

PROYECTO FINAL DE GRADO DE LA CARRERA DE INGENIERÍA  
EN MATERIALES

# DESARROLLO DE UN SISTEMA FILTRANTE PARA LA ELIMINACIÓN DE NITRATOS EN AGUAS CONTAMINADAS

**Federico Cioffi**

**Franco Sebastián Frettiz**

**Directora: Dra. Vera Alejandra Álvarez**

**Codirector: Dr. Leonardo Andrés Cano**

Grupo Materiales Compuestos Termoplásticos - INTEMA

Facultad de Ingeniería  
Universidad Nacional de Mar del Plata  
Argentina



I N T E M A



Facultad de  
**Ingeniería**  
Universidad Nacional de Mar del Plata



RINFI se desarrolla en forma conjunta entre el INTEMA y la Biblioteca de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de Mar del Plata.

Tiene como objetivo recopilar, organizar, gestionar, difundir y preservar documentos digitales en Ingeniería, Ciencia y Tecnología de Materiales y Ciencias Afines.

A través del Acceso Abierto, se pretende aumentar la visibilidad y el impacto de los resultados de la investigación, asumiendo las políticas y cumpliendo con los protocolos y estándares internacionales para la interoperabilidad entre repositorios



Esta obra está bajo una [Licencia Creative Commons Atribución-  
NoComercial-CompartirIgual 4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/).



*Dedicamos este trabajo a todos aquellos que formaron parte de este recorrido formativo.  
Directores de tesis, profesores, amigos y nuestras familias. Todos son parte de los cimientos  
que nos permitieron llegar hasta donde hoy estamos, y quien sabe dónde estaremos mañana.  
Gracias por proveernos ese punto de apoyo para que podamos, como dijo en alguna ocasión  
el primer ingeniero de la historia, mover al mundo.*



# Índice de contenidos

Resumen.....	4
Índice de símbolos.....	6
Capítulo 1 - Motivación.....	7
Capítulo 2 – Introducción y marco teórico .....	8
2.1 Contaminación en aguas .....	8
2.2 Métodos de remoción de nitratos en aguas .....	9
2.2.1 Adsorción .....	11
2.2.1.1 Isotermas de adsorción.....	12
2.2.1.2 Cinética de adsorción.....	13
2.3 Sistema de columnas adsorbentes.....	15
2.3.1 Comparación sistemas en batch y en columnas.....	18
2.3.2 Estudios de regeneración y escalado.....	19
2.4 Materiales estudiados para el desarrollo del sistema filtrante.....	19
2.4.1 Arcillas .....	20
2.4.1.1 Hidróxidos Dobles Laminares (HDL) .....	22
2.4.1.1.1 Antecedentes históricos .....	22
2.4.1.1.2 Estructura .....	23
2.4.1.1.3 Naturaleza de los cationes constituyentes.....	24
2.4.1.1.3.1 Mineral de hidrotalcita e “Hidrotalcita sintética” (HT).....	25
2.4.1.1.4 El grado de sustitución isomórfica.....	26
2.4.1.1.5 Naturaleza del anión interlaminar .....	26
2.4.1.1.6 Contenido de agua en el espaciado interlaminar .....	27
2.4.1.1.7 Aplicaciones en el marco de la Ingeniería en Materiales .....	27
2.4.2 Hidrogeles.....	28
2.4.2.1 Polivinil alcohol (PVA) y alginato de sodio (Ags).....	31
2.4.2.2 Quitosano .....	32
2.4.2.2.1 Estructura, obtención y características de la Quitina.....	33
2.4.2.2.2 Estructura, obtención y características del Quitosano .....	34
2.4.2.2.3 Aplicaciones del quitosano en la remediación de aguas.....	37
Capítulo 3 – Procedimiento experimental .....	39
3.1 Síntesis de hidrotalcita.....	39
3.1.1 Preparación de disoluciones.....	39
3.1.2 Coprecipitación .....	40
3.1.3 Envejecimiento.....	41
3.1.4 Lavado y filtrado.....	41
3.1.5 Secado .....	42

3.1.6 Molienda y tamizado .....	42
3.1.7 Calcinado .....	42
3.2 Síntesis de hidrogeles y del material compuesto .....	43
3.2.1 Hidrogeles de PVA/Ags.....	43
3.2.2 Hidrogeles de Material compuesto: PVA/Ags/HT .....	44
3.2.3 Quitosano .....	45
3.2.3.1 Síntesis de perlas.....	45
3.2.3.2 Entrecruzamiento y protonación de hidrogeles .....	45
3.2.3.3 Regeneración de hidrogeles para su reutilización .....	46
3.3 Ensayos de remoción de nitratos .....	46
3.3.1 Espectrofotometría UV.....	46
3.3.1.1 Equipamiento utilizado.....	47
3.3.1.2 Curva de calibración.....	47
3.3.2 Procedimiento experimental .....	48
3.3.2.1 Solución de partida .....	49
3.3.2.2 Remoción de nitratos utilizando hidrotalcita .....	49
3.3.2.3 Remoción de nitratos utilizando hidrogeles.....	50
3.3.2.3.1 PVA/Ags.....	51
3.3.2.3.2 Material compuesto .....	51
3.3.2.3.3 Quitosano .....	51
3.4 Caracterización de materiales .....	52
3.4.1 Análisis termogravimétrico (TGA) y su derivada (DTG) .....	52
3.4.2 Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).....	52
3.4.3 Difracción de Rayos X (DRX).....	53
3.4.4 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).....	53
Capítulo 4 - Resultados y discusiones .....	54
4.1 Hidrotalcita .....	54
4.1.1 Optimización del proceso de obtención de hidrotalcita .....	55
4.1.2 TGA y DTG.....	62
4.1.3 Espectroscopia infrarroja .....	63
4.1.4 Difracción de Rayos X .....	64
4.2 Matriz de PVA/Ags y Material Compuesto .....	65
4.2.1 Optimización de la Matriz y el Material Compuesto.....	66
4.2.2 TGA y DTG.....	71
4.2.3 DSC.....	72
4.3 Hidrogeles de quitosano.....	75
4.3.1 Optimización de la síntesis .....	76
4.3.1.1 Efecto de la dosis de adsorbente.....	77
4.3.1.2 Evaluación de reúsos .....	80

4.3.1.3 Quitosano económico de industria nacional (QTE) .....	81
4.3.1.4 Isotermas de adsorción.....	84
4.3.1.5 Cinética de adsorción.....	86
4.3.1.6 Remoción en aguas reales .....	88
4.3.2 TGA y DTG.....	90
4.3.3 DSC.....	91
Capítulo 5 – Análisis Económico .....	93
5.1 Esquema del análisis.....	93
5.2 Características de relevancia de la empresa.....	94
5.3 Esquema de funcionamiento del sistema de tratamiento dispuesto en planta.....	95
5.4 Estimación de costos para la implementación del sistema filtrante.....	95
5.5 Evaluación de alternativa comercial y comparación.....	98
Capítulo 6 – Conclusiones y trabajos a futuro.....	101
6.1 Conclusiones generales.....	101
6.2 Trabajos futuros .....	102
Bibliografía.....	104

## Resumen

La contaminación con nitratos de fuentes de aguas destinadas al consumo humano es una problemática creciente a nivel mundial, producida principalmente como consecuencia del uso de ciertos tipos de fertilizantes en el sector agrícola, y por la mala disposición de residuos orgánicos sólidos y líquidos. Dado que las técnicas actuales para el tratamiento de dichas aguas son muy costosas y de difícil implementación, el objetivo del presente trabajo es el desarrollo de un sistema filtrante para la eliminación de los nitratos del agua, basado en tecnologías económicas, de sencilla aplicación, bajo impacto ambiental y escalables a nivel industrial.

Como aproximación a una solución ante dicha problemática, se planteó el diseño de una columna de adsorción como método de purificación continuo, evaluando dos tipos de materiales como componentes activos para la remoción. Por un lado se estudió la capacidad de adsorción de un material compuesto en forma de esferas de matriz polimérica de polivinil alcohol (PVA) y alginato de sodio (Ags) con partículas de hidrotalcita sintética (HT). Por otro, se analizaron hidrogeles de quitosano sometidos a un tratamiento de entrecruzamiento y funcionalización (protonación), para maximizar la integridad física y la capacidad de eliminación de nitratos respectivamente. Simultáneamente a los ensayos de remoción de estos distintos materiales, se fueron realizando otras caracterizaciones como: DSC, TGA y DTG, FTIR y DRX, buscando relacionarlas con el proceso de síntesis, de forma de optimizarlo y así obtener mejores resultados de eliminación de nitratos.

En una primera instancia los ensayos de adsorción se realizaron en sistemas en batch para analizar la eficiencia y capacidad de los materiales, y usar la información como punto de partida para un sistema continuo (más eficiente y aplicable a nivel industrial). Para esto se utilizaron como soluciones contaminadas, una solución ideal de 100 ppm de nitratos preparada en laboratorio (concentración que excede el límite establecido por la legislación provincial, y del orden de los valores que se han encontrado en distintos pozos de agua en ciertas zonas del partido de General Pueyrredón<sup>1-4</sup>) y muestras de agua reales tomadas de la empresa “Cooperativa el Nuevo Amanecer” (127 ppm de nitratos y un alto contenido de sólidos disueltos totales).

En un comienzo se procedió a la síntesis de la HT mediante el método de coprecipitación. Esta funcionaría como componente activo de adsorción del material compuesto. Se realizaron un total de 9 síntesis donde se fue variando el procedimiento de la misma en busca de optimizar las propiedades de adsorción. Se llegó a obtener un 82 % de remoción de nitratos sobre la solución ideal, al realizar el ensayo en batch. A pesar de estos buenos resultados, surgieron complicaciones en la reproducibilidad de las síntesis, ya que aun en los casos en que se seguía el mismo procedimiento, se obtenían capacidades de adsorción diferentes.

Luego se realizó la síntesis de una matriz de PVA/Ags, y una vez determinada la relación óptima entre los componentes se prosiguió al desarrollo del material compuesto. Se fueron analizando distintas relaciones entre la matriz y la HT, incrementando la proporción de la arcilla. El material compuesto con relación en masa 1:1:2 (PVA:Ags:HT) presentó los mejores resultados, con un 41% de remoción. De esta forma se pudo observar una gran restricción de la matriz polimérica en la capacidad de adsorción del componente activo. Cabe aclarar que la aplicación de hidrotalcita por sí sola en un sistema filtrante no es viable a nivel industrial debido a diversas problemáticas (complicaciones en la extracción, generación de lecho sólido que dificulta la filtración del agua, entre otros).

Buscando un material con mayor capacidad de remoción de nitratos para ser analizado como componente activo del sistema filtrante, se sintetizaron hidrogeles de quitosano funcionalizado, obteniendo muy buenos resultados, del orden del 80% de adsorción. Por otro lado, se hizo un estudio para determinar la dosis óptima a utilizar en un sistema en

batch y se evaluó las cualidades en la reutilización de las perlas de quitosano luego de ser tratadas con una solución de NaOH, obteniendo resultados eficientes en remoción luego de dos reusos sobre el adsorbente. También se llevaron a cabo ensayos en batch sobre aguas reales donde se consiguió un porcentaje de remoción del 51%. La disminución en la eficiencia de remoción es debida a que las muestras de aguas reales presentan otros iones que compiten con los nitratos por los sitios de adsorción, que la solución ideal de nitratos no posee.

A partir de los resultados de remoción obtenidos, se estudió el proceso de adsorción con quitosano funcionalizado utilizando modelos matemáticos de isotermas y cinética de adsorción. Para el estudio de isotermas el modelo que mejor ajustó los datos experimentales fue el de Langmuir, mientras que la cinética de adsorción se corresponde con el modelo de pseudo segundo orden.

Debido al alto costo del quitosano utilizado se evaluó una alternativa de industria nacional más económica, a la cual se le realizó el mismo tratamiento de síntesis. De este modo se obtuvieron reducciones en la concentración de nitratos de hasta un 70 %, pudiendo ser reutilizados en una ocasión (manteniendo la capacidad de remoción). Los resultados fueron aceptables, pero se presentaron inconvenientes al realizar el goteo de las perlas (dificultades que no permitían la reproducibilidad) y la resistencia de las perlas era menor en comparación a las del reactivo más caro.

En base a los resultados de los diferentes materiales analizados se determinó que el mejor material para la realización de los ensayos de remoción en la columna de adsorción (sistema continuo) era el quitosano funcionalizado (de origen importado). Pero debido al contexto actual de la pandemia COVID-19 (SARS-CoV-2), que desencadenó en la suspensión de las actividades en el mes de marzo en los laboratorios del INTEMA, no se pudo realizar este último ensayo. A partir del mismo se esperaba obtener una mayor capacidad de tratamiento respecto del sistema en batch, para posteriormente realizar un escalado y evaluación económica de la aplicabilidad de dicho sistema en el caso real ingenieril de la empresa "Cooperativa el Nuevo Amanecer"

Dada esta problemática, se optó por evaluar la aplicabilidad a partir de los resultados en batch, de forma de tener una idea de los costos asociados al proceso. Se compararon los costos/inversión con los de una técnica comúnmente empleada a nivel industrial, la de intercambio iónico, basado en un presupuesto real (para nuestro caso en estudio) realizado por la empresa "Fluence", proveedor global líder de soluciones de tratamiento de aguas que posee una sede en el parque industrial General Savio. Esta última resultó ser más rentable, sin embargo, se debe considerar que se esperaba que los resultados en un sistema continuo sean más eficientes, teniendo en cuenta esto, y sumado a otras futuras optimizaciones del proceso, nuestro sistema podría constituir una alternativa viable y de sencilla aplicación frente a otras costosas técnicas como solución a esta problemática tan presente.

## Índice de símbolos

Ags: Alginato de sodio

BTC: Curvas de ruptura (“Breakthrough Curves”)

DRX: Difracción de Rayos X

DSC: Calorimetría Diferencial de Barrido

DTG: Termogravimetría Derivada

FTIR: Espectroscopía Infrarroja con Transformadas de Fourier

HDL: Hidróxidos dobles laminares

HT: Hidrotalcita sintética

MC: Material compuesto

MTZ: Zona de transferencia de masa

Mw: Peso molecular

PVA: Polivinil alcohol

PVA-: PVA con Mw= (31000-50000)

PVA+: PVA con Mw= (89000-98000)

QFH: Quitosano funcionalizado húmedo

QSE: Quitosano solo entrecruzado

QSF: Quitosano solo funcionalizado

QST: Quitosano sin entrecruzar ni funcionalizar

QTE: Quitosano económico (química Pereda)

SEM: Microscopía electrónica de barrido

STD: Sólidos totales disueltos

t<sub>c</sub>: tiempo de contacto

TGA: Análisis termogravimétrico

UV: Ultravioleta

# Capítulo 1 - Motivación

*“El agua es la fuerza impulsora de toda la naturaleza.”*

- Leonardo da Vinci

El acceso al agua potable constituye un derecho esencial para el ser humano. Sin embargo, gran parte de la población argentina carece de tal derecho.

Particularmente en la zona del municipio de General Pueyrredón y alrededores, se han realizado estudios acerca de la contaminación del agua subterránea, dando como resultado que los principales contaminantes presentes son los nitratos y los de origen microbiológico<sup>1,2</sup>.

Los últimos pueden ser eliminados simplemente hirviendo el agua, o bien utilizando algún tipo de bactericida como el cloro. Sin embargo, los nitratos, los cuales constituyen un problema creciente en la actualidad, no pueden ser eliminados de manera sencilla, sino que requieren de métodos de remoción costosos y de difícil aplicación.

Este tipo de contaminante afecta tanto las napas subterráneas, como las aguas superficiales. Una de las principales fuentes de contaminación con nitratos son los fertilizantes nitrogenados utilizados, y las ineficaces gestiones de los purines en explotaciones ganaderas. Dado que la economía argentina está fuertemente basada en la actividad agrícola y ganadera, la contaminación del agua con nitratos se encuentra muy presente en el territorio nacional y consecuentemente lo están las enfermedades que trae aparejadas su consumo en nuestra población.

Es por estos motivos que, desde nuestra formación como futuros ingenieros, sentimos la necesidad de aplicar los conocimientos que adquirimos a lo largo de la carrera para solucionar o al menos realizar una aproximación a una posible solución a esta problemática. Ya que, en definitiva, si nos remitimos a su definición, un ingeniero es una persona capaz de aplicar sus conocimientos para la solución de una problemática o bien la optimización de un proceso.

De esta forma, el objetivo del presente trabajo final es el desarrollo de un sistema filtrante basado en una columna, capaz de remover los nitratos presentes en el agua, alcanzando condiciones de potabilidad. Se buscó lograr este cometido a partir de tecnologías sencillas, de bajo costo y fácilmente escalables, de forma tal que esta solución pueda ser aplicada en casos reales en Mar del Plata y alrededores, realizando así una contribución a nuestra sociedad <sup>1-4</sup>.

## Capítulo 2 – Introducción y marco teórico

### 2.1 Contaminación en aguas

El agua potable es un recurso esencial e imprescindible para la vida. La superficie del planeta Tierra está compuesta en un 70,8 % de agua, sin embargo, sólo el 2,5 % de este porcentaje es agua dulce, siendo el restante 97,5 % salada (principalmente encontrada en océanos). Del porcentaje de agua dulce, un 1,71 % es inaccesible ya que se encuentra en glaciares y polos, y un 0,78 % son aguas subterráneas. De este modo, sólo el 0,007 % del volumen de agua mundial (el cual se estima que es de alrededor de 1400 millones km<sup>3</sup>) corresponde a agua dulce apta para el consumo humano, y esta cantidad decrece año tras año debido a la contaminación<sup>5</sup>.

La contaminación del agua se podría definir como un cambio en su calidad (por el agregado de componentes o modificación de sus propiedades), haciendo que la misma no sea adecuada para un determinado uso o causando un efecto perjudicial sobre los organismos vivos que la consuman<sup>6,7</sup>.

Investigaciones y caracterizaciones de las aguas de los últimos años, en el marco del Partido de General Pueyrredón y alrededores, han mostrado que los principales contaminantes presentes son los de origen microbiológico y los nitratos<sup>2-4</sup>.

Los primeros son los principales causantes de ciertas patologías como el síndrome urémico hemolítico, dada la presencia de la bacteria *Escherichia Coli*, y también son importantes causantes de las diarreas infantiles. Este tipo de contaminación tiene soluciones sencillas, como el uso de bactericidas como el cloro, o hirviendo el agua en una etapa previa a su consumo<sup>8</sup>. Por otro lado, la contaminación con nitratos constituye un problema de difícil solución. Las técnicas actuales de remoción de nitratos son la osmosis inversa, la desnitrificación biológica, y ciertos tipos de intercambio iónico, siendo estas caras y de difícil aplicación, como ya fue mencionado<sup>9,10</sup>. Los problemas se agravan más teniendo en cuenta que los sectores más afectados suelen ser los de mayores dificultades económicas.

El nitrógeno es esencial para todos los seres vivos ya que es uno de los componentes mayoritarios de las proteínas. Se encuentra presente en el medio ambiente en diversas formas, y va cambiando a medida que se mueve a través del llamado “ciclo del nitrógeno”.

Los nitratos son iones altamente solubles formados por un átomo de nitrógeno y tres de oxígeno, y presentan carga negativa. El anión nitrato es la forma termodinámica más estable del nitrógeno en sistemas acuosos y terrestres oxigenados, por lo tanto, en estos medios los materiales nitrogenados tienden a convertirse a nitratos. Estos iones pueden ser generados por fuentes naturales o antropogénicas<sup>7</sup>.

Los residuos industriales constituyen una importante fuente de contaminación de aguas por nitratos, las principales industrias causantes son las destilerías, azucareras, industrias de almidón, lácteas, fertilizantes y textiles. Aunque, estas fuentes suelen estar controladas y son focos muy puntuales. En cambio, las actividades agrícolas y ganaderas son las principales causantes de este tipo de contaminación hídrica, dado al uso de fertilizantes y de distintos abonos químicos y naturales (provenientes de los excrementos de animales)<sup>11</sup>. Muchos fertilizantes suelen ser aplicados como amonio, nitrato o sulfato de amonio o de calcio, convirtiendo el  $NH_4^+$  en  $NO_3^-$  al entrar en contacto con el suelo. Ocurre lo mismo con otro tipo de abonos que poseen altas concentraciones de compuestos nitrogenados que en proporciones adecuadas ayudan al crecimiento de los cultivos. Por lo tanto, cuando las concentraciones de  $NO_3^-$  son mayores a las que las plantas pueden asimilar, las lluvias y aguas de riego hacen que los iones se filtren a través de los suelos, llegando a alcanzar las napas subterráneas, contaminando pozos y acuíferos (proceso conocido como lixiviación)<sup>7</sup>.

De este modo, teniendo en cuenta que alrededor de un 50% de la población mundial accede al agua potable mediante napas subterráneas, asegurar la calidad de las mismas es de suma importancia.

La ingesta de altas concentraciones de nitrógeno en nitratos ( $N-NO_3^-$ ) o bien altas concentraciones de nitratos ( $NO_3^-$ ), como nos referiremos de aquí en adelante, constituyen una amenaza para la salud humana, especialmente en niños y mujeres embarazadas<sup>12</sup>. La ingesta puede ser mediante el consumo de aguas contaminadas (ya sea subterránea o superficial) o de alimentos. Aproximadamente un 60-70% de los nitratos ingeridos son eliminados mediante la orina en las primeras 24 horas (en forma de nitratos o amonio) y casi un 25% se excretan mediante la saliva. De modo que, entre un 5-10% de la ingesta total de nitratos pueden ser perjudiciales al cuerpo humano al convertirse en nitritos por las bacterias de la saliva, estómago e intestino delgado<sup>13</sup>.

El efecto perjudicial de los nitratos se da cuando se transforman en nitritos ( $NO_2^-$ ). Estos convierten la hemoglobina en metahemoglobina mediante su oxidación, causando metahemoglobinemia. Esta enfermedad inhibe el transporte de oxígeno en la sangre pudiendo llegar a provocar la muerte, afectando mayormente a los niños. Sumado a esto, los nitratos pueden dar la formación endógena de nitrocompuestos como nitrosamidas o nitrosaminas, compuestos potencialmente cancerígenos<sup>9,14</sup>.

Por estas consecuencias en la salud humana, se encuentran limitadas las concentraciones máximas de nitratos para que el agua reúna condiciones de potabilidad. El “*código alimentario argentino*” fija dicho límite en 45 mg/lit y la “*ley provincial N° 11.820*” en 50 mg/lit<sup>15,16</sup>.

## 2.2 Métodos de remoción de nitratos en aguas

Los métodos más conocidos para la eliminación de contaminantes en el agua (cloración, filtración, UV, ozonificación, etc.) no son adecuados para la reducir la concentración de nitratos. Esto es debido a la estabilidad molecular, alta solubilidad y difícil coprecipitación y adsorción que presentan los iones  $NO_3^-$ <sup>17</sup>. Sin embargo, existe una gran cantidad de métodos para la reducción de su concentración, siendo estos de tipo físico, químico o biológico. El método conveniente a utilizar dependerá de diferentes factores, como el costo, concentración de contaminante inicial, calidad requerida, cantidad de agua a tratar, entre otros<sup>7</sup>.

A continuación, se enuncian los métodos de remoción de nitratos más utilizados en la actualidad:

- **Intercambio iónico:**

Este método consiste en el intercambio de iones en solución (agua contaminada) con iones que se encuentran en un sólido permanente e insoluble. Para la remoción de nitratos se suele utilizar lechos de resina como intercambiadores iónicos, aunque también se usan arcillas en menor medida. Las resinas presentan en su estructura molecular sitios básicos fijos unidos a contraiones negativos, generalmente aniones cloruro o bicarbonato, que son reemplazados por nitratos. Esto ocurre debido a que los grupos fijos de la resina tienen una mayor afinidad por  $NO_3^-$  que por  $Cl^-$ . Las resinas utilizadas deben tener una gran tendencia a retener  $NO_3^-$  ya que otros contaminantes presentes como el  $SO_4^{2-}$  compiten, disminuyendo la eficiencia en la remoción de nitratos.

Mediante este método se ha llegado a obtener valores de remoción de nitratos entre 85-90%<sup>9,18</sup>. Sus desventajas son los altos costos asociados y la necesidad de un post-tratamiento para la eliminación de los residuos de cloro o bicarbonato.

- ***Osmosis inversa:***

Es uno de los métodos para la eliminación de nitratos más utilizados debido a que permite tratar grandes volúmenes de agua en poco tiempo, obteniendo concentraciones aceptables por las leyes vigentes. El método se basa en el paso del agua contaminada por una membrana semipermeable que retiene nitratos y otros contaminantes. Los principales inconvenientes de este tipo de tratamiento se dan debido a las altas presiones requeridas y problemas asociados con la membrana (requieren un pretratamiento del agua para no dañarlas) <sup>19</sup>.

Se han llegado a obtener valores de remoción del 80%, pero su aplicación está limitada a casos particulares debido a los altos costos del proceso por la gran demanda de energía requerida.

- ***Electrodiálisis:***

Este proceso se basa en el principio de que, al aplicar una corriente continua perpendicular al paso de una solución iónica, los cationes se desplazan en dirección del cátodo, mientras que los aniones irán hacia el ánodo. Luego con el uso de una membrana semipermeable se eliminan los nitratos del agua <sup>18</sup>. Se llegan a valores de remoción similares al caso de osmosis inversa, pero implica un mayor costo al tratar grandes cantidades de agua.

- ***Desnitrificación biológica:***

A través de este método se ha logrado reducir el contenido de nitratos en un 100%, pero debido a la contaminación por bacterias del agua tratada, presencia de residuos orgánicos y posibles aumentos en la concentración de cloro, solo es un proceso utilizado en tratamiento de aguas urbanas y de industrias. No se realiza en aguas que tengan como finalidad el consumo humano por la necesidad de un post-tratamiento extensivo <sup>18</sup>.

Para la desnitrificación biológica se requiere el uso de microorganismos (que van a reducir nitratos y nitritos a  $NH_4$  y  $N_2$  mediante la acción de diversas enzimas) y una fuente de carbono (generalmente metanol, suministra la energía requerida para la síntesis y respiración de los microorganismos) en un medio libre de oxígeno. En estas condiciones las bacterias utilizan a los nitratos como aceptores finales de electrones en vez del oxígeno, reduciendo  $NO_3^-$  en  $N_2$  a través de varias etapas en las que aparecen como productos intermedios nitritos, óxido nítrico y óxido nitroso<sup>19</sup>.

A comparación de las técnicas anteriores, la desnitrificación biológica es más económica, pero requiere de mayores tiempos de proceso y un gran control de diversos parámetros (como pH, temperatura, concentración de oxígeno, etc.) que modifican la eficiencia en la remoción<sup>20</sup>.

En general, las técnicas antes mencionadas son laboriosas, costosas y requieren de un post-tratamiento en el efluente. Para el caso de osmosis inversa, electrodiálisis e intercambio iónico muchas veces los materiales utilizados, a pesar de sus buenas cualidades en la remoción, no son reutilizables.

El presente trabajo se basa en la utilización de una técnica basada en el principio de *adsorción* para el proceso de descontaminación de aguas. Se busca la implementación de un sistema purificador basado en columnas con lechos fijos de materiales adsorbentes, con características biodegradables, y con la posibilidad de ser reutilizados.

## 2.2.1 Adsorción

La “adsorción” es uno de los procesos más económicos y eficientes para el tratamiento de aguas contaminadas, o bien de desechos de aguas, es por ello que ha sido ampliamente estudiado y utilizado para la remoción de solutos en soluciones y productos químicos peligrosos para el medio ambiente. Comparado a otras técnicas, requiere de menores inversiones en términos de costo inicial y terrenos, el diseño es relativamente sencillo, y no constituye ningún efecto de toxicidad. Además, brinda una eliminación superior de la materia orgánica, comparado con otros métodos convencionales de tratamientos de aguas<sup>21</sup>.

Es un proceso superficial en el cual los contaminantes se acumulan en cualquier tipo de superficie (sólida generalmente), es decir que el adsorbato no difunde en el bulk del material, esto lo diferencia de la absorción. El proceso inverso, en el cual se desprenden moléculas de una superficie, es denominado desorción<sup>22</sup>. Este último es también de gran relevancia, ya que en la actualidad existen numerosos estudios basados en este fenómeno, por ejemplo para la liberación controlada de ciertas especies. Un ejemplo son los nitratos, que, si bien son perjudiciales para la salud al encontrarse disueltos en aguas en grandes cantidades, son utilizados como fertilizantes en la industria agrícola. Por lo cual sería de gran interés el estudio y desarrollo de un material que no solo descontamine aguas, sino que también permita la liberación controlada de dichas especies previamente adsorbidas en otros sitios, funcionando como fertilizantes <sup>23</sup>.

El fenómeno de adsorción se da por un incremento en la concentración de una especie particular, en la interfase entre dos fases determinadas. Esta especie o sustancia a adsorber (contaminante o nitratos en nuestro caso) es conocida como adsorbato, y es transportada de una fase a la otra, para ser adherida a una superficie <sup>21</sup>. El material sobre el que se adsorbe el adsorbato se denomina adsorbente. En estos procesos, existe una mayor concentración de los materiales en la superficie o interfase, dando lugar a la llamada “interfase de acumulación”. Dicha interfase puede ser líquido-líquido, líquido-sólido, gas-sólido o gas-líquido. La más utilizada en los procesos de tratamiento de aguas es líquido-sólido.

Se pueden definir dos tipos de adsorción: física (fisisorción) y química (quimisorción). En la primera el adsorbato se adhiere a la superficie por fuerzas de naturaleza física, generalmente de Van der Waals, las cuales al ser débiles y con bajos valores de entalpía (del orden de 20 kJ/mol) dan como resultado un proceso reversible. De esta forma, las moléculas adsorbidas son libres para moverse a lo largo de la superficie del adsorbato, y no permanecen ancladas en un punto en particular del mismo. Dentro de estas fuerzas se incluyen las interacciones dipolo-dipolo, interacciones por dispersión y por puente de hidrógeno. Por otro lado, en el segundo tipo de adsorción, se produce una unión química entre el adsorbato y la superficie del adsorbente, dando lugar a procesos irreversibles con altos valores entálpicos, del orden de los 200 kJ/mol. En estos casos, se ponen en juego interacciones más fuertes entre el adsorbato y adsorbente, como las fuerzas electrostáticas dadas por enlaces covalentes o químicos<sup>21,24</sup>.

La adsorción es considerado un fenómeno de cierta complejidad, el cual depende de ciertas variables como la naturaleza del adsorbente, del adsorbato, la química de la superficie, de las condiciones del sistema entre las dos fases, como por ejemplo la temperatura, el PH, la velocidad de agitación (en sistemas tipo batch), y otras variables como las cantidades de adsorbente en función del adsorbato (dosis), el tiempo de contacto, competencia entre distintas moléculas e iones, concentración de los mismos, etc.

En la mayoría de los casos, el proceso de adsorción es estudiado en el equilibrio, y existen ciertas ecuaciones o modelos matemáticos que cuantifican la cantidad de materia adherida a la superficie en contacto con el medio a tratar. Estas ecuaciones se utilizan en el ajuste de gráficos denominados isotermas, dentro de las cuales se destacan los modelos de Langmuir

y Freundlich. Son denominados de esta forma debido a la dependencia de sus parámetros con la temperatura del proceso, la cual es una de las variables que más afecta el mecanismo de adsorción. También es fundamental el estudio de la evolución del proceso de adsorción en función del tiempo, para lo cual se realizan estudios cinéticos donde se ajustan diversos modelos matemáticos de forma tal de obtener ciertos parámetros que pueden brindar información relevante acerca del proceso. A continuación se comentarán las características fundamentales de las isothermas de adsorción y de los modelos cinéticos.

### 2.2.1.1 Isothermas de adsorción

El análisis de las isothermas de adsorción es muy importante para predecir tanto la capacidad, como el comportamiento en la remoción de un contaminante determinado por medio de un material adsorbente. Las isothermas de adsorción son ecuaciones matemáticas que describen la relación entre la cantidad de adsorbato removido y la concentración del adsorbato en solución cuando se ha alcanzado el equilibrio a temperatura constante<sup>25</sup>.

Como fue mencionado, existen diversos modelos de isothermas de adsorción, donde los más conocidos son los de Freundlich y de Langmuir, siendo estos los mayormente utilizados para ajustar los distintos mecanismos de adsorción.

Antes de profundizar en los diversos modelos, es necesario definir la capacidad de adsorción de un material ( $q$  o  $q_e$ ) como:

$$q = \frac{(C_0 - C) \cdot V}{m} \quad [1]$$

Donde  $C_0$  es la concentración inicial de adsorbato en la solución (mg/lit),  $C$  es la concentración de adsorbato a un dado tiempo (mg/lit),  $V$  es el volumen a tratar (lit) y  $m$  es la masa de adsorbente utilizada (g). Cuando el valor de  $C$  es el de adsorción en el equilibrio (límite máximo) se lo denomina  $C_e$ , calculando de esta forma  $q_e$  (mg/g) que es la cantidad adsorbida en el equilibrio<sup>26</sup>.

#### **Modelo de Langmuir:**

Este modelo está basado en varias suposiciones, principalmente en que la superficie del adsorbente tiene un número específico de sitios activos, los cuales reaccionan y se enlazan con el adsorbato, proceso ocurrido en una monocapa. Todos estos sitios se consideran equivalentes, siendo la energía de adsorción igual a lo largo de toda la superficie. De este modo, cuando todos los sitios están ocupados ya no se sigue produciendo la adsorción. Por lo tanto, la capacidad de adsorción aumenta con  $q_e$  hasta alcanzar un valor límite correspondiente al total de la superficie de una monocapa<sup>25,27</sup>.

Este modelo viene dado por la siguiente *Ecuación 2*:

$$q_e = \frac{q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad [2]$$

En donde  $q_{max}$  (mg/g) está relacionado con la capacidad máxima de adsorción del material y  $K_L$  (lit/mg) es la constante de Langmuir que hace referencia a la energía de unión de la adsorción<sup>28</sup>.

Este modelo puede ser representado linealizando de la siguiente forma:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{max} K_L C_e} + \frac{1}{q_{max}} \quad [3]$$

De forma que al representar gráficamente  $1/q_e$  vs  $1/C_e$  se obtiene una serie de puntos que al ser ajustados numéricamente por el método de mínimos cuadrados, dan lugar a una recta, cuya pendiente representa  $1/q_{\max}K_L$  y su ordenada al origen  $1/q_{\max}$ . De este modo, se obtienen los dos parámetros del modelo de Langmuir y el valor de  $R^2$  que expresa cuan preciso fue el ajuste lineal con el modelo.

A partir de la constante de Langmuir se puede obtener un parámetro adimensional denominado factor de separación ( $R_L$ ) que indica cuan favorecida se ve la adsorción. El parámetro  $R_L$  se obtiene a partir de la Ecuación 4:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad [4]$$

La adsorción es desfavorable si  $R_L > 1$ , favorable cuando  $0 < R_L < 1$ , lineal para  $R_L = 1$  e irreversible si  $R_L = 0$ <sup>28,29</sup>.

### **Modelo de Freundlich:**

El modelo de Freundlich es un modelo empírico que describe el equilibrio de superficies heterogéneas, y no está limitado a una adsorción en monocapas<sup>30</sup>. Sin embargo, este modelo de isoterma falla si la concentración del adsorbato es muy alta<sup>25</sup>. Su descripción matemática viene dada por la siguiente expresión:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad [5]$$

En donde  $K_F$  y  $n$  son los parámetros de Freundlich, que indican la capacidad (mg/g) y la intensidad de la adsorción (lt/mg)<sup>1/n</sup> respectivamente.

Dicho modelo puede ser linealizado a la siguiente forma:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad [6]$$

Al representar  $\log q_e$  vs  $\log C_e$  la pendiente viene dada por  $1/n$  y la ordenada al origen es  $K_F$ , de esta forma es posible obtener los dos parámetros del modelo al realizar un ajuste por mínimos cuadrados, y evaluar la precisión del ajuste por medio del parámetro  $R^2$ .

## **2.2.1.2 Cinética de adsorción**

La adsorción es un proceso dependiente del tiempo, por lo tanto, es necesario conocer su rapidez para el diseño y evaluación de un material adsorbente en un medio dado. De esta forma, la cinética de adsorción es utilizada para estudiar la velocidad de retención del adsorbato, lo que determina el tiempo de residencia del mismo en la interfase sólido-líquido, permitiendo predecir la tasa de remoción del contaminante en el efluente tratado. Para esto, se requieren conocer las leyes de velocidad que describen el proceso de adsorción, las cuales se obtienen experimentalmente, sin poder ser inferidas. A partir de ellas se pueden determinar parámetros cinéticos, los cuales son útiles para la predicción de la tasa de adsorción, proporcionando información relevante para modelar el proceso y diseñar sistemas de tratamiento de aguas<sup>26,31</sup>.

Existen una gran cantidad de modelos, aunque los más utilizados para describir procesos de adsorción en fase líquida son: modelo cinético de pseudo primer orden, de pseudo segundo orden y de difusión intrapartícula<sup>32</sup>. Para identificar el mecanismo controlante en la velocidad de adsorción se suelen considerar las siguientes etapas<sup>33</sup>:

- Transferencia del anión nitrato desde el seno de la solución hacia la superficie del adsorbente.
- Adsorción en el adsorbente.
- Difusión interna del anión en el adsorbente.

**Modelo de pseudo primer orden (o de Lagergren):**

El modelo de Lagergren de pseudo primer orden sigue la relación matemática de la Ecuación 7. Este se basa en la suposición de que a cada ion se le asigna un sitio de adsorción del material adsorbente<sup>26</sup>, asumiendo que la etapa controlante durante el proceso es la transferencia de masa. De modo que la velocidad de adsorción es proporcional a la diferencia entre la concentración de equilibrio del adsorbato en la solución y su concentración en la superficie de las perlas de quitosano<sup>28</sup>. Tanto en este modelo como en el de segundo orden, se asume que la diferencia de concentraciones de adsorbato entre la solución y la superficie, es la fuerza responsable de que ocurra el proceso de adsorción<sup>32</sup>.

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \tag{7}$$

Donde  $q_t$  y  $q_e$  son las ya mencionadas capacidades de adsorción a un cierto tiempo y en el equilibrio (mg/g) y  $K_1$  ( $\text{min}^{-1}$ ) es la constante cinética de primer orden. Integrando esta ecuación, utilizando como condiciones de contorno a  $t=0, q_t=0$ , y a  $t=t_f, q_t=q_t$ , y reordenando, se obtiene (Ecuación 8):

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{K_1}{2,303} t \tag{8}$$

De esta forma, al graficar  $\log(q_e - q_t)$  en función del tiempo, se pueden obtener los valores de  $K_1$  y  $q_e$  a partir de la pendiente y ordenada al origen.

**Modelo de pseudo segundo orden (o de Ho y Mackay):**

La cinética de adsorción también puede ser descripta por el modelo de pseudo segundo orden de Ho y Mackay (Ecuación 9). Aquí se asume como mecanismo limitante la etapa de adsorción en el material, y no la transferencia de masa, donde los iones pueden ser atrapados en más de un sitio activo del adsorbente<sup>28,32</sup>. La velocidad de adsorción es proporcional al cuadrado de sitios activos, de modo que dicho modelo se expresa matemáticamente como:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2 (q_e - q_t)^2 \tag{9}$$

Donde  $K_2$  es la constante cinética de pseudo segundo orden ( $\text{g/mg min}$ ). Integrando con las mismas condiciones de contorno del modelo anterior y reacomodando, se obtiene la Ecuación 10 para el modelo, de forma de poder linealizar y obtener los parámetros cinéticos:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \tag{10}$$

Con  $h = K_2 q_e^2$ , siendo  $h$  ( $\text{mg/g min}$ ) la velocidad inicial de adsorción. Por lo tanto, al graficar  $t/q_t$  en función del tiempo y linealizando, se podrán obtener los parámetros cinéticos  $q_e$  (a partir de la pendiente de la recta) y  $K_2$  (de la ordenada).

### ***Modelo de difusión intrapartícula:***

Los modelos cinéticos antes mencionados no tienen en cuenta el mecanismo de difusión. Por lo tanto, se suele realizar un estudio mediante el modelo de difusión intrapartícula para conocer cómo se lleva a cabo la adsorción<sup>34</sup>. Este fue diseñado por Weber y Morris, para determinar si la difusión interna (transporte del adsorbente a través de los poros del adsorbato) es la etapa controlante del proceso de adsorción.

El modelo de difusión intrapartícula muestra una dependencia entre la adsorción específica y la raíz cuadrada del tiempo, donde la pendiente es la velocidad de difusión intraparticular<sup>32</sup>. De este modo, Weber y Morris propusieron la siguiente expresión matemática, *Ecuación 11* <sup>29</sup>:

$$q_t = k_p t^{0,5} \quad [11]$$

Donde,  $k_p$  es la constante de velocidad de difusión intrapartícula ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$ ). Esta ecuación permite identificar si la difusión a través del adsorbato es la etapa controlante de la adsorción. De esta forma, si la difusión intrapartícula ocurre, al graficar  $q_t$  en función de  $t^{0,5}$  se obtendrá una recta y cuando la ordenada al origen es 0 el proceso que gobierna la velocidad de adsorción solo se debe a la difusión interna<sup>34</sup>.

## **2.3 Sistema de columnas adsorbentes**

Si bien, como ya se ha mencionado, el proceso de adsorción es una técnica muy económica y sencilla, siendo viable para el tratamiento de grandes cantidades de aguas (requeridas en industrias o zonas con gran población), no todos los procesos de adsorción son convenientes, debiéndose utilizar una metodología adecuada para tratar dichas cantidades<sup>35</sup>.

Dentro de estas metodologías basadas en el mecanismo de adsorción, se destaca el uso de sistemas de columnas adsorbentes de lecho fijo, en donde se suelen utilizar altas velocidades de flujo del efluente y puede ser empleado para la purificación de aguas con contaminantes de distinta naturaleza, desde nitratos hasta tintas, metales pesados u otros iones. A diferencia de la adsorción en batch, las columnas representan un sistema continuo y que permite el tratamiento de grandes volúmenes de aguas contaminadas, haciéndolo aplicable a escala industrial. Sin embargo, el desarrollo de la operación de una columna comienza a partir de los resultados de los ensayos en batch<sup>36</sup>.

Las columnas de lecho fijo son alimentadas con la solución a tratar con la ayuda de una bomba y un regulador del caudal en los casos que sea necesario. El sistema puede configurarse para que el agua contaminada atraviese la columna de forma ascendente o bien descendente. Luego que la solución atraviesa el lecho sólido, la misma ha sido purificada (reducción de la concentración del contaminante hasta un valor deseado). En la *Figura 1* se muestra un esquema de la configuración del proceso:

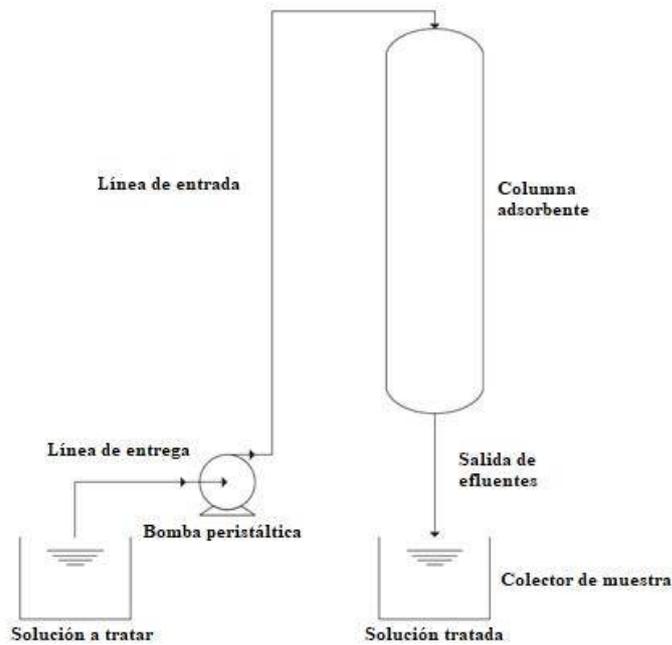


Figura 1: Esquema básico de armado de un sistema de una columna adsorbente de lecho fijo, con flujo descendente<sup>35</sup>.

El desempeño de una columna se evalúa a partir de las denominadas “breakthrough curves” (BTC), en donde se representa la concentración medida del contaminante  $C$  (o bien si se normaliza, la relación entre dicha concentración y la concentración inicial,  $C/C_0$ ) en función del tiempo de operación de la columna (aunque también suele expresarse en función del volumen de solución tratado). En base a los datos de BTC se denominan los requerimientos de tamaño del sistema, velocidad de flujo y tiempo de contacto<sup>37</sup>. El mecanismo de adsorción está basado en diferentes fenómenos como la dispersión axial, la resistencia a la difusión interpartícula y del film (difusión superficial y por poros), y el equilibrio de adsorción con el adsorbente <sup>21</sup>.

En una primera instancia, al iniciar el funcionamiento de la columna adsorbente el contaminante es removido con una mayor rapidez y eficiencia, en las primeras capas de sólido con las que entra en contacto (las superiores en caso de utilizar flujo descendente). Esto es debido a que hay una mayor cantidad de material adsorbente disponible porque aún no han sido saturadas dichas capas, ya que el contaminante no ha atravesado dichas región en esta primera etapa de adsorción, siendo la concentración de contaminante nula, y por lo tanto también la relación  $C/C_0$ . De esta forma, la denominada “zona de transferencia de masa”, MTZ, es decir la zona de la columna en la cual ocurre el proceso de adsorción, se ubica en la parte superior de la misma <sup>21</sup>.

Posteriormente, con el paso de la solución contaminada, se va generando la saturación de las capas superiores, dando lugar a sitios que ya no son capaces de adsorber contaminantes. De esta forma se va produciendo un desplazamiento gradual de la MTZ, hacia zonas que anteriormente no contenían contaminantes (o en menor cantidad) ya que la solución que las atravesaba había sido purificada en tramos superiores. En la *Figura 2* se visualiza dicho desplazamiento de la MTZ a medida que aumenta el tiempo o bien el volumen de agua tratada. Se observa cómo se va saturando el adsorbente de la columna, perdiendo su eficiencia progresivamente, esto se visualiza en la “breakthrough curve” en donde va aumentando la relación  $C/C_0$ .

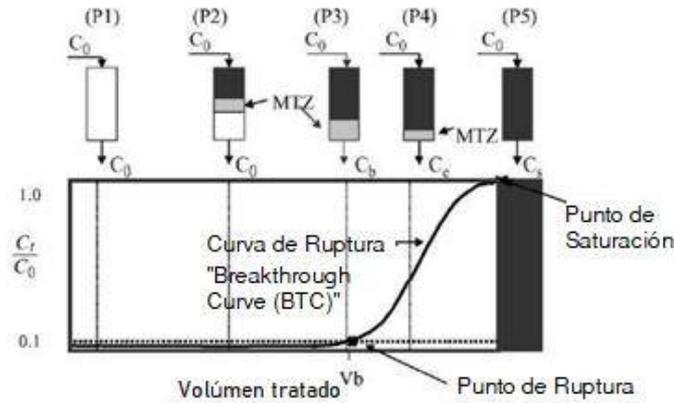


Figura 2: Desplazamiento de la MTZ y Curva de Ruptura (BTC) <sup>38</sup>.

Luego de un tiempo, ya no ocurre más el proceso de adsorción ya que el material de la columna no posee capacidad alguna, esto se da en el denominado punto de saturación. Aquí la relación  $C/C_0$  alcanza la unidad, es decir que la solución que sale luego de atravesar la columna no es tratada por el adsorbente debido a la saturación del mismo. Estos cambios se observan como muestra la *Figura 3* en las ya mencionadas “breakthrough curves”, las cuales suelen tener una forma de “S”, y que se modifican al variar ciertos parámetros de proceso. El punto denominado de breakpoint (punto de ruptura,  $C_b$ ) es seleccionado arbitrariamente a un valor bajo de concentración (en ocasiones se selecciona a  $C/C_0=0,1$ ), y representa el valor máximo de concentración del adsorbato tolerable a la salida de la columna. Asociado a este, existe el tiempo de ruptura, el cual representa el tiempo transcurrido al alcanzar  $C_b$ . Este valor se determina al hacer las mediciones en los ensayos, y representa un dato importante a obtener. El punto de saturación,  $C_s$ , se selecciona también arbitrariamente en un valor cercano a  $C_0$ , en ocasiones en  $C/C_0=0,8$ , y lleva asociado un tiempo de saturación.

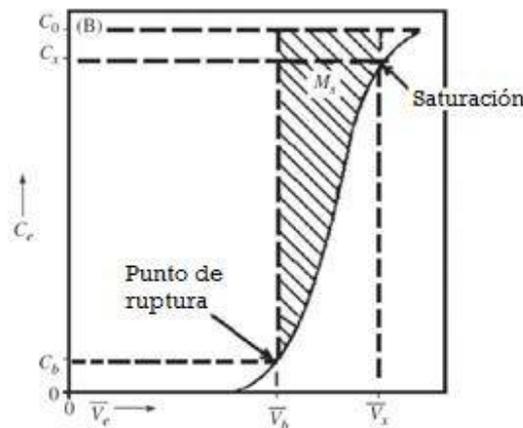


Figura 3: BTC, la selección arbitraria de sus puntos característicos y la cantidad total de contaminante removido <sup>36</sup>.

Una vez definidos estos puntos arbitrarios, se puede comenzar con los ensayos bajo distintas condiciones. Estas se pueden ir modificando, con el objetivo de optimizar el proceso de remoción. Dentro de estas variables a evaluar, las más destacadas son la velocidad de flujo (controlada con la utilización de una bomba o un regulador de flujo), el volumen del lecho sólido en la columna (relacionado con el diámetro de la columna y la altura del lecho), la concentración inicial del contaminante en la solución o agua contaminada, el pH de dicha solución, el tamaño de partícula, la temperatura del proceso, la dosis empleada, etc. Dentro de estos, los más frecuentemente evaluados son la velocidad de

flujo de la solución a través del lecho, la altura del mismo, y la concentración inicial de la solución contaminada<sup>21</sup>. De esta forma, se pueden calcular las cantidades de soluto adsorbido por gramo de adsorbente en el punto de ruptura, y consecuentemente considerando el tiempo de operación, la cantidad de contaminante adsorbido por la columna como ilustra la *Figura 3*.

Cabe destacar que, al realizar las modificaciones en las variables de proceso, se van a ir obteniendo distintas BTC. Es por esto, que existen diferentes modelos, los cuales permiten predecir el comportamiento de la columna bajo diversas condiciones y así evaluar la eficiencia y factibilidad de las columnas en aplicaciones a gran escala. Dentro de estos numerosos modelos matemáticos se destacan: el modelo de Thomas, BDST (“tiempo de servicio de un lecho profundo”), el modelo de Adams y Bohart, Yoon-Nelson, Clark, Wolborska, etc. El más utilizado es el modelo de Thomas (*Ecuación 12*), mediante el cual se determina la concentración máxima de contaminante en el adsorbente, y una constante de la velocidad del proceso (un parámetro del modelo denominado “coeficiente cinético”,  $k_{th}$ ) a partir de los datos obtenidos de los estudios de columnas <sup>21</sup>:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t} - 1\right) = \frac{k_{Th}q_{max}M}{v} - \frac{k_{Th}C_0V_{eff}}{v} \quad [12]$$

Donde  $q_{max}$  es la máxima masa de nitratos adsorbida por gramo de adsorbente (mg/g) y  $V_{eff}$  es el volumen de efluente (ml). El coeficiente cinético ( $k_{th}$ ), y la capacidad de adsorción de la columna ( $q_{max}$ ), son determinados luego de graficar  $\ln[(C_0/C_t)-1]$  vs  $V_{eff}$  a un determinado valor de velocidad de flujo.

### 2.3.1 Comparación sistemas en batch y en columnas

Como ya fue mencionado, los sistemas de columnas consisten en lechos sólidos de un material adsorbente, que son continuamente sometidos a un flujo a una velocidad determinada de la solución a tratar.

Por otro lado, los estudios de adsorción hechos en experimentos en batch consisten en disponer una cantidad previamente determinada de adsorbente (dosis) en contacto con una solución contaminada de volumen constante, manteniendo este sistema en agitación el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio. Estos sistemas a diferencia de las columnas, son discontinuos, lo cual dificulta notablemente su aplicación a nivel industrial, en donde se requiere de procesos continuos y de fácil aplicación. Debido a esto son realizados principalmente por investigadores o laboratorios para la determinación de la factibilidad de un cierto material a la hora de actuar como potencial agente adsorbente en un sistema purificador de aguas. Mediante estos ensayos es posible cuantificar en cierta medida la eficacia de la adsorción de distintos materiales sobre ciertos adsorbatos en particular y determinar también la máxima capacidad de remoción. Por lo tanto, constituyen una herramienta importante y un buen punto de partida para el diseño de la columna adsorbente <sup>21,39</sup>.

En contraste, los estudios de columnas adsorbentes de lecho fijo no trabajan en condiciones de equilibrio, ya que el contaminante disuelto ingresa a la columna y va pasando a través del lecho sólido, dando lugar a un proceso continuo de transferencia de masa entre el adsorbato y el adsorbente. De este modo, este sistema puede ser utilizado para mayores volúmenes de aguas contaminadas, soportando mayores “cargas” o paso de contaminantes, siendo más eficientes. Debido a dichos motivos, estos sistemas son más utilizados que los de batch a nivel industrial, ya que, como se mencionó, el adsorbente está continuamente en contacto con el adsorbato. Cabe destacar que luego de los estudios realizados a nivel laboratorio de las columnas adsorbentes, se llevan a cabo estudios en planta piloto para el

ajuste de ciertos parámetros que permitan el tratamiento de mayores volúmenes de agua contaminada y poder proyectar una aplicación industrial más acertada <sup>21,36,39</sup>.

### 2.3.2 Estudios de regeneración y escalado

Los estudios de regeneración en las columnas adsorbentes son de vital importancia en los sistemas para el tratamiento de aguas, ya que el hecho de poder realizar un simple tratamiento de regeneración al adsorbente (el cual muchas veces consiste en la sencilla circulación de una solución determinada a través del lecho sólido) implica una gran ventaja respecto de otras técnicas de remoción. Así, no solo se aumenta la eficiencia a partir de la disminución de los costos, sino también a la disminución en el impacto ambiental causado. Además, permite mantener la vital continuidad del proceso, ya que mientras ciertas columnas reciben el sencillo y rápido tratamiento de reutilización, las demás columnas del sistema podrían permanecer en funcionamiento (lógicamente sería en el caso de sistemas multi-columnas, como se utiliza en muchas de las aplicaciones industriales) <sup>36</sup>.

Es por estos motivos que, a la hora de evaluar distintos materiales para ser utilizados como agentes adsorbentes, es de gran importancia el hecho de que se les pueda realizar un rápido y eficaz tratamiento para permitir su reutilización en ciclos posteriores.

Es importante mencionar que, una vez llevados a cabo los estudios de las columnas a escala de laboratorio, el paso posterior para su aplicación como sistemas purificadores de aguas para la industria, son los estudios a escala piloto. En estos, se utilizan análisis previos de laboratorio, y se modifican lógicamente las variables de proceso según condiciones más similares a los casos reales de aplicación. Los parámetros principales que se buscan optimizar son las BTC. Los dos tipos de ensayos en escala piloto se dan en: columnas piloto estándar, y “mini columnas” a altas presiones. De esta forma, a partir de dichos análisis, además de continuar con la optimización del proceso se suelen obtener ciertos factores de escala para el diseño de estos sistemas a nivel industrial <sup>36,40</sup>

## 2.4 Materiales estudiados para el desarrollo del sistema filtrante

A continuación, se enunciarán y posteriormente serán introducidos en detalle, los distintos materiales evaluados para desarrollar el sistema filtrante planteado en este trabajo. Se optó por elegir la Hidrotalcita y Quitosano como componentes activos para la remoción de nitratos ya que son de los materiales que mejores cualidades presentan para dicho fin<sup>41</sup>.

Se estudiarán en un comienzo, un grupo particular de arcillas (sintéticas en nuestro caso) denominadas *hidrotalcitas (HT)*, pertenecientes al grupo de los hidróxidos dobles laminares (HDL)<sup>42</sup>, dadas sus buenas propiedades como componente removedor de nitratos<sup>43,44</sup>, y la relativa facilidad a la hora de controlar sus propiedades como material adsorbente modificando las condiciones de síntesis<sup>45</sup>.

Es de suma importancia aclarar que existen diversas dificultades que imposibilitan la utilización (por si solo) de un polvo de una granulometría tan fina, como lo son este grupo de arcillas, en un sistema filtrante. Fundamentalmente debido a las complicaciones asociadas al proceso de extracción del material luego de su utilización, ya sea para descartarlo o realizarle un tratamiento para la reutilización<sup>46,47</sup>. De esta forma, resultaría muy compleja su separación y se debería guardar especial cuidado en que no queden partículas sólidas remanentes en el medio líquido tratado. Además, se podría generar un lecho de sólido que dificultaría el paso del agua, entre otros problemas asociados.

Para evitar estos problemas, se plantea la síntesis de un material compuesto basado en hidrogeles, el cual resultaría muy sencillo aplicar en un sistema filtrante como una columna de adsorción. De esta forma, se busca proveer un medio para “vehicular” al componente activo, generando un material con posibilidades de ser aplicado a escala industrial<sup>48,49</sup>. Además, teniendo en cuenta que al incorporar la arcilla a una matriz polimérica es posible mejorar las propiedades térmicas, mecánicas y de barrera. Por estos motivos, se analizaron distintos materiales capaces de formar hidrogeles que sean compatibles con la HT.

Una de las características buscadas en dichas matrices, es que no limiten sustancialmente la capacidad de remoción de nitratos del componente activo, sino que, en lo posible, la misma genere un efecto sinérgico con la arcilla, maximizando la capacidad de remoción de  $NO_3^-$ . Se busca que los sistemas analizados, además de ser compatibles con la HT, sean inofensivos para la salud humana, de sencilla síntesis y biodegradables<sup>50</sup>, de forma tal de no generar un impacto negativo en el medio ambiente. Este último aspecto es fundamental, ya que hoy en día, la mayoría de los avances científico-tecnológicos aplicados a la industria van orientados en esta dirección “eco-friendly”, fundamentalmente por regulaciones impuestas por políticas ambientales que limitan la utilización de sustancias o técnicas nocivas para el medio ambiente. Dado que en un futuro se busca la aplicación a escala industrial del sistema propuesto para la remoción de nitratos, es de vital importancia que este cumpla con dichas características.

De este modo, se estudiará la matriz polimérica de polivinil alcohol (PVA) y alginato de sodio (Ags), dada la facilidad en el proceso de obtención, fácil acceso a los precursores químicos, costo, características de baja toxicidad y biodegradable y los múltiples estudios desarrollados como soporte en sistemas para el tratamiento de aguas<sup>48,51,52</sup>.

Por otro lado, se analizar el estudio del quitosano como material adsorbente, debido a que su capacidad para remover nitratos es demostrada por múltiples recientes estudios de investigación a nivel mundial<sup>53-55</sup> y cumple con los requisitos antes mencionados.

## 2.4.1 Arcillas

Existen dos formas para definir a las arcillas. Desde el punto de vista geológico, se las define como rocas sedimentarias, en la mayor parte de los casos de origen detrítico, con características definidas. Bajo esta perspectiva, es un término granulométrico, que involucra partículas con un tamaño de grano inferior a 2  $\mu m$ . Son constituyentes esenciales de gran parte de los suelos, y tienen la capacidad de convertirse en una pasta plástica al mezclarse con agua en una cantidad adecuada. Por otro lado, desde el punto de vista mineralógico, las arcillas son minerales inorgánicos pertenecientes al grupo de los filosilicatos (estructuras laminares de silicio coordinadas tetraédricamente).

Los principales elementos estructurales de estos minerales son sus capas y estratos. Las capas consisten en disposiciones bidimensionales de tetraedros de Si-O (capas tetraédricas, T) u octaedros de Al-O, Mg-O o bien OH (capas octaédricas, O). Las primeras, se dan en el caso que el silicio se encuentre coordinado con cuatro oxígenos que se ubican en los vértices de un tetraedro regular con el silicio en el centro. En este caso tres de los cuatro oxígenos son compartidos por tres tetraedros adyacentes, y el cuarto queda en dirección normal a la capa anterior. Posee simetría hexagonal, lo cual implica anillos de seis oxígenos, dando lugar a la formación de grandes huecos. Un modelo tridimensional de estas capas se puede observar en la *Figura 4*.

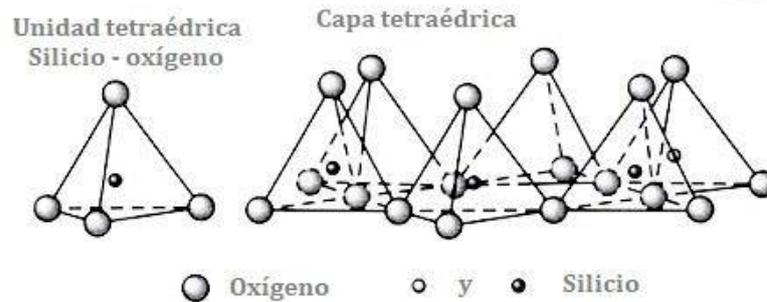


Figura 4: Capas tetraédricas de arcillas (Capas "T")

Por otro lado, en las capas octaédricas, el Al o Mg se coordina con seis átomos de oxígeno formando un octaedro regular. El empaquetamiento es hexagonal compacto de oxígenos e hidróxidos. Estas capas octaédricas son llamadas capas de alúmina o de magnesia, también denominadas capas de gibbsita o de brucita, su modelo tridimensional se muestra en la Figura 5.

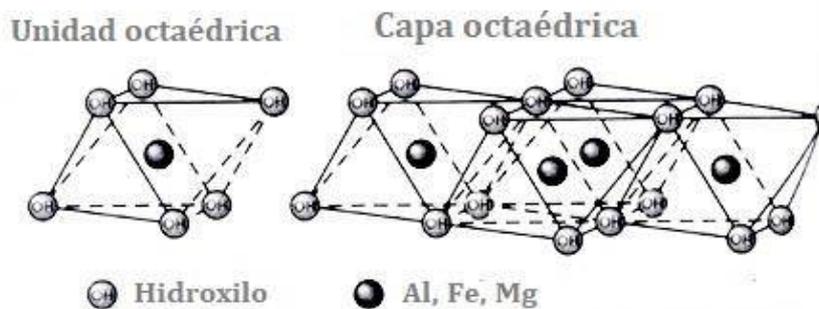


Figura 5: Capas octaédricas de arcillas (capas "O").

Ambos tipos de capas (tetraédricas y octaédricas) se unen formando estratos. Estos son subestructuras que consisten en dos o más capas unidas entre sí por medio de "oxígenos puente". Esto ocurre debido a las idénticas simetrías y similares tamaños entre los dos tipos de capas. De esta forma, de acuerdo a como se "escalonen" estas capas, se van a dar distintos tipos de minerales:

-Minerales estratificados 1:1 en los cuales una capa tetraédrica se encuentra unida a una octaédrica por medio de un oxígeno puente. Este tipo de estructura se encuentra en caolinitas, dickita, halloysita (versión hidratada de la caolinita) y nacrita.

-Minerales estratificados 2:1 donde las capas T y O se encuentran unidas en una secuencia T-O-T mediante oxígenos puente. Este es el caso de la pirofilita (donde la capa O está formada exclusivamente por Al), el talco (capa O formada exclusivamente por Mg), y la muscovita.

-Minerales estratificados 2:1:1 son similares a los estratificados 2:1, pero con una capa O intercalada (como lascloritas).

Estas arcillas laminares se suelen clasificar en función de su capacidad de intercambio iónico, lo cual estará relacionado, entre otras variables, a la carga neta que presenten las láminas metálicas. Las arcillas con láminas con cargas superficiales negativas presentan cationes en su región interlaminar de forma tal de generar un balance de cargas. Estas son denominadas arcillas catiónicas. El caso contrario se da en las láminas cargadas positivamente, las cuales presentan lógicamente aniones en su región interlaminar, denominándose arcillas aniónicas<sup>56,57</sup>.

### 2.4.1.1 Hidróxidos Dobles Laminares (HDL)

Los Hidróxidos dobles laminares (HDL) pertenecen al grupo de las mencionadas arcillas aniónicas, dadas sus similitudes en cuanto a la estructura, composición y propiedades. A su vez, dentro de los HDL se encuentra un subgrupo denominado hidrotalcitas (mineral más representativo de este tipo de arcillas).

Constituyen un grupo de compuestos inorgánicos de estructura laminar y están compuestos por dos o más cationes distintos dispuestos en capas brucíticas. Dentro de este grupo de materiales existe una gran variabilidad en cuanto a composiciones químicas y consecuentemente propiedades y aplicaciones.

La sustitución isomórfica de estos cationes metálicos divalentes mayoritarios por cationes trivalentes genera un exceso de carga positiva en el interior de las láminas. Este fenómeno es compensado por la incorporación de contraiones (aniones), de forma tal de alcanzar la neutralidad electrostática en el material. Dado que estos aniones se encuentran unidos electrostáticamente a las láminas hidroxiladas, son fácilmente intercambiables por otros aniones presentes en solución, dando lugar a hidróxidos con diferentes composiciones y propiedades<sup>58</sup>.

En términos generales, los HDL presentan una alta capacidad de adsorción, gran estabilidad química y térmica, posibilidad de funcionalización, excelente compatibilidad con ciertos polímeros biodegradables y una síntesis sencilla y económica. Es por ello que presentan un amplio espectro de aplicaciones posibles.

#### 2.4.1.1.1 Antecedentes históricos

La historia de estos sólidos comienza por el siglo XIX. En 1842, es hallado en Suecia un hidroxicarbonato de magnesio y aluminio mineral al que denominaron hidrotalcita. Por esos días también fue descubierto un mineral de características similares, pero que contiene hierro en lugar de aluminio, este fue denominado piroaurita. Posteriormente comenzó a ampliarse la familia de compuestos naturales isoestructurales. El profesor E. Manasse reportó la primera fórmula exacta (*Ecuación 13*) de la hidrotalcita<sup>58,59</sup>, suponiendo que los carbonatos son esenciales para la existencia de este tipo de estructura:



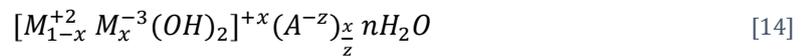
Años después, basándose en estudios de rayos X, Aminoff y Broome reconocieron la existencia de dos tipos hidrotalcita, una de simetría romboédrica y la otra de simetría hexagonal, a la que denominaron manessita, en honor a Manesse. En 1942 Freitknecht sintetizó una extensa serie de compuestos hidrotalcíticos a los que denomina “doppelschichtstrukturen” (del alemán “estructuras de doble lámina”)<sup>58,60</sup>. Freitknecht sostenía que la estructura consistía en láminas del hidróxido de un catión intercaladas con láminas del otro catión. Recién en los años sesenta, Allmann y Taylor con la base de experiencias de difracción de rayos X, reportan la estructura correcta<sup>59,61,62</sup>.

Al principio de los setenta surgen las primeras patentes relacionadas con estos compuestos, para emplear estos materiales como catalizadores para la hidrogenación catalítica<sup>59</sup>. Entre los setenta y los ochenta se llevaron a cabo numerosos estudios (principalmente por Miyata) para la posible utilización en reacciones de intercambio iónico<sup>63</sup>.

En la actualidad, el mayor porcentaje de las publicaciones sobre el tema corresponde a estudios netamente vinculados con la catálisis heterogénea y su utilización para la adsorción por intercambio aniónico. Dada la facilidad para controlar la estructura del

material, y consecuentemente sus propiedades, el uso de estos materiales no se limita simplemente a los obtenidos en los yacimientos minerales de forma natural, sino que para las aplicaciones ingenieriles avanzadas se recurre a la síntesis de estos. De esta forma se obtienen estructuras precisas relacionadas con la funcionalidad buscada, lo cual da lugar a múltiples combinaciones posibles de estos materiales, los mencionados “hidróxidos dobles laminares” (HDL).

Existe una gran variedad de familias de HDL, siendo su fórmula general (Ecuación 14):



Donde  $M^{+2}$  y  $M^{+3}$  son los cationes que constituyen la lámina hidroxilada y  $A^{-z}$  es el anión interlaminar. Si bien en estos minerales el anión generalmente es carbonato o sulfato, la presencia de estos aniones no es estrictamente necesaria para poder formar esta estructura. Es por esto, que al poder combinar dos o más cationes y distintos aniones interlaminares nos brinda una gran variedad de posibilidades a la hora de sintetizar hidróxidos dobles laminares (HDL).

A lo largo de esta tesis se trabajará puntualmente con un hidróxido doble laminar sintético, con cationes predominantes de Mg y Al, el cual denominaremos *Hidrotalcita (HT)* y cuya fórmula exacta ya fue reportada (Ecuación 13). A diferencia del mineral natural, este será diseñado y sintetizado en laboratorio puntualmente para la adsorción de nitratos presentes en aguas contaminadas. A continuación, se comentarán a modo introductorio las características generales de los HDL y del caso particular de la HT, así como las variables que modifican su estructura y consecuentemente sus propiedades. Más adelante, se presentarán los métodos de obtención, y se mencionarán más en detalle algunas aplicaciones de interés en la Ingeniería en Materiales <sup>58,59</sup>

### 2.4.1.1.2 Estructura

La estructura de los HDL se basa en la estructura de la brucita,  $Mg(OH)_2$  (Figura 6), donde los cationes están distribuidos en los huecos octaédricos de un empaquetamiento hexagonal de aniones oxhidrilo. De esta forma, los oxhidrilos coordinan a los cationes formando un entorno octaédrico, y a su vez, estos octaedros comparten aristas formando láminas que se apilan de forma ordenada, de modo que el catión de una lámina se encuentra debajo del catión de la lámina superior. La unión entre estas láminas bidimensionales se da por fuerzas de Van der Waals.

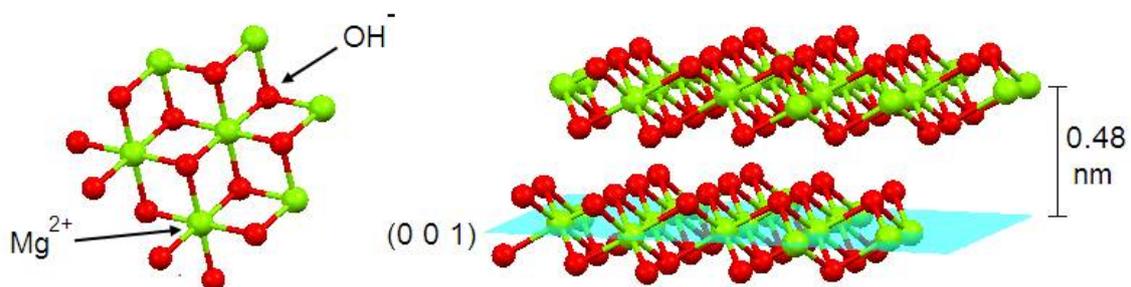


Figura 6: A la izquierda una lámina de brucita: Centros de  $Mg^{+2}$  coordinados octaédricamente por seis  $(OH)^-$ , y a su vez cada uno de estos aniones es coordinado por tres cationes  $Mg^{+2}$ . A la derecha, dos láminas de brucita: El espesor (0,48 nm) corresponde a la distancia basal <sup>63</sup>.

La estructura de la brucita se da por la interacción de los cationes  $Mg^{+2}$ , los cuales son relativamente pequeños y con alta carga positiva, con los aniones  $(OH)^-$  altamente polarizables.

Luego de la sustitución isomórfica de los cationes divalentes por otros trivalentes, se genera un exceso de carga positiva en las láminas, esto es estabilizado electrostáticamente por aniones interlaminares, dando lugar a los HDL.

En la fórmula general de los HDL, *Ecuación 14*,  $M^{+2}$  representa a un catión divalente ( $Ca^{+2}$ ,  $Mg^{+2}$ ,  $Zn^{+2}$ ,  $Co^{+2}$ ,  $Ni^{+2}$ ,  $Cu^{+2}$ ,  $Mn^{+2}$ ),  $M^{+3}$  es un catión trivalente ( $Al^{+3}$ ,  $Cr^{+3}$ ,  $Fe^{+3}$ ,  $Co^{+3}$ ,  $Ni^{+3}$ ,  $Mn^{+3}$ ) y  $A^{-z}$  es un anión ( $Cl^{-}$ ,  $NO_3^{-}$ ,  $ClO_4^{-}$ ,  $CO_3^{-2}$ ,  $SO_4^{-2}$ ). Más allá de ser lo más común, los cationes utilizados para la síntesis de HDL no están limitados únicamente a cationes di y trivalentes. También es posible utilizar cationes monovalentes, como el caso del  $Li^{+}$  y tetravalentes como  $Ti^{+4}$ ,  $Zr^{+4}$  y  $Si^{+4}$ , pero se obtienen estructuras con láminas menos gruesas comparadas con un HDL conteniendo  $Mg/Al$  <sup>63</sup>.

### 2.4.1.1.3 Naturaleza de los cationes constituyentes

Siempre que la relación entre la carga y el radio del catión metálico sea la apropiada, este podrá ser incluido en el octaedro de la lámina tipo brucita para formar el HDL. Dentro de los cationes más comúnmente utilizados se encuentran:

*Divalentes:* Mg, Fe, Mn, Cu, Zn.

*Trivalentes:* Al, Fe, Co, Cr.

$Me^{[+2]}$	$r/\text{Å}$	$Me^{[+3]}$	$r/\text{Å}$
Fe	0,61	Fe	0,55
Co	0,65	Co	0,55
Mg	0,72	Al	0,54
Ni	0,68	V	0,74
Cu	0,73	Cr	0,62
Zn	0,74	Ga	0,62
Cd	0,97	In	0,80

Tabla 1: Cationes que forman HDL, con sus respectivos radios catiónicos.

Si bien, aunque casi todos los cationes metálicos con radios similares al del  $Mg^{+2}$  (0,65 Å) pueden acomodarse en los sitios octaédricos de la estructura, hay cationes que aún con estas características no precipitan en forma de hidrotalcita. Esto es debido a que es más favorable la formación de estructuras octaédricas distorsionadas desde el punto de vista energético.

Otros cationes, como el  $Be^{+2}$ ,  $Ca^{+2}$  y  $Ba^{+2}$  no forman las estructuras de los HDL. El primero debido a que es demasiado pequeño para satisfacer la coordinación octaédrica, mientras que los otros dos son demasiado grandes. Esto explica el hecho que la sustitución de cationes está condicionada por el tamaño de los mismos. Por otro lado, la estructura posee la suficiente flexibilidad como para permitir la sustitución de cationes divalentes, trivalentes, monovalentes e incluso tetravalentes con radios iónicos que varían entre 0,53-0,99 Å.

Para radios iónicos mayores a 0,8 Å se observa que la estructura se va tornando más inestable. Como puede observarse en la *Tabla 1*, la mayoría de los cationes que forman este tipo de estructuras poseen radios menores a 0,8 Å.

Si modificamos la naturaleza del catión o bien la del anión interlaminar, se pueden modificar ciertas propiedades del compuesto formado, así como la distancia entre los cationes presentes en las láminas o la basicidad del HDL<sup>58,59</sup>.

En la Figura 7 se observa la estructura de los HDL, y la posición que ocuparían los respectivos cationes divalentes y trivalentes en la misma.

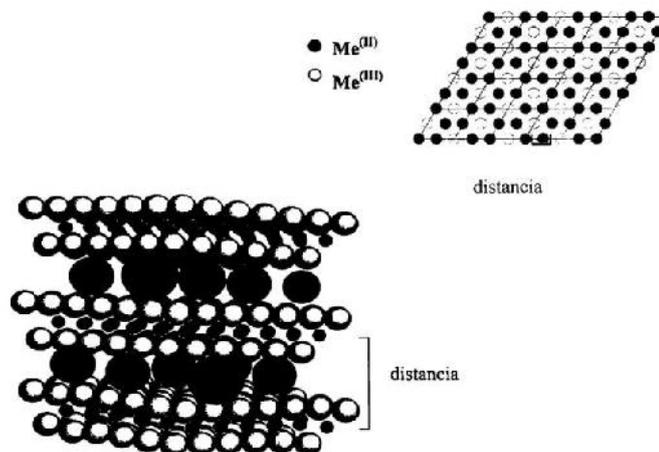


Figura 7: Posición de los cationes en la estructura de los HDL. Imagen superior: se observa el plano de una lámina, el cual presenta un arreglo hexagonal de cationes (divalentes los oscuros y trivalentes los blancos). Imagen inferior: Estructura tridimensional del arreglo tipo hidrotalcita. Las esferas blancas representan los oxhidrilos, las negras pequeñas son los cationes divalentes y trivalentes, mientras que las esferas negras grandes ubicadas en el espacio interlaminar representan los carbonatos (aniones interlaminares, compensadores de cargas). Se omitieron las moléculas de agua en esta representación para mayor claridad<sup>58</sup>.

#### 2.4.1.1.3.1 Mineral de hidrotalcita e “Hidrotalcita sintética” (HT)

La hidrotalcita es una arcilla de obtención natural, resultante de las variaciones isomórficas de los cationes divalentes de  $Mg^{+2}$  por los cationes trivalentes de  $Al^{+3}$  en las capas de brucita  $[Mg(OH)_2]$ .

Es el mineral más representativo de las arcillas aniónicas, y pertenece a la diversa familia de los recientemente introducidos hidróxidos dobles laminares (HDL). Es por esto último que comparte muchas de sus características estructurales y propiedades funcionales (e incluso superiores en lo que a remoción de  $NO_3^-$  respecta) con los demás minerales de este amplio grupo de arcillas. La fórmula exacta ya fue reportada anteriormente (Ecuación 13).

La tercera parte de los cationes  $Mg^{+2}$  están sustituidos por  $Al^{+3}$ . De esta forma, la lámina hidroxilada adquiere una carga positiva de forma permanente en su totalidad. Para lograr la neutralidad electrostática, este exceso de carga positiva es compensado por los carbonatos, los cuales están intercalados en el espacio interlaminar, en conjunto con moléculas de agua de cristalización<sup>59</sup>.

El anión, así como las moléculas de agua interlaminares, son libres de moverse por dicho espacio, rompiendo puentes de hidrógeno y formando otros nuevos con los hidróxidos presentes en las láminas y entre ellos. El agua puede ser eliminada sin destruir la estructura, es decir reversiblemente, ya que se encuentra débilmente enlazada.

Por otro lado, dentro de estas arcillas hay un subgrupo denominado “compuestos tipo hidrotalcita”, (dentro de los cuales se incluye a la hidrotalcita que será desarrollada), los cuales son de origen sintético, a diferencia del mineral recientemente descrito. Estos dos comparten las mismas características generales mencionadas. Es decir que la hidrotalcita sintética (HT) básicamente se corresponde con la hidrotalcita natural, solo que presenta un diferente origen. Es por esto, que es posible ajustar distintos parámetros y condiciones de

procesamiento, obteniendo un material de mayor pureza y buscando mejores propiedades, para ser aplicado más eficientemente en el sistema de remoción de nitratos.

Por lo expuesto, se utilizará la HT (sintética), en lugar del mineral natural extraído directamente de las canteras.

#### 2.4.1.1.4 El grado de sustitución isomórfica

El grado de sustitución isomórfica del catión divalente con el trivalente viene dado por un parámetro denominado “x”, el cual se encuentra presente en la fórmula general de los HDL (*Ecuación 14*), determinando el exceso de carga positiva de la lámina. Este parámetro influye en la estabilidad, la estructura y el grado de hidratación de los HDL y viene dado por la siguiente relación (*Ecuación 15*):

$$X = M^{+2} / [M^{+3} + M^{+2}] \quad [15]$$

Considerando las experiencias reportadas por diversos autores, se acepta que el intervalo  $0,20 < x < 0,34$  posibilita la obtención de una fase de HDL pura. Si nos alejamos de dicho intervalo, se favorece la nucleación y segregación de la fase  $M(OH)_n$  del catión presente en exceso. Para valores inferiores a 0,20 (poca sustitución isomórfica) los aniones son insuficientes para mantener las láminas separadas. Esto genera un colapso ya que al haber poco exceso de carga positiva sólo una pequeña cantidad de aniones compensarán ese pequeño desbalance electrostático, dando lugar a interacciones débiles, que no alcanzan a mantener a las láminas separadas. En el otro extremo, los valores de x fuera del rango implicarían la formación de hidróxidos u óxidos libres del catión en exceso como fue mencionado anteriormente, los cuales precipitarían en conjunto con los HDL<sup>58,59,63</sup>.

En muchas ocasiones, en función de la naturaleza de los cationes, tipo de síntesis y envejecimiento, las fases puras segregadas son amorfas y prácticamente indetectables mediante difracción de rayos X. Teniendo en cuenta que la pureza de un compuesto suele evaluarse únicamente por esta técnica, se debe prestar especial atención a este hecho.

#### 2.4.1.1.5 Naturaleza del anión interlaminar

Prácticamente no existen limitaciones en cuanto al tipo de anión a ocupar el espacio interlaminar de un HDL. Estos, como ya se mencionó, son los encargados de compensar el exceso de cargas dado por la sustitución isomórfica. Como las uniones con las láminas suelen ser débiles, pueden ser intercambiados parcial o totalmente con facilidad (así como también lo hacen las moléculas de agua presentes en dicho espacio), lo cual da lugar a múltiples aplicaciones, entre las cuales se encuentra el objetivo de este trabajo final de grado. Dentro de los aniones más comunes se encuentran:  $CO_3^{-2}$ ,  $SO_4^{-2}$ ,  $NO_3^-$ ,  $Cl^-$ , etc.

En un principio, los sólidos sintetizados contenían aniones sencillos, pero con el tiempo se fueron desarrollando compuestos con otros aniones como los halogenuros, aniones de metales de transición, aniones anfífilicos, etc.

La incorporación de aniones inorgánicos al espacio interlaminar de los HDL, como los voluminosos polioxometalatos, brinda la posibilidad de expandir la estructura. Estos a diferencia de los aniones orgánicos, poseen alta estabilidad térmica, permitiendo mantener expandido el espaciado interbasal confirmando una alta microporosidad al sólido, aún luego del tratamiento térmico durante el cual usualmente las láminas colapsan. Por otro lado, la incorporación de aniones orgánicos da lugar a la formación de HDL híbridos

Los HDL presentan mayor afinidad con aniones multivalentes o con mayores densidades de carga, dada la formación de interacciones electrostáticas más intensas. Es por esto que por ejemplo el anión carbonato es retenido con mayor intensidad por las láminas de los HDL que el anión nitrato.

Aunque no se encuentren limitaciones en cuanto al tipo de anión interlaminar, el hecho de utilizar aniones distintos al  $CO_3^-$  a la hora de sintetizar puede dar lugar a ciertas dificultades. Esto se justifica por la gran afinidad que presentan estos materiales con este anión, haciendo muy probable la contaminación con este, sumado a la posible inestabilidad de otros aniones en el intervalo de pH en el cual la síntesis del HDL tiene lugar. Además, se debe tener especial cuidado a la hora de realizar el intercambio del anión interlaminar, prestando especial atención para evitar la presencia de  $CO_2$  atmosférico, ya que este se incorpora fácilmente al espacio interlaminar como carbonato, formando dos fases. A este último hecho se le prestará especial atención en el desarrollo de este trabajo final, ya que a la hora de utilizar la HT para la remoción de ciertos aniones contaminantes presentes en las aguas, luego de la calcinación de la estructura de la HT se eliminan los aniones carbonatos previamente presentes en el espacio interlaminar. Así se genera un colapso en la estructura de la HT, y esta queda en un estado de alta reactividad, ya que busca incorporar aniones en su espaciado interlaminar para compensar las cargas. Se buscará que estos aniones que se incorporen sean los nitratos, por lo cual debe limitarse el contacto de la HT recientemente calcinada con el  $CO_2$  atmosférico para evitar esta competencia entre potenciales aniones interlaminares, lo cual disminuye el número de sitios activos para la adsorción puntual de nitratos <sup>58,59,63</sup>.

#### 2.4.1.1.6 Contenido de agua en el espaciado interlaminar

En conjunto con los aniones ya mencionados, en el espaciado interlaminar los HDL poseen una cantidad variable de moléculas de agua. Estas también pueden encontrarse en la superficie de la partícula. El número de moléculas de agua presentes en el espacio interlaminar, asumiendo un empaquetamiento de los átomos, viene dado por el número de huecos presentes en dicha interlámina menos los sitios ocupados por el anión. Consecuentemente, al aumentar la relación entre el catión divalente y el trivalente, aumenta la concentración del anión en el espacio interlaminar, disminuyendo así la capacidad y consecuentemente el contenido de las moléculas de agua.

Sin embargo, el contenido de agua de los HDL suele ser bajo, dependiendo de distintos factores como la temperatura, presión de vapor de agua, condiciones de lavado y secado, naturaleza y tamaño del anión interlaminar, etc.

#### 2.4.1.1.7 Aplicaciones en el marco de la Ingeniería en Materiales

Existe una importante rama de la ingeniería en materiales respecto a las aplicaciones posibles de los HDL. Su utilización se fundamenta en el hecho de que a partir de una misma estructura cristalina existen numerosas combinaciones posibles, no solo en lo que respecta a la composición química de las capas de brucita, sino también a las posibles variaciones del anión interlaminar presente en la estructura. Esto da lugar a numerosas y diferentes propiedades, generando amplios espectros de aplicación en el marco de la Ingeniería en Materiales. A continuación, serán mencionadas algunas de las aplicaciones más relevantes de este grupo de materiales, y serán explicadas en detalle aquellas de relevancia con respecto al presente trabajo final:

- *Electrodos*: Se han sintetizado con éxito películas para el revestimiento de electrodos.

- *Catalizadores*: La presencia de aniones altamente removibles y la basicidad tipo Brønsted de sus capas superficiales tienen gran importancia para la catálisis directa o como soportes de catalizadores

- *Óxidos mixtos*: Estos serán utilizados para el objetivo del presente trabajo. Son obtenidos cuando a los HDL de Mg y Al (hidrotalcitas) se los somete a un tratamiento térmico de calcinación (entre 450-800°C) perdiendo los aniones carbonatos presentes en el espacio interlaminar, obteniéndose dichos óxidos mixtos. Estos son muy reactivos y con múltiples aplicaciones de interés, ya que al poder rehidratarse en fase líquida (la cual contiene los aniones que formarán la intercapa) se puede reconstruir la estructura de capas o tipo hidrotalcita<sup>64-66</sup>. A este fenómeno de reversibilidad se lo conoce como “efecto memoria” y es una característica fundamental a la hora de desarrollar un filtro para la remoción de nitratos como el que se plantea en el presente trabajo, ya que permite una rápida regeneración de la estructura en ciclos de calcinación/rehidratación, permitiendo la reutilización del material<sup>46,47,67</sup>.

- *Nanocompuestos*: Estos materiales cumplen un rol fundamental en diversos sectores de alto impacto socio-económico. Tras la incorporación de nanorefuerzos inorgánicos a una matriz polimérica, se pueden mejorar propiedades mecánicas, térmicas y de barrera.

- *Intercambio aniónico*: Como ya fue mencionado, una de las principales características de relevancia este grupo de materiales es el intercambio de los aniones interlaminares de manera reversible. Esto dependerá de la accesibilidad de la región interlaminar, lo cual a su vez depende de la naturaleza de los aniones presentes. Las capacidades de intercambio aniónico son del orden de ciertas resinas, la ventaja que reportan los HDL viene dada por su mayor resistencia térmica, por lo cual suelen ser empleadas como intercambiadores de iones en aplicaciones que impliquen altas temperaturas, como por ejemplo el tratamiento del agua de refrigeración en reactores nucleares<sup>58,59</sup>. También se han reportado estudios con implicancias farmacológicas, como el intercambio de iones cloro, fijando aniones de  $H_2PO_4^-$ , para el tratamiento de la hiperfosfatemia<sup>58</sup>.

Otro uso respecto a esta propiedad se da en sentido contrario, es decir, con el objetivo de que el anión interlaminar sea liberado a un medio específico. En el caso de los nitratos tiene potenciales aplicaciones para la industria agrícola, para la liberación controlada de estos aniones en la fertilización de las tierras<sup>23</sup>.

## 2.4.2 Hidrogeles

Los hidrogeles son una clase de materiales poliméricos que tienen la habilidad de retener cantidades importantes de agua, mostrando una consistencia gomosa (bajo módulo) y baja tensión superficial. Las características estructurales de estos materiales son las que determinan sus propiedades superficiales y permeoselectivas. Básicamente son cadenas de polímero de origen natural o sintético unidas o entrecruzadas a través de enlaces covalentes y no covalentes, desarrollando la forma de una red tridimensional capaz de absorber gran cantidad de líquidos a través del hinchamiento de su estructura, sin perder su forma original y permaneciendo insolubles (en el caso de que el entrecruzamiento sea del tipo químico). Es decir que pueden almacenar en su interior moléculas de bajo peso molecular.

La red de cadenas poliméricas mantiene entonces su cohesión a través de distintos tipos de entrecruzamientos. Estos pueden ser *entrecruzamientos físicos*, cadenas poliméricas enredadas que interaccionan a través de fuerzas intermoleculares y pueden ser de carácter reversible (se denominan *entanglements*). *Entrecruzamientos químicos*, dado a través de enlaces covalentes y asociados a la multifuncionalidad de los monómeros a partir de los cuales estos materiales se obtienen y/o a la presencia de agentes de entrecruzamiento,

siendo este tipo de entrecruzamiento de carácter irreversible (también son denominados “hidrogeles permanentes”)<sup>68</sup>.

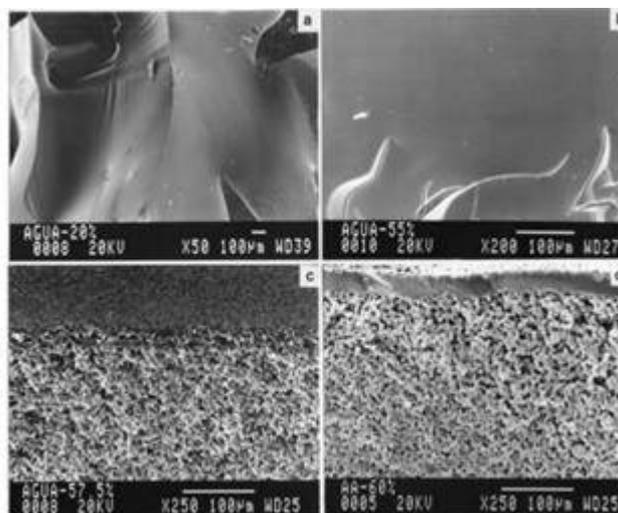
Son materiales con potenciales y actuales usos en aplicaciones biomédicas, exhibiendo ventajas respecto a otros biomateriales poliméricos. La posibilidad de ser fabricados en diferentes formas geométricas y su gran ductilidad al ser moldeados, permite el ajuste de las propiedades físicas de acuerdo con la aplicación deseada.

Generalmente las características físicas de los hidrogeles son determinadas por el método y los parámetros de síntesis. El mecanismo de polimerización es usualmente por radicales libres, iniciados por radiación o bien descomposición térmica del iniciador (usualmente peróxido de benzolio). Los reactivos de partida consisten en monómeros hidrofílicos y un agente entrecruzante.

En cuanto a los métodos de polimerización utilizados, son tres: *Polimerización en suspensión*, *polimerización en solución* (en la cual se solubiliza el monómero y el agente entrecruzante en agua destilada y desionizada dentro del rango 20-40% m/m), y *polimerización en bulk* (polimerización en masa en presencia de cristales solubles en agua, como por ejemplo NaCl, con un posterior lavado del producto en agua para eliminar dichos cristales).

En el último caso mencionado se obtienen piezas con estructura densa (sin poros) y amorfa, puesto que el arreglo cristalino se ve dificultado por la generación de puntos de entrecruzamiento. El comportamiento varía desde rígido y frágil en ausencia de agua, a elastomérico cuando es hinchado por absorción.

En el caso de la *polimerización en suspensión*, se obtienen estructuras porosas (abiertas) cuando la cantidad de agua es igual o mayor al 55 %. En la *Figura 8* se observa cómo varía la estructura en función de la cantidad de agua presente, denotando una estructura con tamaños de poros mayores para valores de porcentaje de agua.



*Figura 8: Variación de la microestructura del hidrogel en función del contenido de agua para polimerización en solución.*

Como el hidrogel no es soluble en agua, a medida que se lleva a cabo la polimerización, el polímero va precipitando en estado amorfo; y a su vez el gel es capaz de absorber grandes cantidades de agua (aproximadamente 45% en peso). Esta ocupa los sitios intermoleculares de la red. En el caso de que la polimerización ocurra en grandes cantidades de agua, el excedente de la misma (respecto a la máxima capacidad de absorción) es el causante de la estructura porosa del hidrogel. Es por ello que la capacidad de formar poros depende de la

capacidad de absorber agua, que a su vez se relaciona con el agente y densidad de entrecruzamiento.

Las propiedades mecánicas, difusivas, y de absorción de agua, dependen, como se dijo, principalmente del grado de entrecruzamiento, el cual es determinado a su vez por el material polimérico de partida y por el método y condiciones de síntesis. Además, se ven muy afectadas por el medio en el cual el material opera, el solvente en el que se halla inmerso y sus características como polaridad, pH, la temperatura, así como también otros estímulos externos, tensiones mecánicas, etc. En cuanto a estas características pueden distinguirse dos grupos de hidrogeles.

Los Hidrogeles Superabsorbentes (SAPs) son los hidrogeles que mayor capacidad de absorción de agua presentan, pudiendo ser porosos o no. En general absorben soluciones acuosas a través de enlaces de puente de hidrógeno con las moléculas de agua. Dicha capacidad es un factor dependiente de la concentración iónica de la solución acuosa, pues en una solución salina puede esta disminuir considerablemente respecto de la capacidad de absorción en agua desionizada y destilada. La presencia de cationes en la solución impide la capacidad del polímero para el enlace con la molécula de agua. Por otro lado, la absorbancia total y la capacidad de hinchamiento se controlan mediante el tipo y grado de entrecruzamiento, dependiente de las condiciones de su fabricación. Aquellos con mayor densidad de reticulación generalmente tienen una mayor capacidad absorbente y se hinchan a un grado mayor, resultando más blandos y pegajosos.

Los polímeros con altas densidades de entrecruzamiento exhiben menor capacidad absorbente e hinchamiento, pero la resistencia del gel es mayor y puede mantener la forma de las partículas, incluso bajo una presión moderada.

Los Hidrogeles Superporosos (SPs) presentan menor capacidad de absorción de agua, pero una mayor velocidad del proceso. Tienen una estructura muy porosa, la cual contribuye a la capacidad y velocidad de los procesos difusivos. La alta porosidad del hidrogel se consigue mediante la reacción de entrecruzamiento y la formación de gases, con *agentes espumantes* (*blowing agent*), o por generación de espuma por soplado (*gas-blowing foaming process*).

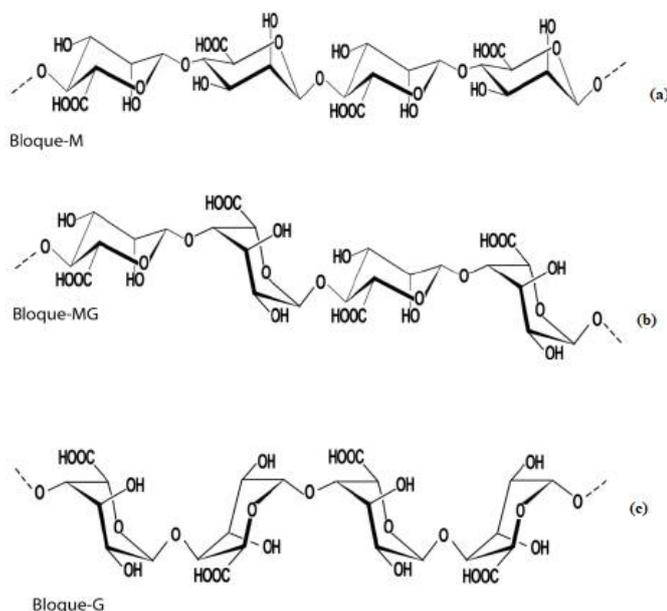
La absorción de líquidos por parte de los hidrogeles se lleva a cabo a través de tres mecanismos. El mecanismo principal "*primary bound water*" corresponde al ingreso de moléculas de agua e hidratación de los grupos hidrofílicos de las cadenas poliméricas. A medida que los grupos polares son hidratados la red se hincha, exponiendo a los grupos hidrofóbicos. Estos interactúan también con el agua y provocan su ingreso ocupando el resto del volumen libre de la estructura (mecanismo denominado "*secondary bound water*"). El último mecanismo, "*third bound water*", opera posteriormente con un hinchamiento adicional que cesa cuando el entrecruzamiento de la red lo restringe, por fuerzas retráctiles que mantienen la red como tal. Este ingreso adicional de agua es de carácter osmótico, y se almacena en huecos, espacios entre cadenas y porosidades de la red. Eventualmente todo proceso de absorción cesa, cuando se alcanza el equilibrio físico-químico de la estructura embebida en el solvente<sup>69</sup>.

Dadas todas las características mencionadas que exhiben estos materiales, representan un gran interés científico-tecnológico. Actualmente son ampliamente utilizados en el campo de la biomedicina, como por ejemplo lentes de contacto, vendajes para heridas de rápida cicatrización, o bien en la liberación controlada de fármacos.

En cuanto al plano científico, existen múltiples estudios en aplicaciones de remediación ambiental, como lo es la descontaminación de aguas. Muchos hidrogeles estudiados se basan en los sistemas PVA/Ags, el cual presenta una compatibilidad con la hidrotalcita<sup>50</sup>, siendo apto para nuestra aplicación. Por otro lado, hidrogeles de quitosano tienen la capacidad de adsorber nitratos (esta propiedad se ve aumentada a través de diferentes tratamientos de funcionalización), como ya fue mencionado.

### 2.4.2.1 Polivinil alcohol (PVA) y alginato de sodio (Ags)

El alginato es un copolímero aniónico natural obtenido a partir de algunas especies de algas pardas marinas. El término alginato es el nombre genérico dado a las sales de ácido algídico, las cuales forman polisacáridos lineales constituidos por dos unidades monoméricas de ácido urónico  $\beta$ -D-manurómico (M) y el ácido  $\alpha$ -L-gulurónico (G)<sup>51</sup>. Estos están ordenados en una secuencia no regular de bloques homopoliméricos (MM y GG) y bloques heteropoliméricos (MG) a lo largo de la cadena (*Figura 9*)<sup>70</sup>. Los enlaces entre unidades de M son del tipo  $\beta$  (1-4), debido a esto los bloques M tienen una conformación lineal flexible, mientras que los monómeros de G poseen enlaces  $\alpha$  (1-4), presentando un impedimento estérico alrededor de los grupos carboxílicos generando una estructura plegada y rígida en los segmentos de bloque GG<sup>71</sup>. Los bloques MG presentan una combinación entre ambos tipos de enlace por lo que poseen una mayor flexibilidad que los bloques GG.



*Figura 9: Estructura de bloque: (a) M, (b) MG, (c) G*

El alginato es utilizado en la industria farmacéutica y médica (para inmovilización de biocatalizadores), industria textil (funciona como espesante), alimenticia (da textura), entre otras, debido a que es biocompatible y no tóxico<sup>72</sup>. Sus usos se basan en 3 propiedades principales: la habilidad de incrementar la viscosidad en soluciones acuosas, capacidad de formar geles y posibilidad de generar películas o fibras<sup>51</sup>. El uso del alginato para la remoción de contaminantes en aguas se basa en la cualidad del material de formar hidrogeles. El alginato de sodio forma geles estables a temperatura ambiente en presencia de cationes divalentes (como  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Ba}^{+2}$  o  $\text{Fe}^{+2}$ ) o trivalentes ( $\text{Al}^{+3}$ ) entrecruzando con los bloques G en la cadena del polímero formado. Para el catión  $\text{Ca}^{+2}$  se observa una estructura particular, denominada “modelo caja de huevos” (*Figura 10*) debido a la forma en que están ubicados los cationes de Ca con respecto a los bloques G<sup>73</sup>. Por lo tanto, al gotear una solución de alginato de sodio sobre una solución de sal de calcio, como  $\text{CaCl}_2$ , las perlas se formarán instantáneamente. La gelación se alcanza cuando la polimerización adquiere una estructura tridimensional donde todas las cadenas están conectadas entre sí<sup>71</sup>. Debido a la simplicidad y bajo costo del proceso, junto a las cualidades biocompatibles del alginato, el uso de estos hidrogeles como agentes para vehiculizar el componente activo para la remediación de aguas es ampliamente utilizado<sup>49,74</sup>.

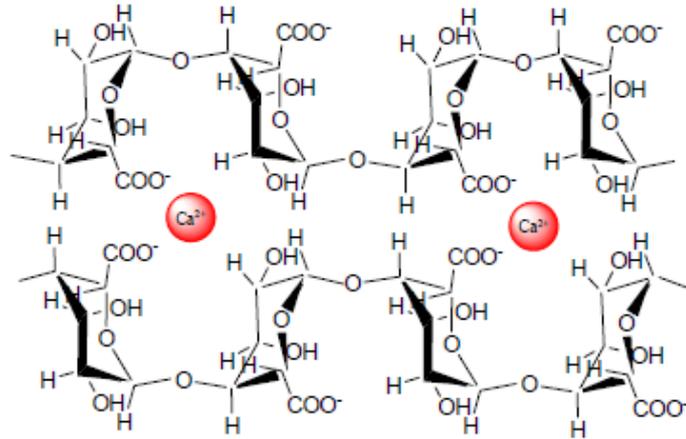


Figura 10: Representación del "modelo de caja de huevos".

Sin embargo, los hidrogeles de alginato presentan una baja resistencia mecánica y estabilidad química, por lo que es conveniente mejorar estas propiedades mediante la combinación con otro polímero como lo es el polivinil alcohol (PVA)<sup>48</sup>.

El PVA es un polímero sintético lineal que surge de la hidrólisis parcial o total de acetato de polivinilo. Las propiedades físicas y químicas del PVA dependen del método de síntesis, que determinará el peso molecular y grado de hidrólisis. Este presenta una cristalización parcial y una buena resistencia química a compuestos del tipo hidrocarburo<sup>75</sup>. Además, el PVA es uno de los pocos polímeros sintéticos biodegradables, propiedad necesaria para el uso que se le pretende dar en este trabajo. Sin embargo, el PVA es naturalmente frágil, por lo que es necesario que sea combinado con otro polímero (en nuestro caso el alginato de sodio) para ser utilizado como matriz para encapsular un componente.

Por lo tanto, en el compuesto de PVA/Alginato de sodio se espera una sinergia entre las propiedades de cada material por separado al emplearse para la vehiculización de la hidrotalcita. El alginato presenta una cierta porosidad que permite el ingreso del soluto y su contacto con el material activo, mientras que el PVA es el encargado de darle a la matriz la resistencia física y química necesaria. De esta forma se obtiene un compuesto biocompatible, con una fácil preparación y bajo costo<sup>49</sup>.

### 2.4.2.2 Quitosano

El quitosano es un biopolímero, es decir una macromolécula compatible con los seres vivos. Dadas sus características como material biodegradable, biocompatibilidad, capacidad de formar hidrogeles, así como otras propiedades, es un material que se ha estudiado en los últimos años como potencial opción para la purificación de aguas. Sus cadenas poliméricas poseen abundantes grupos  $\text{NH}_2$  y  $\text{OH}$  que actúan como sitios de enlace, interactuando con distintos tipos de moléculas. La composición química del quitosano muestra que es un polisacárido natural, y es no tóxico para los seres vivos <sup>76</sup>.

Este biopolímero lineal es obtenido a partir de la extracción de la quitina del exoesqueleto de crustáceos marinos (langostas, langostinos, camarones, cangrejos, etc.). Estos desechos marinos se encuentran en grandes cantidades en las áreas costeras<sup>77</sup>. Por lo que la síntesis de quitosano a grandes escalas se puede producir a partir de desechos de la industria pesquera, lo que representaría un ventajoso aprovechamiento de los mismos, generando un producto de elevado valor agregado y con potenciales aplicaciones en diversos sectores industriales.

De esta forma se obtendrían dos beneficios simultáneamente, por un lado el saneamiento ambiental que involucra la eliminación de estos desechos del ecosistema, y por el otro, el desarrollo de este material de novedosas propiedades funcionales y múltiples aplicaciones posibles en el ámbito ingenieril a nivel industrial.

### 2.4.2.2.1 Estructura, obtención y características de la Quitina

El exoesqueleto de los langostinos, el cual representa un desecho marino, desde su composición química es una fuente rica en quitina. Una vez obtenida esta, si se la somete a un proceso de hidrólisis donde se descompone el polímero, permite la obtención de un compuesto con excelentes propiedades, el quitosano.

La quitina es un polisacárido compuesto por unidades de N-acetil-D-glucos-2-amina. Estas están unidas entre sí con enlaces  $\beta(1-4)$ .

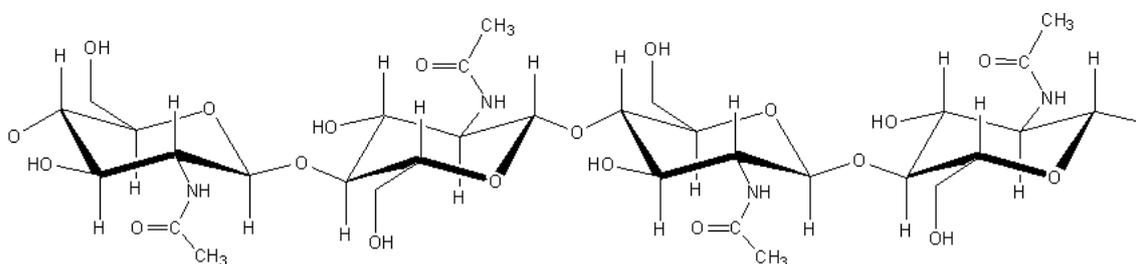


Figura 11: Molécula de quitina.

Es el segundo de los polímeros naturales más abundantes, únicamente después de la celulosa. Está compuesta por moléculas de carbohidratos con grupos nitrogenados, y desempeña un rol fundamental en la rigidez del caparazón de los crustáceos.

Posee un amplio campo de aplicación: como floculante para tratamiento de aguas, como espesante, en la industria alimentaria y médica, como estabilizador de alimentos y medicamentos, para curar heridas, como resina de intercambio iónico, etc<sup>78,79</sup>.

Es altamente insoluble en agua y en solventes orgánicos, como consecuencia de los enlaces de puente de hidrógeno que presenta la molécula. Pero en presencia de ácidos inorgánicos diluidos es soluble. De esta forma, al perder el acetilo del grupo acetilamina se convierte en quitosano.

Actualmente existen dos rutas para la obtención de quitina a partir de los desechos marinos. La obtención química (convencional) y la biotecnológica. En el proceso químico, la primera etapa es la de la “desproteínización” (eliminación de las proteínas), esta implica el uso de bases (generalmente hidróxido de sodio o de potasio) a altas temperaturas (100-110°C). La segunda etapa principal es la de la “desmineralización”, en la cual se eliminan ciertos minerales principalmente el carbonato de calcio a partir de ácidos fuertes. Mediante esta vía de procesamiento, al utilizar en ambas etapas grandes volúmenes de soluciones corrosivas, y procesos que implican un notable consumo energético, se encarece el material a obtener y se generan efluentes nocivos. Estos deben ser neutralizados y acondicionados luego de una serie de tratamientos antes de ser vertidos en aguas residuales<sup>78,79</sup>. En la *Figura 12* se observa un esquema del proceso químico de obtención de quitina, con sus respectivos tratamientos para la recuperación del agua proveniente de las soluciones corrosivas.

Por estas razones, actualmente están siendo estudiadas otras rutas alternativas para este proceso de obtención de la quitina, como por ejemplo el tratamiento microbiológico (con ácido láctico y fermentación) y procesos enzimáticos utilizando enzimas aisladas como la papaína y la pepsina. De esta forma se evitaría la utilización de fuertes tratamientos

alcalinos, además de que las enzimas trabajan de forma rápida y específica, implicando en muchos casos una reducción en el uso energético, químico o de agua en comparación con la vía convencional. Sumado a esto, la quitina obtenida es de mayor pureza, ya que la ruta química implica la despolimerización y desacetilación del polisacárido. Por otro lado, siguen siendo estudiados los beneficios ambientales y económicos de esta vía alternativa, ya que la utilización de enzimas en pequeñas cantidades podría implicar un mayor consumo energético, aunque aún no han sido reportados resultados concluyentes en este aspecto<sup>80,81</sup>.

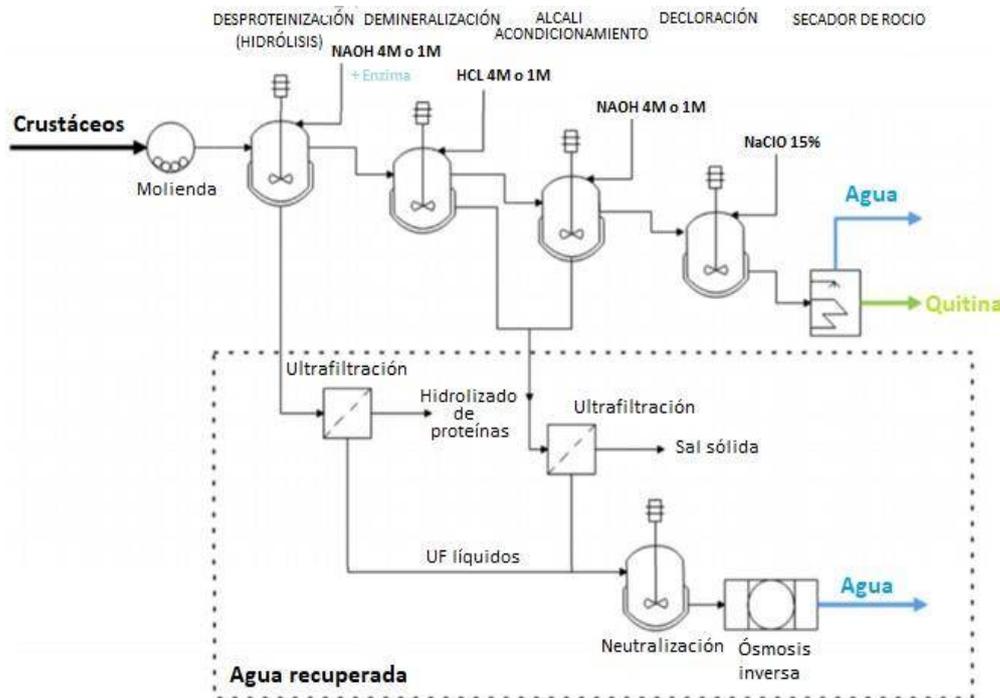


Figura 12: Proceso químico de obtención de quitina

#### 2.4.2.2.2 Estructura, obtención y características del Quitosano

El Quitosano es un biopolímero lineal de amino-polisacáridos que posee unidades de  $\beta(1-4)$  de poli-D-glucosamina (80%), las cuales son las unidades desacetiladas, y poli-N-acetil-D-glucosamina (20%), unidades acetiladas (Figura 13).

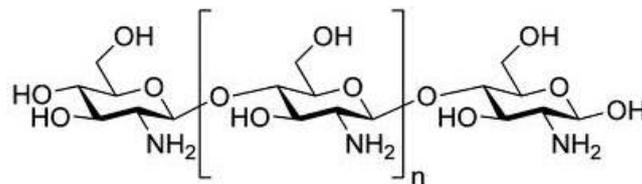
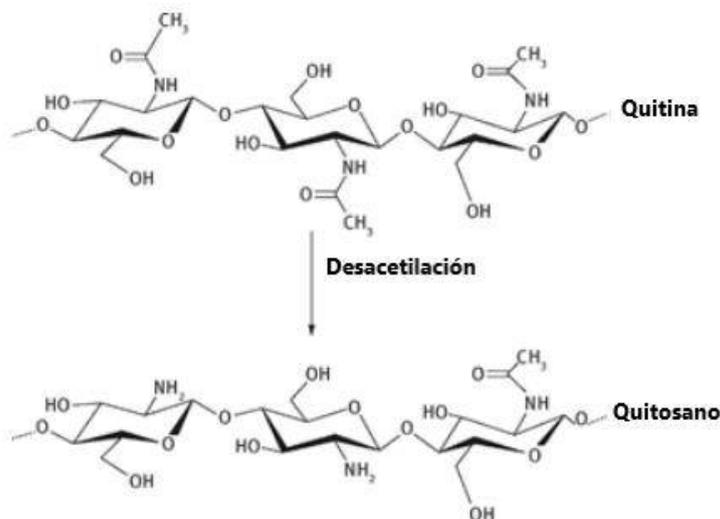


Figura 13: Estructura del quitosano.

Es insoluble en agua y en solventes orgánicos. En soluciones de ácidos diluidos, como el ácido acético, y en ácidos inorgánicos, como el HCl, los grupos amina libres son protonados, y el quitosano resulta completamente soluble<sup>82</sup>.

Luego de la extracción de la quitina de los exoesqueletos de crustáceos, para la obtención del quitosano debe ser extraída la fracción de grupos acetato a través de un proceso de hidrolisis denominado desacetilación (Figura 14). Este proceso se lleva a cabo bajo condiciones fuertemente básicas.



El Figura 14: Proceso de desacetilación de la quitina para la obtención del quitosano

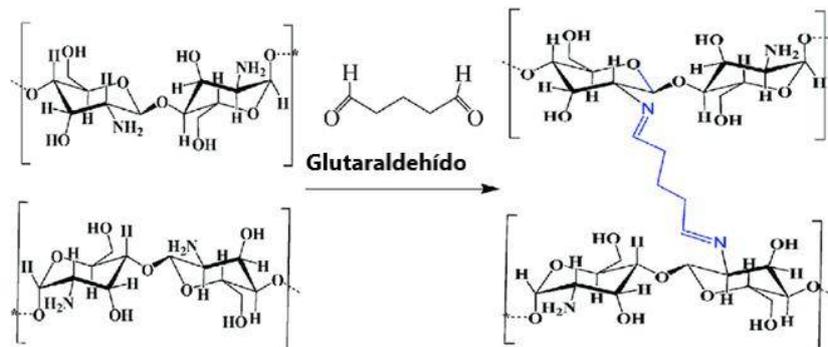
El grado de desacetilación de la quitina determina las unidades de glucosamina y acetilglucosamina disponibles. Es decir que de ello dependerá el número de grupos  $\text{-NH}_2$  y  $\text{-CH}_3\text{CONH}_2$ , y consecuentemente controlará ciertas propiedades como el comportamiento en ácidos o bases, la solubilidad y otras propiedades más específicas como la adsorción de especies.

Como ya fue mencionado recientemente, los hidrogeles consisten en redes tridimensionales formadas por materiales poliméricos entrecruzados, ya sea de origen natural o sintético, y presentan la capacidad de hincharse al entrar en contacto con el agua formando un material de consistencia blando y comportamiento elástico.

Dado que, en el marco del presente trabajo final, es de suma importancia que estos hidrogeles formados soporten amplios intervalos de tiempo en el proceso de remoción de nitratos de aguas contaminadas sin perder su integridad física ni sus propiedades funcionales, es necesario aumentar la rigidez de los mismos. Para generar esto, se introducen enlaces químicos entre las cadenas poliméricas. A este tipo de formación de enlaces se lo conoce como entrecruzamiento.

Uno de los agentes entrecruzantes más utilizados para los hidrogeles de quitosano es el glutaraldehído. Su mecanismo de entrecruzamiento se da por la formación del enlace imina entre los grupos amino de las cadenas del quitosano y los grupos carbonilo del agente entrecruzante difuncional (glutaraldehído). Dicho mecanismo comienza con el ataque nucleofílico por parte de la amina al electrófilo del carbón del dialdehído, dando lugar a la formación de un intermediario tetraédrico y posteriormente un arreglo interno para la formación del hemiaminal correspondiente. Por último, se da la pérdida de una molécula de agua por parte de este intermediario, lo que genera la formación del mencionado enlace imina.

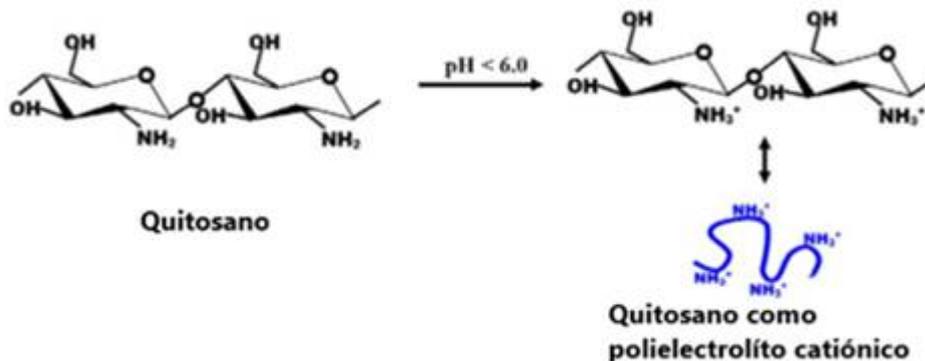
En la *Figura 15* se presenta dicho mecanismo de entrecruzamiento <sup>83</sup>:



*Figura 15: Mecanismo de entrecruzamiento del quitosano con glutaraldehído.*

Debido a que el glutaraldehído es un compuesto que puede producir efectos adversos sobre la salud humana y el medio ambiente, en los últimos años se ha buscado desarrollar una alternativa frente a esta “ruta” de entrecruzamiento, de forma tal que tanto el material, como el proceso y reactivos utilizados para la obtención del mismo, no generen un impacto negativo en el medio ambiente. Una prometedora alternativa podría resultar la utilización de la genipina, la cual es una sustancia natural obtenida a partir de un árbol (*Genipa americana* L.) a partir de un sencillo proceso de extracción sólido-líquido <sup>84</sup>.

Los grupos amina del quitosano, cuando son disueltos en medios acuosos de valores medianamente ácidos (por debajo de pH=6) experimentan el proceso de *protonación*. En estos medios ácidos el quitosano se transforma en un polielectrolito catiónico, es decir una macromolécula con una alta densidad de carga positiva (*Figura 16*). Es por esto, que al entrar en contacto con otra solución que presente especies cargadas negativamente, como lo son los nitratos en nuestro caso de particular interés, el quitosano absorberá aniones para tender al equilibrio electrostático y generar este balance de cargas positivas.



*Figura 16: Transformación del quitosano en un polielectrolito en presencia de medios ácidos.*

Este fenómeno es uno de los principales fundamentos en los que se basa la utilización del quitosano (luego de un proceso de funcionalización) en este trabajo, ya que, dados estos fundamentos teóricos, se espera potenciar la capacidad de adsorción de nitratos.

La presencia de estos grupos protonados (NH<sub>3</sub><sup>+</sup>) a lo largo de la cadena polimérica, hacen que el quitosano sea altamente básico, a diferencia de otros polisacáridos que son naturalmente ácidos, como la pectina, la dextrina o la celulosa (biopolímero más abundante). Estos grupos funcionales cargados, y el hecho de que en cada unidad glicosídica existan dos grupos funcionales de distinta naturaleza: OH y NH<sub>2</sub>, le confieren al quitosano diversas propiedades funcionales, químicas y biológicas, lo cual lo hacen utilizable en diversas aplicaciones.

Otra característica muy importante de los hidrogeles de quitosano, es que presentan la ventaja de que luego de ser utilizados en procesos de remoción se los puede llevar nuevamente a su estado inicial recuperando significativamente las propiedades funcionales de los mismos. Por lo tanto, es posible la reutilización de los mismos hasta un determinado número de ciclos efectivos de reúso.

De esta forma, los procesos de remoción de nitratos y de otras especies en general, resultan mucho más convenientes desde el punto de vista económico. Sumado a esto, la técnica que da lugar a esta recuperación en la capacidad de remoción es muy sencilla (básicamente se deben tratar las perlas de quitosano con una solución de NaOH 0,1 M<sup>53</sup>). Así, la interacción electrostática entre los aniones de  $NO_3^-$  y los grupos amina protonados ( $NH_3^+$ ) se debilita en este medio básico, y los aniones oxhidrilos ( $OH^-$ ) reemplazan a los aniones de nitrato que previamente habían sido adsorbidos en el proceso de remoción. Luego, con un simple lavado en agua destilada y posterior secado, las esferas están listas para ser utilizadas nuevamente<sup>53</sup>.

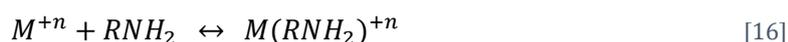
### 2.4.2.2.3 Aplicaciones del quitosano en la remediación de aguas

A continuación, son mencionadas las principales aplicaciones del quitosano para la descontaminación de aguas, sumadas a la ya mencionada remoción de iones (caso particularmente estudiado de los nitratos).

#### - Remoción de metales pesados:

Estos metales, entre los que se destacan el mercurio, plomo, zinc, cobre, níquel y arsénico, son muy tóxicos y persisten en la naturaleza. El quitosano tiene la tendencia de unirse o bien gelar en presencia de iones metálicos de dichos materiales. Esto es debido a que los grupos amina del quitosano son fuertemente activos con los iones metálicos.

En condiciones de neutralidad de las soluciones o medio líquido (pH cercano a 7), estos grupos funcionales no se encuentran protonados y reaccionan con los iones metálicos, de la siguiente forma (Ecuación 16):



Se forman enlaces coordinados con los iones del metal, dados por la “donación” de electrones libres presentes en el nitrógeno (grupo amina) y en el oxígeno (grupo oxhidrilo) a los orbitales vacantes del metal como muestra la *Figura 17*.

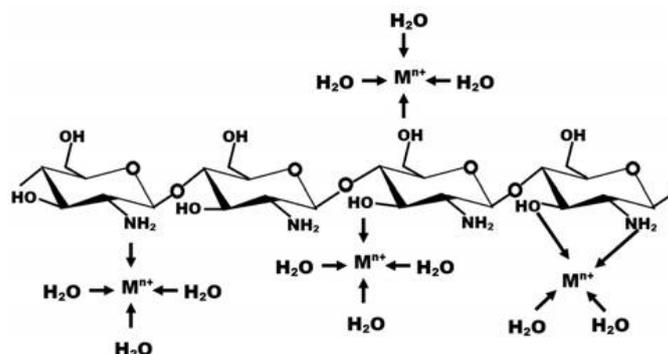


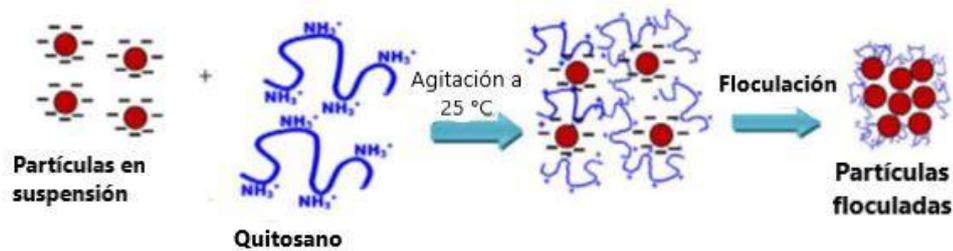
Figura 17: Mecanismo de remoción de iones metálicos en solución

La eficiencia del enlace con el metal depende de la disponibilidad de los grupos amina (que a su vez será función del grado de desacetilación)<sup>85,86</sup>.

**- Coagulante:**

En muchos procesos de acondicionamiento de efluentes, filtración o purificación de aguas, la remoción de finas partículas en suspensión es una etapa fundamental. Las cadenas poliméricas del quitosano protonado poseen una densidad de carga positiva distribuida a lo largo de las mismas, es por esto que permiten la coagulación de partículas en suspensión o en dispersiones coloidales, cuando estas posean cargas negativas. El fenómeno principal que sucede es el de atracción electrostática (*Figura 18*).

Así, el quitosano ayuda a la aglomeración o floculación interpartícula, de esta forma, estos aglomerados al poseer más masa respecto de las partículas separadas en suspensión, sedimentarán con mayor facilidad, y posteriormente podrán ser retiradas sin mayores dificultades<sup>82</sup>.

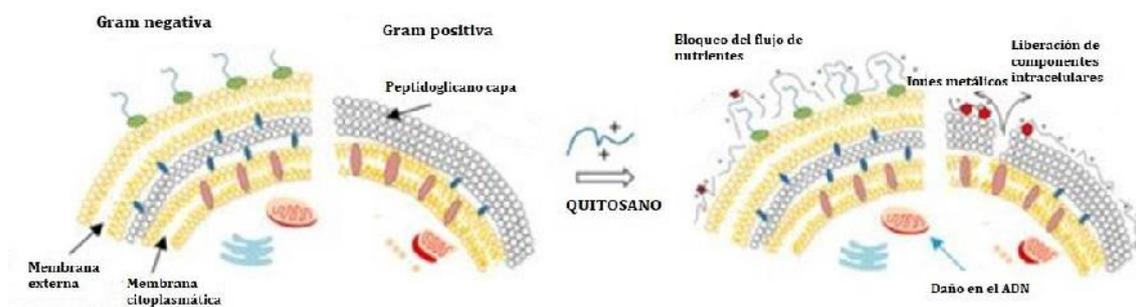


*Figura 18: Mecanismo de floculación de partículas en suspensión con quitosano.*

**- Remoción de bacterias:**

Para los procesos de diseño de membranas en osmosis inversa o ultrafiltración, el quitosano que posee carga positiva actúa de forma natural en la filtración, adsorción y eliminación de microorganismos cargados negativamente. Estos efectos antimicrobianos se deben a las propiedades coagulantes y bactericidas del quitosano.

Las células bacterianas presentes en aguas contaminadas son rodeadas por las cadenas de quitosano, y dada la interacción entre partículas con carga opuesta se forma una capa que altera la permeabilidad de la celda, permitiendo la “fuga” de ciertos constituyentes de la bacteria, generando la muerte de la célula bacteriana<sup>87</sup>, (*Figura 19*).



*Figura 19: Mecanismo de acción del quitosano como agente antimicrobiano<sup>88</sup>.*

**- Remoción de compuestos orgánicos:**

El cloro es el desinfectante más utilizado para la eliminación de bacterias. Sin embargo, la utilización de este da lugar a hidrocarburos clorados como subproductos, como el diclorobenceno, triclorometano y el clorofenol. Estos poseen características que los hacen cancerígenos. El quitosano permite la eliminación del triclorometano por la acción de sus grupos amina; y la adsorción de otros compuestos orgánicos como fenoles, pesticidas, etc.

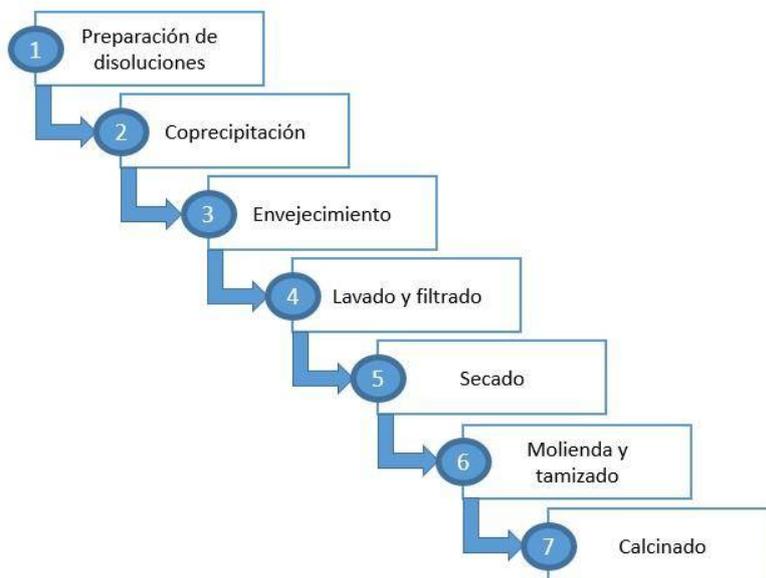
## Capítulo 3 – Procedimiento experimental

### 3.1 Síntesis de hidrotalcita

El procedimiento utilizado para la síntesis de la hidrotalcita fue el de coprecipitación a baja sobresaturación a pH variable. Este consiste en la precipitación simultánea de tres soluciones previamente preparadas, una disolución que contiene los cationes metálicos (magnesio y aluminio), otra con el anión interlamilar (el anión carbonato), y una disolución alcalina cuyo objetivo es regular el pH. Dicha síntesis fue realizada tomando como referencia las siguientes citas bibliográficas<sup>43,89,90</sup>.

Se sintetizó hidrotalcita con el fin de que esta resulte como el componente activo para la remoción de nitratos dentro de un material compuesto, debido a su comprobada cualidad para la descontaminación de aguas<sup>43,91,92</sup>.

La siguiente *Figura 20* esquematiza las etapas del proceso de síntesis de hidrotalcita que serán explicadas detalladamente:



*Figura 20: Etapas en la síntesis de hidrotalcita.*

Se realizaron en total nueve síntesis de hidrotalcita. En todas se siguió la misma metodología en términos generales, pero a partir de los resultados obtenidos en los ensayos de remoción (los cuales serán discutidos en la sección 4.1.1) se fueron perfeccionando los métodos y se realizaron cambios en determinadas etapas del proceso. A continuación, se explica el procedimiento general seguido en todas las síntesis efectuadas.

#### 3.1.1 Preparación de disoluciones

Para la síntesis de hidrotalcita se comenzó preparando las 3 disoluciones requeridas (A, B y C). Los reactivos de partida utilizados para cada solución fueron:

Nombre disolución	Compuesto	Fórmula	PM (g/mol)	Marca	Masa utilizada (g)	Moles
A	Nitrato de magnesio	$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	256,41	BioPack	57,72	0,225
	Nitrato de aluminio	$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	375,13	BioPack	28,10	0,075
B	Carbonato sódico	$Na_2CO_3$	105,98	BioPack	21,20	0,200
C	Hidróxido de sodio	NaOH	40,00	Anedra	16,05	0,401

Tabla 2: Reactivos utilizados en la síntesis de HT.

Los reactivos se disolvieron en agua destilada de manera de obtener 200 ml de cada disolución. Para ello, se agregaron los reactantes en vasos de precipitados separados con 200 ml de agua destilada. Los recipientes se agitaron mediante una placa de agitación magnética, debido a la dificultad para disolver, requiriendo de al menos 1 hora de agitación. Para el caso de la disolución B, se utilizó una varilla de vidrio para romper los aglomerados de partículas formados, además se elevó la temperatura de la placa calefactora magnética para facilitar el proceso.

La disolución A contiene disuelto los cationes  $Mg^{+2}$  y  $Al^{+3}$  que formarán parte de las láminas de HT, en una relación  $Mg^{+2}/Al^{+3} = 3$  dada por las cantidades de reactivos agregados. Se optó por esta relación molar ya que está avalado por numerosos estudios de investigación científica<sup>43,45,89</sup> como la óptima para los procesos de remoción de nitratos. La cantidad de carbonato sódico en la disolución B sigue la relación estequiométrica de la fórmula molecular de la HT, Ecuación 13, para la relación molar  $Mg^{+2}/Al^{+3} = 3$ .

Una vez que se logró obtener las 3 disoluciones (A, B y C) sin presencia de cristales en suspensión se comenzó con la coprecipitación.

### 3.1.2 Coprecipitación

Previo al comienzo de la coprecipitación, se colocaron 100 ml de agua destilada en un vaso de precipitados de 1 lt con un buzo magnético en su interior. El recipiente fue cubierto con papel aluminio, buscando minimizar el ingreso de contaminantes en la suspensión formada, y evitando la evaporación del agua destilada. Se colocó el vaso en un baño de glicerina situado sobre una placa calefactora magnética con control térmico mediante una termocupla.

La coprecipitación se realizó con 3 buretas de 25 ml, una para cada disolución, dispuestas sobre el recipiente mediante pinzas y soportes de laboratorio como se muestra en la Figura 21. Las disoluciones se gotearon a velocidades lentas, 1 ml/min. De esta forma el tiempo estimado para la coprecipitación era de 200 minutos (ya que las disoluciones A, B y C eran de 200 ml).

Esta etapa fue llevada a cabo a una temperatura de 60 °C. La misma era regulada por medio de la termocupla en contacto con el baño de glicerina.

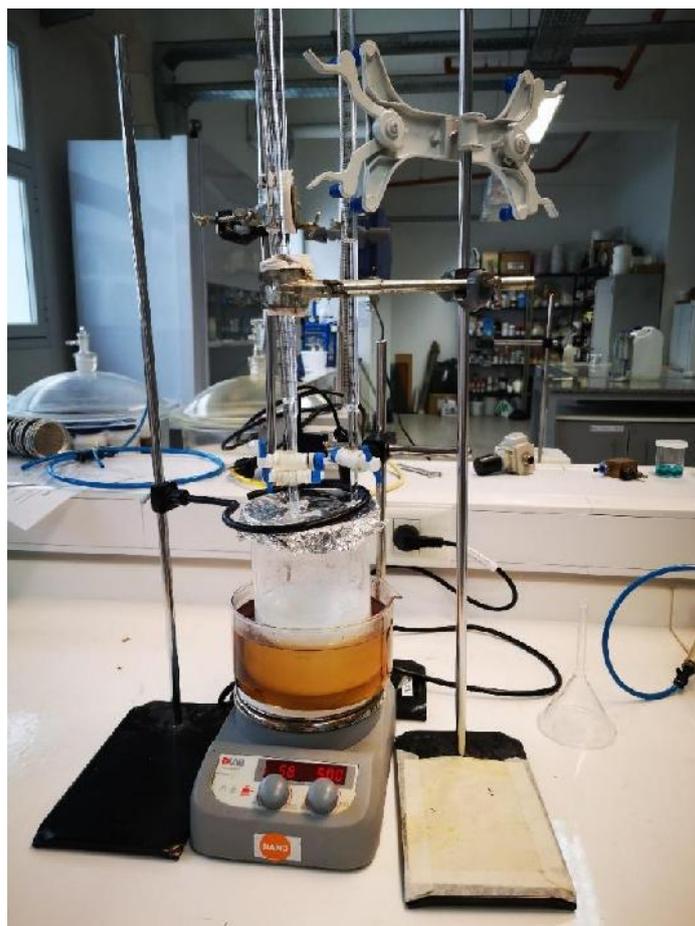


Figura 21: Sistema para la coprecipitación.

El sistema se encontró en todo momento en agitación, de modo de facilitar la reacción resultante. La agitación comenzó aproximadamente a 200-300 rpm, y a medida que iba avanzando la coprecipitación se fue incrementando, de forma tal de mantener una correcta homogeneidad en la suspensión, hasta llegar a 500-600 rpm.

Una vez completada la coprecipitación, se mantuvo la temperatura y agitación durante 1 hora, dando tiempo a los componentes sin reaccionar para que lo hagan.

### 3.1.3 Envejecimiento

La etapa de envejecimiento consiste en dejar reposar (sin agitación) a temperatura ambiente la suspensión previamente coprecipitada. Dicho procedimiento fue realizado empleando un tiempo de envejecimiento de 24 horas.

### 3.1.4 Lavado y filtrado

El filtrado se realizó vaciando el contenido del vaso de precipitados de 1 lt en un embudo Büchner de porcelana. El embudo contenía un papel filtro "*qualitative filter paper 102 moderate*" y estaba ensamblado a un kitasato de vidrio de 1 lt mediante un tapón de goma. La salida lateral del kitasato se conectaba a una manguera enlazada a una canilla (Figura 22), que al ser abierta genera una leve diferencia de presión facilitando el filtrado del agua a través del lecho del sólido. En algunas ocasiones, se realizó este mismo procedimiento,

pero conectando el recipiente a una bomba de vacío, generando aún mayores gradientes de presión. En estos casos el proceso se vio acelerado, pero se debió tener mayor cuidado con el papel filtro, el cual debía ser cambiado varias veces durante el proceso de filtrado ya que dichas presiones llegado a un punto generaban la rotura del mismo. De estas maneras, se procedió a filtrar la suspensión a medida que se realizaban ciclos de lavado agregando agua destilada.

Se lavó el sólido con abundante agua destilada hasta obtener un pH cercano a 7 (se medía con una cinta pH-metro), de manera de eliminar las impurezas y los reactivos sin precipitar.



Figura 22: Etapa de lavado y filtrado.



Figura 23: Aspecto de la hidrotalcita luego del secado.

### 3.1.5 Secado

Posteriormente se realizó el proceso de secado de la HT, dejando el sólido en un recipiente de vidrio cubierto con papel aluminio (para evitar la contaminación con otras sustancias presentes), con pequeños orificios (para eliminar la humedad), en el horno de secado a 60°C durante 24 horas. En la *Figura 23* se observa el aspecto de la HT al terminar esta etapa.

### 3.1.6 Molienda y tamizado

Luego del secado, se molió el sólido con el uso de un mortero, hasta lograr que todo el mismo pase a través de una malla metálica N°60 (0,25 mm) de forma tal de obtener la granulometría deseada.

### 3.1.7 Calcinado

La calcinación fue realizada en un horno eléctrico (mufla), con la HT tamizada en un recipiente cerámico. Se utilizó un ciclo de calcinación que consistía en una rampa de calentamiento de 2 °C/min hasta llegar a 450°C, donde se mantenía durante 6 horas <sup>45</sup>.

La etapa de calcinado tiene un tiempo total de aproximadamente 16 horas (considerando el enfriamiento). Luego, el material se encuentra listo para probar su capacidad de remoción de nitratos.

## 3.2 Síntesis de hidrogeles y del material compuesto

Como fue introducido en el marco teórico, se utilizaron hidrogeles como medio para “vehicular” la arcilla, y como componentes activos del sistema filtrante. De esta forma, se desarrollaron tres hidrogeles distintos, cuyas condiciones de síntesis serán detalladas a continuación:

- PVA/Ags
- Material compuesto: PVA/Ags/HT
- Quitosano

Cabe aclarar, que a medida que se sintetizaban estos hidrogeles, se fueron ensayando sus propiedades, a la par que se realizaban modificaciones en las condiciones de síntesis, de forma tal de generar optimizaciones, maximizando las propiedades y capacidad de remoción del sistema. Dichos cambios y resultados obtenidos serán mencionados en el *Capítulo 4*.

### 3.2.1 Hidrogeles de PVA/Ags

Los reactivos químicos requeridos para el procedimiento de síntesis de esferas de PVA/Ags fueron:

- PVA+ : PVA de mayor Mw (89000-98000) de pureza 99 % (de Aldrich Chemistry)
- PVA- : PVA de menor Mw (31000-50000) de pureza 98-99 % (de Aldrich Chemistry)
- Alginato de Sodio (de Química Bolívar)
- $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ : masa molar = 147,02 g/mol (de Biopack)

La síntesis de perlas de PVA/Ags fue realizada en relaciones másicas 1:1. Para ello, se disolvieron 0,5 g de PVA y 0,5 g de Ags en 17 ml de agua destilada. El proceso de disolución fue llevado a cabo durante 4 horas a 85°C y en agitación (300 rpm). Para esto se requirió de una placa de agitación magnética con control de temperatura que mantenga en 85 °C un baño de glicerina sobre el que se encuentra la solución en agitación. Luego del tiempo establecido, se retiraba el recipiente del baño, dejando hasta el día siguiente (sin temperatura ni agitación) para que termine de disolverse y disminuya la temperatura<sup>73</sup>.

Una vez obtenida una disolución homogénea (*Figura 24*), esta se goteó en una solución entrecruzante de  $\text{CaCl}_2$  0,3 M para formar las perlas. El goteo se realizó con pipetas Pasteur sobre 150 ml de solución en leve agitación (100-200 rpm). Las perlas resultantes se dejaron en agitación durante 4 horas (aumentando el entrecruzamiento) y posteriormente se enjuagaron con agua destilada para eliminar el exceso de  $\text{Ca}^{+2}$ , *Figura 24*.

Se sintetizaron 2 tipos de hidrogeles distintos, utilizando por un lado el PVA de mayor Mw (PVA+) y, por otro, el de menor Mw (PVA-). De este modo se buscó testear la influencia del PVA usado sobre las propiedades finales de las perlas.

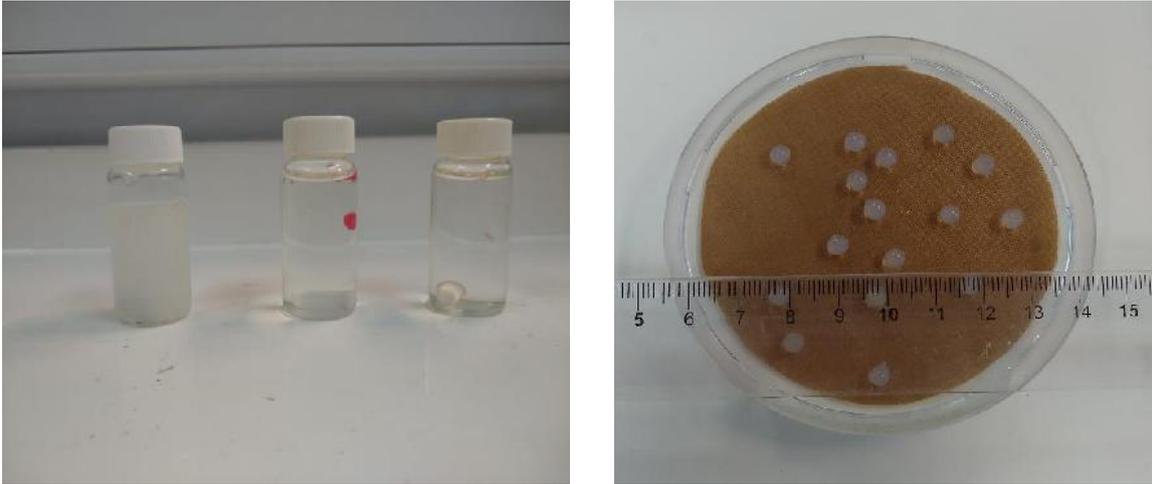


Figura 24: A la izquierda se observan los sistemas de partida a partir de los que se formarán las perlas de PVA/Agar (aspecto transparente) y del MC (color blanco por la HT). A la derecha las perlas sintetizadas de PVA+/Agar.

### 3.2.2 Hidrogeles de Material compuesto: PVA/Agar/HT

Para el conformado del material compuesto primero se procedió a la dilución de la matriz de PVA/Agar como se explicó en la sección anterior, en una relación 1:1. Una vez obtenida la disolución se agregó la hidrotalcita previamente calcinada (se utilizó la que presentó los mejores resultados al ser testeada en remoción de nitratos).

Para agregar la HT a la matriz polimérica, se esperó a que la temperatura de la mufla de calcinado descendiera a 70°C. Luego se retiró la HT y se dejó en un desecador durante 5 minutos, para reducir un poco más su temperatura. No se debe extraer la HT cuando el horno se encuentra a una elevada temperatura ya que la reactividad de la misma es alta, pudiendo adsorber componentes del aire. Se pesó la cantidad estipulada de HT y se la agregó al recipiente que contenía la matriz disuelta, testeando distintas proporciones de arcilla respecto al sistema PVA/Alg.

Al agregar la HT, primero se realizó una agitación manual con una varilla de vidrio, para luego dejar la muestra en agitación (300 rpm) y a 60°C durante al menos una hora para que se produzca una dispersión homogénea del componente activo en la matriz<sup>52</sup>. Para esto se requirió un agitador magnético con control de temperatura (seteado a 60°C) y un baño de glicerina sobre el que se depositaba la muestra.

Una vez que se observó una dispersión homogénea (Figura 24), se retiraba la muestra dejándola enfriar, para aumentar la viscosidad del compuesto y permitir la formación de perlas. El goteo se realizó de igual forma al de los hidrogeles de PVA/Agar, con pipetas Pasteur sobre 100 ml de una solución de CaCl<sub>2</sub> 0,3 M levemente agitada. El tiempo de entrecruzamiento en este caso fue de 2 horas debido a la degradación de las perlas. Finalmente se retiraban los hidrogeles (con una espumadera) y se les realizaba un lavado para eliminar el exceso de cationes Ca<sup>+2</sup>, con abundante agua destilada.

### 3.2.3 Quitosano

La formación de hidrogeles de quitosano y su posterior tratamiento (entrecruzamiento, protonación y reutilización, realizados para mejorar las cualidades de adsorción de nitratos) fueron llevados a cabo utilizando como base la siguiente bibliografía<sup>93</sup>. Los reactivos empleados durante las distintas etapas de síntesis fueron:

- Quitosano (300-1000 cps) de medio Mw (1250000), de laboratorio Glentham
- Quitosano (30-100 cps) de bajo Mw (250000), de laboratorio Glentham
- Ácido glacial acético 99%, Biopack
- Glutaraldehído 2,6 M, Química Fluka
- Ácido clorhídrico fumante 37%, Sigma Aldrich.
- Hidróxido de Sodio, peso molecular 40 g/mol, de Anedra.

#### 3.2.3.1 Síntesis de perlas

La primera etapa de obtención de hidrogeles, se realizó utilizando quitosanos de distinto peso molecular como reactivos de partida, con el fin de comparar las propiedades de las perlas formuladas en cada caso.

Para la síntesis de esferas de quitosano se comenzó preparando una solución de 100 ml de ácido glacial acético al 2 % en volumen. Sobre la misma se agregaron 2 g de quitosano y con el uso de una placa de agitación magnética y buzo magnético se llevó a cabo la disolución. Este proceso fue realizado durante 20 horas y a 100 rpm, utilizando quitosano de bajo y medio Mw, de forma tal de obtener dos lotes de esferas distintos.

Una vez desairadas las disoluciones (es necesario dejar reposar unas horas hasta eliminar las burbujas de aire generadas durante la agitación), se gotearon con pipeta Pasteur sobre 150 ml de una solución 0,5 M de NaOH en agitación (100 rpm), para formar esferas uniformes. Luego se dejaron reposando las perlas durante 20 horas (sin agitación) para lograr un mayor gelado. Finalmente se retiraron y lavaron con agua destilada hasta llevarlas a un pH neutro.

#### 3.2.3.2 Entrecruzamiento y protonación de hidrogeles

Se buscó un aumento de la resistencia de los hidrogeles formados, a través del entrecruzamiento con una solución de glutaraldehído diluida al 2,5% en volumen. Esta etapa fue efectuada posterior al gelado. Luego de retirar las esferas de la solución de NaOH y de realizar el lavado con agua destilada, se secaron superficialmente y se pesaron. De este modo, se colocaron los hidrogeles en un vaso de precipitados y se le agregó 1,5 ml de la solución de glutaraldehído por cada gramo de perlas pesado. Se dejó reposar durante 48 horas (*Figura 25*) para que generara un alto grado de entrecruzamiento y posteriormente se realizó un lavado con agua destilada removiendo el glutaraldehído libre.

Finalmente, se realizó la protonación de los grupos amina de las perlas de quitosano entrecruzado al sumergirlas durante 30 minutos en ácido clorhídrico concentrado. Luego se lavaron las perlas con abundante agua destilada (*Figura 25*) hasta un pH neutro y se secaron a temperatura ambiente durante 4 días (*Figura 25*).

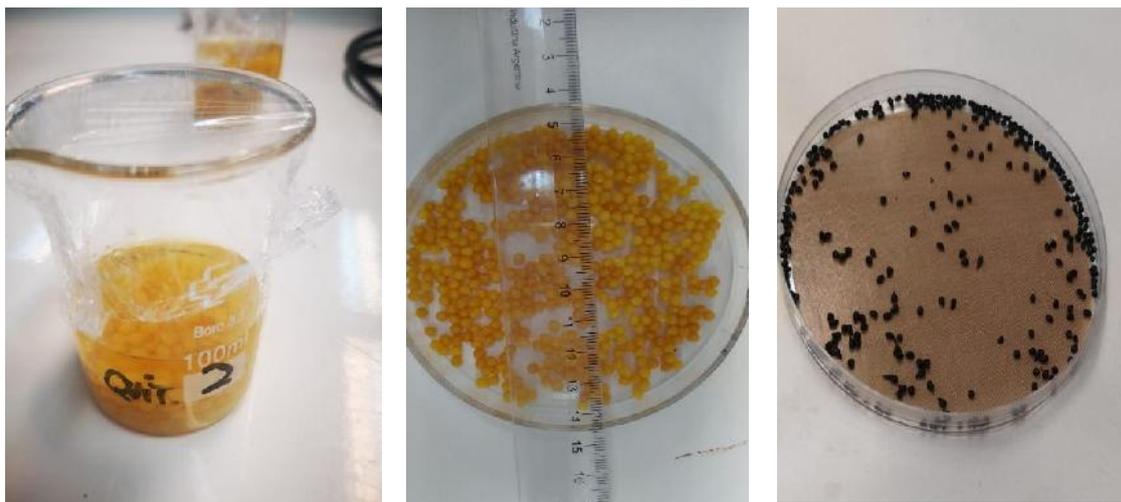


Figura 25: En las imágenes se observan las perlas durante el entrecruzamiento con glutaraldehído (a la izquierda), luego de la etapa de protonación (en el centro) y en su estado final al estar secas (a la derecha).

### 3.2.3.3 Regeneración de hidrogeles para su reutilización

Como ya fue comentado, las perlas de quitosano presentan la ventaja de que pueden recuperar parcialmente sus propiedades de adsorción de nitratos luego de un tratamiento en un medio básico.

De esta forma para la regeneración de las propiedades de adsorción de los hidrogeles, luego del ensayo de remoción, se lavaban las perlas con agua destilada y se dejaban en una solución 0,1 M de NaOH durante 15 minutos. Una vez transcurrido el tiempo, se retiraban las esferas de la solución básica, se lavaban nuevamente con agua destilada y se dejaban secando a temperatura ambiente hasta que no se notaran cambios al medir su masa. De esta forma, se podían volver a utilizar en ensayos de remoción.

## 3.3 Ensayos de remoción de nitratos

La evaluación de la remoción de nitratos es el ensayo principal del presente trabajo, ya que, a partir de los resultados obtenidos en el mismo, se fueron realizando variaciones en las síntesis de los distintos materiales utilizados. Es decir que, si bien hay otras propiedades relevantes, la variable fundamental a optimizar es la capacidad del material para la adsorción de nitratos ya que en definitiva es el objetivo final del sistema filtrante.

Los ensayos fueron realizados en batch, colocando el material adsorbente con una solución con alta concentración de nitratos, extrayendo muestras a distintos tiempos. Para la determinación de la capacidad de remoción de los materiales se utilizó la técnica indirecta de espectrofotometría UV <sup>94</sup>.

### 3.3.1 Espectrofotometría UV

El principio de funcionamiento de esta técnica, se basa en la absorción y posterior transmisión (de menor energía) de la radiación electromagnética al someter a la solución contenida en un recipiente de cuarzo a un haz de luz de una longitud de onda determinada. Cada sustancia tiene determinados valores de longitud de onda en la cual absorbe más la

radiación. En el caso de los nitratos es en  $\lambda=220$  nm y para la materia orgánica  $\lambda=220$  y 275 nm, ambos casos dentro del espectro UV (380-180 nm). De esta forma, siguiendo la Ley de Beer-Lambert (*Ecuaciones 17 y 18*), se puede relacionar la intensidad de la luz absorbida con la concentración de la sustancia (nitratos) presente en la solución.

$$A = \text{Log}\left(\frac{I}{I_0}\right) \quad [17]$$

$$A = \alpha L = \varepsilon l c \quad [18]$$

“A” representa la absorbancia, el valor de “ $\alpha$ ” es el coeficiente de absorción, “c” la concentración del absorbente en el medio y “l” es la longitud atravesada por la luz en el medio.

De esta forma, se establece una relación exponencial entre la luz transmitida a través de una sustancia, y su concentración en solución. El valor de  $\alpha$  varía según el absorbente y la longitud de onda utilizada. Es preferible utilizar la ley en soluciones más bien diluidas, ya que a altas concentraciones el modelo pierde validez.

### 3.3.1.1 Equipamiento utilizado

Las mediciones de absorbancia se realizaron mediante el uso de un espectrofotómetro UV-visible marca “UNICO” modelo 2800, *Figura 26*. Este posee una fuente de energía radiante, un sistema monocromador para configurar una única longitud de onda, y cuatro compartimentos en los que se depositan las cubetas con la solución a medir, y a través de los cuales circulan los haces de luz. Las cubetas utilizadas fueron de cuarzo (ya que no interfería con las mediciones realizadas a diferencia de cubetas más económicas como las de materiales poliméricos).



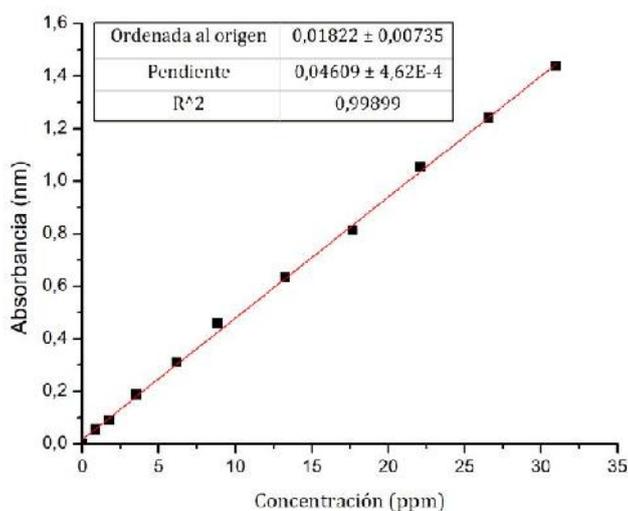
*Figura 26: Espectrofotómetro UV-visible marca “UNICO” modelo 2800.*

### 3.3.1.2 Curva de calibración

Se requirió realizar la calibración del equipo, para esto se siguió el procedimiento descrito en “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater”, en la sección 4500  $\text{NO}_3^-$  de “Ultraviolet Spectrophotometric Screening Method”<sup>94</sup>. El método utilizado es válido para muestras con bajo contenido de materia orgánica, y se sigue la ley de Beer hasta concentraciones de 11 mg N/lt. De esta forma, mediante diferentes soluciones de referencia (soluciones patrón) se construyó la curva de calibración para correlacionar la absorbancia medida por el espectrofotómetro con la concentración de  $\text{NO}_3^-$  en la solución. Para

determinar el contenido de nitratos, las mediciones se realizan a  $\lambda=220$  nm, pero posteriormente se debe corregir este valor midiendo a  $\lambda=275$  nm por la posible presencia de materia orgánica, la cual también absorbe en  $\lambda=220$  nm. Para obtener el valor “corregido” de la absorbancia, se resta dos veces el valor medido a  $\lambda=275$  nm, al valor obtenido para  $\lambda=220$  nm<sup>94</sup>. Esto es válido sólo para correcciones menores al 10%.

A continuación, se encuentra la representación de la curva de calibración obtenida en la *Figura 27*. En el eje de las ordenadas se observa la absorbancia, y en el eje de las abscisas la concentración en mg/l (ppm).



*Figura 27: Curva de calibración del espectrofotómetro UV utilizado.*

La *Ecuación 19* de la recta de calibración representada en la *Figura 27* es:

$$Y = 0,04609X + 0,01822 \quad [19]$$

Con un valor de ajuste de  $R^2=0,998$ . Donde Y es la absorbancia y X la concentración de  $NO_3^-$  en solución.

### 3.3.2 Procedimiento experimental

Se realizaron ensayos de remoción de nitratos con los distintos materiales sintetizados a lo largo del presente trabajo. El procedimiento del ensayo consiste en una primera etapa de remoción en batch, donde se pone en contacto el material adsorbente con la solución de nitratos en un mismo recipiente. Una segunda etapa, donde se extrae la muestra a analizar. Cabe destacar que los procedimientos de estas dos etapas, los cuales serán explicados más adelante, son diferentes si el material adsorbente es un polvo (HT) o se encuentra en forma de perlas. Y finalmente una tercera etapa de dilución de la muestra extraída y medición de concentración de nitratos.

Durante los ensayos de remoción se optó por diluir las muestras a analizar en una relación 1/10 en volumen, debido a que el método utilizado es aplicable solo en el caso de soluciones diluidas y, además, la precisión del equipo de medición empleado es menor al utilizar soluciones concentradas.

De esta forma, para preparar cada muestra a medir, se extraía con una micropipeta 1 ml de la solución con nitratos a analizar (del sistema en batch), se la transfería a un matraz de 10

ml, el cual luego se enrasaba con agua destilada para conseguir la dilución requerida. El contenido del matraz era traspasado a una cubeta de cuarzo para medir en el espectrofotómetro. Cabe destacar que era necesario que el equipo siempre contenga una cubeta con una solución de agua destilada que funcionara como referencia para medir los valores de remoción. Luego se debían corregir con la curva de calibración los valores de concentración de  $NO_3^-$  de las soluciones medidos con el equipo.

Finalmente, a partir de los datos obtenidos de absorbancia (a  $\lambda=220$  nm y  $\lambda=275$  nm, con los cuales se determina la concentración), y mediante el uso del software Origin, fue posible la construcción de las curvas de “porcentaje de remoción de  $NO_3^-$ ” en función del “tiempo”. En las mismas se observa el porcentaje de nitratos adsorbidos por el material (respecto de la concentración inicial) con el paso del tiempo en el ensayo.

### 3.3.2.1 Solución de partida

Para realizar las pruebas de remoción a través de espectrofotometría UV se utilizaron 2 tipos de muestras con presencia de nitratos como soluciones de partida:

- *Solución ideal de nitratos 100 ppm*: Fue preparada utilizando como reactivo de partida  $KNO_3$  (del laboratorio Biopack, peso molecular 101,103 g/mol, pureza 99%). De este modo, se pesaron 0,164 g del reactivo (previamente dejado en mufla a 105 °C para eliminar la humedad) y se disolvieron en 1 lt de agua destilada, obteniendo la concentración deseada de 100 ppm de nitratos. Se optó por utilizar una solución ideal con 100 ppm de nitratos ya que este valor se encuentra por encima del permitido por la legislación provincial vigente y es una concentración habitual en aguas de Mar del Plata y alrededores.

- *Aguas reales*: Muestras de agua contaminada fueron proporcionadas por la Cooperativa de Trabajadores el Nuevo Amanecer. Dicha cooperativa tiene su planta ubicada en Tierra del Fuego 1650 en la ciudad de Mar del Plata, desde el año 1962. La planta utiliza un promedio de 200 m<sup>3</sup> de agua (extraída de pozo) por día para la elaboración de sus productos. Al hacer un relevamiento completo de los componentes del agua de pozo utilizada, con el laboratorio de análisis clínico Fares Taie, obtuvieron que la concentración de nitratos no estaba dentro de los límites establecidos por ley. El análisis se adjunta en la *Tabla 11 (sección 4.3.1.6)*. La determinación de la concentración de nitratos del laboratorio Fares Taie fue realizada por cromatografía iónica, arrojando un resultado de 127 ppm.

Debido a las cualidades que presentaba el agua de pozo de dicha cooperativa, se decidió utilizarla como solución para pruebas de remoción en aguas reales. Para llevar a cabo las mediciones previstas se recogieron las muestras necesarias el mismo día en que se iba a proceder al análisis de remoción. Las muestras eran tomadas a la salida de la bomba centrífuga conectada al pozo, siguiendo los procedimientos establecidos por <sup>95</sup>.

### 3.3.2.2 Remoción de nitratos utilizando hidrotalcita

Para realizar el análisis de absorción de nitratos con HT, primero se calcinaba la misma y se retiraba del horno eléctrico, una vez que la temperatura descienda a 70 °C. Posteriormente se la colocaba en un desecador durante 10 minutos<sup>96</sup> de forma tal que disminuya su temperatura sin estar en contacto con contaminantes atmosféricos que puedan penetrar en la estructura de la HT debido a su estado de alta reactiva.

La HT se retiraba del desecador y se agregaban 100 mg (medidos con balanza digital) en diferentes Erlenmeyer, que contenían 50 ml de una solución de nitratos ideal de concentración 100 ppm. Se optó por el uso de la relación de 100 mg de HT en 50 ml de

solución de nitratos a partir de lo observado en diversos estudios <sup>23,67,97</sup>. La operación de pesaje de la HT y de agregado en el Erlenmeyer se realizó con cierta rapidez y cuidado con el fin de evitar la reacción del componente con el ambiente. Los Erlenmeyer se colocaban en una mesa agitadora que simulaba el proceso de remoción en batch (*Figura 28*).



*Figura 28: Sistema en batch para el análisis de remoción con HT.*



*Figura 29: Sistema de filtración para la obtención de las muestras a medir.*

De esta forma, se iban retirando los Erlenmeyer a distintos tiempos, previamente estipulados, para medir la concentración de nitratos en solución. Por cada Erlenmeyer se obtenía un único valor de concentración a un tiempo determinado, ya que se requería filtrar la suspensión para poder tomar la muestra a medir.

Para efectuar la medición de absorbancia se vaciaba el contenido del erlenmeyer en un embudo Büchner de porcelana que contenía papel de filtro: “*qualitative filter paper 102 moderate*”. El embudo estaba acoplado a un kitasato de vidrio de 250 ml mediante un tapón de goma. Luego, una bomba de vacío se conectaba a la salida lateral del kitasato, y al ser encendida generaba la presión necesaria para filtrar la solución por el lecho sólido de HT (*Figura 29*). De esta forma se evitó que queden partículas de hidrotalcita en las muestras a evaluar, lo cual habría modificado los valores medidos de absorbancia. Luego se realizó la disolución 1/10 en volumen ya mencionada para medir a continuación los valores de absorbancia con el espectrofotómetro UV-Visible.

### 3.3.2.3 Remoción de nitratos utilizando hidrogeles

El procedimiento para realizar los ensayos de remoción de nitratos fue idéntico para las diferentes perlas sintetizadas de PVA/Ags, PVA/Ags/HT y quitosano.

Primero se pesó el contenido de esferas, agregándolas en un erlenmeyer, el cual contenía cierto volumen preestablecido (medido con probeta) de la solución de partida (solución de nitratos ideal de 100 ppm o agua real). El recipiente se colocó sobre una mesa agitadora, para favorecer el proceso de remoción en batch, y se extrajeron muestras de 1 ml con una micropipeta en tiempos estipulado para ser medidas. Luego se prepara la dilución de la muestra (sección 3.3.2) para trabajar en el rango de mayor precisión del equipo. Cabe destacar que, al trabajar con hidrogeles, fue necesario agregar 2 gotas de HCl 1 M al matraz de 10 ml (al hacer la dilución) para reducir el valor de materia orgánica que puedan haber liberado las perlas.

A diferencia del procedimiento de remoción con HT, en este caso fue posible extraer más de una muestra a medir de cada erlenmeyer, ya que no se requería filtrar. A pesar de esto, como se retiran varias muestras de un mismo recipiente se podría creer que al variar la proporción de hidrogel/solución de partida, los datos obtenidos no fuesen correctos, pero se pudo comprobar que estos errores introducidos no fueron significativos, por trabajar con altos volúmenes de solución inicial y solo retirar algunos mililitros.

Al empezar a notar un deterioro en el material adsorbente, se debe cortar la agitación y detener el ensayo, pero se puede medir un último valor de remoción con una previa filtración de la muestra, procediendo de manera idéntica al caso de la filtración de la HT.

### 3.3.2.3.1 PVA/Ags

Se realizaron ensayos de remoción de nitratos a partir de las perlas de PVA/Ags preparadas. De esta forma se estudió la habilidad que presenta la matriz por sí sola de actuar como agente adsorbente, comparando la eficiencia de remoción y consistencia mecánica de las perlas al utilizar PVA de distinto Mw (sección 3.2.1).

El análisis de remoción se llevó a cabo con los hidrogeles de relación másica PVA/Ags 1:1, en condiciones húmedas y secas. El concepto de perlas húmedas hace referencia a los hidrogeles luego del lavado para eliminar el exceso de  $\text{Ca}^{+2}$  del entrecruzamiento. Aquí se encuentran en un estado de alto volumen, "hinchadas", debido a la adsorción de líquidos. Por otro lado, las bolas en condiciones secas son aquellas perlas húmedas que fueron puestas en una estufa a 45 °C hasta que se observó una estabilización en su masa. De esta forma las perlas reducen notablemente su volumen y peso, y muestran una mayor resistencia mecánica (son más duras).

La concentración utilizada para la remoción en batch fue de 2 g de hidrogel en 30 ml de solución ideal de nitratos, siguiendo la relación dada por <sup>48</sup>.

### 3.3.2.3.2 Material compuesto

Se determinó la capacidad de remoción de nitratos del material compuesto de PVA/Ags/HT, evaluando los resultados obtenidos al aumentar la proporción de HT y modificar la dosis de agente adsorbente utilizado. Se comenzó con una relación en masa de partida de PVA/Ags/HT de: 1:1:0,6. Los ensayos fueron realizados en perlas en estado húmedo, partiendo de una dosis de 2 g de perlas del compuesto en 30 ml de solución ideal de nitratos.

### 3.3.2.3.3 Quitosano

Se realizaron ensayos de remoción de nitratos en los hidrogeles de quitosano funcionalizados. Se comenzó con una dosis de 1,4 g de perlas de quitosano secas en 100 ml de solución de nitratos (fueron secadas previamente a temperatura ambiente hasta alcanzar un valor de masa estable). Posteriormente se realizó un proceso de optimización de las perlas, buscando maximizar la capacidad de adsorción, acortar tiempos de síntesis, costos, y en términos generales lograr un material más "aplicable". Para ello, las mismas fueron evaluadas en diversos estados, bajo distintas condiciones de síntesis y utilizando otros precursores químicos más económicos (de industria nacional), a la par que se fue evaluando la influencia de estas modificaciones en la respuesta del sistema (no solo en la capacidad de adsorción, sino también la integridad de las perlas).

Se hizo un análisis del efecto de la dosis de adsorbente y se halló la dosis óptima, a partir de la cual se evaluaron tratamientos de reutilización (indicado en sección 3.2.3.3). Adicionalmente se llevaron a cabo pruebas en aguas reales y análisis del proceso de adsorción mediante el estudio de isothermas y cinética de adsorción.

### 3.4 Caracterización de materiales

A la par que se realizaban las síntesis de los materiales se los fue caracterizando con diferentes técnicas para evaluar sus características y propiedades, de forma de poder ajustar determinados parámetros en busca de optimizar el material con el que se produciría el filtro.

Las técnicas de caracterización utilizadas fueron: *Espectroscopía de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR)*, *Difracción de Rayos X (DRX)*, *Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)* y *Análisis Termogravimétrico (TGA)*.

#### 3.4.1 Análisis termogravimétrico (TGA) y su derivada (DTG)

Los ensayos de TGA y DTA fueron realizados simultáneamente con un equipo *TA Instrument Q500 (Figura 30)*. Durante el mismo, se calentaron las muestras de aproximadamente 7 mg en atmósfera de nitrógeno desde 30°C hasta 900°C a 10 °C/min, registrando las pérdidas de peso de la muestra conforme transcurre el programa de calentamiento.



Figura 30: TA Instruments Q2000 utilizado.

#### 3.4.2 Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

Se realizaron los ensayos de esta técnica de caracterización utilizando el espectrofotómetro infrarrojo Nicolet 6700 Thermo Scientific.

Al hacer pasar un haz de luz infrarroja por las muestras a evaluar, es posible determinar la cantidad de energía absorbida a cada frecuencia (o longitud de onda). Posteriormente mediante las transformadas de Fourier se genera un espectro de transmitancia (o absorbancia) y se grafica utilizando el software Origin. A partir del análisis de este último, es

posible la determinación de las bandas de absorción, correspondientes a los grupos funcionales característicos presentes (se relacionan con datos bibliográficos).

### 3.4.3 Difracción de Rayos X (DRX)

Los ensayos de DRX fueron llevados a cabo mediante el equipo Analytical Expert Instrument ( $K\alpha\text{Cu}=1,541 \text{ \AA}$ ), desde  $2\theta= 3^\circ$  a  $60^\circ$ , a  $1^\circ/\text{minuto}$  a temperatura ambiente. La tensión del generador fue de 40 kV y la corriente de 40 mA. El estudio mediante esta técnica de caracterización se realizó sobre muestras de HT. Se determinaron las posiciones de los picos característicos comparando los diagramas obtenidos con los de muestras patrón, para así poder correlacionar la información de la estructura cristalina obtenida con la habilidad de remover nitratos.

### 3.4.4 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Los ensayos fueron realizados utilizando el calorímetro *TA Instruments Q2000* (Figura 31), calentando las muestras desde  $-90^\circ\text{C}$  hasta  $400^\circ\text{C}$ , y utilizando una rampa de calentamiento de  $20^\circ\text{C}/\text{min}$ . Fueron determinadas las temperaturas de transición vítrea (TG) de las muestras, y calculado el porcentaje de cristalinidad ( $X_{cr\%}$ ) según la siguiente expresión (Ecuación 20):

$$X_{cr\%} = \frac{\Delta H}{\Delta H^\circ \cdot wf} 100 \quad [20]$$

En donde  $\Delta H^\circ$  es el calor de fusión del polímero 100% cristalino,  $\Delta H$  el calor de fusión extraído al evaluar las curvas mediante el uso del software Origin (el área de los picos de las curvas obtenidas del DSC), y  $wf$  la fracción másica de relleno en la muestra.



Figura 31: DSC TA Instruments Q2000 utilizado.

## Capítulo 4 - Resultados y discusiones

### 4.1 Hidrotalcita

Se llevaron a cabo un total de 9 síntesis, utilizando como procedimiento general el enunciado en la sección 3.1. Luego de la producción de un lote de HT, se le realizaba el ensayo de remoción en batch para determinar la capacidad de eliminación de nitratos del material sintetizado. A partir de los resultados obtenidos, se fueron realizando modificaciones en ciertas variables del procedimiento de síntesis, con el fin de obtener una HT con mayor capacidad de adsorción y así, encontrar el material óptimo para el desarrollo del sistema filtrante. Las variables del procedimiento modificadas a lo largo de las distintas síntesis fueron:

- Temperatura de coprecipitación
- Tiempo y temperatura de envejecimiento
- Ciclo de calcinación

En la *Tabla 3* se detallan las masas empleadas de cada uno de los reactivos, la cantidad de HT obtenida y el rendimiento de la reacción:

Síntesis	MgNO <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O (g)	AlNO <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O (g)	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (g)	NaOH (g)	HT obtenida (g)	HT teórica a obtener (g)	Rendimiento (%)
HT1	57,72	28,11	21,21	16,05	22,07	22,62	97,56
HT2	57,74	28,12	21,20	16,06	21,98	22,63	97,12
HT3	19,24	9,36	7,06	5,34	6,24	7,53	82,89
HT4	57,73	28,12	21,20	16,06	14,19	22,62	62,72
HT5	57,71	28,11	21,20	16,03	21,75	22,62	96,18
HT6	19,23	9,37	7,06	5,34	7,39	7,54	98,09
HT7	19,23	9,36	7,07	5,34	7,30	7,53	96,98
HT8	19,24	9,35	7,06	5,34	7,51	7,53	99,75
HT9	57,72	28,11	21,20	16,05	21,23	22,62	93,87

*Tabla 3: Cantidad de reactivos, HT obtenida y rendimiento de la síntesis. \* En HT3, HT6, HT7 y HT8 se utilizaron menores cantidades de reactivo de partida, sintetizando menores cantidades. \*\* En HT3 y HT4 rendimientos bajos debido a problemas en la síntesis.*

El rendimiento de la coprecipitación de HT se calcula a partir de la cantidad de arcilla obtenida en la síntesis (pesada luego de la etapa de tamizado) y la que se podría obtener teóricamente si todo el reactivo limitante se convirtiese en producto (*Ecuación 21*). La cantidad teórica de HT varía ya que depende de la masa de reactivo usado, el cual es diferente en cada síntesis. En todos los casos el reactivo limitante es el AlNO<sub>3</sub>9H<sub>2</sub>O debido a la estequiometría de la reacción, de este modo cada dos moles de Al se obtiene uno de HT.

$$\text{Rendimiento} = \frac{\text{Cantidad obtenida de HT}}{\text{Cantidad teórica de HT a obtener}} \cdot 100 \quad [21]$$

En general se observan ligeras diferencias entre los rendimientos de cada síntesis, a excepción de la HT3 y HT4 donde la cantidad de arcilla obtenida no se asemeja al valor teórico. Esto fue causado por errores en las etapas de tamizado (HT3) y lavado (HT4) donde

se produjo pérdida del material. Por otro lado, las leves diferencias antes mencionadas pueden deberse a muchos factores que modifican el rendimiento de la reacción, como lo son: los cambios efectuados en el procedimiento de síntesis, variabilidad en la temperatura ambiente, tiempo y temperatura de envejecimiento, pH tras el lavado, etc <sup>90</sup>. A pesar de esto, se obtuvieron valores altos de rendimiento por el método de coprecipitación, lo que implica que la mayor parte de los reactivos se transforman en producto, sin desaprovechar grandes cantidades de material.

#### 4.1.1 Optimización del proceso de obtención de hidrotalcita

Como ya se mencionó, se realizaron modificaciones en ciertas variables del proceso de síntesis, en busca de optimizar la capacidad de remoción de HT. En la *Tabla 4* se enuncian a modo de resumen las condiciones en que se procedió con cada síntesis, estos cambios serán detallados a lo largo de esta sección:

Hidrotalcita	Volumen de cada reactivo de partida (ml)	Temperatura de coprecipitación (°C)	Envejecimiento		Ciclo de Calcinado
			Temperatura (°C)	Tiempo (horas)	
HT1 <sub>C1</sub> , HT2 <sub>C1</sub>	200	60	Ambiente	24	6 hs a 450 °C
HT2, HT4, HT5, HT9	200	60	Ambiente	24	10 hs a 500 °C
HT3	70	60	Ambiente	24	10 hs a 500 °C
HT6	70	60	No se realizó		10 hs a 500 °C
HT7	70	Ambiente	Ambiente	24	10 hs a 500 °C
HT8	60	60	80	24	10 hs a 500 °C

*Tabla 4: Condiciones del procedimiento de cada síntesis. HT1<sub>C1</sub> y HT2<sub>C1</sub> corresponden a las dos primeras síntesis, a las cuales se les realizó un ciclo de calcinación diferente al resto.*

Las primeras cinco síntesis de HT se realizaron con las condiciones enunciadas en la sección 3.1, dejando la suspensión, al finalizar la coprecipitación, durante una hora en agitación (500 rpm) y 60 °C, dando tiempo a que reaccionen los reactivos que no lo hayan hecho. Luego, se les realizó un proceso de envejecimiento (sin agitación ni temperatura) de 24 horas. Esta etapa se llevó a cabo con el fin de mejorar la cristalinidad del sólido formado y facilitar que este sedimente y para poder separarlo durante el filtrado <sup>42,90,98</sup>. Los resultados de los ensayos de porcentaje de adsorción de nitratos de dichas síntesis en función del tiempo pueden ser observados en los siguientes gráficos:

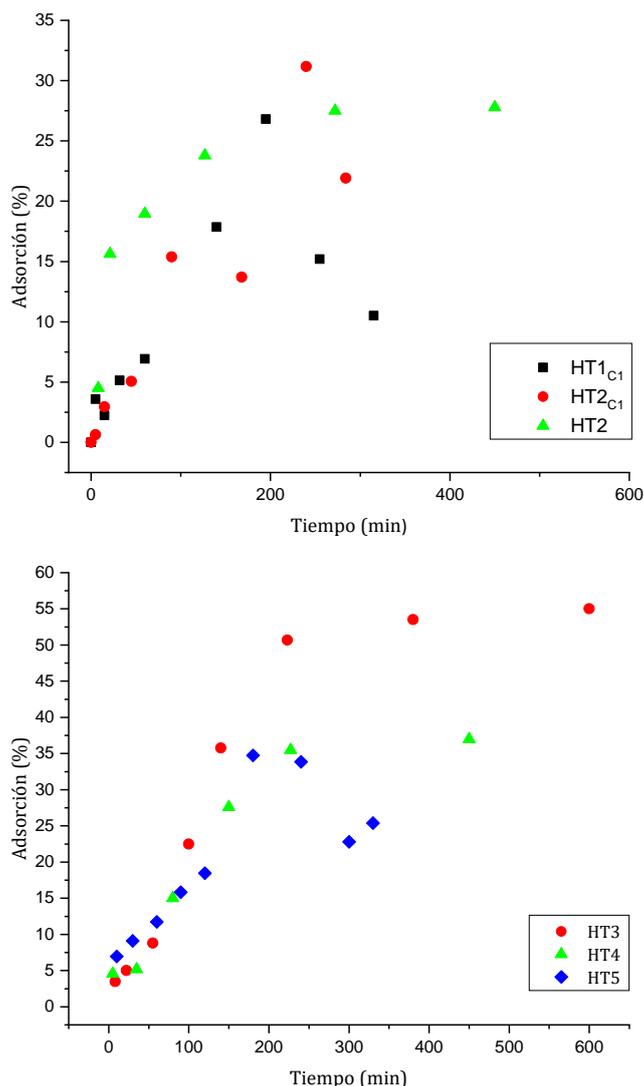


Figura 32: Resultados de ensayos de remoción de nitratos de las primeras 5 síntesis. HT1<sub>C1</sub> y HT2<sub>C1</sub> calcinadas con el ciclo de calcinación N°1 (meseta de 6 hs a 450 °C), mientras que las demás con el ciclo N°2 (meseta de 10 hs a 500 °C).

Cabe destacar que las síntesis de las HT se llevaron a cabo en forma secuencial de acuerdo al número de la abreviación utilizada, donde, de acuerdo a los valores de remoción obtenidos, se intentaba modificar u optimizar ciertas etapas al realizar la próxima síntesis con el fin de obtener mejores resultados.

De este modo, al analizar los porcentajes de remoción de  $NO_3^-$  con la HT1<sub>C1</sub>, se observa un valor máximo del 27 % a los 195 minutos para la HT1<sub>C1</sub>, lo cual es un valor bajo comparado con otros estudios<sup>43,44</sup>. Por estos motivos se descartó esta síntesis y se prosiguió con HT2 buscando mejores valores de remoción.

En esta nueva síntesis, se trató de controlar con mayor detalle todos los pasos, especialmente la velocidad de goteo durante la coprecipitación, la cual es una de las etapas críticas y más difíciles de regular. Se consiguieron valores de remoción del orden del 30% a los 250 minutos de tiempo de contacto ( $t_c$ ) para HT2<sub>C1</sub>.

En estos dos primeros casos, se observa una dispersión en los valores de remoción, donde luego de alcanzar un máximo de adsorción se produce una caída en el porcentaje, probablemente debido a la desorción de los nitratos, por la saturación de la HT. Esto contrasta con otros estudios<sup>43,44,99</sup>, y puede deberse a la baja calidad del agua destilada utilizada para preparar la solución ideal de 100 ppm de nitratos, la que posee iones (sulfatos y fosfatos) que compiten con los nitratos por los sitios activos de la HT. Por lo tanto, una vez que la muestra alcanza una máxima adsorción de nitratos, estos comienzan a repelerse entre sí dentro de la estructura, y se intercambian por otros iones que presenta el agua destilada y que poseen una mayor atracción por los sitios activos de la HT<sup>43</sup>. Adicionalmente, dicho proceso de intercambio iónico (que da lugar a las fluctuaciones mencionadas) puede ser consecuencia de un ciclo de calcinado incompleto, el cual impediría que los aniones ( $\text{NO}_3^-$ ) sean retenidos correctamente en la estructura por una mala eliminación de los carbonatos en la formación del óxido mixto.

Debido a que los resultados no fueron los esperados se decidió realizar nuevamente la prueba de remoción, pero modificando la etapa de calcinado previa. Por lo tanto, se optó por utilizar un ciclo de calcinación con la misma rampa de calentamiento, pero hasta llegar a los 500 °C, donde se mantuvo la temperatura constante por 10 horas (diferente al enunciado en 3.1.7). De este modo, como el principal mecanismo de adsorción de la HT calcinada está asociado a la reconstrucción de la estructura laminar antes del calcinado, al utilizar mayores temperaturas y tiempos de calcinación se espera una correcta eliminación de los carbonatos de la estructura, generando una mayor cantidad de sitios activos donde se podría llevar a cabo la adsorción de nitratos. Esta idea sumada, a lo observado en distintas fuentes bibliográficas <sup>43,100</sup> llevó a modificar el ciclo de calcinación.

De este modo, se volvió a realizar el proceso de calcinado, buscando también mejorar el procedimiento de manipuleo posterior de las muestras (enfriamiento en el desecador y preparación de los sistemas de adsorción en batch en diferentes erlenmeyers), ya que se expuso la HT a la atmósfera durante tiempos levemente excesivos. Esto pudo ocasionar la adsorción de otras especies presentes en la atmósfera (como carbonatos), lo cual disminuye el número de sitios activos para la posterior adsorción de nitratos. Si bien estas fuentes de error se repiten en todos los procedimientos, y son inevitables, puede que ciertas muestras sean más afectadas que otras.

En la evaluación de HT2 se observaron resultados en torno al 28 % de adsorción, del orden de la misma HT calcinada con el primer ciclo. Pero se denota una clara diferencia en la estabilidad de dichos porcentajes, ya que para HT2 se mantuvo prácticamente constante entre los 110 y 450 minutos, esto no se observó en HT2<sub>C1</sub> donde hay fluctuación en los valores. Debido a estos mejores resultados, de aquí en más, este fue el ciclo de calcinación efectuado en las próximas síntesis.

Se realizó la síntesis de HT3, tratando de controlar nuevamente todas las variables involucradas en el proceso detalladamente, en especial las velocidades de coprecipitación de las soluciones. Para facilitar el control de la velocidad en esta etapa, se optó por sintetizar una menor cantidad del material manteniendo las relaciones (generando un tercio al que se obtuvo en la HT1 y HT2), como muestra la *Tabla 3*. Cabe destacar que el proceso de coprecipitación era llevado a cabo con buretas a las que se les regulaba su caudal manualmente. La velocidad de goteo necesariamente debía ser lenta, 1 ml/min, e iguales para las tres soluciones, de forma tal de que la reacción entre componentes se lleve a cabo en las circunstancias de estequiometría y pH adecuadas, pero el caudal liberado era muy variable dependiendo del volumen que las buretas poseían (velocidad de goteo varía en función de la altura de la columna de solución en la bureta). Debido a esto, era complicado controlar estrictamente la velocidad y sumado a los largos tiempos que requería la etapa, hacían muy difícil el control del goteo minuto a minuto en todo el intervalo de tiempo. Es por esto que puede que haya habido por momentos velocidades de goteo levemente distintas en las soluciones anteriormente precipitadas, lo que puede dar lugar a

fluctuaciones en la composición de la HT y consecuentemente leves variaciones en los valores de remoción. Por lo tanto, se decidió sintetizar menor cantidad de material para mejorar el control de las velocidades de coprecipitación.

Al realizar el ensayo de remoción para la HT3 (calcinando con el último ciclo mencionado), *Figura 32*, se observa que los valores obtenidos no presentan fluctuaciones, llegando a un máximo inicial del 52 % de remoción pasados los 200 minutos, muy por encima de las síntesis anteriores. A mayores tiempos de contacto, se observan valores de adsorción levemente mayores, denotando una progresiva saturación en los sitios activos de la estructura, hasta llegar a un valor máximo de un 55 %.

De esta forma, analizando estos tres primeros lotes de HT se observa que, aunque se controlen estrictamente las condiciones de síntesis, dicho proceso o bien presenta una fuerte aleatoriedad, o es muy sensible ante pequeños cambios imperceptibles en las condiciones de procesamiento. Sin embargo, dado que en esta última síntesis se lograron valores consistentes y aceptables de remoción (mayor a un 50 %) durante los primeros 200 minutos, se decidió realizar nuevas síntesis bajo la misma metodología.

Se continuó con la síntesis de las HT4 y HT5, pero utilizando una mayor cantidad de reactivos para sintetizar la cantidad de HT requerida para probar el material compuesto (MC), ya que de la HT3 solo se obtuvieron 6,24 g. A pesar de que nuevamente fueron tomados todos los recaudos, en HT4 y HT5 no se lograron reproducir los valores de la HT3. En la HT4 se llegó hasta un máximo del 36% de adsorción a los 230 minutos de  $t_c$ . En el caso de HT5 se llegó a obtener un 35 % de remoción a los 180 minutos. Luego de este máximo se observa un descenso en el porcentaje de adsorción, probablemente a otros iones presentes en la solución analizada (mala calidad del agua destilada).

A modo de resumen de este primer análisis de resultados de remoción de  $NO_3^-$  con HT, se pudo determinar lo siguiente:

- Valores consistentes y coherentes (ya que a mayor  $t_c$  hay una mayor adsorción) de porcentajes de remoción hasta llegar a un máximo inicial en torno a los 200-250 minutos. Luego, para mayores tiempos, o bien empieza a haber fluctuaciones en los valores de remoción (HT1<sub>c1</sub>, HT2<sub>c2</sub> y HT5) o se mantiene el valor de adsorción constante (HT2, HT3 y HT4).
- Por otro lado, los valores de remoción obtenidos fueron bajos, llegando a máximos alrededor del 30-35 % en la mayoría de los casos, en excepción de la HT3 en la cual se obtuvo un 55 %.
- Otro aspecto negativo es la irreproducibilidad de las síntesis. Es decir que, si bien se siguieron exactamente los mismos pasos en cada una de las mismas, se observan notables diferencias en los valores de remoción indicando una gran sensibilidad del sistema ante pequeñas fluctuaciones del proceso de síntesis. Esta irreproducibilidad representaría un problema en el potencial caso de escalar el material a nivel industrial, ya que siempre se busca obtener un producto que garantice determinadas propiedades específicas (que sea reproducible). Sin embargo, en nuestro caso, dada la alta aleatoriedad en los resultados de adsorción obtenidos, las desviaciones del sistema fueron muy elevadas generando una dificultad a la hora de “asegurar” las propiedades del material.

Debido a dicha irreproducibilidad en los valores medidos en las primeras cinco síntesis (en las cuales se siguió la misma metodología), se buscó modificar ciertas condiciones en el procedimiento de obtención de la HT para conseguir mejores resultados de remoción. De esta forma, se realizaron tres nuevas síntesis produciendo menores cantidades de arcilla (un tercio de lo habitual), para que el proceso sea más breve y controlable. Se optó por producir poca cantidad de HT debido a que solo se buscaba comparar los resultados obtenidos de acuerdo a las modificaciones realizadas, y en el caso de que alguna de las

síntesis supere a los porcentajes obtenidos en HT3 se repetiría produciendo una mayor cantidad.

En estas 3 nuevas síntesis se evaluó el efecto del envejecimiento, el tamaño de los cristales y del grado de cristalización sobre la capacidad de adsorción de nitratos, a partir de cambios en ciertas variables de la síntesis. Así, las modificaciones en la metodología de síntesis para las HT6, HT7 y HT8 fueron:

- *HT6*: En esta síntesis no se realizó el proceso de envejecimiento, sino que únicamente se dejó la suspensión en agitación (500 rpm) durante 4 horas luego de la coprecipitación. De esta forma se buscó estudiar la importancia de la etapa de envejecimiento en la capacidad de adsorción, analizando a su vez, una vía de procesamiento mucho más efectiva desde el punto de vista de la productividad. Ya que, pensando en una proyección a escala industrial, los tiempos de procesamiento son cruciales e influyen fuertemente en la productividad y rentabilidad del proyecto. Por lo que reducir el tiempo de esta etapa, la cual es una de las controlantes del proceso de síntesis, representaría un gran beneficio.
- *HT7*: se realizaron tanto la coprecipitación como el envejecimiento (de 24 hs) a temperatura ambiente. Al no utilizar temperatura se esperaba que la velocidad de nucleación se viese favorecida por sobre la de crecimiento de los cristales en la etapa de coprecipitación<sup>45,101</sup>, lo cual favorecería la capacidad de adsorción debido a la mayor superficie de carga expuesta, más sitios activos.
- *HT8*: Aquí la única modificación respecto al procedimiento original de síntesis planteado fue realizar el envejecimiento a una temperatura de 80 °C. Se optó por emplear esta temperatura debido a ser empleada en fuentes bibliográficas<sup>45</sup>, y a los buenos resultados observados al aumentar la cristalinidad del compuesto<sup>102</sup>.

Tanto las diferencias en tamaño de cristales como en grado de cristalización se estudiarán en la sección 4.1.4 a partir de los ensayos de DRX.

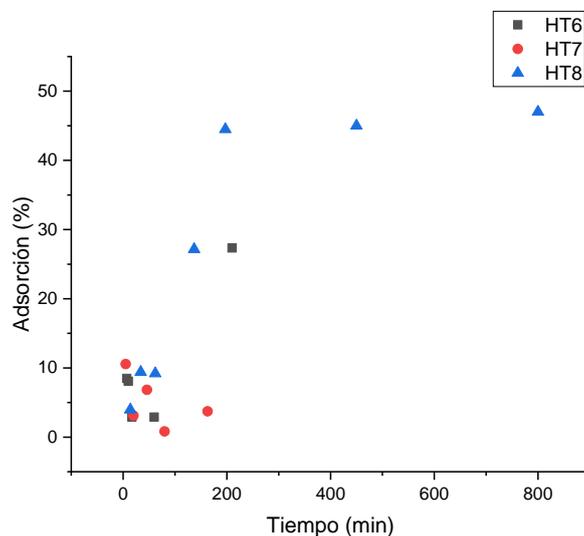


Figura 33: Resultados de ensayo de remoción de nitratos con HT6, HT7 y HT8.

En la *Figura 33*, se muestran los resultados de los ensayos de remoción con HT6, HT7 y HT8. Tanto en la HT6 como en la HT7 se evidencian grandes fluctuaciones, y valores de remoción muy bajos e inconsistentes, llegando a un 27 % pasado los 200 minutos  $t_c$  para la primera, mientras que en la HT7 apenas se sobrepasa el 10 %. Por estos motivos se decidió descartar ambas metodologías de síntesis.

Al comparar los valores obtenidos de HT6 con los porcentajes para anteriores síntesis, se destaca la importancia de la etapa de envejecimiento para la obtención de mejores valores de adsorción, ya que permite obtener cristales más homogéneos, uniformes y aumentar el grado de cristalización en la hidrotalcita<sup>101</sup>.

Los valores fluctuantes en el caso de la HT7 pueden estar relacionados con la mala formación o baja cristalización de la misma, debido a la falta de temperatura durante la coprecipitación que puede inhibir las reacciones entre los precursores químicos. Al llevar a cabo la etapa de coprecipitación a temperatura ambiente puede haberse producido un intercambio iónico deficiente entre los cationes trivalentes de Mg y los cationes divalentes de Al. Entonces, el exceso de carga positiva (descompensación de carga) no es tan grande, por lo que la estructura presenta una menor tendencia a adsorber aniones que generen un balance electroestático. Este bajo intercambio iónico produce mayores densidades en el material final<sup>59</sup>, lo que pudo ser observado al finalizar la síntesis de la HT7. En la *Figura 34* se muestra las cantidades de HT7 y HT8 obtenidas luego de tamizar. Como se observa en la *Tabla 3* las masas son bastante similares pero el volumen que ocupa la HT7 es casi la mitad del HT8, por lo que su densidad es mucho mayor. La diferencia en las densidades se puede relacionar al bajo intercambio iónico antes mencionado, por lo que podría ser una justificación válida para la baja capacidad de remoción obtenida.



*Figura 34: Muestras de HT7 y HT8 luego de tamizar*

Para el caso de HT8, se obtuvieron porcentajes de remoción crecientes hasta llegar a un máximo inicial de 44,5 % a los 200 minutos de  $t_c$ , valor que se mantuvo relativamente estable para tiempos mayores.

Evaluando en conjunto las últimas tres síntesis, se observa claramente que HT8 es la que mejores resultados presenta, tanto en porcentajes de remoción como en la consistencia de sus valores. Es de relevancia destacar nuevamente la importancia de la etapa de envejecimiento. Si bien por un lado se esperarí que, un mayor crecimiento de los cristales (al dar lugar a una menor área superficial) podría generar menor cantidad de sitios activos para la adsorción de nitratos en solución, recientes estudios<sup>102</sup> han demostrado un fenómeno de selectividad en los aniones denominado “sieve effect” (“efecto tamiz”) principalmente como consecuencia de la relación Mg/Al (constante en nuestro caso), y de la cristalinidad del compuesto (la cual varía con dicho ciclo térmico). Este se da, entre otros casos, en la adsorción de  $NO_3^-$  en estructuras tipo hidrotalcita, en donde el hecho de tener una mayor cristalización (favorecida por procesos hidrotérmicos, como el envejecimiento), genera una mayor tendencia a la incorporación de estos aniones a la estructura, en lugar de otros más voluminosos como los  $SO_4^-$  que normalmente tendrían más afinidad. Esto se debe a que, al poseer cristales de mayores dimensiones, es más difícil ensanchar el espacio interlamilar de la estructura de la HT para incorporar estos iones de mayor tamaño<sup>102</sup>.

Teniendo en cuenta este fenómeno, y lo anteriormente mencionado respecto a la mala calidad del agua destilada utilizada (con presencia de iones no deseados) lo cual generaba

una competencia en la adsorción de iones, se puede justificar el hecho de que en las muestras más cristalizadas (aquellas con el tratamiento térmico de envejecimiento y con una correcta coprecipitación), se da dicha mayor tendencia a adsorber  $NO_3^-$  frente a los otros aniones presentes en solución, reportándose mejores valores de remoción en dichos casos.

A pesar de los aceptables resultados que presentó la HT8, dado que los resultados obtenidos con HT3 fueron superiores, se decidió realizar una nueva síntesis (HT9) siguiendo la metodología planteada en un principio, la cual, como ya se mencionó, es la más utilizada en diversos artículos de investigación científica. En la HT9, nuevamente se hizo énfasis en controlar al extremo todas las variables involucradas en el procesamiento (sobre todo en la velocidad de goteo durante la coprecipitación), de forma tal de reducir al máximo todas las posibles fuentes de error. Los valores de remoción de la HT9 se muestran en la *Figura 35*.

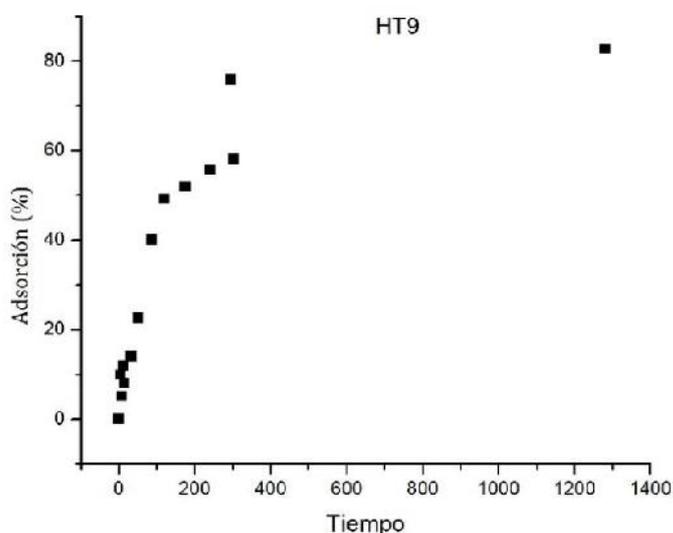


Figura 35: Resultados de ensayo de remoción de nitratos con HT9.

Los resultados obtenidos son muy superiores a los obtenidos a las anteriores síntesis realizadas. Se alcanzaron valores de remoción cercanos al 80 % llegando a los 300 minutos de  $t_c$ . Lo cual, teniendo en cuenta la dosis utilizada (2 g/lt) y la concentración de la solución de nitratos de partida (100 ppm), corresponde a una capacidad máxima del material de 40mg/g, lo cual representa un valor elevado, y dentro del orden o superiores a los reportados por diversas publicaciones recientes en lo que respecta a este tipo de materiales<sup>43,89,99</sup>.

De esta forma, se concluye que si bien el proceso de síntesis de HT no debería representar mayores complicaciones (según otras experiencias científicas que así lo informan), implica una gran variabilidad en cuanto a los resultados de remoción de nitratos. Esto viene dado por su alta sensibilidad ante pequeñas variaciones en las condiciones de síntesis o bien ante la presencia de determinadas fuentes de error (como el agua destilada usada, la exposición de la HT calcinada a la atmósfera, velocidad de coprecipitación variable, etc.).

Sin embargo, dado que los valores de remoción alcanzados en la última síntesis son altos, llegando a un 80 % a los 300 minutos para dosis bajas (2 g/lt), se decidió continuar con las evaluaciones de este material como componente activo en un potencial material compuesto para ser utilizado en el sistema filtrante. En los siguientes capítulos se analizarán las distintas matrices, sus características y compatibilidad con la HT, así como otros materiales, con el fin de seleccionar el material óptimo para desarrollar la columna para la remoción de

nitratos, a ser aplicada en un caso real ingenieril como lo es la empresa “Cooperativa el Nuevo Amanecer”.

#### 4.1.2 TGA y DTG

En la *Figura 36* se muestra la curva termogravimétrica (TGA) y su derivada correspondiente (DTG), pertenecientes a HT9. El análisis en dicha muestra presenta dos picos endotérmicos marcados en la curva de DTG, con sus correspondientes etapas de pérdida de masa en el registro de TGA.

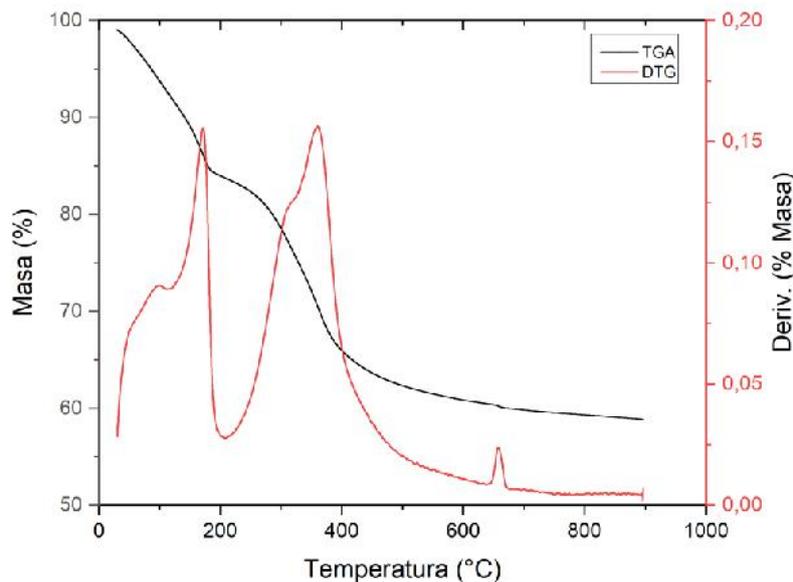
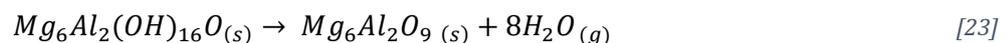
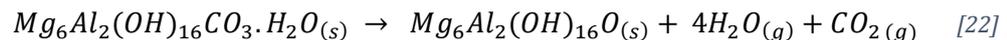


Figura 36: Curvas de TGA y DTG para la HT9.

En una primera instancia se evidencia una pérdida del 15,2 % de masa, la cual podría estar asociada a la eliminación del agua fisisorbida (se observa como un hombro a una temperatura de 100 °C) y del agua interlamilar fuertemente ocluida en el sólido (pico intenso en 171 °C)<sup>90</sup>.

En la segunda etapa de pérdida de masa, la misma se reduce un 23 % entre 200 °C y 500 °C. Esto se puede atribuir a la eliminación parcial de los iones interlaminares de  $CO_3^-$  (Ecuación 22) y a la deshidroxilación de las láminas tipo brucita (Ecuación 23)<sup>43</sup>. Estas dos etapas ocurren a temperaturas similares, por lo que no se diferencian en la curva de DTA, y conllevan al colapso de la estructura y a la formación del óxido mixto anteriormente mencionado<sup>103</sup>.

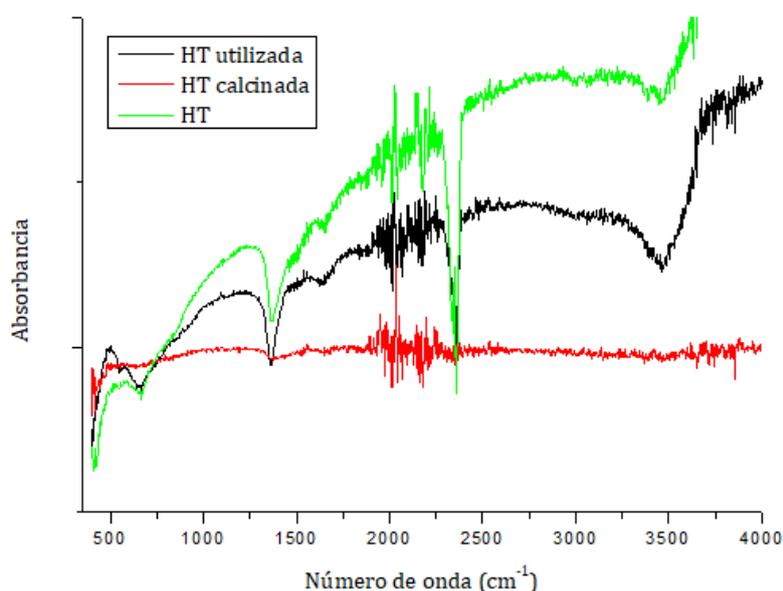


La estabilidad térmica observada a partir de los 500 °C (para mayores temperaturas no se registran evidentes cambios en la masa), justifica la modificación realizada en la etapa de calcinación, donde se aumentó la temperatura y tiempo en la mufla. A pesar de que los ciclos de calentamiento entre el equipo de TGA y la mufla de calcinación no son iguales, los resultados obtenidos mediante esta técnica dan un indicio de que realizar la calcinación a 500 °C es más adecuado, debido a la mayor activación de la HT.

Finalmente, se obtuvo una pérdida de masa entorno al 38 % entre las dos etapas y una merma total del 40 % al llegar al final del análisis (valor similar al registrado en otros estudios<sup>90</sup>). Esto debe tenerse en cuenta, sobre todo si se requiere escalar el material a nivel industrial, ya que se produce una gran reducción de la masa de HT sintetizada por coprecipitación luego del calcinado.

### 4.1.3 Espectroscopia infrarroja

Se realizó el análisis de FTIR para 3 muestras de HT en distintos estados: luego de ser tamizada (producto del proceso de coprecipitación), calcinada y después del ensayo de remoción (de ser calcinada y estar en contacto con la solución de nitratos). Sus espectros se muestran en la *Figura 37*, designando como HT, HT calcinada y HT utilizada, respectivamente.



*Figura 37: Espectro infrarrojo de HT, HT luego del contacto con la solución de nitratos y HT calcinada a 500 °C durante 10 hs.*

El espectro FTIR para la HT evaluada concuerda con los espectros característicos de dicho material reportados por otros autores. La banda ancha de absorción entre 3300-3700  $\text{cm}^{-1}$  se atribuye a los estiramientos de los grupos OH presentes en las láminas tipo brucita <sup>43</sup>. Esta banda es la superposición de 3 bandas características: una aproximadamente a 3025  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente a los enlaces  $\text{CO}_3^{-2} \text{H}_2\text{O}$ , otra alrededor de 3348  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente al agua interlamilar y una en 3463  $\text{cm}^{-1}$  atribuida al estiramiento de los enlace Metal-OH <sup>96</sup>. El espectro también exhibe dos bandas comúnmente atribuibles a diferentes modos vibracionales del carbonato en 1370  $\text{cm}^{-1}$  y 660  $\text{cm}^{-1}$  <sup>89</sup>.

La banda presente en 1650  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a la banda característica del agua, y es debida al modo de torsión de los grupos OH del agua interlamilar <sup>104</sup>. Entre 400-700  $\text{cm}^{-1}$  se observan vibraciones de estiramiento y flexión de red característicos de los grupos hidroxilos unidos a Al y Mg <sup>43</sup>.

Además se pueden observar ciertas interferencias que pueden deberse a impurezas en la muestra durante su síntesis <sup>96</sup>, sobre todo en el rango de 1800-2400  $\text{cm}^{-1}$ . Un ejemplo podría ser la banda que se distingue a 2356  $\text{cm}^{-1}$  que se corresponde al  $\text{CO}_2$  atmosférico que puede

haber ingresado a la estructura de la arcilla debido a la mala manipulación de la muestra y exposición prolongada a la atmósfera<sup>105</sup>.

El espectro correspondiente a la muestra de HT calcinada no presenta las bandas características de la estructura tipo hidrotalcita. Esto era de esperar debido a que durante el proceso de calcinación se produce un colapso de la estructura de la arcilla aniónica, como ya ha sido mencionado. De este modo, no se observa la banda ancha en torno a  $3500\text{ cm}^{-1}$  por la desaparición de las moléculas de agua y carbonatos interlaminares. De igual manera ocurre para la banda intensa alrededor de  $1360\text{ cm}^{-1}$  perteneciente al  $\text{CO}_3^{2-}$  interlaminares, el cual desaparece casi por completo. En dicha región se evidencia una pequeña banda debida a la absorción de carbonatos de la atmósfera (probablemente durante la manipulación de la muestra luego del calcinado). Por otro lado, las bandas que aparecen entre  $400\text{--}500\text{ cm}^{-1}$  se corresponden a los óxidos de magnesio y aluminio generados durante la calcinación <sup>96</sup>.

Por último, en el espectro de la HT utilizada se observa la regeneración de la estructura tipo hidrotalcita, perdida en la calcinación previa al ensayo de remoción. Se observa un espectro similar al de la HT, con la aparición de una banda en  $1363\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a los iones nitratos adsorbidos. Esto indica que la reconstrucción de la estructura tipo hidrotalcita se produjo con la incorporación de nitratos como aniones interlaminares (tomados de la solución ideal de nitratos  $100\text{ ppm}$ )<sup>89</sup>. Además se puede observar que la banda ancha en  $3500\text{ cm}^{-1}$  es mucho más marcada respecto al caso de la muestra de HT, esto se debe a que durante el ensayo de remoción se adsorbió una gran cantidad de agua interlaminares. Lo mismo se distingue en la banda en  $1360\text{ cm}^{-1}$  que corresponde al agua.

#### 4.1.4 Difracción de Rayos X

El estudio mediante difracción de rayos X se llevó a cabo para HT7, HT8 y una muestra de HT calcinada, *Figura 38*.

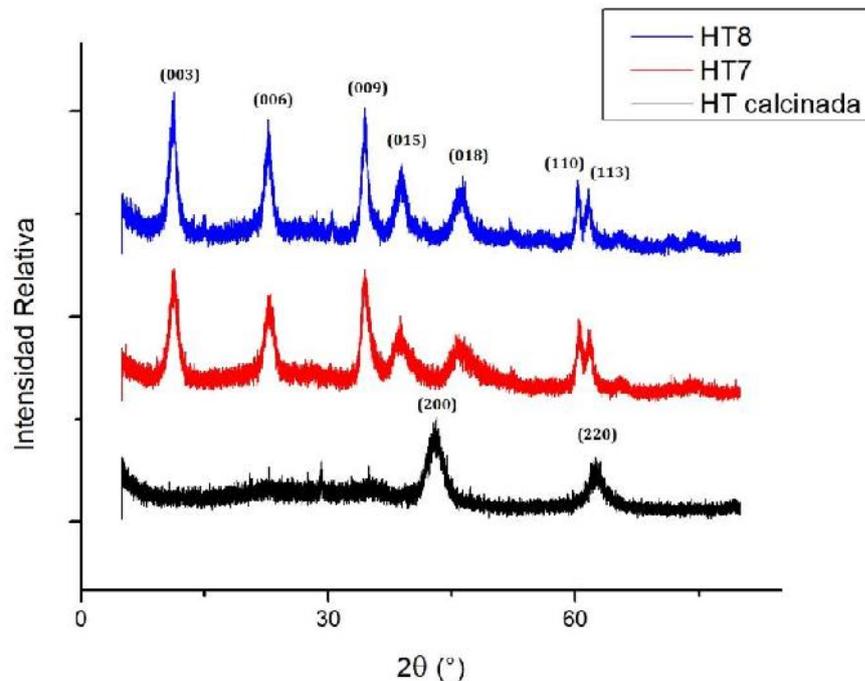


Figura 38: Caracterización DRX de muestras HT calcinada, HT7 y HT8

Los patrones de HT7 y HT8 presentan reflexiones características de los materiales HDL tipo hidrotalcita (Patrón ref. 22-0700, JCPDS). Se observan picos simétricos y estrechos para bajos valores de ángulo  $2\theta$  indicando los planos de Miller (003), (006) y (009), y reflexiones asimétricas, anchas y de menor intensidad para planos no basales, (015) y (018)<sup>106</sup>. En altos valores de  $2\theta$  se identifica las reflexiones (110) y (113) como picos simétricos y agudos parcialmente solapados<sup>43</sup>.

Debido a la presencia de estos picos, que solo aparecen en HDL con un alto grado de cristalinidad<sup>45</sup>, y a la alta intensidad de los picos presentes a bajos ángulos  $2\theta$ , se puede deducir que la HT obtenida está bien cristalizada con una simetría 3R (cristaliza siguiendo una estructura romboédrica).

A partir de los diagramas de DRX se determinaron los parámetros cristalográficos utilizando los picos (003) y (110). Se obtuvo  $a$  que es la distancia entre los cationes metálicos ( $a=2.d_{110}$ ),  $c$  es la distancia entre tres láminas del tipo brucita más su espacio interlamilar ( $c=3.d_{003}$ ) y el espaciado de la región interlamilar (calculado según <sup>59</sup>). Los resultados se enuncian en la *Tabla 5*:

Muestra	$d_{003}$ (Å)	$c$ (Å)	$d_{110}$ (Å)	$a$ (Å)	Espacio interlamilar (Å)
HT7	7,851	23,553	1,530	3,060	3,0
HT8	7,914	23,742	1,533	3,066	3,1

*Tabla 5: Parámetros de red de las HT analizadas. Donde (1)  $a=2 d_{110}$  (2)  $c=3*d_{003}$  (3) Espacio interlamilar=  $d_{003} - 4,8\text{Å}$*

Las reflexiones de la HT8 muestran una mayor intensidad respecto de los de la HT7, lo que puede referir a una mayor cristalinidad. Esta diferencia en la red cristalina se debe a que la coprecipitación y envejecimiento de la HT7 se hicieron a temperatura ambiente, mientras que en la HT8 se usó temperatura durante estas etapas. Comparando los parámetros cristalográficos, se observan valores más altos en  $a$  y  $c$  para la HT8, significando mayores tamaños de cristal <sup>101</sup>. El hecho de realizar los procesos de coprecipitación y envejecimiento a altas temperaturas, genera que la velocidad de nucleación de cristales sea menor a la de crecimiento, por lo que se produce un aumento en tamaño de los cristales<sup>45</sup>.

También en la *Figura 38* se representa el diagrama de DRX para una muestra de HT calcinada. La estructura original laminar de HDL se destruye totalmente al ser sometida al proceso de calcinación, formándose los óxidos correspondientes. Esto se pudo observar al no distinguir picos correspondientes a la estructura tipo hidrotalcita, sino que se distinguen dos picos en  $2\theta = 43,01^\circ$  y  $62,47^\circ$  correspondientes a los planos (200) y (220) característicos de la estructura tipo periclase<sup>6,43,107</sup>. Esto evidencia la conversión total de la estructura de HT para la formación del óxido (MgO), necesaria en el paso previo a la remoción de nitratos como se mencionó anteriormente.

## 4.2 Matriz de PVA/Ags y Material Compuesto

En esta sección se enuncian los resultados y diversos cambios efectuados sobre la síntesis de la matriz PVA/Ags y el material compuesto (MC), con el fin de optimizar el material para mejorar su capacidad en la remoción de nitratos. No solo se tuvo en cuenta la eficiencia en la adsorción de los iones para realizar las mejoras sobre el material, sino también otras variables que indirectamente afecten dicha capacidad (por ejemplo, la durabilidad o

integridad de los hidrogeles). El MC fue obtenido en todas las síntesis con el uso de la HT9, la cual previamente había presentado los mejores resultados en remoción.

Cabe aclarar, si bien ya fue mencionado en un principio, que no se opta por utilizar directamente la HT debido a que por su fina granulometría se dificultaría la aplicación en un sistema filtrante a nivel industrial (se podría generar un lecho de arcilla que impida el paso del agua, además se complicaría su extracción, entre otros problemas asociados a su uso). En cambio, al ser encapsulada en una matriz polimérica formando un MC podría actuar en un sistema filtrante (como una columna adsorbente), facilitando su aplicación.

#### 4.2.1 Optimización de la Matriz y el Material Compuesto

En un principio, se evaluaron las propiedades en remoción de las matrices de PVA-Ags, sintetizadas a partir de PVA- y PVA+, tal como fue mencionado en 3.2.1. El estudio mediante dos tipos de PVA, se realizó para comparar la capacidad de remoción y la resistencia de las esferas obtenidas, esperando lograr perlas de mejor integridad con el PVA de mayor Mw, pero a su vez el costo del reactivo es más elevado.

Una vez sintetizados los hidrogeles, se realizó el análisis de remoción sobre esferas en estado húmedo y seco. Las perlas húmedas presentan una mayor adsorción de líquido por su alta porosidad por lo que se espera que sean más eficientes en la remoción de nitratos, pero tendrán una menor resistencia mecánica que al estar secas.

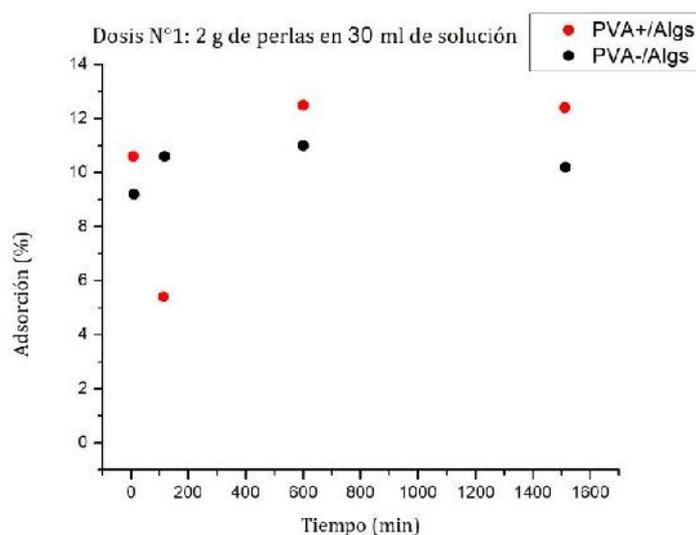


Figura 39: Resultados de remoción de nitratos de las matrices húmedas de PVA+/Ags y PVA-/Ags.

Los hidrogeles en estado húmedo presentaron un diámetro de aproximado de 4 mm, y un aspecto transparente (Figura 24). Los resultados del ensayo de remoción mediante estas perlas sintetizadas con PVA- y PVA+ se observan en la Figura 39, en ambos casos se utilizó una dosis de 2 g de hidrogeles en 30 ml de solución ideal de nitratos.

Se observa claramente en los gráficos presentados que los valores de remoción de nitratos son muy bajos en ambas matrices. Utilizando PVA+ se obtuvo una leve diferencia, al llegar a un 12,5 % de adsorción mientras que el máximo con PVA- se dio en un 11 %. A pesar de esto, se puede destacar la estabilidad de los valores obtenidos y que se llega a una saturación de adsorción muy rápidamente (el primer valor registrado en torno a los 10 minutos se asemeja al último tomado).

Si bien los valores de remoción fueron pobres, se pudo destacar la gran integridad física que presentaron las perlas, en los dos casos, resistiendo casi sin mostrar degradación durante más de un día de ensayo. De todos modos, se apreciaron leves diferencias en la resistencia de las esferas formadas, la cual fue mayor en el caso de la matriz con PVA+. Esto pudo ser distinguido no solo al tacto (al presionar las esferas), sino también visualmente en el propio ensayo de remoción, en el cual se vio como las esferas con PVA- empezaban a desintegrarse. Esto último, pudo ser corroborado con los valores de absorción a  $\lambda=275$  nm, que dan un indicio del contenido de materia orgánica, siendo estos mayores en la matriz con PVA- para altos tiempos, significando la pérdida de materia orgánica durante el ensayo en batch.

Por otro lado, se evaluó la capacidad de adsorción de nitratos de las esferas en estado seco, las cuales presentaban un diámetro de 2 mm. En este caso los resultados de adsorción fueron aún peores, como se esperaba, ya que no se observó capacidad alguna de remoción de  $NO_3^-$ , por lo cual se descartó continuar con la evaluación de la remoción con hidrogeles en este estado.

A pesar de que los valores de remoción de la matriz son bajos, el objetivo es que actúe como un medio para vehicular al componente activo (HT), sin limitar la capacidad de este para remover nitratos. Es por esto que, se continuó con la misma para la síntesis del material compuesto de PVA/Ags/HT. En el MC se utilizó la HT9 debido a que es la arcilla que previamente mostró mejores resultados de adsorción.

De esta forma se sintetizó el MC siguiendo el procedimiento enunciado en 3.2.2. Se realizaron modificaciones tanto en el proceso de formación de hidrogeles como en el del ensayo en batch, para optimizar la adsorción de nitratos del sistema. Las variables modificadas fueron:

- Relación másica entre los componentes: PVA/Ags/HT (modificada durante el proceso de síntesis de los hidrogeles).
- Dosis empleada en los ensayos en batch.

Las concentraciones y masas utilizadas para la síntesis del material, junto con las dosis para el ensayo de remoción se enuncian a modo de resumen en la *Tabla 6*. En todos los casos las perlas presentaron un diámetro del orden de los 4 mm en estado húmedo, con un aspecto de color blanco por el agregado de HT.

Nombre muestra	Relación PVA/Ags/HT	Cantidad PVA agregado (g)	Cantidad Ags agregado (g)	Cantidad HT agregada (g)	Dosis: Masa de hidrogeles (g) en 30 ml de solución
MC1+	1:1:0,6	0,502	0,500	0,305	2
MC1-	1:1:0,6	0,505	0,504	0,300	2
MC2	1:1:1	0,505	0,505	0,501	4
MC3	1:1:1,6	0,501	0,501	0,801	4
MC4	1:1:2	0,502	0,504	1,001	4
MC5	3:1:4	0,752	0,252	0,998	4
MC6	1:3:4	0,252	0,752	0,999	4

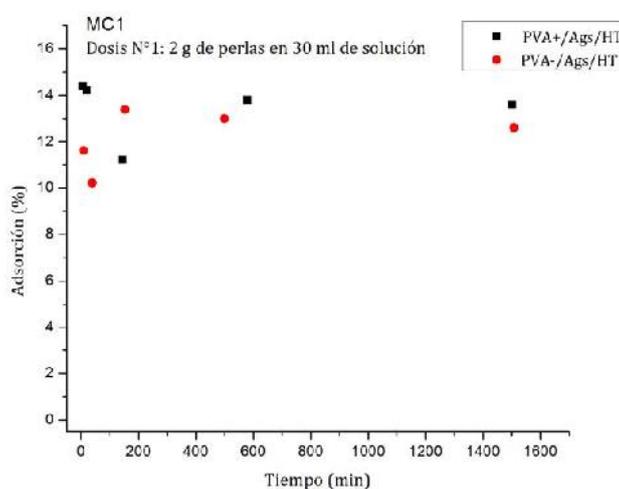
*Tabla 6: Condiciones de síntesis del MC y del respectivo ensayo en batch.*

En un principio, se preparó el MC utilizando una relación másica PVA/Ags/HT de 1:1:0,6, es decir, que durante el procedimiento a los 0,5 g de PVA y Ags se le agregaron 0,3 g de HT.

Fueron conformadas dos tipos de perlas con esta concentración, una donde la matriz se sintetizó a partir del PVA+ (MC1+) y, otra con PVA- (MC1-).

Por los resultados obtenidos al evaluar la matriz de PVA/Ags se podría haber optado por realizar directamente el MC con el PVA+ ya que el mismo presentó una mayor resistencia mecánica. Pero se decidió evaluar nuevamente la síntesis con los dos tipos de PVA, debido a que se planteó como hipótesis que la HT podría actuar como refuerzo estructural (además de componente activo para la remoción de nitratos), mejorando así la resistencia mecánica de las esferas, lo cual representaba la única ventaja de la síntesis con PVA+. Por lo tanto, en el caso de que no haya diferencia entre los MC sintetizados (en cuanto a remoción e integridad de las esferas), se optaría por las de PVA- por su menor costo.

En la *Figuras 40* se observan las curvas de remoción de nitratos de los primeros MC sintetizados. El ensayo fue realizado utilizando una dosis de 2 g de esferas en 30 ml de una solución ideal de nitratos de 100 ppm:



*Figura 40: Resultados de remoción de nitratos para MC1+ (PVA+/Ags/HT) y MC1- (PVA-/Ags/HT).*

Como se observa, los valores de remoción del MC son levemente superiores respecto a los de la matriz. Se obtuvo una buena compatibilidad entre la matriz y la HT, manteniendo la integridad de las esferas durante todo el ensayo de remoción. Aunque para tiempos largos las perlas de MC1- comenzaron a liberar la arcilla en forma leve, y sumado a que la resistencia al tacto de las bolas de MC1+ era mucho mayor, se decidió preparar todas las síntesis a partir de PVA+ de aquí en adelante.

Por otro lado, los valores de remoción siguen siendo bajos (alrededor del 15 %), por lo cual fue necesario seguir realizando modificaciones, tanto en las relaciones entre los componentes como en las dosis empleadas en las pruebas de remoción.

De este modo, se decidió incrementar la cantidad de arcilla para optimizar la capacidad de remoción del MC. Para ello se sintetizaron las formulaciones MC2, MC3 y MC4 en las relaciones másicas de PVA/Ags/HT de 1:1:1, 1:1:1,6 y 1:1:2 respectivamente (como se observa en la *Tabla 6*). Además, se duplicó la dosis utilizada durante los ensayos de remoción en batch, respecto a los casos de MC1, utilizando 4 g de perlas en 30 ml de solución de nitratos. Los resultados obtenidos se observan en la *Figura 41*:

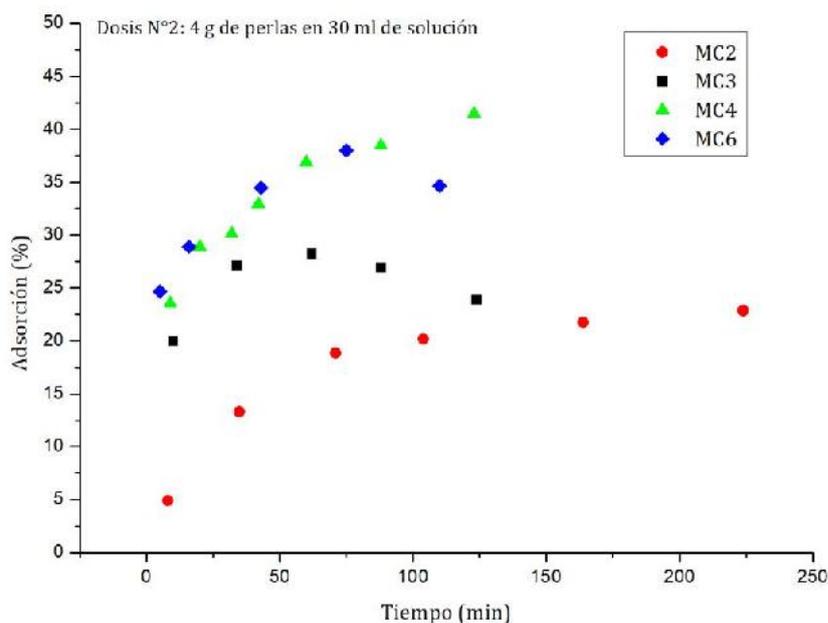


Figura 41: Resultados de remoción de nitratos con MC2, MC3, MC4 y MC6.

Se puede apreciar un incremento en el porcentaje máximo de remoción al ir aumentando la cantidad de HT del MC. En el MC2 se llegó a obtener un 23 % de eliminación, en MC3 un 28% y para el MC4 un 41% de adsorción de nitratos. Lo mismo ocurre para la tasa de adsorción, la cual se incrementa con el contenido de HT. Mientras mayor sea la remoción por parte del material a menores tiempos, será más efectivo para aplicar en un sistema filtrante, debido a que podrá purificar un mayor caudal de agua.

Otro aspecto a tener en cuenta es la integridad de las perlas. Dicha propiedad disminuyó al ir aumentando el contenido de HT desde MC1 hasta MC4. Esto se evidenció durante los ensayos en batch los cuales tuvieron que ser cortados a menores tiempos para MC con más cantidad de arcilla, por la presencia de partículas de HT sueltas en la solución tratada. En el caso de MC2 la rotura de las perlas se observó a los 224 minutos de ensayo, mientras que para MC3 y MC4 ocurrió a 125 y 90 minutos respectivamente (en MC1 se pudo registrar valores luego de un día de ensayo). Cabe aclarar, que para MC4 se decidió tomar un punto más (en 123 minutos) luego de evidenciar la rotura de las perlas filtrando la solución. Esta pérdida de integridad física y funcional de los hidrogeles por el desprendimiento del componente activo es debido a que para MC con mayores cantidades de HT, hay una menor proporción de matriz por lo que se reduce la fase continua sobre la que se encuentra dispersa la HT, disminuyendo la cohesión. Es decir, que al haber más HT la matriz no llega a rodear o contener correctamente a todas estas partículas, por lo que parte de ellas no actuaron como un refuerzo para el MC, como antes se había planteado, generando un efecto contrario sobre las propiedades mecánicas del material.

Es importante destacar que el ensayo de remoción en batch presenta un ambiente más agresivo para las perlas del MC que el del sistema filtrante basado en una columna. En el sistema en batch las esferas están en constante agitación, impactando unas con otras y contra las paredes del recipiente. Mientras que en la columna se espera que las esferas estén inmóviles y siendo atravesadas por un flujo constante de agua. Por lo tanto, si bien las esferas se fueron deteriorando más rápido, su resistencia se considera aceptable para la aplicación en un futuro filtro.

A pesar de que las modificaciones tanto de dosis utilizada durante el ensayo, como de concentraciones en el material compuesto, produjeron un aumento en el porcentaje de nitratos eliminados, el valor alcanzado de 41 % es bastante bajo. Se puede apreciar claramente como la matriz limita la capacidad de remoción del componente activo, al presentar el MC valores de remoción muy por debajo respecto de los valores obtenidos con la HT9. La capacidad de adsorción del MC4 es de 0,43 mg/g de adsorbente, valor que se contrasta mucho al de 40 mg/g de HT9.

Se decidió no seguir aumentando la dosis, ya que mayores valores serían difíciles de aplicar al escalar el potencial sistema de remoción a nivel industrial, teniendo en cuenta las masas de esferas a emplear en función del volumen de agua a descontaminar. Por otro lado, tampoco se probó sintetizar un MC con una mayor proporción de HT, ya que se esperarían peores resultados en cuanto a las propiedades mecánicas de los hidrogeles.

Es por este último motivo, que como última modificación, se optó por evaluar nuevas relaciones másicas entre los componentes de la matriz (PVA/Ags). Consecuentemente, se sintetizaron los compuestos MC5 y MC6, *Tabla 6*. En los mismos se varió la relación entre PVA/Ags en relaciones másicas 3:1 y 1:3 respectivamente, manteniendo la misma cantidad de HT que en MC4. Por un lado, se buscó conseguir una mayor resistencia de las esferas incrementado el contenido de PVA, el cual es agregado comúnmente al Ags con dicho fin<sup>48,52</sup>. De este modo se podría utilizar las perlas hasta mayores  $t_c$  sin que pierdan la integridad física y dada la forma que presenta la curva del MC4 se esperaría poder obtener mejores valores de remoción al poder evaluar hasta mayores tiempos. Por otro lado, al aumentar el contenido de alginato de sodio, se podría esperar un aumento en la cohesión entre los componentes, debido a que este compuesto es el encargado de reaccionar con el  $Ca^{+2}$  para generar el entrecruzamiento durante el goteo, como fue explicado anteriormente (2.4.2.1). Además el Ags presenta más porosidad que el PVA, por lo que al aumentar su proporción, la matriz sería más porosa permitiendo un mayor acceso de los nitratos del agua hacia el componente activo, aumentando la capacidad de remoción del MC y su eficiencia a menores  $t_c$ <sup>49,52,108</sup>. De esta forma, lo que se buscó al ensayar MC5 y MC6 fue testear ambos efectos durante los ensayos de remoción.

Los dos casos presentaron una menor resistencia que la formulación originalmente empleada (MC4). Esto pudo ser observado al evaluar ambos materiales en el proceso de remoción de nitratos, llevados a cabo con una dosis de 4 g de perlas en 30 ml de solución. El MC5 se rompió rápidamente (a los 5 minutos de ensayo comenzó a liberar HT, no se llegaron a tomar puntos). La resistencia de las perlas ya era notoriamente menor al evaluarlas al tacto, probablemente debido a tener una menor cantidad de Ags que reaccione con  $Ca^{+2}$  durante la formación de las perlas. Por lo tanto, al poseer la matriz un menor grado de entrecruzamiento, las perlas presentan una menor cohesión entre sus componentes y una menor integridad generando su fácil rotura.

Para el caso del MC6 los valores de porcentaje de remoción en función del  $t_c$  se muestran en la *Figura 41*. En la misma se puede observar como a bajos  $t_c$  la eliminación de nitratos con MC6 es levemente superior a MC4 (hasta los 75 minutos). Esto puede deberse a que MC6 presenta una mayor porosidad por la composición de su matriz (más contenido de Ags). Por lo tanto, este incremento en la porosidad genera un mayor acceso de los nitratos de la solución hacia la HT del MC, facilitando la remoción de los mismos, como se había planteado. Se obtuvo un máximo de remoción del 38 % en torno a los 75 minutos para MC6, dicho valor fue tomado apenas se comenzó a observar un deterioro en las perlas. Por lo tanto, se decidió solo medir un punto más (filtrando la solución) en 120 minutos, donde ya era evidente la rotura de las mismas. Esto podría estar relacionado con la caída en el porcentaje de remoción debido a una posible liberación de nitratos.

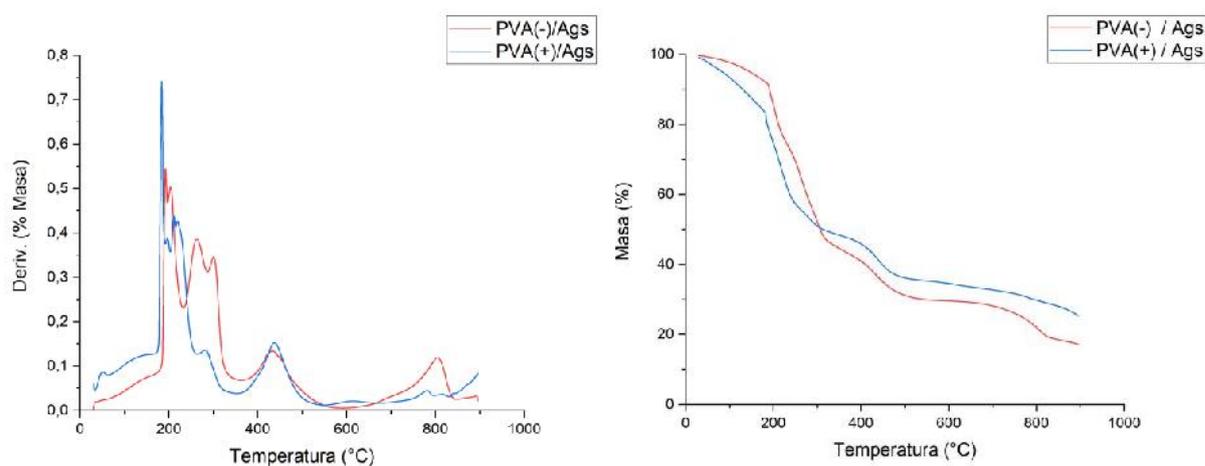
De este modo, se pudo concluir que la resistencia mecánica de las perlas MC6 es menor a la de MC4, ya que la pérdida de integridad de las esferas ocurre en  $t_c$  menores para el ensayo en batch (relacionado a un menor contenido de PVA).

Se determinó que los mejores resultados se obtuvieron con el MC4, donde se llegó a valores de remoción por encima del 40 % luego de 2 horas de  $t_c$ . Si bien se pudieron ir mejorando los valores de adsorción con distintas modificaciones en las variables, dado que ninguna de las dos podía seguir siendo modificada (aumento en la dosis de esferas durante el ensayo o de HT en el MC) por lo mencionado anteriormente y los resultados de remoción no se asemejaron a lo esperado, se decidió continuar con las pruebas, pero utilizando otro material.

Otro de los fuertes fundamentos que nos llevó a tomar esta decisión, fue el hecho que las pruebas de remoción realizadas sobre el MC, fueron llevadas a cabo utilizando soluciones ideales, es decir soluciones preparadas en el laboratorio que contienen como único anión a los nitratos ( $NO_3^-$ ). Mientras que, en los casos de aplicación real, las aguas contaminadas no contienen únicamente nitratos como iones, sino que presentan otras especies. Por lo tanto, existirá en esos casos una competencia entre aniones, disminuyendo así el número de sitios activos para la remoción de nitratos, lo cual se vería reflejado en menores valores de remoción del sistema.

#### 4.2.2 TGA y DTG

La estabilidad térmica de la matriz de PVA-Ags y del MC4 fueron analizadas mediante la obtención de las curvas de TGA y DTG, *Figura 42 y 43*.



*Figura 42: Análisis térmico de TGA y DTG de la matriz de PVA+/Ags y PVA-/Ags.*

Los termogramas correspondientes a las matrices de PVA+/Ags y PVA-/Ags muestran curvas parecidas, donde se presentan eventos similares. En una primera instancia se produce una pérdida de masa (entre un 5-15%) desde una temperatura ambiente hasta alrededor de los 200 °C debido a la eliminación del agua adsorbida (con una máxima velocidad de deshidratación a los 185 °C)<sup>109,110</sup>. Esta caída en la masa es levemente superior en PVA+/Ags probablemente por una mayor exposición al ambiente durante la manipulación de la muestra (más absorción de humedad).

Luego, se producen diferentes etapas de pérdida de masa por la degradación de los componentes de la matriz. Es difícil distinguir el inicio de dicha degradación debido a que ocurre en un rango de temperaturas similar a la eliminación del agua adsorbida. De este modo se aprecia un pico (en el DTA) en torno a los 260-300 °C, debido a reacciones de

eliminación (como el desprendimiento de grupos laterales en el PVA) y descomposición del Ags, produciendo una pérdida de masa en torno al 30 %. Una segunda caída menor de la masa (en 435 °C), de aproximadamente un 14 %, se puede atribuir a las reacciones de escisión en cadena<sup>110,111</sup>.

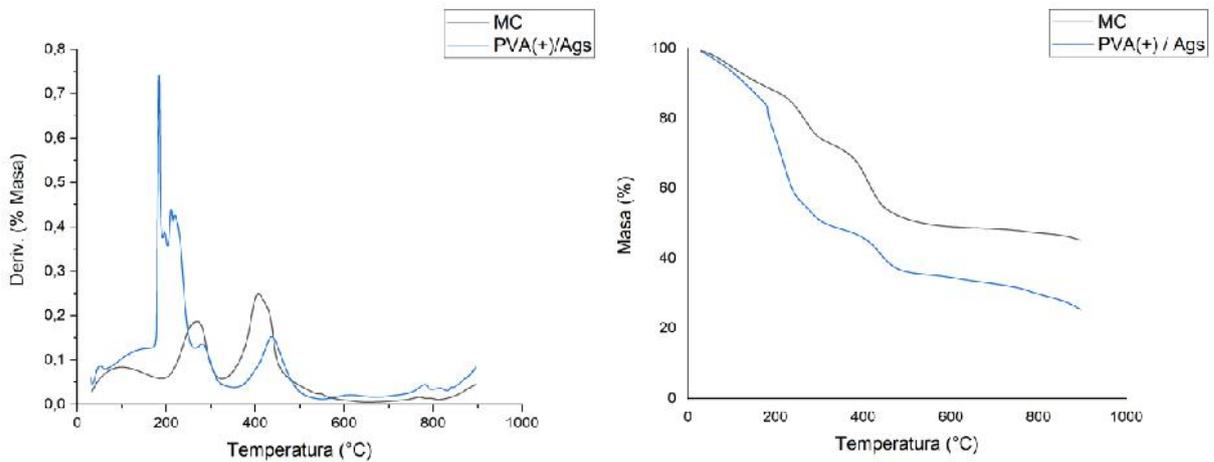


Figura 43: Análisis térmico de TGA y DTG de la matriz de PVA+/Ags y MC.

Para el caso del MC se pueden distinguir las mismas 3 etapas mencionadas que en los casos anteriores, pero con una pérdida menor de masa. Esto se debe a que la mitad del peso del MC corresponde a HT calcinada, la cual no sufre cambios significativos durante el ensayo. De este modo la pérdida de masa corresponde solo a los componentes de la matriz. Esto se evidencia en la masa residual, la cual es de un 45 % para el MC mientras que para PVA+/Ags ronda el 25 %. Esto mismo se observa en el DTG del MC, presentando 3 picos bien marcados y de menor tamaño que los correspondientes a los del análisis de la matriz.

Por otro lado, se puede evidenciar que la estabilidad térmica del MC es ligeramente menor a la de la matriz de PVA+/Ags. Esto se distingue al comparar las temperaturas de los distintos picos en el DTG, observando que para el MC los mismos se encuentran corridos hacia menores valores (por ejemplo, el tercer pico del MC se encuentra en 407 °C, mientras que en el análisis de la matriz está a 437 °C). Esto podría deberse a la acumulación de calor en las capas de silicato de la HT, actuando como fuente interna de calor acelerando la degradación en la matriz polimérica<sup>109,110</sup>.

### 4.2.3 DSC

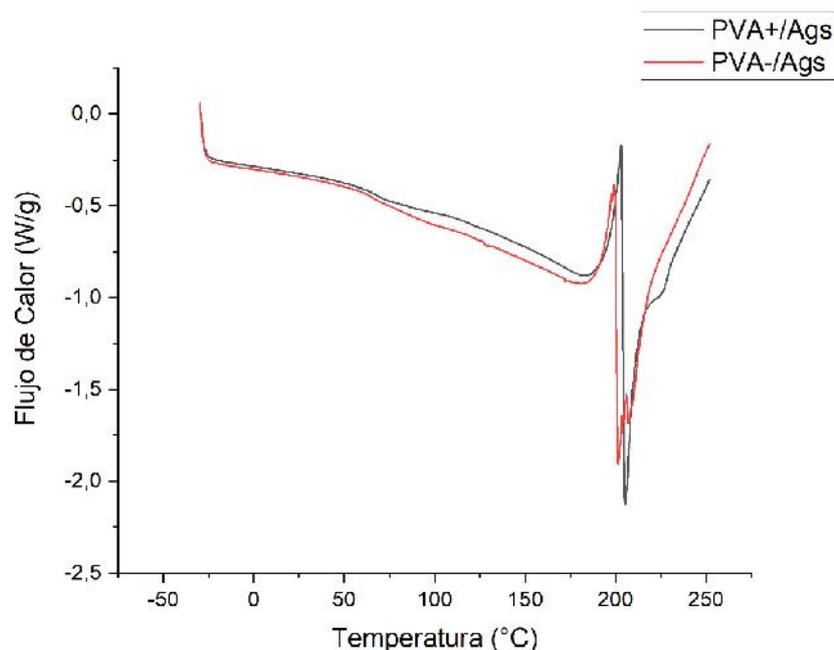
A continuación, se presentan las curvas de DSC para los distintos tipos de matrices de PVA/Ags (con PVA- y PVA+), así como para el material compuesto.

A partir de estos gráficos, es posible evaluar los eventos más relevantes que sufren los materiales en un amplio rango de temperaturas. Esto es muy importante, ya que nos permite saber cómo se va a comportar el material en servicio, en función de las distintas temperaturas de trabajo.

Existen casos en los que el agua a ser tratada se encuentra a temperaturas mayores o incluso menores que la temperatura ambiente, es por ello que se requiere conocer distintas propiedades del material y así asegurar la estabilidad térmica del mismo. Dichas propiedades pueden ser obtenidas mediante esta técnica, de forma tal de utilizarlas en el diseño para predecir el comportamiento de los materiales en servicio.

Mediante el análisis de las curvas de DSC obtenidas fue posible la determinación de temperaturas características como la de transición vítrea ( $T_g$ ), y la temperatura de fusión. Además, se obtuvieron los  $\Delta H$  de fusión integrando el área bajo los picos y se calcularon los porcentajes de cristalinidad.

En la *Figura 44* se observa la curva del ensayo de DSC de las esferas de la matriz PVA-/Ags. El valor de la  $T_g$  fue tomado como la intersección entre dos pendientes alrededor de un pequeño “escalón” que se observa en la curva. Así se determinó que  $T_g = 65,12$  °C. Desde el punto de vista físico, a partir de este valor de temperatura, las cadenas poliméricas adquirirán una mayor movilidad, cambiando así su comportamiento frente a los esfuerzos aplicados.



*Figura 44: Curva de ensayo de DSC de hidrogel de PVA-/Ags y PVA+/Ags.*

Luego se observa un pico endotérmico correspondiente a un proceso de fusión. La temperatura de fusión ( $T_{\text{fusión}}$ ) es de 201,5 °C, y el valor de la entalpía de fusión ( $\Delta H_{\text{fusión}}$ ) es de 30,01 J/g. Este valor se obtuvo integrando con el software Origin el área de dicha porción de la curva. Posteriormente se calculó la fracción de cristalinidad ( $X_{cr}$ ), mediante la *Ecuación 20*.

En la *Figura 44* también se observa la curva del ensayo de DSC de las esferas de la matriz PVA+/Ags. En primer lugar, se aprecia como la forma de la curva es prácticamente idéntica a la anterior, ya que solo se modificó el  $M_w$  del polímero utilizado.

De dicha curva se obtuvo que el valor de la  $T_g = 70,18$  °C, el cual fue tomado nuevamente como la intersección de las dos pendientes. Este valor es mayor al obtenido con el PVA de menor  $M_w$  (como se esperaba), debido a que posee cadenas más largas, teniendo menor volumen libre que el PVA-. Entonces, dado que el “espacio” disponible para moverse que poseen las cadenas poliméricas (volumen libre) es menor, el valor de la temperatura de transición vítrea es mayor <sup>112</sup>.

También se observa el pico endotérmico, correspondiente al proceso de fusión, con un leve aumento en la temperatura y en la entalpía de fusión. Esto último implica la obtención de un polímero con una mayor cristalinidad ( $X_{cr}$ ), ya que al nuclear más cristales, la energía requerida para el proceso de fusión de los mismos será mayor. Si bien las diferencias en los porcentajes de cristalinidad de ambos polímeros (el de menor y mayor  $M_w$ ) son mínimas,

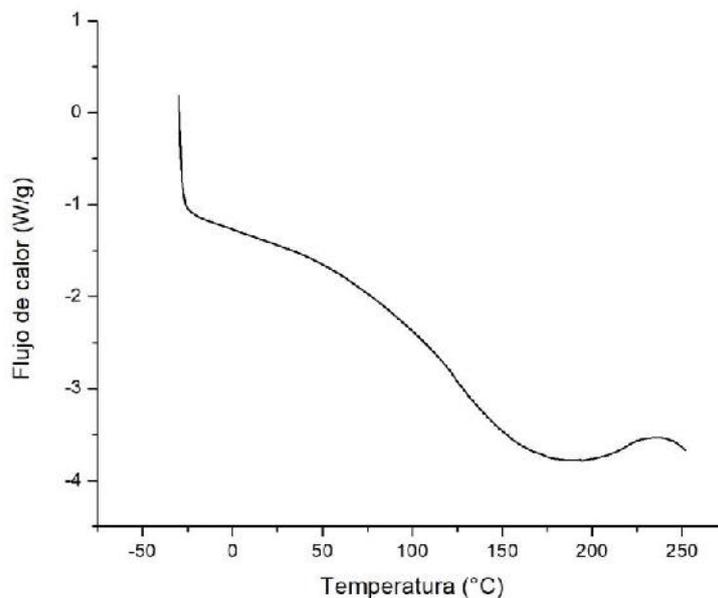
contrastan con lo esperado desde el punto de vista teórico. Esto es debido, a que mientras mayor sea el peso molecular del polímero, al poseer cadenas poliméricas más largas, disminuye la movilidad de las mismas dada la disminución en el volumen libre<sup>112</sup>. De esta forma, estas cadenas son más difíciles de acomodar en un retículo cristalino, disminuyendo así el grado de cristalinidad.

En la *Tabla 7* se resumen los resultados obtenidos mediante la técnica analizada:

	$T_g$ (°C)	$T_m$ (°C)	$\Delta H_{fusión}$ (J/g)	$X_{cr}$ (%)
<b>PVA-/Ags</b>	65,12	201,50	30,01	43,30
<b>PVA+/Ags</b>	70,18	205,36	31,32	45,19

*Tabla 7: Datos obtenidos a partir del análisis de DSC para las matrices de PVA+/Ags y PVA-/Ags.*

Por último, en la *Figura 45* se observa la curva del ensayo de DSC del material compuesto de PVA/Ags/HT:



*Figura 45: Curva de ensayo de DSC de esferas de material compuesto PVA/Ags/HT*

En este caso la forma de la curva difiere notablemente respecto de las dos anteriores, dada la incorporación de la arcilla a la matriz polimérica. La particular morfología de esta curva (la cual coincide con otras investigaciones relacionadas<sup>113</sup>) se justifica por el hecho que la HT tiene una gran capacidad de adsorción de humedad, de esta forma alrededor de los 100°C dicha agua presente en la estructura comienza a evaporarse, “tapando” los eventos térmicos posteriores, incluso aquellos que ocurrirían temperaturas bastante superiores, como la fusión del polímero semicristalino. De esta forma, no se pueden sacar conclusiones en cuanto a dichos eventos térmicos. Una posible alternativa, sería realizar una primera corrida del ensayo (obviamente sin llegar a la degradación del polímero), de forma de eliminar la humedad presente, y luego una segunda corrida, para ver si de esta forma se pueden observar dichos eventos.

En cuanto al valor de Tg obtenido, el mismo se ubica en torno los 73,33 °C. Se determinó nuevamente utilizando la misma metodología a los casos anteriores. De esta forma se observa un leve aumento en dicha temperatura, respecto a las dos matrices previamente evaluadas. Esto podría deberse a una restricción en la movilidad de las cadenas poliméricas, dada la presencia de la arcilla inmersa en la matriz<sup>113</sup>.

### 4.3 Hidrogeles de quitosano

Se realizó la síntesis de hidrogeles de quitosano con el fin de evaluar la capacidad de remoción de nitratos y su posible aplicación en un sistema filtrante. Para esto, se funcionalizaron los hidrogeles elaborados para mejorar sus propiedades en relación a la remoción de nitratos, según lo observado en fuentes bibliográficas<sup>54,114</sup>. De este modo se protonaron los grupos amina (quedando con carga positiva) de forma de tener mayor tendencia a la adsorción de aniones. Pero como el tratamiento con HCl concentrado es muy agresivo, se entrecruzó con glutaraldehído para mejorar la resistencia y evitar la degradación de las perlas al entrar en contacto con el ácido.

De este modo se sintetizaron dos tipos de perlas, unas utilizando como reactivo de partida el quitosano de medio Mw y otras con el de bajo Mw (como fue explicado en la sección 3.2.3), para comparar sus resultados. Pero al conformar los hidrogeles, aquellos obtenidos a partir del quitosano de menor Mw no presentaron una buena integridad mecánica, rompiendo y disolviéndose luego de estar unos minutos en la solución de NaOH en agitación (durante el goteo). Debido a esto no se les pudo realizar los tratamientos siguientes, descartando dicho reactivo.

Por otro lado, se pudieron sintetizar hidrogeles funcionalizados con el quitosano de medio Mw sin inconvenientes, siguiendo el procedimiento antes mencionado. Estos presentaron un diámetro en un estado seco de 2 mm (*Figura 25*). Se testeó la capacidad de remoción de dichas perlas utilizando una dosis de 1,4 g del material adsorbente en 100 ml de solución ideal de nitratos, dosis mucho menor a la empleada en los ensayos del MC (cabe destacar que las perlas de quitosano se encontraban en un estado seco, mientras que para PVA-Ags eran húmedas). Los resultados se muestran en la *Figura 46*.

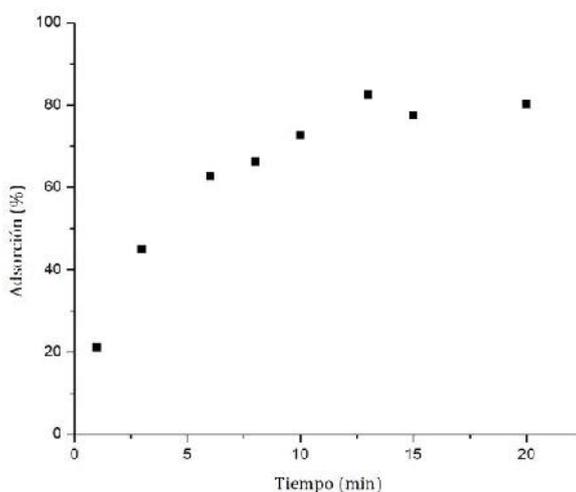


Figura 46: Resultados de remoción de nitratos con quitosano de medio Mw (dosis 1,4 g en 100 ml).

Los valores obtenidos fueron muy buenos, llegando a un 82 % de adsorción de nitratos para un  $t_c$  de 13 min, máximo que se mantiene estable al medir a los 20 min. Se observa una consistencia en los resultados de remoción, con una tendencia asintótica en dicho máximo. Por lo tanto, el material no solo demostró una alta capacidad de adsorción de los iones en estudio, sino también que lo efectuó a altas velocidades. Este último aspecto es fundamental, ya que, a la hora de escalar el producto a nivel industrial, se busca que la etapa de remoción de nitratos sea lo más rápida y efectiva posible para disminuir tiempos en los procesos industriales maximizando la producción.

Si tenemos en cuenta el  $t_c$  y los porcentajes de adsorción obtenidos, se puede denotar una gran ventaja de los resultados con quitosano respecto de los de hidrotalcita (HT9) y MC. Si bien con la HT se llegó a remociones del mismo orden, los tiempos rondaron los 300 min, valores mucho mayores y menos eficientes.

### 4.3.1 Optimización de la síntesis

Debido a los buenos resultados antes mencionados, se decidió evaluar la capacidad de remoción del quitosano en distintos estados. Es decir, omitir alguna de las etapas de la síntesis del mismo, de forma tal de cuantificar la importancia de cada paso del tratamiento realizado a las perlas sobre su capacidad de remoción. De esta forma se busca extraer alguna de las etapas, para obtener un producto final más económico, facilitando y acortando el proceso de síntesis.

Las variables cuya influencia se decidió evaluar fueron:

- Proceso de entrecruzamiento en glutaraldehído.
- Protonación del quitosano en HCl concentrado.
- Secado de perlas

Se decidió evaluar estas variables por los costos asociados a sus reactivos y por el tiempo demandado en cada etapa, lo cual disminuye notablemente la capacidad productiva, y consecuentemente los ingresos asociados a la producción.

De esta forma se realizaron cuatro nuevas evaluaciones de remoción en distintas muestras de quitosano: sin post-tratamiento (QST), solo entrecruzado (QSE), solo funcionalizado (QSF) y funcionalizado húmedo (QFH). La dosis utilizada en los ensayos fue de 1,4 g de perlas en 100 ml de solución de nitratos.

- *Quitosano sin post-tratamiento (QST)*: hidrogeles secos a los que no se les efectuó ni el proceso de entrecruzamiento con glutaraldehído ni de funcionalización con HCl (fueron evaluadas luego de ser secadas tras retirarse de la solución de NaOH).

- *Quitosano solo entrecruzado (QSE)*: hidrogeles que fueron puestos a secar a temperatura ambiente luego del proceso de entrecruzamiento (no se funcionalizaron).

- *Quitosano solo funcionalizado (QSF)*: perlas donde se saltó el paso de entrecruzamiento con glutaraldehído, por lo que una vez retiradas de la solución NaOH se les hizo el tratamiento con HCl.

- *Quitosano funcionalizado húmedo (QFH)*: perlas que luego de la funcionalización no fueron secadas, sino que se guardaron en un ambiente refrigerado, para realizar la remoción en un estado de hinchamiento. En este caso no se utilizó la misma dosis debido a que los hidrogeles se encuentran en un estado con agua adsorbida, por lo que pesan más. Por lo tanto, la relación utilizada fue de 4 g en 30 ml de solución de nitratos como en el caso de las perlas de material compuesto.

Al evaluar la remoción del QST, se observó que el material no presentó capacidad alguna para la remoción de nitratos. Los valores de remoción obtenidos a distintos tiempos fueron

nulos. Esto no coincidió con ciertos estudios de investigación, en los cuales se presentaba al quitosano como un material capaz de remover pequeñas cantidades de nitratos, sin necesariamente realizar ningún proceso de funcionalización previo <sup>54,115,116</sup>.

Al realizar el ensayo con QSE nuevamente se obtuvieron resultados nulos en lo que a remoción de nitratos respecta. De esta forma, analizando estos dos resultados se destaca la importancia del proceso de funcionalización en HCl, el cual al generar en la estructura grupos funcionales protonados, como fue mencionado en el marco teórico, le otorga al material la capacidad de adsorber especies con carga negativa.

Luego, se buscó evaluar la remoción del QSF, pero al realizar el proceso de funcionalización en HCl las esferas se deterioraron por completo a los pocos minutos, no llegándose a completar la etapa de protonación (de 30 minutos), e imposibilitando una posterior remoción. Este fenómeno se debe a que las esferas no presentaban la resistencia suficiente para soportar el proceso invasivo con HCl sobre las cadenas poliméricas, dado que el entrecruzamiento en glutaraldehído no había sido realizado (evidenciando la importancia de dicha etapa).

Por último, se llevó a cabo la remoción con perlas húmedas de quitosano funcionalizado (QFH) donde la remoción obtenida fue nula.

De esta forma, se concluyó que los procesos de entrecruzamiento en glutaraldehído y de protonación, son esenciales para la obtención de esferas con propiedades óptimas para la remoción de  $NO_3^-$ , por lo que no deben ser omitidos en los procesos de síntesis.

#### 4.3.1.1 Efecto de la dosis de adsorbente

La dosis de adsorbente utilizado durante el ensayo es un importante parámetro debido a que influye en la capacidad de remoción del sistema en batch para una cantidad de adsorbato dada<sup>117</sup>. De este modo, se realizó un estudio del efecto de la dosis de material adsorbente sobre la remoción de nitratos.

Se realizaron ensayos de remoción en batch utilizando dosis de perlas de quitosano funcionalizado de: 0,2 g - 0,5 g - 0,7 g - 0,8 g - 1,1 g - 1,4 g en 100 ml de solución de nitratos ideal. Los resultados se enuncian en la *Figura 47*.

Aquí es evidente como al incrementar la dosis, aumenta el porcentaje máximo de nitratos adsorbidos. Se observa que la eficiencia en la remoción pasa de un 33 % a un 82 %, al incrementar la dosis desde 2 g/lit hasta 14 g/lit. Este aumento está asociado a la presencia de una mayor cantidad de sitios activos, correspondiente al incremento en hidrogeles de quitosano.

Cabe destacar que durante ninguno de los ensayos se distinguió la rotura o pérdida de material de las perlas. También, en todos los casos se pudo advertir una gran consistencia y coherencia en los valores obtenidos (con un aumento del porcentaje en función del tiempo hasta alcanzar un máximo donde se estabiliza), sin presencia de puntos anómalos. Además, se observó una mayor pendiente en la primera etapa de las curvas para dosis más altas, relacionado con una mayor rapidez para la adsorción de nitratos a un determinado tiempo. De este modo, se obtienen porcentajes de remoción máximos más altos para  $t_c$  menores.

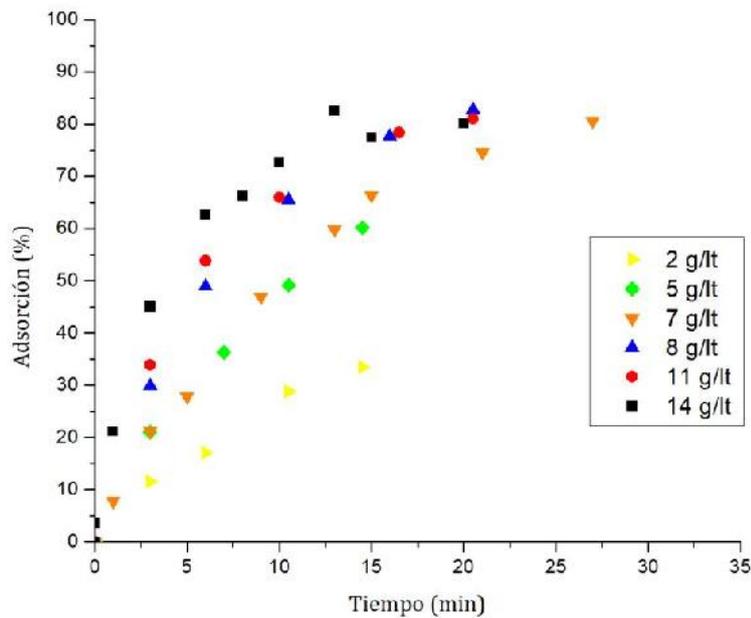


Figura 47: Ensayos de remoción en batch con distintas dosis de quitosano.

En la *Figura 48* se representa la capacidad de adsorción de nitratos por gramo de perlas de quitosano,  $q_t$  (mg/g), obtenido mediante la *Ecuación 1*. Esta variable, junto al porcentaje de contaminante eliminado, es otro modo muy común de presentación de los valores de remoción.

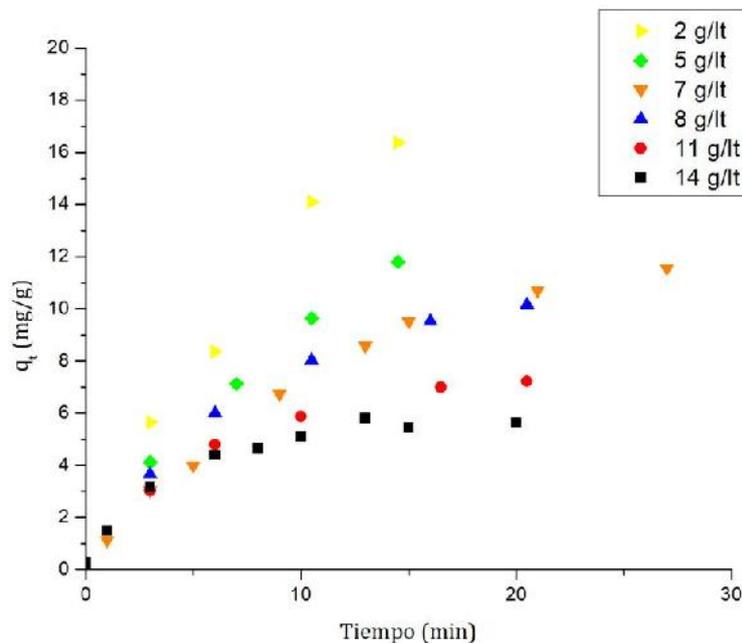


Figura 48: Capacidad de adsorción de nitratos para diferentes dosis de quitosano.

En la *Figura 48* se denota que la capacidad de adsorción en el equilibrio ( $q_e$ ) disminuyó de 16,38 a 5,79 mg de  $N - NO_3^-$  por gramo adsorbente, al aumentar la dosis de 2 g/l a 14 g/l de hidrogeles de quitosano. Esto es debido a que para menores valores de dosis se produce

una mayor saturación de los sitios activos de las perlas, es más probable que se dé la remoción ya que hay más adsorbato disponible. Además, se puede observar mejor, como a medida que aumenta la dosis se llega antes (menores  $t_c$ ) al valor de remoción de equilibrio<sup>118</sup>.

A partir de estos datos, se determinó la dosis óptima para la remoción de nitratos en un sistema en batch con perlas de quitosano funcionalizado. La idea de dosis óptima hace referencia a una cantidad de hidrogeles para la remoción eficiente de los iones en estudio, requiriendo altos niveles de adsorción en tiempos cortos. Se desea determinar dicha dosis para emplearla en los siguientes ensayos de reutilización y remoción en aguas reales.

En la *Figura 49a* se muestran los valores máximos de remoción de acuerdo a la dosis empleada. Aquí se observa que un aumento más allá de la dosis de 7 g/lit no produce modificaciones significativas en el valor máximo de adsorción registrado. Con una cantidad de 5 g/lit de hidrogeles se obtuvo un porcentaje límite del 60,20 % de adsorción (mucho mejor comparado al material compuesto, MC4), luego para 7 g/lit un 80,59 % (se ve un gran incremento respecto a la dosis anterior), y ya para mayores valores no se consiguieron grandes diferencias respecto al máximo de remoción (para las dosis de 8-11-14 g/lit el porcentaje ronda en un 82 %). Debido a esto, se optó por elegir como dosis óptima la de 7 g/lit, y se realizó una curva completa tomando más valores para distintos  $t_c$  (*Figura 49b*). Con dicha dosis se obtuvieron altos valores de eliminación de nitratos, lo cual es primordial para disminuir las concentraciones de estos iones en aguas, a valores aceptables por las leyes vigentes.

Los valores obtenidos (tanto en porcentaje, tiempo de contacto y en capacidad de adsorción,  $q_e=11,56$  mg/g) son semejantes, y hasta superiores, a los reportados por diversos estudios que utilizan condiciones de análisis similares (<sup>118</sup>reporta  $q_e=8,3$  mg/g, <sup>29</sup> $q_e=23$  mg/g y en <sup>119</sup> $q_e=8,5$  mg/g). Otros autores registran valores muy superiores de capacidad de adsorción de nitratos con quitosano (<sup>93</sup> $q_e=113,1$  mg/g, <sup>116</sup> $q_e=104$  mg/g y <sup>120</sup> $q_e=97,5$  mg/g ). Pero hay que tener en cuenta que los ensayos se llevan a cabo en diferentes condiciones de pH, dosis de adsorbente, concentración de adsorbato en solución, tiempo de ensayo y volumen de solución, entre otras, que modifican el resultado de capacidad dificultando la comparación con el valor obtenido en el presente trabajo.

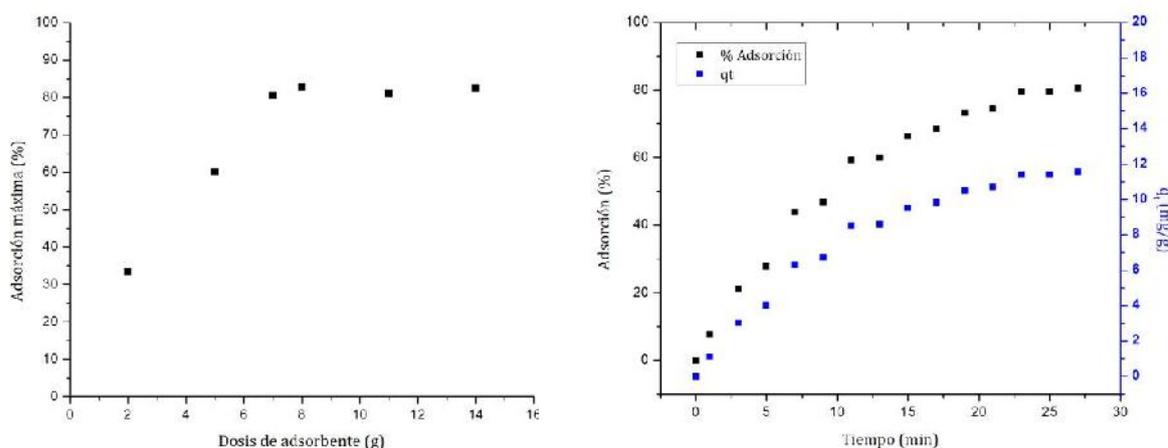


Figura 49: A) Izquierda: Curva de porcentajes de adsorción máximos para distintas dosis. B) Derecha: Curva completa de porcentaje y capacidad de remoción de nitratos con dosis de 7 g/lit de hidrogeles de quitosano.

### 4.3.1.2 Evaluación de reúsos

Se llevó a cabo una evaluación de la capacidad de reutilización de los hidrogeles de quitosano funcionalizado para la adsorción de nitratos. De esta manera, se realizó un tratamiento en una solución de NaOH, procedimiento aclarado en la sección 3.2.3.3. Esta es una característica muy importante del material, ya que disminuye notablemente los costos asociados (gracias a poder reutilizarlo realizando un simple y breve tratamiento) y el impacto ambiental que pudiese producir.

Se determinó el número de reúsos posibles a partir del estudio de la capacidad de remoción luego de cada ciclo, evaluando los valores de adsorción máximos y tiempos asociados, y el daño del material (debido a que al deteriorarse se imposibilitan usos posteriores).

Para ello se utilizaron como hidrogeles de partida, los utilizados para llevar a cabo el análisis de una curva completa con la dosis de 7 g/lt, *Figura 49*. Luego a estas perlas se les fueron realizando los tratamientos para la reutilización en cada nuevo ciclo. En total se pudieron llevar a cabo 3 ciclos de reuso, cuyos porcentajes de remoción se enuncian en la *Figura 50*.

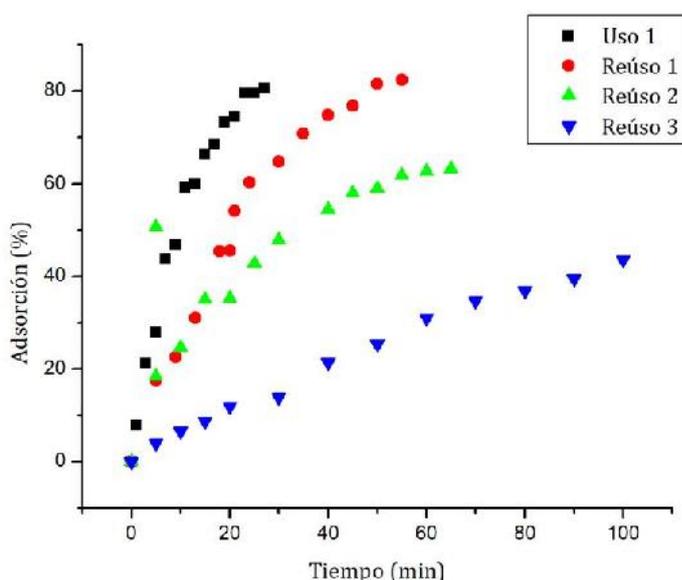


Figura 50: Análisis de ciclos de reuso para la adsorción de nitratos con quitosano (dosis 7 g/lt).

Se observa en los primeros 2 reúsos evaluados, una coherencia en los puntos obtenidos, con curvas de morfologías similares a las del uso 1, con porcentajes de remoción crecientes hasta un máximo. Sin embargo para el tercer reuso no solo se evidencian diferencias en los valores y tiempos de remoción, sino también en la forma de la curva, la cual parece presentar un comportamiento lineal (se cortó el ensayo antes de alcanzar el máximo) y con una menor pendiente en el tramo inicial.

Los valores de remoción presentados en las reutilizaciones evaluadas son muy positivos. En el reuso 1 se consiguieron valores máximos similares a los originales (Uso 1), con un comportamiento asintótico en torno a valores mayores al 80 % de remoción. Para el segundo reuso el máximo evaluado se da en valores cercanos al 65 %, mostrando así una tendencia a la pérdida de la eficiencia del proceso de adsorción a medida que se reutiliza el material. Además, se observa una disminución de la velocidad de adsorción con el aumento de los reúsos, un corrimiento de los valores de remoción hacia mayores t. Esto se distingue claramente en el reuso 3, donde la tasa de remoción de nitratos disminuyó notablemente frente a las anteriores. Para dicho ensayo, se observaron valores de remoción cercanos al

45 % a los 100 minutos de  $t_c$ , mientras que este valor de adsorción en el uso 1 se observaba a los 7 minutos, y en los reúsos 1 y 2 se presentaban a los 17 y 25 minutos respectivamente. Es por este motivo que se decidió no seguir evaluando nuevos ciclos de reutilización ya que mayor cantidad de reúsos implicaría aún menores valores de eliminación, y tiempos necesarios excesivamente elevados. Es decir, que no se decidió proseguir realizando ciclos de reutilización ya que no se esperaban buenos resultados en un hipotético 4 reuso.

Otro aspecto fundamental a tener en cuenta, es el hecho de que las esferas presentaron una gran integridad física a lo largo de todos los ciclos, pudiendo ser evaluadas hasta tiempos elevados sin presentar pérdidas de materia orgánica durante el proceso de remoción (el aspecto de las perlas en el último reuso era idéntico a las del comienzo).

#### 4.3.1.3 Quitosano económico de industria nacional (QTE)

Se procedió a estudiar la capacidad de remoción de otros hidrogeles de quitosano, sintetizados a partir de un precursor químico de origen nacional (quitosano de química Pereda). De esta forma se busca maximizar la rentabilidad manteniendo las propiedades (de integridad y adsorción), teniendo en cuenta que este precursor químico es mucho más económico que el empleado hasta el momento.

La síntesis de hidrogeles funcionalizados con el quitosano más económico fue realizada con una metodología similar a la utilizada para el quitosano de medio Mw (sección 3.2.3). Sin embargo, se realizaron lotes de menores cantidades, ya que al poseer el reactivo de partida un distinto Mw, se debía encontrar la proporción óptima de quitosano a agregar.

Para ello, primero se realizó la síntesis disolviendo 0,4 g de quitosano en 20 ml de ácido acético al 2 %, utilizando la proporción original (2 g de polímero en 100 ml de solución de ácido). Al no poder gotear la disolución obtenida por la muy baja viscosidad, se prepararon lotes con diferentes concentraciones de quitosano en 20 ml de ácido. En la *Tabla 8* se muestran las concentraciones de quitosano utilizadas y las condiciones de goteo, ya que en algunos casos se modificó la concentración de la solución de NaOH sobre la que se produce la formación de las perlas, buscando una mayor gelación de las mismas:

Nombre Muestra	Masa de quitosano en 20 ml solución de Ac. Acético (g)	Masa equivalente de quitosano, en 100ml de solución de Ac. Acético (g)	Concentración de solución NaOH (mol/lit)
QTE1	0,40	2,00	- *
QTE2	0,80	4,00	- *
QTE3	1,00	5,00	0,5
QTE4	1,20	6,00	0,5
QTE5	1,40	7,00	0,5
QTE6	1,40	7,00	5,0
QTE7	1,60	8,00	0,5
QTE8	1,60	8,00	5,0
QTE9	2,00	10,00	- *

*Tabla 8: Condiciones de síntesis para los hidrogeles de quitosano económico. \* No se pudo realizar el goteo*

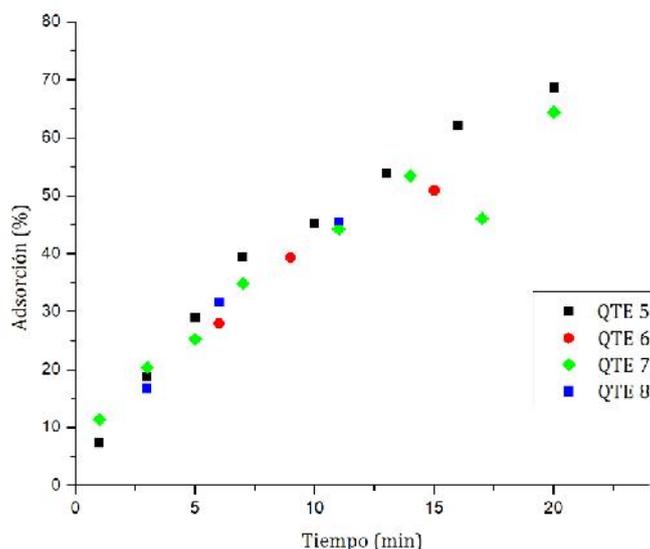
Como ya fue mencionado, primero se debió ajustar la proporción adecuada de reactivo a utilizar para formar los hidrogeles de quitosano económico (QTE). Las relaciones mínimas con las que se pudo obtener hidrogeles de QTE fueron de 7 y 8 % p/p de quitosano en ácido glacial acético. Menores proporciones no tenían la viscosidad necesaria para ser goteadas (era muy difícil controlar el flujo en forma de gotas, QTE1 y QTE2) o las perlas perdían completamente su integridad luego de unos minutos de estar en agitación en la solución de NaOH (QTE3 y QTE4, *Figura 51*). No solo se intentó formar perlas con pipetas Pasteur de goma, sino que también se usaron pipetas de vidrio, con las cuales se esperaba obtener perlas más chicas y controlar mejor el goteo, pero tampoco fue posible. Para el caso de proporciones mayores a 8% p/p ocurrió lo contrario, donde el goteo se veía imposibilitado por las altas viscosidades de las soluciones (QTE9).

Al poseer las diluciones de relación 7 y 8 % p/p una viscosidad adecuada para ser goteadas, se decidió realizar dicho proceso sobre soluciones de NaOH de 0,5 M y 5 M. De este modo, se evaluó el proceso de gelado (al modificar sus condiciones, aumentando la concentración de NaOH), buscando obtener mejoras en la resistencia de las esferas.



*Figura 51: A la izquierda se observan perlas que perdieron su resistencia durante el proceso de entrecruzamiento en NaOH (QTE4). A la derecha, perlas QTE5 durante el secado.*

Una vez sintetizados estos 4 tipos de hidrogeles de QTE, con los posteriores tratamientos de entrecruzamiento y protonación, se procedió a realizar el ensayo de remoción de nitratos utilizando la dosis óptima previamente determinada (de 0,7 g de perlas en 100 ml de solución ideal de nitratos), para poder comparar los valores obtenidos con los del quitosano original. En la *Figura 52* se observan las evaluaciones de adsorción de estos 4 tipos de QTE:



*Figura 52: Ensayos de remoción de nitratos con hidrogeles de quitosano económico.*

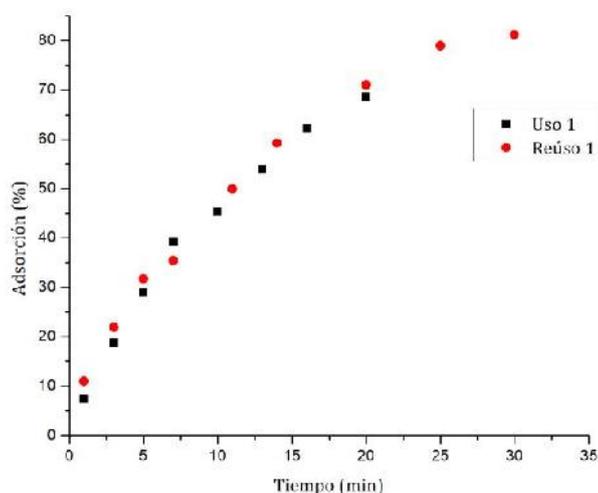
Puede observarse en la *Figura 52* que todas las curvas presentan un comportamiento similar, creciente en remoción, donde no se identifican puntos anómalos, salvo uno para QTE7 el cual puede haberse debido a algún error en la medición.

Los valores obtenidos son muy buenos, llegando hasta casi un 70 % de remoción en QTE5 a los 20 minutos de  $t_c$ , mientras que anteriormente (con el quitosano original), se habían alcanzado valores de un 73 % a dicho tiempo. Por lo tanto, no son tan apreciables las diferencias en cuanto a capacidades de remoción, mientras que si lo son en los costos asociados. Cabe destacar que en el quitosano originalmente utilizado se usaba 2% p/p, es decir que con el QTE se utiliza hasta 4 veces más cantidad de reactivos de partida.

La capacidad de adsorción de las esferas al 7 % y 8 % p/p, presentan valores y tiempos de remoción muy similares, aunque se notan leves mejorías para la muestra de menor cantidad de quitosano.

No se observan grandes diferencias en los valores de remoción obtenidos al realizar el proceso de gelado de las esferas en distintas soluciones de NaOH (0,5 y 5M). Sin embargo, se evidenciaron diferencias en cuanto a la integridad, presentando las perlas goteadas en la solución 5 M una resistencia mucho menor, lo cual no permitió que se sigan tomando valores de remoción pasados los 16 y 12 minutos para QTE6 y QTE8 respectivamente, debido al comienzo de la rotura de las mismas. En cambio, QTE5 y QTE7 presentaron una resistencia mayor, pero al llegar a los 20 minutos de  $t_c$  se comenzó a observar una pérdida de una delgada capa superficial la cual se depositaba en la solución en batch.

Dados estos resultados, se decidió evaluar la reutilización de las perlas únicamente en QTE5. En la *Figura 53*, se muestran los resultados de la remoción del reuso efectuado, junto a los datos originales de QTE5:



*Figura 53: Análisis de ciclos de reuso para la adsorción de nitratos con hidrogeles de quitosano económico.*

Los porcentajes de adsorción de nitratos obtenidos en el primer ciclo de reuso (y único efectuado) del QTE5 son muy buenos, llegando a valores incluso mayores al uso original (tener en cuenta que se cortó el análisis antes de alcanzar el máximo), alcanzando un comportamiento asintótico en torno al 82 % de remoción a los 30 minutos.

Se pudieron tomar valores hasta mayores tiempos de contacto (que en su anterior medición), posiblemente debido a que al realizar el tratamiento de reutilización con solución de NaOH y su posterior lavado con agua destilada, se hayan eliminado las películas superficiales del hidrogel que se encontraban menos adheridas (algunas observadas

durante el ensayo en el primer uso). Sin embargo, en torno al último punto evaluado durante la reutilización, se distinguieron grandes fisuras y pérdida de material en las perlas, como se observa en la Figura 54, que imposibilitaron reúsos posteriores.



Figura 54: Esferas de QTE5 antes de los ensayos de remoción y luego de su 1er reuso (se observa la rotura de las perlas).

Al analizar los diversos estudios realizados sobre hidrogeles de quitosano funcionalizado se pudo, en primer lugar, observar las buenas propiedades que presentaron la mayoría de los casos analizados. Y al realizar un balance entre la capacidad de eliminación de nitratos, la resistencia mecánica de las esferas y el número de reúsos posibles, se determinó que la mejor opción para llevar a cabo un sistema filtrante fue la evaluada en un comienzo (el quitosano de medio Mw originalmente empleado).

Los motivos principales que nos llevaron a esta decisión fueron que si bien la capacidad de adsorción de todos los QTE utilizados fueron muy buenas (prácticamente idénticas al quitosano más puro), se utilizaron mayores masas de quitosano (precisamente 3,5 veces más en el caso del QTE5) y, además, la integridad de las esferas formadas fue claramente inferior, lo que consecuentemente imposibilitó la realización de más de un reuso. De esta forma, cualquier tipo de desventaja en cuanto a costos del quitosano originalmente empleado, podría ser compensada por el hecho de que puede realizarse un mayor número de reúsos manteniendo excelente integridad física y buenas propiedades de remoción.

Otro aspecto no menor, es que QTE presentaba grandes dificultades al ser sintetizado, primero en la estabilización de la viscosidad de la solución (que podía imposibilitar el goteo) y, luego al formar las perlas debido a que perdían su integridad si no alcanzaban un grado de gelado adecuado. De esta forma resultaba complejo reproducir los hidrogeles obtenidos.

#### 4.3.1.4 Isotermas de adsorción

Se determinaron las isotermas de adsorción (explicado en 2.2.1.1) para los hidrogeles funcionalizados sintetizados con quitosano de origen importado de medio Mw, seleccionados como la mejor opción para el sistema filtrante. Para esto se construyeron las isotermas a partir de los ensayos de adsorción a diferentes dosis, enunciados anteriormente (Figura 48). Dichas evaluaciones fueron llevadas a cabo a temperatura ambiente ( $18 \pm 2^\circ\text{C}$ ) y pH neutro. Cabe destacar que en algunas otras investigaciones se opta por realizar los ensayos manteniendo la dosis de adsorbente constante y modificando los valores de concentración de nitratos en la solución de partida, de todas formas, el análisis llevado a cabo por ambas metodologías es igualmente válido<sup>35</sup>. Buscamos realizarlo de la forma

mencionada, ya que los valores de concentración de las aguas contaminadas en la ciudad y los alrededores oscilan en torno a los 100 ppm utilizados, por lo cual no tendría mucho sentido variar las concentraciones en intervalos tan amplios como algunos estudios utilizan (entre 10-400 ppm).

Para dichos ensayos se calculó la cantidad de  $NO_3^-$  adsorbida en el equilibrio  $q_e$  como fue expresado anteriormente. Los datos de  $q_e$  pueden ser analizados por diversos modelos de isothermas de adsorción, los de Freundlich y de Langmuir, son los mayormente utilizados para ajustar los distintos mecanismos de adsorción (ya fueron introducidos en la sección 2.2.1.1). Es por ello que se utilizaron dichos modelos para realizar el ajuste experimental de los datos obtenidos en el equilibrio y la estimación de los parámetros propios de los modelos.

A continuación, se muestran los datos experimentales de  $q_e$  vs  $C_e$  (Figura 55) y los ajustes obtenidos tras realizar el tratamiento de datos según los dos modelos de isothermas presentados.

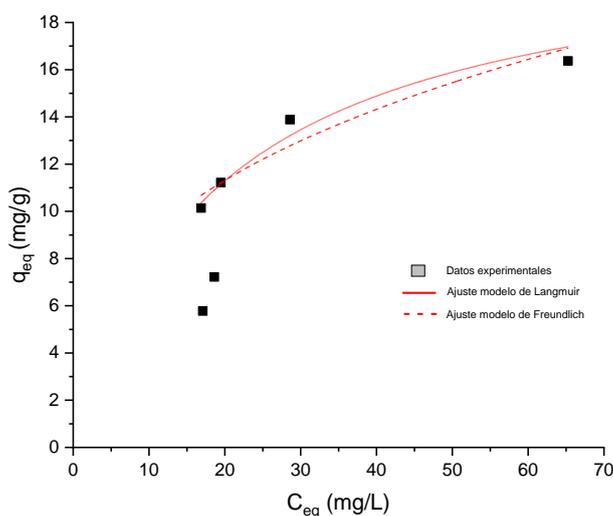


Figura 55: Valores experimentales de adsorción con hidrogeles de quitosano funcionalizado. Ajuste mediante los modelos de isothermas de Langmuir y Freundlich.

Se puede observar que la secuencia de puntos experimentales forman una curva similar a las reportadas en diferentes bibliografías <sup>52,70,121</sup>. Para la determinación de los parámetros de Freundlich y Langmuir, no se tuvieron en cuenta los valores de  $q_e$  obtenidos al utilizar altas dosis de adsorbente, debido a que el modelo de Freundlich falla para estos rangos (como fue mencionado anteriormente). Adicionalmente, para el ajuste según el modelo de Langmuir, se desestimaron los puntos obtenidos con dosis de 11 y 14 g/lt debido a que a partir de la dosis de 8 g/lt se alcanzan valores prácticamente constantes en los porcentajes de remoción. Por lo cual, en dicho caso, al tener porcentajes similares, pero utilizando dosis mayores, se vería notablemente afectado el valor de  $q_e$ , llevando a un análisis erróneo de los ajustes de los parámetros según las isothermas.

Cabe aclarar que, para realizar el ajuste de los distintos modelos, lo ideal es tomar la mayor cantidad de puntos posibles (evaluación de distintas dosis), pero teniendo en cuenta la consideración recientemente mencionada (desestimando los dos puntos de mayores dosis), solo se realizó el presente ajuste con cuatro puntos. De este modo, quedan como trabajo a futuro la realización de ensayos a menores dosis para obtener una curva más completa y consecuentemente un ajuste más representativo, así que en esta sección se presentan los resultados preliminares.

De esta forma, se realizó el ajuste lineal para cada modelo con el fin de determinar los parámetros de cada uno, obteniendo los siguientes gráficos:

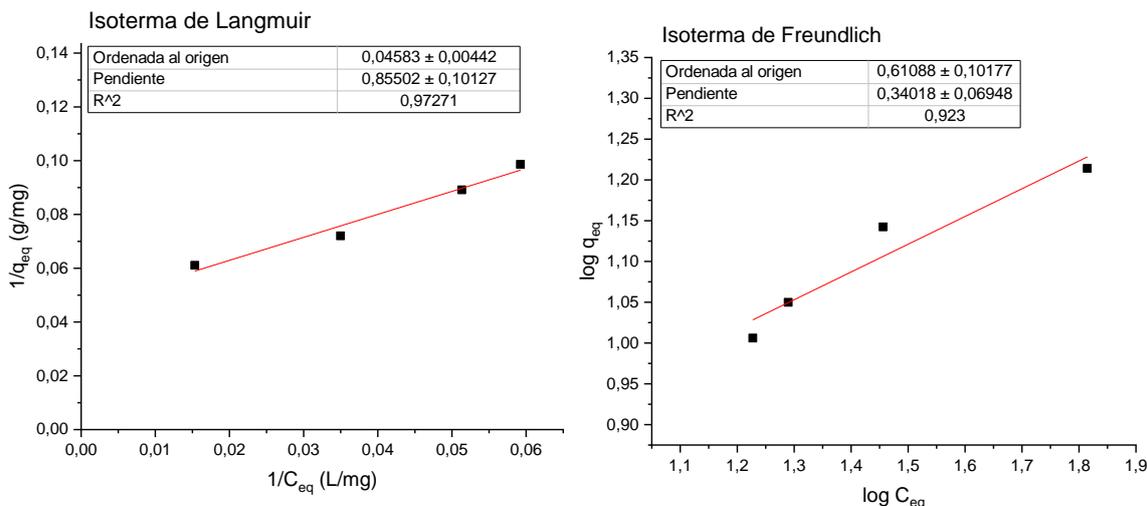


Figura 56: Representación lineales de las isotermas de adsorción de  $NO_3^-$  con perlas de quitosano según los modelos de Langmuir y Freundlich linealizados.

A partir de estos gráficos se observa que se ajusta más apropiadamente a los puntos experimentales el modelo de las isotermas de Langmuir, esto puede ser comprobado al evaluar el valor del  $R^2$ , el cual es una medida del ajuste realizado. Donde  $R^2=0,972$  en el caso de Langmuir, indicando un buen ajuste, y  $R^2=0,923$  en Freundlich, siendo algo menor. Esto indicaría que la adsorción de los  $NO_3^-$  en el quitosano como material adsorbente se produciría de forma homogénea y en una monocapa, con idénticos valores de energía de adsorción para todos los sitios superficiales<sup>52</sup>. Por otro lado, el valor  $R_L=0,15$  indica la condición favorable para que se lleve a cabo la adsorción (por presentar un valor entre 0 y 1)<sup>29,53</sup>.

A continuación, se presentan los parámetros calculados para cada modelo:

**Langmuir**

$q_{Max}$ (mg/g)	21,81
$K_L$ (L/mg)	0,053
$R^2$	0,97
$R_L$	0,15

**Freundlich**

$K_F$ (L/g)	4,08
$n$	2,93
$R^2$	0,93

Tabla 9: Parámetros de los ajustes de isotermas por medio de los modelos de Langmuir y de Freundlich.

### 4.3.1.5 Cinética de adsorción

El comportamiento cinético de adsorción se estudió a partir de los resultados obtenidos para la dosis óptima de los hidrogeles funcionalizados sintetizados con quitosano de medio Mw.

Como se especificó en la sección 3.3.2.3.3. se llevó a cabo un análisis de la cinética de adsorción mediante los modelos de pseudo primer y segundo orden. Además se utilizó el modelo de difusión intrapartícula para predecir si la difusión dentro del adsorbato es la etapa controlante del proceso de adsorción.

En la *Figura 49b* se observan los resultados experimentales de la cinética de adsorción de nitratos sobre perlas de quitosano, representando los valores de cantidad adsorbida  $q_t$  en función del tiempo para una dosis de 0,7 g de perlas en 100 ml de solución ideal. De la misma se desprende que la cinética de adsorción de nitratos presenta dos fases, una inicial rápida (mayor cantidad de adsorción por tiempo) durante los primeros 15 minutos, y una segunda etapa más lenta hasta comenzar a alcanzar el equilibrio en torno a los 23 minutos. La alta tasa inicial se debe a la mayor disponibilidad de sitios activos de adsorción en las superficies de las perlas, los cuales al ir disminuyendo (por su saturación) producen una caída en la velocidad de adsorción hasta llegar a un equilibrio.

A partir de estos datos experimentales se procedió al análisis matemático con el fin de encontrar los parámetros e identificar el modelo cinético que mejor describe el proceso de adsorción. En la *Figura 57*, se observan las gráficas de  $\log(q_e - q_t)$  vs  $t$  y  $t/q_t$  vs  $t$  (correspondientes a las *Ecuaciones 8* y *10*), y sus respectivas aproximaciones lineales para los modelos de pseudo primer y segundo orden. Los parámetros de cada modelo fueron obtenidos según lo explicado en la sección 2.2.1.2, y estos se presentan en la *Tabla 10*.

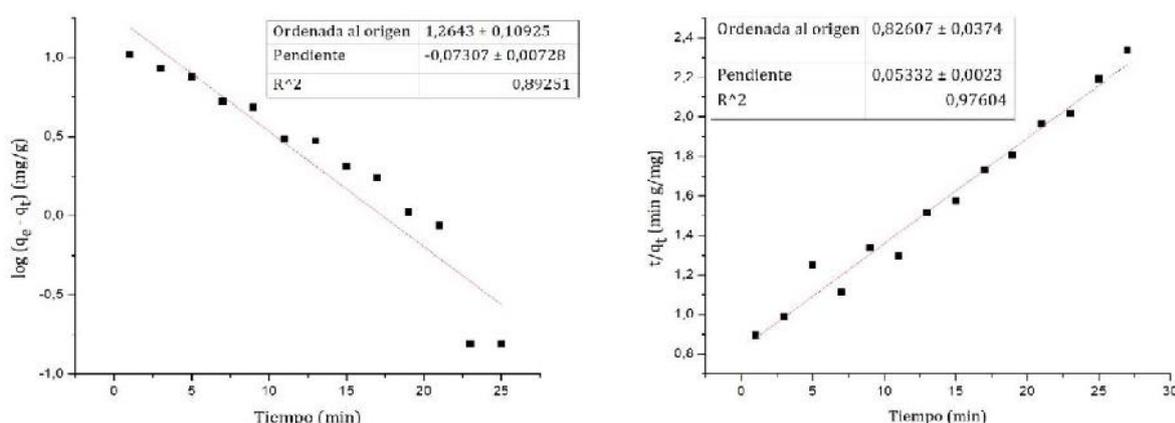


Figura 57: Regresiones lineales para el ajuste de los modelos de pseudo 1<sup>er</sup> y 2<sup>do</sup> orden respectivamente

Concentración inicial de nitratos (ppm)	100
$q_{exp}$ (mg/g)	11,56
<b>Modelo pseudo primer orden</b>	
$q_e$ (mg/g)	18,37
$K_1$ (min <sup>-1</sup> )	0,16
$R^2$	0,89
<b>Modelo pseudo segundo orden</b>	
$q_e$ (mg/g)	18,75
$K_2$ (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	0,0034
$H$ (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	1,21
$R^2$	0,97
<b>Modelo de difusión intrapartícula</b>	
$K_p$ (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-1/2</sup> )	2,77
$R^2$	0,98

Tabla 10: Parámetros de los modelos de pseudo primer y segundo orden y modelo intrapartícula.

Al comparar los valores obtenidos para cada modelo se observa un mayor coeficiente de correlación para el ajuste lineal con el modelo de pseudo segundo orden ( $R^2= 0,976$ ), indicando que la cinética se ajusta mejor al mismo. Con esto se puede inferir que el paso controlante es la adsorción de los iones sobre la superficie del adsorbente, y no la transferencia de masa, y que el proceso se comporta como una quimisorción, donde la adsorción no ocurre sobre toda la superficie sino sobre los sitios activos del adsorbente<sup>28,32</sup>. En ambos modelos el valor de  $q_e$  calculado (en torno a los 18 mg/g) dista del experimental ( $q_{exp}=11,56$  mg/g), esto puede deberse a que la cantidad de puntos dato a altos tiempos es baja, ingresando un error en el cálculo analítico de  $q_e$  mediante los modelos. En la *Figura 58b* se observa como es el ajuste mediante el modelo de pseudo segundo orden.

Por otro lado, a partir de los datos experimentales se graficó  $q_t$  vs  $t^{1/2}$  para la determinación de los parámetros del modelo de difusión intrapartícula, como fue enunciado en la sección 2.2.1.2. Al realizar la regresión lineal (*Figura 58a*) se evidencia un buen coeficiente de correlación ( $R^2=0,974$ ) mediante el modelo estudiado. La alta linealidad obtenida es un indicio de que la difusión intrapartícula podría ser importante en la velocidad inicial de adsorción, pero no es el único mecanismo presente, ya que la recta no pasa por el origen de coordenadas (ordenada al origen no es nula). De este modo se podría deducir que los mecanismos controlantes de la velocidad del proceso son, simultáneamente, la adsorción sobre el adsorbato y la difusión intrapartícula<sup>54</sup>.

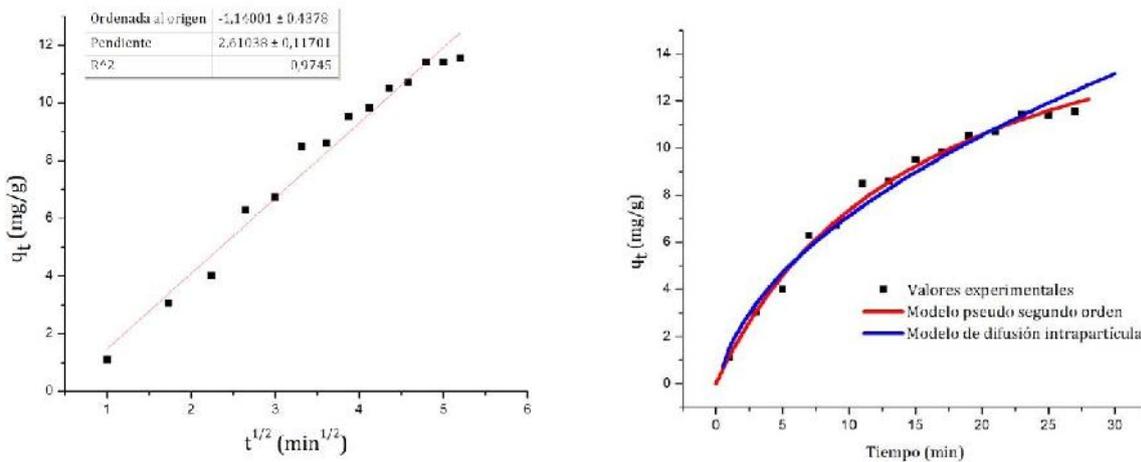


Figura 58: A) Regresión lineal para el ajuste del modelo de difusión intrapartícula. B) Ajuste de los datos experimentales mediante los modelos de pseudo segundo orden y de difusión intrapartícula.

#### 4.3.1.6 Remoción en aguas reales

El agua contaminada (ya sea extraída de acuíferos, lagos o ríos) presenta no solo iones nitratos, sino también otras especies (como cloro, carbonatos, fosfatos, etc.) que podrían generar una influencia negativa en el proceso de adsorción del material en estudio. Debido a esto, se efectuó una prueba de remoción en batch en aguas reales extraídas de la Cooperativa Nuevo Amanecer con los hidrogeles sintetizados de medio Mw.

Previo a los ensayos de remoción se caracterizó la muestra de agua proveniente de la cooperativa, con el objetivo de visualizar no solo el contenido de nitratos de partida, sino también el de otras especies. Además, por intermedio de la empresa, se obtuvo un análisis químico completo de dichas aguas, *Tabla 11*, realizado por el Instituto de Análisis Fares Taie.

<b>Determinación</b>	<b>Metodología</b>	<b>Límites permitidos C.A.A.</b>	<b>Resultado</b>
Color	2120 B, SM 23 rd. Ed.	Máx. 5 Pt-Co	Menos de 1,00 Pt-Co
Turbidez	2130 B, SM 23 rd. Ed.	Máx. 3 NTU	Menos de 1,00 NTU
pH	4500 H B, SM 23 rd. Ed.	6,5 – 8,5	7,7 u pH
Conductividad	2510 B, SM 23 rd. Ed.		2,39 mS/cm
Carbonatos	2320 B, SM 23 rd. Ed.		0 mg/L *
Bicarbonatos	2320 B, SM 23 rd. Ed.		372 mg/L
Cloruros	Cromatografía iónica	Máx. 350 mg/L	117 mg/L
Dureza	2340 C, SM 23 rd. Ed.	Máx. 400 mg/L	188 mg/L
Calcio	3500 Ca B, SM 23 rd. Ed.		17 mg/L
Magnesio	3500 Mg B, SM 23 rd. Ed.	Máx. 5.0 mg/L	36 mg/L
Cloro activo residual	4500 Cl G, SM 23 rd. Ed.		< 0,05 mg/L
<b><u>Nitratos</u></b>	<b><u>Cromatografía iónica</u></b>	<b><u>Máx. 45 mg/L</u></b>	<b><u>127 mg/L</u></b>
Nitritos	4500 NO <sub>2</sub> - B, SM 23 rd. Ed.	Máx. 0,1 mg/L	0 mg/L *
Amonio	4500 NH <sub>3</sub> G, SM 23 rd. Ed.	Máx. 0,1 mg/L	0 mg/L *
Sulfatos	4500 SO <sub>4</sub> - E, SM 23 rd. Ed.	Máx. 400 mg/L	47 mg/L
<b><u>Sólidos disueltos totales</u></b>	<b><u>2540 B, SM 23 rd. Ed.</u></b>	<b><u>Máx. 1500 mg/L</u></b>	<b><u>1530 mg/L</u></b>
Sodio	Cromatografía iónica		221 mg/L

Tabla 11: Análisis de propiedades y composición química efectuado por el laboratorio Fares Taie de la muestra de agua extraída de la Cooperativa el Nuevo Amanecer. \* Valores informados como "0" corresponden a valores inferiores al límite de cuantificación del método.

En la *Tabla 11*, se observan las concentraciones de las distintas especies presentes analizadas, entre las que se destaca un elevado contenido de nitratos (casi tres veces más del límite estipulado por la legislación vigente). Este valor de concentración de  $NO_3^-$  reportado por el laboratorio Fares Taie (127 ppm), es muy similar al que hemos evaluado por medio de la técnica de espectroscopía UV-Visible (120 ppm). Las leves diferencias (del orden del 5%) se pueden deber a que los análisis se realizaron sobre distintas muestras, y con técnicas diferentes, por un lado Cromatografía Iónica y por otro espectroscopía UV-Visible.

El total de sólidos disueltos (SDT) determinados por el laboratorio de análisis también excede la legislación vigente. Este parámetro comprende el contenido de sales inorgánicas y pequeñas cantidades de materia orgánica que se encuentran disueltas en el agua. No hay evidencia científica de los posibles efectos para la salud asociados al consumo de agua con alto contenido de SDT. Debido a esto, el valor máximo de 1500 mg/lit se propuso porque un alto contenido de SDT es desagradable para el consumidor<sup>122</sup>. En nuestro caso, este parámetro podría indicar (en forma indirecta) una alta concentración de iones en el agua estudiada, que podrían competir con los nitratos, por los sitios de adsorción activos del hidrogel.

A continuación, se muestran los resultados del ensayo de remoción en aguas reales, *Figura 59*, realizados con una dosis de 7 g de perlas en 100 ml de solución:

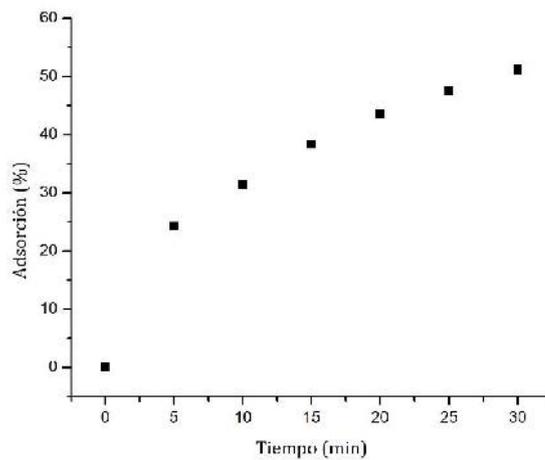


Figura 59: Ensayos de remoción de nitratos con hidrogel de quitosano en aguas reales.

Se observa como era de esperarse, una limitación en la capacidad de remoción de los hidrogel respecto de los ensayos en soluciones ideales, debido a la presencia de otras especies que compiten con los nitratos, generándose una disminución de los sitios activos para la adsorción de  $NO_3^-$ . Los porcentajes de remoción superaron el 52 % pasado los 30 minutos de  $t_c$ , disminuyendo la concentración de  $NO_3^-$  desde 120 mg/lit a 57 mg/lit. A pesar de que con la dosis empleada no se redujo la concentración a valores aceptables por la legislación nacional (45 mg/lit), los porcentajes de adsorción son muy buenos, evidenciando la gran capacidad del quitosano para la remoción de nitratos.

### 4.3.2 TGA y DTG

En la *Figura 60* se observa el diagrama del análisis termogravimétrico (TGA) y su derivada (DTG) correspondientes a perlas de quitosano de medio Mw.

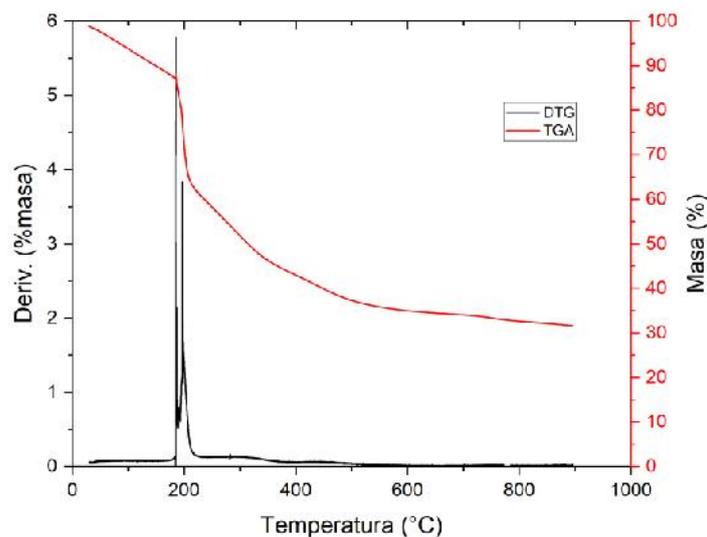


Figura 60: TGA y DTG quitosano medio Mw.

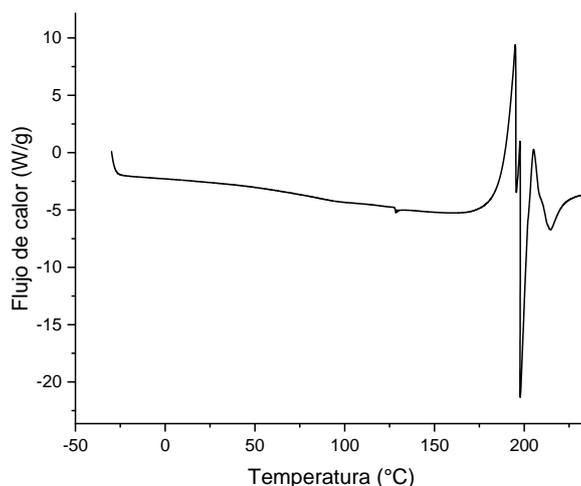
Este análisis se realizó con los hidrogeles de quitosano en estado seco, al estar expuestos varios días a condiciones normales de temperatura y presión. Esto explica la pequeña disminución de masa inicial, por la pérdida del agua fuertemente enlazada, dados los grupos hidrofílicos de la red, hasta aproximadamente los 180°C, generando una reducción de masa del orden del 13 %<sup>123</sup>.

A partir de la mencionada temperatura, inicia una segunda etapa asociada a la degradación del quitosano, con pérdidas de masa adicionales de un 45 %, evaluadas hasta aproximadamente los 500 °C, registrando la mayor velocidad de pérdida de masa a los 198 °C (pico en el diagrama de DTG). Esta segunda etapa corresponde a la descomposición térmica y oxidativa del quitosano, y a la vaporización y eliminación de los productos volátiles <sup>124-126</sup>.

Luego se observa una pendiente muy pequeña, lo que implica que el proceso de pérdida de masa va llegando a un valor estable hacia el final del ensayo y a muy bajas velocidades de proceso, nuevamente comprobable al evaluar la curva de DTG. La pérdida total de masa fue de 67,22 %, evaluada a 900 °C.

### 4.3.3 DSC

A continuación, en la *Figura 61* se muestra el diagrama de DSC para una muestra de hidrogeles de quitosano de medio Mw:



*Figura 61: DSC quitosano medio Mw.*

De la gráfica se deduce que la  $T_g = 129$  °C, distinguible a partir del “escalón” en la curva de DSC, dada la diferente capacidad calorífica del material por encima y por debajo de esta temperatura de transición. Este fenómeno viene asociado al cambio en el comportamiento del polímero, el cual por debajo de esta temperatura característica se comporta como un material vítreo, dada la pérdida de la movilidad de las cadenas poliméricas. Además, se distingue que dicho cambio de pendiente, propio de esta temperatura de transición, no es tan grande comparado con otros polímeros, dado que el quitosano es un polímero semicristalino (parte de sus cadenas poliméricas se acomodan y alinean en una especie de arreglo cristalino denominado “lamella”, y parte de esas cadenas quedan fuera de dicho arreglo conformando la parte amorfa del polímero) y además posee poco volumen específico dada la rigidez de sus cadenas<sup>125,127</sup>.

En concordancia con lo observado en el análisis de TGA/DTG, a partir de los 180 °C, comenzó la degradación del quitosano, observándose un aumento en la pendiente en el gráfico, y dos picos, uno endotérmico y otro exotérmico, posiblemente debido a dicho evento, la degradación térmica del quitosano y la escisión de sus cadenas poliméricas. Se hubiera esperado un pico exotérmico a alrededor de los 297°C correspondiente a la degradación de los grupos amina<sup>127</sup>, pero no se corrió el ensayo hasta tan altas temperaturas dada la degradación previa del material.

## Capítulo 5 – Análisis Económico

### 5.1 Esquema del análisis

En el presente capítulo se realizará un estudio económico para evaluar la aplicabilidad a nivel industrial de un sistema filtrante basado en los hidrogeles de quitosano funcionalizado previamente seleccionados.

Como fue aclarado en un comienzo, dado el contexto actual de la pandemia, no pudieron realizarse los ensayos correspondientes al sistema filtrante continuo (columnas de adsorción). A partir de estos, se hubieran podido sacar parámetros de capacidad de la columna, en cuanto a rendimiento y cantidad de agua a poder ser tratada en función de la cantidad de hidrogeles, y posteriormente realizar el análisis económico partiendo de dichos valores. Es por estos motivos que, el estudio económico actual se realiza en base a los resultados obtenidos en los experimentos en batch aunque, como ya fue comentado en la introducción, no suele ser una metodología aplicable a nivel industrial. Sin embargo, el objetivo del presente estudio de factibilidad es el de tener valores de referencia de los costos requeridos para el tratamiento de aguas, familiarizarse con los mismos, y adicionalmente, tener la información requerida para que luego de la realización de los trabajos futuros en columnas filtrantes, haya un precedente de los costos/inversiones requeridas y con una previa comparación con otra técnica/servicio.

La realización de un estudio de mercado es el paso inicial para la evaluación de cualquier proyecto de inversión. Es una herramienta que da una idea de la viabilidad comercial del emprendimiento en cuestión. Sin embargo, el área de aplicación del desarrollo ingenieril estudiado en la presente tesis, dentro del marco del partido de General Pueyrredón, es muy amplia. Por lo tanto, la realización de un correcto y exacto análisis de mercado, al menos en el área de tratamiento de efluentes líquidos, la cual es la que nos compete, llevaría un tiempo de estudio muy extenso, el cual sobrepasaría los plazos normales de un trabajo final de ingeniería.

Como consecuencia de estos hechos, y dada nuestra formación y vocación como futuros Ingenieros en Materiales, decidimos estudiar la aplicabilidad del sistema filtrante (a partir de los resultados en batch) desarrollado en un caso real. De esta forma, no solo evitamos basar el análisis en premisas/datos económicos inciertos e imprecisos, sino que, adicionalmente, nos adentramos en un caso concreto de aplicación ingenieril, adquiriendo experiencia en el sector industrial, el cual es una frecuente y potencial salida laboral para los ingenieros en general.

El marco en el que se planteó el análisis económico y potencial aplicación del sistema filtrante es la empresa “Cooperativa de trabajo el Nuevo Amanecer”.

A lo largo del análisis, se presentará y describirá la empresa y su problemática con la remoción de nitratos, se estudiará la cantidad de líquido a tratar en función de la producción de la misma, y se evaluarán la inversión requerida y costos asociados.

Por último, se comparará la aplicación de dicho sistema con los costos requeridos para la instalación y puesta en marcha de un sistema filtrante normalmente utilizado a nivel industrial para la descontaminación de nitratos, basado en la tecnología de intercambio iónico. Dicha comparación será realizada a partir de un presupuesto pedido a la empresa Fluence.

## 5.2 Características de relevancia de la empresa

La empresa “Cooperativa de trabajo el Nuevo Amanecer” es una fábrica de productos lácteos con un largo recorrido e historia en la ciudad de Mar del Plata. Se inició en el año 1939, hasta llegar a ser una empresa insignia de la región. La misma fue expandiéndose, tanto en infraestructura, como en productos y distribución, llegando a tener plantas no solo en el partido de General Pueyrredón, sino también en Tandil y Trenque Lauquen, buscando siempre mantener altos estándares de calidad.

La planta en la que se realizará el estudio de factibilidad es la correspondiente a la ciudad de Mar del Plata. Se encuentra ubicada en la calle Tierra del Fuego 1650, y abarcando prácticamente toda una manzana.

Los datos más relevantes de la empresa para el presente estudio son los siguientes:

- *Condiciones de partida del agua a tratar.*
- *Cantidad de agua a tratar por unidad de tiempo.*

Respecto al primero de los datos a analizar en la *Tabla 11* previamente presentada se encuentran las características del agua a ser descontaminada. La muestra fue tomada de la bomba que extrae agua del pozo, y se le realizaron los estudios correspondientes para la determinación de la concentración de todas las especies de relevancia presentes en la misma. Como ya fue explicado, se observan valores que exceden la legislación vigente para el caso de los nitratos (con concentraciones del orden de los 127 mg/lit) y de los sólidos totales disueltos (1530 mg/lit).

En cuanto al segundo de los datos a analizar, la empresa nos notificó que durante los días de máxima capacidad de producción se han llegado a utilizar 200.000 litros de agua. Esta es extraída del pozo, y se le realizan una serie de tratamientos para su acondicionamiento. Sin embargo, esta gran cantidad es destinada para distintos fines, de forma tal que solo una fracción de la misma requiere ser descontaminada.

A continuación, en la *Figura 62* se muestra una diagrama que esquematiza el destino del consumo del agua, y consecuentemente la cantidad a ser tratada.



*Figura 62: Distribución del consumo de agua en la empresa. El total del consumo diario es de 200.000 litros.*

Del gráfico se desprende que solo un 25% del total del agua consumida requiere ser tratada, ya que se utiliza principalmente en los procesos de producción de alimentos y consumo por parte del personal. Dicho porcentaje representa un total de *50.000 litros diarios*.

Del total restante, la mayoría es destinada para los procesos de pasteurización, y no requiere ser tratada con nuestra técnica.

### 5.3 Esquema de funcionamiento del sistema de tratamiento dispuesto en planta

Como ya fue mencionado, dado los altos caudales de agua que maneja la empresa, pudiendo llegar hasta los 6.000.000 litros mensuales, la obtención de la misma es proveniente de pozos (costos de utilización de agua de red serían muy elevados). La ruta de acondicionamiento del agua se presenta a continuación:

- Extracción de agua de pozo.
- Proceso de ablandamiento.
- Proceso de cloración.

La primera etapa consiste en la extracción del agua con la ayuda de una bomba elevadora. Posteriormente se le realiza un proceso de ablandamiento mediante la utilización de una columna de intercambio, de forma de reducir la concentración de ciertos minerales muy presentes en la zona (también se reduce el valor de TDS). Es importante, ya que ciertos procesos de producción de alimentos utilizan altas temperaturas (sobre todo en el ciclo de pasteurización), por lo cual la combinación de sales disueltas y las condiciones de proceso puede llegar a dañar los costosos equipos. Por último, se efectúa una etapa de cloración, para la eliminación de posibles bacterias, microbios, gérmenes y otra clase de microorganismos presentes.

A pesar de las distintas etapas de acondicionamiento del agua, la empresa no cuenta con una que se encargue específicamente de la reducción de nitratos. Consecuentemente en este trabajo se estudia los costos necesarios para la implementación en la empresa del sistema filtrante propuesto.

### 5.4 Estimación de costos para la implementación del sistema filtrante.

A continuación, se representan los costos e inversiones necesarias para el montaje de un sistema removedor de nitratos, tras realizar el correspondiente escalado para que dicho sistema cuente con la capacidad para tratar los 50.000 litros diarios. Como ya fue mencionado, se utilizarán los resultados obtenidos de la experimentación en batch para calcular los costos de reactivos y equipos necesarios para tratar la cantidad de agua requerida. Hay que tener en cuenta que los valores de capacidad de los sistemas discontinuos suelen ser menores comparados a los dados en columnas de adsorción (sistema continuo) para un cierto material, por lo que en realidad se requeriría sintetizar menores cantidades de hidrogeles<sup>128</sup>. De esta forma, y debido a que no se pudo ensayar el material en un sistema continuo, los costos asociados estarán sobredimensionados.

Se propone que la síntesis del material se realice en las inmediaciones de la empresa, la cual cuenta con el espacio disponible tanto para dicho proceso, como para el almacenamiento de reactivos y posterior tratamiento del agua. De esta forma, no fue necesario considerar el costo del terreno en la componente de la inversión inicial. Aproximadamente 150 m<sup>2</sup> serán destinados a la síntesis de los hidrogeles y al tratamiento de los nitratos del agua. La descontaminación del agua se llevará a cabo mediante un sistema multicolumna (2 columnas de adsorción) que se situarán de forma contigua a la última etapa de tratamiento ya presente. La ventaja de este tipo de sistema es que se pueden realizar los ciclos de reutilización de las perlas, ya que mientras una columna cumple su función a la otra se le realiza el tratamiento. Además se planteó el uso de una bomba peristáltica que controle el caudal de entrada en las columnas.

Como ya fue explicado en procedimiento, la etapa de síntesis de quitosano básicamente consta de cinco etapas principales. Disolución de quitosano en ácido glacial acético (2 %), luego la etapa de goteo y gelación de dicha disolución en NaOH (0,5 M) para la formación de los hidrogeles, posteriormente el entrecruzamiento en Glutaraldehído (2,5% Wt), y finalmente el proceso de funcionalización de las perlas en HCl concentrado. Luego simplemente se realiza el secado de las mismas a temperatura ambiente para su posterior utilización. El proceso dura 1 semana (aunque en un futuro se buscará optimizar los tiempos de procesamiento manteniendo las propiedades), de forma tal que se comenzará con un lote que abastezca toda una semana, y posteriormente se irán produciendo las cantidades diarias correspondientes, disponiendo del material para el tratamiento continuamente.

Las primeras cuatro etapas se realizarán en tanques/equipamientos distintos, cuyas dimensiones requeridas fueron calculadas en base a los volúmenes de producción diarios requeridos para el volumen fijado a tratar. Cabe aclarar que las primeras dos etapas contemplan un proceso de agitación, por lo cual, los tanques seleccionados permiten un flujo rotacional asistido por hélices, para simular dicho proceso y facilitar en el primer caso la disolución y en el segundo promover un medio óptimo para el goteo. Para la etapa de goteo se contempló la utilización de un “cabezal tipo lluvia” y una bomba peristáltica, de forma tal de controlar tanto la correcta morfología de los hidrogeles, como la velocidad. En las etapas 3 y 4 no se requiere agitación, por lo que los tanques simplemente proveen un medio para dichas etapas, cabe aclarar que el tanque 4 tuvo como requisito la resistencia en medios ácidos fuertes (dada la presencia de HCl concentrado).

A continuación, se visualiza la *Tabla 12* con los costos de equipamientos requeridos, los cuales forman parte de la inversión inicial, y también de las materias primas utilizadas para garantizar dicho tratamiento diario.

<b>Equipamiento/Material</b>	<b>Unidades/ Cantidad</b>	<b>Costo por unidad (US\$)</b>	<b>Costo total (US\$) puesto en planta (+30 % por impuestos y logística)</b>
Tanque 3000 lt (con mezclado)	2	5000	13000
Cabezal de goteo	1	3000	3900
Bomba peristáltica	2	3600	7200
Tanque 4000 lt	1	5000	6500
Tanque 2000 lt (resistente a medios ácido)	1	5000	6500
Columna de adsorción	2	1000	2600
<b><u>Inversión total en equipamiento (US\$)</u></b>			<b>US\$ 39700</b>
Quitosano	23,4 kg	25 US\$/ kg	608
Ácido glacial acético	23,4 lt	231 US\$/ 1000lt	7
NaOH en polvo	23,4 kg	500 US\$/ Ton	15
Glutaraldehído 50% Wt	90 lt	3 US\$/ lt	351
HCl concentrado	600 lt	120 US\$/ 1000 lt	93
<b><u>Costo diario en materias primas</u></b>			<b>US\$ 1074</b>

*Tabla 12: Inversión requerida en equipamiento y costos de materias primas diarios.*

En la *Tabla 12* se presentan todos los reactivos requeridos para la síntesis a excepción del agua. En el laboratorio se utilizó agua destilada para la formación de las perlas, pero esto no sería rentable en la utilización a escala industrial (por los altos precios de la misma). De este modo, para realizar el análisis se propuso la utilización del agua extraída de pozo y con los tratamientos de ablandamiento y cloración (es decir, misma agua usada para otros procesos como el de pasteurización), como reactivo a utilizar en la industria. Así, el valor del agua requerida entra dentro del costo de servicio de energía eléctrica (*Tabla 13*), es decir, se relaciona con la energía requerida por la bomba para extraer dicho volumen. Es necesario recalcar, que suponemos que los resultados de remoción de nitratos con perlas sintetizadas con otro tipo de agua serían los mismos, pero esto debería ser respaldado a través de los ensayos necesarios.

A partir de la estimación de gastos antes mencionados, se planteó un análisis de los costos requeridos para el funcionamiento de la planta de síntesis de hidrogeles y tratamiento de aguas en la cooperativa, *Tabla 13*.

<b>Costos Variables Mensuales</b>	
Materia prima	US\$ 32220
Mano de obra (3 operarios)	US\$ 750
Supervisión (1 supervisor técnico)	US\$ 300
Servicio de energía eléctrica (consumo en la extracción de agua y otros componentes eléctricos)	US\$ 300
Mantenimiento (considerado anualmente como el 5 % de la inversión en equipos)	US\$ 135
Suministros (considerado el 20% mano de obra)	US\$ 120
<b>Total de costos variables mensuales</b>	<b>US\$ 33825</b>
<b>Costos Fijos Anuales</b>	
Depreciación (considerando 30 % del valor de los equipos a 5 años)	US\$ 2382
Impuestos (considerado como el 2 % de la inversión en equipos)	US\$ 794
Seguros (considerado como el 1 % de la inversión en equipos)	US\$ 397
<b>Total de costos fijos anuales</b>	<b>US\$ 3573</b>

*Tabla 13: Análisis de costos fijos y variables.*

Tras realizar el análisis se puede apreciar el alto valor de los costos variables principalmente debidos a la gran cantidad de materia prima requerida y el precio de la misma, *Figura 63*. En el mismo gráfico también se esquematizan los costos fijos, variables y la inversión en equipos durante el primer año de la producción evidenciando la importancia de poder reducir los costos de materia prima para mejorar la rentabilidad. Es importante destacar que estos resultados se relacionan al uso de los datos obtenidos de la experimentación en batch, como ya se mencionó. Si hubiesen sido realizados los ensayos en un sistema continuo se esperaría que la capacidad de adsorción del material fuese mayor, obteniendo un sistema más eficiente, permitiendo tratar mayores caudales de agua y reportando menores costos.

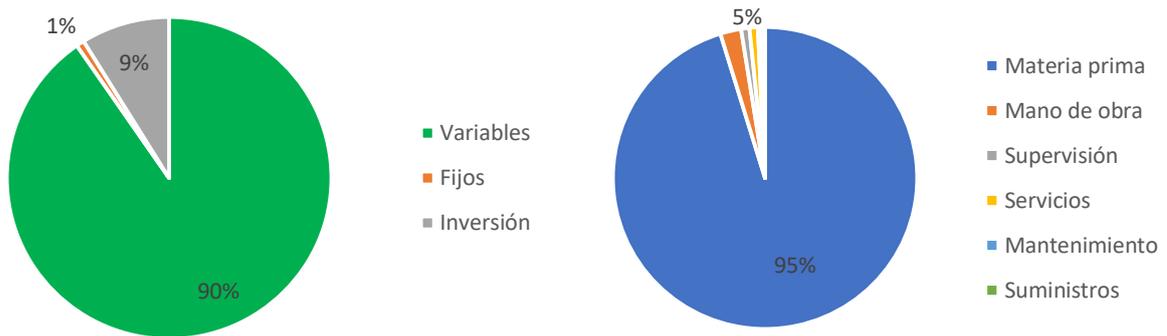


Figura 63: A la izquierda se observa las proporciones de los costos asociados durante el primer año de producción y tratamiento. A la derecha, como se reparten en porcentaje los costos variables.

## 5.5 Evaluación de alternativa comercial y comparación

Con el fin de conocer los costos de tratamientos de agua que se suelen utilizar en la industria y cómo podría competir el material propuesto con otras técnicas se pidió un presupuesto a la empresa Fluence ubicada en el parque industrial de la ciudad de Mar del Plata (República de Cuba 1034). Se le presentó el caso, dando datos de cantidad de agua a tratar, condiciones de la misma y sistemas actuales de tratamientos presentes en la cooperativa, y la empresa propuso como solución la utilización de un desnitrificador. Este es un equipo de intercambio iónico, donde por medio de resinas se reemplaza los aniones más afines por cloruros presentes. Estas resinas son pequeñas esferas de diámetro aproximado de 0,5 mm, constituidas por polímeros especiales del cual no se dan especificaciones.

El equipo requiere de un tratamiento de regeneración con agua y cloruro de sodio (sal muera) una vez que la resina se ve saturada por la absorción de iones. Si bien este tratamiento puede realizarse en forma manual, la empresa propone un sistema automático, regulado por tiempo o caudal. Además, se ofrece como mejor opción un sistema automático por caudal del tipo Twin (dos recipientes de tratamiento, *Figura 64*) ya que permite entregar agua de calidad en forma constante (similar al sistema multicolumnas, ya que mientras un filtro se encuentra en funcionamiento el otro puede recibir el tratamiento de regeneración).



Figura 64: Equipamiento de intercambio iónico tipo Twin.

A continuación se presentan las especificaciones del equipo de intercambio iónico Twin ofrecido y el presupuesto:

<b>Especificaciones de performance</b>	
Producción de diseño (m <sup>3</sup> /h)	12
Presión de línea requerida mínima (Kg/cm <sup>2</sup> )	2,5
Autonomía por tanque (m <sup>3</sup> )	118
Caudal de regeneración por tanque (m <sup>3</sup> /h)	9
<b>Especificaciones de los tanques</b>	
Cantidad	2
Marca	Wave Cyber o similar
Capacidad de resina (litros)	450
Diámetro en pulgadas	30
Altura en pulgadas	72
Refuerzo	Fibra de vidrio
Cubierta interior	Polietileno, Polipropileno, PVDF y ECTFE
Certificación	NSF y WQA.
<b>Resina</b>	
Marca	Doshion / Suqing o similar
Tipo	Aniónica fuerte
Cantidad total (litros)	900

Tabla 14: Especificaciones del equipo de intercambio iónico Twin.

Item	Cant.	Descripción	Modelo	Precio U\$S
1	1	Sistema de Intercambio Iónico para desnitrificación. Caudal 12m <sup>3</sup> /h	UTK-DNTW-3072	22.100.-
<b>OPCIONALES</b>				
2	2	Bomba para servicio/regeneración		2.558.-
3	1	Tablero completo		965.-
4	1	PEM (puesta en marcha) *		1.450.-

Tabla 15: Presupuesto del sistema de tratamiento ofrecido por Fluence.

El precio total de US\$ 27073 es libre de impuestos, por lo que asciende a US\$ 33570 al sumarse el importe del IVA y un 3 % adicional correspondiente a la Resolución 3337 de AFIP. En el valor enunciado ya se tiene en cuenta la puesta en marcha del equipo, aunque no incluye instalaciones auxiliares (como el costo de tuberías requeridas para la puesta a punto). La garantía es de un año luego de la compra y la estimación de costos mensuales para el funcionamiento del equipo es de US\$ 400 (consumo eléctrico, sal muera para tratamientos de regeneración, entre otros).

Al comparar la técnica ofrecida por Fluence con la propuesta en este trabajo es evidente que es necesario seguir optimizando los hidrogeles de quitosano para que sean más eficientes en remoción y una alternativa viable en cuanto a precios a otras metodologías empleadas actualmente. A pesar de que la inversión es relativamente similar en ambos casos, los altos costos variables (principalmente dado por los reactivos) para la síntesis de las esferas hacen que no sea rentable según el análisis realizado.

Por otro lado, se debe tener en cuenta que la metodología usada por Fluence se viene estudiando y desarrollando a nivel industrial desde hace décadas, por lo cual muchas de sus variables/materiales ya han sido optimizadas lo cual se ve reflejado en sus costos. Mientras que las columnas de adsorción constituyen una alternativa reciente, con estudios a escala laboratorio y la cual se busca que en unos años sea una alternativa de bajo costo, sencilla y fácilmente escalable, que pueda reemplazar a estas costosas técnicas a escala industrial.

Otro aspecto importante, es que el 60 % de los costos en materia prima se debe al precio del quitosano (*Tabla 12*). En el mercado existen alternativas más económicas, aunque con diferentes características por lo que deberían ser ensayados. Por ejemplo, actualmente el departamento de Materiales Compuestos Termoplásticos del INTEMA, en conjunto con el laboratorio GIHON, se encuentran realizando un quitosano de mucho menor costo y características similares al utilizado, a partir de restos de crustáceos.

Finalmente, la cantidad de reactivo y por lo tanto los costos variables del análisis están muy relacionados a la utilización de los datos obtenidos en los ensayos en batch, y no en columnas. Por lo tanto es necesario realizar dicha experimentación tanto a escala laboratorio como en una planta piloto, para partir de datos más confiables y así realizar el análisis. Esto sumado a la optimización de los hidrogeles de quitosano serían dos elementos importantes que harían más competitivo el sistema planteado. Con optimización de las perlas, no solo nos referimos a mejorar sus cualidades en torno a la adsorción de nitratos, sino también que el material soporte un mayor número de ciclos de reutilización. Esta es una de las principales causas por las que la técnica ofrecida por Fluence es mucho mayor. Las resinas que utilizan soportan cientos de ciclos de regeneración (tratamiento económico por el uso de agua y sal) lo que hacen que tengan una vida útil de aproximadamente 3 años. En cambio, con los hidrogeles funcionalizados de quitosano solo se pudieron mantener las capacidades durante 3 usos. Algunos trabajos muestran mayores cualidades en cuanto a la reutilización de hidrogeles de quitosano para remoción<sup>29</sup>, pero son valores mucho menores a los presentados por las resinas.

## Capítulo 6 – Conclusiones y trabajos a futuro

### 6.1 Conclusiones generales

En el presente trabajo se estudiaron las propiedades de diferentes materiales con posibilidad de ser aplicados en un sistema filtrante, tipo columna de adsorción, para la remoción de nitratos. De este modo, se sintetizaron y evaluaron hidrogeles de un material compuesto (de PVA/Ags/HT) y de quitosano funcionalizado.

Para el caso del material compuesto, se comenzó sintetizando la HT, la cual funcionaría como componente activo, llegando a obtener valores de remoción del 47,3 mg de  $NO_3^-$  por gramo de adsorbente. A pesar de que los resultados fueron muy buenos, fue difícil reproducir las propiedades de adsorción de la HT durante las síntesis realizadas. Se elaboraron un total de 9 lotes del material generalmente siguiendo la misma metodología, aunque en ciertos casos se modificaron las condiciones de síntesis con el fin de optimizar las propiedades de adsorción, pero no se pudieron obtener valores de remoción semejantes. La gran variabilidad en los resultados puede deberse a que el método de coprecipitación utilizado fuese sensible ante pequeñas fluctuaciones del proceso de síntesis (diferentes velocidades de goteo de los reactivos, cambios en el pH, adsorción de moléculas de la atmósfera, entre otros).

Luego, se desarrolló el material compuesto a partir de una matriz polimérica de PVA/Ags, la cual era utilizada en diversos trabajos de la misma índole, y el lote de HT que había presentado mejores resultados. Se probaron distintas formulaciones tanto en la matriz como en el compuesto, buscando optimizar el material. La formulación óptima para el MC vino dada por una relación másica PVA/Ags/HT=1:1:2. Dicho material presentó un porcentaje de adsorción de  $NO_3^-$  en Batch del 41 %, pero una capacidad de remoción  $q_e=0,30$  mg/g. A pesar de utilizar una mayor cantidad de masa de HT en la formulación del MC (respecto a los del componente activo por sí solo) se evidenciaron resultados menores. Estos valores de remoción muy por debajo de los que presentó la HT, dan un indicio de como la matriz limita de gran manera las propiedades de remoción del componente activo.

Por otro lado, buscando obtener un material con mejores resultados para la aplicación en un sistema filtrante, se probó sintetizar hidrogeles de quitosano funcionalizado. Dichas perlas de quitosano eran sometidas a tratamientos de entrecruzamiento y protonación con el fin de potenciar la capacidad de remoción. Los resultados fueron muy buenos, obteniendo una capacidad  $q_e=11,56$  mg/g para una dosis de 7 g en 100 ml de solución (dosis considerada como óptima luego de realizar un análisis). Estos hidrogeles presentaron la cualidad de poder ser reutilizados (luego de un tratamiento en una solución de NaOH) hasta dos veces, manteniendo sus propiedades de remoción (se alcanzaban valores similares, aunque a tiempos mayores). También se realizaron estudios de adsorción en aguas reales, donde se observó una menor remoción debido a la presencia de otros iones que compiten con los nitratos por los sitios activos de los hidrogeles.

Además, se sintetizaron las mismas esferas, pero utilizando un quitosano de industria nacional (más económico), con los que se obtuvieron resultados similares ( $q_e=10,57$  mg/g), pero hubo dificultades en la síntesis de los mismos (era complicado gotear la disolución de quitosano y ácido glacial por la viscosidad que adquiría). Estos hidrogeles podían ser reutilizados una sola vez ya que perdían su integridad por una menor resistencia.

Luego de hacer un análisis de los resultados obtenidos al experimentar con diversos materiales, se optó por elegir los hidrogeles de quitosano como componente activo adecuado para realizar la columna filtrante. Se tomó esta decisión no solo porque fue el

material que mejores propiedades de adsorción presentó, sino también por la mayor facilidad y reproducibilidad de sus síntesis.

Como ya fue mencionado, no se pudieron realizar los estudios en columnas por el cierre de las instalaciones del INTEMA, pero se llevó a cabo un análisis económico de la aplicabilidad de hidrogeles de quitosano para la remoción de nitratos a nivel industrial. Para ello se centró el estudio en la empresa “Cooperativa el Nuevo Amanecer”, a partir de los resultados obtenidos del sistema en batch. Se planteó un análisis de costos e inversión de la técnica propuesta y se compararon los resultados obtenidos con un presupuesto realizado por una empresa internacional dedicada al tratamiento de aguas con sede en nuestra ciudad, “Fluence Corp.”. De esta forma, se pudo notar que en el estadio de investigación/desarrollo en que hoy se encuentra, nuestro sistema no es conveniente por los altos costos variables involucrados (principalmente debido al precio y cantidad de reactivos a emplear).

Si bien el análisis económico no arrojó resultados favorables para la propuesta planteada, los hidrogeles de quitosano presentan una gran cualidad en la remoción de nitratos que los hacen ser atractivos para seguir profundizando los estudios. Además, hay que tener en cuenta que se utilizaron, para realizar el análisis, las capacidades de remoción del material a partir de un sistema discontinuo y que se esperarían obtener mejores resultados al ensayar los hidrogeles en una columna de adsorción (sistema continuo).

## 6.2 Trabajos futuros

Claramente, el siguiente paso en la profundización del presente estudio es la realización de los ensayos de remoción en las columnas de adsorción a partir del material ya seleccionado. De este modo, se esperarían obtener una mayor aplicabilidad y mayores capacidades, lo cual resultaría en un sistema más eficiente y consecuentemente más económico. Cabe aclarar nuevamente, que dicho ensayo estaba estipulado, y es el que quedó pendiente por el corte de las actividades dada la situación de la pandemia.

Luego, se podría continuar perfeccionando dicha columna, no sólo en los parámetros de proceso, sino también en ciertas etapas en las cuales se podría optimizar uso/reuso tanto del componente activo, como de ciertos reactivos (de manera de usar menores cantidades) que constituyen una de las mayores componentes en el análisis de costos. Se plantea además que, en un futuro, se pueda evaluar la utilización de un quitosano de alta calidad, que actualmente se encuentra realizando el laboratorio de materiales compuestos del INTEMA, en conjunto con el laboratorio GIHON de la ciudad, suplantando al quitosano de origen importado empleado.

Adicionalmente, se podrían realizar trabajos de investigación más asociados a la síntesis del material removedor de nitratos en sí, no solo para buscar lograr mayores capacidades, mediante por ejemplo algún otro tipo de funcionalización o bien otras modificaciones durante el proceso de síntesis, sino también para acortar los tiempos requeridos para su producción en planta, lo cual maximizaría su aplicabilidad industrial (estudios en tiempos de secado o bien secado en otro medio para acelerar el proceso, tiempos de entrecruzamiento, y también potencial modificación del agente entrecruzante por otro más ecológico como fue comentado en la introducción teórica).

Otra alternativa que resultaría de interesante estudio sería la evaluación de un material compuesto basado en el quitosano funcionalizado, en conjunto con la hidrotalcita como refuerzo y componente activo adicional para la remoción de nitratos. Se evaluaría si estos componentes presentan o no un efecto sinérgico en el proceso de adsorción, buscando altas capacidades.

Finalmente, en conjunto con todas estas optimizaciones, se podría realizar un análisis económico con bases más sólidas, que podrían desencadenar en que el material sintetizado y aplicado en dicho sistema continuo, pueda constituir una alternativa competitiva y potencialmente aplicable a nivel industrial, frente a otras técnicas comúnmente empleadas y que vienen siendo estudiadas y desarrolladas hace décadas, como la osmosis inversa y el intercambio iónico. De esta forma, se podría lograr el cometido de desarrollar un sistema sencillo, económico, y fácilmente escalable, para afrontar la creciente problemática de la contaminación de aguas con nitratos.

## Bibliografía

1. Calcagno, A., Mendiburo, N. & Gaviño Novillo, M. *Informe sobre la gestión del agua en la República Argentina*. (2000).
2. Baccaro, K. *et al.* Calidad de agua para consumo humano y riego en muestras del cinturón hortícola de Mar del Plata. *RIA Revis. Inves. Agrop.* **35**, 95–110 (2006).
3. Collova, G. Calidad bacteriológica y determinación de la concentración de nitratos en agua para consumo humano de barrios periurbanos de Mar del Plata y Balcarce. (Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires, 2015).
4. Martín, A. V. & García, M. C. Contaminación química de aguas para consumo en la periferia urbana de la localidad de Miramar. *Nadir Rev. Electrónica Geogr. Austral* **1**, (2009).
5. Acuña Rojas, G. 'El agua como derecho humano'. *Escuela de derecho, Universidad Central, San José* vol. 5 (2014).
6. Franch Martí, C. Eliminación catalítica de nitratos en continuo en aguas naturales. (Universidad Politécnica de Valencia, 2011).
7. Zoppas, F. M. Purificación de agua : eliminación de nitratos , nitritos y compuestos orgánicos utilizando catalizadores en polvo y estructurados. (Universidade Federal do Rio Grande Do Sul, 2018).
8. LeChevallier, M. W. Coliform regrowth in drinking water: a review. *Am. Water Work. Assoc.* **82**, 74–86 (1990).
9. Jensen, V. B., Darby, J. L., Seidel, C. & Gorman, C. Nitrate in potable water supplies: Alternative management strategies. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* **44**, 2203–2286 (2014).
10. Loganathan, P., Vigneswaran, S. & Kandasamy, J. Enhanced removal of nitrate from water using surface modification of adsorbents - A review. *J. Environ. Manage.* **131**, 363–374 (2013).
11. Nuñez, M. del R. Evaluación de la eficiencia en remoción de nitrato de un humedal construido a escala de laboratorio. (Universidad Nacional de La Plata, 2017).
12. Ward, M. H. *et al.* Workgroup report: Drinking-water nitrate and health - Recent findings and research needs. *Environ. Health Perspect.* **113**, 1607–1614 (2005).
13. Junta de Castilla y León. Los nitratos y los nitritos y el agua de consumo. *Acta Neurochirurgica* vol. 101 112–116 (1989).
14. Ward, M. H. *et al.* Drinking water nitrate and human health: An updated review. *Int. J. Environ. Res. Public Health* **15**, 1557 (2018).
15. Declara vigente en todo el territorio de la República Argentina, con la denominación de Código Alimentario Argentino, las disposiciones higiénico-sanitarias, bromatológicas y de identificación comercial del R. A. aprobado por D. 141/1953. *Código Alimentario Argentino*.
16. Publicada en el Boletín Provincial del 11 de Septiembre de 1996. *Agua Potable y Desagües*. (1996).
17. Shrimali, M. & Singh, K. P. New methods of nitrate removal from water. *Environ. Pollut.* **112**, 351–359 (2001).
18. Jaworsky, M. Desarrollo de catalizadores para la eliminación de nitratos en agua de

- consumo humano. (Universidad Nacional de La Plata, 2012).
19. Dahab, M. F. Nitrate Treatment Methods: An Overview. in *Water Resources Engineering Risk Assessment* (ed. Ganoulis, J.) 349–368 (1991). doi:10.1007/978-3-642-76040-2\_26.
  20. Cervantes-Carrillo, F., Pérez, J. & Gómez, J. Avances en la eliminación biológica del nitrógeno de las aguas residuales. *Rev. Latinoam. Microbiol.* **42**, 73–82 (2000).
  21. Patel, H. Fixed-bed column adsorption study: a comprehensive review. *Appl. Water Sci.* **9**, 62 (2019).
  22. Weber, W. J. & Vanvliet, B. M. Fundamental concept for application of activated carbon in water and waste water treatment. *Prepr. Pap. Natl. Meet., Div. Environ. Chem., Am. Chem. Soc* **18**, (1978).
  23. Benicio, L. P. F. *et al.* Layered double hydroxides: nanomaterials for applications in agriculture. *Rev. Bras. Cienc. Do Solo* **39**, 1–13 (2015).
  24. Artioli, Y. Adsorption. in *Encyclopedia of Ecology, Five-Volume Set* 60–65 (Elsevier Inc., 2008). doi:10.1016/B978-008045405-4.00252-4.
  25. Erick Wilfredo Álvarez Barrantes. DETERMINACIÓN DE ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE HIERRO, COBRE y ZINC EN QUITOSANA. (UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA, 2007).
  26. Pinzón-Bedoya, M. L. & Villamizar, L. E. V. Modelamiento de la cinética de bioadsorción de Cr( III) usando cáscara de naranja. *DYNA* **76**, 95–106 (2009).
  27. Qin, Y. *et al.* Combined use of chitosan and alginate in the treatment of wastewater. *J. Appl. Polym. Sci.* **104**, 3581–3587 (2007).
  28. Gallardo, E., Maioco, S. & Francois, N. Remoción de un colorante básico por adsorción con Quitosano y con un material compuesto de Quitosano-Zeolita. *Actas del 2º Encuentro Investig. en Form. en Recur. Hídricos* 14 (2014).
  29. Sowmya, A. & Meenakshi, S. An efficient and regenerable quaternary amine modified chitosan beads for the removal of nitrate and phosphate anions. *J. Environ. Chem. Eng.* **1**, 906–915 (2013).
  30. Dursun, G., Çiçek, H. & Dursun, A. Y. Adsorption of phenol from aqueous solution by using carbonised beet pulp. *J. Hazard. Mater.* **125**, 175–182 (2005).
  31. Rajeswari, A., Amalraj, A. & Pius, A. Adsorption studies for the removal of nitrate using chitosan/PEG and chitosan/PVA polymer composites. *J. Water Process Eng.* **9**, 123–134 (2016).
  32. Arroyo, L. & Ruiz, D. Determinación de la cinética de adsorción de cloruros de vertimientos del sector agrícola cultivos energéticos, sobre carbón activado comercial. *Universidad de América, Facultad de Ingeniería* vol. 1 (2018).
  33. Matus, I., Paniagua, L. & Benavente, M. Estudio de la cinética de adsorción de Cu y Hg a partir de soluciones binarias usando quitosano. *Nexo Rev. Científica* **24**, 20–32 (1970).
  34. Murillo, Y. S., Giraldo, L. & Moreno, J. C. Determinación de la cinética de adsorción de 2,4-dinitrofenol en carbonizado de hueso bovino por espectrofotometría UV-VIS. *Rev. Colomb. Química* **40**, 91–103 (2011).
  35. Karunarathne, H. D. S. S. & Amarasinghe, B. M. W. P. K. Fixed bed adsorption column studies for the removal of aqueous phenol from activated carbon prepared from sugarcane bagasse. *Energy Procedia* **34**, 83–90 (2013).

36. Ali, I. Water treatment by adsorption columns: Evaluation at ground level. *Sep. Purif. Rev.* **43**, 175–205 (2014).
37. Reyes, S. Evaluación de la capacidad de sorción de un material pirolizado en un sistema binario de verde malaquita- amarillo 5 en solución acuosa. (Universidad Autónoma del Estado de México, 2017).
38. Kopsidas, O. N. SCALE UP OF ADSORPTION IN FIXED-BED COLUMN SYSTEMS. (University of Piraeus, 2016).
39. Ríos, V. & Ortega, C. Prediction of breakthrough curves for the removal of lead (II) in aqueous solution onto activated carbon in a packed column. *Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia* **66**, 141–158 (2013).
40. Moreno-Piraján, J. C., Rangel, D., Amaya, B., Vargas, E. M. & Giraldo, L. Design and construction of equipment to make adsorption at pilot plant scale of heavy metals. *Zeitschrift fur Naturforsch. - Sect. A J. Phys. Sci.* **63**, 453–461 (2008).
41. Ferro, S. Removal of nitrates from highly-contaminated industrial wastewater. *Crit. Rev.* (2012).
42. Climent, M. J., Corma, A. & Iborra. Increasing the basicity and catalytic activity of hydrotalcites by different synthesis procedures. (1395).
43. Ivánová, D., Albert, P. & Kavuličová, J. Nitrate removal from model aqueous solutions and real water by calcined Mg/Al layered double hydroxides. *Appl. Clay Sci.* **152**, 65–72 (2018).
44. Halajnia, A., Oustan, S., Najafi, N., Khataee, A. R. & Lakzian, A. Adsorption-desorption characteristics of nitrate, phosphate and sulfate on Mg-Al layered double hydroxide. *Appl. Clay Sci.* **80–81**, 305–312 (2013).
45. Climent, M. J., Corma, A., Iborra, S., Epping, K. & Velty, A. Increasing the basicity and catalytic activity of hydrotalcites by different synthesis procedures. *J. Catal.* **225**, 316–326 (2004).
46. Stanimirova, T. S., Kirov, G. & Dinolova, E. Mechanism of hydrotalcite regeneration. *J. Mater. Sci. Lett.* **20**, 453–455 (2001).
47. Erickson, K. L., Bostrom, T. E. & Frost, R. L. A study of structural memory effects in synthetic hydrotalcites using environmental SEM. *Mater. Lett.* **59**, 226–229 (2005).
48. Han, Y. U. *et al.* Immobilization of layered double hydroxide into polyvinyl alcohol/alginate hydrogel beads for phosphate removal. *Environ. Eng. Res.* **17**, 133–138 (2012).
49. Kim Phuong, N. T. Entrapment of Mg-Al layered double hydroxide into alginate/polyvinyl alcohol beads for water remediation. *J. Environ. Chem. Eng.* **2**, 1082–1087 (2014).
50. Barik, S. Layered Double Hydroxide-Decorated Hydrogel for Biomedical Applications. in *Nanostructured Polymer Composites for Biomedical Applications* 367–383 (Elsevier, 2019). doi:10.1016/b978-0-12-816771-7.00019-3.
51. CRUZ SANTANDER, I. EVALUACIÓN in situ DEL SISTEMA INMOVILIZADO *Chlorella vulgaris*-*Azospirillum brasilense* EN EL TRATAMIENTO TERCIARIO DE AGUA RESIDUAL. *Centro de Investigaciones biológicas del Noroeste, S.C* (2012).
52. Kim Phuong, N. T. Layered double hydroxide-alginate/polyvinyl alcohol beads: Fabrication and phosphate removal from aqueous solution. *Environ. Technol. (United Kingdom)* **35**, 2829–2836 (2014).
53. Sowmya, A. & Meenakshi, S. Effective removal of nitrate and phosphate anions from

- aqueous solutions using functionalised chitosan beads. *Desalin. Water Treat.* **52**, 2583–2593 (2014).
54. Chatterjee, S. & Woo, S. H. The removal of nitrate from aqueous solutions by chitosan hydrogel beads. *J. Hazard. Mater.* **164**, 1012–1018 (2009).
  55. Józwiak, T., Filipkowska, U., Szymczyk, P. & Mielcarek, A. Application of cross-linked chitosan for nitrate nitrogen (V) removal from aqueous solutions. *Prog. Chem. Appl. Chitin its Deriv.* **19**, 41–52 (2014).
  56. Van Olphen, H. *An introduction to clay colloid chemistry.* (1977).
  57. Camerucci, M. A. & Tomba, A. *Cerámica Industrial, material provisto por la cátedra.* (2019).
  58. Jobbágy, M. Síntesis, caracterización y propiedades de hidróxidos dobles laminares. (Universidad de Buenos Aires, 2003).
  59. Cavani, F., Trifiro, F. & Vaccari, A. HYDROTALCITE-TYPE ANIONIC CLAYS: PREPARATION, PROPERTIES AND APPLICATIONS. *Catal. Today* **11**, 173–301 (1991).
  60. Feitknetcht, P. No Tit. *Helv Chim Acta* **25**, 555 (1942).
  61. Allmann, R. The crystal structure of pyroaurite. *Acta Cryst.* **B24**, 77 (1968).
  62. Taylor, H. Segregation and cation-ordering in sjoegrenite and pyroaurite. *Miner. Mag* **37**, 42 (1969).
  63. Ocaña Zarceño, M. de los Á. Síntesis de hidrotalcitas y materiales derivados: aplicación en catálisis básica. (Universidad Complutense de Madrid, 2005).
  64. van Bokhoven, J. A., Roelofs, J. C. A. A., de Jong, K. P. & Koningsberger, D. C. Unique Structural Properties of the Mg-Al Hydrotalcite Solid Base Catalyst: An In Situ Study Using Mg and Al K-Edge XAFS during Calcination and Rehydration. *Chemistry (Easton)*. **7**, 1258–1265 (2001).
  65. Rao, K. K., Gravelle, M., Valente, J. S. & Figueras, F. Activation of Mg–Al Hydrotalcite Catalysts for Aldol Condensation Reactions. *J. Catal.* **173**, 115–121 (1998).
  66. Béres, A., Pálinkó, I., Bertrand, J. C., Nagy, J. B. & Kiricsi, I. Dehydration-rehydration behaviour of layered double hydroxides: A study by X-ray diffractometry and MAS NMR spectroscopy. *J. Mol. Struct.* **410–411**, 13–16 (1997).
  67. Rajamathi, M., Nataraja, G. D., Ananthamurthy, S. & Kamath, P. V. Reversible thermal behavior of the layered double hydroxide of Mg with Al: mechanistic studies. *J. Mater. Chem.* **10**, 2754–2757 (2000).
  68. Bahram, M., Mohseni, N. & Moghtader, M. An Introduction to Hydrogels and Some Recent Applications. in *Emerging Concepts in Analysis and Applications of Hydrogels* 9–38 (InTech, 2016). doi:10.5772/64301.
  69. Varaprasad, K., Raghavendra, G. M., Jayaramudu, T., Yallapu, M. M. & Sadiku, R. A mini review on hydrogels classification and recent developments in miscellaneous applications. *Mater. Sci. Eng. C* **79**, 958–971 (2017).
  70. Balleño, A. *et al.* Hidrogeles de alginato-quitosano y alginato-sulfato de quitosano para la remoción de iones cobre. *Rev. Iberoam. Polímeros* **17**, 255–265 (2016).
  71. Lencina, M. S. Síntesis y caracterización de hidrogeles de alginato y N-isopropilacrilamida para aplicaciones biomédicas. (Universidad Nacional del Sur, 2013).
  72. Shivakumara, L. R. & Demappa, T. Synthesis and Swelling Behavior of Sodium Alginate/Poly(vinyl alcohol) Hydrogels. *Turkish J. Pharm. Sci.* **16**, 252–260 (2019).

73. Xie, L. *et al.* Controlled Mechanical and Swelling Properties of Poly(vinyl alcohol)/Sodium Alginate Blend Hydrogels Prepared by Freeze–Thaw Followed by Ca<sup>2+</sup> Crosslinking. *J. Appl. Polym. Sci.* **116**, 823–831 (2010).
74. Darder, M. & Ruiz-hitzky, E. Bio-nanocomposites : nuevos materiales ecológicos , biocompatibles y funcionales. *Investig. Química* **103**, 21–29 (2007).
75. Ruiz Santos, R. Desarrollo y caracterización de nanocompuesto PVA/HAP por electrohilado y su respuesta biológica. *Centro de Investigación de Materiales Avanzados, S.C.* (2016).
76. Sharma, S., Barman, K. & Siddiqui, M. W. Chitosan: Properties and roles in postharvest quality preservation of horticultural crops. in *Eco-Friendly Technology for Postharvest Produce Quality* 269–296 (Elsevier Inc., 2016). doi:10.1016/B978-0-12-804313-4.00009-8.
77. La pesca sigue sin resolver la problemática de los desechos – El Diario de Madryn. <https://www.eldiariodemadryn.com/2019/01/la-pesca-sigue-sin-resolver-la-problematica-de-los-desechos/>.
78. Lalov, V. G., Guerginov, I. I., Krysteva, M. A. & Fartso, K. Treatment of wastewater from distilleries with chitosan. *Water Res.* **34**, 1503–1506 (2001).
79. Crini, G. Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. *Prog. Polym. Sci.* **30**, 38–70 (2005).
80. Salas Ovilla, R., Rosas Quijano, R. & Galvez Lopez, D. La quitina: lo mejor de los desechos marinos. *Rev. Cienc. UANL* **84**, 7–10 (2017).
81. Lopes, C., Antelo, L. T., Franco Uría, A., Alonso, A. A. & Pérez Martín, R. Chitin production from crustacean biomass: Sustainability assessment of chemical and enzymatic processes. *Jpurnal Clear Prod.* **172**, 4140–4151 (2018).
82. Pontius, F. W. Chitosan as a Drinking Water Treatment Coagulant. *Am. J. Civ. Eng.* **4**, 205–215 (2016).
83. Romero-Peñaloza, E. Obtención de hidrogeles de quitosano a partir del micelio de *Aspergillus niger* y su estudio en la liberación controlada de cefalexina. (Universidad del Valle, 2011).
84. Muzzarelli, R. A. A. Genipin-crosslinked chitosan hydrogels as biomedical and pharmaceutical aids. *Carbohydr. Polym.* **77**, 1–9 (2009).
85. Chopra, H. & Ruhi, G. Eco friendly chitosan: An efficient material for water purification. *Pharma Innov. J.* **5**, 92–95 (2016).
86. Varma, A. J., Deshpande, S. V. & Kennedy, J. F. Metal complexation by chitosan and its derivatives. *Carbohydr. Polym.* **55**, 77–93 (2004).
87. Qin, C. *et al.* Water solubility of chitosan and its antimicrobial activity. *Carbohydr. Polym.* **63**, 367–374 (2006).
88. Kravanja, G., Primožič, M., Knez, Ž. & Leitgeb, M. Chitosan-based (Nano)materials for Novel Biomedical Applications. *Molecules* **24**, 1960 (2019).
89. Hosni, K. & Srasra, E. Nitrate adsorption from aqueous solution by M II-Al-CO 3 layered double hydroxide. *Inorg. Mater.* **44**, 742–749 (2008).
90. Fernández, M. Síntesis de hidróxidos dobles laminares (HDL) y su aplicación a la eliminación de colorantes aniónicos en disolución acuosa. *Universidad Politécnica de Madrid* (Universidad Politécnica de Madrid, 2016).
91. Soías-Viciano, M. M., Ureña-Amate, M. D., González-Pradas, E., García-Cortéz, M. J. &

- López-Teruel, C. Nitrate removal by calcined Hydrotalcite-type compounds. *Clays Clay Miner.* **56**, 2–9 (2008).
92. Frost, R. L. & Musumeci, A. W. Nitrate absorption through hydrotalcite reformation. *J. Colloid Interface Sci.* **302**, 203–206 (2006).
93. Sowmya, A. & Meenakshi, S. Effective removal of nitrate and phosphate anions from aqueous solutions using functionalised chitosan beads. *Desalin. Water Treat.* **52**, 2583–2593 (2014).
94. Lenore S. Clesceri, Arnold E. Greenberg, A. D. E. A. 4500-NO<sub>3</sub>- NITROGEN (NITRATE). in *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater* 1201–121 (APHA/WEF/AWWA, 1998). doi:10.2105/SMWW.2882.089.
95. Ministerio de Agricultura, G. y P. *Protocolo de muestreo, transporte y conservación de muestras de agua con fines múltiples (consumo humano, abrevado animal y riego)*. (2011).
96. Colmenares, M. C. & Mare, E. Removal of chloride ions from de wastewater using hydrotalcites as adsorbent materials Remoción de iones cloruro presentes en efluentes utilizando hidrotalcitas como materiales adsorbentes. *Ing. UC* **24**, 204–217 (2017).
97. Tian, R., Liang, R., Wei, M., Evans, D. G. & Duan, X. Applications of layered double hydroxide materials: Recent advances and perspective. in *Structure and Bonding* vol. 172 65–84 (Springer Verlag, 2016).
98. Bukhtiyarova, M. V. A review on effect of synthesis conditions on the formation of layered double hydroxides. *J. Solid State Chem.* **269**, 494–506 (2019).
99. Wan, D. *et al.* Adsorption of nitrate and nitrite from aqueous solution onto calcined (Mg-Al) hydrotalcite of different Mg/Al ratio. *Chem. Eng. J.* **195–196**, 241–247 (2012).
100. Lazaridis, N. K. & Asouhidou, D. D. Kinetics of sorptive removal of chromium(VI) from aqueous solutions by calcined Mg-Al-CO<sub>3</sub> hydrotalcite. *Water Res.* **37**, 2875–2882 (2003).
101. Oh, J. M., Hwang, S. H. & Choy, J. H. The effect of synthetic conditions on tailoring the size of hydrotalcite particles. *Solid State Ionics* **151**, 285–291 (2002).
102. Hibino, T. Anion Selectivity of Layered Double Hydroxides: Effects of Crystallinity and Charge Density. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, 722–730 (2018).
103. Ramos-Ramírez, E. *et al.* Hidrotalcite-like mesoporous materials obtained by the Sol-Gel method with microwave radiation and his evaluation as catalists and adsorbent. *Rev. Mex. Ing. Quim.* **14**, 711–722 (2015).
104. Negrón, G., Soto, L., Guerra, A. & Lomas, L. Evaluación de la actividad catalítica. **44**, 251–256 (2000).
105. Ramos, K., Jimenez, Y. & Linares, C. Síntesis y caracterización de óxidos: MgAl, MgFe, FeAl y MgFeAl para la degradación de fenol con foto-fenton solar. *Rev. Latinoam. Metal. y Mater.* **35**, 315–325 (2015).
106. Wang, S. L. & Wang, P. C. In situ XRD and ATR-FTIR study on the molecular orientation of interlayer nitrate in Mg/Al-layered double hydroxides in water. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **292**, 131–138 (2007).
107. Miyata, S. PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF SYNTHETIC HYDROTALCITES IN RELATION TO COMPOSITION. *Clays Clay Miner.* **28**, 50–56 (1980).
108. Ghasemzadeh, H. & Ghanaat, F. Antimicrobial alginate/PVA silver nanocomposite

- hydrogel, synthesis and characterization. *J. Polym. Res.* **21**, (2014).
109. Reguieg, F., Ricci, L., Bouyacoub, N., Belbachir, M. & Bertoldo, M. Thermal characterization by DSC and TGA analyses of PVA hydrogels with organic and sodium MMT. *Polym. Bull.* **77**, 929–948 (2020).
  110. Ollier, R. P., Sanchez, L. M., Gonzalez, J. S. & Alvarez, V. A. Thermal properties of hydrogel-clay nano-composites. *Adv. Mater. Lett.* **9**, 505–509 (2018).
  111. Narayanan, K. B. & Han, S. S. Dual-crosslinked poly(vinyl alcohol)/sodium alginate/silver nanocomposite beads – A promising antimicrobial material. *Food Chem.* **234**, 103–110 (2017).
  112. Hdidar, M., Chouikhi, S., Fattoum, A. & Arous, M. Effect of hydrolysis degree and mass molecular weight on the structure and properties of PVA films. *Ionics (Kiel)*. **23**, 3125–3135 (2017).
  113. Nath, J. & Dolui, S. K. Synthesis of carboxymethyl cellulose-g-poly(acrylic acid)/LDH hydrogel for in vitro controlled release of vitamin B12. *Appl. Clay Sci.* **155**, 65–73 (2018).
  114. Appunni, S., Rajesh, M. P. & Prabhakar, S. Nitrate decontamination through functionalized chitosan in brackish water. *Carbohydr. Polym.* **147**, 525–532 (2016).
  115. Patil, I. D., Husain, M. & Rahane, E. V. R. Ground water nitrate removal by using ‘Chitosan’ as an adsorbent. *Int. J. Mod. engineering Res.* **3**, 346–349 (2013).
  116. Chatterjee, S., Lee, D. S., Lee, M. W. & Woo, S. H. Nitrate removal from aqueous solutions by cross-linked chitosan beads conditioned with sodium bisulfate. *J. Hazard. Mater.* **166**, 508–513 (2009).
  117. Sari, A., Tuzen, M. & Soylak, M. Adsorption of Pb(II) and Cr(III) from aqueous solution on Celtek clay. *J. Hazard. Mater.* **144**, 41–46 (2007).
  118. Hu, Q., Chen, N., Feng, C. & Hu, W. W. Nitrate adsorption from aqueous solution using granular chitosan-Fe<sup>3+</sup> complex. *Appl. Surf. Sci.* **347**, 1–9 (2015).
  119. Hu, Q. *et al.* Nitrate removal from aqueous solution using granular chitosan-Fe(III)-Al(III) complex: Kinetic, isotherm and regeneration studies. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **0**, 1–10 (2016).
  120. Sowmya, A. & Meenakshi, S. A novel quaternized chitosan-melamine-glutaraldehyde resin for the removal of nitrate and phosphate anions. *Int. J. Biol. Macromol.* **64**, 224–232 (2014).
  121. Romero-Sevilla, M. L., Sánchez-Cuadra, S. M. & Benavente Silva, M. Aplicación de quitosano modificado en el tratamiento de aguas residuales de tenerías. *Nexo Rev. Científica* **31**, 104–119 (2018).
  122. Organización Mundial de la Salud. Guías para la calidad del agua potable. vol. 1 (2006).
  123. Valderruten, N. E., Valverde, J. D., Zuluaga, F. & Ruiz-Durántez, E. Synthesis and characterization of chitosan hydrogels cross-linked with dicarboxylic acids. *React. Funct. Polym.* **84**, 21–28 (2014).
  124. El-Hefian, E., Elgannoudi, E., Mainal, A. & Yahaya, A. N. *Turk. J. Chem.* **34**, 47–56 (2010).
  125. Sakurai, K., Maegawa, T. & Takahashi, T. Glass transition temperature of chitosan and miscibility of chitosan/poly(N-vinyl pyrrolidone) blends. *Polymer (Guildf)*. **41**, 7051–7056 (2000).

126. Zeng, M., Fang, Z. & Xu, C. Effect of compatibility on the structure of the microporous membrane prepared by selective dissolution of chitosan/synthetic polymer blend membrane. *J. Memb. Sci.* **230**, 175–181 (2004).
127. Jana, S. *et al.* Characterization of Physicochemical and Thermal Properties of Chitosan And Sodium Alginate after Biofield Treatment. *Pharm Anal Acta* **6**, 0–9 (2017).
128. Dichiara, A. B., Weinstein, S. & Rogers, R. E. On the Choice of Batch or Fixed-Bed Adsorption Processes for Wastewater Treatment. *Am. Chem. Soc.* (2015) doi:10.1021/acs.iecr.5b02350.