



Pruebas con hidrotalcita patente “WO2010/008262 AL” para el tratamiento de agua acidulada

Adonis A. Malavé Gómez,¹ Madelaine S. Merchán Bravo,¹
Olga L. Quevedo Pinos,^{1,2,*} and Willan E. Revelo Ramírez³

¹Carrera de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería Química,
Universidad de Guayaquil, Av. Delta y Av. Kennedy, Guayaquil, Ecuador;

²Unidad de Posgrado de la Universidad Técnica Estatal de Quevedo,
Km 1.5 vía Santo Domingo, Quevedo, Ecuador;

³Instituto Público de Investigación Acuicultura y Pesca,
Letamendi 102 y La ría Guayaquil, Ecuador

Keys: Hydrotalcite, Acidulated water, Batteries, Neutrality; **Claves:** Hidrotalcita, Agua acidulada, Baterías, Neutralidad.

ABSTRACT

Tests with hydrotalcite patent “WO2010/008262 AL” for the treatment of acidulated water. The patent “WO 2010/008262 AL” was used with hydrotalcite in acidified reference, control and submarine battery waters of the Ecuadorian Navy. The objective was to reduce the levels of sulfate ions and DQO in the waste water for safe discharge. The methodology was adjusted to the conditions and possibilities of materials, equipment, and reagents. In a stoichiometric manner, the required amount of Mg(OH)₂ was determined to be 40.2 g compared to 4.86 g of Al₂(SO₄)₃. The synthesis of hydrotalcite for the treatment of acidified water was determined with three grams of these, activated at 450 °C. 200 ml of acidulated water could be neutralized by varying the pH from 0 - 1 to 7 - 8, with a non-detectable DQO. The presence of sulfate ions between 14,600 – 17,000 mg/l demonstrated that these ions were not able to move from the reference and control waters.

RESUMEN

Se usó la patente “WO 2010/008262 AL” con hidrotalcita en aguas aciduladas de referencia, control y de baterías de submarinos de la Armada del Ecuador. El objetivo fue reducir los niveles de iones sulfato, y el DQO en el agua desechada para su descarga segura. La metodología fue ajustada a las condiciones y posibilidades de materiales, equipos, y reactivos. De manera estequiométrica se determinó la cantidad requerida de Mg(OH)₂ de 40,2 g frente a los 4,86 g de Al₂(SO₄)₃. La síntesis de hidrotalcita para el tratamiento de aguas aciduladas se determinó con tres gramos de éstas, activadas a 450 °C. Se pudieron neutralizar 200 ml de agua acidulada variando el pH de 0 – 1 a 7 – 8 con un DQO no detectable, la presencia de iones sulfatos entre 14600 – 17000 mg/l demostró que no se lograron mover estos iones de las aguas de referencia y control.

Revista Boliviana de Química, 2024, 41, 67-75
ISSN 0250-5460, Rev. Bol. Quim. Paper edition
ISSN 2078-3949, Rev. boliv. quim. e-edition, Jan-Apr
30 agosto 2024, <https://doi.org/10.34098/2078-3949.41.2.1>

© 2024 Universidad Mayor de San Andrés,
Facultad de Ciencias Puras y Naturales,

Carrera Ciencias Químicas, Instituto de Investigaciones Químicas
<https://bolivianchemistryjournaliiq.umsa.bo>; <https://bolivianchemistryjournal.org>

¹ Received January 20, 2024, accepted August 22 2024, published August 30, 2024.

*Mail to olga.quevedop@ug.edu.ec



INTRODUCCIÓN

En la actualidad se busca desarrollar nuevos métodos y tecnologías para disminuir la contaminación de los cuerpos hídricos, existen medidas legislativas que con el paso del tiempo se han ido modificando de manera progresiva con el fin de prevenir la contaminación química del agua, estas normas han ayudado a controlar la situación; no obstante, la continua aparición de nuevos contaminantes impulsa a investigar tratamientos que favorezcan a la protección del medio ambiente y la salud humana¹. Por ejemplo, precursores de catalizadores de hidrotalcita².

La Comisión para la Cooperación Ambiental en Canadá, emitió un documento acerca del manejo ambientalmente adecuado de baterías de plomo-ácido usadas en Norteamérica, en él se presentan directrices que establecen procedimientos y tecnologías para el reciclaje de éstas con el fin de proteger el medio ambiente, la seguridad, y salud de la ciudadanía; expone también recomendaciones aplicadas a los procedimientos y tecnologías en donde se realiza el reciclaje de este tipo de baterías. El agua acidulada que funciona como electrolito en la batería se mantiene en constante revisión, para reconocer cuando se debe proceder a su cambio, y producto de esto se generan residuos de agua acidulada usada³. El tratamiento de cuerpos de agua afectados por nitrógeno no puede ser totalmente solucionados, porque se producen concentraciones de amoníaco y nitritos que no pueden ser removidos, y su presencia supera lo establecido en la norma para el consumo de agua potable⁴.

Las réplicas de patentes son valiosas académicamente, porque permiten comprobar y demostrar la validez de una nueva técnica o metodología aplicada a la solución de un problema, en caso de que no se logre comprobar la efectividad de una patente ésta puede ser anulada, siempre y cuando se haya cumplido con los parámetros establecidos en las mismas o hayan sido mejoradas experimentalmente.

El presente trabajo de investigación se refiere a la réplica de la síntesis de Hidrotalcita, material arcilloso según la patente⁵ WO 2010/008262 AL, cuya función principal es la remoción de compuestos sulfatados en aguas aciduladas. Se desarrolla la metodología de la patente y se adapta a la disponibilidad e insumos de los laboratorios de la Universidad de Guayaquil y el Instituto Público de Investigación Acuicultura y Pesca (IPIAP), se sintetiza la arcilla, para ser aplicada en muestras de aguas aciduladas con el objetivo de remover el ácido sulfúrico, liberándola de sulfatos, y con un DQO (Demanda Química de Oxígeno) dentro de los límites permisibles para ser arrojada a cuerpos de agua.

La escasez de procesos desulfurizadores de aguas, impulsa a la innovación de nuevos métodos que resulten viables en aspectos ecológicos y económicos para el tratamiento de grandes masas de aguas acidificadas; la presente propuesta ofrece remover el ácido sulfúrico mediante la aplicación de arcillas tipo hidrotalcita que a través de la disociación iónica de la molécula del ácido logra su remoción⁶.

Se obtuvo la arcilla hidrotalcita siguiendo la metodología que indica la patente, se procedió a su aplicación realizando ensayos con cantidades pequeñas de solución, aumentando las proporciones del material arcilloso en agua acidulada, aplicándola en agua acidulada para baterías sin uso (agua destilada + ácido sulfúrico), y la otra elaborada en el laboratorio (agua de llave + ácido sulfúrico), ambas con una concentración de 2% de ácido sulfúrico, obteniendo como resultado un pH entre 7-8, DQO no detectable y iones sulfatos entre 14600-17000 mg/l respectivamente.

Trabajo relacionado

La presente investigación está relacionada con la patente WO 2010/008262 AL, cuyo campo de invención es demostrar la remoción de compuestos tipo sulfuros en aguas sulfurosas, y un método de potabilización de aguas sulfurosas. En este documento se demuestra que se pudo reproducir la patente⁵ en los laboratorios del Instituto Público de Investigación Acuicultura y Pesca y de la facultad de Ingeniería Química de la Universidad de Guayaquil.

EXPERIMENTAL

La réplica de la patente se realizó en el laboratorio utilizando muestras reales tomadas en campo, llevadas a concentraciones que permitan ser manejadas como un piloto.

Insumos de laboratorio

Materiales

Equipos de protección personal: mascarilla, gafas, guantes, cofias y mandil, Botella de reactivo de vidrio transparente y boca estrecha con tapón de vidrio (2L), Probetas de 250 ml 500 ml y 1000 ml, Botellas de laboratorio de vidrio 100 ml, 200 ml, 500 ml y 1000 ml, matraz Kitasato 500 ml, embudo Buchner 10 cm diámetro, tamiz 177 micras,



pruebas de pH, pipeta 10 ml, cápsula de porcelana 15 cm diámetro, mortero de porcelana, tubos de ensayo de vidrio 10 ml, embudo de vidrio, Agitadores de vidrio, papel aluminio, papel filtro corrugado, espátulas.

Reactivos

Agua acidulada, Sulfato de aluminio $Al_2(SO_4)_3$, Sulfato férrico $Fe_2(SO_4)_3$, Sulfato de calcio ($CaSO_4$), Sulfato de magnesio ($MgSO_4$), Sílice coloidal (SiO_2), Hidróxido de magnesio $Mg(OH)_2$, Carbonato de Calcio ($CaCO_3$), Hidróxido de sodio ($NaOH$), Carbonato de sodio (Na_2CO_3).

Equipos

Balanza precisión, Agitador Magnético, Bomba de succión, Estufa, Mufla, Sorbona, Centrífuga.

Formulación empleada para determinar la proporción correcta de hidróxido de magnesio $Mg(OH)_2$ en la síntesis de las HT

Fórmula:

$$x = \frac{Al^{3+}}{Al^{3+} + Mg^{2+}} \quad (1)$$

x = Relación molar entre sulfato de aluminio e Hidróxido de magnesio

Al^{3+} = ión ALuminio obtenido en base a las concentraciones molares de Al

Mg^{2+} = ión ALuminio obtenido en base a las concentraciones molares de Mg

Procedimiento

Síntesis de Compuesto tipo Hidrotalcita: Patente WO 2010/008262 AL.

Descripción de las fases para el desarrollo de la HT.

Fase 1: En un reactor de aluminio con capacidad de 2 litros se agregaron 500 mililitros de una composición que contiene sulfato de aluminio (9.7 g/L), sulfato férrico (4.7 g/L), sulfato de calcio (2.3 g/L), sulfato de magnesio (20.0 g/L), sílice coloidal (0.3 g/L), y densidad de 1.1 g/cm³ a temperaturas propuestas de 25, 45 ó 65°C.

Fase 2: En base a las concentraciones molares de Mg y Al, se realizaron los cálculos para determinar la cantidad de $Mg(OH)_2$ necesaria para cumplir con la relación molar deseada $x = \frac{Al^{3+}}{Al^{3+} + Mg^{2+}}$ una vez conocida la cantidad de $Mg(OH)_2$ requerida; se adicionó, gradualmente, el $Mg(OH)_2$ como una suspensión al 20% de sólidos y verificó el pH de la solución.

Fase 3: La mezcla se mantuvo en agitación durante un tiempo aproximado de cinco minutos a una velocidad moderada (600-800 rpm) que permitiera mantener la mezcla homogénea. Se adicionó NaOH al 20% de sólidos hasta alcanzar un pH de 7.

El pH de la solución fue monitoreado de forma constante. La suspensión siempre se mantuvo en agitación para permitir un correcto mezclado.

Fase 4: Una vez ajustado el pH, se agregó 400 mililitros de solución de Na_2CO_3 desde 3.2, 15, 20, u 32 % y se dejó homogeneizar la mezcla. La suspensión se mantuvo en agitación continua a temperatura constante ($T = 25, 45, \text{ ó } 65$ °C) por el periodo de tiempo deseado (15 min, 30 min, 1, 2, 3, 5, 8 ó 10 horas). El pH se monitoreó a cada hora.

Fase 5: Al término del tiempo de agitación, se prosiguió inmediatamente a filtrar al vacío la suspensión final.

Fase 6: Una vez completamente filtrada la torta húmeda obtenida, se lavó al vacío con agua de una dureza aproximada de 150 a 250 ppm. Se exprimió la torta al vacío con la finalidad de extraer el mayor líquido posible. Para hacer posible el lavado al vacío, se utiliza el mismo equipo de filtración al vacío, procediendo a lavar la torta que se quedó en el medio filtrante o papel filtro, regando sobre ella el agua dura, luego se repite el mismo proceso de filtro al vacío.

Fase 7: Para finalizar, ésta se colocó en una charola y se puso al horno de circulación forzada a 80-100 °C hasta sequedad. Se recolectó la muestra seca y se pesó en una balanza analítica.

Fase 8: Posteriormente, se muele en el molino RETSCH, hasta obtener un tamaño de partícula aproximadamente de 25 μm . Finalmente, se envasa la muestra en frascos de plástico para su posterior caracterización, uso y evaluación.

Actividad adsorbente de las HT

Para la evaluación del compuesto de HT sintetizado se desarrolla una solución patrón que consiste en una mezcla al 2% de ácido sulfúrico en agua potabilizada. Las HT se activan a través de un tratamiento térmico de 500 °C por alrededor de 3 h en un reactor Pyrex con fondo cóncavo y tapa, se agregaron de forma independiente de 100 mg de la arcilla activada y 20 ml de la solución patrón; una vez desarrollada la mezcla se mantiene en agitación continua por 1h.

La mezcla se lleva a centrifugación para generar la separación de la arcilla de HT presente en el agua, recuperando el sobrenadante para la realización de análisis posteriores tales como; la determinación de la concentración de los iones sulfatos y la dureza.

Desarrollo experimental -elaboración soluciones

Solución 1: Para la preparación de 500 ml de la solución se requieren de los reactivos detallados a continuación en la siguiente proporción (Fórmula 2):

$$\text{ml} * \frac{\text{g}}{\text{l}} * \frac{1}{1000\text{ml}} \quad (2)$$

$$500 \text{ ml} * \frac{9,7 \text{ g Al}_2(\text{SO}_4)_3}{1} * \frac{1\text{l}}{1000\text{ml}} = 4,85 \text{ g Al}_2(\text{SO}_4)_3$$

$$500 \text{ ml} * \frac{4,7 \text{ g Fe}_2(\text{SO}_4)_3}{1} * \frac{1\text{l}}{1000\text{ml}} = 2,35 \text{ g Fe}_2(\text{SO}_4)_3$$

$$500 \text{ ml} * \frac{2,3 \text{ g CaSO}_4}{1} * \frac{1\text{l}}{1000\text{ml}} = 1,15 \text{ g CaSO}_4$$

$$500 \text{ ml} * \frac{20,0 \text{ g MgSO}_4}{1} * \frac{1\text{l}}{1000\text{ml}} = 10 \text{ g MgSO}_4$$

$$500 \text{ ml} * \frac{0,3 \text{ g SiO}_2}{1} * \frac{1\text{l}}{1000\text{ml}} = 0,15 \text{ g SiO}_2$$

Solución 2: Solución de Hidróxido de sodio NaOH

Solución reguladora del pH para la mezcla, ajustando la misma a 7 (neutralidad). La solución al 20% de hidróxido de sodio es adicionada poco a poco sin sobrepasar el nivel de pH ya mencionado, y para su elaboración se requieren de 20 g de NaOH en 100 ml de agua destilada.

Solución 3: Solución de Hidróxido de magnesio Mg(OH)₂

Conociendo la Fórmula 1 (Rosano) y la relación molar entre el sulfato de aluminio e hidróxido de magnesio, se calcula la proporción de este reactivo dispuesto en solución al 20% que se añade a la solución 1.

$$x = \frac{\text{Al}^{3+}}{\text{Al}^{3+} + \text{Mg}^{2+}} \quad (1)$$

$$\text{PM Mg} = 24,3050 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$\text{PM Mg(OH)}_2 = 58,3195 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

Sulfato de aluminio $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \gg \text{Al}_2$

Sulfato de magnesio (MgSO_4) $\gg \text{Mg}$



$$\text{Al}_2 = \left(26,9815 \frac{\text{g}}{\text{mol}}\right) * 2$$

$$\text{Al}_2 = \left(26,9815 \frac{\text{g}}{\text{mol}}\right) * 2$$

$$\text{Mg} = \left(24,3050 \frac{\text{g}}{\text{mol}}\right) * 1$$

$$x = \frac{53,963}{53,963 + 24,305}$$

$$x = 0,6894 \text{ moles}$$

$$0,6894 \text{ moles Mg(OH)}_2 * \frac{58,3195 \text{ g Mg(OH)}_2}{\text{mol Mg(OH)}_2} = 40,20 \text{ g Mg(OH)}_2$$

La solución al 20 % consta de 40,20 g Mg(OH)_2 en 200 ml de agua destilada.

Solución 4: Solución de Carbonato de sodio (Na_2CO_3)

La solución al 3,2 % consta de 12,8 g de Na_2CO_3 en 400 ml de agua destilada.

Solución 5: Agua dura o solución de Carbonato de calcio (CaCO_3)

El agua dura se caracteriza por la presencia de sales en su composición, para su elaboración es necesario tener como materia prima carbonato de Calcio, y agua destilada. Es preciso indicar que las ppm son los mg de una sustancia en un kilogramo de disolución o un litro de agua, debido a que su densidad es uno⁷. Con la fórmula mg/l para determinar la concentración de ppm, realizando los cálculos se determina la cantidad de g a utilizar para obtener 200 ppm (Fórmula 3).

$$\frac{\text{mg}}{\text{l}} = \text{ppm} \quad (3)$$

$$\frac{\text{mg}}{2 \text{ l}} = 200 \text{ ppm}$$

$$1 \text{ L} * 200 \text{ ppm} = 200 \text{ mg} \text{ ó } 0,2 \text{ g de Ca CO}_3$$

Se procede a disolver 200 mg de Carbonato de Calcio en 1 litro de agua y se obtiene agua con dureza de 200 ppm.

Preparación de tres arcillas de HT mediante las siguientes fases adaptadas de [4]

Fase 1: En un recipiente con capacidad de 3 litros se adiciona la solución 1, para determinar las proporciones de cada reactivo, previo a la elaboración de esta solución, fueron calculados los gramos específicos como se detalla en la elaboración de la solución 1, luego fueron pesados en la balanza, a una temperatura de 25 °C.

Fase 2: Se realizan los cálculos que se detallan en la elaboración de la solución 3, con esto se conoce la cantidad de Mg(OH)_2 requeridas, se agregó 1 ml de solución al recipiente que contiene la solución 1 y se verifica el pH.

Fase 3: La mezcla se mantiene en agitación continua a velocidad moderada en un agitador magnético marca para que esté homogénea y correctamente mezclada. Mientras está en agitación se adiciona la solución 2. El pH de la solución se monitorea constantemente.

Fase 4: La mezcla se mantiene con un pH de 7, se agrega 400 ml de solución de Na_2CO_3 , con proporciones detalladas en la solución 4, una vez agregada ésta al recipiente que se encuentra en agitación se deja homogeneizar la mezcla durante una hora y media; el pH fue monitoreado cada hora.

Fase 5: Una vez culminado el tiempo de agitación se procede inmediatamente a realizar la filtración al vacío de esta suspensión final, con la bomba de succión, se obtuvo una torta como producto final.

Fase 6: Se realiza el mismo proceso de filtración, y logrando extraer la mayor cantidad de líquido. Para este procedimiento se utilizó el mismo equipo de filtración al vacío con la bomba de succión.

Fase 7: Una vez obtenida la torta filtrada y lavada, se la coloca en una cápsula de porcelana y se la llevó a un proceso de secado en la estufa a 80°C durante 24 horas, se obtuvo una arcilla seca, cuyo peso en experimentación fue de 56, 48 y 44 g, durante el filtrado al vacío se perdieron algunos gramos.

Fase 8: Finalmente, con ayuda de un mortero se molió la arcilla hasta obtener un tamaño de partícula que pase por el tamiz de 177 μm . Luego se envasó la muestra en un frasco de polietileno con tapa rosca para su posterior caracterización, uso y evaluación.

En la Tabla 1 se describen las diferencias de las variables que se utilizaron para la elaboración de la Hidrotalcita, y se enfrenta con lo condicionado por la patente⁵.

Tabla 1. Condiciones aplicadas para la síntesis de hidrotalcita

Variables	Condiciones ⁵	Condiciones seleccionadas en este proyecto
Equipo de Mezclado	Reactor de aluminio (2 L)	Botella de reactivo de vidrio transparente y boca estrecha con tapón de vidrio (2 lt) y agitador magnético.
Temperaturas propuestas para la Solución 1 (mezcla de sulfatos)	25 °C ó; 45 °C ó; 60 °C	25 °C
Velocidad de mezclado	600 – 800 rpm	700 rpm
Concentración de la solución de Na ₂ CO ₃ (Solución 4)	3,2 % ó; 15 % ó; 20% ó; 30%	3,2 %
Temperatura de mezclado	25 °C ó; 45 °C ó; 60 °C	25 °C
Tiempo de mezclado	15 ó; 30 min ó; 1 h ó; 2 h ó; 3 h	1 h 30 min
Concentración de solución de CaCO ₃ (solución 5)	150 – 250 ppm	200 ppm
Temperatura de secado de torta filtrada de HT	80 – 100 °C	80 °C
Tamaño de partícula después del molido	25 μm	177 μm

Tratamiento del agua acidulada con HT

Para demostrar la funcionalidad de la HT se adaptó la técnica de tratamiento de las aguas de baterías provenientes de los submarinos de la Armada del Ecuador.

Selección de la muestra de agua acidulada

La muestra de agua acidulada seleccionada debe ser filtrada al vacío para la eliminación de cualquier residuo sólido. La muestra debe ser caracterizada al inicio y al final del proceso de tratamiento, para evidenciar si existe la remoción de los compuestos de azufre, la demanda química de oxígeno (DQO) y la variación del pH.

Tratamiento de la muestra de agua ácida con material sintetizado.

Para la realización de las pruebas de adsorción, la arcilla de HT fue sometida a un proceso previo denominado “activación” que consistió en un tratamiento térmico a 450 °C por 1 h, logrando eliminar de la estructura los radicales de carbonatos y sulfatos ya presentes.

La eliminación de los radicales se da a través de la formación de gases, tales como dióxido de carbono CO₂ y dióxido de azufre SO₂, dejando así un espacio inter laminar vacío, el cual será saturado con los radicales ya presentes en las muestras de agua a tratar⁸.

Para el tratamiento se realiza una mezcla de 0,1 g de HT activada y 20 ml de agua acidulada a tratar, la mezcla se mantiene en agitación constante por 1 hora, para después ser sometida a centrifugación, separando así la arcilla saturada y el sobrenadante.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Determinación experimental para la neutralización

Según las HT⁹ al llegar entre los 200 - 450 °C se eliminan de la estructura los carbonatos y sulfatos, superando dichas temperaturas, el material pierde sus propiedades; para resguardar sus propiedades en la primera experimentación realizada, la temperatura empleada para la activación de las HT fue de 300 °C por 1 hora y 30 minutos, lo que provocó

cambios en el pH a 11 tanto para el agua acidulada usada como para la no usada, no presentó exotermia, ni emisión de gases, la hidrotalcita no se disolvió.

Se prosiguió a una nueva experimentación, las HT se activaron a 450 °C por 1 h y se obtuvieron los siguientes resultados:

El agua acidulada de baterías usadas de 10 – 20 ml presentó reacción exotérmica ni emisión de gases y el pH varió entre 8- 9 y 7 respectivamente, en un volumen superior la disolución de la HT fue total. En el caso del agua acidulada sin usarse la HT precipitó con un pH de 6-7.

Se aplicó las proporciones señaladas por Rosano, para agua acidulada de baterías sin uso, se formó un precipitado de HT cuyos pesos originales fueron de 0,3 y 0,4 g el pH varió de 7-8 y 8-9 con y sin emisión de gases respectivamente, alcanzando la alcalinidad. En el caso del agua acidulada de baterías usadas no hubo grandes cambios, pues el pH se mantuvo entre 1 y 2 incluso al añadir 1,0g de HT activada.

Al obtener estos resultados en las aguas aciduladas para baterías sin uso se experimentó con las mismas proporciones a mayores dimensiones. Las muestras de agua acidulada para baterías sin uso según sus especificaciones tienen una concentración del 2% de ácido sulfúrico en agua destilada. Por lo tanto, a nivel de laboratorio se desarrolló una solución de ácido sulfúrico con agua de llave a la misma concentración de las aguas aciduladas para baterías sin uso. A continuación, se detallan los resultados obtenidos.

Se emplearon 3 g de HT en 200 ml de agua acidulada para baterías sin uso con el pH fue de 7-8, sin reacción exotérmica ni gases, para el caso del agua de llave con ácido sulfúrico al 2% con 7 g de HT el pH se presentó entre 7-8 pero si hubo reacción exotérmica y gases. Se logró neutralizar o alcalinizar dos soluciones que en el inicio eran ácidas.

A continuación, la Tabla 2 se presentan las condiciones aplicadas⁵ y las que se experimentaron en este estudio.

Tabla 2. Aplicación de Rosano⁵, y otras experimentaciones

Niveles de aplicación	T (°C)	Vol. de agua acidulada (ml), *, **, ***	Masa HT (g)	Exotermia	Gases emitidos	Disolución HT	pH
*	300	15	0,5	no	no	no	11
**	300	15	0,5	no	no	no	11
Experimentación							
*	450	10-20	0,2	no	no	precipitado	7-9
**	450	20	0,2	no	no	precipitado	6-7
Rosano, 2010							
**	450	20	0,3	sí	sí	precipitado	7-8
**	450	20	0,4	no	no	precipitado	8-9
Conc. Mayores							
***	450	200	3	no	no	precipitado	7-8
***	450	200	7	sí	sí	precipitado	7-8

*Agua acidulada de baterías usadas; **Agua acidulada de baterías sin uso; ***Agua de llave con H₂SO₄ al 2%

Análisis de presencia de iones sulfatos

Los análisis para detectar la presencia de iones sulfato se realizaron con el método 8051 HACH, dando como resultado para la muestra de agua acidulada de batería sin uso tratada con hidrotalcita una cantidad de 14600 mg/l de SO₄²⁻, y para la muestra de agua de llave mas ácido sulfúrico al 2 % tratada con hidrotalcita dio un resultado de 17000 mg/l de SO₄²⁻ (Tabla 3).

Tabla 3. Análisis de DQO e iones sulfatos en muestras de agua acidulada tratada con arcilla Hidrotalcita*

Parámetros	Expresado como	Unidad	Agua acidulada (a)	Agua acidulada (b)	Límites Máximos Permisibles	Método
Demanda Química de O ₂	DQO	mg/l	No detectable	No detectable	400	5220
Sulfatos	SO ₄ ²⁻	mg/l	14600	17000	-	PEE/UCC/LA/03 8051 HACH



*Fuente: Unidad de control de calidad laboratorios aguas, petróleo y medio ambiente. (a) Agua acidulada de batería sin uso tratada con hidrotalcita; (b) Agua de llave más ácido sulfúrico al 2 % tratada con hidrotalcita

La cantidad de $Mg(OH)_2$ es de 40,2 g frente a los 4,86 g de $Al_2(SO_4)_3$, de igual manera se determinó la proporción de todos los reactivos dispuestos en la mezcla de la siguiente manera: 2,35g de sulfato férrico ($Fe_2(SO_4)_3$), 1,15g de sulfato de calcio ($CaSO_4$), 10g de sulfato de magnesio ($MgSO_4$), 0,15g de sílice coloidal (SiO_2), 12,8g de carbonato de sodio (Na_2CO_3) y 0,2g de carbonato de calcio ($CaCO_3$).

La aplicación de las HT siguiendo con las especificaciones expuestas en su patente⁵, no se logró neutralizar o alcalinizar el agua acidulada de baterías usadas en las proporciones de 0,1 g de HT activada a 300 °C en 20 ml de agua acidulada; se realizaron ensayos para activar HT a 450 °C lográndose que 0,2g precipite en soluciones de 10 - 20 ml y refleje un pH de 8-9 y 6-7, respectivamente, la capacidad de adsorción está definida por la temperatura¹⁰.

CONCLUSIONES

El desarrollo de las arcillas HT fue necesario conocer la proporción correcta del reactivo hidróxido de magnesio $Mg(OH)_2$ frente al sulfato de aluminio $Al_2(SO_4)_3$; el hidróxido de magnesio $Mg(OH)_2$ ocupa mayor espacio a nivel estructural y para su determinación se emplearon fórmulas propuestas^{8, 11, 12}, en sus investigaciones de síntesis para este tipo de material.

La activación de las HT fue a 450 °C, observándose una variación notable en el pH 0-1 a 7 – 8, al agregar por triplicado la masa del material sintetizado en el agua ácida de baterías sin uso, por lo que se desarrollaron nuevas experimentaciones para determinar las proporciones en las que la HT se precipite.

Con base a estas experimentaciones se desarrollaron las soluciones a escalas mayores para la obtención de las cantidades de muestras a analizar, siendo el volumen de agua acidulada para baterías sin uso de 200 ml y tres gramos de HT activada a 450°C; de igual manera se simuló 200 ml de agua acidulada (agua de llave al 2% de ácido sulfúrico) logrando neutralizar la misma al agregar siete gramos de HT activada a 450°C; la neutralización fue alcanzada únicamente en ambas muestras, el agua acidulada de batería usada no alcanzó dichos resultados.

La determinación de los iones de sulfato no se logró remover de dos tipos de agua acidulada, en el análisis de DQO no se pudo detectar para ninguna de las dos muestras.

Las aguas residuales de las baterías de los submarinos tienen 27 – 45% de ácido sulfúrico, los ensayos con hidrotalcita sintetizada en laboratorio se requiere un mayor gramaje, que no se pudo determinar para alcanzar la neutralización del agua residual.

Para la síntesis de hidrotalcita es necesario que se cumpla con todas las especificaciones expuestas en la patente, los resultados obtenidos en esta investigación son producto de las variantes experimentales que se adaptaron por las condiciones y posibilidades de materiales, equipos y reactivos.

RECONOCIMIENTOS

Esta investigación fue posible gracias a los aportes del Fondo Complementario de Investigación (FCI0018), de la Universidad de Guayaquil y a los equipos y laboratorios que se facilitaron por parte del Instituto Público de Investigación Acuicultura y Pesca.

REFERENCIAS

- ¹L. Barceló and M. López de Alda, https://fnca.eu › inf_contaminacion
- ²G. Busca, U. Costantino, T. Montanari, G. Ramis, C. Resini, and M. Sisani, *Inter. J. of Hydr. Ener.*, 2010, **35**, 11.
- ³V. Pancha, V. Rojas, J. Romero, and J. Nejer, *Ingenius Rev. de Cien. y Tec.*, 2019, **21**, 88.
- ⁴F. Ruiz-Beviá and M. J. Fernández-Torres, *J. of Clean. Produc.* 2019, **217**, 398.
- ⁵G. Rosano, <https://patents.google.com/patent/WO2010008262A1/es>
- ⁶X. Xiangyu, L. Jiang, L. Zhi, S. Jianqing, and L. Zhaoifei, *Chinese Science Bulle.*, 2013, **58**, 1670.
- ⁷J. Rodríguez Zamora, *Rev. Pensa. Act.*, 2009, **9**, 12.
- ⁸G. Rosano-Ortega, C. V. Lebrún, J. Oglesby, M. L Gallegos, D. Cruz-González, and B. P. Armendariz, *Green and Sustainable Chem.*, 2013, **03**, 48.
- ⁹I. Nebot, V. Rives, J. Rocha, and B.J. Carda, *Bol. de la Soc. Espa. de Cerá. y Vid.*, 2011 **41**, 411.
- ¹⁰S. Wojciech, A. Węgrzyn, O. Freitas, L. Chmielarz, and S. Figueiredo, *Micropo. and Mesopo. Mater.*, 2017, **250**, 72.



¹¹B. Wiyantoko, P. Kurniawati, E. Purbaningtias, and I. Fatimah, *Procedia Chem.*, 2015, **17**, 21–26.

¹²M. Sánchez-Cantú, L. M. Pérez-Díaz, M. E. Hernández-Torres, and D. Cruz-González, *Super. y Vac.*, 2009, **22**, 1.