



UNIVERSIDADE DA CORUÑA

FACULTADE DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FÍSICA E ENXEÑERÍA QUÍMICA I

Utilización de lodos rojos como adsorbentes

Utilización de lamas vermellas como adsorbentes

Use of red mud as sorbent

Trabajo de fin de grado

Grado en Química

A Coruña, Junio 2015

Autor: Javier Folgoso Novoa Tutores: Pilar Rodríguez Barro y Roberto Herrero

ROBERTO HERRERO RODRÍGUEZ, Profesor Titular do Departamento de Química Física e Enxeñería Química I da Universidade da Coruña e PILAR RODRIGUEZ BARRO, Profesora Titular do Departamento de Química Física e Enxeñería Química I da Universidade da Coruña

CERTIFICAN

que o presente traballo de fin de Grao titulado *“Utilización de lodo rojo como adsorbente.”*, foi realizado por Javier Folgoso Novoa no Departamento de Química Física e Enxeñería Química I, e, como directores do mesmo, autorizan a súa presentación como Traballo de fin de Grao a fin de que poida ser xulgada polo tribunal correspondente.

E para que así conste, expídese a presente na Coruña, 19 de xuño do 2015.

Fdo. Pilar Rodríguez Barro

Fdo. Roberto Herrero Rodríguez

Agradecimientos

A mis directores de Trabajo de fin de Grado, los Doctores Pilar Rodríguez Barro y Roberto Herrero, por su gran ayuda y paciencia en el desarrollo de este trabajo, estando siempre disponibles para cualquier duda que pudiese surgir y mostrando un interés constante por el por el trabajo realizado.

Al Doctor Jose Luis Barriada por su ayuda y sus consejos durante el desarrollo experimental de este trabajo.

A la futura Doctora María Martínez Cabanas por su apoyo científico y por tantas conversaciones en el laboratorio que han hecho más llevaderas largas tardes de trabajo, así como a mi compañero de laboratorio Iago Neira.

Agradecer a mi familia y amigos, en especial a mis padres por su apoyo incondicional durante estos cuatro años, sin los cuales no habría sido posible llegar hasta aquí.

Al resto de personas que integran el grupo de Fisicoquímica de Aguas Naturales, por los buenos ratos y las conversaciones.

Índice

1. Objetivos	3
2. Cronograma.....	7
3. Resumen.....	11
4. Introducción	17
4.1. Incidencia y problemática ambiental.....	17
4.2. Proceso Bayer	21
5. Revisión bibliográfica	25
5.1 Composición y caracterización de los lodos rojos	25
5.2. Estructura y propiedades de los colorantes empleados.....	26
5.3. Perlas de quitosano.....	28
5.4. Procesos de eliminación de contaminantes orgánicos en disolución acuosa.	30
5.4.1. Procesos de adsorción.	30
5.4.2. Equilibrio de adsorción.	34
5.4.3. Isotermas de adsorción.	35
5.4.4. Modelos teóricos de equilibrio de adsorción.	37
5.4.5. Cinética de adsorción.....	43
5.4.6. Modelos cinéticos.....	44
5.5. Procesos de oxidación avanzada, Fenton	47

6. Parte experimental.....	51
6.1. Materiales	51
6.2. Reactivos.....	53
6.3. Método de medida de la concentración de colorante	55
6.4. Estudio de adsorción vs. pH.....	58
6.5. Estudios de equilibrio. Isotermas de adsorción.....	59
6.6. Estudios cinéticos de adsorción.....	60
6.7. Estudio cinético de proceso Fenton.....	61
7. Resultados.....	65
7.1. Estudio de adsorción vs. pH.....	65
7.2. Estudio cinético de adsorción.....	69
7.3. Isotermas de adsorción con lodo rojo y perlas de quitosano.....	72
7.4. Estudio cinético del proceso tipo Fenton	84
8. Conclusiones	89
9. Bibliografía	95

1. Objetivos

1. Objetivos

El objetivo principal del presente trabajo consiste en evaluar la capacidad de adsorción de azul de bromotimol y azul ácido 25 utilizando lodo rojo. Para ello, se fijan los siguientes objetivos:

- Estudio de la adsorción de ambos colorantes con lodo rojo en función de pH.
- Evaluación de la cinética de adsorción para ambos colorantes con lodo rojo.
- Estudio de equilibrio de ambos colorantes mediante la obtención de las isothermas de adsorción con lodo rojo.
- Inmovilización del lodo rojo en una matriz de quitosano.
- Evaluación de la cinética de adsorción de ambos colorantes en el material desarrollado.
- Estudio de equilibrio de ambos colorantes mediante la obtención de las isothermas de adsorción con el material sintetizado.
- Estudio de procesos de oxidación tipo Fenton utilizando lodo rojo como catalizador para la eliminación del azul de bromotimol.

Con estos objetivos, se pretende conocer la capacidad de adsorción del lodo rojo, así como la posibilidad de inmovilizar del mismo manteniendo sus propiedades adsorbentes y permitiendo una mayor facilidad de eliminación del adsorbente.

2. Cronograma

3. Resumen

3. Resumen

El destino de los residuos constituye actualmente uno de los problemas más visibles y complejos de la sociedad. Entre los medios naturales, el agua es uno de los que necesitan una mayor y estrecha vigilancia en cuanto a su contenido en sustancias tóxicas, por lo que la eliminación de éstas es objeto de un interés científico creciente. La utilización de los óxidos de hierro en la depuración de aguas es un proceso bien conocido, ya que estos elementos poseen altas capacidades de adsorción de contaminantes. En las últimas décadas han recibido especial atención los materiales residuales de la industria metalúrgica, entre los que destacan los lodos rojos de bauxita generados en la producción de aluminio, los cuales tienen un alto contenido en óxidos de hierro y, debido a ello, excelentes propiedades adsorbentes.

En el presente estudio se utilizan los lodos rojos para la adsorción de dos colorantes, azul de bromotimol y azul ácido 25, comúnmente empleados en la fabricación de tintes. Se evalúa la adsorción en función del pH del medio y se ajusta el proceso según los modelos teóricos propuestos por Langmuir y Freundlich. Debido a la dificultad en la utilización del lodo rojo como adsorbente ya que es un polvo muy fino, se desarrolla un material híbrido (perlas de quitosano con lodo rojo), con lo que se consigue inmovilizar al lodo rojo facilitando su manejo. Se estudia el proceso de adsorción en este material ajustándolo a los modelos teóricos y se estudia la cinética de adsorción.

Se evalúa, la posibilidad de llevar a cabo reacciones de oxidación avanzada tipo Fenton, en el caso del azul de bromotimol, utilizando lodos rojos.

Resumo

O destino dos residuos é na actualidade un dos problemas máis visibles e complexos da sociedade. Entre os medios naturais, a auga é un dos que precisan unha maior e estreita vixilancia en canto o seu contido en substancias tóxicas, polo que a eliminación das mesmas é obxecto dun interés científico crecente. O emprego dos óxidos de ferro na depuración de augas é un proceso ben coñecido, xa que estes elementos posúen altas capacidades de adsorción de contaminantes. Nas últimas décadas recibiron especial atención os materiais residuais da industria metalúrxica, entre os que destacan as lamas vermellas de bauxita xeradas na produción do aluminio, as cales teñen un alto contido en óxidos de ferro e, debido a elo, boas propiedades adsorbentes.

No presente estudo utilízanse as lamas vermellas para a adsorción de dous colorantes, azul de bromotimol e azul ácido 25, comunmente empregados na fabricación de tintes. Evalúase a adsorción en función do pH do medio e axústase o proceso según os modelos teóricos propostos por Langmuir e Freundlich. Debido a dificultade na utilización das lamas vermellas como adsorbente xa que é un po moi fino, sintetízase un material híbrido (perlas de quitosano e lamas vermellas), co cal se consegue inmovilizar as lamas vermellas facilitando o seu manexo. Estúdase o proceso de adsorción neste material axustándoo os modelos teóricos e estúdase a cinética de adsorción. Evalúase a posibilidade de levar a cabo reaccións de oxidación avanzada tipo Fenton, no caso do azul de bromotimol, empregando lamas vermellas.

Summary

Nowadays the fate of wastes is one of the most visible and complex problems of the society. Among the natural media, water needs a higher and closer attention of its content in toxic substances. Due to this fact, the elimination of these pollutants has an increased scientific interest. Water purification with iron oxides is a well-known process because of its efficiency in contaminant sorption. In the last decades, the waste materials of metallurgical industry have received great attention. Red muds of bauxite, a waste of aluminium production, show excellent sorbent properties due to their high content of iron oxides.

In this study the red mud is used to sorb two colorants, bromothymol blue and acid blue 25, commonly used in the manufacture of dyes. The sorption is evaluated depending on the pH of the medium and the data are fitted according to the theoretical models proposed by Langmuir and Freundlich. Red mud is a very fine powder, so a hybrid material was developed (chitosan and red mud beads) to solve problems appearing during sorption experiments. The sorption is studied with this hybrid material using the theoretical models. Kinetic studies were also developed.

Finally, Fenton-like oxidation of bromothymol blue using red mud as catalyst is studied.

4. Introducción

4. Introducción

4.1. Incidencia y problemática ambiental

El destino de los residuos es actualmente uno de los problemas más importantes y complejos de los países desarrollados. La alta toxicidad de muchos componentes de estos residuos así como su alta persistencia en el medio obligan a un estrecho control de estos contaminantes, por tanto, la adecuada ubicación y tratamiento de residuos tóxicos y peligrosos es objeto de un interés científico y político creciente. Entre los medios naturales, el agua es uno de los que precisan una mayor y estrecha vigilancia en cuanto a su contenido en sustancias tóxicas, puesto que hasta una pequeña cantidad de las mismas supone riesgos importantes para la vida acuática y la salud pública.

La utilización de óxidos de aluminio o hierro en la depuración de aguas contaminadas con metales pesados o compuestos orgánicos como pueden ser los colorantes es un proceso ampliamente estudiado^{1,2}. Los óxidos de estos elementos poseen capacidades de adsorción elevadas y, además en el proceso suelen estar implicadas interacciones de tipo específico, lo que minimiza la posterior liberación de la sustancia adsorbida.

¹ Tanhaei, B., *et al.* (2015). "Preparation and characterization of a novel chitosan/Al₂O₃/magnetite nanoparticles composite adsorbent for kinetic, thermodynamic and isotherm studies of Methyl Orange adsorption." Chemical Engineering Journal **259**: 1-10.

² Saharan, P., *et al.* (2014). "Removal of water contaminants by iron oxide nanomaterials." Journal of Nanoscience and Nanotechnology **14**(1): 627-643.

Aparte de los procesos de adsorción existen otros mecanismos a través de los cuales se produce la atenuación de los contaminantes como pueden ser reacciones redox, precipitación, degradación catalítica o biodegradación³. Los óxidos anteriormente mencionados son sólo uno de los muchos materiales propuestos y ensayados como materiales susceptibles de ser empleados en los procesos de eliminación de contaminantes. Dependiendo del tipo de material el mecanismo de actuación predominante en el proceso de descontaminación será uno u otro de los anteriormente indicados.

En las últimas décadas han recibido especial atención los materiales residuales de la industria metalúrgica, aunque también residuos de actividades industriales de otros sectores, y especialmente de la biomasa. Estos materiales merecen atención principalmente desde el punto de vista de su utilización en el tratamiento de efluentes industriales y aguas residuales urbanas, y este interés reside precisamente en sus propiedades para retener contaminantes diversos, bien por adsorción o bien por otros procesos. A este grupo de materiales residuales susceptibles de ser utilizados en la retención de contaminantes se les denomina “adsorbentes de bajo coste”⁴. Desde el punto de vista químico, es deseable una elevada capacidad de retención del contaminante en cuestión y, si es posible, una elevada capacidad de retención de un amplio espectro de contaminantes.

³ Jafari, N., et al. (2014). "Biodegradation perspectives of azo dyes by yeasts." *Microbiology* **83**(5): 484-497.

⁴ Bailey SE, Olin TJ, Bricka RM, Adrian DD (1999) "A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. *Water research*" 33:2469-2479

En cuanto a los mecanismos de retención, la situación ideal sería aquella en el que la retención del contaminante se realiza por varios mecanismos actuando conjuntamente, pero predominando las interacciones de tipo específico, es decir, estableciéndose enlaces de tipo covalente, con alto grado de irreversibilidad, lo cual implicaría una baja liberación del contaminante retenido. Desde el punto de vista físico, las propiedades ideales serían una baja permeabilidad y una alta resistencia a la degradación y al ataque químico. Por último desde el punto de vista logístico, este material debería de ser accesible y barato. Es frecuente encontrar materiales, naturales y con origen en actividades industriales, que cumplan alguna o incluso varias de las características requeridas; pero es menos frecuente encontrar materiales con posibilidad de adecuarse a todas estas características manteniendo la versatilidad de uso práctico. En este sentido, el lodo rojo de bauxita parece cumplir con estas características, lo que lo convierte en un firme candidato a ser utilizado en la retención de contaminantes.^{5,6}

El lodo rojo es el residuo generado en la producción de alúmina a partir de bauxita. La producción de una tonelada de aluminio metálico requiere dos toneladas de alúmina, para la obtención de éstas a su vez son necesarias cuatro toneladas de bauxita, debido a la presencia de óxidos de

⁵ Gelencsér, A., *et al.* (2011). "The red mud accident in Ajka (Hungary): Characterization and potential health effects of fugitive dust." Environmental Science and Technology **45**(4): 1608-1615.

⁶ Rubinos González, D. (2008). Utilización de lodos rojos de bauxita en la contención e inactivación de residuos tóxicos y peligrosos. Edafología e química agrícola. Santiago de Compostela, Universidade de Santiago de Compostela: 489.

hierro y otras impurezas. Esto significa que se generan aproximadamente dos toneladas de lodo rojo por cada tonelada de aluminio metálico que se produce, siendo la producción mundial de lodo rojo de aproximadamente 60 millones de toneladas (en peso seco) por año.⁷

Basándose en las características de los lodos rojos y en los resultados de los estudios realizados *Gupta y Suhas*⁸ sobre adsorbentes de bajo coste, este material debe ser capaz de retener, por adsorción y precipitación, cantidades significativas de metales y de moléculas orgánicas de difícil degradación.

Los lodos rojos estudiados en el presente trabajo proceden de la factoría de ALCOA Europa de San Cibrao, situada en la costa norte de la provincia de Lugo. En esta planta se transforma la bauxita (la materia prima del aluminio) en alúmina, mediante el proceso Bayer. La producción diaria de lodo rojo en esta refinería asciende a 1000 toneladas aproximadamente, representado uno de los principales residuos industriales de Galicia.

⁷ International Bauxite Tailings Workshop (1992) Proc. Of An International Bauxite Tailings Workshop, 2-6 November Perth, Western Australia, The Australian Bauxite and Alumina producers Allied Colloids.

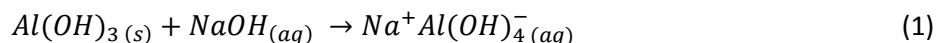
⁸ Gupta, V. K. and Suhas (2009). "Application of low-cost adsorbents for dye removal - A review." Journal of Environmental Management **90**(8): 2313-2342.

4.2. Proceso Bayer

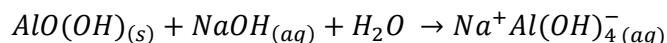
En 1888, Karl Josef Bayer desarrolló y patentó un proceso que se ha convertido en la base de la producción mundial de aluminio en todo el mundo. El proceso Bayer es usado para refinar la bauxita obteniendo alúmina fundida (Al_2O_3), el precursor del aluminio.

El proceso Bayer implica la digestión de la bauxita en una disolución de hidróxido sódico concentrado, a temperaturas de hasta 270°C . Bajo estas condiciones, la mayor parte de las especies que contienen aluminio en el mineral son disueltas (1), generándose un residuo insoluble denominado lodo rojo. Después de la separación de los sólidos, el hidróxido de aluminio ($\text{Al}(\text{OH})_3$) es precipitado. Esto se logra enfriando la disolución, esencialmente revirtiendo el proceso inicial de disolución (2). El hidróxido de aluminio es entonces lavado antes de ser sometido al proceso de calcinación, donde el hidróxido de aluminio es convertido en alúmina (3). El proceso de extracción ocurre casi en su totalidad en la interfase sólido/líquido y la obtención de la alúmina puede ser resumida en las siguientes reacciones:⁹

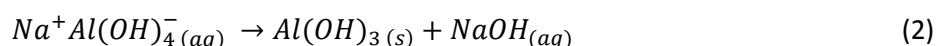
Extracción:



y,

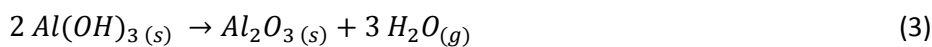


Precipitación:



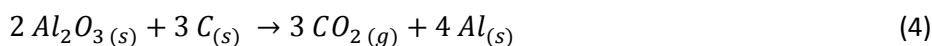
⁹ Hind, A. R., *et al.* (1999). "The surface chemistry of Bayer process solids: A review." *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **146**(1-3): 359-374.

Calcinación:



La obtención del aluminio metálico se lleva a cabo mediante el proceso Hall-Hérout¹⁰. Desde un punto de vista general, en este proceso la alúmina se disuelve en un baño electrolítico, en un tanque forrado con carbón o grafito. Se hace pasar una corriente eléctrica a través del electrolito, y esta fluye entre un ánodo de carbón (positivo) y un cátodo (negativo), constituido por la capa de carbón o grafito que recubre el interior de la célula electrolítica. Como consecuencia, se deposita el aluminio fundido en el fondo de la célula electrolítica.

La reacción global de este proceso se muestra a continuación:¹¹



¹⁰ Tabereaux, A. T. and R. D. Peterson (2014). Aluminum Production. Treatise on Process Metallurgy. **3**: 839-917.

¹¹ Balomenos, E., et al. (2011). Carbothermic reduction of alumina: A review of developed processes and novel concepts. Proceedings - European Metallurgical Conference, EMC 2011.

5. Revisión bibliográfica

5. Revisión bibliográfica

5.1 Composición y caracterización de los lodos rojos

La composición de los lodos rojos como se ha apuntado anteriormente depende de la bauxita de origen y de su pureza. E. López *et al.*¹³ han llevado a cabo la caracterización de lodos rojos procedentes de la industria ALCOA en San Ciprián (Lugo, España), que de manera orientativa permiten conocer la composición de los mismos. En la siguiente tabla se muestra la composición orientativa de dichos lodos rojos.

Composición química (%)						
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O
6,10	20,10	31,80	22,60	4,78	0,20	4,70
Composición mineral (%)						
Rutilo	Hematita	Magnetita	Ilmenita	Sodalita		
> 50	30-50	3-10	3-10	Traza		

Tabla 1. Composición química lodos rojos.

De este modo, este residuo industrial es rico en óxidos de hierro haciendo que el lodo rojo tenga excelentes propiedades adsorbentes. Además, tiene altas cantidades de óxidos de calcio y restos de hidróxido sódico, por lo que tiene un carácter fuertemente básico en disolución acuosa.

¹³ López, E., *et al.* (1998). "Adsorbent properties of red mud and its use for wastewater treatment." *Water Research* **32**(4): 1314-1322.

5.2. Estructura y propiedades de los colorantes empleados

Los estudios experimentales de adsorción con lodos rojos se llevan a cabo utilizando dos colorantes que destacan por su amplia utilización en la industria y por el impacto ambiental que generan sobre medios acuáticos.

-Azul de bromotimol

El primer colorante estudiado es el azul de bromotimol (BTB), que es un indicador de pH para reacciones ácido-base débiles. Es comúnmente empleado para controlar el pH de piscinas y tanques de peces, así como en la industria textil para la fabricación de tintes. Se suele encontrar comercialmente en su forma sólida como una sal de sodio. En disolución actúa como un ácido débil y en función del pH del medio puede estar protonado con un color amarillo o desprotonado con un color azul. De este modo, por debajo de pH 6 tiene un color amarillo y por encima de pH 7,6 tiene color azul. A un pH intermedio posee un color verdoso.

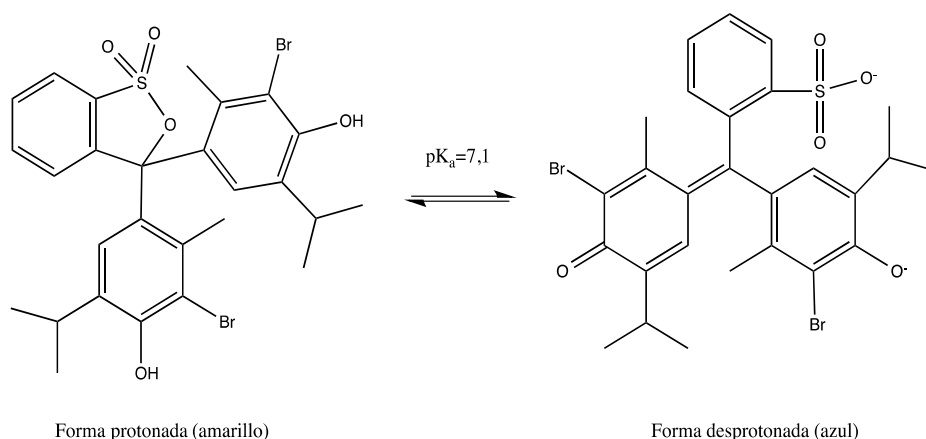


Figura 1. Estructura química y equilibrio ácido-base de azul de bromotimol.

La forma ácida del indicador tiene un máximo de absorbanza en 431 nm según los estudios realizados por *Hoag et al.*¹⁴ y 430 nm según *Takada et al.*¹⁵

-Azul ácido 25

Los colorantes antraquinónicos como el azul ácido 25 representan la segunda clase más importante de colorantes comerciales, después de los azocompuestos, y son utilizados habitualmente para teñir a lanas, poliamidas y cueros. Su estructura química se muestra en la figura X, en disolución acuosa es una especie aniónica y presenta un color azul intenso.

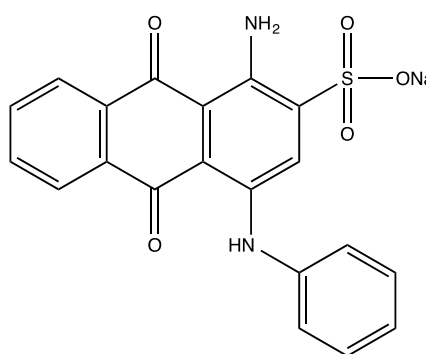


Figura 2. Estructura química azul ácido 25.

¹⁴ Hoag, G. E., *et al.* (2009). "Degradation of bromothymol blue by 'greener' nano-scale zero-valent iron synthesized using tea polyphenols." *Journal of Materials Chemistry* **19**(45): 8671-8677.

¹⁵ Takada, T., *et al.* (2015). "Photometric characteristics of aqueous solutions and polymer films containing bromothymol blue/diphenyliodonium salts applied for UV monitoring." *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology* **13**: 15-18.

Guiso *et al.* establecen el máximo de absorbanza de este colorante en $\lambda=600$ nm.¹⁶

5.3. Perlas de quitosano.

El quitosano, también conocido como quitosán, es un polisacárido lineal compuesto de cadenas distribuidas aleatoriamente de β -(1-4) D-glucosamina (unidades desacetiladas) y N-acetil-D-glucosamina (unidad acetilada). El quitosano se produce comercialmente mediante la desacetilación de la quitina, que es un elemento estructural en el exoesqueleto de los crustáceos (cangrejos, gambas, langostas, etc.)¹⁷. La estructura química de las unidades de quitosano se muestra a continuación.

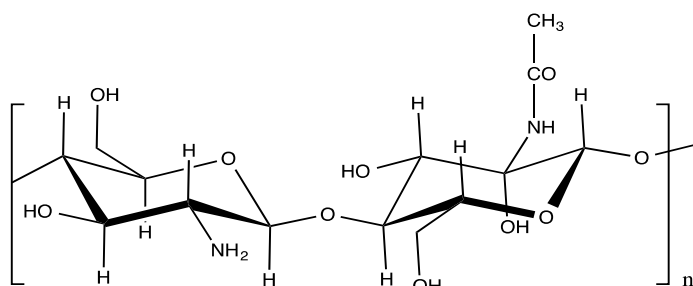


Figura 3. Estructura química de las unidades de quitosano.

¹⁶ Guiso, M. G., *et al.* (2014). "Adsorption of the prototype anionic anthraquinone, acid blue 25, on a modified banana peel: Comparison with equilibrium and kinetic ligand-receptor biochemical data." *Industrial and Engineering Chemistry Research* **53**(6): 2251-2260.

¹⁷ Negrulescu, A., *et al.* (2014). "The adsorption of tartrazine, congo red and methyl orange on chitosan beads." *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures* **9**(1): 45-52.

El grupo amino en el quitosano tiene un valor de pK_a alrededor de 6,5, razón por la que es soluble en medio ácidos y neutros. En medios básicos, por tanto, no será soluble y este fenómeno permite generar pequeñas bolas o perlas, también denominadas perlas, cuando se gotea el quitosano sobre este medio.

Las perlas de quitosano pueden ser utilizadas para inmovilizar biomasa, generando un material híbrido de fácil manejo, como se ha comprobado en los ensayos previos realizados por el grupo "Fisicoquímica de Aguas Naturales". Análogamente, en el presente trabajo se estudia la posibilidad de inmovilizar lodo rojo en estas pequeñas perlas.^{18,19}

¹⁸ Barriada, J. L., *et al.* (2008). "Interaction of mercury with chitin: A physicochemical study of metal binding by a natural biopolymer." Reactive and Functional Polymers **68**(12): 1609-1618.

¹⁹ Crini, G. and P. M. Badot (2008). "Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature." Progress in Polymer Science (Oxford) **33**(4): 399-447.

5.4. Procesos de eliminación de contaminantes orgánicos en disolución acuosa.

5.4.1. Procesos de adsorción.

La IUPAC²⁰ define la adsorción como el enriquecimiento, en uno o más componentes, de la región entre dos fases, conocida como interfase o superficie interfacial. El compuesto que se concentra en la superficie se denomina adsorbato, mientras que la fase en la que se produce la acumulación se denomina adsorbente.

Este proceso puede tener lugar en la interfase gas-sólido o líquido-sólido, siendo la segunda la interfase estudiada en el presente trabajo.

Los procesos de adsorción son el resultado final de la competición entre varias interacciones, entre las que se incluyen adsorbente/adsorbato, adsorbente/adsorbente, adsorbente/disolvente y disolvente/adsorbato. Cuando una molécula en disolución golpea la superficie sólida del adsorbente, puede rebotar o quedar fijada sobre la superficie, es decir, sufrir adsorción. En este último caso, la molécula adsorbida puede moverse sobre la superficie, quedarse fija, sufrir una reacción química o bien desorberse. El presente trabajo se centrará tanto en los procesos de adsorción como en los procesos de reacción (catálisis heterogénea) que pueden derivarse.

²⁰ IUPAC. "Compendium of chemical terminology: the gold book", segunda edición, recopilado por McNaught, A.D. y Wilkinson, A. Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1997.

Centrándose primero en los procesos de adsorción se pueden distinguir dos comportamientos límite de adsorción como son la fisisorción y la quimisorción, aunque es frecuente observar comportamientos intermedios.²¹

-Adsorción física o fisisorción: las moléculas adsorbidas se mantienen unidas a la superficie del sólido por medio de fuerzas de Van de Waals. En consecuencia, se trata de una interacción débil y la molécula fisisorbida mantiene su identidad aunque su geometría puede estar distorsionada. La fisisorción se produce en multicapas, es decir, sobre una capa fisisorbida puede adsorberse otra.

-Adsorción química o quimisorción: fue propuesta por Langmuir en 1916, por lo cual recibiría el Premio Nobel de Química en el año 1932. En este caso, las moléculas adsorbidas se mantienen unidas a la superficie formando un enlace químico fuerte. Dado que implica la formación de un enlace entre adsorbato y adsorbente, el proceso se detiene tras la formación de una monocapa sobre la superficie. Los procesos de quimisorción implican ruptura y formación de enlaces, por lo que la molécula adsorbida no mantiene su estructura.

Los mecanismos de adsorción en fase líquida pueden verse favorecidos o impedidos debido a una gran variedad de factores. Algunos de los más relevantes se destacan a continuación.

²¹ Molina-Sabio, M., *et al.* (1985). "A comparison of different tests to evaluate the apparent surface area of activated carbons." *Carbon* **23**(1): 91-96.

-*Superficie específica de adsorbente.* Debido a que la adsorción es un fenómeno superficial, cuanto mayor sea la superficie del adsorbente, mayor será su capacidad de retener al adsorbato. Debido a esto, los adsorbente que se emplean son sólidos porosos y con gran área superficial, como puede ser el caso del carbón activo o del propio lodo rojo.

-*Naturaleza del adsorbente.* Resulta evidente que las propiedades químicas superficiales del adsorbente, así como sus características estructurales van a determinar la retención de un determinado adsorbato.

No sólo en la selectividad y la capacidad máxima de adsorción, sino también en la velocidad de adsorción.²²

-*Naturaleza del adsorbato.* Factores como la solubilidad de adsorbato, su estructura química, o su naturaleza iónica son parámetros a tener en cuenta en el proceso de adsorción. De este modo, cuanto mayor sea la solubilidad menor será el grado de adsorción. La presencia de grupos funcionales tiene una gran importancia ya que éstos pueden interaccionar con otros grupos polares del adsorbente dando lugar a una adsorción específica.

Por otro lado, la carga superficial asociada a algunos adsorbentes puede determinar la capacidad de retención en función del grado de ionización del adsorbato.

²² Walker Jr, P. L., et al. (1988). "Densities, porosities and surface areas of coal materials as measured by their interaction with gases, vapours and liquids." Fuel **67**(12): 1615-1623.

-pH de la disolución. El pH de la disolución afecta de forma muy significativa tanto al sólido adsorbente como al adsorbato. Por una parte, tanto los iones hidroxilo (OH^-) como los iones hidronio (H_3O^+) se adsorben fuertemente sobre algunos adsorbentes, estableciéndose una competencia con la retención del adsorbato. Por otra parte, como se ha comentado en el punto anterior, el pH determina el grado de disociación del adsorbato, de manera que se puede aumentar la solubilidad en la fase líquida (forma iónica) o su retención en la fase sólida (forma neutra).

-Naturaleza del disolvente. Se pueden distinguir dos aspectos diferentes: la naturaleza química del disolvente, la cual influye en las interacciones con el adsorbente y con el adsorbato; y el efecto que la tensión superficial del disolvente tiene sobre la extensión del contacto entre el sólido y la disolución. Este punto, en el presente estudio no resulta determinante ya que todas las experiencias se llevan a cabo en agua.

-Temperatura. La adsorción por lo general es un fenómeno exotérmico (aunque pueden existir casos de adsorción en disolución acuosa endotérmicos), por lo que un aumento de la temperatura da lugar a una disminución en la capacidad de adsorción. Sin embargo, las entalpías de adsorción suelen ser muy bajas, con lo que las variaciones con la temperatura no son muy significativas.

-*Competencia entre adsorbatos*. Es de gran importancia cuando se trabaja con mezclas multicomponentes. Esta competencia no solo afecta a la capacidad de adsorción, sino también a la velocidad de difusión dentro de las partículas del adsorbente.²³

5.4.2. Equilibrio de adsorción.

Durante el proceso de adsorción se produce la acumulación del soluto sobre la superficie sólida a la vez que disminuye la concentración de dicho soluto en el seno de la disolución. La velocidad aumenta a medida que lo hace la diferencia de concentraciones entre ambas fases. Llegará, por tanto, un momento en que ambas velocidades sean iguales y cese la acumulación en la superficie del sólido. Cuando llega este momento, se alcanza el equilibrio de adsorción. Las cantidades adsorbidas aumentan generalmente con las concentraciones en la fase líquida, y la distribución del adsorbato entre ambas fases representa el equilibrio de adsorción. La capacidad de adsorción de un material se mide en función de la cantidad de soluto que puede retener, cuantificando la cantidad de la especie adsorbida por unidad de masa de adsorbente (q_e).

²³ Carro, L., *et al.* (2011). "Adsorptive behaviour of mercury on algal biomass: Competition with divalent cations and organic compounds." Journal of Hazardous Materials **192**(1): 284-291.

$$q_e = \frac{V(C_i - C_e)}{m_s}$$

donde V es el volumen total, C_i es la concentración inicial, C_e la concentración en equilibrio y m_s la masa de adsorbente.

Generalmente, la distribución del adsorbato entre la fase sólida y la fase líquida se representa como la cantidad de soluto adsorbido por unidad de masa de adsorbente en función de la concentración de soluto en la disolución. Las representaciones de estas distribuciones cuando son realizadas a temperatura constante reciben el nombre de isotermas de adsorción, y permiten describir los resultados bajo condiciones experimentales concretas.²⁴

5.4.3. Isotermas de adsorción.

Las isotermas de adsorción presentan diversas formas, dependiendo del sistema que se trate. La clasificación más aceptada de las isotermas de adsorción en fase líquida es la propuesta por *Giles, Smith et al.*^{25,26}, que las divide en cuatro clases en función de la forma del tramo inicial de las mismas,

²⁴ Volesky B (2003) Sorption and biosorption. BV Sorbex, St. Lambert, Quebec.

²⁵ Giles, C., *et al.* (1974). "A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical." Journal of colloid and interface science **47**(3): 755-765.

²⁶ Giles, C. H., *et al.* (1974). "A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm part. II. Experimental interpretation." Journal of colloid and interface science **47**(3): 766-778.

y en varios subgrupos dependiendo del tramo final. Los tipos que se distinguen son los siguientes:

-*Isoformas tipo S*: Son cóncavas respecto al eje de ordenadas, por lo que la adsorción se ve favorecida a medida que aumenta la concentración de la fase líquida. Este hecho se debe a asociaciones entre las moléculas adsorbidas.

-*Isoformas tipo L (o tipo Langmuir)*: Son cóncavas respecto al eje de abscisas, por lo que a medida que aumenta la concentración en la fase líquida, la cantidad adsorbida aumenta más lentamente.

-*Isoformas tipo H (o de alta afinidad)*: son un caso especial de las de tipo L; La parte inicial de la isoterma es vertical, y se dan cuando el soluto tiene un gran afinidad por la fase sólida.

-*Isoforma tipo C*: presentan una forma lineal hasta alcanzar la capacidad máxima de adsorción, donde se produce un cambio brusco a un tramo horizontal.

La segunda clasificación en subgrupos hace referencia al mecanismo de adsorción. Las curvas del *subgrupo 1* representan sistemas en los que la monocapa no ha sido completada. En el *subgrupo 2* y siguientes, se puede identificar una meseta de adsorción que se corresponde con el llenado de la monocapa. El aumento posterior representa el desarrollo de la segunda capa, la cual se completa en el *subgrupo 4*. En el *subgrupo mx*, se alcanza un punto en el cual las interacciones tipo de van der Waals adsorbato-adsorbato sobrepasan las interacciones de tipo adsorbato-adsorbente, de manera que parte del adsorbato retenido se desorbe de la superficie.

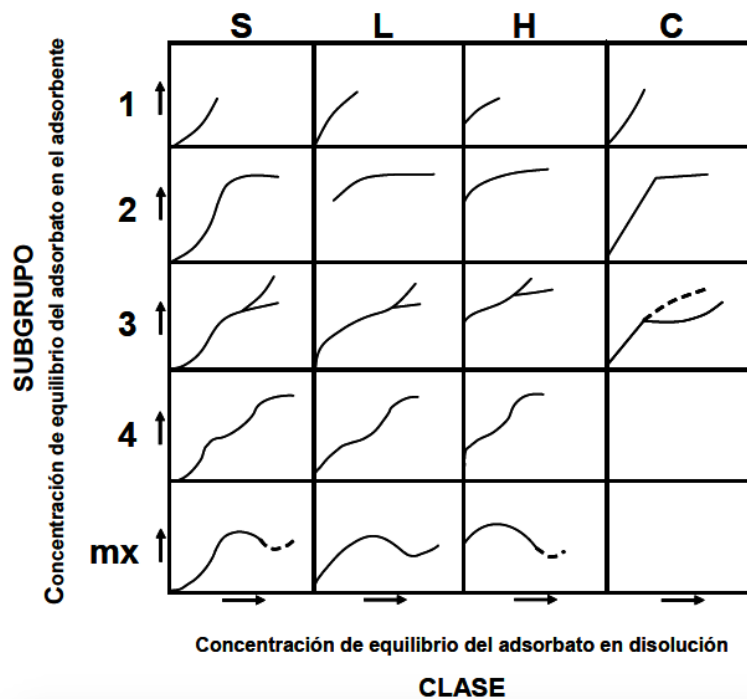


Figura 4. Clasificación de las isothermas de adsorción en fase líquida.

5.4.4. Modelos teóricos de equilibrio de adsorción.

Existen diversos modelos para la descripción de las isothermas de adsorción. Los modelos más empleados en estudios de adsorción en sistemas sólido-líquido se basan en modelo termodinámicos y semiempíricos. A continuación se detallan algunos de los modelos más comúnmente empleados, que han sido utilizados para el ajuste e interpretación de los resultados experimentales en el presente estudio.

- Isoterma de Langmuir

Una de las isotermas más comunes y empleadas es la isoterma de Langmuir^{27,28}. El modelo propuesto para esta isoterma se corresponde con una adsorción en monocapa, donde la cantidad adsorbida aumenta con la concentración hasta alcanzar un valor límite correspondiente al recubrimiento de la superficie por dicha monocapa. Es por tanto, la isoterma característica de un proceso únicamente de quimisorción.

En la isoterma propuesta por Langmuir se supone un modelo simplificado de la superficie de un sólido:

-La superficie proporciona un cierto número de posiciones para la adsorción y todas son equivalentes.

-Sólo se adsorbe una molécula sobre cada posición.

-Su adsorción es independiente de la ocupación de las posiciones vecinas, es decir, las moléculas adsorbidas no interaccionan entre sí.

El proceso dinámico de adsorción se puede plantear como:



donde A representa el adsorbato y M la superficie del adsorbente.

²⁷ Levine IN (2002) Physical chemistry. McGraw-Hill, Boston.

²⁸ P. W. Atkins, J. De Paula (2002) Physical Chemistry 7th Edition.

Para expresar el grado de adsorción se introduce la fracción de recubrimiento θ .

$$\theta = \frac{n^0 \text{ de moléculas adsorbidas}}{n^0 \text{ de posiciones de adsorción } (N)} = \frac{q_e}{q_m}$$

donde N es el número total de posiciones de adsorción en la superficie.

En un instante t se cumple:

-número de posiciones de adsorción ocupadas= $N \cdot \theta$

-número de posiciones de adsorción libres= $N \cdot (1 - \theta)$

Si se considera una cinética de primer orden respecto a cada miembro, se obtiene que la velocidad de adsorción es proporcional al número de colisiones entre las moléculas de la fase acuosa y las posiciones de adsorción vacías, ya que sólo se forma una monocapa:

$$V_a = k_a \cdot C \cdot (1 - \theta) \cdot N \quad (6)$$

La velocidad de desorción será proporcional al número de moléculas adsorbidas:

$$V_d = k_d \cdot N \cdot \theta \quad (7)$$

En el equilibrio la velocidad de desorción y adsorción son iguales por lo que igualando las expresiones anteriores se obtiene:

$$k_a \cdot C \cdot N \cdot (1 - \theta) = k_d \cdot N \cdot \theta \quad (8)$$

Despejando la fracción de recubrimiento:

$$\theta = \frac{k_a \cdot C}{k_d + k_a \cdot C} \quad (9)$$

Definiendo la constante de equilibrio como $K = k_a/k_d$ se llega a la isoterma de Langmuir:

$$\theta_e = \frac{K \cdot C_e}{1 + K \cdot C_e} \quad (10)$$

Dejando la expresión anterior en función de q se obtiene:

$$q_e = \frac{K \cdot C_e \cdot q_m}{1 + K \cdot C_e} \quad (11)$$

La expresión anterior puede ser linealizada a través de varias transformaciones entre las que se encuentran:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m \cdot K} \cdot \frac{1}{C_e} \quad (12)$$

Doble recíproca (Lineweaver-Burk)

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K \cdot q_m} + \frac{1}{q_m} \cdot C_e \quad (13)$$

Recíproca (Langmuir)

Las suposiciones usadas en la deducción de la isoterma de Langmuir no son completamente verdaderas:

- Las posiciones de adsorción no son totalmente equivalentes.
- Las interacciones entre las moléculas adsorbidas pueden ser significativas.
- Puede existir movilidad de las moléculas adsorbidas a lo largo de la superficie.
- Sobre la monocapa quimisorbida pueden formarse otras capas de fisisorción

- Isoterma de Freundlich

Es un modelo empírico que se desarrolló originalmente para tener en cuenta el hecho de que la superficie no fuera homogénea, como supone la ecuación desarrollada por Langmuir. La ecuación supone que al aumentar la energía libre de adsorción el número de centros de adsorción disminuye exponencialmente, y que no se desprecia la fuerza de interacción entre las moléculas de adsorbato. Estas suposiciones conducen a la siguiente expresión:

$$q_e = K_F C_e^{1/n_F} \quad (14)$$

donde K_F y n_F son parámetros característicos del sistema y se obtienen fácilmente de la regresión lineal de $\ln(q_e)$ frente a $\ln(C_e)$; donde q_e es la cantidad adsorbida en la superficie del sólido y C_e es la concentración en la fase líquida en equilibrio.

Este modelo es recomendable por su sencillez en modelos cinéticos y porque proporciona buenos resultados en sistemas sólido-líquido. Sin embargo, la base de las suposiciones originales de la ecuación no son totalmente válidas, por lo que esta ecuación se suele utilizar solo de manera empírica para ajustar los datos experimentales. Además esta ecuación predice una adsorción infinita cuando la concentración aumenta, y esto no siempre se cumple.

- Isoterma de Langmuir-Freundlich

Reconociendo el problema del aumento continuado en la cantidad adsorbida con el aumento de la concentración, como sucede en la ecuación propuesta por Freundlich, se propone una ecuación similar pero que incorpora un límite finito cuando la concentración es suficientemente alta.

El fundamento teórico de dicha ecuación fue propuesto por Sips,^{29, 30} Crickmore y Wojciechowski³¹ y Bering y Serpinsky³².

²⁹ Sips, R. (1948). "On the structure of a catalyst surface." The Journal of Chemical Physics **16**(5): 490-495.

³⁰ Sips, R. (1950). "On the structure of a catalyst surface. II." The Journal of Chemical Physics **18**(8): 1024-1026.

³¹ Crickmore, P. J. and B. W. Wojciechowski (1977). "Kinetics of adsorption on energetically heterogeneous surfaces." Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases **73**: 1216-1223.

³² Bering, B. P., *et al.* (1972). "On thermodynamics of adsorption in micropores." Journal of colloid and interface science **38**(1): 185-194.

La expresión resultante es la siguiente:

$$\frac{q_e}{q_m} = \frac{(K_{LF}C_e)^{n_{LF}}}{1 + (K_{LF}C_e)^{n_{LF}}} \quad (15)$$

donde q_e es la cantidad adsorbida de soluto por unidad de masa del adsorbente, q_m es la adsorción máxima por unidad de masa del adsorbente, C_e es la concentración en fase líquida en equilibrio, K_{LF} es una constante del tipo de la ecuación de Langmuir, y el término exponencial n_{LF} representa la heterogeneidad del sistema.

5.4.5. Cinética de adsorción

Debido al carácter superficial de la adsorción, los adsorbentes más comúnmente empleados son sólidos porosos que poseen una gran superficie. Esto provoca que en el proceso global de adsorción intervengan diversas etapas además de la adsorción superficial. En el caso concreto de adsorción en fase líquida, se pueden distinguir las siguientes etapas:

- Transporte de las moléculas de adsorbato desde el seno de la disolución hasta la superficie del adsorbente.
- Difusión desde la superficie externa del adsorbente hasta los poros de adsorción.
- Adsorción de las moléculas sobre la superficie de los poros internos del adsorbente (etapa de adsorción).

Desde el punto de vista cinético, la etapa de adsorción es la más rápida de todas considerándose que se alcanza el equilibrio de forma instantánea.

Debido a esto, el transporte en el seno de la disolución y la difusión serán los factores limitantes que condicionarán la velocidad global del proceso de adsorción. Teniendo en cuenta esto, se ha planteado modelos cinéticos que permiten analizar el proceso de adsorción.

5.4.6. Modelos cinéticos

Un completo estudio químico-físico de los procesos de adsorción requiere conocer la termodinámica y la cinética de la reacción. En la bibliografía existen numerosos modelos ampliamente utilizados para analizar la cinética de los procesos de adsorción y a continuación se hace una breve descripción de aquellos más utilizados.

- Modelo de pseudo-primer orden

La ecuación de pseudo-primer orden fue propuesta por Langergren en 1898³³ y se basa en la capacidad de adsorción del material adsorbente utilizado. Este modelo propone que la fuerza impulsora es la diferencia entre la concentración del soluto adsorbido en el equilibrio y la concentración del soluto adsorbido a tiempo t , de modo que la ecuación de velocidad de adsorción viene determinada por la siguiente ecuación:

³³ Aharoni, C. Sparks, D.L. Kinetics of soil chemical reactions- A theoretical treatment. In Rates of Soil chemical Processes, D.L. Sparks and D.L. Suárez (eds.), pp.1-18. *Soil Science of America*, Madison, WI, 1991.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (16)$$

donde k_1 es la velocidad de pseudo-primer orden, q_e y q_t ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) se corresponden con la cantidad de soluto adsorbido en el equilibrio y a tiempo t , respectivamente. Integrando la ecuación (16) entre las condiciones límites q_t y 0 para dq_t y t y 0 para dt , se obtiene la ecuación (17):

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (17)$$

De esta forma, representando $\ln(q_e - q_t)$ frente a t , se obtiene q_e a partir de la ordenada en el origen y k_1 a partir de la pendiente.

- Modelo de pseudo-segundo orden

De forma parecida al caso anterior, la velocidad total de adsorción en el modelo cinético de pseudo-segundo orden es proporcional a la fuerza impulsora, pero en este caso, al cuadrado de la misma.

Así, una cinética de pseudo-segundo orden puede expresarse según la ecuación [18]:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (18)$$

donde k_2 es la constante de velocidad de pseudo-segundo orden. Integrando la ecuación (18) entre las condiciones límites q_t y 0 para dq_t y t y 0 para dt , se obtiene la ecuación (19):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (19)$$

Si se representa t/q_t frente a t se obtiene q_e a partir de la pendiente y k_2 a partir de la ordenada en el origen.

Aunque el modelo de pseudo-segundo orden fue propuesto por *Ho et al.*³⁴ el desarrollo de su base teórica fue propuesto con posterioridad por *Azizian*,³⁵ y *Rudzinski y Platzinski*.³⁶

El modelo de pseudo-segundo orden tiene gran aplicación porque es capaz de reproducir los datos experimentales cinéticos en una gran multitud de situaciones de forma precisa y sencilla como se ha comprobado en trabajos previos como los realizados por *Cordero et al.*³⁷ y *Herrero et al.*³⁸

³⁴ Ho, Y. S. and G. McKay (1999). "Pseudo-second order model for sorption processes." *Process Biochemistry* **34**(5): 451-465.

³⁵ Azizian, S. (2004). "Kinetic models of sorption: A theoretical analysis." *Journal of colloid and interface science* **276**(1): 47-52.

³⁶ Rudzinski, W. and W. Plazinski (2006). "Kinetics of solute adsorption at solid/solution interfaces: A theoretical development of the empirical pseudo-first and pseudo-second order kinetic rate equations, based on applying the statistical rate theory of interfacial transport." *Journal of Physical Chemistry B* **110**(33): 16514-16525.

³⁷ Cordero B, Lodeiro P, Herrero R, Sastre de Vicente ME (2004) "Biosorption of cadmium by *Fucus spiralis*." *Environmental Chemistry* **1**:180-187.

³⁸ Herrero R, Cordero B, Lodeiro P, Rey-Castro C, Sastre de Vicente ME (2006) "Interactions of cadmium (+2) and protons with dead biomass of marine algae *Fucus* sp." *Marine Chemistry* **96**:1292-1296.

Existen otros modelos cinéticos de adsorción, como pueden ser el modelo de Elovich o el modelo de difusión intraparticular, pero se aplican en casos más específicos y no se utilizarán en los ensayos experimentales realizados.

5.5. Procesos de oxidación avanzada, Fenton

El reactivo Fenton clásico (una mezcla de Fe^{+2} y H_2O_2) es uno de los sistemas más efectivos para la oxidación de compuestos orgánicos en agua. Su alta reactividad se debe a la generación *in situ* de especies altamente oxidantes, como son los radicales hidroxilo (OH^\cdot)³⁹.

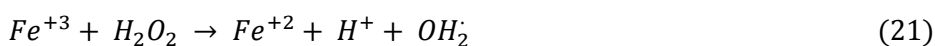
El desarrollo de sistemas heterogéneos para fomentar los procesos tipo Fenton tienen un alto interés desde que se descubrió que podía ofrecer distintas ventajas sobre los procesos Fenton homogéneos clásicos como puede ser la posibilidad de operar a pH neutros y la posibilidad de reciclar el compuesto de hierro necesario.

En este trabajo se pretende estudiar la posibilidad de llevar a cabo reacciones tipo Fenton con lodo rojo y peróxido de hidrógeno aprovechando el contenido en óxidos de hierro (en concreto magnetita) del lodo rojo. En presencia de H_2O_2 , el Fe^{+2} se espera que experimente el siguiente proceso de oxidación:



³⁹ Costa, R. C. C., *et al.* (2010). "Controlled reduction of red mud waste to produce active systems for environmental applications: Heterogeneous Fenton reaction and reduction of Cr(VI)." *Chemosphere* **78**(9): 1116-1120.

De este modo, se generan radicales hidroxilo en el medio capaces de oxidar al colorante. El compuesto de hierro se regenera según la siguiente reacción:



Sin embargo, si la concentración de peróxido de hidrógeno es demasiado alta, se puede producir la siguiente reacción de autoinhibición:



donde el radical OH_2 es mucho menos reactivo que el radical $OH \cdot$, por lo que se inhibe la reacción.⁴⁰

⁴⁰ Bergendahl, J. A. and T. P. Thies (2004). "Fenton's oxidation of MTBE with zero-valent iron." *Water Research* **38**(2): 327-334.

6. Parte Experimental

6. Parte experimental

6.1. Materiales

El material utilizado en los estudios de adsorción es lodo rojo procedente de la industria ALCOA Europa de San Cibrao, situada en la costa norte de la provincia de Lugo, y perlas de quitosano con lodo rojo.

Debido a la dificultad de uso del lodo rojo, se propone la síntesis de perlas de quitosano sobre las cuales se inmoviliza al lodo rojo. La formación de las perlas de quitosano se realiza disolviendo 0,3 g de quitosano por cada 25 mL de una disolución de ácido acético al 2 %. La mezcla se agita (agitador automático STIRRER DLS, VELP Scientifica) a 200 rpm durante aproximadamente 20 min en un vaso de precipitados, hasta que se consigue la completa disolución del quitosano y, en este momento, se añaden 1,5 g de lodo rojo por cada 34 g de quitosano empleado. La mezcla resultante se agita hasta que se observa un aspecto homogéneo, y a continuación, se gotea sobre una disolución de hidróxido sódico 2 M con agitación suave (BIBBY HB 501), utilizando una bomba peristáltica (WATSON MARLOW Sci 400). Las perlas formadas se dejan curar en hidróxido sódico 2 M durante 24 horas, en un agitador orbital (Edmun Bühler, KS-15) a 175 rpm. A continuación, se neutralizan realizando sucesivos lavados con agua y comprobando el pH con papel indicador. Una vez neutralizadas permanecen en agua mili-Q hasta su uso.

En la Figura 5 se muestra una imagen del montaje utilizado para la preparación de las perlas.



Figura 5. Montaje realizado para la preparación de perlas de quitosano y lodo rojo.

Se utilizan, a su vez, perlas de quitosano sin lodo rojo para realizar blancos de adsorción, que se preparan igual que en el caso anterior sin añadir lodo rojo a la mezcla de quitosano en medio ácido.

En la Figura 6 se muestra el lodo rojo, las perlas de quitosano sin lodo rojo y las perlas de quitosano y lodo rojo utilizadas en el presente trabajo.



Figura 6. Lodo rojo, perlas sin lodo rojo y perlas con lodo rojo.

6.2. Reactivos

-Azul de bromotimol

Las disoluciones madre de colorante de concentración $1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ se preparan disolviendo la cantidad adecuada de azul de bromotimol (PANREAC QUIMICA SA) en agua. Debido a la baja solubilidad de este colorante en agua, se emplea como co-solvente un pequeño porcentaje, no superior a un 10 % de etanol (PANREAC 96 % v/v) en agua, y la mezcla se somete a ultrasonidos durante 10-15 min, hasta la completa disolución.

-Azul ácido 25

Las disoluciones madre de concentración $1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, se preparan disolviendo la cantidad adecuada de azul ácido 25 (SIGMA-ALDRICH 45 % riqueza en peso) en agua mili-Q, sin añadir etanol como en el caso anterior. Cuando se añade etanol para facilitar la disolución del colorante y se lleva la disolución a medio ácido (necesario para las experiencias de adsorción llevadas a cabo) se observa la formación de coágulos en la disolución y un

aspecto gelatinoso en el seno de la misma. Debido al carácter anfipático de la molécula de colorante y la utilización de etanol, la formación de estos coágulos se podría deber a la formación de micelas o sistemas similares.

-Tampón ácido cítrico/ hidróxido sódico

En el proceso de adsorción, la fuerza iónica de la disolución o la presencia de las moléculas del tampón utilizado para mantener un pH deseado durante las experiencias realizadas, pueden influir sobre dicho proceso. Debido a ello, se preparan distintos tampones de pH por debajo de 4, y se estudia su efecto sobre la adsorción. Dicho efecto se puede observar añadiendo distintas cantidades de tampón, manteniendo constantes el resto de parámetros que afectan al proceso de adsorción (concentración de colorante, cantidad de lodo rojo, pH, temperatura...). Tras realizar diferentes experiencias con distintos tampones se concluye que el tampón ácido cítrico/ hidróxido sódico no afecta al proceso de adsorción como se refleja en los datos de la siguiente tabla.

$$[\text{BTB}]_{\text{inicial}} / \text{mg} \cdot \text{L}^{-1} = 255,8$$

pH	(V. Tampón/50 mL disol.) / mL	$[\text{BTB}]_{\text{eq}} / \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	L.R. / g	$q_e / \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$
4,0	2	185,3	0,1026	27,5
3,8	5	174,9	0,1039	31,1
3,8	10	169,0	0,1029	33,7
3,8	15	166,3	0,1027	34,9

Tabla 2. Pruebas de adsorción con tampón de ácido cítrico/ hidróxido sódico. L.R. lodo rojo, q_e mg de colorante adsorbido por g de lodo rojo en el equilibrio.

Como se puede observar, la adsorción no varía de forma significativa con diferentes cantidades de tampón, excepto en el primer caso donde la concentración de tampón en la disolución no es suficiente para mantener el pH. En las experiencias realizadas, se utilizan 15 mL de tampón por cada 50 mL de disolución de colorante para asegurar una concentración lo suficientemente alta para mantener el pH.

Para la preparación de 250 mL de tampón se disuelven 50 g de ácido cítrico en agua mili-Q, y se añaden 10 g de hidróxido sódico a la disolución.

-HNO₃ 65 % PANREAC QUIMICA SA. y NaOH PANREAC QUIMICA SA. Utilizados en pequeñas cantidades para controlar del pH de las experiencias realizadas.

-Quitosano SIGMA-ALDRICH. 2-Amino-2-desoxi-(1→4)-β-D-glucopiranos. y Acido Acético glacial purísimo PANREAC QUIMICA SA. Empleados en la preparación de perlas.

-H₂O₂ 33 % PANREAC QUIMICA SA. Empleado como reactivo en procesos de oxidación tipo Fenton.

6.3. Método de medida de la concentración de colorante

La medida de la concentración de colorante en disolución se basa en la medida de absorbancia utilizando un espectrofotómetro CARY 100 BIO UV-Visible. Para ello, se realiza una recta de calibrado típica de cada uno de los colorantes estudiados con patrones preparados por dilución de las respectivas disoluciones madre.

Se realiza el espectro de adsorción del azul de bromotimol (BTB) entre 350 y 600 nm y se determina el máximo de absorbancia a una longitud de onda de 431 nm (Figura 7).

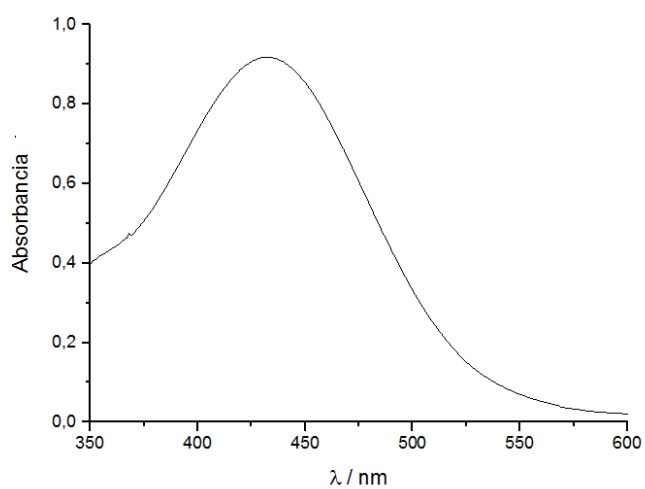


Figura 7. Espectro de absorción del azul de bromotimol.
[BTB] = 28 mg·L⁻¹, pH ≈ 3

A continuación se muestra la recta de calibrado del colorante obtenida con diez disoluciones de concentraciones comprendidas entre 3,15 y 31,5 mg·L⁻¹.

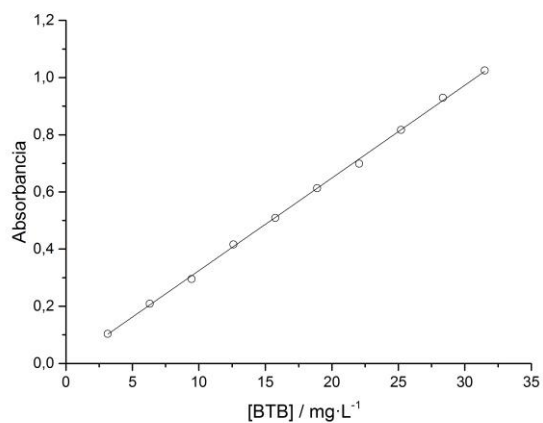


Figura 8. Recta de calibrado del azul de bromotimol, λ = 431 nm.

$$\text{Abs} = (0,0324 \pm 0,0001) [\text{BTB}]$$

$$R^2 = 0,9998$$

Como en el caso anterior se realiza el espectro de absorbancia para el azul ácido 25 (AB25) entre 450 y 700 nm y se determina el máximo de absorbancia en 600 nm.

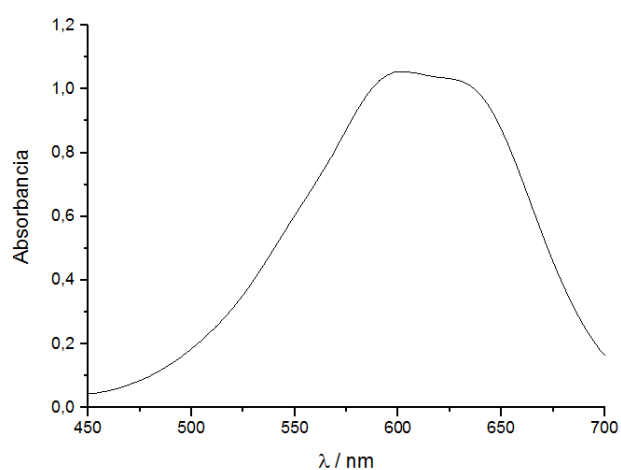


Figura 9. Espectro de absorción del azul ácido 25.
[AB25] = 17,4 mg·L⁻¹, pH ≈ 3

La recta de calibrado del colorante se obtiene con ocho disoluciones de concentraciones comprendidas entre 1 y 17,4 mg·L⁻¹.

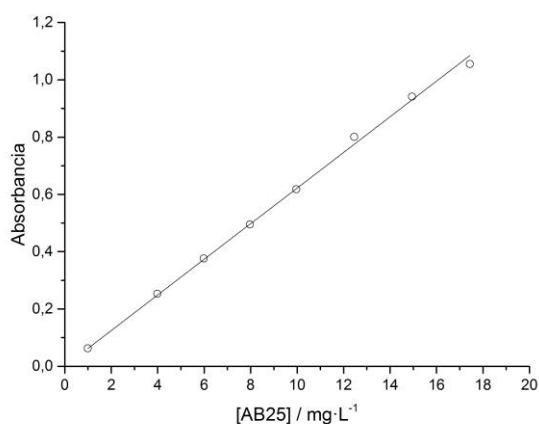


Figura 10. Recta de calibrado azul ácido 25, $\lambda = 600 \text{ nm}$.

$$\text{Abs} = (0,0622 \pm 0,0005) [\text{AB25}]$$

$$R^2 = 0,9994$$

6.4. Estudio de adsorción vs. pH

Debido a la dependencia de los procesos de adsorción con el pH, se lleva a cabo el estudio de adsorción de ambos colorantes en lodo rojo variando el pH.

Para ello, se llevan 40 mL de disolución de colorante de una determinada concentración, a un matraz Erlenmeyer en el que previamente se han pesado 0,1 g de lodo rojo. Debido al carácter fuertemente básico del lodo rojo en disolución, el pH se ajusta añadiendo alícuotas de ácido nítrico al 10 %, y comprobando el pH de la disolución con un pH-metro con electrodo de vidrio combinado (HANNA HI 8424).

Se realizan varias experiencias de adsorción a diferentes pH, y se observa la dependencia de la adsorción con el mismo. En cada experiencia, una vez ajustado al pH deseado se mantiene la mezcla en agitación durante un periodo mínimo de 24 horas en un agitador orbital (Edmun Bühler, KS-15) a 175 rpm. A continuación, se toman alícuotas de cada muestra y se llevan en un eppendorf de 3 mL a una centrífuga (NAHITA Model 2716) durante 3 min y 1000 rpm, donde se separa el lodo rojo de la disolución. Finalmente, realizando las diluciones necesarias se determina la concentración de colorante en equilibrio, mediante medidas de absorbancia.

En el caso del azul de bromotimol, para las medidas de absorbancia es necesario añadir 0,1 mL de tampón ácido acético/ acetato de sodio de pH 3, debido a que este colorante posee una forma básica por encima de pH 7,6 de color azul y una forma ácida por debajo de pH 6,6 de color amarillo. Por tanto, las medidas de absorbancia se realizan en la forma ácida del colorante.

6.5. Estudios de equilibrio. Isotermas de adsorción

Para evaluar la capacidad de adsorción de colorante por parte del lodo rojo, de las perlas de lodo rojo y de las perlas sin lodo rojo, se realizan estudios de equilibrio mediante isotermas de adsorción.

La obtención de datos para elaborar las isotermas de adsorción de ambos colorantes con lodo rojo, se realizan preparando disoluciones de colorante (50 mL) de distintas concentraciones, las cuales contienen, 15 mL de un tampón de ácido cítrico/ hidróxido sódico de pH 3,7, en el caso del azul de bromotimol y 0,5 mL de ácido nítrico concentrado (65 %) en el caso del azul ácido 25, resultando un pH de 1,2.

A continuación, se llevan 40 mL de estas disoluciones a un matraz Erlenmeyer en el que previamente se han pesado 0,1 g de lodo rojo. Las mezclas se agitan durante un tiempo mínimo de 24 horas en un agitador orbital (Edmun Bühler, KS-15) a 175 rpm. Una vez alcanzado el equilibrio, se toman alícuotas de cada muestra y se llevan en un eppendorf de 3 mL a una centrífuga (NAHITA Model 2716) durante 3 min y 1000 rpm, donde se separa el lodo rojo de la disolución.

Por último, se hacen las diluciones necesarias y se determina la concentración de colorante en equilibrio, mediante medidas de absorbancia.

En cuanto a las isotermas de adsorción correspondientes a perlas de lodo rojo y perlas sin lodo rojo para ambos colorantes, se preparan 50 mL de disolución de colorante de distintas concentraciones, las cuales contienen 15 mL del tampón de ácido cítrico/ hidróxido sódico de pH 3,7 (valores de pH por debajo de 3 provocan la disolución de las perlas). Como en el caso anterior, 40 mL de cada una de estas disoluciones se llevan a un matraz Erlenmeyer en el que previamente se han pesado 2,3 g de material (que en el caso de las perlas de lodo rojo contienen 0,1 g de éste).

Las mezclas se agitan durante un tiempo mínimo de 24 horas en un agitador orbital a 175 rpm. Por último, se toman alícuotas de cada muestra, se realizan las diluciones necesarias y se determina la concentración de colorante en equilibrio mediante medidas de absorbancia.

6.6. Estudios cinéticos de adsorción

Con el objetivo de determinar el tiempo necesario para que se alcance el equilibrio de adsorción en cada uno de los colorantes, se realizan estudios cinéticos de adsorción en perlas de lodo rojo.

Para ello, se ponen en contacto 2,3 g de perlas de lodo rojo con 40 mL de disolución de colorante, en una célula termostatizada a 25 °C y con agitación suave. Las disoluciones de colorante (50 mL) contienen un tampón de ácido cítrico/hidróxido sódico de pH 3,7. De este modo, el pH de la disolución permanece constante durante toda la experiencia. La mezcla se mantiene en agitación y se van tomando alícuotas de igual volumen cada cierto tiempo para, posteriormente, determinar la concentración de colorante mediante medidas de absorbancia. Este procedimiento se lleva a cabo del mismo modo para los dos colorantes estudiados.

El estudio cinético de adsorción de colorante en lodo rojo resulta ser demasiado rápido para ambos colorantes y no permite ser estudiado con las técnicas experimentales aplicadas, pero se puede comprobar que el equilibrio de adsorción se alcanza de forma muy rápida (1-2 min).

6.7. Estudio cinético de proceso Fenton

Las reacciones tipo Fenton se llevan a cabo en una célula termostatizada a 25 °C, con agitación suave y provista de un electrodo de vidrio para pH (HANNA HI 8424). En la célula se añaden 0,25 g de lodo rojo y se ponen en contacto con 100 mL de una disolución de azul de bromotimol de concentración conocida. Con alícuotas de ácido nítrico al 10 % se mantiene el pH en $6,7 \pm 0,3$ (donde no se produce adsorción y se puede observar solo el proceso tipo Fenton). Una vez el pH está estabilizado en los valores deseados, se añaden a la célula 4 mL de H₂O₂ (399 mM), se toman alícuotas del mismo volumen cada cierto tiempo y se llevan en un eppendorf de 3 mL a una centrífuga, donde se separa el lodo de rojo de la disolución.

Finalmente, se realizan las diluciones necesarias y se llevan a cabo las medidas de absorbancia. En la Figura 11 se muestra el montaje realizado, muy similar al empleado en el apartado anterior de estudios cinéticos de adsorción.

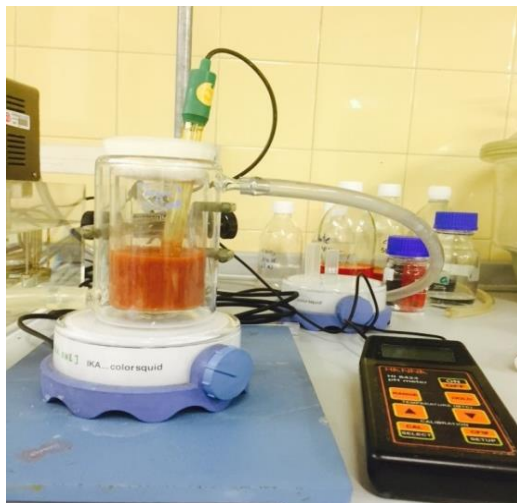


Figura 11. Montaje empleado en el seguimiento cinético del proceso tipo Fenton.

7. Resultados

7. Resultados

7.1. Estudio de adsorción vs. pH

El objetivo fundamental de llevar a cabo un estudio de adsorción en función del pH es conocer aquellos valores de pH que hacen máxima la adsorción. Para ello, se evalúa la adsorción de colorante en lodo rojo a diferentes valores de pH. Los resultados obtenidos para cada uno de los colorantes estudiados se muestran a continuación.

-Azul de bromotimol

pH	[BTB] _{inicial} / mg·L ⁻¹	[BTB] _{eq} / mg·L ⁻¹	L.R. / g	q _e / mg·g ⁻¹
0,8	315	21,5	0,1016	115,5
1,0	315	27,8	0,1020	112,6
1,8	315	90,8	0,1010	88,8
1,9	315	132,2	0,1007	72,6
2,1	315	144,0	0,1006	68,0
4,3	315	278,6	0,1020	14,3
4,9	315	282,1	0,1037	12,7
6,7	315	309,6	0,1006	2,1
7,5	315	312,1	0,1023	1,1
9,1	315	313,5	0,1012	0,6
10,0	315	318,8	0,1028	0

Tabla 3. Dependencia de la adsorción con el pH.

L.R. lodo rojo, q_e mg de colorante adsorbido por g de lodo rojo en equilibrio.

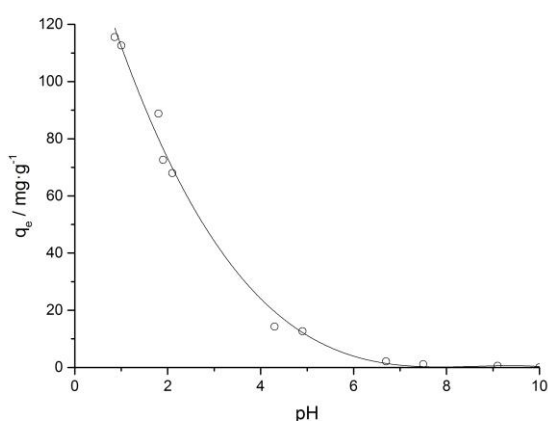


Figura 12. Dependencia de la adsorción con el pH.
 $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $[\text{BTB}]_{\text{inicial}} = 315\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$

Para el azul de bromotimol, se puede observar que la adsorción aumenta cuanto menor es el pH, no existiendo adsorción a pH básicos. La variación de la adsorción en función del pH puede ser explicada considerando la estructura del azul de bromotimol, así como el punto de carga cero del lodo rojo. V. K. Gupta *et al.*⁴¹ fijan el punto de carga cero del lodo rojo en 3,2, por lo que por debajo de pH 3,2 la superficie del lodo rojo tiene una alta densidad de carga positiva, y por encima de este pH la densidad de carga negativa en la superficie se incrementa. Por otro lado, la molécula de colorante tiene una forma neutra a pH por debajo de 6 y una forma cargada negativamente por encima de pH 7,6. Debido a esto la adsorción es máxima a pH ácidos cuando la superficie del lodo rojo tiene una alta densidad de carga positiva y la molécula de colorante está en la forma neutra.

⁴¹ Gupta, V. K., *et al.* (2003). "Equilibrium uptake and sorption dynamics for the removal of a basic dye (basic red) using low-cost adsorbents." *Journal of colloid and interface science* **265**(2): 257-264.

A pH básico, la superficie del lodo rojo tiene una alta densidad de carga negativa y la molécula está en su forma básica cargada también negativamente, lo que justifica que no se produzca adsorción a estos pH. Las experiencias posteriores de adsorción se llevan a cabo a pH ácidos. En este caso, se utiliza un tampón de pH 3,7 debido a que no existe zona plana (rango de pH en el que la adsorción es máxima y constante) para mantener un pH constante y estudiar el resto de variables que afectan a la adsorción. Como se ha dicho en la parte experimental, se prueban distintos tampones de pH más bajo pero se comprueba que la utilización de los mismos afecta al proceso de adsorción.

-Azul ácido 25

El estudio de la adsorción en función del pH se lleva a cabo del mismo modo que para el otro colorante utilizado, los datos obtenidos se muestran a continuación.

pH	[AB25] _{inicial} / mg·L ⁻¹	[AB25] _{eq} / mg·L ⁻¹	L.R / g	q _e / mg·g ⁻¹
0,8	298,92	9,6	0,1010	114,6
2,0	298,92	19,3	0,1020	109,6
7,0	298,92	282,0	0,1011	6,7
10,5	298,92	298,6	0,1017	0,1
5,5	298,92	91,1	0,1018	81,6
6,4	298,92	193,0	0,1019	41,6
6,7	298,92	223,6	0,1027	29,3
5,0	298,92	81,4	0,1030	84,5
5,9	298,92	160,0	0,1013	54,8
4,0	298,92	27,6	0,1029	105,4
8,2	298,92	295,4	0,1023	1,4

Tabla 4. Dependencia de la adsorción con el pH.

L.R. lodo rojo, q_e mg de colorante adsorbido por g de lodo rojo en equilibrio.

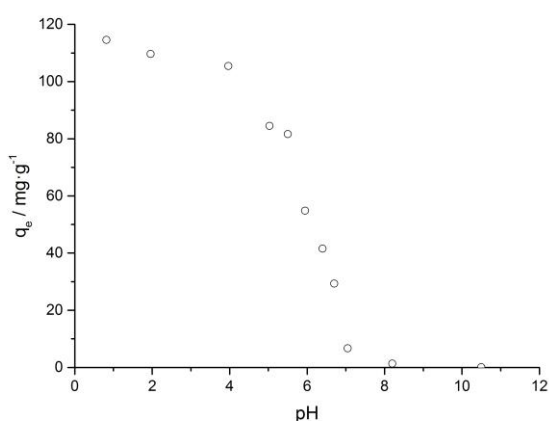


Figura 13. Dependencia de la adsorción con el pH.
 $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $[\text{AB25}]_{\text{inicial}} = 298,92 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$

Como se ha descrito anteriormente, la variación de la adsorción en función del pH puede explicarse teniendo en cuenta el punto de carga cero del lodo rojo y la molécula de colorante. El lodo rojo posee un punto de carga cero de 3,2, por lo que por debajo de ese valor de pH presenta una alta densidad de carga positiva en la superficie, y por encima del mismo la densidad de carga negativa aumenta. La molécula de azul ácido 25, por su parte, es aniónica en todo el rango de pH estudiado por lo que la adsorción del colorante es máxima a pH ácido cuando existe una densidad de carga positiva en la superficie del lodo rojo. Por encima de pH 4 la adsorción comienza a disminuir como consecuencia de que la superficie del lodo rojo se carga negativamente.

Para el azul ácido 25, se puede observar una zona plana en la que la adsorción es máxima y constante a un pH por debajo de 4.

De este modo, la experiencias de adsorción se realizan a un pH ácido añadiendo alícuotas de ácido nítrico sin necesidad de un tampón que mantenga un pH constante. También se observa que no existe adsorción a pH básicos por encima de pH 7-8, como también ocurría con el azul de bromotimol.

7.2. Estudio cinético de adsorción

Antes de estudiar la capacidad de adsorción de lodo rojo y perlas de lodo rojo y quitosano es necesario tener en cuenta la cinética de adsorción para conocer cuánto tiempo se necesita para alcanzar el equilibrio. Idealmente se buscan procesos de adsorción rápidos que permitan tratar grandes volúmenes de agua contaminada en el menor tiempo posible.

Se lleva a cabo, por tanto, el estudio cinético de adsorción de ambos colorantes en perlas de quitosano y lodo rojo. Como se ha dicho anteriormente, no se estudia la cinética de adsorción sobre lodo rojo debido a que el proceso transcurre de forma muy rápida (1-2 min) y no puede ser seguido con la técnicas experimentales aplicadas.

-Azul de bromotimol

La cinética de un proceso de adsorción depende, entre otros factores, de la concentración inicial, por lo que es necesario estudiar la velocidad del proceso a una concentración baja y a una concentración elevada para evaluar como varía con la concentración el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio.

Los resultados obtenidos se muestran a continuación para cada una de las concentraciones iniciales estudiadas.

$[\text{BTB}]_{\text{inicial}} = 286 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$		$[\text{BTB}]_{\text{inicial}} = 39 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	
Tiempo / min	$q_t / \text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	Tiempo / min	$q_t / \text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$
0	0	0	0
1	2,5	1	5,6
3	5,9	10	7,5
7	14,9	20	7,8
10	20,0	45	8,0
20	34,0	75	8,3
45	51,5	135	8,3
75	61,4	210	8,4
120	67,8		
150	71,9		

Tabla 5. Estudio cinético del proceso de adsorción azul de bromotimol.
 q_t mg de colorante adsorbidos por g de lodo rojo a tiempo t .

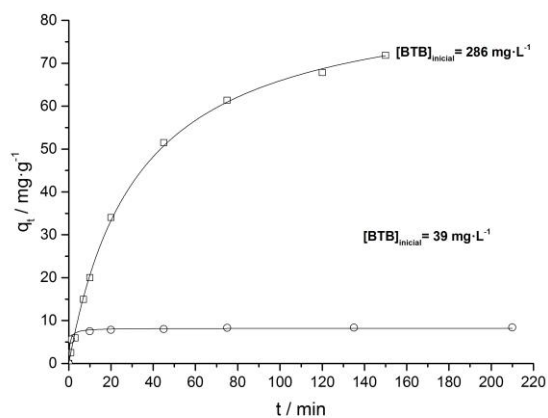


Figura 14. Estudio cinético del proceso de adsorción azul de bromotimol.
 $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$

	[BTB] _i = 286 mg·L ⁻¹	[BTB] _i = 39 mg·L ⁻¹
k ₂	0,00030±0,00002	0,25±0,03
q _e	87±1 mg·g ⁻¹	8,2±0,1 mg·g ⁻¹
R ²	0,9992	0,9947

Tabla 6. k₂ constante cinética de pseudo-orden dos, q_e mg de colorante adsorbidos por g de lodo rojo en el equilibrio.

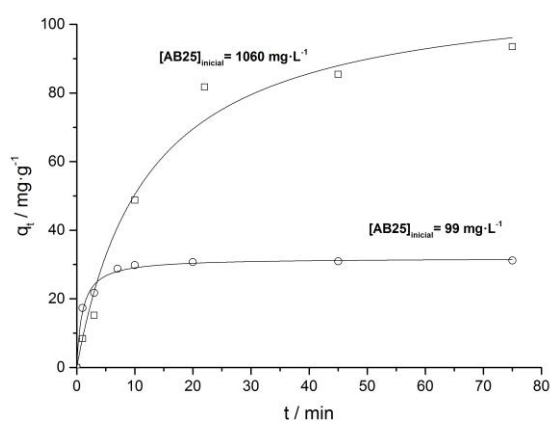
Como se puede observar en la Figura 14, el equilibrio se alcanza rápidamente en un periodo de 2-3 horas como máximo. La cinética de adsorción es más rápida cuanto menor es la concentración inicial y los datos se ajustan al modelo de pseudo-segundo orden.

-Azul ácido 25

El estudio cinético se lleva a cabo del mismo modo para este colorante. Los resultados obtenidos se muestran en las tablas siguientes.

[AB25]_{inicial} = 93 mg·L⁻¹		[AB25]_{inicial} = 1059 mg·L⁻¹	
Tiempo / min	q _t / mg·g ⁻¹	Tiempo / min	q _t / mg·g ⁻¹
0	0	0	0
1	17,3	1	8,4
3	21,7	3	15,2
7	28,7	10	48,8
10	29,8	22	81,7
20	30,7	45	85,5
45	30,9	75	93,5
75	31,1		

Tabla 7. Estudio cinético del proceso de adsorción azul ácido 25. q_t mg de colorante adsorbidos por g de lodo rojo a tiempo t.



**Figura 15. Estudio cinético del proceso de adsorción azul ácido 25.
T= 25 °C**

	[AB25] _i = 1060 mg·L ⁻¹	[AB25] _i = 99 mg·L ⁻¹
k ₂	0,0007±0,0002	0,032±0,005
q _e	112±8 mg·g ⁻¹	31,8±0,7 mg·g ⁻¹
R ²	0,9801	0,9882

Tabla 8. k₂ constante cinética de pseudo-orden dos, q_e mg de colorante adsorbidos por g de lodo rojo en equilibrio.

En este caso, como se observa en la Figura 15 el equilibrio se alcanza más rápidamente que en el caso anterior siendo necesarias 1-2 horas.

Los datos cinéticos recogidos se ajustan al modelo de pseudo-segundo orden, siendo más rápida la cinética cuanto menor es la concentración.

7.3. Isotermas de adsorción con lodo rojo y perlas de quitosano

Las interacciones adsorbente-adsorbato se pueden describir por diferentes tipos de mecanismos que tienen lugar hasta que se alcanza el equilibrio.

La distribución de colorante entre la fase líquida y la fase sólida se describe mediante las isothermas de adsorción, obteniendo así la capacidad máxima de adsorción y otros parámetros termodinámicos que definen el proceso. Las isothermas de adsorción se determinan para los dos colorantes en lodo rojo, en perlas de lodo rojo y en perlas sin lodo rojo. Los datos obtenidos se muestran a continuación.

-Azul de bromotimol

Como se ha dicho, las isothermas de adsorción del azul de bromotimol con lodo rojo y perlas de quitosano se realizan con un tampón de pH 3,7 manteniendo el pH constante durante toda la experiencia.

Las isothermas de adsorción para el colorante se determinan con ambos materiales:

Lodo rojo:

$[\text{BTB}]_{\text{inicial}} / \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	L.R. / g	$[\text{BTB}]_{\text{eq}} / \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$q_e / \text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$
20,5	0,1014	8,5	4,8
41,1	0,1027	22,9	7,1
61,7	0,1030	27,9	13,1
102,9	0,1036	51,2	19,9
123,4	0,1016	68,8	21,5
164,6	0,1027	88,1	29,8
185,2	0,1023	98,6	33,8
205,8	0,1023	110,6	37,2
226,3	0,1018	122,0	41,0
246,9	0,1036	137,7	42,2
267,5	0,1031	151,5	45,0
288,1	0,1018	175,2	44,3
308,6	0,1017	182,3	49,7
349,8	0,1023	230,6	46,6
370,4	0,1009	256,4	45,1
612,6	0,1001	474,7	55,1

Tabla 9. Isotherma de adsorción lodo rojo.

L.R. lodo rojo, q_e mg de colorante adsorbido por g de lodo rojo.

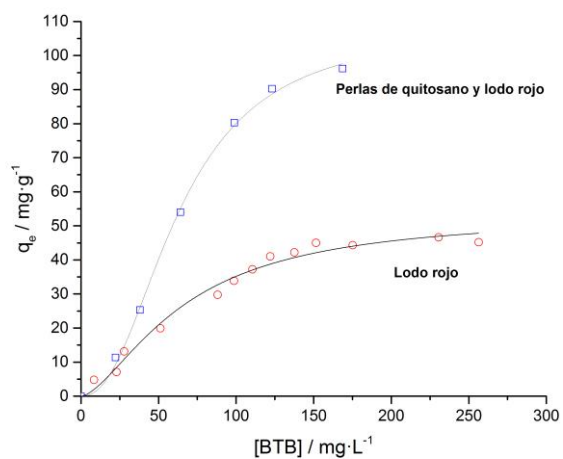
Perlas de quitosano y lodo rojo:

$[\text{BTB}]_{\text{inicial}} / \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	Perlas / g	L.R. / g	$[\text{BTB}]_{\text{eq}} / \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$q_e / \text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$
50,3	2,2323	0,0985	22,3	11,3
100,6	2,2410	0,0989	38,0	25,3
201,2	2,3006	0,1015	64,2	54,0
301,8	2,2907	0,1011	98,9	80,3
352,1	2,2988	0,1014	123,2	90,3
402,4	2,2030	0,0972	168,7	96,2

Tabla 10. Isotherma de adsorción perlas de quitosano y lodo rojo.

L.R. lodo rojo, q_e mg de colorante adsorbido por g de lodo rojo.

Los datos que se muestran en las tablas anteriores se representan de manera conjunta en la Figura 16 y se ajustan al modelo teórico de Langmuir-Freundlich.



**Figura 16. Isothermas lodo rojo y perlas de quitosano y lodo rojo.
T= 25 °C**

	Perlas de quitosano y lodo rojo	Lodo rojo
q_m	$108 \pm 3 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$	$53 \pm 4 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$
n_{lf}	$2,3 \pm 0,1$	$1,6 \pm 0,1$
K_{lf}	$0,0159 \pm 0,0007$	$0,0151 \pm 0,001$

Tabla 11. q_m capacidad máxima de adsorción, n_{lf} valor de heterogeneidad, K_{lf} constante termodinámica.

En las isoterma mostradas en la Figura 16, se puede observar una capacidad de adsorción mayor en el caso de las perlas de quitosano con lodo rojo con una q_m de 108 mg de colorante adsorbido/ g de lodo rojo, mientras que el lodo rojo presenta una q_m de 53 mg de colorante adsorbido/ g de lodo rojo.

Este hecho se puede justificar teniendo en cuenta que el quitosano puede actuar como adsorbente además del lodo rojo.

De este modo, es conveniente estudiar la isoterma de adsorción de las perlas de quitosano sin lodo rojo, y comprobar que este material efectivamente tiene capacidad de adsorción. Dicha isoterma de adsorción se muestra a continuación.

Perlas de quitosano sin lodo rojo:

$[\text{BTB}]_{\text{inicial}} / \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	Perlas / g	$[\text{BTB}]_{\text{eq}} / \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$q_e / \text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$
50,3	2,2279	28,8	0,4
100,6	2,2455	53,1	0,8
201,2	2,2830	63,8	2,4
301,8	2,2970	71,2	4,0
352,1	2,2734	83,5	4,7

Tabla 12. Isotherma perlas blanco.
 q_e mg de colorante adsorbido por g de quitosano en equilibrio.

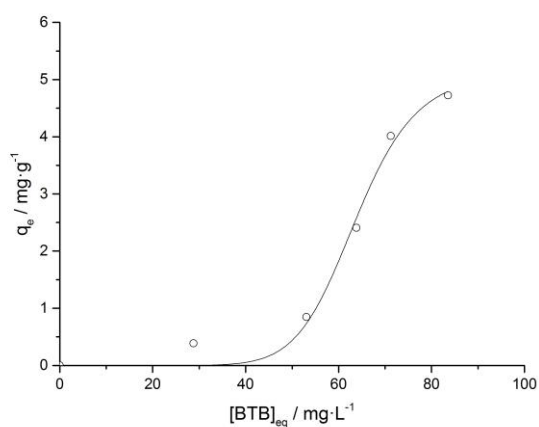


Figura 17. Isotherma perlas blanco.
 $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$

	Perlas blanco
q_m	$5,0 \pm 0,5 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$
n_{lf}	$0,0157 \pm 0,0005$
K_{lf}	10 ± 2

Tabla 13. q_m capacidad máxima de adsorción, n_{lf} valor de heterogeneidad, K_{lf} constante termodinámica.

En la Figura 17, los datos se ajustan al modelo Langmuir-Freundlich y se observa que efectivamente el quitosano tiene capacidad de adsorción con una q_m de 5 mg de colorante adsorbido/ g de quitosano.

Inmovilizar el lodo rojo en las perlas de quitosano, probablemente disminuye su capacidad de adsorción. Para conocer lo que ha disminuido la capacidad de adsorción del lodo rojo, la isoterma de adsorción de perlas de quitosano con lodo rojo se refiere a masa total de material híbrido. Las isotermas resultantes se muestran a continuación.

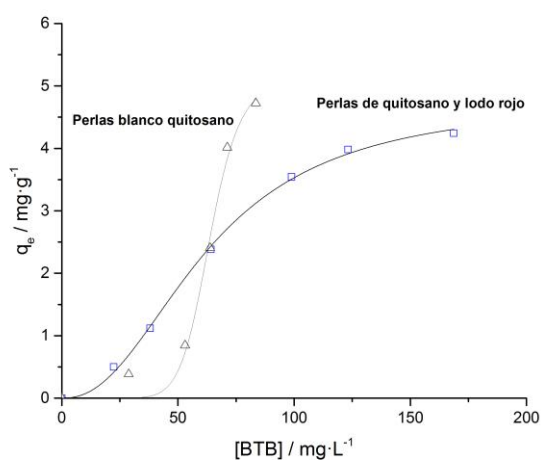


Figura 18. Comparación isoterma perlas blanco quitosano y perlas de quitosano y lodo rojo. BTB.

	Perlas blanco quitosano	Perlas quitosano y lodo rojo
q_m	$5,1 \pm 0,5 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$	$4,8 \pm 0,1 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$
n_{if}	10 ± 2	$2,3 \pm 0,1$
K_{if}	$0,0157 \pm 0,0004$	$0,0159 \pm 0,0007$

Tabla 14. q_m capacidad máxima de adsorción, n_{if} valor de heterogeneidad, K_{if} constante termodinámica.

Los resultados sugieren que el quitosano encapsula al lodo rojo, y el colorante debido al tamaño de la molécula no es capaz de difundir a través del quitosano, por lo que la adsorción se produce únicamente sobre el lodo rojo de la superficie de la perla de quitosano. De este modo, tanto en la isoterma correspondiente a perlas de quitosano como en la isoterma de perlas de quitosano y lodo rojo, se observa una capacidad de adsorción muy similar, siendo el quitosano de la superficie de las perlas el responsable

mayoritario de la adsorción, ya que el lodo rojo presente en la superficie de las perlas no aporta un aumento de la adsorción significativo.

-Azul ácido 25

Como en el caso anterior, se estudia la isoterma de adsorción en lodo rojo y perlas de quitosano y lodo rojo, ajustando el pH en el primer caso con alícuotas de ácido nítrico al 10 % por debajo de pH 4 y en el segundo caso con un tampón de pH 3,7 (para evitar que las perlas se disuelvan). Los datos obtenidos se muestran a continuación.

$[\text{AB25}]_{\text{inicial}} / \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	L.R / g	$[\text{AB25}]_{\text{eq}} / \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$q_e / \text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$
99,6	0,1004	3,5	39,3
139,5	0,1026	4,5	53,9
179,3	0,1029	5,3	69,3
219,2	0,1024	5,9	85,4
239,1	0,1020	6,6	93,5
259,1	0,1008	7,6	102,3
298,9	0,1007	8,2	118,3
338,8	0,1023	9,6	131,9
378,6	0,1016	10,1	148,7
418,5	0,1040	11,1	160,6
458,3	0,1028	12,3	177,9
498,2	0,1030	13,7	192,9
597,2	0,1017	21,3	232,2
756,5	0,1026	40,6	286,1
796,3	0,1034	41,6	299,3
915,8	0,1019	67,4	341,3
995,4	0,1040	94,4	355,2

Tabla 15. Isoterma de adsorción de azul ácido 25.
L.R. lodo rojo, q_e mg de colorante adsorbido por g de lodo rojo en equilibrio.

Perlas de quitosano y lodo rojo:

$[\text{AB25}]_{\text{inicial}} / \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	Perlas / g	L.R / g	$[\text{AB25}]_{\text{eq}} / \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$q_e / \text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$
99,5	2,3610	0,1042	26,5	28,0
199,0	2,2608	0,0997	68,9	52,2
298,4	2,2480	0,0992	120,6	71,8
298,4	2,2378	0,0987	115,7	74,1
398,0	2,3447	0,1034	161,3	91,5
398,0	2,2177	0,0978	174,2	91,5

Tabla 16. Isoterma de adsorción de perlas de quitosano y lodo rojo.
L.R. lodo rojo, q_e mg de colorante adsorbido por g de lodo rojo en equilibrio.

Los datos presentes en las tablas anteriores se representan de manera conjunta en la Figura 19 y se ajustan a los modelos de Langmuir (Perlas de quitosano y lodo rojo) y Langmuir-Freundlich (lodo rojo).

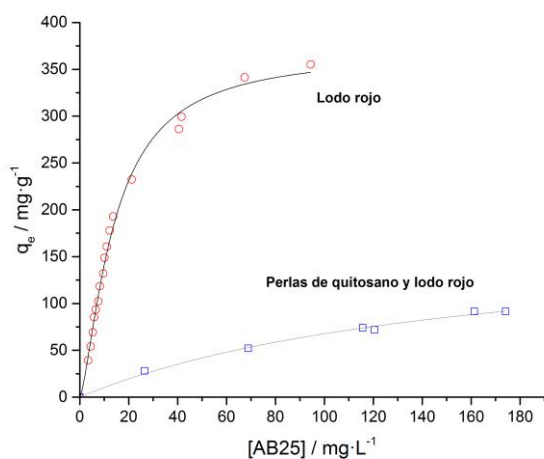


Figura 19. Isotermas de adsorción lodo rojo y perlas de quitosano con lodo rojo.

	Perlas de quitosano y lodo rojo	Lodo rojo
q_m	$177 \pm 18 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$	$369 \pm 10 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$
n_{if}	-	$0,072 \pm 0,004$
K_i/K_{if}	$0,006 \pm 0,001$	$1,43 \pm 0,08$

Tabla 17. q_m capacidad máxima de adsorción, n_{if} valor de heterogeneidad, K_{if} constante termodinámica.

En la Figura 19 se puede observar una gran capacidad de adsorción del lodo rojo con una q_m de 369 mg de colorante/ g de lodo rojo, consecuencia del carácter aniónico de la molécula de colorante y de la densidad de carga positiva que posee el lodo rojo a pH ácido. La capacidad de adsorción es mayor que la de las perlas de quitosano y lodo rojo con una q_m de 177 mg de colorante/ g de lodo rojo. En este caso, se observa una pérdida de la capacidad de adsorción del lodo rojo, algo de esperar cuando se realiza la inmovilización de un material. Es conveniente, por tanto, estudiar la capacidad de adsorción del quitosano, para poder conocer la capacidad de adsorción del lodo rojo inmovilizado.

Los resultados obtenidos de la isoterma de adsorción de perlas de quitosano se muestran a continuación.

$[\text{AB25}]_{\text{inicial}} / \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	Perlas / g	$[\text{AB25}]_{\text{eq}} / \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	$q_e / \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$
99,5	2,1501	15,3	1,6
199,0	2,1556	71,6	2,4
298,5	2,1186	146,5	2,9
398,0	2,2518	202,8	3,5

Tabla 18. Isoterma perlas blanco. q_e mg de colorante adsorbido por g de quitosano en equilibrio.

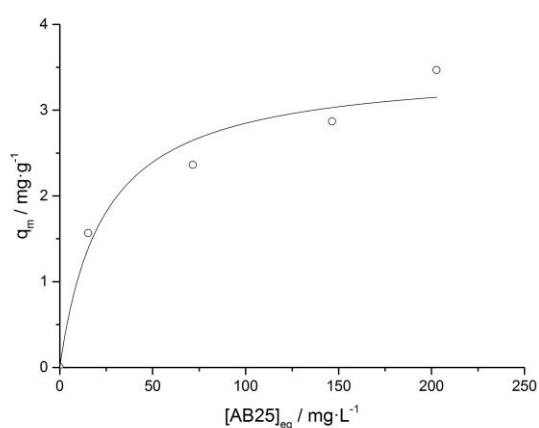


Figura 20. Isoterma perlas blanco.

T= 25 °C

Perlas blanco	
q _m	3,5±0,3 mg·g ⁻¹
K _l	0,04±0,01

Tabla 19. q_m capacidad máxima de adsorción, K_l constante termodinámica.

En la Figura 20, los datos se ajustan al modelo de Langmuir y se observa que el quitosano tiene una capacidad de adsorción de 3,5 mg de colorante/ g de quitosano. Como en el caso del azul de bromotimol, se observa que el quitosano actúa como adsorbente. Para conocer la capacidad de adsorción del lodo rojo inmovilizado los resultados de la isoterma de adsorción de perlas de quitosano con lodo rojo se refieren a la masa total de material híbrido. Las isotermas se comparan a continuación.

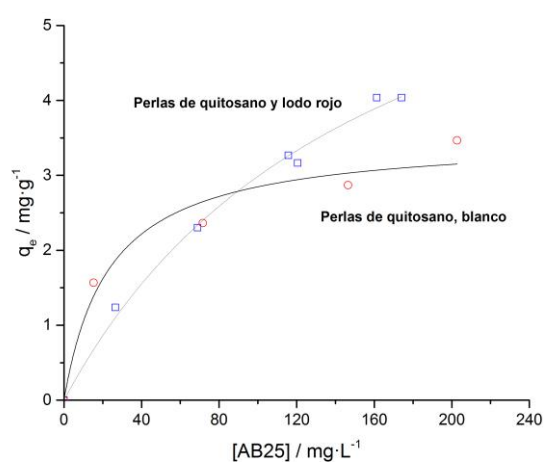


Figura 21. Comparación isotermas perlas blanco quitosano y perlas de quitosano y lodo rojo. AB25.

	Perlas blanco quitosano	Perlas quitosano y lodo rojo
q_m	$3,5 \pm 0,3 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$	$7,8 \pm 0,8 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$
K_l	$0,04 \pm 0,02$	$0,006 \pm 0,001$

Tabla 20. q_m capacidad máxima de adsorción, K_l constante termodinámica.

En este caso, se observa que las perlas de quitosano con lodo rojo inmovilizado tienen mayor capacidad de adsorción que las perlas de quitosano. Este hecho se puede justificar teniendo en cuenta que en este caso, a diferencia de lo que se observa en el azul de bromotimol, el lodo rojo tiene una gran capacidad de adsorción del colorante, de modo que el lodo rojo presente en la superficie de la perla aumenta la capacidad de adsorción de la misma de forma significativa.

A la vista de los resultados obtenidos para ambos colorantes, se plantea la hipótesis de que la inmovilización del lodo rojo con quitosano solo permite la adsorción en la superficie de la perla y, por tanto, resta mucha capacidad de adsorción al lodo rojo ya que el colorante no difunde al interior de la perla y el lodo rojo encapsulado en el interior de la misma no es capaz de adsorber colorante.

7.4. Estudio cinético del proceso tipo Fenton

Uno de los procesos más efectivos estudiados en la eliminación de contaminantes orgánicos en disolución acuosa es la utilización de la reacción de Fenton. En estas reacciones se emplea una sal de hierro como catalizador y peróxido de hidrógeno en medio ácido ($\text{pH} < 3$), generándose radicales hidroxilo en el medio que oxidan al contaminante. Recientemente,⁴² se ha estudiado la posibilidad de llevar a cabo estas reacciones con un catalizador sólido como la magnetita, permitiendo realizar dichas reacciones a pH neutro. En este trabajo se ha planteado la posibilidad de llevar a cabo la reacción tipo Fenton aprovechando el contenido de magnetita y óxidos de hierro del lodo rojo. Se ajusta el pH a valores de $6,7 \pm 0,3$, donde no se produce adsorción y se puede observar el proceso tipo Fenton aislado. Tras realizar algunas pruebas se utiliza una concentración de 399 mM de H_2O_2 y se sigue la cinética del proceso. Los datos obtenidos se muestran a continuación.

⁴² Xue, X., et al. (2009). "Fenton-like oxidation of Rhodamine B in the presence of two types of iron (II, III) oxide." *Journal of Hazardous Materials* **166**(1): 407-414.

Tiempo / días	[BTB] _t / mg·L ⁻¹
0	41,4
0,0104	40,5
0,027	41,1
0,118	41,4
0,138	40,5
0,167	40,2
0,208	40,5
1	36,2
3	23,2
4	19,6
5	16,5
6	13,1
7	10,3
10	6,6
11	4,7
14	2,9

Tabla 21. Estudio cinético de la reacción tipo Fenton con lodo rojo.

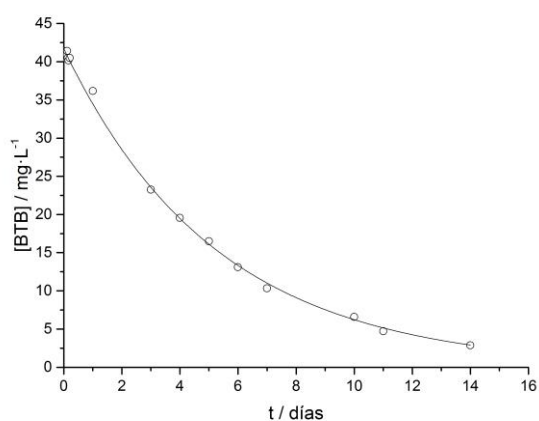


Figura 22. Estudio cinético de la reacción tipo Fenton con lodo rojo. $[H_2O_2]=399$ mM, $[BTB]_i=41,4$ mg·L⁻¹, T= 25 °C, Lodo rojo= 0,2502 g

$$K_{obs} = 0,190 \pm 0,004 \text{ días}^{-1} \quad [BTB]_{inicial} = 41,69 \pm 0,25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$R^2 = 0,998$$

Los datos mostrados en la Figura 22 se ajustan a un modelo de pseudo-orden uno según la ecuación:

$$v = k_{obs} [BTB]$$

$$[BTB]_t = [BTB]_0 \cdot e^{-k_{obs} t}$$

En la Figura 22, se observa que la reacción tipo Fenton transcurre utilizando lodo rojo como catalizador, sin embargo, es necesario un periodo de tiempo de unas dos semanas para que se produzca la total eliminación del colorante en disolución acuosa. El largo periodo de tiempo necesario, se puede atribuir a que los óxidos de hierro representan tan solo en torno a un 30 % del lodo rojo total. A pesar de todo, la reacción tipo Fenton elimina por completo el colorante en disolución y puede ser utilizado junto con el proceso de adsorción a pH ácidos, por lo que la utilización de ambos métodos de eliminación de contaminantes orgánicos conjuntamente puede ser un método efectivo llegando a eliminar por completo el contaminante en disolución.

8. Conclusiones

8. Conclusiones

Los resultados obtenidos en este trabajo permiten comprobar que la adsorción es una técnica efectiva para la eliminación de colorantes utilizando lodo rojo, el cual destaca por ser un material de fácil obtención, lo que permite considerarlo como material de bajo coste. Con los materiales utilizados (lodo rojo y perlas de lodo rojo y quitosano) para llevar a cabo el estudio físico-químico se ha observado:

- El lodo rojo tiene una alta capacidad de adsorción de azul de bromotimol y azul ácido 25 a pH ácido, alcanzándose el equilibrio de forma muy rápida (1–2 min), y no presenta adsorción a pH básicos para ninguno de los colorantes estudiados.
- El proceso de adsorción de colorante en perlas de quitosano y lodo rojo alcanza el equilibrio rápidamente en un periodo de tiempo que oscila entre una y tres horas.
- La inmovilización del lodo rojo en perlas de quitosano genera un material que destaca por su facilidad de uso, pero que solo permite la adsorción de colorante en la superficie de la perla de quitosano y lodo rojo, por lo que sería conveniente estudiar otro tipo de inmovilizaciones que permitan que el colorante difunda a través de la perla permitiendo la adsorción en el lodo rojo encapsulado en el interior de la perla.
- Por último, el proceso tipo Fenton utilizando lodo rojo y peróxido de hidrógeno transcurre lentamente pero se consigue la completa eliminación del colorante en un periodo de tiempo de dos semanas.

Conclusiones

Os resultados obtidos neste traballo permiten comprobar que a adsorción é unha técnica efectiva para a eliminación de colorantes empregando lamas vermellas, o cal destaca por ser un material de obtención sinxela, que permite consideralo un material de baixo custo. Cos materiais empregados (lamas vermellas e perlas de quitosano con lamas vermellas) para levar a cabo o estudo físico-químico observouse:

- As lamas vermellas teñen unha alta capacidade de adsorción de azul de bromotimol e azul ácido 25 a pH ácido, acadándose o equilibrio de forma moi rápida (1–2 min), e non presenta adsorción a pH básicos para ningún dos colorantes estudados.
- O proceso de adsorción de colorante en perlas de quitosano e lamas vermellas acada o equilibrio nun período de tempo que oscila entre unha e tres horas.
- A inmovilización das lamas vermellas en perlas de quitosano xera un material que destaca pola súa facilidade de uso, pero que só permite a adsorción de colorante na superficie da perla de quitosano con lamas vermellas, polo que sería convinte estudar outro tipo de inmovilizacións que para que o colorante difunda a través da perla permitindo a adsorción nas lamas vermellas encapsuladas no interior da mesma.
- Por último, o proceso tipo Fenton empregando lamas vermellas e peróxido de hidróxeno ocorre lentamente pero conséguese a completa eliminación do colorante nun período de tempo de dúas semanas.

Conclusions

Results obtained show that sorption is an effective technique for the removal of dyes using red mud, an easily obtaining and cost-effective material. The physicochemical study with two materials (red mud and chitosan with red mud beads) shows:

- Red mud has a high sorption capacity of bromothymol blue and acid blue 25 at acid pH. Sorption equilibrium is reached very quickly (1–2 min) and no sorption is observed at basic pH.
- Dye sorption equilibrium into chitosan with red mud beads is reached in 1–3 hours.
- Immobilization of red mud in chitosan beads generates a material which is easy to use. However, this material only allows the dye adsorption on the surface of the bead of chitosan with red mud. Thus, other immobilization media should be studied to allow dye diffusion through the bead body. This would allow the sorption of the red mud encapsulated into the bead.
- Finally, the Fenton-like process using red mud and hydrogen peroxide is slow but complete removal of dye was achieved in two weeks.

9. Bibliografía

9. Bibliografía

Aharoni, C. Sparks, D.L. Kinetics of soil chemical reactions- A theoretical treatment. In Rates of Soil chemical Processes, D.L. Sparks and D.L Suárez (eds.), pp.1-18. Soil Science of America, Madison, WI, 1991.

Azizian, S. (2004). "Kinetic models of sorption: A theoretical analysis." Journal of colloid and interface science **276**(1): 47-52.

Bailey SE, Olin TJ, Bricka RM, Adrian DD (1999) "A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals." Water research **33**:2469-2479

Balomenos, E., et al. (2011). Carbothermic reduction of alumina: A review of developed processes and novel concepts. Proceedings - European Metallurgical Conference, EMC 2011.

Barriada, J. L., et al. (2008). "Interaction of mercury with chitin: A physicochemical study of metal binding by a natural biopolymer." Reactive and Functional Polymers **68**(12): 1609-1618.

Bergendahl, J. A. and T. P. Thies (2004). "Fenton's oxidation of MTBE with zero-valent iron." Water Research **38**(2): 327-334.

Bering, B. P., et al. (1972). "On thermodynamics of adsorption in micropores." Journal of colloid and interface science **38**(1): 185-194.

Carro, L., et al. (2011). "Adsorptive behaviour of mercury on algal biomass: Competition with divalent cations and organic compounds." Journal of Hazardous Materials **192**(1): 284-291.

Cordero B, Lodeiro P, Herrero R, Sastre de Vicente ME (2004) "Biosorption of cadmium by *Fucus spiralis*." Environmental Chemistry **1**:180-187.

Costa, R. C. C., et al. (2010). "Controlled reduction of red mud waste to produce active systems for environmental applications: Heterogeneous Fenton reaction and reduction of Cr(VI)." Chemosphere **78**(9): 1116-1120.

Crickmore, P. J. and B. W. Wojciechowski (1977). "Kinetics of adsorption on energetically heterogeneous surfaces." Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases **73**: 1216-1223.

Crini, G. and P. M. Badot (2008). "Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature." Progress in Polymer Science (Oxford) **33**(4): 399-447.

Gelencsér, A., et al. (2011). "The red mud accident in Ajka (Hungary): Characterization and potential health effects of fugitive dust." Environmental Science and Technology **45**(4): 1608-1615.

Giles, C., et al. (1974). "A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical." Journal of colloid and interface science **47**(3): 755-765.

Giles, C. H., et al. (1974). "A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm part. II. Experimental interpretation." Journal of colloid and interface science **47**(3): 766-778.

Guiso, M. G., et al. (2014). "Adsorption of the prototype anionic anthraquinone, acid blue 25, on a modified banana peel: Comparison with equilibrium and kinetic ligand-receptor biochemical data." Industrial and Engineering Chemistry Research **53**(6): 2251-2260.

Gupta, V. K., et al. (2003). "Equilibrium uptake and sorption dynamics for the removal of a basic dye (basic red) using low-cost adsorbents." Journal of colloid and interface science **265**(2): 257-264.

Gupta, V. K. and Suhas (2009). "Application of low-cost adsorbents for dye removal - A review." Journal of Environmental Management **90**(8): 2313-2342.

Herrero R, Cordero B, Lodeiro P, Rey-Castro C, Sastre de Vicente ME (2006) "Interactions of cadmium (+2) and protons with dead biomass of marine algae *Fucus* sp." Marine Chemistry **96**:1292-1296.

Hind, A. R., et al. (1999). "The surface chemistry of Bayer process solids: A review." Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects **146**(1-3): 359-374.

Ho, Y. S. and G. McKay (1999). "Pseudo-second order model for sorption processes." Process Biochemistry **34**(5): 451-465.

Hoag, G. E., et al. (2009). "Degradation of bromothymol blue by 'greener' nano-scale zero-valent iron synthesized using tea polyphenols." Journal of Materials Chemistry **19**(45): 8671-8677.

International Bauxite Tailings Workshop (1992) Proc. Of An International Bauxite Tailings Workshop, 2-6 November Perth, Western Australia, The Australian Bauxite and Alumina producers Allied Colloids.

IUPAC. "Compendium of chemical terminology: the gold book", segunda edición, recopilado por McNaught, A.D. y Wilkinson, A. Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1997.

Jafari, N., et al. (2014). "Biodegradation perspectives of azo dyes by yeasts." Microbiology **83**(5): 484-497.

Levine IN (2002) Physical chemistry. McGraw-Hill, Boston.

López, E., et al. (1998). "Adsorbent properties of red mud and its use for wastewater treatment." Water Research **32**(4): 1314-1322.

Molina-Sabio, M., et al. (1985). "A comparison of different tests to evaluate the apparent surface area of activated carbons." Carbon **23**(1): 91-96.

Negulescu, A., et al. (2014). "The adsorption of tartrazine, congo red and methyl orange on chitosan beads." Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures **9**(1): 45-52.

P. W. Atkins, J. De Paula (2002) Physical Chemistry 7th Edition.

Rubinos González, D. (2008). Utilización de lodos rojos de bauxita en la contención e inactivación de residuos tóxicos y peligrosos. Edafología e química agrícola. Santiago de Compostela, Universidade de Santiago de Compostela: 489.

Rudzinski, W. and W. Plazinski (2006). "Kinetics of solute adsorption at solid/solution interfaces: A theoretical development of the empirical pseudo-first and pseudo-second order kinetic rate equations, based on applying the statistical rate theory of interfacial transport." Journal of Physical Chemistry B **110**(33): 16514-16525.

Saharan, P., et al. (2014). "Removal of water contaminants by iron oxide nanomaterials." Journal of Nanoscience and Nanotechnology **14**(1): 627-643.

Sips, R. (1948). "On the structure of a catalyst surface." The Journal of Chemical Physics **16**(5): 490-495.

Sips, R. (1950). "On the structure of a catalyst surface. II." The Journal of Chemical Physics **18**(8): 1024-1026.

Tabereaux, A. T. and R. D. Peterson (2014). Aluminum Production. Treatise on Process Metallurgy. **3**: 839-917.

Takada, T., et al. (2015). "Photometric characteristics of aqueous solutions and polymer films containing bromothymol blue/diphenyliodonium salts applied for UV monitoring." e-Journal of Surface Science and Nanotechnology **13**: 15-18.

Tanhaei, B., et al. (2015). "Preparation and characterization of a novel chitosan/Al₂O₃/magnetite nanoparticles composite adsorbent for kinetic, thermodynamic and isotherm studies of Methyl Orange adsorption." Chemical Engineering Journal **259**: 1-10.

Volesky B (2003) Sorption and biosorption. BV Sorbex, St. Lambert, Quebec.

Walker Jr, P. L., et al. (1988). "Densities, porosities and surface areas of coal materials as measured by their interaction with gases, vapours and liquids." Fuel **67**(12): 1615-1623.

Xue, X., et al. (2009). "Fenton-like oxidation of Rhodamine B in the presence of two types of iron (II, III) oxide." Journal of Hazardous Materials **166**(1): 407-414.