresponden a los tres primeros picos de los perfiles de cada zeolita. La Tabla 4, muestra los valores de esos parámetros y la cantidad de masa obtenida de los materiales **ZYG12**; **ZYG13** y **ZYG14**.

Tabla 4. Valores de FWHM y altura de pico para los perfiles de las zeolitas, por el programa Powder X.

ZYG12			ZYG13			ZYG14		
2θ	FWHM	HEIGHT	2θ	FWHM	HEIGHT	2θ	FWHM	HEIGHT
12,479	0,2239	8142,3	12,475	0,2239	7388,4	12,395	0,2035	11562,9
17,712	0,2239	3515,4	17,700	0,2035	3822,1	17,610	0,2035	4823,2
21,688	0,2239	5149,4	21,658	0,2239	4614,6	21,594	0,2035	8091,2

El ancho a la altura media de un pico de difracción es una combinación del ensanchamiento originado por el tamaño del cristal de una muestra y el ensanchamiento causado por el instrumento (García, M. L. R., 2007, p.6). El análisis del ensanchamiento del perfil de difracción realizado mediante el FWHM, se usa como una herramienta para estudiar las propiedades microestructurales del material. En base a los valores de este parámetro, a menor valor de FWHM mayor es la cristalinidad del material, y comparando los valores reportados por el programa Powder X para cada una las zeolitas (Tabla 4), el sólido **ZYG14** presenta la mejor cristalinidad por tener el menor valor de FWHM y la mayor altura de pico, por tanto, esta zeolita fue elegida para pruebas en la aplicación.

En la Figura 11, se describe pictóricamente la función del etilenglicol en la formación de la zeolita NaP mediante el análisis de los modos vibracionales (Tabla 5) del espectro IR y los resultados de microscopía. El espectro IR de la zeolita (Figura 11) mostró ausencia de una banda ancha entre 3000 y 3500 cm^{-1} , característica del estiramiento del O-H del agua fisisorbida; ausencia de bandas entre 2800 a 2990 cm^{-1} así como desde 800 a 900 cm^{-1} correspondientes a modos vibracionales del enlace C-H, C-C y C-O, propios de la molécula de etilenglicol. Lo anterior, nos permite afirmar la ausencia de moléculas de etilenglicol encapsuladas en la estructura del material zeolítico y como consecuencia, se puede afirmar que la molécula de etilenglicol no ha actuado como un agente director de estructura; sino como un solvente que rodea los núcleos disminuyendo la interacción con el agua (Figura 11), para generar una superficie más hidrofóbica que facilita la vinculación de mayor número de átomos de silicio y el crecimiento homogéneo del material con morfología esférica, como se ve en la imagen SEM de la Figura 11.

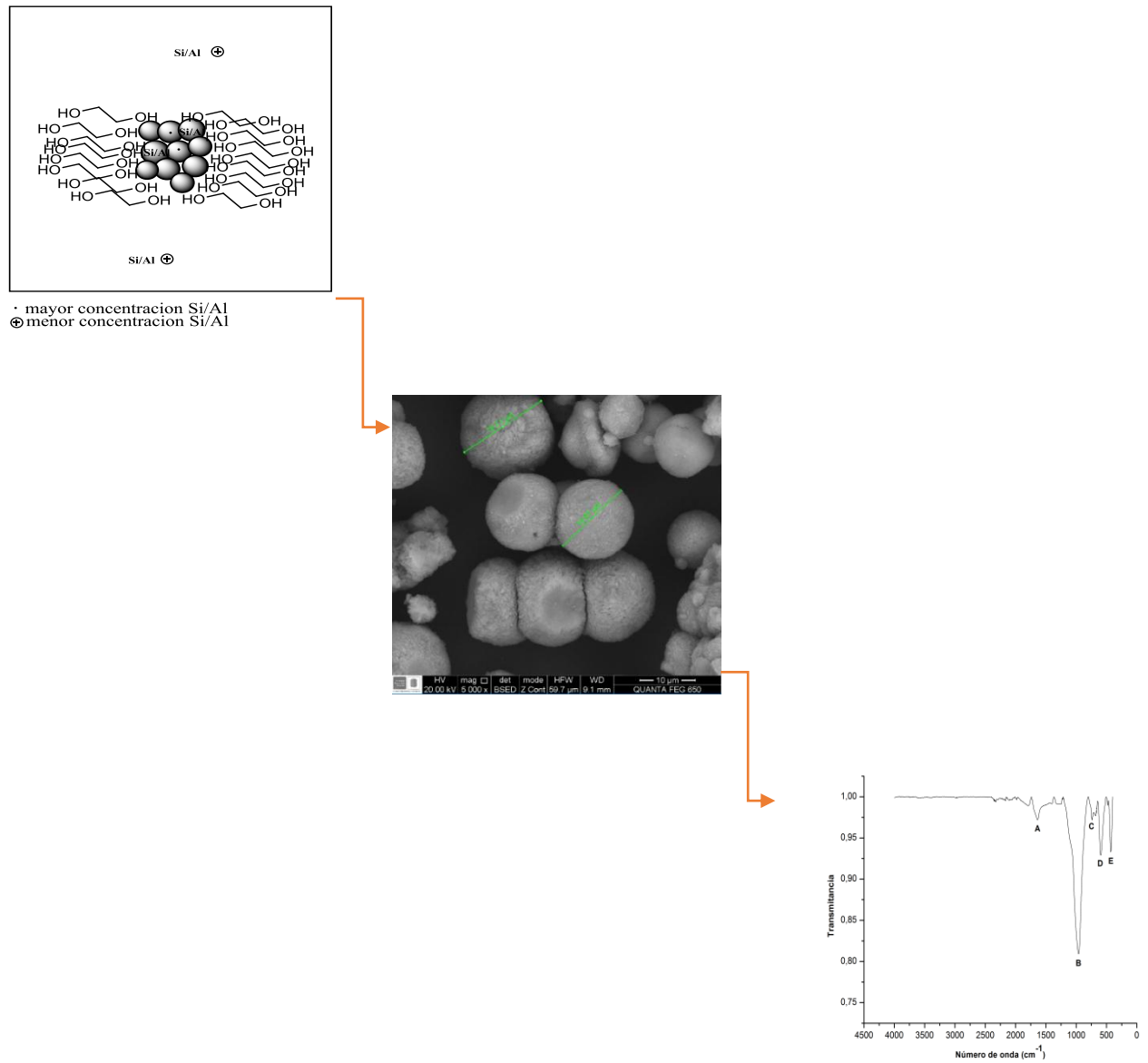


Figura 11. Esquema de reacción de la zeolita junto con los resultados de SEM e IR.

Tabla 5. *Números de onda y modos de vibración del espectro IR de ZYG14.*

Letra	Vibración	Número de onda (cm ⁻¹)
A	Agua quimisorbida	1635
B	Estiramiento asimétrico T-O-T	958
C	Estiramiento simétrico T-O-T	744
D	tetraédrica Si-O	593
E	Flexión T-O-T (T=Si, Al)	430

5.2. Etapa 2: síntesis por coprecipitación de baja saturación de HDL's.

Se sintetizaron hidróxidos dobles laminares de Mg/Al-CO₃ con sustitución isomórfica del 50% del catión divalente por Cu²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Fe²⁺ y del catión trivalente por Fe³⁺ formando HDL ternarios. Para cada sustitución se prepararon HDL's de relación molar x de 0,25; 0,30; y 0,33, y los perfiles de DRX se muestran en las figuras 12, 13, 14 y 15.

Los patrones de DRX de los sólidos obtenidos por síntesis mediante coprecipitación a baja saturación, revelan la formación de materiales tipo hidrotalcita, con picos intensos hacia bajos valores de 2θ y picos menos intensos a altos valores de 2θ. Mediante análisis y comparación de los perfiles con la base de datos, todos los materiales revelan la formación de la fase tipo HDL, con picos característicos que corresponden a los planos cristalográficos (003), (006), (009) / (012), (015), (018), (110) y (113).

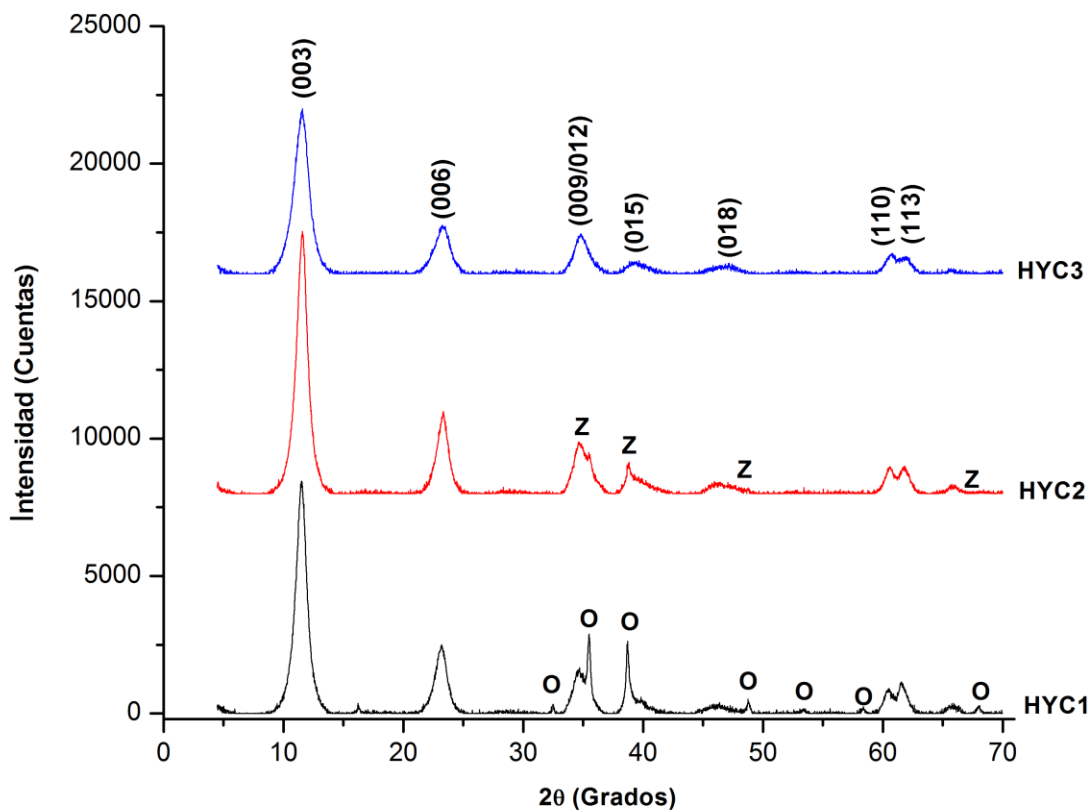


Figura 12. Patrones de difracción de los HDL's con sustituciones de Cu²⁺.

Los perfiles con sustituciones isomórficas de cobre (Figura 12), se observa la formación de la fase óxido de cobre (Tabla 6), dado que el cobre tiende a formar especies estables como óxidos en reacciones en presencia de oxígeno (Liptáková, T., Fajnor, P., & Dodek, A., 2010, p. 7-8), aunque a medida que incrementa el valor de relación molar, la fase aparece en menos proporción hasta que solo se observa única fase HDL (sólido HYC3).

Tabla 6. *Fases secundarias obtenidas en los perfiles de los HDL's.*

Abreviatura en el grafico	Tipo de fase	Fase cristalina	Número de PDF
O	Óxido	CuO	000-80-1917
Z	Óxido	CuO	000-80-1268
Y	Sal	NaCl	000-75-0306

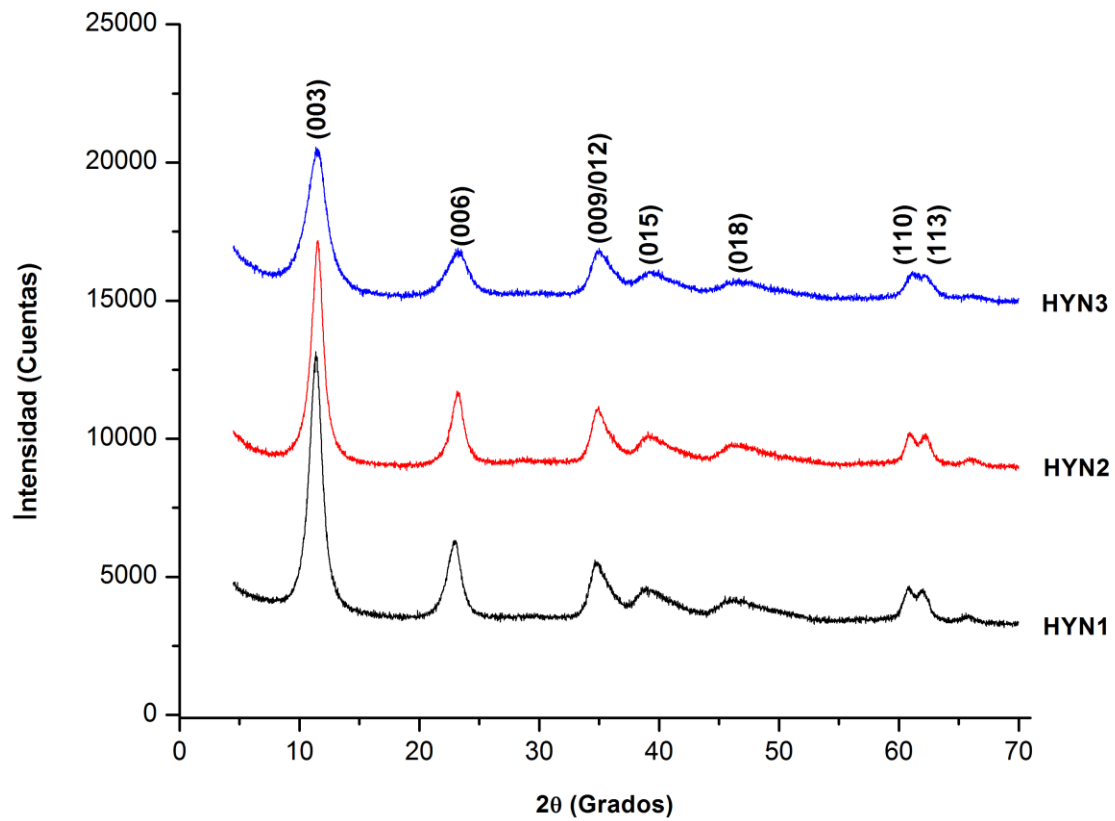


Figura 13. Patrones de difracción de HDL con sustituciones de Ni²⁺.

Los perfiles con sustituciones de cobalto (HYB1 a HYB3) presentan baja definición en las reflexiones (006), (015) y (018) con respecto a los HDL's con sustituciones de Cu^{2+} y Ni^{2+} . Esto, podría ser consecuencia de la capacidad de oxidación del catión Co^{2+} a Co^{3+} en medio básico (Zeng, Xu & Qian., 1998) y de la cantidad de Co^{2+} usado en la síntesis, ocasionando distorsiones estructurales que se reflejan en la definición de pico, presentando más definición el perfil del HYB3 que contiene menor cantidad Co^{2+} en la síntesis y en las láminas (Tabla 8).

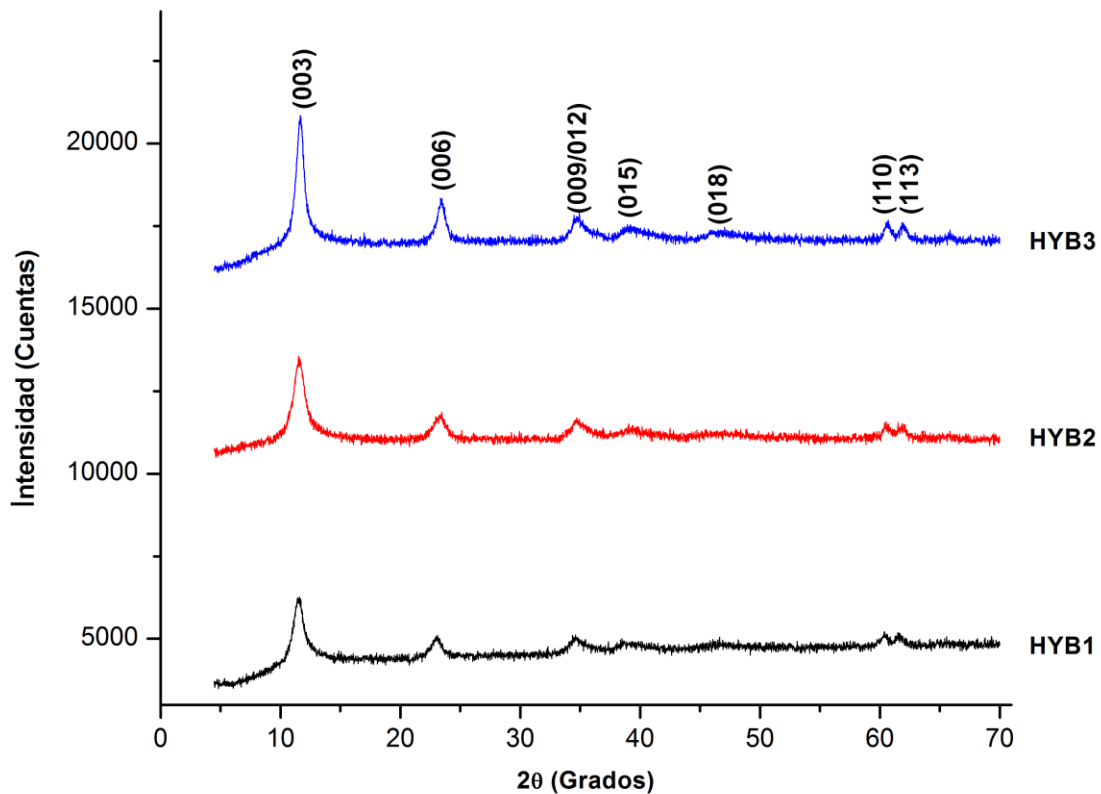


Figura 14. Patrones de difracción de HDL's con sustituciones de $\text{Co}^{2+,3+}$.

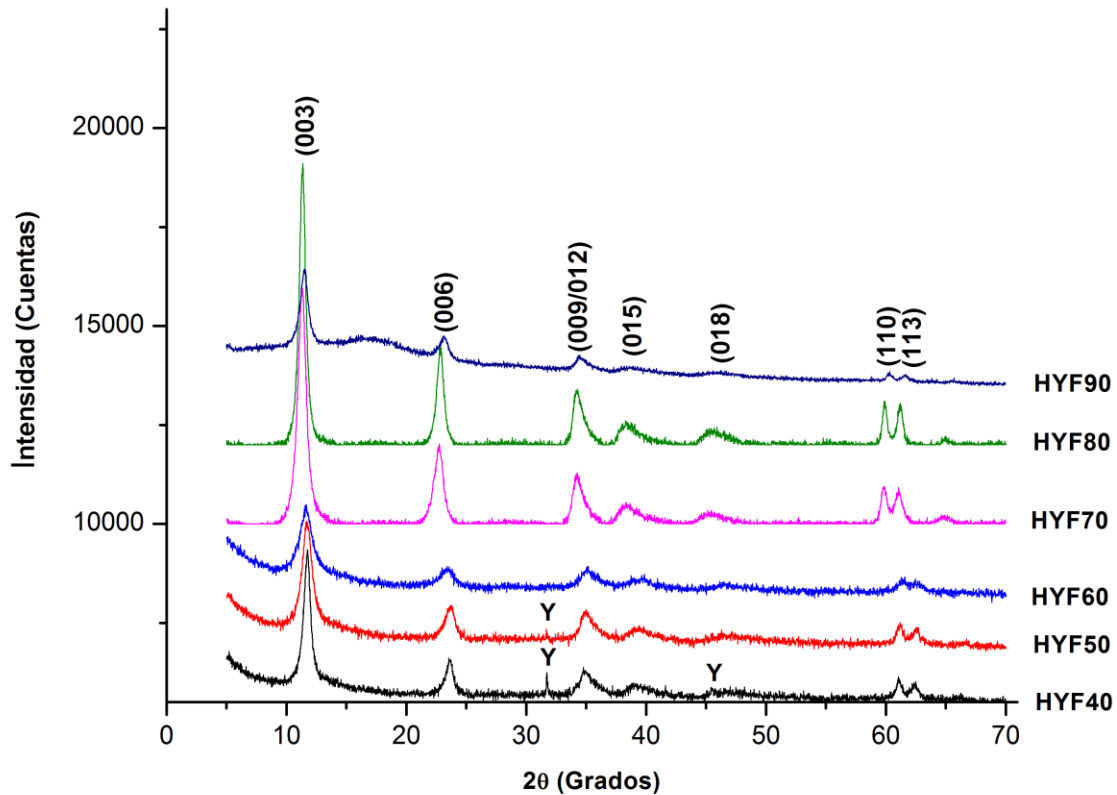


Figura 15. Patrones de difracción de HDL's con sustituciones de $\text{Fe}^{2+,3+}$.

Al comparar los patrones de hierro, se puede apreciar que los perfiles con Fe^{2+} (**HYF40 a HYF60**) tienen una menor definición de pico que los HDL's de Fe^{3+} (**HYF70 y HYF80**), sin embargo, el sólido **HYF90** presenta picos con baja intensidad, dado que la muestra fue medida con parafina, por lo que se observa a 17 grados 2θ un pico correspondiente a la parafina. La diferencia de la definición de los perfiles entre los HDL's de Fe^{2+} y Fe^{3+} , puede deberse a la inestabilidad del catión Fe^{2+} , que a pH 9 se oxida en especies Fe^{3+} (Figura 16), formando un equilibrio entre iones Fe^{2+} y Fe^{3+} . Por otro lado, mediante el análisis en la base de datos se encontró

NaCl en baja proporción en el perfil de HYF40 y HYF50, dado que el lavado del sólido obtenido no fue suficiente.

Mirando el comportamiento de todos los patrones DRX de los HDL's, se observa que a medida que pasamos de una relación molar de síntesis de 0,30 a 0,33, se refleja una mayor distorsión estructural porque los perfiles muestran una mayor amorficidad en los HDL's con sustituciones de Cu^{2+} (Figura 12), Ni^{2+} (Figura 13) y $\text{Fe}^{2+,3+}$ (Figura 14); mientras que el efecto contrario se da en las sustituciones con Co^{2+} .

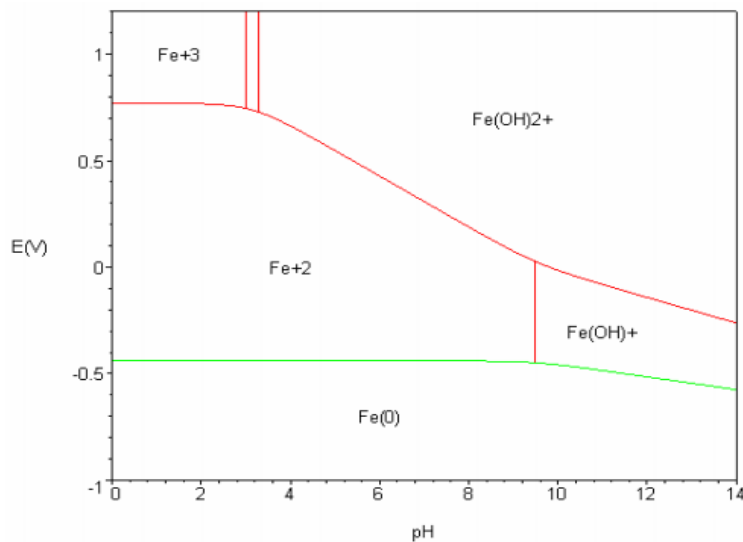


Figura 16. Diagrama de potencial versus pH para el hierro. Fuente: http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/3.1Ejemploredoxyacidez:Hierro_2049.pdf.

Los parámetros de celda a y c de los HDL fueron calculados asumiendo una secuencia de apilamiento 3R. El parámetro de celda a fue calculado mediante la relación $a = 2d_{(110)}$ y c , mediante la expresión $3d_{(003)}$. Los valores de $d_{(110)}$ y $d_{(003)}$ fueron tomados desde los perfiles de

cada una de los HDL's (Figura 12, 13, 14 y 15), mediante el programa *Search Match de Oxford Cryosystems*. Los resultados obtenidos del cálculo de los parámetros de celda *a* y *c*, así como los valores *d*, se presentan en la Tabla 7.

Tabla 7. Valores de parámetro de celda *a* y *c* de los HDL.

Muestra	x	Fórmula Teórica	d ₍₁₁₀₎	d ₍₀₀₃₎	a (Å)	c (Å)
HYC1	0,25	$[\text{Cu}_{0,375}\text{Mg}_{0,375}\text{Al}_{0,25}(\text{OH})_2](\text{CO}_3)_{0,125} * 0,56 \text{H}_2\text{O}$ / CuO	1,5297	7,6750	3,0594	23,0250
HYC2	0,30	$[\text{Cu}_{0,35}\text{Mg}_{0,35}\text{Al}_{0,30}(\text{OH})_2](\text{CO}_3)_{0,15}$ *0,51 H ₂ O /CuO	1,5256	7,6223	3,0512	22,8669
HYC3	0,33	$[\text{Cu}_{0,335}\text{Mg}_{0,335}\text{Al}_{0,33}(\text{OH})_2](\text{CO}_3)_{0,165} * 0,48 \text{H}_2\text{O}$	1,5226	7,6288	3,0452	22,8864
HYN1	0,25	$[\text{Ni}_{0,375}\text{Mg}_{0,375}\text{Al}_{0,25}(\text{OH})_2](\text{CO}_3)_{0,125} * 0,56 \text{H}_2\text{O}$	1,5204	7,7488	3,0408	23,2464
HYN2	0,30	$[\text{Ni}_{0,35}\text{Mg}_{0,35}\text{Al}_{0,30}(\text{OH})_2](\text{CO}_3)_{0,15} * 0,51 \text{H}_2\text{O}$	1,5197	7,6684	3,0394	23,0052
HYN3	0,33	$[\text{Ni}_{0,335}\text{Mg}_{0,335}\text{Al}_{0,33}(\text{OH})_2](\text{CO}_3)_{0,165} * 0,48 \text{H}_2\text{O}$	1,5143	7,6817	3,0286	23,0451
HYB1	0,25	$[\text{Co}_{0,375}\text{Mg}_{0,375}\text{Al}_{0,25}(\text{OH})_2](\text{CO}_3)_{0,125} * 0,56 \text{H}_2\text{O}$	1,5313	7,6750	3,0626	23,0250
HYB2	0,30	$[\text{Co}_{0,35}\text{Mg}_{0,35}\text{Al}_{0,30}(\text{OH})_2](\text{CO}_3)_{0,15} * 0,51 \text{H}_2\text{O}$	1,5279	7,6420	3,0558	22,9260
HYB3	0,33	$[\text{Co}_{0,335}\text{Mg}_{0,335}\text{Al}_{0,33}(\text{OH})_2](\text{CO}_3)_{0,165} * 0,48 \text{H}_2\text{O}$	1,5245	7,5767	3,0490	22,7301
HYF40	0,25	$[\text{Fe}_{0,375}\text{Mg}_{0,375}\text{Al}_{0,25}(\text{OH})_2](\text{CO}_3)_{0,125} * 0,56 \text{H}_2\text{O}$	1,5168	7,5253	3,0336	22,5759

HYF50	0,30	$[\text{Fe}_{0,35}\text{Mg}_{0,35}\text{Al}_{0,30}(\text{OH})_2](\text{CO}_3)_{0,15} \cdot 0,51 \text{H}_2\text{O}$	1,5130	7,5445	3,0260	22,6335
HYF60	0,33	$[\text{Fe}_{0,335}\text{Mg}_{0,335}\text{Al}_{0,33}(\text{OH})_2](\text{CO}_3)_{0,165} \cdot 0,48 \text{H}_2\text{O}$	1,5068	7,5462	3,0136	22,6386
HYF70	0,25	$[\text{Mg}_{0,75}\text{Al}_{0,125}\text{Fe}_{0,125}(\text{OH})_2](\text{CO}_3)_{0,125} \cdot 0,56 \text{H}_2\text{O}$	1,5448	7,8102	3,0896	23,4306
HYF80	0,30	$[\text{Mg}_{0,70}\text{Al}_{0,15}\text{Fe}_{0,15}(\text{OH})_2](\text{CO}_3)_{0,15} \cdot 0,51 \text{H}_2\text{O}$	1,5431	7,7896	3,0862	23,3688
HYF90	0,33	$[\text{Mg}_{0,67}\text{Al}_{0,165}\text{Fe}_{0,165}(\text{OH})_2](\text{CO}_3)_{0,165} \cdot 0,48 \text{H}_2\text{O}$	1,5348	7,6750	3,0696	22,9500

Por los valores dados en la Tabla 7, vemos que el parámetro a disminuye a medida que aumenta el valor de x en todos los grupos. En las distintas sustituciones del catión divalente Mg^{2+} por cationes Cu^{2+} , Ni^{2+} , $\text{Co}^{2+,3+}$ y $\text{Fe}^{2+,3+}$, los valores del parámetro a difieren entre sí por el tamaño de radio catiónico entre ellos, que siguen la secuencia decreciente $\text{Cu}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Fe}^{2+}$ en base a los valores reportados por SHANNON, mostrados anteriormente en la Tabla 1.

Relacionando el efecto que tiene el tamaño del catión divalente con el parámetro a , se presentó la secuencia decreciente $\text{Co}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Fe}^{2+}$ para cualquier valor de x . Cabe resaltar, que las sustituciones con $\text{Co}^{2+,3+}$ presentaron el mayor valor de a con respecto a sustituciones de iones de mayor radio como el Cu^{2+} y Ni^{2+} , por lo que esto puede deberse al cambio de estado de oxidación de Co^{2+} a Co^{3+} , generando nuevos cationes que entran a reemplazar la posición del catión Al^{3+} con menor radio iónico que los Co^{3+} .

Las sustituciones con cationes de Fe^{3+} mostraron un valor alto de a con respecto a los demás HDL's. Esto puede atribuirse a una mayor presencia de Mg^{2+} en las láminas del material, dado que se usa una mayor cantidad de este catión en comparación con los materiales con sustituciones de catión divalente.

La constante c , determinada mediante la expresión $c = 3d_{(003)}$, está relacionada con el espesor de la capa intermedia, el contenido de agua, el tamaño y orientación de las especies interlaminares situados entre las capas. Este parámetro no presenta un comportamiento periódico en los grupos de HDL, pero se conoce que la variación de este parámetro está relacionada con las fuerzas de atracción entre las especies interlaminares y las láminas, así como por la presencia o ausencia de agua quimisorbida.

Para conocer la presencia de los cationes sustituyentes en las láminas de HDL, se llevaron a cabo el análisis cualitativo y cuantitativo del metal sustituyente (Cu, Ni, Co y Fe) mediante espectroscopia de fluorescencia de rayos X de reflexión total (TXRF), a partir de muestras líquidas producto de la digestión ácida del sólido. Los resultados de la cuantificación se exponen en la Tabla 8, donde se comparan la concentración teórica del catión (Cu, Ni, Co o Fe) calculada a partir de la fórmula teórica (Tabla 7) del HDL y la concentración dada por el equipo; para conocer el porcentaje efectuado en la sustitución.

Tabla 8. Cuantificación del metal sustituyente en las láminas HDL.

Sólido	Concentración teórica (mg/L)	Concentración experimental (mg/L)	% de sustitución
HYC3	119,05	110,73	93,01
HYN1	127,44	101,33	79,51
HYN2	117,79	93,66	79,51
HYN3	112,10	74,31	66,29
HYB1	137,95	114,79	83,21
HYB2	127,52	106,86	83,80
HYB3	121,40	99,33	81,82
HYF40	123,03	88,36	71,82
HYF50	113,60	84,97	74,80
HYF60	108,4	86,88	80,15
HYF70	52,82	51,67	97,82
HYF80	53,19	49,56	97,14
HYF90	57,39	51,24	89,28

En base a los datos obtenidos, la sustitución de los cationes Mg^{2+} y Al^{3+} por cationes Cu^{2+} , Ni^{2+} , $Co^{2+,3+}$ y $Fe^{2+,3+}$ se llevó a cabo con porcentajes de sustitución por encima del 69 %. Estos valores varían de acuerdo con el metal, siendo las sustituciones con Fe^{3+} la de más alto porcentaje. Asimismo, se puede ver que la cantidad de cationes Ni^{2+} y $Co^{2+,3+}$ en las láminas disminuye a medida que aumenta el valor de la relación molar x en la síntesis, mientras en el caso de los cationes de Fe, no se muestra una secuencia en la cuantificación.

Las propiedades físicas como el color de cada uno de los materiales, se encuentra relacionada directamente con la presencia de los metales Cu, Ni, Co y Fe y su coordinación, dado que los HDL tipo hidrotalcita Mg/Al-CO₃ son de color blanco. Para corroborar el color característico de cada uno de los HDL y la coordinación del metal, se tomaron espectros de reflectancia difusa a los cuales se les aplicó la transformación de Kubelka-Munk (Ecuación 5), donde $f(R)$ es la función de remisión resultado de la conversión del espectro a un formato similar a los de absorción, y R_∞ es la relación entre la reflectancia de la muestra y la referencia (Faraldos, M., & Goberna, C, 2011, p. 89-92).

$$f(R) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} \text{ (Ecuación 5)}$$

El espectro UV-VIS/DR de los HDL's con sustituciones de Cu²⁺, Ni²⁺, Co^{2+,3+} y Fe^{2+,3+} se muestran en las figuras 17, 18 y 19. El HDL con cobre HYC3, presenta un máximo de absorción a 753 nm, correspondiente a la banda ancha característica de 600-900 nm para complejos con Cu²⁺ octaédrico. Teniendo en cuenta la cercanía del agua con los iones hidroxilo en la serie espectroquímica, la banda a 753 nm se debe a la transición ${}^2E_g(D) \rightarrow {}^2T_{2g}(D)$ del cobre octaédrico, con una amplitud de banda debido al efecto Jahn-Teller (Rives, V. & Kannan, S., 2000).

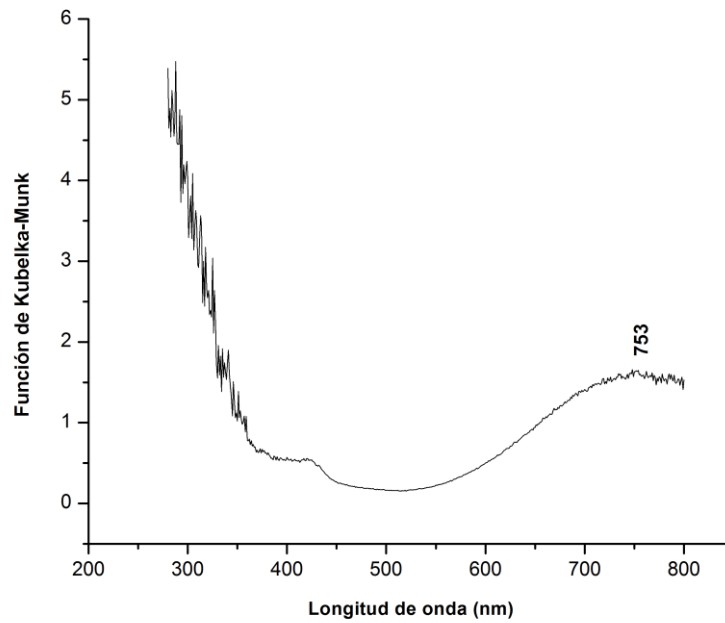
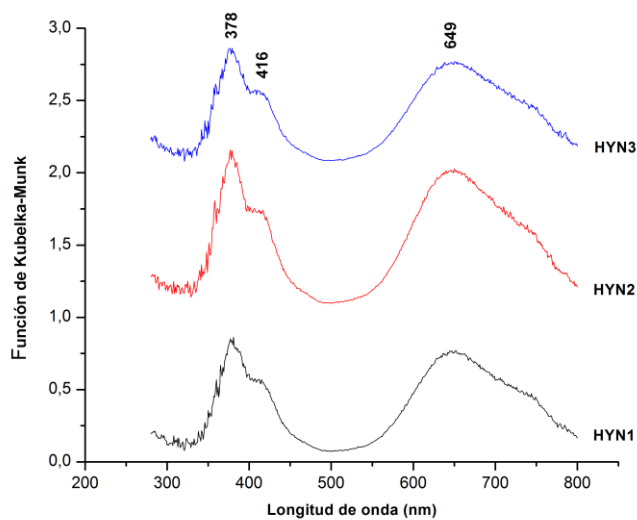
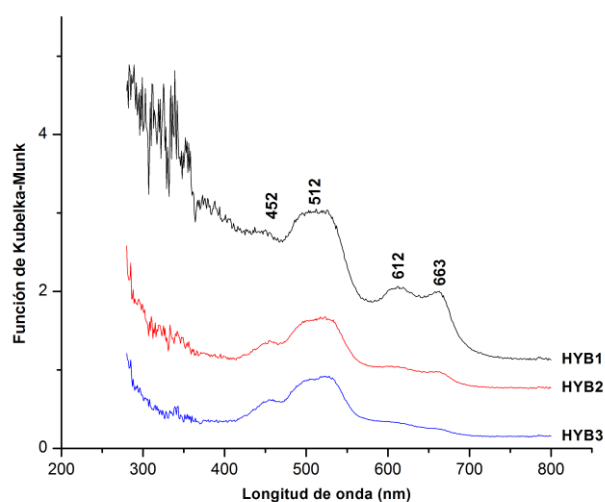


Figura 17. Espectros de UV-VIS/DR, función de Kubelka-Munk vs longitud de onda del HDL HYC3 $[\text{Cu}_{0,335}\text{Mg}_{0,335}\text{Al}_{0,33}(\text{OH})_2](\text{CO}_3)_{0,165} \cdot 0,48 \text{H}_2\text{O}$.



a.



b.

Figura 18. Espectros de UV-VIS/DR, función de Kubelka-Munk vs longitud de onda de los HDL para: a. HDL's con $[\text{NiMgAl-CO}_3]$; b. HDL's con $[\text{CoMgAl-CO}_3]$.

Las sustituciones con Ni^{2+} (Figura 18 a) muestran un espectro con dos bandas características a 378 nm y 649 nm y un hombro a 416 nm. La banda a 649 nm se debe a la transición ${}^3\text{A}_{2g}(\text{F}) \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{F})$ y la banda de 378 nm a la transición ${}^3\text{A}_{2g}(\text{F}) \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{F})$, correspondientes a transiciones

de complejos octaédricos de Ni^{2+} . El color azul verdoso del compuesto se debe a la banda de 649 nm (Tabla 9).

Los espectros de HDL's con cobalto (Figura 18 b) muestran el mismo comportamiento a lo largo de λ . Se muestran 4 bandas características de transiciones de Co^{2+} y Co^{3+} en campo débil. Para Co^{2+} con configuración d^7 se tienen las transiciones ${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}(\text{F})$, ${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$ y ${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}(\text{F})$, donde las bandas a 512 nm y 612 nm en el espectro corresponden a las últimas dos transiciones respectivamente, siendo la banda a 500 nm la más característica de complejos de Co^{2+} octaédrico, responsable del color rosa del compuesto (Tabla 9). En el caso de Co^{3+} con configuración d^6 , se espera la transición ${}^5\text{T}_{2g}(\text{D}) \rightarrow {}^5\text{E}_g(\text{D})$ en campo débil que correspondería a la banda de 452 o 663 nm, dado que en la literatura no se encontró longitud de onda para esta transición.

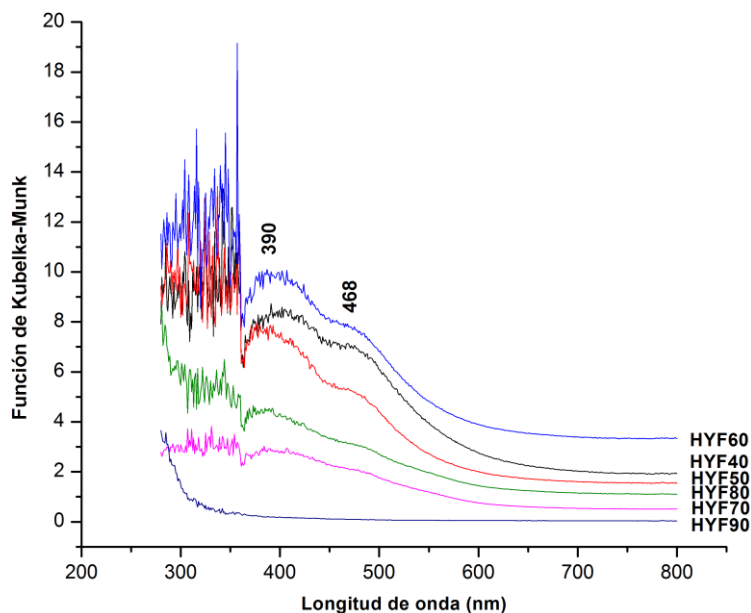


Figura 19. Espectros de UV-VIS/DR, función de Kubelka-Munk vs longitud de onda de los HDL's $[FeMgAl-CO_3]$ y $[MgFeAl-CO_3]$.

Tabla 9. Colores de los compuestos de acuerdo a la longitud de onda de absorción.

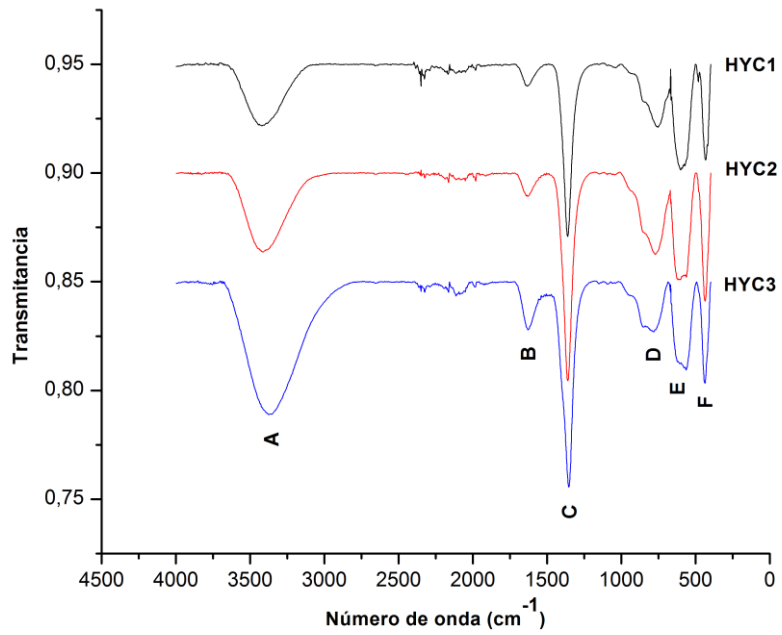
Radiación absorbida	UV	Violeta	Azul	Azul verdoso	Verde	Amarillo limón	Amarillo	Naranja	Rojo	Purpura
λ nanómetros	< 400	410	480	500	530	560	580	610	680	720
Color compuesto										

En las sustituciones con hierro (Figura 19), los espectros presentan una banda a 390 nm y un hombro a esta banda en 468 nm. De acuerdo con el color que tienen los materiales y correlacionando las longitudes de onda con la Tabla 9, el hombro a 468 nm sería el responsable de la coloración naranja de los HDL's, mientras que la banda a 390 nm se debe a la transición $^5T_{2g}(D) \rightarrow ^5E_g(D)$ de Fe^{2+} con configuración d^6 en campo débil. En el caso cuando se usó Fe^{3+} , el espectro de HYF90 tienen un comportamiento diferente con respecto a los otros dos compuestos, dado que

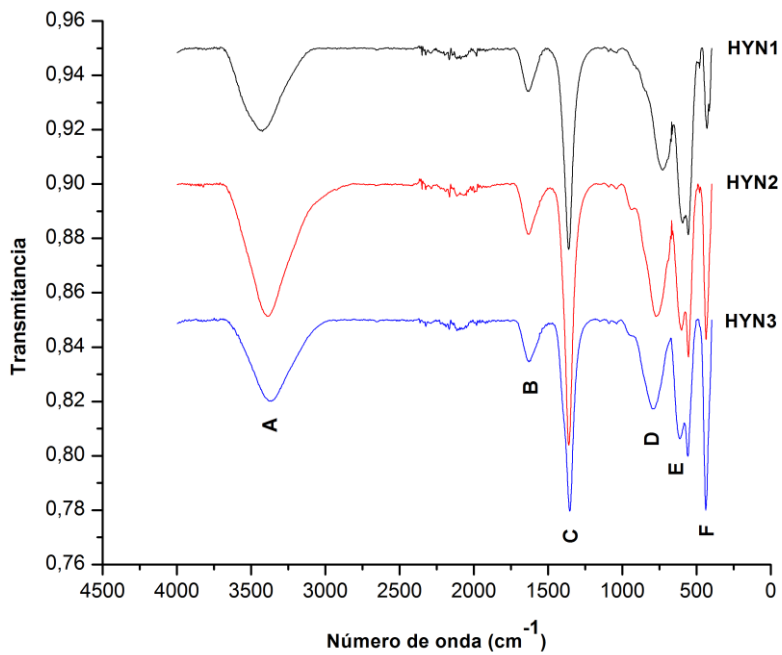
la coloración del material es blanca y se presenta absorción en la región UV. Los otros dos materiales presentan el mismo comportamiento espectral que los HDL's con Fe^{2+} porque presenta las mismas dos bandas de absorción, sin poder ver diferencias al usar cualquiera de los dos estados de oxidación del hierro en la síntesis.

Hasta el momento hemos hablado de la composición de las láminas, de sus características químicas y estructurales. Ahora, para corroborar la composición interlaminar de los HDL, se tomaron los espectros IR para confirmar las bandas características de HDL con especies carbonato en la zona interlaminar.

Los espectros IR (Figura 20 y 21), confirmaron la presencia de bandas típicas de compuestos similares a la hidrotalcita. Las bandas en el rango entre 430 y 800 cm^{-1} está relacionada con la vibración de los enlaces Me-O y O-Me-O en la capa tipo brucita. El pico fuerte alrededor de 1360 cm^{-1} se debe al modo de vibración de los iones CO_3^{2-} en la capa intermedia, confirmando que los HDL's sintetizados son de tipo carbonato. La banda alrededor de 1636 cm^{-1} pertenece al modo de deformación del OH de las moléculas de agua y el pico ancho alrededor de 3400 cm^{-1} es característico de los modos de estiramiento de los grupos OH que interactúan por puentes de hidrogeno con el agua interlaminar. En la Tabla 10 se especifican cada una de las bandas características de los HDL's.

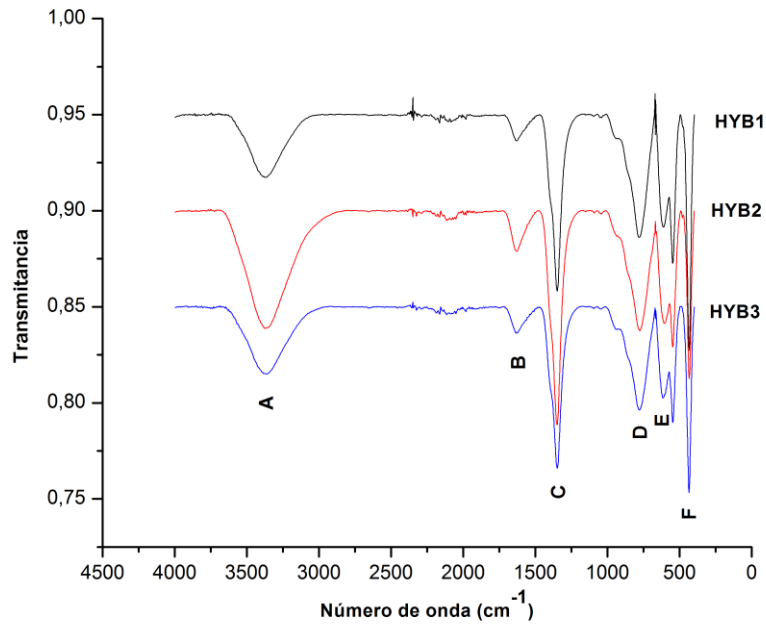


a.

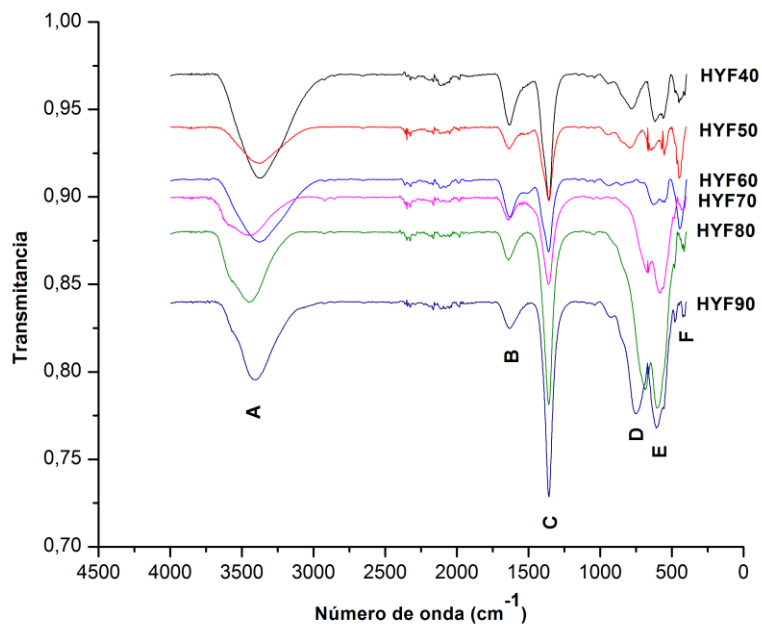


b.

Figura 20. Espectros IR de los HDL's: a. $[\text{CuMgAl-CO}_3]$; b. $[\text{NiMgAl-CO}_3]$.



a.



b.

Figura 21. Espectros IR de los HDL: a. [CoMgAl-CO₃]; b. [FeMgAl-CO₃] y [MgFeAl-CO₃].

Tabla 10. Información del espectro IR de los HDL's.

Letra	Vibración	Número de onda
A	Grupo OH	~3460
B	Modo deformación agua quimisorbida.	~1628
C	Tensión asimétrica del carbonato interlaminar.	~1365
D	Deformación en el plano y fuera del plano del carbonato interlaminar.	~785
E	Enlace Me-O y O-Me-O	~610
F	Enlace Me-O y O-Me-O	~435

5.3. Etapa 3: estudio de la remoción y degradación de los colorantes.

Los valores de absorbancia absoluta del pico de máxima absorción de los espectros UV-VIS tomados para cada ensayo, fueron extraídos de acuerdo con el tratamiento que se describe a continuación (figura 22). Primero se realizó una línea base al espectro en todo el rango de medición. Luego desde el punto de máxima absorción, que en el caso del colorante naranja de metilo es 464 nm y para el verde de metilo fue 631 nm, se trazó una línea vertical desde este punto hasta el eje de ordenada x . Después, el punto donde la línea base y la línea vertical se cortan, fue interpolado hacia el eje y para conocer el valor de absorbancia (A_{base}). Al valor máximo de absorbancia (A_{max}) se le extrajo el valor de esta absorbancia, obteniendo un valor de absorbancia absoluta (A_{abs}), la cual fue usada como dato. Cada uno de los espectros tomados en los controles para cada colorante fueron tratados de la misma forma y los datos de

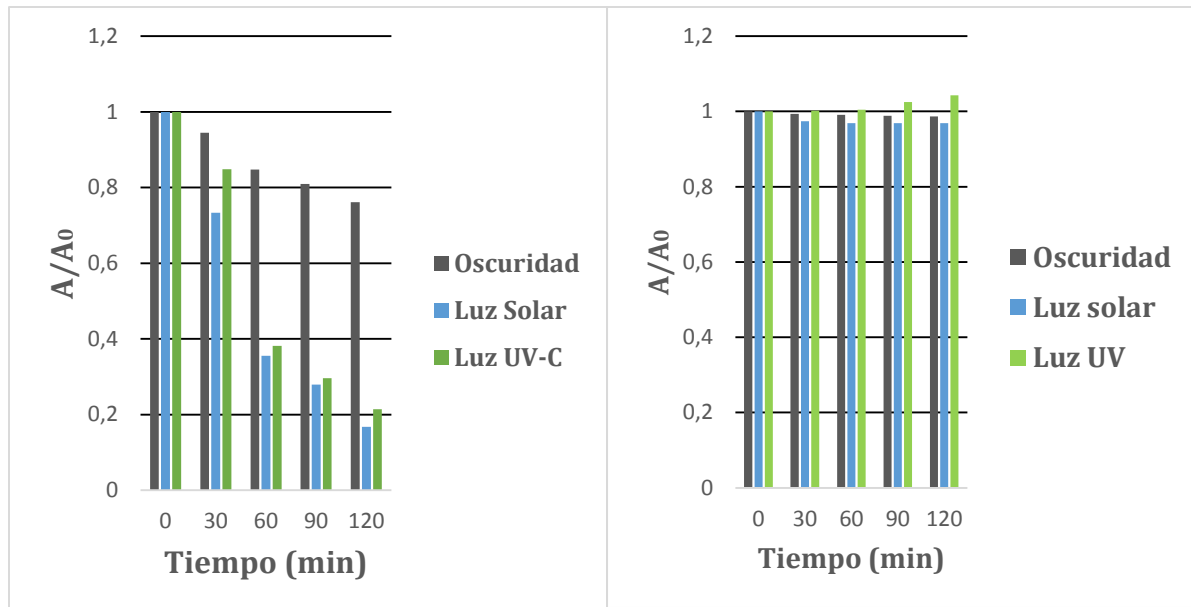
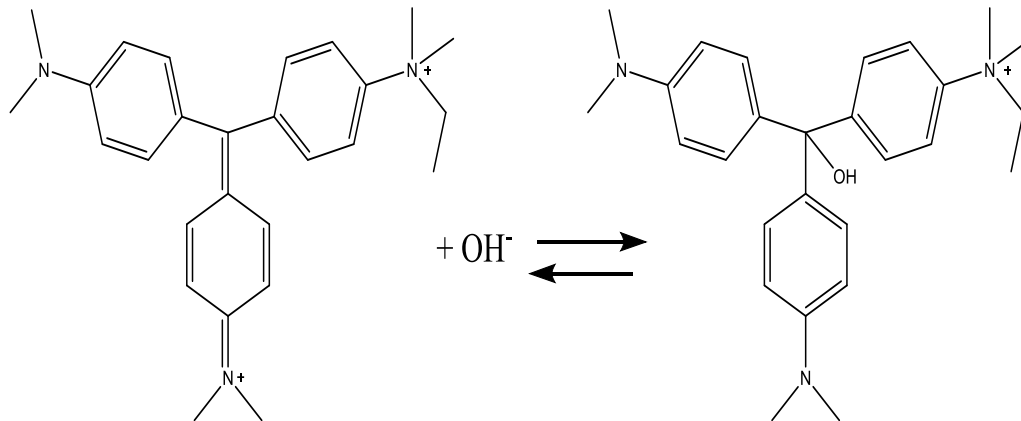


Figura 23. Resultados de estabilidad de los colorantes naranja de metilo (derecha) y verde de metilo (Izquierda) a oscuridad, luz ambiente y luz UV-C.

En la Figura 23 podemos observar que el colorante naranja de metilo presenta estabilidad a lo largo del tiempo, mostrando poca disminución de la coloración de la solución en oscuridad y luz ambiente. Sin embargo, cuando es expuesto a luz UV-C, los valores de absorbancia aumentan un poco con respecto a la inicial, lo que nos permite inferir que este tipo de luz provoca pérdida de agua en la solución, y esto se refleja en el aumento de los valores de absorbancia a medida que transcurre el tiempo.

Para el colorante verde de metilo, una apreciable inestabilidad se expresa en los tres medios, sobre todo cuando el colorante en solución es expuesto a luz ambiente y luz UV-C. Dicha inestabilidad es conforme a los resultados expuestos por Rytwo, Nir, Crespín, & Margulies en el año 2000, donde sugieren que la adición lenta de especies OH^- al catión MG, produce la formación

de la especie incolora carbinol (Ecuación 6), provocando la desaparición de la banda a 631 nm y una disminución considerable en las otras bandas de la zona del espectro visible.



(Ecuación 6)

Los resultados obtenidos de estabilidad del colorante verde de metilo, demuestra que la luz ambiente como la luz UV-C tienen un efecto significativo en la producción del catión carbinol, puesto que el porcentaje de pérdida de coloración a oscuridad está por debajo del 25%, mientras que a luz ambiente y UV-C alcanzan porcentajes del 78 y 83% respectivamente.

5.3.2. Ensayo B: Capacidad de remoción de colorantes por hidróxidos dobles laminares y zeolita NaP

En base a los resultados de estabilidad, se decidió montar los experimentos de remoción del colorante naranja de metilo usando la lámpara UV-C, con el fin de poder generar especies

oxidantes en la solución o sobre la superficie de los sólidos. Con respecto al colorante verde de metilo, los experimentos fueron llevados a cabo a oscuridad por su mejor estabilidad.

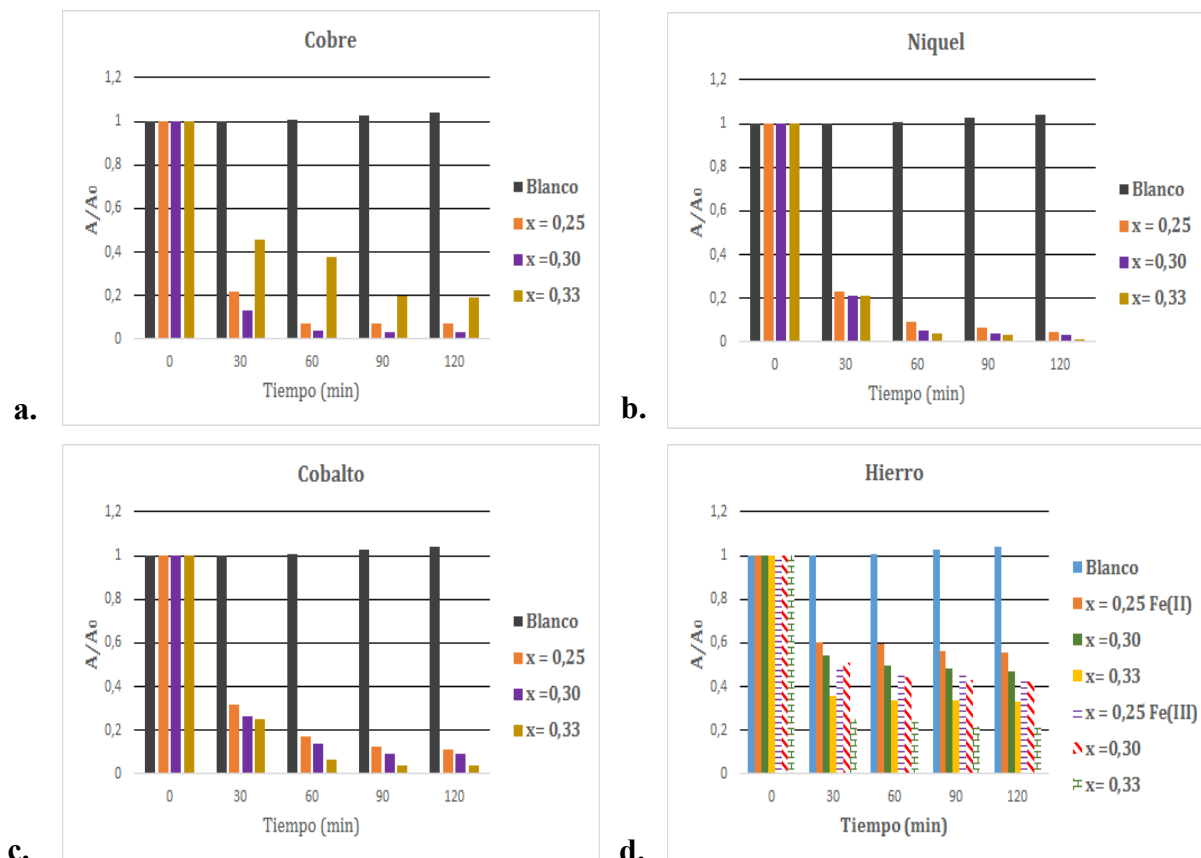


Figura 24. Graficas de A/A_0 en función del tiempo para el colorante naranja de metilo (MO)) utilizando a. CuMgAl-CO_3 , b. NiMgAl-CO_3 , c. CoMgAl-CO_3 , d. MgFeAl-CO_3 .

Los hidróxidos dobles laminares con sustituciones isomórficas de Cu^{2+} , Ni^{2+} , $\text{Co}^{2+,3+}$ e $\text{Fe}^{2+,3+}$ presentan una buena capacidad de remoción hacia el colorante naranja de metilo (Figura 24). La naturaleza del catión sustituyente en las láminas generó un efecto en la capacidad de remoción del colorante, dado que los HDL's con sustituciones de Ni^{2+} y $\text{Co}^{2+,3+}$ presentaron la mayor capacidad de remoción Figura 24 b y 24 c respectivamente, siendo los sólidos de Ni^{2+} superior a los de $\text{Co}^{2+,3+}$,

seguido de los de Cu^{2+} y finalmente las sustituciones con $\text{Fe}^{2+,3+}$. Comparando este resultado con el reportado por Bharali, D., & Deka, R. C. en 2017 con el HDL de composición $[\text{CuMgAl-CO}_3]$, vemos que, bajo las mismas condiciones experimentales los materiales con composición $[\text{NiMgAl-CO}_3]$ y $[\text{CoMgAl-CO}_3]$ presentan mayores capacidades de remoción que el HDL de composición $[\text{CuMgAl-CO}_3]$.

Los resultados obtenidos por Baliarsingh, N., et. al. Usando HDL's del tipo $\text{M}^{\text{II}}/\text{Cr}^{3+}\text{-CO}_3$ ($\text{M} = \text{Co, Ni, Cu y Zn}$) en la remoción de naranja de metilo, demuestra que los materiales que contienen Co presentan una mejor actividad de remoción con respecto a los demás materiales, sin embargo, el HDL con Ni presenta menor actividad, inclusive con el material que contiene Cu, debido a la presencia de la fase Ni (OH)_2 . Esto es conforme a los resultados obtenidos para los materiales con sustitución isomórfica de Co, dado que presentó mejor capacidad de remoción que el HDL con Cu.

En las sustituciones con Cu^{2+} (Figura 24 a), las fases de HDL que contienen óxido de cobre presentan mejores resultados con respecto a la fase pura HDL (HYC3), esto puede deberse al uso de óxidos como catalizadores que son soportados en materiales porosos para ser utilizados en procesos remoción de colorantes (Ma, J., Ding, J., Li, L., Zou, J., Kong, Y., & Komarneni, S., 2015) (Kumar, K. Y., Archana, S., Raj, T. V., Prasana, B. P., Raghu, M. S., & Muralidhara, H. B., 2017). De igual manera como se presenta en los resultados con naranja de metilo en el estudio de Bharali, D., & Deka, R. C, a partir de los 90 min los sistemas sólido-líquido comienzan a entrar en un estado de equilibrio, en donde la velocidad de remoción de colorante se hace más lenta.

Asimismo, se puede percibir que los sólidos HYN3, HYB3, HYF60 y HYF90 con única fase HDL y con relación molar sintética de 0.33, presentan la mayor capacidad de remoción. Para conocer si este tipo de materiales solo tiene afinidad por colorantes aniónicos, se llevaron a cabo experimentos bajo las mismas condiciones de concentración y agitación para el colorante verde de metilo.

Por el comportamiento de las gráficas de A/A_0 vs tiempo de la Figura 25, se ve que los materiales presentan afinidad hacia la remoción del colorante catiónico. De nuevo, la naturaleza del catión sustituyente genera un efecto en la actividad de remoción y decrece conforme a la secuencia $Fe^{3+,2+} > Co^{2+,3+} > Ni^{2+} > Cu^{2+}$. En este caso, el estado de equilibrio del sistema sólido-colorante no se verá, esto es debido a que el verde de metilo se va removiendo de la solución por los efectos de la inestabilidad hasta convertirse totalmente a la especie incolora carbinol.

La relación de metales divalentes y trivalentes en el material produjo un efecto en la remoción del colorante catiónico, puesto que los sólidos que presentaron mejor actividad son los que contienen mayor cantidad de catión sustituyente en las láminas (HYN1, HYB1, HYF40 y HYF70). De igual forma como el colorante naranja de metilo, los sólidos de Cu^{2+} que contienen fase CuO presentaron mejor actividad hacia la remoción.

Al comparar la actividad de los HDL en ambos colorantes, podemos decir que los HDL's presentan afinidad hacia los colorantes aniónicos y catiónicos naranja y verde de metilo respectivamente. Asimismo, comparando la actividad del HDL usado por Bharali, D., & Deka, R. C, vemos que el material $[CuMgAl-CO_3]$ presenta entre un 5 y 10 % de actividad hacia los

colorantes catiónicos azul de metileno y rodamina B; similar al resultado obtenido con el verde de metilo por HYC3 (Figura 25 a), sin embargo, al cambiar la naturaleza del metal, vemos que la actividad cambia y conlleva a una mayor afinidad hacia colorantes catiónicos.

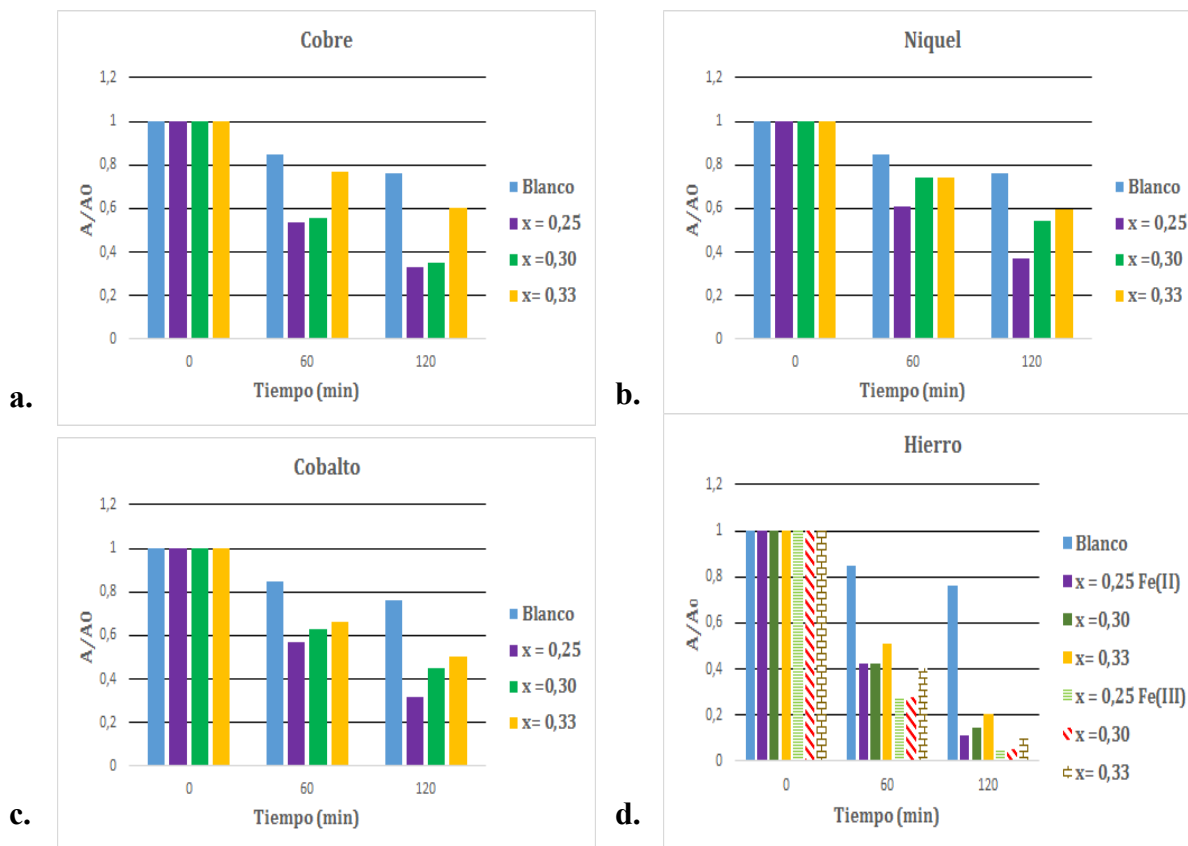


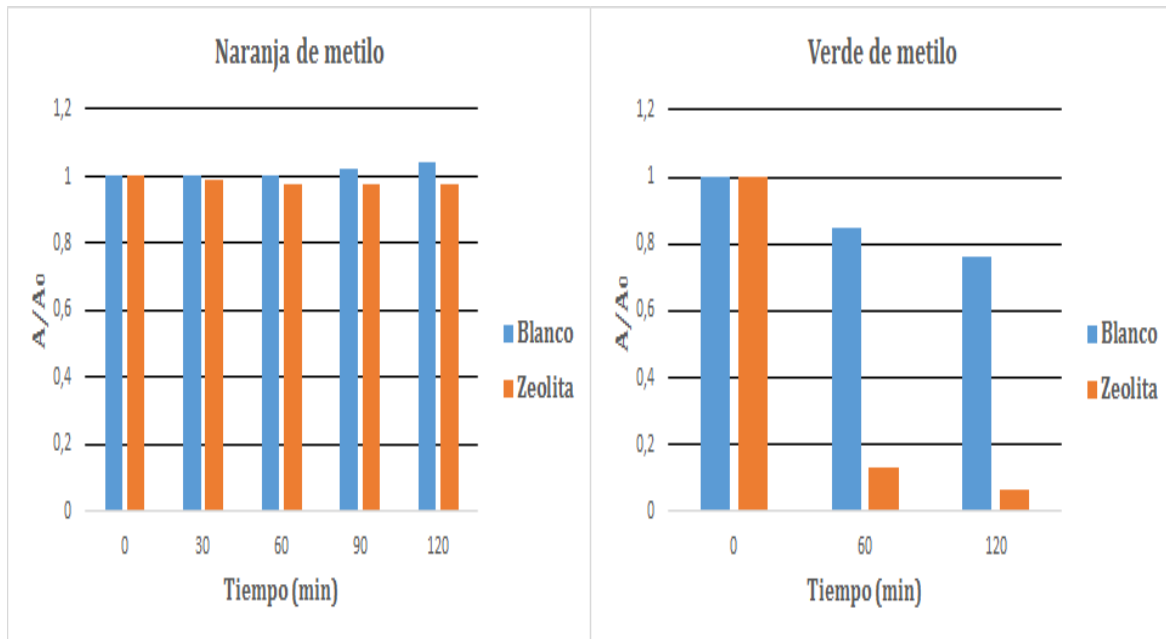
Figura 25. Graficas de A/A0 en función del tiempo para el colorante verde de metilo (MG) utilizando a. CuMgAl-CO₃, b. NiMgAl-CO₃, c. CoMgAl-CO₃, d. MgFeAl-CO₃.

Los estudios con HDL's en ambos colorantes mostraron resultados hacia la remoción de estos. Ahora se procedió a estudiar la actividad de la zeolita NaP (ZYG14) con ambos colorantes. La Figura 26 muestra el comportamiento de la gráfica A/A₀ versus tiempo de la zeolita NaP con los colorantes naranja y verde de metilo. A partir de la Figura, podemos decir que la zeolita tipo NaP, presenta poca afinidad por el colorante aniónico durante las 2 horas, mientras que el colorante

catiónico es removido en un alto porcentaje. Esta característica está relacionada por las propiedades de superficie del material, dado a que una baja relación Si/Al hace hidrofílica la zeolita con cargas superficiales que surgen a partir de los grupos hidroxilos que interaccionan repulsivamente con el colorante aniónico. Por otro lado, el volumen de la celda unidad de la zeolita y el volumen de la molécula de colorante, nos da un bosquejo sobre el posible acceso del colorante catiónico en las cavidades del material zeolítico. Con el fin de conocer estos valores, en la Tabla 11 se presentan los parámetros de celda, volumen y figuras de mérito del indexado de ZYG14; y mediante el programa ChemSketch se calculó el volumen molar de colorante el cual fue $369.5 \pm 3.0 \text{ cm}^3$. Al comparar el volumen de la celda unidad de la zeolita que es $2,531 \cdot 10^{-22} \text{ cm}^3$ con el volumen de una molécula de colorantes $6,135 \cdot 10^{-22} \text{ cm}^3$, le sería muy difícil al colorante acceder a la red tridimensional de la zeolita para que la remoción se realice mediante un intercambio iónico.

Tabla 11. *Resultados indexado zeolita ZYG14.*

Parámetro	ZYG14
Sistema cristalino	Tetragonal
Constantes (Å)	a = 7,105 c = 5,014
Volumen (Å ³)	253.17
Líneas indexadas	24
M(20)	25,0
F	22,8



Figuras 26. Ensayos de remoción de los colorantes naranja de metilo (MO) y verde de metilo (MG) en presencia de la zeolita NaP

5.3.3. Ensayo C: capacidad de remoción de colorantes por mezcla hidróxidos dobles laminares y zeolita NaP.

Luego de probar cada uno de los materiales por separado, se realizaron mezclas físicas 70:30 zeolita NaP- HDL con el fin de dispersar el hidróxido laminar sobre el material zeolítico y poder evaluar el efecto que tiene en las propiedades de los materiales al ser mezclados físicamente.

La Figura 27, muestra el comportamiento de la mezcla zeolita NaP-HDL en el colorante naranja de metilo. Al dispersar los HDL, las capacidades de remoción de las mezclas son más bajas en comparación con las pruebas con solo HDL, por lo que la dispersión de HDL sobre el material zeolítico no genera un efecto en potencializar su capacidad de remoción. Al comparar la capacidad de los HDL (Figura 24) con respecto a las mezclas, para una misma sustitución de catión se obtiene

el mismo orden de actividad de remoción; lo que indica que esta propiedad de los materiales permanece y no se ve modificada cuando este entra en contacto con el material zeolítico, por lo que los valores de remoción obtenidos reflejan el efecto que tiene la cantidad de adsorbente (HDL) frente al adsorbato (naranja metilo).

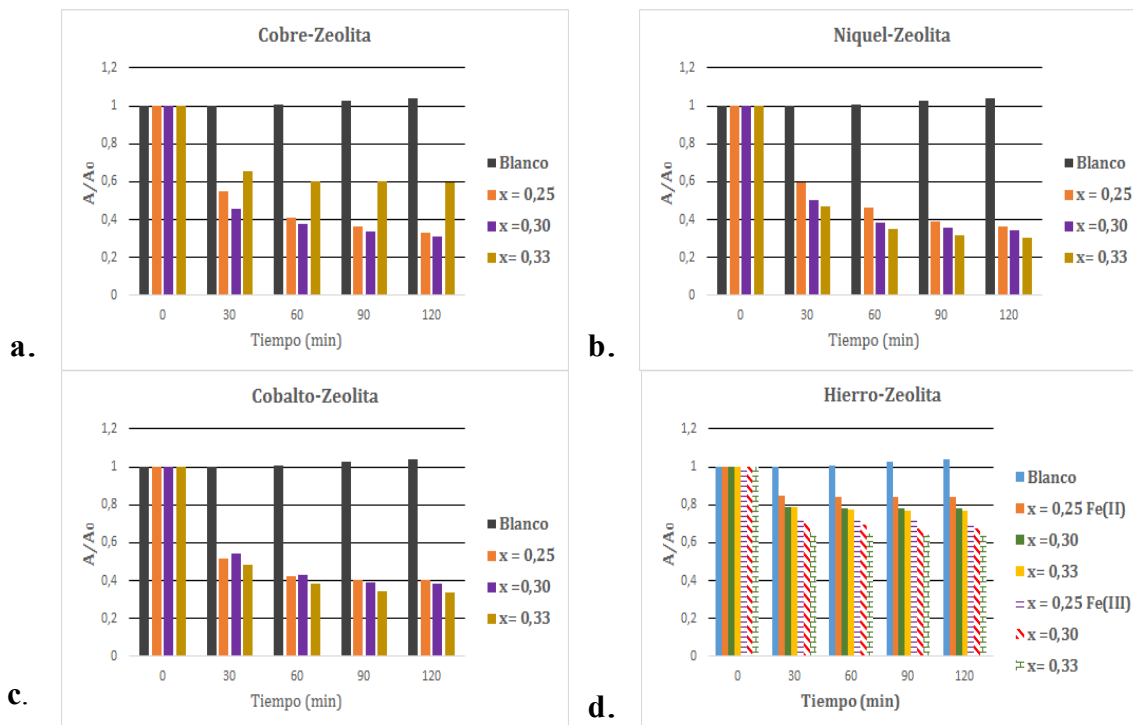


Figura 27. Graficas de A/A0 en función del tiempo para el colorante naranja de metilo utilizando a. NaP-CuMgAl-CO₃, b. NaP-NiMgAl-CO₃, c. NaP-CoMgAl-CO₃, d. NaP-MgFeAl-CO₃.

Las pruebas del colorante verde de metilo (figura 28) con las mezclas, muestran capacidad de remoción superior que con cada uno de los sólidos individuales de HDL de Ni²⁺, Cu²⁺ y Co^{2+,3+} (Figura 25 a, b y c), siendo las mezclas de HDL-Zeolita NaP con sustituciones de Fe³⁺ las que presentaron la mayor capacidad de remoción, dado que tanto el HDL como la zeolita (figura 25 d y 26) presentan alta actividad en la remoción. En base a esto, la mezcla no presenta una diferencia

muy significativa en el proceso de remoción con respecto a los sólidos individuales (HYF70 y ZYG14), sin embargo, una pequeña diferencia se puede apreciar en el comportamiento de los espectros UV-VIS (Figura 29).

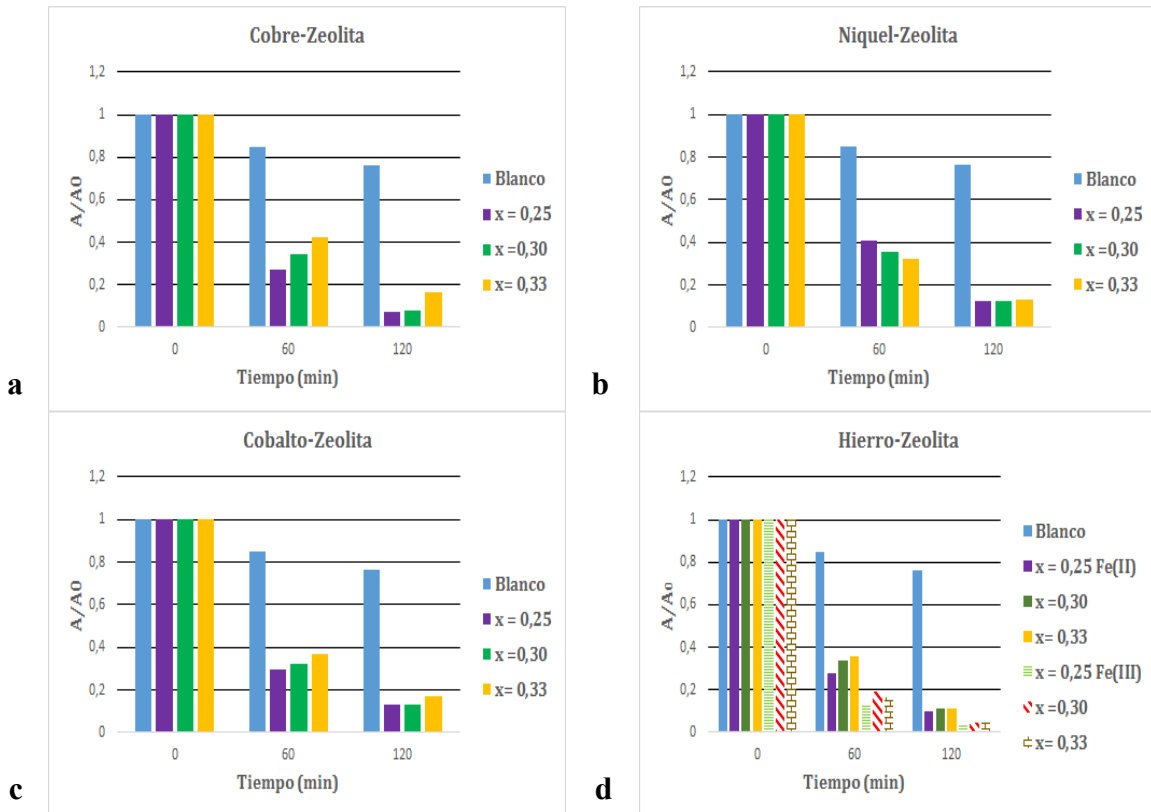


Figura 28. Graficas de A/A0 en función del tiempo para el colorante verde de metilo utilizando a. NaP-CuMgAl-CO₃, b. NaP-NiMgAl-CO₃, c. NaP-CoMgAl-CO₃, d. NaP-MgFeAl-CO₃.

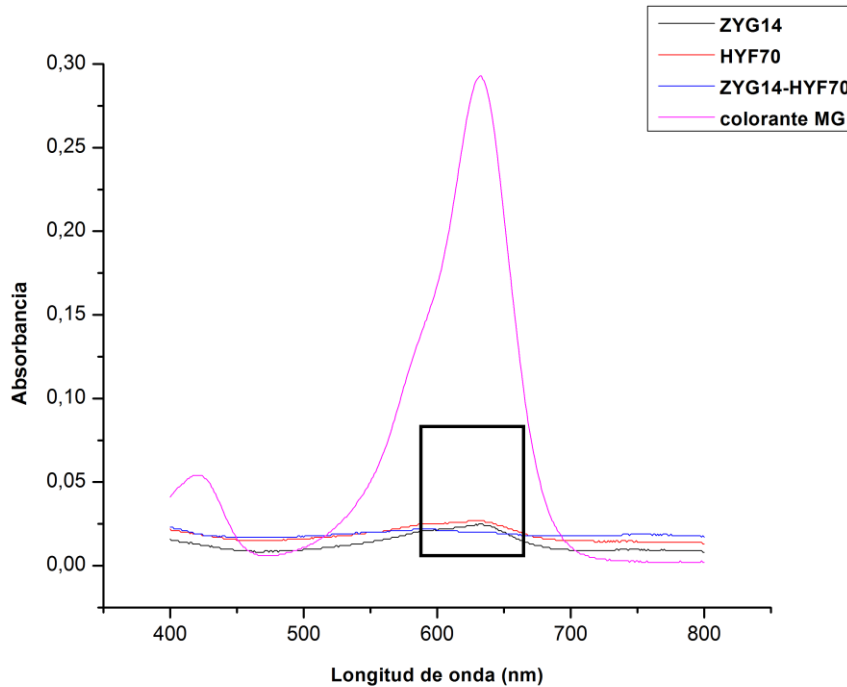


Figura 29. Espectros UV-VIS de la solución inicial de colorante verde de metilo (MG) y después del tratamiento con zeolita NaP (ZYG14), HDL [MgFeAl-CO₃] HYF70 y la mezcla de estos dos materiales.

5.3.4. Ensayo D: caracterización de la fase sólida y líquida luego del proceso de remoción.

Los posibles mecanismos de remoción en materiales zeolíticos y tipo hidrotalcita se logra por el intercambio iónico entre los iones carbonato de la zona interlaminar y las moléculas de colorante; mediante la formación de puentes de hidrogeno entre los grupos hidroxilo de la superficie del material y el grupo aniónico de la molécula de colorante o por medio de procesos de degradación en función de la generación de agentes oxidantes por parte del sólido.

A continuación, se muestra una serie de caracterizaciones para los sólidos que mostraron mejor capacidad de remoción en las pruebas anteriores. En el caso del naranja de metilo se escogió el

sólido HYN3 que contiene Ni^{2+} y para el colorante verde de metilo, se escogió la zeolita y el sólido HYF70 que contiene Fe^{3+} , dado que estos sólidos por individual y en la mezcla presentaron la mayor capacidad de remoción.

Para comenzar a entender el mecanismo de remoción de los colorantes, se tomaron los espectros IR de cada uno de los materiales luego del proceso (Figura 30 y 31). En el espectro del sólido HYN3-MO (Figura 30 a), es evidente la presencia de las tres bandas características del colorante naranja de metilo (Tabla 12), indicando que el material se encuentra impregnado de la molécula de colorante. El espectro del colorante naranja de metilo (Figura 30 a), presenta bandas características de vibración de estiramiento C-C del grupo fenilo a 1604 cm^{-1} , una banda a 1113 cm^{-1} por la vibración de estiramiento C-N de la amina terciaria y una banda a 1030 cm^{-1} por la vibración del grupo SO_3^- .

El colorante verde de metilo presenta un espectro que muestra una banda a 830 cm^{-1} correspondiente a la sustitución 1,4 en el anillo aromático, una banda a 1162 cm^{-1} asignada a la vibración de estiramiento del enlace C-N, la banda a 1580 cm^{-1} por la vibración del enlace C-C del núcleo bencénico y una banda a 2911 cm^{-1} del estiramiento del enlace C-H del anillo aromático (Figura 30 b). En el caso de HYF70 después de la remoción (Figura 30 b), no se distingue en el espectro ninguna banda característica del colorante verde de metilo (Tabla 13), mientras que en el espectro de la zeolita NaP (Figura 31), se observa la banda a 1580 cm^{-1} del colorante solapada con la banda de 1635 cm^{-1} del agua quimisorbida de la zeolita NaP, indicando que el material se encuentra impregnado del colorante verde de metilo y que su remoción se da mediante interacciones con los grupos hidroxilos superficiales.

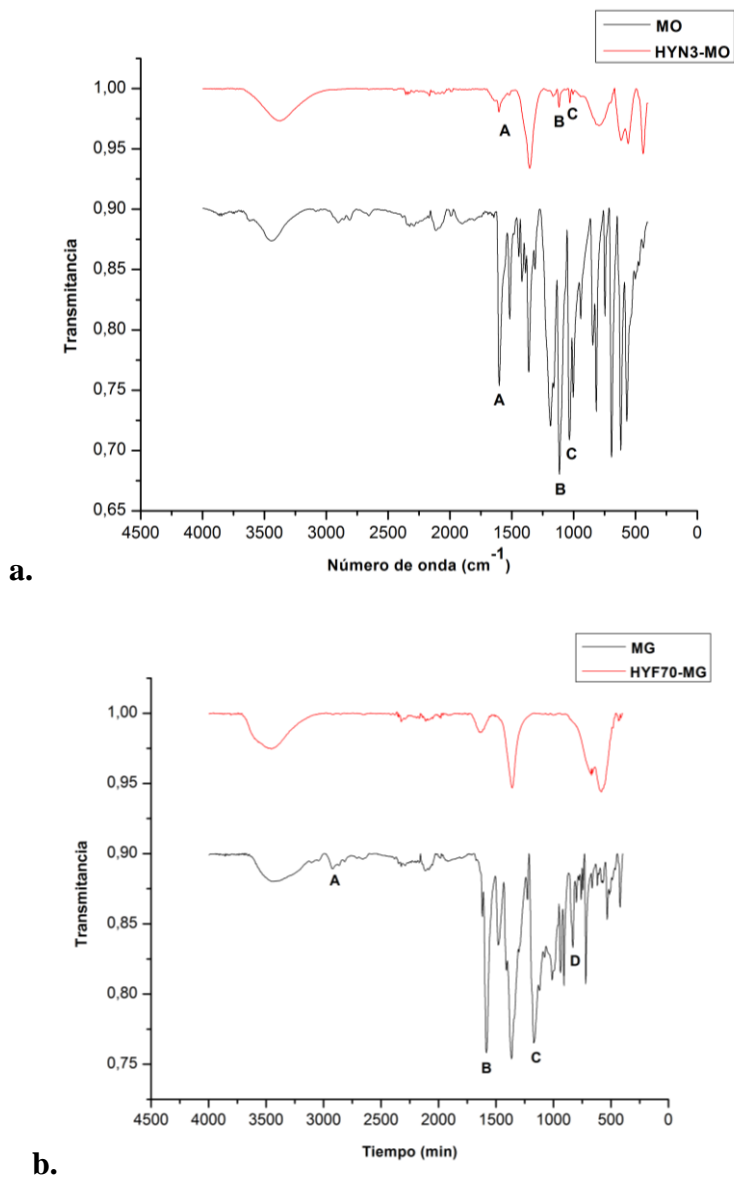


Figura 30. a. Espectro del colorante naranja de metilo (MO) y del HDL HYN3 $[\text{Ni}_{0,335}\text{Mg}_{0,335}\text{Al}_{0,33}(\text{OH})_2](\text{CO}_3)_{0,165} \cdot 0,48 \text{H}_2\text{O}$ después de la remoción; b. Espectro del colorante verde de metilo (MG) y del HDL HYF70 $[\text{Mg}_{0,75}\text{Al}_{0,125}\text{Fe}_{0,125}(\text{OH})_2](\text{CO}_3)_{0,125} \cdot 0,56 \text{H}_2\text{O}$.

Tabla 12 . Información de las bandas características del colorante naranja de metilo.

Letra	Vibración	Número de onda
A	Estiramiento C-C fenilo	1604

B	Estiramiento C-N	1113
C	Vibración grupo SO_3^-	1031

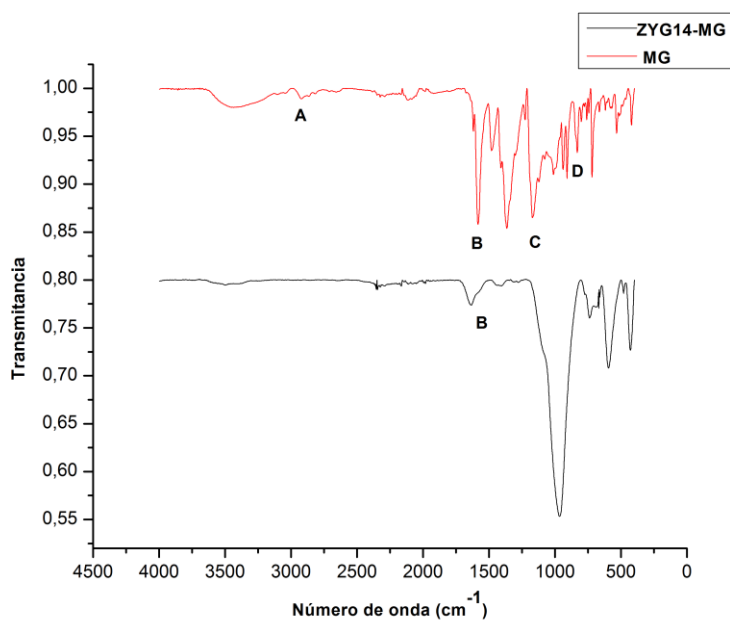


Figura 31. Espectro IR del colorante verde de metilo (MG) y la zeolita NaP (ZYG14) después del proceso de remoción.

Tabla 13. Información de las bandas características del colorante verde de metilo.

Letra	Vibración	Número de onda
A	Estiramiento C-H del anillo aromático	2911
B	Estiramiento C-C del anillo aromático	1580
C	Estiramiento enlace C-N	1162
D	Sustitución 1,4 anillo aromático	830

Con espectroscopia IR se evidenció que los colorantes conservaban su integridad y estaban impregnados en los sólidos HYN3 y ZYG14, así como también, se logra ver que los grupos carbonatos interlaminares en los HDL's, están luego del proceso de remoción. Con el fin de estudiar la integridad estructural de los HDL's, específicamente la zona interlaminar, se tomaron perfiles de DRX e imágenes SEM de los HDL's después del proceso de la remoción.

El patrón de Rayos X del adsorbente HYN3 antes y después del tratamiento con naranja de metilo se muestra en la Figura 32. El patrón de HYN3-MO exhibe un corrimiento muy pequeño hacia ángulos más altos, con valores de celda unidad ($c = 22,86 \text{ \AA}$ y $a = 3,0122 \text{ \AA}$) menores al del adsorbente antes de la remoción ($c = 23,0451 \text{ \AA}$ y $a = 3,0286 \text{ \AA}$) manteniendo el mismo comportamiento a lo largo de los valores de 2θ . Con respecto al colorante verde de metilo, el patrón de HYF70- MG (Figura 33), exhibe un corrimiento hacia ángulos más altos y picos más intensos a bajos ángulos 2θ , con valores de celda unidad ($a = 3,088 \text{ \AA}$ y $c = 23,451 \text{ \AA}$) similares a los de HYF70 sin carga ($a = 3,09 \text{ \AA}$ y $c = 23,431 \text{ \AA}$).

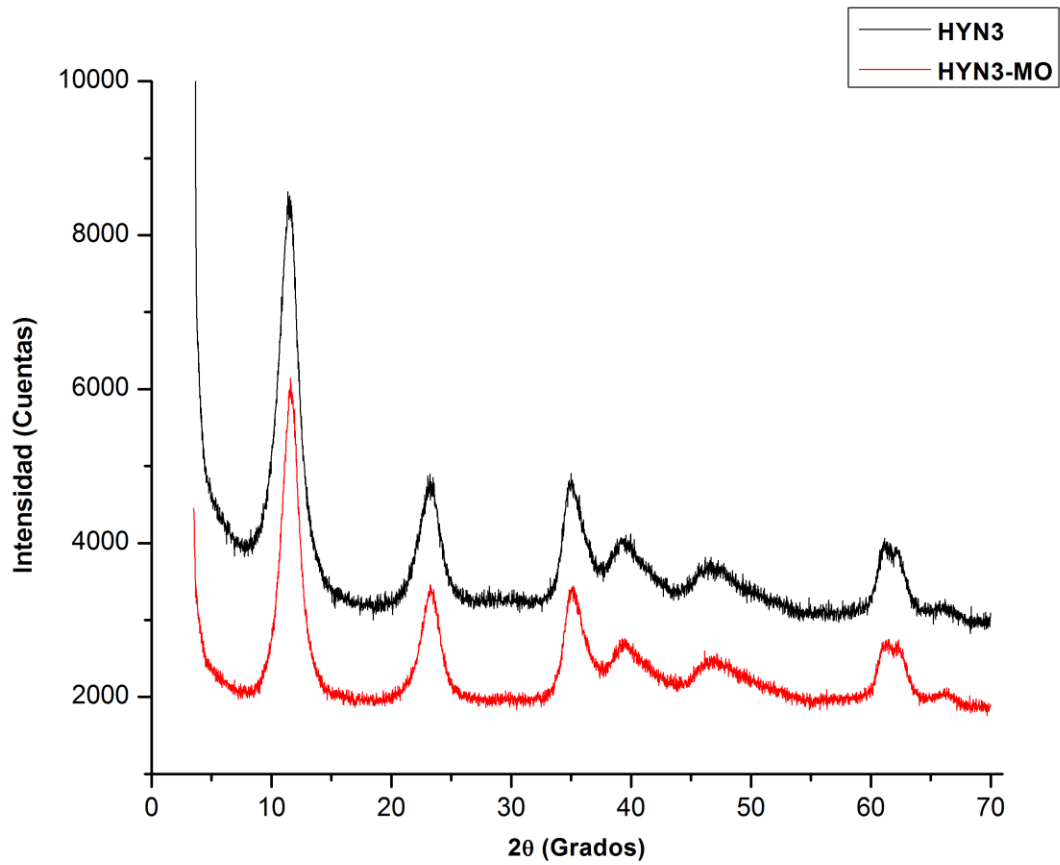


Figura 32. Patrones de difracción de HYN3 $[\text{Ni}_{0,335}\text{Mg}_{0,335}\text{Al}_{0,33}(\text{OH})_2](\text{CO}_3)_{0,165} \cdot 0,48 \text{H}_2\text{O}$ antes y después del proceso de remoción con el colorante naranja de metilo (MO).

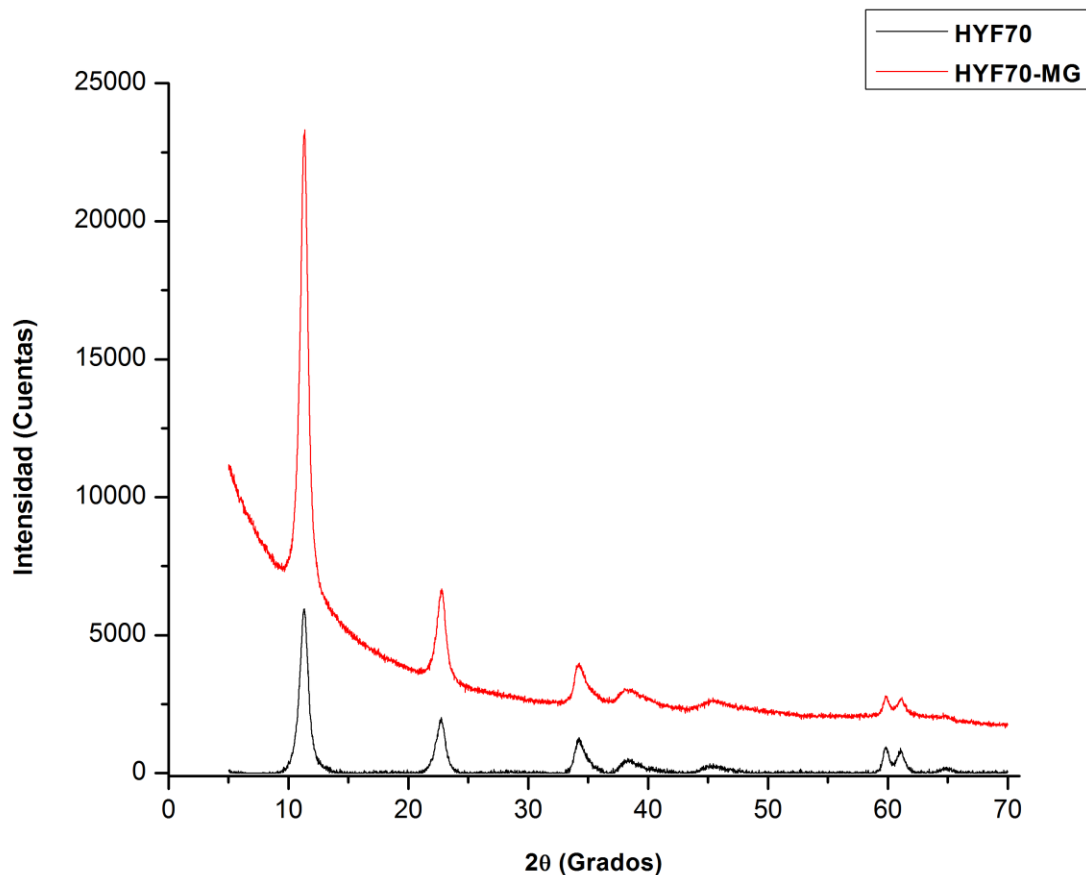


Figura 33. Patrones de difracción de HYF70 $[Mg_{0,75}Al_{0,125}Fe_{0,125}(OH)_2](CO_3)_{0,125} \cdot 0,56 H_2O$ antes y después del proceso de remoción.

En base a los valores de los parámetros de celda unidad de los sólidos antes y después del tratamiento, podemos decir, que el colorante verde de metilo no genera un efecto en la integridad de la estructura del adsorbente (HYF70), mientras que el colorante naranja de metilo, provoca cambios en los parámetros celda unidad del sólido HYN2. Asimismo, podemos decir que el no corrimiento hacia bajos ángulos de la reflexión (003) de ambos patrones, confirman la integridad de los iones carbonatos en la zona interlaminar vistos en los espectros IR de cada uno de los sólidos después de la remoción, y que el proceso de remoción no se da por acceso de los colorantes al espacio interlaminar (Figura 34 a).

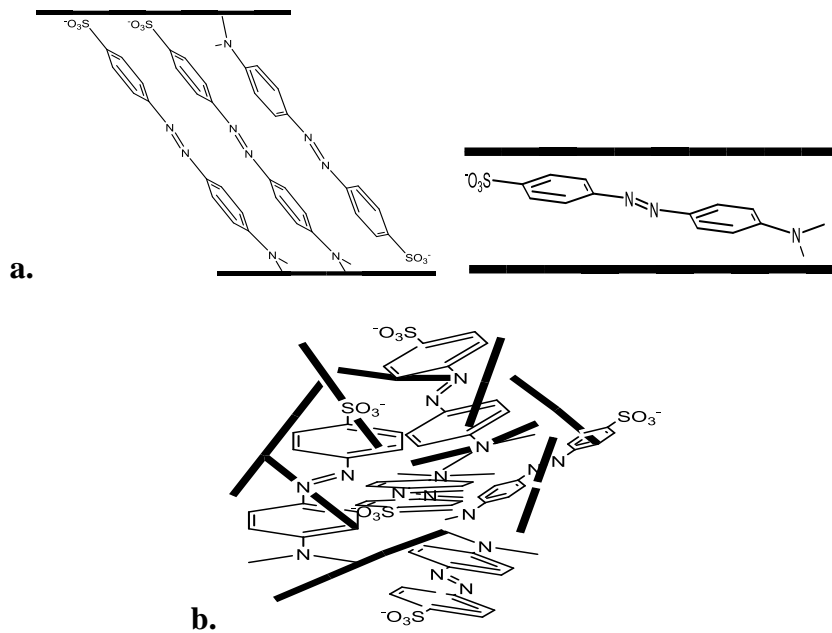


Figura 34. Formas de adsorción de moléculas de colorante naranja de metilo por HDL.

Por otra parte, las imágenes SEM (Figura 35), muestra morfológicamente que no hay apilamiento de láminas y se forman granos laminares de HDL, lo que nos indicaría junto con los análisis de IR y DRX, que el proceso de remoción en los HDL's se da mediante procesos de adsorción, donde las moléculas de colorante rodean las láminas disgregadas de HDL (Figura 34 b), generando un aumento de cristalinidad de las láminas, reflejado en los mejores valores de FWHM de los perfiles luego de la remoción (Tablas 14 y 15).

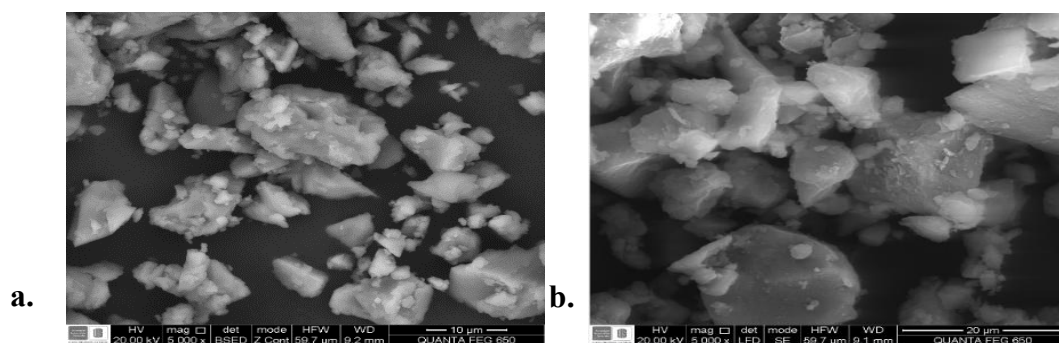


Figura 35. Imágenes SEM: a. HYN3 $[Ni_{0,335}Mg_{0,335}Al_{0,33}(OH)_2](CO_3)_{0,165} \cdot 0,48 H_2O$ y b. HYF70 $[Mg_{0,75}Al_{0,125}Fe_{0,125}(OH)_2](CO_3)_{0,125} \cdot 0,56 H_2O$.

Tabla 14. Valores de FWHM de los perfiles de HYN3 $[Ni_{0,335}Mg_{0,335}Al_{0,33}(OH)_2](CO_3)_{0,165} \cdot 0,48 H_2O$ antes y después de la adsorción del colorante naranja de metilo (MO).

HYN3		HYN3-MO	
2θ	FWHM	2θ	FWHM
11,517	1,0380	13,068	0,8918
23,207	0,5088	23,296	0,4624

Tabla 15. Valores de FWHM de los perfiles de HYF70 $[Mg_{0,75}Al_{0,125}Fe_{0,125}(OH)_2](CO_3)_{0,125} \cdot 0,56 H_2O$ antes y después de la adsorción del colorante verde de metilo (MG).

HYF70		HYF70-MG	
2θ	FWHM	2θ	FWHM
11,306	0,3524	11,322	0,3165
22,737	0,2740	22,781	0,2491

Hasta aquí, conocemos que los colorantes se remueven mediante procesos de adsorción sin ser degradados, sin embargo, no conocemos si parte del colorante en el proceso de reacción formaría productos derivados. Ante esto, se monitoreó mediante cromatografía líquida HPLC, la fase líquida durante el proceso.

El estudio por HPLC de las especies existentes en la fase líquida a medida que transcurre el proceso de remoción del colorante naranja de metilo, mostró la existencia de dos especies en la solución de partida, con tiempos de retención de 2,037 min a las longitudes 273 y 464 nm; y otra con tiempo de retención de 2,917 min a 273 nm (Figura 36). Luego de una hora del proceso (Figura 37), la especie a 2,037 min no es detectada, lo que quiere decir que desaparece y solo la especie a 2,917 min existe con un valor de área cercano a la inicial a 273 nm (Tabla 16). Al terminar el proceso (Figura 38) el área de pico de este compuesto aumenta. En base a estos resultados, podemos ver que el colorante comienza a desaparecer sin ser detectado en la solución a su máxima longitud de onda 464 nm, y sólo se percibe absorción a la longitud de onda de 273 nm, lo cual se relaciona con los resultados obtenidos por UV-VIS.

Tabla 16. *Áreas de pico de la solución naranja de metilo durante el proceso de remoción usando como longitud de onda de referencia 600 nm.*

Tiempo de reacción (hrs)	0		1		2	
Tiempo de retención (min)	2,037	2,917	2,037	2,917	2,037	2,917
Longitud de onda (nm)	Area mau*s					
273	18,4807	78,5457		76,184		91,304
464	32,1663					

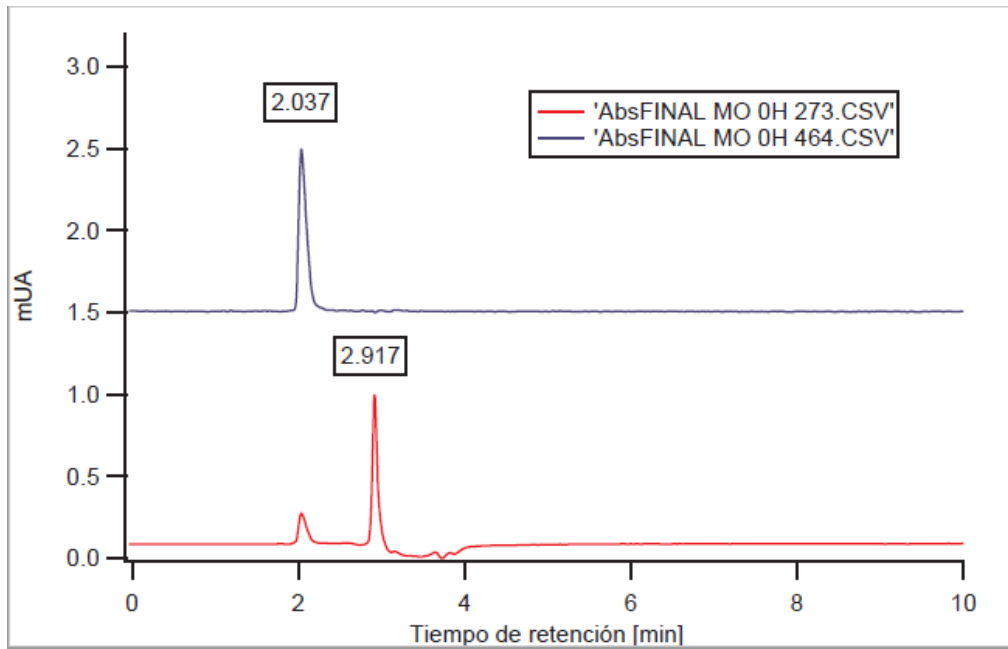


Figura 36. Control por HPLC de la solución inicial de naranja de metilo.

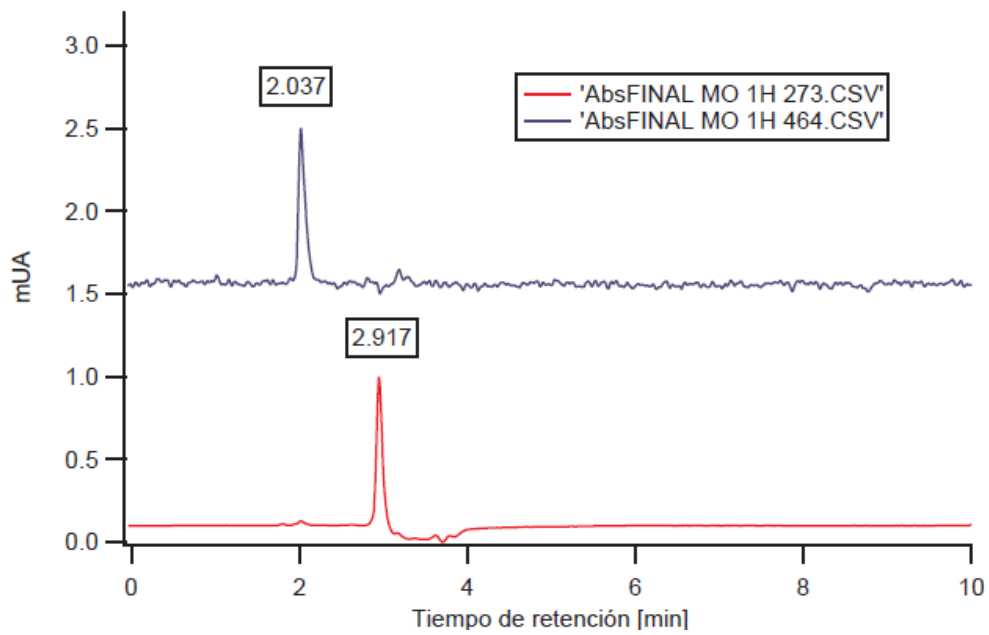


Figura 37. Control por HPLC de la fase liquida a la hora del proceso.

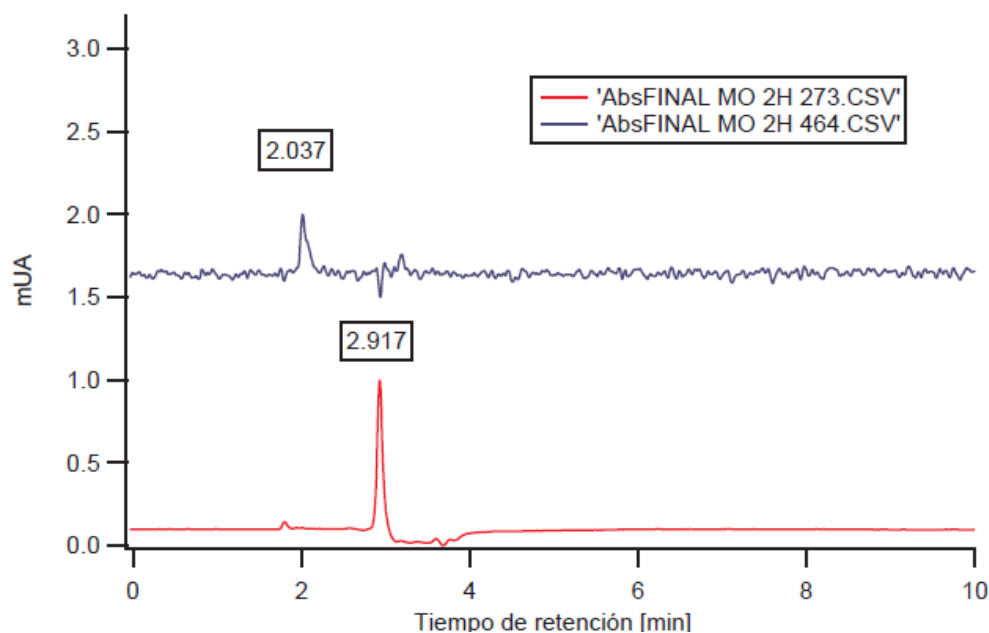


Figura 38. Control por HPLC de la fase líquida al finalizar el proceso.

Con el colorante verde de metilo, no se detectó ninguna especie a la máxima longitud de absorción 631 nm, por lo que no fue reportado en la tabla 17. Se detectó una especie a las demás longitudes de absorción del colorante con tiempo de retención de 2,917 min, durante todo el proceso de remoción (Figura 39, 40 y 41).

Tabla 17. Áreas de pico de la solución verde de metilo durante el proceso de remoción usando como longitud de onda de referencia 780 nm.

Tiempo de reacción (hrs)	0	1	2
Tiempo de retención (min)	2,917	2,917	2,917
Longitud de onda (nm)	Área (mAU*s)		
254	908,850	621,329	670,741
312	200,069	117,153	121,75

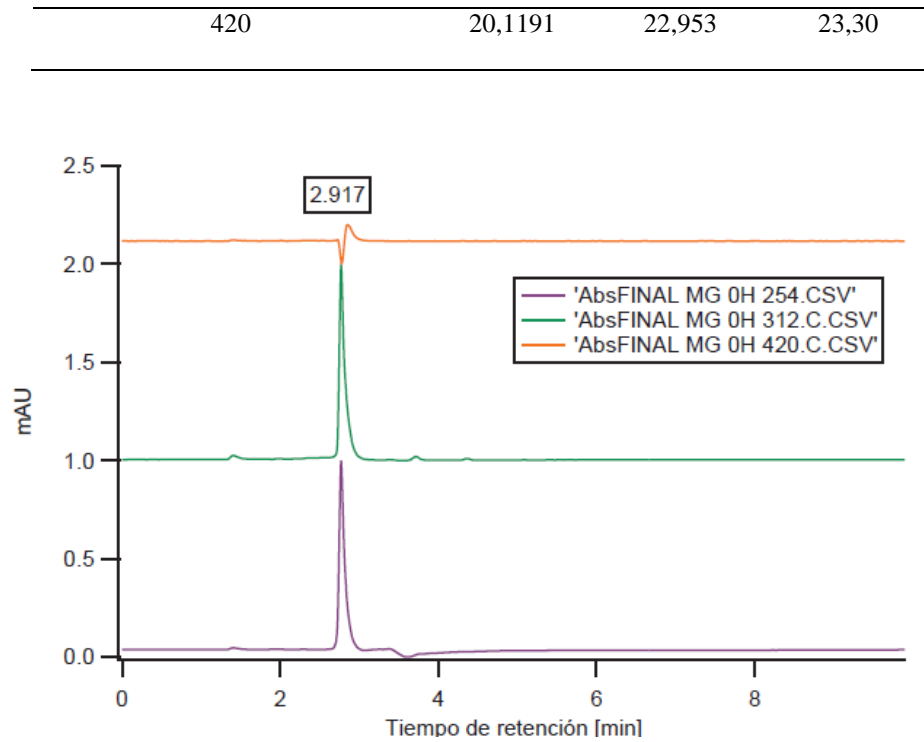


Figura 39. Control por HPLC de la solución inicial de verde de metilo.

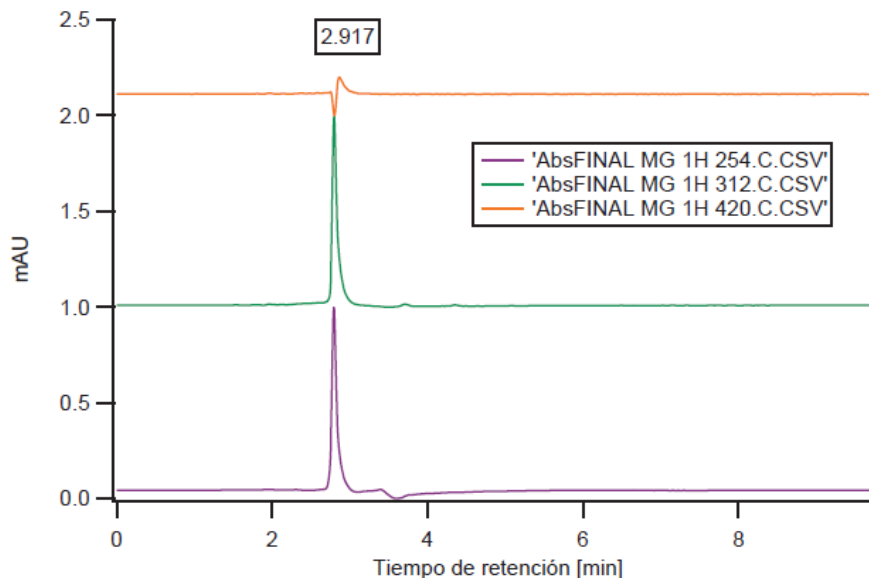


Figura 40. Control por HPLC de la fase liquida a la hora del proceso.

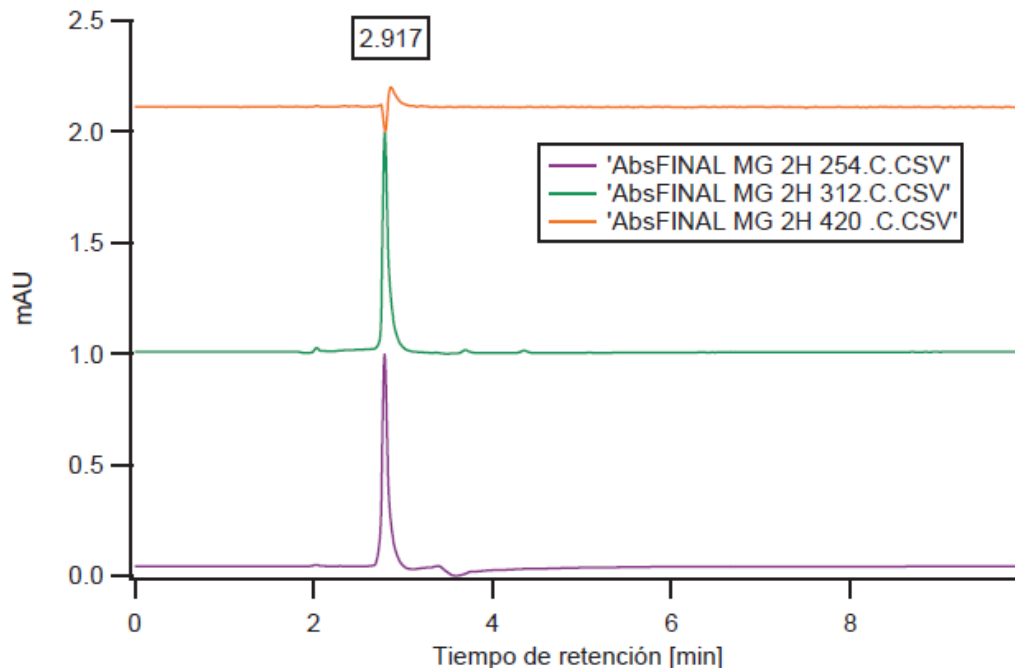


Figura 41. Control por HPLC de la fase líquida al finalizar el proceso

Como se puede observar por los resultados de HPLC ninguno de los controles con naranja y verde de metilo detecto compuestos diferentes a los de partida, permitiendo confirmar que el proceso de remoción del colorante se da mediante procesos de adsorción y no mediante procesos de degradación por agentes oxidantes o radicales libres.

6. Conclusiones

- Se sintetizó la fase zeolita NaP, comprobando el uso del etilenglicol como solvente en la construcción de la fase, y no como agente director.
- Se sintetizó el hidróxido doble laminar con sustituciones isomórficas de Cu^{2+} sin obtener fase CuO , usando una relación molar de 0,33 en la síntesis.
- Mediante métodos espectroscópicos se logró identificar que los cationes Cu^{2+} , Ni^{2+} , $\text{Co}^{2+,3+}$, $\text{Fe}^{2+,3+}$ hacen parte de las láminas de los hidróxidos dobles laminares sintetizados.
- El material zeolítico presenta afinidad por especies catiónicas, logrando una gran remoción hacia el colorante verde de metilo, mientras que por el colorante aniónico naranja de metilo no mostró afinidad.
- El efecto en la remoción de los colorantes fue dado por el catión que sustituyó los cationes Mg^{2+} y Al^{3+} en las láminas de los HDL's. La secuencia de remoción de mayor a menor en el colorante naranja de metilo fue $\text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+,3+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Fe}^{2+,3+}$, siendo los materiales de relación $x = 0,33$ los que presentaron mejor remoción; mientras que en el caso del colorante verde de metilo los materiales con relación $x = 0,25$ presentaron la mejor remoción, con la secuencia decreciente $\text{Fe}^{3+,2+} > \text{Co}^{2+,3+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$.

- En la aplicación de las mezclas HDL-zeolita NaP, la dispersión del HDL sobre el material zeolítico no mostro efecto en la remoción de los colorantes, siendo lo mismo utilizar cada uno de los materiales por individual.
- La remoción de los colorantes naranja y verde de metilo se da por procesos de adsorción y no de degradación, donde no se genera cambios estructurales en los sólidos.

7. Recomendaciones

Impregnar la zeolita NaP con los metales que componen los Hidroxidos Doble Laminares y/o probar los hidróxidos dobles laminares como precursores en la obtención de óxidos mixtos, para la degradación de los colorantes hacia productos menos tóxicos.

8. Divulgación de Resultados

Los resultados parciales de esta investigación fueron presentados en el XVII Congreso Colombiano de Química con el trabajo titulado “EFECTO DE LA SUSTITUCIÓN ISOMÓRFICA EN LA CAPACIDAD DE REMOCIÓN DE NARANJA DE METILO Y VERDE DE METILO DE HIDROXIDOS DOBLES LAMINARES” en la modalidad de presentación de Ponencia Oral, realizado en octubre del 2017. El certificado de participación en dicho congreso se encuentra en Anexo 3.

Referencias bibliográficas

Anónimo. (1 septiembre 2017). Building Scheme for GIS. <http://www.iza-structure.org/databases/ModelBuilding/GIS.pdf>.

Anónimo. (15 septiembre 2017). Diagrama redox vs pH de los pares de hierro. http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/3.1Ejemploredoxyacidez:Hierro_2049.pdf.

Anónimo. (13 noviembre 2017). Complejos de Ni (II). [http://www.heurema.com/QG/QG23/ComplejosNi\(II\)-1.pdf](http://www.heurema.com/QG/QG23/ComplejosNi(II)-1.pdf).

Amaya, A. (2014). Síntesis de zeolita tipo Na-P a partir de sílice gel post-consumo y papel aluminio de desecho comercial. Estudio de su actividad como intercambiador iónico y fijador de amonio. Bucaramanga: Tesis de pregrado

Aragão Umbuzeiro, G., Freeman, H., Warren, S. H., Kummrow, F., & Claxton, L. D. (2005). Mutagenicity evaluation of the commercial product CI Disperse Blue 291 using different protocols of the Salmonella assay. *Food and chemical toxicology*, 43(1), 49-56.

Atkins, P. (2010). *Shriver and Atkins' inorganic chemistry*. Oxford University Press, USA.

Baerlocher, C., & Meier, W. M. (1972). The crystal structure of synthetic zeolite Na-P 1, an isotype of gismondine. *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, 135(1-6), 339-354

Bafana, A., Devi, S. S., & Chakrabarti, T. (2011). Azo dyes: past, present and the future. *Environmental Reviews*, 19(NA), 350-371.

Baliarsingh, N., Parida, K. M., & Pradhan, G. C. (2014). Effects of Co, Ni, Cu, and Zn on photophysical and photocatalytic properties of carbonate intercalated MII/Cr LDHs for enhanced photodegradation of methyl orange. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53(10), 3834-3841.

Benito, S. (2013). Estudio de las condiciones óptimas de reacción para la obtención de olefinas a partir de metanol con catalizadores tipo sapo (Tesis de carrera). Universidad Politécnica de Madrid, España.

Bharali, D., & Deka, R. C. (2017). Preferential adsorption of various anionic and cationic dyes from aqueous solution over ternary CuMgAl layered double hydroxide. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 525, 64-76.

Bravo, J. (2004). Estudio de la síntesis y propiedades de los hidróxidos dobles laminares intercalados (Tesis de Doctorado). Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia.

Chen, C. C., & Lu, C. S. (2007). Mechanistic studies of the photocatalytic degradation of methyl green: an investigation of products of the decomposition processes. *Environmental science & technology*, 41(12), 4389-4396.

Evans, D. G., & Slade, R. C. (2006). Structural aspects of layered double hydroxides. In *Layered double hydroxides* (pp. 1-87). Springer Berlin Heidelberg.

Faraldos, M., & Goberna, C. (Eds.). (2011). *Técnicas de análisis y caracterización de materiales*. Editorial CSIC Consejo Superior de Investigaciones Científicas.

Forano, C., Hibino, T., Leroux, F., & Taviot-Gueho, C. (2006). 13.1 layered double hydroxides. *Developments in clay science*, 1, 1021-1095.

García, M. L. R. (2007). Determinación del tamaño de cristal utilizando el software Jade 6.5. *Centro de Investigación en Energía-UNAM*, 6-51.

Han, J., Zeng, H. Y., Xu, S., Chen, C. R., & Liu, X. J. (2016). Catalytic properties of CuMgAlO catalyst and degradation mechanism in CWPO of methyl orange. *Applied Catalysis A: General*, 527, 72-80.

International centre for diffraction Data by JCPDS, PDF-2 Support Software, 1997-2017. Recuperado de: <http://www.icdd.com/products/pdf2.htm>.

Jobbágy, M. (2003). *Síntesis, caracterización y propiedades de hidróxidos dobles laminares* (Tesis Doctoral). Universidad de Buenos Aires, Buenos Aires, Argentina.

Kogelbauer, A. & Prins, R. (2001). Encyclopedia of chemical physics and physical chemistry. Recuperado de: <http://www.crcnetbase.com/doi/abs/10.1201/9781420050721.chc2.12>.

Kumar, K. Y., Archana, S., Raj, T. V., Prasana, B. P., Raghu, M. S., & Muralidhara, H. B. (2017). Superb Adsorption Capacity of Hydrothermally Synthesized Copper oxide and Nickel oxide nanoflakes towards Anionic and Cationic dyes. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*.

Legrand, L., Abdelmoula, M., Géhin, A., Chaussé, A., & Génin, J. M. (2001). Electrochemical formation of a new Fe (II)□ Fe (III) hydroxy-carbonate green rust: characterisation and morphology. *Electrochimica Acta*, 46(12), 1815-1822.

Liptáková, T., Fajnor, P., & Dodek, A. (2010). Evaluation of the flow accelerated corrosion of copper pipes. *Materials engineering*, 17(4), 7.

Lu, Y., Jiang, B., Fang, L., Ling, F., Gao, J., Wu, F., & Zhang, X. (2016). High performance NiFe layered double hydroxide for methyl orange dye and Cr (VI) adsorption. *Chemosphere*, 152, 415-422.

Mai, F. D., Chen, C. C., Chen, J. L., & Liu, S. C. (2008). Photodegradation of methyl green using visible irradiation in ZnO suspensions: determination of the reaction pathway and identification of intermediates by a high-performance liquid chromatography–photodiode array-electrospray ionization-mass spectrometry method. *Journal of Chromatography A*, 1189(1), 355-365.

Ma, J., Ding, J., Li, L., Zou, J., Kong, Y., & Komarneni, S. (2015). In situ reduction for synthesis of nano-sized Cu₂O particles on MgCuAl-LDH layers for degradation of orange II under visible light. *Ceramics International*, 41(2), 3191-3196.

Martin, J. M.G. (2001). *Síntesis, caracterización y aplicaciones catalíticas de zeolitas básicas* (Tesis de doctorado). Universidad Complutense de Madrid. España.

Martínez, D. R., & Carbajal, G. G. (2012). Hidróxidos dobles laminares: arcillas sintéticas con aplicaciones en nanotecnología. *Avances en química*, 7(1), 87-99.

Misaelides, P. (2011). Application of natural zeolites in environmental remediation: A short review. *Microporous and Mesoporous Materials*, 144(1), 15-18.

Miyata, S. (1983). Anion-exchange properties of hydrotalcite-like compounds. *Clays Clay Miner*, 31(4), 305-311.

Monash, P., & Pugazhenthii, G. (2014). Utilization of calcined Ni-Al layered double hydroxide (LDH) as an Adsorbent for removal of methyl orange dye from aqueous solution. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 33(1), 154-159.

Müller, U. (1993). *Inorganic structural chemistry*. Editorial: Board. New York.

Nezamzadeh-Ejhi, A., & Shams-Ghahfarokhi, Z. (2012). Photodegradation of methyl green by nickel-dimethylglyoxime/ZSM-5 zeolite as a heterogeneous catalyst. *Journal of Chemistry*, 2013.

Nezamzadeh-Ejhi, A., & Shahriari, E. (2014). Photocatalytic decolorization of methyl green using Fe (II)-o-phenanthroline as supported onto zeolite Y. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(5), 2719-2726.

Ni, Z. M., Xia, S. J., Wang, L. G., Xing, F. F., & Pan, G. X. (2007). Treatment of methyl orange by calcined layered double hydroxides in aqueous solution: adsorption property and kinetic studies. *Journal of Colloid and Interface Science*, 316(2), 284-291.

Ökte, A. N., & Yılmaz, Ö. (2009). Characteristics of lanthanum loaded TiO₂-ZSM-5 photocatalysts: decolorization and degradation processes of methyl orange. *Applied Catalysis A: General*, 354(1), 132-142.

Oxford Cryosystems Ltd, 3 Blenheim Office Park Long Hanborough, Oxford OX29 8LN, U nited Kingdom. Recuperado de: <http://www.oxcryo.com/>.

Quintana, J. H., Aparicio, A. P., Parra, L. K., Henao, J. A., & Ríos, C. A. (2014). Estudio de Parámetros de Síntesis de las estructuras zeolíticas Linde Tipo A (LTA) y Faujasita (FAU) X a partir de aluminio post-consumo y diatomita, para la remoción de metales pesados. *Revista de la Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales*, 38, 167-180.

Rives, V., & Kannan, S. (2000). Layered double hydroxides with the hydrotalcite-type structure containing Cu^{2+} , Ni^{2+} and Al^{3+} . *Journal of Materials Chemistry*, 10(2), 489-495.

Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., & Nigam, P. (2001). Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource technology*, 77(3), 247-255.

Rytwo, G., Nir, S., Crespin, M., & Margulies, L. (2000). Adsorption and interactions of methyl green with montmorillonite and sepiolite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 222(1), 12-19.

Sanhueza, V., Kelm, U., & Alfaro, G. (2011). Síntesis de zeolita NaP-GIS, con diferentes morfologías a partir de dos diatomitas. *Revista mexicana de ingeniería química*, 10(1), 117-123.

Smart, L. E., & Moore, E. A. (2005). Solid state chemistry: an introduction. Recuperado de: http://courses.skule.ca/exams/CHM434H1_20159_661450756171solid-state-chem-ed3-smart-moore-2005.pdf.

Wang, S., & Peng, Y. (2010). Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal*, 156(1), 11-24.

Zeng, H. C., Xu, Z. P., & Qian, M. (1998). Synthesis of Non-Al-Containing Hydrotalcite-like Compound $\text{Mg}_{0.3}\text{Co}_{II}0.6\text{Co}_{III}0.2(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_{0.2} \cdot \text{H}_2\text{O}$. *Chemistry of materials*, 10(8), 2277-2283.

Apéndices

Apéndice A: Datos de absorbancia en la estabilidad del colorante verde de metilo y naranja de metilo respectivamente.

Tiempo	0	30	60	90	120
(min)					
Oscuridad	0,289	0,273	0,245	0,234	0,220
Luz solar	0,304	0,223	0,108	0,085	0,051
Luz UV	0,304	0,258	0,116	0,090	0,065

Tiempo	0	30	60	90	120
(min)					
Oscuridad	0,780	0,775	0,773	0,771	0,770
Luz solar	0,783	0,763	0,759	0,759	0,759
Luz UV	0,800	0,802	0,804	0,820	0,834

Apéndice B: Datos de absorbancia de longitud de onda máxima para el colorante naranja de metilo y verde de metilo respectivamente

CÓDIGO	X	0 min	30 min	60 min	90 min	120 min
ZYG14		0,783	0,774	0,766	0,765	0,763
HYC1	0,25	0,783	0,169	0,056	0,055	0,054
HYC2	0,30	0,784	0,101	0,029	0,026	0,026
HYC3	0,33	0,783	0,356	0,296	0,153	0,151
HYN1	0,25	0,783	0,180	0,070	0,051	0,035
HYN2	0,30	0,783	0,167	0,040	0,031	0,023
HYN3	0,33	0,783	0,166	0,030	0,025	0,010
HYB1	0,25	0,783	0,251	0,132	0,099	0,089
HYB2	0,30	0,783	0,206	0,110	0,073	0,071
HYB3	0,33	0,783	0,196	0,051	0,032	0,029
HYF40	0,25	0,784	0,472	0,468	0,443	0,434
HYF50	0,30	0,784	0,428	0,388	0,377	0,370
HYF60	0,33	0,784	0,281	0,265	0,263	0,260
HYF70	0,25	0,782	0,389	0,355	0,353	0,343
HYF80	0,30	0,782	0,399	0,345	0,335	0,332
HYF90	0,33	0,782	0,194	0,191	0,168	0,167
ZYG14-HYC1	0,25 /6,25	0,789	0,435	0,325	0,285	0,262
ZYG14-HYC3	0,30/6,25	0,789	0,361	0,299	0,267	0,240
ZYG14-HYC3	0,33/6,25	0,789	0,517	0,475	0,474	0,470
ZYG14-HYN1	0,25/6,25	0,783	0,469	0,362	0,306	0,286
ZYG14-HYN2	0,30/6,25	0,783	0,396	0,303	0,278	0,272
ZYG14-HYN3	0,33/6,25	0,783	0,369	0,276	0,249	0,238

ZYG14-HYB1	0,25/6,25	0,783	0,404	0,334	0,318	0,316
ZYG14-HYB2	0,30/6,25	0,783	0,423	0,337	0,304	0,302
ZYG14-HYB3	0,33/6,25	0,783	0,380	0,303	0,268	0,262
ZYG14-HYF40	0,25/6,25	0,784	0,664	0,662	0,662	0,661
ZYG14-HYF50	0,30/6,25	0,784	0,616	0,613	0,612	0,611
ZYG14-HYF60	0,33/6,25	0,784	0,618	0,610	0,605	0,602
ZYG14-HYF70	0,25/6,25	0,783	0,567	0,568	0,561	0,553
ZYG14-HYF80	0,30/6,25	0,783	0,549	0,547	0,531	0,529
ZYG14-HYF90	0,33/6,25	0,783	0,516	0,511	0,501	0,501

CÓDIGO	X	0 min	60 min	120 min
ZYG14	6,25	0,290	0,038	0,019
HYC1	0,25	0,291	0,156	0,097
HYC2	0,30	0,291	0,161	0,103
HYC3	0,33	0,291	0,224	0,176
HYN1	0,25	0,304	0,186	0,113
HYN2	0,30	0,304	0,226	0,166
HYN3	0,33	0,304	0,225	0,182
HYB1	0,25	0,297	0,169	0,095
HYB2	0,30	0,297	0,187	0,133
HYB3	0,33	0,297	0,196	0,150
HYF40	0,25	0,304	0,128	0,035
HYF50	0,30	0,304	0,129	0,045
HYF60	0,33	0,304	0,156	0,062
HYF80	0,30	0,304	0,085	0,016
HYF70	0,25	0,304	0,084	0,014

HYF90	0,33	0,304	0,122	0,029
HYC1-ZYG14	0,25 /6,25	0,296	0,081	0,022
HYC3-ZYG14	0,33/6,25	0,296	0,126	0,048
HYC2-ZYG14	0,30/6,25	0,296	0,102	0,024
HYN1-ZYG14	0,25/6,25	0,309	0,127	0,038
HYN2-ZYG14	0,30/6,25	0,309	0,110	0,039
HYN3-ZYG14	0,33/6,25	0,309	0,100	0,040
HYB1-ZYG14	0,25/6,25	0,297	0,088	0,039
HYB2-ZYG14	0,30/6,25	0,297	0,095	0,039
HYB3-ZYG14	0,33/6,25	0,297	0,109	0,051
HYF40-ZYG14	0,25/6,25	0,304	0,085	0,031
HYF50-ZYG14	0,30/6,25	0,304	0,103	0,034
HYF60-ZYG14	0,33/6,25	0,304	0,108	0,035
HYF70-ZYG14	0,25/6,25	0,293	0,036	0,010
HYF80-ZYG14	0,30/6,25	0,293	0,057	0,014
HYF90-ZYG14	0,33/6,25	0,293	0,048	0,014

Apéndice C: Certificado Congreso Colombiano De Química

CLASIFICACIÓN PRECATEGORÍA
22, 23 Y 24 DE OCTUBRE
CONGRESO
25 AL 27 DE OCTUBRE

"Aportes de la química
a los desafíos del siglo XXI"

XVII CONGRESO COLOMBIANO DE QUÍMICA
2017

CERTIFICADO
OTORGADO A: Yeison L. Herrera Archila, Jose H. Quintana, J. A. Henao

Por su participación como ponente del trabajo
**EFFECTO DE LA SUSTITUCIÓN ISOMORFICA EN LA CAPACIDAD DE REMOCIÓN DE NARANJA DE
METILO Y VERDE DE METILO DE HIDRÓXIDOS DOBLE LAMINARES.**

en el
XVII Congreso Colombiano de Química
"Aportes de la Química a los desafíos del siglo XXI"
realizado en Bucaramanga, Colombia del 25 al 27 de Octubre 2017

[Signature]
Dr. Miguel Rafael Tobar Carrizosa
Presidente Asociación Química Colombiana

[Signature]
Dr. José Antonio Henao Martínez
Presidente Comité Organizador
Presidente Asociación Química Colombiana Seccional Oriente

ASOCIACIÓN QUÍMICA

UNIVERSIDAD SANTO TOMÁS
UNIVERSIDAD DE CUNDINAMARCA

CPQCOL
Comisión Profesional de Química

Facultad de Ciencias Químicas

Escuela de Química

Universidad Metropolitana