



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE
SAN NICOLÁS DE HIDALGO**



**FACULTAD DE CIENCIAS
FÍSICO-MATEMÁTICAS
“MAT. LUIS MANUEL GUTIÉRREZ RIVERA”**

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

**PROGRAMA DE MAestrÍA EN CIENCIAS EN
INGENIERÍA FÍSICA**

**“Propiedades físicas y químicas de óxidos mixtos Mg/Fe/Al y Mg/Al en la
adsorción de $C_{12}H_{12}N_2O_3$ y su aplicación”**

TESIS

Para obtener el grado de:
MAESTRA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA FÍSICA

Presentada por:
L.C.F.M. MARTHA ANGÉLICA LEMUS SOLORIO

Dirección de Tesis:
D.C. JOSÉ LUIS RIVERA ROJAS

D.C. ROBERTO GUERRA GONZÁLEZ

Morelia, Michoacán; febrero 2024

RESUMEN

“Propiedades físicas y químicas de óxidos mixtos Mg/Fe/Al y Mg/Al en la adsorción de $C_{12}H_{12}N_2O_3$ y su aplicación”

Por: Martha Angélica Lemus Solorio

Febrero, 2024

Grado por obtener: Maestría en Ciencias en Ingeniería Física

Bajo la dirección y asesoría de:

Dr. José Luis Rivera Rojas

Y colaboración de:

Dr. Roberto Guerra González

En la actualidad el control, prevención y estudio de la contaminación del agua ha sido de gran interés en la comunidad científica; uno de los objetivos más concurridos ha sido encontrar nuevos tratamientos que maximicen la eficacia y reduzcan los costes a esta problemática puesto que afecta a todos los ecosistemas y con ello, el estilo de vida humano. En el presente estudio se sintetizaron materiales óxidos mixtos laminares y se evaluó la capacidad que presentan para remover mediante adsorción la molécula orgánica de Ácido Nalidíxico y las propiedades físicas de los sólidos. Se sintetizaron materiales de composición Mg/Fe/Al y Mg/Al, por el método de coprecipitación a baja sobresaturación de sales. A través de diversas técnicas de caracterización se pudieron obtener propiedades físicas del material como su estructura, estabilidad térmica, superficie, porosidad entre otras, así como propiedades químicas como los enlaces que se presentaron.

Palabras clave: Ácido Nalidíxico, óxidos mixtos laminares, Mg/Fe/Al, Mg/Al, propiedades.

ABSTRACT

“Physical and chemical properties of mixed oxides Mg/Fe/Al and Mg/Al in the adsorption of $C_{12}H_{12}N_2O_3$ and its application”

By: Martha Angélica Lemus Solorio

February, 2024

Grade to get: Mathematical Physics

Under the direction and advice of:

Dr. José Luis Rivera Rojas

And collaboration by:

Dr. Roberto Guerra González

Currently, the control, prevention and study of water pollution has been of great interest in the scientific community; One of the most popular objectives has been to find new treatments that maximize the effectiveness and reduce the costs of this problem since it affects all ecosystems and with it, the human lifestyle. In the present study, lamellar mixed oxide materials were synthesized and their ability to remove the organic Nalidixic Acid molecule through adsorption and the physical properties of the solids were evaluated. Materials of composition Mg/Fe/Al and Mg/Al were synthesized by the coprecipitation method at low salt supersaturation. Through various characterization techniques, it was possible to obtain physical properties of the material such as its structure, thermal stability, surface, porosity, among others, as well as chemical properties such as the bonds that appear.

Keywords: Nalidixic Acid, lamellar mixed oxides, Mg/Fe/Al, Mg/Al, properties.

DEDICATORIA

Esta tesis está dedicada a:

A mis padres, Martha Angélica y Alfonso quienes a lo largo de mi vida se han esforzado por enseñarme, cuidarme y demostrarme que el camino es menos difícil cuando se acompaña de amor, paciencia, esfuerzo y valores. Por aprender e intentar mejorar cada que lo creen necesario.

A mi hermano, Alfonso por ser el mejor ejemplo a seguir y ayudarme a hacerlo, por apoyarme en todo momento, quererme, cuidarme y enseñarme que la vida siempre es mejor con un cómplice y compañero. Gracias por nunca dejarme sola.

A mis queridas abuelas, Consuelo y Martha quienes fungieron desde pequeña como dos de los tres pilares en mi crecimiento como mujer y que con sus consejos, amor y apoyo incondicional me brindaron seguridad e inspiración. Además de siempre estar presentes en mis pensamientos, logros y sueños.

A los seres más leales y sinceros que la vida y Dios me pudieron regalar, Firulais y Muñeca; mis compañeritos de desvelos, tristezas, preocupaciones y proveedores de alegrías y amor desde mi niñez.

A Vane, por mostrarme tanto de la vida, crecer conmigo e incondicionalmente estar en las buenas y en las malas, por ser la mejor amiga que pude encontrar, mi confidente y mi consejera. Gracias por todo.

Finalmente quiero dedicar esta tesis a mis amigos Salma y Daniel, por haber hecho de esta etapa un camino muy agradable de aprendizaje, por apoyarme en momentos complicados y brindarme una amistad que estoy segura perdurará. Por el aprecio brindado cada día y ser el mejor equipo.



TABLA DE CONTENIDO

RESUMEN	2
ABSTRACT	3
ÍNDICE DE TABLAS	8
ÍNDICE DE FIGURAS.....	9
TERMINOS	11
NOTACIÓN	13
1. INTRODUCCIÓN.....	14
1.1. Generalidades.....	14
1.2. Antecedentes	16
1.3. Planteamiento del problema	17
1.4. Hipótesis	17
1.5. Justificación.....	17
1.6. Objetivos	18
1.6.1. Objetivo General.....	18
1.6.2. Objetivos Específicos	18
2. MARCO TEORICO.....	19
2.1. Materiales Híbridos	19
2.2. Óxidos Mixtos Laminares	19
2.3. Métodos de síntesis	22
2.3.1 Método de coprecipitación a baja saturación de sales metálicas.	23
2.3.2 Método de coprecipitación a alta sobresaturación de sales metálicas.	23
2.3.3 Método de coprecipitación homogénea con urea.	23
2.4. Efecto memoria de los óxidos mixtos laminares	24
2.5. Intercambio iónico.....	24
2.6. Adsorción de los materiales óxidos mixtos laminares	26
2.6.1. Adsorción.....	26
2.6.2. Adsorbentes	28
2.6.3. Características de los adsorbentes	28
2.7. Equilibrio de adsorción.....	29



2.7.1. Ecuaciones para el equilibrio de adsorción.....	30
2.7.2. Isotherma de Langmuir.....	31
2.7.3. Isotherma de Freundlich.....	32
2.7.4. Cinética de Adsorción.....	32
2.8. Composición de los óxidos mixtos laminares	37
2.9. Contaminantes emergentes	38
2.9.1. Fármacos y productos de higiene personal	39
2.9.2. Ácido nalidíxico.....	39
2.10. Métodos de Caracterización.....	39
2.10.1. Difracción de Rayos-X.....	39
2.10.2. Espectroscopia de infrarrojo (FTIR)	42
2.10.3. Método BET.....	42
2.10.4. Termogravimetría (TG).....	43
2.11. Técnicas de análisis.....	44
2.11.1. Análisis cuantitativo por espectroscopia de absorción UV-Vis	44
3. METODOLOGÍA.....	46
3.1. Diagrama de flujo	46
3.2. Materiales tipo hidrotalcita	47
3.3. Procedimiento para la síntesis de los óxidos mixtos laminares.....	47
3.4. Caracterización.....	49
3.5. Proceso de adsorción.....	49
3.6. Diseño de experimentos.....	50
3.6.1. Efecto de la temperatura	50
3.6.2. Efecto del pH	51
3.6.3. Isothermas de adsorción	51
3.7. Estudio termodinámico.....	52
Ecuación de Arrhenius	52
Ecuación de Eyring.....	52
Ecuación de la energía libre de Gibbs	52
4.- RESULTADOS	54
4.1. Analisis estructural de los materiales previo al proceso de adsorción	54
4.2. Analisis y cuantificación de Ácido nalidíxico	58
4.3. Experimento de adsorción discontinua de NAL ó NAD	60
4.4. Análisis Texturales: Análisis BET	63
4.5. Análisis Termogravimétrico	64



4.6. Difracción por Rayos X (DRX)	66
4.7. Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)	68
4.8. Isotermas de adsorción	72
4.8.1. Ajuste de los resultados a modelos de isotermas	72
4.9. Cinética de adsorción	75
4.10. Efecto de la temperatura	76
4.10.1. Estudio termodinámico	77
4.11. Efecto del pH	78
Composición del material OML	79
5. CONCLUSIONES	80
CRONOGRAMA DE ACTIVIDADES	82
REFERENCIAS	83



ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1.	Comparativa de fármacos removidos mediante adsorción con diferentes materiales.	12
Tabla 2.1.	Aspectos importantes de los modelos de isothermas de Langmuir y Freundlich.	26
Tabla 2.2.	Ecuaciones de cinética y parámetros.	29
Tabla 2.3.	(Punto zero de carga) pH de materiales HDL sin calcinar.	32
Tabla 3.1.	Fórmulas teóricas y pesos teóricos los materiales tipos hidrotalcita sintetizados.	41
Tabla 4.1.	Ángulos de 2θ de los planos (003) y (110).	48
Tabla 4.2.	Parámetros cristalográficos de los óxidos mixtos laminares Mg/Fe/Al.	49
Tabla 4.3.	Datos de la regresión lineal de la curva de calibración de NAL.	50
Tabla 4.4.	Porcentajes de remoción de NAL con materiales de composición Mg/Fe/Al.	51
Tabla 4.5.	Porcentaje de remoción de la molécula de Ácido nalidixico con material óptimo de composición Mg/Fe/Al (T=20°C; pH= 6-7; concentración de NAL: 50 g/l).	52



ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1.	Estructura del material tipo hidrotalcita sintética.	17
Figura 2.2.	Representación de un octaedro y una lámina de brucita.	18
Figura 2.3.	Representación estructural de óxidos mixtos laminares.	19
Figura 2.4.	Esquema para la descomposición de la urea en solución acuosa.	21
Figura 2.5.	Los aniones polivalentes como el carbonato tienen mayor densidad de carga y dificultan las reacciones de intercambio iónico.	22
Figura 2.6.	Aplicaciones de los óxidos mixtos laminares.	24
Figura 2.7.	Características de un adsorbente.	25
Figura 2.8.	Tipos representativos de isotermas de adsorción	26
Figura 2.9.	Estructura química del Ácido nalidíxico	36
Figura 2.10.	Difracción de Rayos-X producida por un cristal.	37
Figura 2.11.	Patrón de Difracción de un Material óxido mixto laminar (JCPDS).	38
Figura 2.12.	Tipos de vibraciones moleculares.	38
Figura 2.13.	Disoluciones patrón del analito de concentración creciente y conocida	41
Figura 3.1.	Síntesis de los materiales óxidos mixtos laminares	44
Figura 3.2.	Preparación de los materiales de composición Mg/Fe/Al.	44
Figura 3.3.	Instalación de experimentos para adsorción en discontinuo	45
Figura 4.1.	Difractograma de Rayos-X de los materiales de composición Mg/Fe/Al.	48
Figura 4.2.	Representación de los parámetros (a), (c) y d_{003} .	49
Figura 4.3.	Curvas de calibración de ácido nalidíxico en las longitudes de onda a) 334 nm; b) 258 nm.	51
Figura 4.4.	Proceso de adsorción discontinua de NAL en los materiales óxidos mixtos laminares.	52
Figura 4.5.	Porcentaje de remoción de la molécula de Ácido nalidíxico(NAL) con materiales de composición Mg/Fe/Al (T=20°C; pH= 6-7; 50 mg/l).	54



Agradecimientos

Quiero expresar mi gratitud a Dios, quien con su bendición llena siempre mi vida y a toda mi familia por estar siempre presentes.

Manifiesto mi más grande y sincero agradecimiento a mi asesor, el Dr. José Luis Rivera Rojas y a mi co asesor el Dr. Roberto Guerra González, quienes con su dirección, conocimiento, enseñanza y apoyo en todo momento han contribuido en fomentar mi interés por iniciar y dar continuidad en este trabajo de investigación.

De igual manera mis sinceros agradecimientos al Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías, así como a mi alma mater la Benemérita y Centenaria Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo a través de las Facultades de Ciencias Físico Matemáticas e Ingeniería Química, a mis formadores académicos y sinodales, quienes con la enseñanza de sus valiosos conocimientos y aportaciones me han guiado en el camino de la investigación.

A todos ustedes, mi mayor reconocimiento y gratitud



TERMINOS

Ácido nalidíxico (NAL): antibiótico del grupo de las quinolonas, activa en contra de Gram negativas.

ADN-polimerasa: La polimerasa es una enzima capaz de transcribir o replicar ácidos nucleicos, que resultan cruciales en la división celular (ADN polimerasa) y en la transcripción del ADN (ARN polimerasa).

Agua decarbonatada: eliminación de sales minerales del agua, es decir aniones y cationes, completamente libre de sólidos disueltos totales.

Alcalina: Adjetivo empleado para definir determinados elementos o compuestos químicos capaces de neutralizar los ácidos y sus efectos

Aluminosilicatos: es un mineral que contiene óxido de aluminio (Al_2O_3) y sílice (SiO_2).

Arcillas: es una roca sedimentaria descompuesta constituida por agregados de silicatos de aluminio hidratados procedentes de la descomposición de rocas que contienen feldespato.

Biofase: lugar biológico en el que el fármaco ejerce su acción

Biomateriales: cualquier sustancia que ha sido diseñada para interactuar con los sistemas biológicos con un propósito médico, ya sea terapéutico (tratamiento, suplementos, reparación o reemplazo de una función tisular del cuerpo) o de diagnóstico.

Brucita: mineral hidróxido de magnesio, por lo tanto de la clase de los llamados minerales óxidos.

Carga electrostática: propiedad de la materia responsable de los fenómenos electrostáticos, cuyos efectos aparecen en forma de atracciones y repulsiones entre los cuerpos que la poseen.

catión trivalente: Un catión es un ion de carga positiva, y trivalente en el caso del catión significa que pierde 3 electrones.

Cepas: Conjunto de microorganismos derivados de las múltiples divisiones de una célula inicial.

Cinética de disolución: se define como la cantidad de fármaco que se disuelve por unidad de tiempo bajo condiciones estandarizadas de la interfaz líquido-sólido, la temperatura y la composición del solvente.

Coprecipitación: proceso por el cual una especie que normalmente es soluble se separa de la disolución durante la formación de un precipitado.



Cristalinidad: Propiedad de un compuesto macromolecular que consiste en una disposición regular de las macromoléculas entre sí.

Descomposición térmica: reacción en la que un compuesto se separa en al menos otros dos cuando se somete a un aumento de temperatura.

Desorción: fenómeno por el cual una sustancia se libera desde o a través de una superficie.

Ecotóxicos: producto químico peligroso con capacidad para ser absorbido por cualquiera de los elementos de un ecosistema y para, por pequeña que sea la cantidad presente, alterar los equilibrios biológicos del mismo.

Escherichia coli: bacteria habitual en el intestino del ser humano y de otros animales de sangre caliente.

Estabilidad térmica: capacidad de un material para resistir un cambio (en su forma física o de tamaño) conforme cambia su temperatura.

Farmacopea: Libro oficial de medicamentos, propio de cada estado, que recoge las sustancias medicinales de uso más común o corriente, así como las normas oficiales y obligatorias de la manera de combinarlas y prepararlas.

Hidrotalcita: es un compuesto químico octaédrico a base de magnesio comercializado con el nombre de Baytalcid y Gastrum e indicado en medicina como medicamento antiácido para el alivio de la acidez estomacal consecuencia de irritación gástrica, gastritis aguda o crónica, úlcera péptica o duodenal.

Intercalación: inclusión reversible de una molécula (o grupo) entre otras dos moléculas

intercambio aniónico: intercambio de iones entre dos electrolitos o entre una disolución de electrolitos y un complejo.

Interfaz: límite entre dos regiones espaciales ocupadas por materia diferente, o por materia en diferentes estados físicos. En el equilibrio térmico

Isomórfico: Igualdad de forma.

Métodos electroquímicos: Métodos basados en la medida de una magnitud eléctrica básica: intensidad de corriente, potencia, resistencia (o conductancia) y carga.

Nanocompuestos: materiales formados por dos o más fases donde al menos una de estas fases tiene una de sus tres dimensiones en escala nanométrica.

Nucleación: comienzo de un cambio de estado en una región pequeña pero estable.



Respuesta farmacológica: fenotipo complejo en el que también están implicados genes que participan en la secuencia de circunstancias que van desde el momento en que el fármaco interacciona con su receptor hasta la aparición de los efectos terapéuticos o tóxicos

Sustancias activas: Ingrediente activo o molécula que se incluye en un determinado medicamento y que confiere a este último propiedades para tratar o prevenir una o varias enfermedades específicas.

NOTACIÓN

$Zn(OH)_2$	Hidróxido de cinc
Zr^{4+}	Ión zirconio
CO_2	Dióxido de carbono
ClO_4^-	Ión perclorato
CO_3^{2-}	Ión carbonato
SO_4^{2-}	Ión sulfato
NH_4NO_3	Nitrato de amonio
NO_3^-	Ión nitrato
KOH	Hidróxido de potasio
$MgAl$	
$ZnAl-NO_3$	Composición de materiales compuestos de interés
$MgFeAl$	
$Mg_6Al_2(OH)_6(CO_3) \cdot 4H_2O$	Ión complejo tetra hidratado



1. INTRODUCCIÓN

1.1. Generalidades

Existen muchas desventajas asociadas al empleo de algunos fármacos. Éstos se distribuyen en el organismo según sus propiedades físicas, tales como la solubilidad, coeficiente de partición y carga. En consecuencia, los fármacos pueden alcanzar gran variedad de sitios en los cuales puede que se encuentren fuera de su intervalo terapéutico, que sean inactivos, o que su acción sea indeseada o nociva, y por tanto, con efectos secundarios negativos (Khan, A. I., & O'Hare, D., 2002). Actualmente existen diversos tipos de métodos para mejorar la acción de los fármacos, aunque para este trabajo se dará énfasis a dos: (Sáez, V., et. al, 2008)

La liberación controlada, que tiene como propósito eliminar o reducir los efectos secundarios produciendo una concentración terapéutica del fármaco que sea estable en el organismo. Se trata de alcanzar una cinética de liberación de orden cero y no suelen existir cambios en la concentración del fármaco en el organismo (comparándolo con los cambios intermitentes de concentración en las dosificaciones convencionales).

La liberación dirigida hacia lugares específicos, que trata de asegurar que el fármaco es liberado en el lugar requerido, y al mismo tiempo mantiene el fármaco inactivo en cualquier otro lugar del organismo.

Hoy en día existe una demanda incesante para lograr avances en el campo de la liberación controlada de moléculas biológica o químicamente activas y que son sensibles al ambiente. La incorporación o inmovilización de moléculas con actividad biológica dentro de matrices inorgánicas laminares permite su aislamiento del ambiente mejorando a la vez su estabilidad y almacenamiento a largo plazo. De esta forma, la estabilización de moléculas activas en materiales inorgánicos biocompatibles constituye una ruta interesante para la preparación de materiales híbridos que posean tanto las ventajas de las propiedades del material inorgánico receptor como las del orgánico huésped, en un mismo material. La posterior liberación de las especies activas, si es que esta se desea, se lleva a cabo por procesos sencillos de interacciones bipolares o de intercambio aniónico con iones presentes en el medio con el cual el material híbrido se pone en contacto. Aparte del problema del almacenamiento y estabilidad de las especies activas podemos encontrar uno más ligado al proceso de liberación de las mismas. Un sistema de liberación ineficiente puede resultar en altas concentraciones del fármaco donde no se necesita causando posibles efectos secundarios; o bien en una rápida caída de la concentración del fármaco por debajo de los niveles deseados. Estos problemas pueden encontrar solución si se diseñan nuevos sistemas de administración y liberación controlada de los principios activos. Estos sistemas deberán proporcionar perfiles cinéticos en los cuales la concentración de la molécula permanezca en los niveles de



concentración adecuados y durante un periodo de tiempo adecuado (Del hoyo, C., 2007).

Los óxidos mixtos laminares se han utilizado con éxito en experimentos de remediación ambiental. Aplicaciones concretas se dan en la remoción organismos, como bacterias (*E. coli*) y virus de cepas indicadoras en aguas sintéticas, así como de carga biológica de aguas eutróficas (Saber, O., 2006); aniones, específicamente fluoruros y ioduros (Kang, M., et. al, 2015); metales pesados, como Cu(II) Stanimirova, T., et. al, 2016), Pb(II) (Rmaq Jamhour, 2018), Cr(VI) (Hsu,L., et. al, 2007), As(V) (Ruiz, M., 2017) y pesticidas ácidos como el 2,4-D,MCPA y picloram y nitrofenólicos, como DNP y DNOC.

Desde hace muchas décadas se estudian y desarrollan tecnologías para minimizar la presencia de especies químicas contaminantes en efluentes o cursos de agua. Dentro de las muchas posibilidades existentes, la inmovilización de contaminantes, es decir, su pasaje desde la fase líquida a una fase sólida, es ampliamente utilizada. El transporte entre estas fases puede ser impulsado por diversos fenómenos fisicoquímicos. Los procesos involucrados pueden ser tan variados como los de adsorción, disolución-reprecipitación, coprecipitación, oclusión e intercambio iónico. Las estrategias utilizadas hasta el presente se han basado principalmente en adsorción, o bien en la precipitación/arrastre. No obstante, dado que la elección de los sustratos a emplear depende, además del tipo de contaminante, de sus características químicas, estructurales y texturales, las que plantean un universo de posibilidades, estos sistemas aún continúan siendo objeto de estudio. Más allá de las diversas alternativas de inmovilización, tanto aniones como cationes pueden fijarse mediante reacciones de intercambio iónico con sustratos adecuados. Sin embargo, este proceso no ha sido aplicado masivamente en escala real o de planta debido al elevado costo de las resinas de intercambio de origen sintético. Como contrapartida, el uso de intercambiadores inorgánicos parece prometedor.

La mayoría de la información disponible trata sobre el intercambio de cationes en arcillas naturales. En gran medida, esto se debe a sus implicancias sobre la movilidad y biodisponibilidad de cationes (contaminantes, o no) en suelos y lechos de reservorios de agua. Complementando el comportamiento de las arcillas, las estructuras tipo óxidos mixtos laminares permiten la posibilidad de intercambiar los aniones que ocupan sus espacios interlaminares. Los óxidos mixtos laminares son fácilmente sintetizables, en una amplia gama de composiciones, y a bajo costo. Si además los componentes de los óxidos mixtos laminares son elegidos adecuadamente, tendremos un intercambiador aniónico de constitución inorgánica; (Ramos, K., et., al 2015).

Pese a que la capacidad de los óxidos mixtos laminares de intercambiar aniones es conocida desde hace décadas, pocos son los trabajos que se centran en su estudio, y de todos ellos, solo algunos discuten la aplicación de dichos procesos en algún problema real (Ohland, 2010). Resulta interesante entonces, evaluar los factores que controlan la inmovilización de aniones ecotóxicos en óxidos mixtos laminares de Mg-Al sintéticos, y explorar la posible aplicación de



estos sólidos como agentes de retención en tratamientos de efluentes o procesos de remediación. El empleo de óxidos mixtos laminares como agentes de inmovilización de aniones requiere, además, conocer su estabilidad bajo las condiciones de operación en las que se lo planea usar. Curiosamente, la estabilidad termodinámica y cinética de estas fases es prácticamente desconocida. Si bien se sabe que estas fases pueden prepararse por coprecipitación, lo que implica que, en ciertas condiciones, son más insolubles que los hidróxidos que las componen, sus productos de solubilidad son aún una incógnita. Sólo existe un trabajo en este respecto (Carbajal et. al., 2007). Tampoco se conoce nada acerca de su cinética de disolución. Algunos autores sólo mencionan que han observado la lixiviación del catión más soluble (Busca, 2014). Otros sugieren que este proceso es más lento que la disolución del hidróxido puro. Otros simplemente ignoran esta posibilidad, y someten los óxidos mixtos laminares a condiciones en las que la disolución puede ser total.

Los óxidos mixtos laminares se han utilizado con éxito en experimentos de remediación ambiental. Aplicaciones concretas se dan en la remoción organismos, como bacterias (*E. coli*) y virus de cepas indicadoras en aguas sintéticas, así como de carga biológica de aguas eutróficas; aniones, específicamente fluoruros y ioduros (Ghouti,2020); metales pesados, como Cu(II), Pb(II) , Cr(VI), As(V) (Arroyo-Ramírez, 2018) y pesticidas ácidos como el 2,4-D,MCPA y picloram y nitrofenólicos, como DNP y DNOC (Choudary y otros, 2002).

1.2. Antecedentes

Dentro del estudio de sorción con materiales de diversas naturalezas y propiedades para la remoción de fármacos que arrojaron datos de interés para su análisis y contribuyen a la estructura de la presente investigación (Tabla 1.1).

Tabla 1.1. Comparativa de fármacos removidos mediante adsorción con diferentes materiales.

Adsorbente	Molécula de estudio	Condiciones	Caracterización	Referencia
Suelo	Ibuprofeno/ Diclofenaco	pH ~5.5	HPLC UV-vls	(Correia A. et.al., 2017)
Biopolímero MPEG- quitosano/HA	Dispersiones líquidas anticancerosa s SN-38	pH ~4, 25°C	TFIR SEM	(Sharifi F. et. al., 2021)
Hidrogeles de quitosano	Metformina y Glibenclamida	//	Química computacional	(Delgadillo N.L. et. al., 2020)



Materiales zeolíticos	Ciprofloxacina	pH ~4, 25°C	ICP-AES DRX TGA BET SEM	(Maneau R.I. et. al., 2021)
materiales arcillosos:				
Li-fluorhectorita, Na-fluorhectorita, palygorskita, bentonita	Ciprofloxacina Trimetoprim Sulfametoxazo I, Tramadol, Vancomicina	pH ~3	UV-Vis DRX FTIR	(Rivera A. et. al.,2021)

1.3. *Planteamiento del problema*

El propósito de este trabajo será revisar el comportamiento de adsorción discontinua de Ácido nalidíxico (NAL) en solución acuosa sintética a condiciones controladas sobre óxidos mixtos de composición Mg/Fe/Al, por el método de lotes, posteriormente se evaluarán las características físicas y químicas de los materiales mediante métodos de caracterización.

1.4. *Hipótesis*

A partir de óxidos mixtos laminares Mg/Fe/Al y Al se adsorberá frente a efluentes con contenido de Ácido nalidíxico mediante intercalación, teniendo condiciones de pH ácido y a temperatura ambiente, comprobando ser materiales adsorbentes con características favorables al proceso. Mediante la caracterización del material obtenido se mostrará la conservación de las propiedades físicas y estructurales.

1.5. *Justificación*

El alto consumo de medicamentos bactericidas y su baja remoción en plantas de tratamientos de aguas residuales, trae como consecuencia que residuos de estos mismos estén presentes en los efluentes y en los lodos, los cuales son fuentes importantes de introducción de compuestos farmacéuticos en aguas residuales que son utilizadas en riego agrícola. En la actualidad existe una tendencia hacia el uso de materiales soportes de origen natural o sintético para



adsorber o incorporar moléculas orgánicas de interés farmacéutico o medio ambiental. Adicionalmente, la contaminación de aguas residuales debido a la presencia de colorantes y fármacos es una problemática de gran actualidad por los posibles impactos que pueden ocasionar su presencia en los ecosistemas marinos y en la salud humana.

El empleo de óxidos mixtos laminares como agentes de inmovilización de aniones requiere, además, conocer su estabilidad bajo las condiciones de operación en las que se lo planea usar. Curiosamente, la estabilidad termodinámica y cinética de estas fases es prácticamente desconocida. Si bien se sabe que estas fases pueden prepararse por coprecipitación, lo que implica que, en ciertas condiciones, son más insolubles que los hidróxidos que las componen, sus productos de solubilidad son aún una incógnita. Sólo existe un trabajo en este respecto. Tampoco se conoce nada acerca de su cinética de disolución. Algunos autores sólo mencionan que han observado la lixiviación del catión más soluble. Otros sugieren que este proceso es más lento que la disolución del hidróxido puro. Otros simplemente ignoran esta posibilidad, y someten el material tipo hidrotalcita sintética a condiciones en las que la disolución puede ser total..

1.6. Objetivos

1.6.1. Objetivo General

Sintetizar, caracterizar y evaluar la capacidad que presentan los óxidos mixtos laminares de composición Mg/Fe/Al para adsorber Ácido nalidíxico en soluciones acuosas empleando un proceso de adsorción aprovechando las propiedades estructurales de estos materiales.

1.6.2. Objetivos Específicos

1. Sintetizas los óxidos mixtos laminares de composición Mg/Fe/Al de relación molar $Mg^{2+}/(Fe^{3+}+Al^{3+})= 3$, por el método de coprecipitación de sales metálicas a alta sobresaturación.
2. Caracterizar las propiedades físicas y químicas de los sólidos mediante técnicas de análisis (difracción de rayos-X, análisis BET y espectroscopia de infrarrojo, análisis BET y análisis termogravimétrico).
3. Determinar el modelo de adsorción y cinético mediante el ajuste los valores obtenidos en la experimentación.



2. MARCO TEORICO

2.1. Materiales Híbridos

La combinación de materiales de distinta naturaleza (orgánica e inorgánica) da lugar a los llamados Materiales Híbridos, con propiedades muy superiores a la de sus constituyentes. Se organizan en niveles discretos, dando lugar a materiales con una estructura jerárquica a escala molecular, nanoscópica, microscópica y macroscópica.

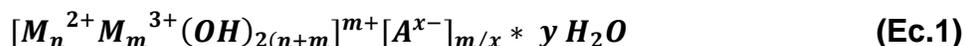
Estos materiales tienen la capacidad de actuar como matrices inorgánicas receptoras de moléculas orgánicas de interés biológico y dar lugar a la formación de materiales híbridos interesantes (J. Oh et al., 2009; S.-J. Ryu et al., 2010).

Dentro de la variedad de matrices inorgánicas laminares con características biocompatibles podemos encontrar a los óxidos mixtos laminares comúnmente llamados materiales tipo hidrotalcita, que son materiales fáciles de sintetizar en el laboratorio y poseen una textura nano-organizada.

2.2. Óxidos Mixtos Laminares

Los óxidos mixtos laminares son estructuras sintéticas formadas por láminas de hidróxidos metálicos cargadas positivamente que son estabilizadas con aniones interlaminares (Figura 2.1). La presencia de grupos hidroxilo en las superficies de sus láminas y los aniones intercambiables los hace compuestos ideales para preparar productos de funcionalización o hibridación con moléculas orgánicas permitiendo la obtención de nuevos materiales en escala nanométrica que cubren una gama amplia de aplicaciones.

Pueden representarse con la formula general (S. Miyata, 1980):



Dónde M^{2+} y M^{3+} son cationes de metales divalentes y trivalentes, respectivamente. A, representa al anión que se encuentra en la región interlaminar (normalmente el ion carbonato), finalmente, y, es el número de moléculas de agua del espacio interlaminar.

Una forma de clasificar a las arcillas laminares es en función de su capacidad de intercambio iónico y, relacionado con esto, la carga neta que presentan las láminas metálicas. Aunque son muy escasas, existen arcillas sin capacidad de intercambio iónico (arcillas neutras). Si la carga neta superficial de la lámina es negativa, en la región interlaminar se encontrarán cationes apoyando en el balance de las cargas (arcillas catiónicas). Siguiendo esta misma lógica, las



láminas cargadas positivamente contendrán aniones balanceando las cargas del mineral (arcillas aniónicas). Las arcillas aniónicas poseen una estructura cristalina hexagonal u octaédrica. Constan de láminas de cationes metálicos cargadas positivamente, donde las superficies de las láminas están ocupadas por grupos hidroxilo, aniones y moléculas de agua (Figura 2.1). La hidrotalcita es el mineral más representativo entre ellas. Es una arcilla natural resultante de las variaciones isomórficas de capas tipo brucita $[Mg(OH)_2]$ cuando se sustituyen cationes Mg^{2+} por cationes Al^{3+} . Estas sustituciones confieren la carga positiva a las láminas (Skoog et. al.2006).

En la hidrotalcita, el anión carbonato es el anión predominante. Los óxidos mixtos laminares son compuestos sintéticos con estructuras análogas a la hidrotalcita, por lo que en la literatura científica se les conoce también como compuestos tipo hidrotalcita, arcillas aniónicas o arcillas sintéticas.

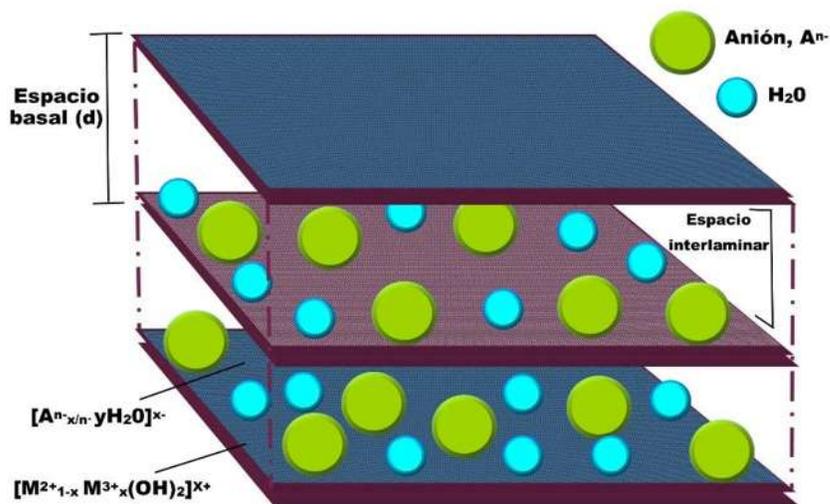


Figura 2.1. Estructura del material tipo hidrotalcita sintética.

Estos óxidos mixtos laminares son una de las familias de arcillas más llamativas, gracias a su alta capacidad de adsorción, funcionalización, gran estabilidad química y térmica, de síntesis sencilla y económica, excelente biocompatibilidad, y por ello, con una gran gama de aplicaciones posibles. Estructura Desde la perspectiva de la química de materiales, la estructura de los óxidos mixtos laminares se describe a partir de la estructura del hidróxido de magnesio, $Mg(OH)_2$, comúnmente llamado brucita (Figura 2.2).

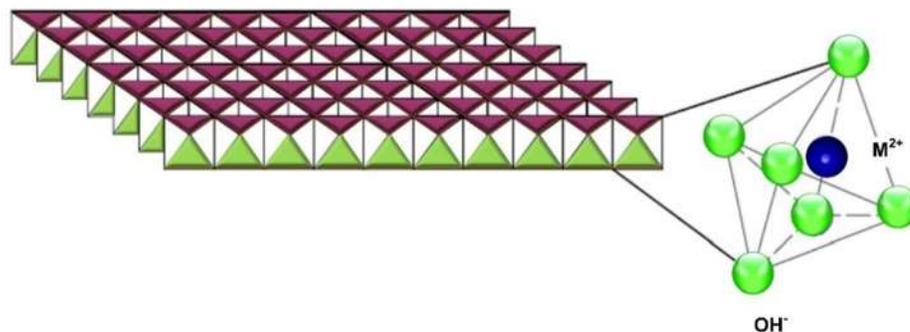


Figura 2.2. Representación de un octaedro y una lámina de brucita.

En la brucita las unidades básicas son láminas con cationes Mg^{2+} localizados en el centro y coordinados octaédricamente por seis grupos OH^- (Figura 2.3). De acuerdo con el segundo postulado de Pauling, cada catión Mg^{2+} comparte sus cargas con seis aniones por los que aporta $+2/6 = +1/3$ de carga; mientras que cada OH^- coordinado con tres centros de magnesio aportaría $-1/3 = -1/3$, lo que resulta en una carga electrostática total $(+1/3 - 1/3 = 0)$ neutra. Los óxidos mixtos laminares son el resultado de la sustitución isomórfica de una fracción de los cationes magnesio por un catión trivalente (M^{3+}), generando así un residuo de carga positiva en las láminas, la cual se compensa con la presencia adicional de aniones interlaminares. La fórmula general de los óxidos mixtos laminares es $[M^{2+}_{1-x} M^{3+}_x (OH)_2]_{x+} (An^-)_{x/n} \cdot nH_2O$, donde M^{2+} es un catión divalente (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+}), M^{3+} es un catión trivalente (Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Ni^{3+} , Mn^{3+}), Anes un anión (Cl^- , NO_3^- , ClO_4^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-}).

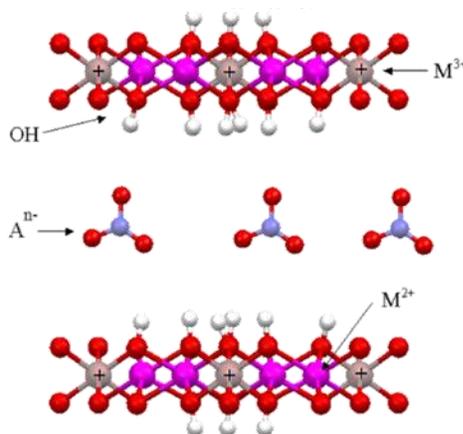


Figura 2.3. Representación estructural de óxidos mixtos laminares.

Los cationes utilizados para la síntesis de óxidos mixtos laminares no están limitados a cationes di y trivalentes. También es posible utilizar cationes monovalentes (Cafeer et. al., 2007), como el caso del Li^+ y tetravalentes, como Ti^{4+} , Zr^{4+} y Si^{4+} , pero se obtienen estructuras con láminas menos gruesas



comparadas con un óxido mixto laminar conteniendo Mg/Al (Fierer et. al., 2008). Incluso, se ha reportado el uso de Mo^{6+} como reemplazo del catión trivalente. La fracción x del catión trivalente determina la carga electrostática de las láminas. Algunos minerales naturales contienen un valor fijo de $x=0,33$, aunque la estructura puede ser estable en rangos que varían de 0,2 a 0,33. Aun cuando es posible sintetizar óxidos mixtos laminares con valores de x fuera de este rango, es más probable que se encuentren arreglos diferentes y la cristalinidad disminuya.

El valor de x también influye en la dimensión del espacio interlaminar y en la capacidad de intercambio iónico. El tamaño de los radios catiónicos M^{2+} y M^{3+} es un parámetro importante en la síntesis de los óxidos mixtos laminares. Generalmente, las sustituciones isomórficas son regidas por consideraciones del tamaño iónico y contienen metales con radios catiónicos semejantes (García, 2018), aunque esto no es necesariamente una regla. La estructura de los óxidos mixtos laminares es lo suficientemente flexible para permitir cualquier catión M^{3+} con una variación en radio iónico de $0,67\text{\AA}$ (Al^{3+}) a $0,93\text{\AA}$ (In^{3+}) y se tornan inestables cuando el radio iónico de M^{2+} es menor a $0,6\text{\AA}$. Para M^{2+} , un catión grande como Ca^{2+} transforma el arreglo tipo hidrotalcita en hidrocalumita (aluminato de calcio).

La presencia de los cationes M^{3+} genera los residuos de carga (+) que se estabiliza con los aniones interlaminares An^- como el NO_3^- .

Valente et al. 39 encontraron que la estabilidad térmica incrementa en el orden: $\text{Co/Al} < \text{Zn/Al} \approx \text{Cu/Al} < \text{Mg/Fe} \approx \text{Ni/Al} < \text{Mg/Al} \approx \text{Mg/Cr}$. La temperatura de descomposición más alta es de 400°C aproximadamente para óxidos mixtos laminares con Mg/Al y Mg/Cr; y la más baja encontrada es de 220°C para un óxido mixto laminar con Co/Al. La descomposición térmica en los óxidos correspondientes es afectada moderadamente por la naturaleza de los iones y moléculas interlaminares. Se ha comprobado que algunos aniones vuelven más estables a los óxidos mixtos laminares en la fase de deshidratación, mientras que algunas moléculas orgánicas llevan a cabo procesos de expansión o contracción de las láminas en esta misma fase.

2.3. Métodos de síntesis

Existen numerosos métodos por los cuales se pueden preparar hidróxidos dobles laminares (A. de Roy et al., 2004). Entre los principales se encuentran los métodos electroquímicos, de precipitación a pH constante (S. Miyata, 1980), de precipitación a pH variable, de precipitación en emulsión (J. He et al., 2004), sol-gel (T. López et al., 1997) y de cristalización hidrotérmica usando radiación de microondas (P. Benito et al., 2009; P. Benito, M. Herrero et al., 2008; G. Fetter et al., 1997) o no, entre otros. En este trabajo solamente se describirán los métodos de coprecipitación a baja y a alta sobresaturación, así como la coprecipitación homogénea por descomposición de urea. Esta elección es debida a que estos métodos son los más adecuados para la síntesis de grandes cantidades de materiales y son los más comunes.



2.3.1 Método de coprecipitación a baja saturación de sales metálicas.

En general, las precipitaciones a baja sobresaturación se realizan por adición lenta de una solución que contiene una mezcla de sales de cationes divalentes y trivalentes a un recipiente que contiene agua. Una segunda solución alcalina, que contiene los aniones que se desean tener en la región interlaminar, se añade simultáneamente al recipiente a una velocidad tal que permita mantener el pH constante en un valor seleccionado para que conduzca a la coprecipitación de los óxidos mixtos laminares.

En general, este método de baja sobresaturación da lugar a precipitados con mayor cristalinidad que los obtenidos en condiciones de alta sobresaturación, ya que en este caso la velocidad de crecimiento del cristal es superior a su velocidad de nucleación (*J.A.D. Jianyi Shen et al., 1994*).

2.3.2 Método de coprecipitación a alta sobresaturación de sales metálicas.

Se parte de 2 soluciones; una que contiene los cationes M^{2+} y M^{3+} y otra, de características alcalinas, que también contiene a los aniones que se desean tener en el espacio interlaminar. La solución que contiene los cationes se agrega sobre la solución básica o viceversa. En este caso la velocidad de nucleación de los cristales es mayor a su velocidad de crecimiento por lo que se producen materiales con menor cristalinidad. De igual forma, debido a que se observa un cambio continuo en el pH de la solución, la formación de impurezas de tipo $M(OH)_2$ o $M(OH)_3$ es común. En este método no hay control de pH (*J. He, M. Wei et al., 2006*).

2.3.3 Método de coprecipitación homogénea con urea.

Los cationes Zn^{2+} y Al^{3+} precipitan en forma de óxidos mixtos laminares gracias a la hidrólisis de urea a $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ a partir de una solución de nitratos de Zn y Al durante 10 horas. Para evitar la intercalación del CO_3^{2-} que proviene de la hidrólisis de la urea se introduce un exceso de NH_4NO_3 que proporciona iones NO_3^- en la solución (Figura 2.4).

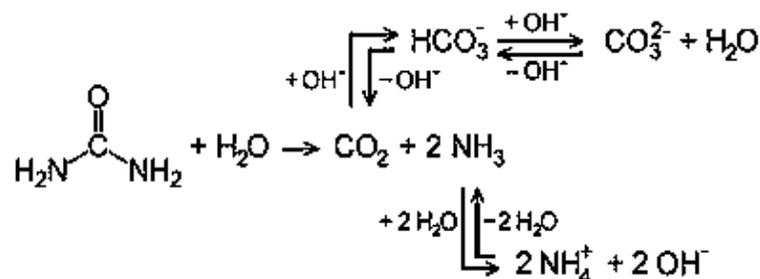


Figura 2.4. Esquema para la descomposición de la urea en solución acuosa.



El sólido de $ZnAl-NO_3$ (ion nitrato) fue sintetizado por el método de hidrólisis de urea, para evitar la intercalación del CO_2 , en forma de CO_3^{2-} , que proviene de la hidrólisis de la urea, se introduce un exceso de NH_4NO_3 (nitrato de amonio) que proporciona iones NO_3^- en la solución (A. Inayat et al., 2011).

2.4. Efecto memoria de los óxidos mixtos laminares

La evolución estructural de los óxidos mixtos laminares en función de la temperatura del tratamiento térmico es la siguiente:

A temperaturas menores a $150\text{ }^\circ\text{C}$ se observa una pérdida de moléculas de agua adsorbidas físicamente sin que exista modificación de la estructura laminar. Entre 300 y $500\text{ }^\circ\text{C}$ tiene lugar la deshidroxilación de las láminas que trae consigo el colapso del arreglo laminar.

En todos los estados, excepto cuando el óxido mixto laminar se somete a temperaturas superiores a $600\text{ }^\circ\text{C}$ y se ha formado la fase perovskita, si el sólido se pone en contacto con una solución que contenga aniones, éste recobrará su estructura laminar original. La capacidad de reconstruir la estructura laminar recibe el nombre de efecto memoria. Esta propiedad es muy útil cuando se quiere intercalar un anión diferente al original, sobre todo en el caso de aniones orgánicos de gran tamaño (A.L. McKenzie et al., 1992).

2.5. Intercambio iónico

Esta afinidad tiene una influencia directa sobre las propiedades del intercambio aniónico de los óxidos mixtos laminares. Los aniones divalentes son más afines con el espacio interlaminar (S. Miyata, 1983) que los cationes monovalentes; es decir, es fácil reemplazar aniones monovalentes inicialmente presentes en la región interlaminar por aniones divalentes. De igual forma, es más fácil intercambiar aniones NO_3^- que aniones Cl^- .

Aniones divalentes: $CO_3^{2-} > SO_4^{2-}$

Aniones monovalentes: $OH^- > F^- > Cl^- > Br^- > NO_3^- > I^-$

De esta forma, en muchos procesos de intercambio aniónico se utilizan óxidos mixtos laminares en su forma $-NO_3$ y se evita la presencia del CO_2 atmosférico porque este se absorbe fácilmente y forma iones CO_3^{2-} que, por su gran afinidad con los materiales tipo hidrotalcita sintética.

Intercambio iónico es el método más común para modificar los aniones interlaminares en las estructuras de los óxidos mixtos laminares con aniones interlaminares diferentes al presente en la sal utilizada en la síntesis. El proceso que ocurre en este método es una sustitución isomórfica del contenido interlaminar (la estructura laminar de los óxidos mixtos laminares se mantiene inalterada y únicamente se modifica la dimensión del espacio interlaminar de acuerdo con el



tamaño del nuevo anión) y puede ser reversible mediante tratamientos químicos o térmicos apropiados. Las propiedades de intercambio iónico para aniones inorgánicos simples están bien documentadas. El orden de preferencia por aniones inorgánicos sencillos (o capacidad para ser retenidos entre las láminas) en orden creciente es el siguiente (Lv et. al., 2006): $\text{NO}_3^- < \text{Br}^- < \text{Cl}^- < \text{F}^- < \text{OH}^- < \text{MoO}_4^{2-} < \text{SO}_4^{2-} < \text{CrO}_4^{2-} < \text{HAsO}_4^{2-} < \text{HPO}_4^{2-} < \text{CO}_3^{2-}$.

Entonces, el utilizar materiales tipo hidrotalcitas sintéticas con nitrato como anión precursor otorga mejores resultados de intercambio, gracias a la facilidad con la que puede ser desplazado de la región interlaminar. Por ejemplo, el ion nitrato de un óxido mixto laminar de composición Mg/Al en relación molar 2:1 se puede intercambiar al 100% por iones cloruro o sulfato en una cantidad correspondiente a 46mg de nitrato por gramo de óxido mixto laminar o 46mg SO_4^{2-} por gramo de óxidos mixtos laminares (Mcintyre, 2009). Esta capacidad de intercambio se ha explotado para aplicaciones ambientales, como la remoción de iones fosfato con óxidos mixtos laminares con Mg/Fe en relación molar 3:1 que es capaz de retener 0,17mg PO_4^{2-} por gramo de óxidos mixtos laminares (Pauling, 1929).

La intercalación y funcionalización de óxidos mixtos laminares son términos que con frecuencia se utilizan para hacer referencia a la introducción (principalmente) de especies orgánicas entre las láminas. Un proceso de intercalación consiste en la introducción de iones o moléculas sin carga entre las láminas de un óxido mixto laminar. Para el caso de la intercalación de iones mediante desplazamiento de iones pre-existentes como el ejemplificado en la (Figura 2.5), el proceso se denomina intercambio iónico.

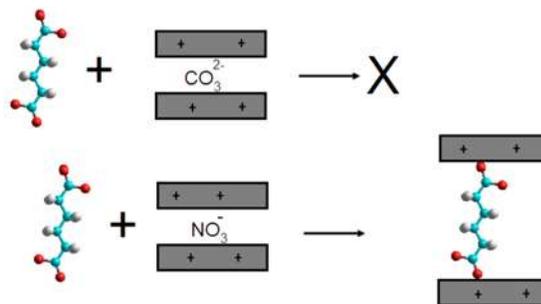


Figura 2.5. Los aniones polivalentes como el carbonato tienen mayor densidad de carga y dificultan las reacciones de intercambio iónico.

Aniones monovalentes como el nitrato son fácilmente retirados del espacio interlaminar. Respecto a los aniones hidratados del espacio interlaminar, éstos se pueden intercambiar para formar óxidos mixtos laminares con nuevas composiciones y consecuentemente, con diferentes propiedades. Los nuevos aniones pueden ser orgánicos o inorgánicos y su selección dependerá de la propiedad requerida. De esta manera, como se observa en la figura 2.6, en el caso de aplicaciones biomédicas, se pueden colocar aniones que sean fármacos anticancerígenos, antibióticos, antiinflamatorios, anticoagulantes y antihipertensivos (Park,2007); para aplicaciones catalíticas u optoelectrónicas se



pueden insertar iones organometálicos (Reddy et. al., 2006); o en la síntesis de nuevos materiales, se pueden intercalar monómeros que posteriormente se polimericen en el nanométrico espacio interlaminar (Chysochoou et. al., 2012). La propiedad de intercambio también puede ser aplicada bidireccionalmente para que el anión interlaminar sea liberado a un medio específico o para que un anión en el medio sea capturado por las partículas de óxidos mixtos laminares.

2.6. Adsorción de los materiales óxidos mixtos laminares

Debido a la alta densidad de carga de las láminas y la capacidad para intercambiar aniones, los materiales óxidos mixtos laminares se han empleado en varios estudios para remover aniones en solución. Los materiales tipo hidrotalcita sintética pueden captar aniones de una solución mediante tres mecanismos diferentes: Adsorción, intercambio aniónico e intercalación de iones empleando la reconstrucción de la estructura (efecto memoria) (Caffer et. al. 2007). Por lo cual, estos materiales son una opción atractiva y efectiva para la remoción de aniones en solución, dicha remoción se realiza mediante el proceso de adsorción. Sin embargo, varios factores juegan un papel importante en el proceso de adsorción, tales como el pH, los aniones competitivos, la temperatura, tamaño de partícula óxido mixto laminar, etc. (Fernandez,2007).

2.6.1. Adsorción

La adsorción explota la capacidad de ciertos sólidos para hacer que sustancias específicas de una solución se concentren en la superficie del sólido, de esta forma, se pueden separar componentes de soluciones líquidas y gaseosas (Bringley y Morris, 2004). Dicha separación se realiza al poner en contacto un sólido con un fluido (gas o líquido). Uno o más de los componentes del fluido son atraídos a la superficie del sólido, los componentes adsorbidos reciben el nombre de adsorbatos, mientras que el material sólido recibe el nombre de adsorbente. La unión del adsorbato con el adsorbente se genera por medio de las fuerzas intermoleculares débiles, así como también de la difusión que el adsorbato tenga sobre el adsorbente (Valente et. al., 2000).

Los adsorbentes comúnmente utilizados a nivel industrial (figura2.6), dadas sus propiedades, son el carbón activado, óxido de aluminio, gel de sílice y de sodio o calcio, zeolitas sintéticas (tamices moleculares), etc. (Goh et. al., 2009).

Las primeras aplicaciones de la adsorción involucran solamente purificación. La adsorción con madera carbonizada para mejorar el sabor del agua es conocida desde hace siglos. La decoloración de líquidos mediante adsorción con carbón de hueso y otros materiales se ha practicado durante al menos cinco siglos (Valente et. al., 2000). Con el paso del tiempo, los usos y aplicaciones de la adsorción han aumentado.



Figura 2.6. Aplicaciones de los óxidos mixtos laminares.

Para lograr una mayor adsorción, la superficie del adsorbente debe de ser sólidos porosos con pequeño diámetro, esto genera una mayor área superficial. La figura 2.7 ilustra una representación esquemática de los medios de captación y almacenamiento del adsorbente, la cual se puede llevar en sus poros o en la superficie de éstos (Bringley y Morris, 2004).

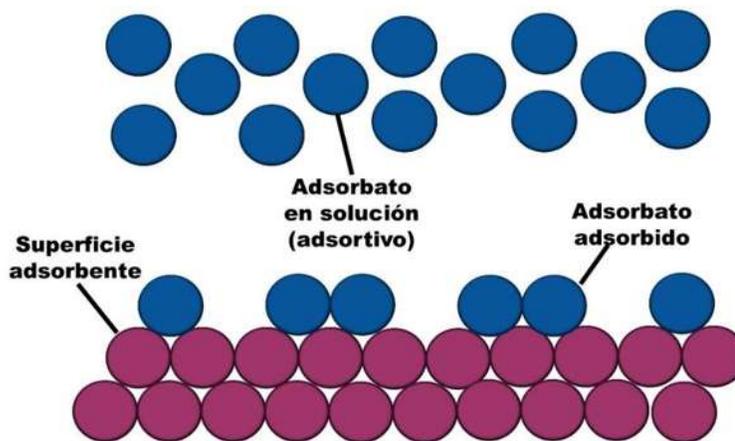


Figura 2.7. Características de un adsorbente.



2.6.2. Adsorbentes

Los sólidos que son considerados como materiales adsorbentes tienen en común una serie de características. Una característica fundamental es la superficie específica, es decir, la relación que existe entre el área superficial total y la masa del sólido. Lo óptimo es que esta relación sea elevada, lo que se consigue con una estructura microporosa del material.

Las características principales que se buscan en un adsorbente son:

- *Capacidad ("carga")*: se define como la cantidad de adsorbato retenida por unidad de masa o volumen de adsorbente. Presenta una relación directa con la superficie específica del material y su volumen de poros. Determina la cantidad de adsorbente necesario para una separación.
- *Selectividad*: es el cociente entre la capacidad de adsorción de una componente y la correspondiente a otro en una mezcla.
- *Facilidad de regeneración*: se mide por la fracción de la capacidad que se recupera tras regenerar el adsorbente así como por la energía y tiempo necesarios.
- *Altas velocidades de transferencia*: lo que permite que la separación se consiga en tiempos cortos o con un tamaño menor del equipo empleado.
- *Compatibilidad con la mezcla que se separa y la sustancia regenerante, de forma que no se altere o reduzca su vida útil.*
- *En cuanto a las propiedades mecánicas*, un buen material adsorbente debe presentar una adecuada resistencia mecánica, si se va a utilizar en un lecho fijo, y una buena resistencia a la abrasión, en caso de lechos móviles, fluidizados o tanques agitados.

2.6.3. Características de los adsorbentes

- Para ser adecuado para su uso comercial, un adsorbente debe tener (Valente et. al., 2000):
- Alta selectividad para permitir separaciones de afines.
- Alta capacidad para minimizar la cantidad de adsorbente.
- Favorables para una adsorción rápida.

Estabilidad química y térmica, incluyendo muy baja solubilidad en el fluido con el que está puesto en contacto para conservar la cantidad de adsorbente y sus propiedades de dureza y la resistencia mecánica para evitar el aplastamiento.

- Alta resistencia a la suciedad para una larga vida.
- Sin tendencia a promover reacciones químicas no deseadas.
- Capacidad de regenerarse.
- Bajo costo.



2.7. Equilibrio de adsorción

La forma más habitual de representar el equilibrio de adsorción es mediante la relación entre la cantidad adsorbida y la presión, en caso de gases, o la concentración en la fase líquida, en el caso de adsorción de líquidos, para una temperatura dada. Esta relación se conoce como isoterma de adsorción.

Las isotermas de adsorción fueron clasificadas por Brunauer atendiendo a seis tipos (Figura 2.8) y es la que recomienda la IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) en la actualidad.

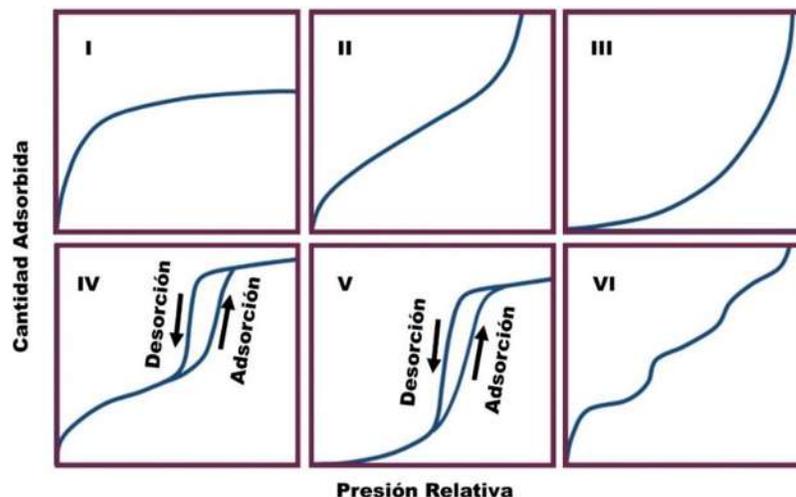


Figura 2.8. Tipos representativos de isotermas de adsorción.

- La isoterma de tipo I es cóncava hacia el eje de abscisas, y la cantidad adsorbida se aproxima a un valor constante al aumentar la presión relativa. Se corresponde con una adsorción en monocapa, de manera que cuando el adsorbato cubre al adsorbente el proceso se detiene. Las isotermas de este tipo están asociadas a materiales microporosos. El límite de adsorción está determinado por el volumen accesible de material y no por el tamaño de poro.
- La isoterma de tipo II representa una adsorción en monocapa y multicapa. El punto B señalado en la figura, indicado el valor de presión relativa para el cual el recubrimiento de la monocapa se ha completado, indicando así el principio de adsorción por multicapa. Para que se produzca este tipo de adsorción es necesario que la afinidad del adsorbato por el adsorbente sea algo mayor que la afinidad del adsorbato por sí mismo.
- La isoterma de tipo III es convexa hacia el eje de abscisas para todo el intervalo de presión relativa. Este tipo de isoterma se observa en materiales macroporosos o no porosos cuando existe poca afinidad entre adsorbato y adsorbente. Por ello, al ser las interacciones adsorbato – adsorbente menores la adsorción es sólo relevante a altas presiones.
- La isoterma de tipo IV presenta un ciclo de histéresis que se suele dar si los poros son muy pequeños, de manera que se pueden llenar antes de



adsorber todo lo que se podría. Este tipo se da cuando esta limitación ocurre con sistemas del tipo II, y como se observa la parte inicial de la isoterma de tipo IV coincide con la primera zona de la de tipo II.

- La isoterma de tipo V al igual que la isoterma de tipo III es característica de interacciones adsorbato – adsorbente débiles.
- La isoterma de tipo VI representa adsorción de forma escalonada en multicapa sobre una superficie uniforme no porosa. Cada uno de los escalones se asocia a una capa adsorbida. Es poco frecuente.
- Las curvas que son cóncavas y en toda la longitud de la curva (tipo I) se designan como “favorables” para la captación del soluto. Por el contrario, las que son convexas en toda su longitud como la de tipo III son “desfavorables” para la captación de soluto.

2.7.1. Ecuaciones para el equilibrio de adsorción

Las isotermas de adsorción describen el rendimiento en el equilibrio de los adsorbentes cuando la temperatura es constante. Estas dependen de las especies sorbidas (adsorbato), el tipo de material adsorbente y varias propiedades físicas de la solución como son; el pH, la fuerza iónica y la temperatura (Yan, Fan, Wang, & Shen, 2017) (Yan et al., 2017). Las isotermas de sorción se establecen cuando se produce un contacto entre el adsorbato y el adsorbente durante un tiempo suficiente, en el que la concentración de la interfase debe estar en equilibrio dinámico con la concentración de adsorbato existente en la solución. Las isotermas de adsorción se utilizan generalmente para diseñar el proceso de adsorción industrial, así como para la caracterización de los sólidos porosos (Al-Ghouti & Da'ana, 2020). En la tabla 2.1 se muestran aspectos de los modelos de isotermas.

Tabla 2.1. Aspectos importantes de los modelos de isotermas de Langmuir y Freundlich (Markeb, 2017).

Modelo	Ecuación	Descripción
Langmuir	$q_e = \frac{q_m k_L C_e}{1 + k_L C_e}$ <p>Donde: q_e = Capacidad de sorción en el equilibrio (mg/g) C_e = Concentración al equilibrio (mg/L) k_L = Coeficiente de sorción (L/mg)</p>	Este modelo representa la sorción en una capa de moléculas de adsorbato en la superficie homogénea del adsorbente, considera que la energía de sorción de cada molécula es la misma. La adsorción se produce solamente en determinados lugares y no hay una interacción entre las moléculas retenidas
Freundlich	$q_e = k_F C_e^{1/n}$ <p>Donde: q_e = Capacidad de sorción en el equilibrio (mg/g)</p>	En esta isoterma no hay un recubrimiento límite, se supone adsorción en multicapa, considera una superficie heterogénea en la que hay diversidad de sitios activos donde



k_F = Constante de equilibrio ocurre el proceso de adsorción
 C_e = Concentración al equilibrio
 (mg/L)
 n = Constante de adsorción

Los modelos de isotermas de adsorción, teniendo en cuenta tanto los datos de equilibrio como las propiedades de adsorción, describen los mecanismos de interacción del adsorbato y los materiales adsorbentes. Los modelos de isotermas de adsorción más reportados en la literatura son el modelo de Langmuir y el modelo de Freundlich, debido a su capacidad de representar una amplia diversidad de sistemas de adsorción (García S. P., 2018). En la Tabla 2.1 se presentan aspectos importantes de los modelos de isotermas de Langmuir y Freundlich.

2.7.2. Isoterma de Langmuir

La isoterma de Langmuir es el modelo más antiguo de adsorción, resulta un modelo sencillo pero en muchas ocasiones se aleja de la realidad. Representa adecuadamente la adsorción química, teniendo posteriormente especial relevancia para el desarrollo de ciertos modelos de fisisorción, suponiendo que es monocapa.

Las principales hipótesis en las que se basa este modelo son:

- La superficie del adsorbente posee tal uniformidad y homogeneidad que todos los centros son equivalentes, es decir, adsorben en la misma medida.
- Se consideran despreciables las interacciones entre las moléculas de adsorbato.
- Las moléculas se adsorben en la superficie hasta formar una monocapa completa (saturación), en el momento que ocurre, cesa el proceso de adsorción.

La expresión que se ajusta al modelo de Langmuir es la siguiente (Ec. 2):

$$\theta = \frac{n_s}{n_{max}} = \frac{b \cdot c \cdot n_{max}}{1 + b \cdot c} \quad (\text{Ec. 2})$$

- θ : grado de recubrimiento.
- n_s : número de moles adsorbidos (mol).
- n_{max} : número de moles que pueden adsorberse como máximo (mol).
- C : concentración de adsorbato en la disolución una vez alcanzado el equilibrio (mol/L).

El término b es la constante del equilibrio de adsorción que depende fundamentalmente de la temperatura y de la naturaleza de adsorbente y adsorbato.



Otra forma de expresar la isoterma de Langmuir es mediante la expresión de una recta de (Ec. 3)

$$\frac{m}{n_s} = \frac{m}{n_{\max}} + \left(\frac{m}{b \cdot n_{\max}} \right) \cdot \frac{1}{C} \quad (\text{Ec.3})$$

- **m**: masa de adsorbente (g).

Para obtener la isoterma de Langmuir se procede a la representación gráfica en la que el eje de ordenadas corresponde con m/n_s y el eje de abscisas con la inversa de la concentración, $1/C$.

2.7.3. Isotherma de Freundlich

La principal objeción al modelo de Langmuir es que la entalpía molar de adsorción disminuye a medida que aumenta el recubrimiento de la superficie, contrariamente a la hipótesis de partida. La isoterma de Freundlich corresponde a una distribución exponencial de los calores de adsorción. Se deduce teóricamente aplicando a la isoterma de Langmuir una distribución de energía entre los sitios activos a la adsorción tal que la entalpía molar de adsorción disminuye logaritmicamente con el recubrimiento de la superficie.

La expresión de la isoterma de Freundlich es:

$$n_s = k \cdot C^a \quad (\text{Ec.4})$$

- **k y a**: valores empíricos
- **n_s** : números de moles adsorbidos (mol).
- **C**: concentración del adsorbato en el equilibrio (mol/L).

Si se divide la expresión anterior por la masa de adsorbente, m y se toman logaritmos se obtiene la expresión de una recta que se muestra en la Ec. 5:

$$\log \frac{n_s}{m} = \log \frac{k}{m} + a \cdot \log C \quad (\text{Ec. 5})$$

En este caso, se realizaría la representación de $\log n_s/m$ en el eje de ordenadas frente a $\log C$ en el eje de abscisas.

2.7.4. Cinética de Adsorción

La cinética de sorción constituye la descripción fenomenológica del sistema, está definida como la velocidad de sorción de una molécula o especie química, esta proporciona información tanto del aspecto energético de la reacción, como de la composición del estado de transición, por lo que tiene la misma forma que cualquier cinética de reacción como se muestra en la ecuación 6 (Ortega, 2017).





Donde:

- **k**: Es la constante de velocidad
- **A**: El adsorbente
- **B**: El adsorbato
- **AB**: Representan al complejo adsorbente-adsorbato.

La determinación de la cinética de sorción es importante para conocer cómo varía la concentración del adsorbato en función del tiempo (para una proporción dada entre la cantidad adsorbato y el adsorbente), también permite conocer el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio, el cual está en función de las características del adsorbente y del adsorbato, de la temperatura y del pH de la disolución (Rojas, 2015).

Los modelos cinéticos de sorción son esenciales para determinar la dinámica del proceso de sorción, existen gran variedad de modelos, sin embargo, entre los más utilizados para describir procesos de sorción en fase líquida se encuentran: los modelos de pseudo primer orden (PFO), pseudo segundo orden (PSO), Elovich y difusión intraarticular (IPD). Mediante el ajuste estadístico de los datos experimentales con los modelos cinéticos se selecciona el más adecuado, tomando en cuenta el coeficiente de correlación arrojado del ajuste, considerando el valor de R² más cercano a 1, lo cual indica el mejor ajuste (Arroyo Ramirez & Ruiz Rivera, 2018). En la Tabla 2.2 se describen las ecuaciones de los modelos cinéticos más empleados en el proceso de sorción de contaminantes (Tejada, Montiel, & Acevedo, 2016).

Tabla 2.2. Ecuaciones de cinética y parámetros.

Modelo	Ecuación	Parámetros
Pseudo primer orden	$\frac{dq_t}{dt} = k_{ad}(q_e - q_t)$ <p style="text-align: right;">(Ec. 7)</p>	t: Tiempo de contacto (min.) q _e : Cantidades adsorbidas en el equilibrio (mg/g). q _t : Cantidades adsorbidas en cualquier instante de tiempo t (mg/g). k _{ad} : Constante de adsorción del modelo (min ⁻¹).
Pseudo segundo Orden	$q_t = \frac{t}{\frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e}}$ <p style="text-align: right;">(Ec. 8)</p>	K ₂ : Constante cinética de pseudo segundo orden (g/mmol*min). h = k ₂ * q _e ² : Velocidad inicial de adsorción (mmol /g*min). a: Velocidad inicial de adsorción.
Elovich	$q_t = \frac{1}{b} \ln(t) + \frac{1}{b} \ln(ab)$ <p style="text-align: right;">(Ec. 9)</p>	b: Relación entre la superficie cubierta y la energía de activación por quimisorción.



Difusión intraparticular

$$q_t = k_{IPD}^{1/2}$$

(Ec. 10)

K_{IPD} : Coeficiente de difusión intraparticular.

Primer Orden:

$$q_t = q_e * (1 - e^{-k_1 t}) \tag{Ec. 11}$$

Segundo Orden:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \tag{Ec. 12}$$

Modelo lineal de Elovich:

$$q_t = \frac{1}{\beta} * \text{Ln}(\alpha\beta) + \frac{\text{Ln}(t)}{\beta} \tag{Ec. 13}$$

Difusión Intraparticula:

$$q_t = k_d t^{1/2} + c \tag{Ec. 14}$$

Adsorción Termodinámica

Cambio de energía libre estándar:

$$\Delta G^0 = -RT * \text{Ln}(K_c) \tag{Ec. 15}$$

Relación entre el cambio de entalpia estándar y cambio de entropía:

$$\text{Ln}(K_c) = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \tag{Ec. 16}$$

Remoción $C_{12}H_{12}N_2O_3$ óxidos mixtos laminares

Determinación del área superficial

$$SAt = \frac{W_m * N * A}{m} \tag{Ec. 17}$$

Estudios de Adsorción

Capacidad de adsorción:

$$q_e = \frac{(C_o - C_e) * V}{m} \tag{Ec. 18}$$

Eficiencia de la remoción del $C_{12}H_{12}N_2O_3$:

$$A = \frac{(C_o - C_e)}{C_o} * 100 \tag{Ec. 19}$$



Modelo Cinético de Adsorción

FOP Lineal:

$$\text{Ln}(q_e - q_t) = -k_1 * t + \text{Ln}(q_e) \quad (\text{Ec. 20})$$

FOP No – Lineal:

$$q_t = q_e * (1 - e^{-k_1 t}) \quad (\text{Ec. 21})$$

No – Lineal:

$$\text{modelo: } q_t = \frac{k_2 * q_e^2 * t}{1 + k_2 * q_e^2 * t} \quad (\text{Ec. 22})$$

PSO Lineal:

$$\text{modelo 1: } \frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 * q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (\text{Ec. 23})$$

PSO Lineal:

$$\text{modelo 2: } \frac{1}{q_t} = \frac{t}{q_e} + \frac{1}{k_2 * q_e^2 * t} \quad (\text{Ec. 24})$$

PSO Lineal:

$$\text{modelo 3: } \frac{1}{q_t} = q_e - \frac{q_t}{k_2 * q_e * t} \quad (\text{Ec. 25})$$

PSO Lineal:

$$\text{modelo 4: } \frac{q_t}{t} = k_2 * q_e^2 - k_2 * q_e * t \quad (\text{Ec. 26})$$

Isoterma de Adsorción

Modelo Matemático de Langmuir:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{C_e}{q_m * k_L} \quad (\text{Ec. 27})$$

Modelo Matemático de Freundlich:

$$\text{Log}(q_e) = \text{Log}(K_F) + \frac{1}{n} * \text{Log}(C_e) \quad (\text{Ec. 28})$$

Modelo Matemático Dubinin-Radushkevich (DKR):

$$\text{Ln}(q_e) = \text{Ln}(q_s) - K_{DKR} * \epsilon^2 \quad (\text{Ec. 29})$$



Modelo Matemático *Temkin*:

$$q_e = \left(\frac{R * T}{b_T} * \ln(A_T) \right) + \left(\frac{R * T}{b_T} * \ln(C_e) \right) \quad (\text{Ec. 30})$$

Modelo Matemático *Branauer-Emmett-Teller (BET)*:

$$\frac{C_e}{q_e * (C_s - C_e)} = \frac{1}{q_s * C_{BET}} + \frac{(C_{BET} - 1)}{q_s * C_{BET}} * \frac{C_e}{C_s} \quad (\text{Ec. 31})$$

Modelo Matemático *Redlich-Peterson*:

$$\ln\left(\frac{C_e}{q_e}\right) = \beta * \ln(C_e) - \ln(A) \quad (\text{Ec. 32})$$

Modelo Matemático *Harkin-Jura*:

$$\frac{1}{q_e^2} = \frac{B}{A} - \left(\frac{1}{A}\right) * \text{Log}(C_e) \quad (\text{Ec. 33})$$

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L * C_0} \quad (\text{Ec. 34})$$

Adsorción Termodinámica

Ec. Van 't Hoff:

$$\ln(K_d) = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (\text{Ec. 35})$$

Ec. Energía libre de Gibbs:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (\text{Ec. 36})$$

Ecuación de Integración para ΔH_x :

$$\ln(C_e) = \frac{\Delta H_x}{RT} + k \quad (\text{Ec. 37})$$

La literatura nos menciona que generalmente la adsorción de aniones sobre los compuestos tipo hidrotalcita sintéticas tienden a decrecer en cuanto se incrementa en pH. Para analizar el comportamiento de los adsorbentes con respecto al pH se debe de tomar en consideración el punto de carga cero (pH_{PZC}). El pH_{PZC} se define como el valor de pH en el cual la carga neta total (externa e interna) de las partículas sobre la superficie del material adsorbente es neutra, es decir, el número de sitios positivos y negativos es igual (Carbajal et. al., 2007). En la Tabla 2.3, se muestra el valor pH_{PZC} de diferentes materiales óxidos mixtos laminares



La superficie de las hidrotalcitas sintéticas se encuentra negativamente cargada cuando el pH de la solución es mayor al pH_{PZC} , por lo tanto en intervalos de pH elevados, los oxianiones serán repelidos por la superficie de los óxidos mixtos laminares. Para valores de pH menores al pH_{PZC} del material, la superficie está cargada positivamente, favoreciendo la adsorción de los oxianiones.

Por otra parte, en intervalos de pH muy bajos, la estabilidad de la estructura del material se ve afectada y disminuye la adsorción de los oxianiones. También en intervalos de pH muy elevados, la adsorción de los oxianiones se ve afectada por el crecimiento competitivo de los iones OH^- .

Tabla 2.3. (Punto zero de carga) pH de materiales óxidos mixtos laminares sin calcinar.

Composición de los óxidos mixtos laminares	pH_{pzc}
Mg/Al	12.0-12.5
Mg/Fe	8.9
Mg/Fe/Al/Cl	10.9-11.1
Li/Al	7.2
Zn/Al	10.4-11.0

2.8 Estudio termodinámico

El estudio termodinámico del proceso de adsorción permite obtener un mayor conocimiento de las interacciones: adsorbato-adsorbente y solvente-adsorbente que se presentan en los sistemas y predecir la influencia de la temperatura. Con base a las leyes de la termodinámica se asume que en un sistema aislado no puede ganarse o perderse energía, es decir que la energía se conserva luego de que esta se transforma de una forma a otra y el cambio de la entropía es la única fuerza motriz (Fernández, 2018). Los parámetros termodinámicos esenciales para entender el comportamiento de un sistema líquido-sólido de adsorción son:

a. Energía de Gibbs: este parámetro permite determinar la espontaneidad o no de un proceso de adsorción. Los valores negativos de ΔG° son indicativos de un proceso de adsorción espontáneo, caso contrario, los valores positivos indican que el proceso no puede darse por sí solo y es necesario aportar energía al sistema para que éste se desarrolle (Pérez, González et al, 2011).

b. Entalpía de adsorción: indica el carácter exotérmico o endotérmico del proceso de adsorción. Los valores bajos de ΔH° significan que el proceso ocurre vía adsorción física, mientras que valores altos evidencian procesos de quimisorción (Pérez et al, 2011).



c. Entropía de adsorción: el cambio de entropía permite predecir las características estructurales de la superficie del adsorbente, de tal manera que valores negativos de entropía indican la alta aleatoriedad en la interfase adsorbente-disolución, es decir, la baja posibilidad de reversibilidad, mientras que valores positivos son indicativos de una aleatoriedad baja que favorece la reversibilidad (Pérez et al, 2011).

2.9. Contaminantes emergentes

Los contaminantes emergentes son microcontaminantes orgánicos de diverso origen y naturaleza química cuya presencia y posibles consecuencias sobre el medio ambiente y la salud humana habían pasado inadvertidos hasta hace poco (A. Gray et. al.,2012). Son considerados emergentes debido a que aún no se encuentran regulados o están siendo sometidos a un proceso de regulación (A. Gray et. al.,2012). Se encuentran presentes en aguas en concentraciones del orden de $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ a $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, pero a pesar de estas bajas concentraciones, son considerados muy perjudiciales ante la posibilidad de causar diversos efectos en los organismos. El ácido nalidíxico (NAL) es un agente antimicrobiano perteneciente a la primera generación de las quinolonas, Dado que se concentra en la orina produciéndose concentraciones en plasma muy bajas, el ácido nalidíxico (Figura 2.9) sólo se utiliza en el tratamiento de las infecciones urinarias producidas por bacterias gram-negativas susceptibles (D.C. Hooper et al., 1995; V.T. Andriole et al., 1988). Entre los gérmenes que suelen ser sensibles al ácido nalidíxico se encuentran las *Enterobacter sp.*, *Escherichia coli*, *Klebsiella sp.*, *Morganella morganii*, *Proteus mirabilis*, *Proteus vulgaris*, *Providencia rettgeri* y *Salmonella sp.* y *Shigella sp.* Las *Pseudomonas* son indefectiblemente resistentes a este fármaco.

Con el fin de controlar la presencia de estos contaminantes, la Directiva Marco del Agua, presentó inicialmente una lista de 33 sustancias clasificadas como prioritarias, siendo 20 de ellas catalogadas como peligrosas. Esta lista puede ser revisada cada cuatro años, posibilitando la incorporación de nuevas sustancias que puedan suponer un riesgo para el medio acuático o a través del mismo; de hecho, mediante la Directiva 2013/39/CE, se añadieron 12 nuevos compuestos a la lista de sustancias prioritarias, formada finalmente por 45 compuestos.

Según la bibliografía, puede hacerse una clasificación de los CEs en seis grandes grupos:

- Retardantes de llama bromados
- Cloroalcanos
- Pesticidas polares
- Compuestos perfluorados
- Fármacos y productos de higiene personal
- Drogas



2.9.1. Fármacos y productos de higiene personal

Los productos farmacéuticos y de higiene personal (PPCPs) son un amplio y variado grupo de compuestos químicos para el cuidado de la salud humana y animal. Son quizás el grupo de contaminantes emergentes que suscitan una mayor preocupación y han sido objeto de un estudio más exhaustivo. Aunque las primeras evidencias de fármacos en aguas se remontan a los años 70, no fue hasta principio de los 90 cuando adquirieron más fuerza y se empezó a probar ya su interferencia con el medioambiente (Guzmán et. al., 2016).

Debido a las propiedades físico-químicas y a las características de los suelos, estas sustancias pueden alcanzar fácilmente aguas subterráneas, contaminando acuíferos y en otros casos, quedando retenidos en los suelos. Pueden persistir durante largos periodos de tiempo, por lo que llegan a alcanzar concentraciones elevadas.

2.9.2. Ácido nalidíxico

Como mecanismo de acción, el Ácido nalidíxico (NAL) interfiere con la ADN-polimerasa bacteriana, interfiriendo con la síntesis de ADN. La resistencia al ácido nalidíxico se suele desarrollar con bastante rapidez. El ácido nalidíxico cuya fórmula molecular es $C_{12}H_{12}N_2O_3$, es conocido químicamente como ácido 1-etil-7-metil-4-oxo-[1,8] naftiridina-3- carboxílico.

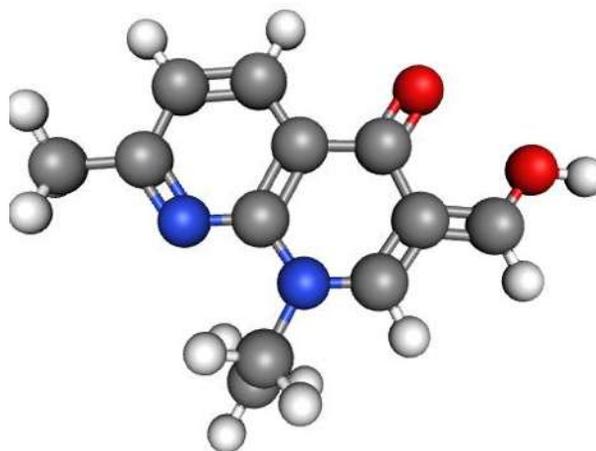


Figura 2.9. Estructura química del anión del Ácido nalidíxico.

2.10. Métodos de Caracterización

2.10.1. Difracción de Rayos-X

En el año de 1912 Max Von utilizó por primera vez la técnica de difracción de Rayos-X, demostrando que los cristales difractan los Rayos-X (DRX), con la forma en que ocurre la difracción, podemos conocer la estructura del material



(Nakagaki et. al., 2005). Hoy en día esta técnica no sólo se emplea para conocer estructuras cristalinas, también es utilizada para la identificación de compuestos en sólidos cristalinos.

Un cristal es un sólido compuesto por átomos ordenados en un arreglo periódico en tres dimensiones (Nakagaki et. al., 2005). Cuando los Rayos-X golpean a un átomo de un cristal, los Rayos-X se dispersan en todas direcciones, anulándose con las de otros átomos del mismo material, sin embargo si los Rayos-X chocan en ángulos específicos en ciertos planos cristalográficos, no se anulan entre sí, debido a que no se dispersan en todas direcciones (Newman y Jones, 1998). Entonces tenemos que existen ciertas condiciones para que exista una difracción de un haz de Rayos-X. El espacio entre las capas de átomos debe aproximarse a la longitud de onda de la radiación, los centros de dispersión deben estar distribuidos en el espacio de una forma regular. Estas condiciones están dadas por la ecuación de Bragg:

$$\sin \theta = \frac{\lambda}{2d} \quad (\text{Ec. 38})$$

Dónde:

- **n:** Orden de Reflexión de rayos-X
- **λ :** Longitud de onda de la radiación
- **d:** Espacio entre los planos cristalográficos.
- **θ :** Ángulo de incidencia del haz

El fenómeno de la difracción de Rayos-X (DRX) sobre una superficie cristalina se rige por la ley de Bragg, cuando un haz de Rayos-X incide sobre la superficie de un cristal, una fracción del haz se difracta por los átomos de la superficie formando un ángulo, mientras que la porción restante penetra en la segunda capa de átomos, nuevamente una fracción del haz se difracta en un ángulo determinado y el resto del haz penetra en la siguiente capa de átomos. En la siguiente Figura 2.10 se muestra la difracción de Rayos-X producida por un cristal.

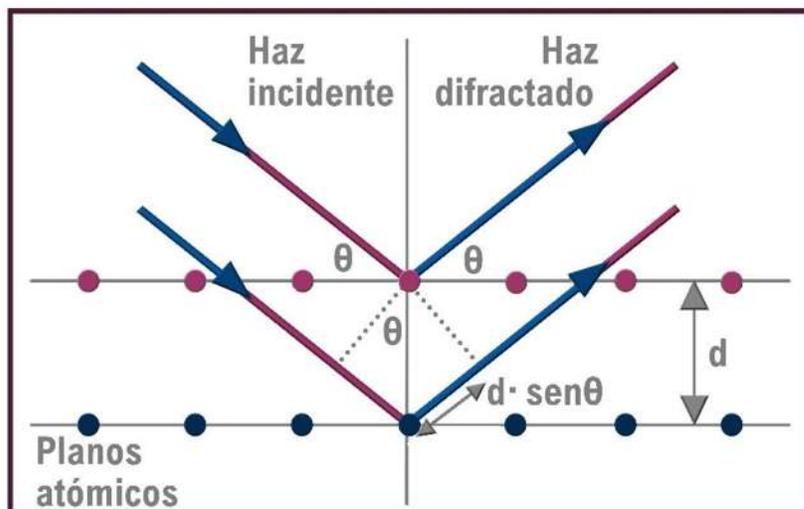


Figura 2.10. Difracción de Rayos-X producida por un cristal.

Los resultados de la técnica de difracción de Rayos-X se representan por medio de difractogramas, estos son específicos para cada material. La identificación de los compuestos se realiza por medio de un patrón, en los cuales se muestran los planos correspondientes a las difracciones de mayor intensidad. La Figura 2.11 se muestra su patrón de difracción característico de un material óxido mixto laminar.

Los compuestos tipo hidrotalcita presentan picos en planos característicos, los cuales suelen ser picos finos y simétricos en los planos (003), (006) y picos anchos y asimétricos en los planos (009), (015) y (018); picos finos y simétricos en planos (110) y (113) (Saenz et. al., 2002), el patrón de difracción del mineral natural del hidróxido doble laminar se reporta en la tarjeta JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards): 22-0700 (Scheckel et. al., 2000).

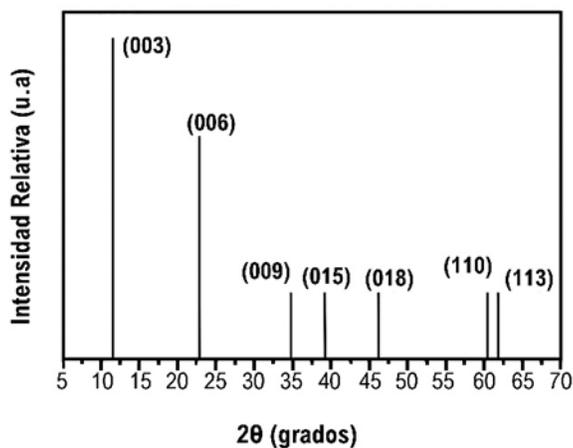


Figura 2.11. Patrón de Difracción de un Material óxido mixto laminar (JCPDS) (Scheckel et. al., 2000).



2.10.2. Espectroscopia de infrarrojo (FTIR)

La espectroscopia de infrarrojo es una técnica basada en las frecuencias que presentan los enlaces químicos de los compuestos, estas frecuencias son vibraciones específicas que corresponde a los niveles de energía de la molécula. Las frecuencias se basan en la forma de la energía superficial, la geometría molecular y acoplamiento de las vibraciones (Scheckel et. al. 2000). Existen dos categorías básicas de vibraciones; vibraciones de tensión, conformadas por estiramientos simétricos y asimétricos, y vibraciones de flexión, que incluyen las vibraciones de tijeras, oscilación, aleteo y torsión, como se muestran en la Figura 2.12.

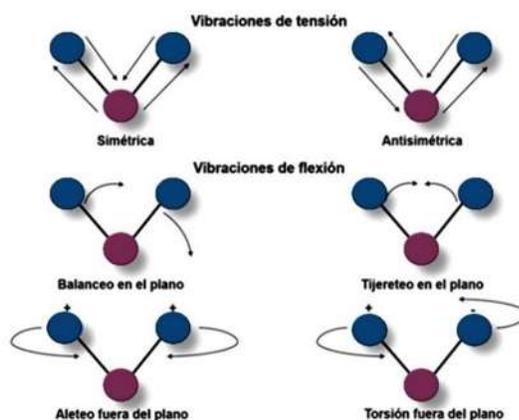


Figura 2.12. Tipos de vibraciones moleculares (Mendell,2006).

Una molécula absorbe energía de un haz de luz infrarroja cuando dicha energía, incidente sea igual a la necesaria para generar una transición de vibración en la molécula. Los enlaces absorben radiación infrarroja a diferentes longitudes de onda, estas dependen en gran parte del momento dipolo durante las vibraciones y rotaciones. Los enlaces no polares presentan absorciones débiles, mientras que los enlaces polares presentan absorciones más intensas (Navarro,2005)

La región del espectro infrarrojo se encuentra entre 12800 y 10 cm^{-1} , la región más utilizada se le conoce como infrarrojo medio, la cual se encuentra entre 4000 y 200 cm^{-1} , es en esta región donde se determinan estructuras de compuestos orgánicos.

2.10.3. Método BET

El área superficial de un material es una propiedad de importancia fundamental para el control de velocidad de interacción química entre sólidos y gases o líquidos. La magnitud de esta área determina, por ejemplo, cuán rápido se quema un sólido, cuán pronto se disuelve un polvo dentro de un solvente, cuán satisfactoriamente un catalizador promueve una reacción química, o cuándo efectivamente elimina un contaminante (Curia, 2010). El área BET de un material



es una de las primeras propiedades que uno quiere saber en el desarrollo de nanomateriales y catalizadores (Chorkendorff & Niemantsverdriet, 2003).

La medida del área superficial de un sólido, expresado generalmente como metros cuadrados de superficie por gramo de sólido (m^2/g), es uno de los parámetros principales que caracterizan un polvo, particularmente catalizadores y adsorbentes (Busca, 2014).

El área superficial se obtiene por medio de medida de adsorción física por el llamado método BET, desarrollado por Brunauer, Emmet y Teller (Suárez, 2002), en 1938 extendieron la teoría cinética de Langmuir a la adsorción de múltiples capas (Lowell, Shields, Thomas, & Thommes, 2004) (la teoría de Langmuir describe que una molécula se adsorbe en un sitio de superficie libre y que una monocapa de tales especies se puede lograr, teniendo un calor constante de adsorción ΔH_1), la extensión indica que las capas adicionales se pueden adsorber sobre la primer capa formada, con los calores de adsorción equivalentes al calor latente de la vaporización del gas (Δ_{HL}) (estas capas subsecuentes también se comportan según el modelo de Langmuir). En la mayoría de casos, la segunda capa y la posterior comienzan a formarse antes de que la primera capa esté completa (Ross, 2012).

Las consideraciones generales de la teoría BET son:

- No existen sitios preferenciales de adsorción (es decir, todos los sitios tienen la misma energía superficial).
- No existen interacciones laterales entre moléculas adsorbidas.
- Las fuerzas de condensación son activas en la adsorción

3.10.4. Termogravimetría (TG)

Es una técnica de análisis térmico, donde se mide una propiedad física de una sustancia y/o de sus productos de reacción en función de la temperatura, sometiendo a la muestra a un programa de temperatura controlado. Mediante un análisis termogravimétrico se registra de manera continua la masa de la muestra a analizar, colocada en una atmósfera controlada, en función de la temperatura. Con la representación de la masa o porcentaje de masa en función del tiempo se obtiene el denominado termograma, permitiendo estudiar reacciones de descomposición y de oxidación, así como procesos de desorción, vaporización o sublimación. El análisis termogravimétrico se lleva a cabo en una termobalanza, la cual ante el cambio de masa de la muestra.

Los análisis termogravimétricos fueron llevados a cabo bajo He en un equipo CI Electronics microbalance (MK2-MC5). Las muestras fueron calentadas mediante una rampa de 10 K/min hasta 1273 K, seguido por un estado isoterma a la máxima temperatura durante 30 minutos, todo ello bajo un flujo de He a 20 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$.



2.11. Técnicas de análisis

Las técnicas de análisis se basan en la medida de alguna propiedad física o química de un analito, como por ejemplo la adsorción o emisión de luz, conductividad, entre otras. Estas técnicas nos permiten conocer la cantidad existente del analito de interés en la muestra, así como confirmar que en realidad se está analizando el componente de interés. Por lo tanto, son las propiedades físicas y químicas del analito las que indican el tipo de técnica analítica que se empleará.

Para analizar el funcionamiento de los materiales tipo hidrotalcita sintética como adsorbentes se debe monitorear el comportamiento de los materiales. En este trabajo se utilizará Ácido nalidíxico para realizar la evaluación del material. Debido a que el NAD ($C_{12}H_{12}N_2O_3$) presenta dobles enlaces en su estructura y por naturaleza es posible emplear la espectrofotometría UV-visible para conocer la cantidad adsorbida de la molécula de interés y así determinar su comportamiento durante el proceso de adsorción.

2.11.1. Análisis cuantitativo por espectroscopía de absorción UV-Vis

El primer paso a seguir en cualquier análisis cuantitativo mediante espectroscopía de absorción UV-Vis, es la selección de la longitud de onda de medida, que normalmente será la de máxima absorbancia del compuesto, dado que en las proximidades del máximo de absorbancia es donde la ley de Lambert-Beer se cumple mejor. Una vez seleccionada la longitud de onda óptima, se prepararán disoluciones patrón de concentración creciente y conocida de compuesto a determinar (figura 2.13).

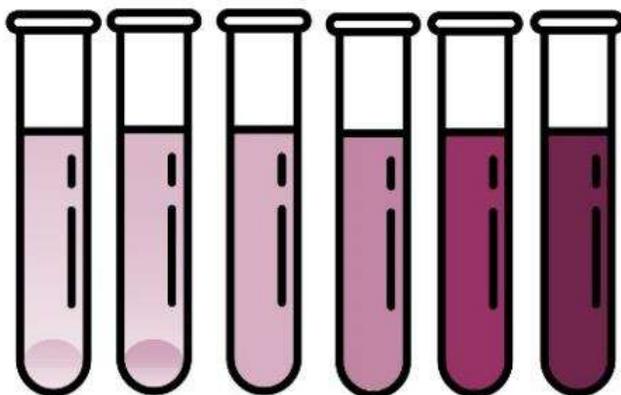


Figura 2.13. Disoluciones patrón del analito de concentración creciente y conocida.

Se procede a la medición de su absorbancia a la longitud de onda óptima, y con los valores obtenidos se construye una recta de calibrado representando estas absorbancias frente a las concentraciones de las distintas disoluciones patrón del analito medidas. El ajuste, por el método de mínimos cuadrados permite obtener la

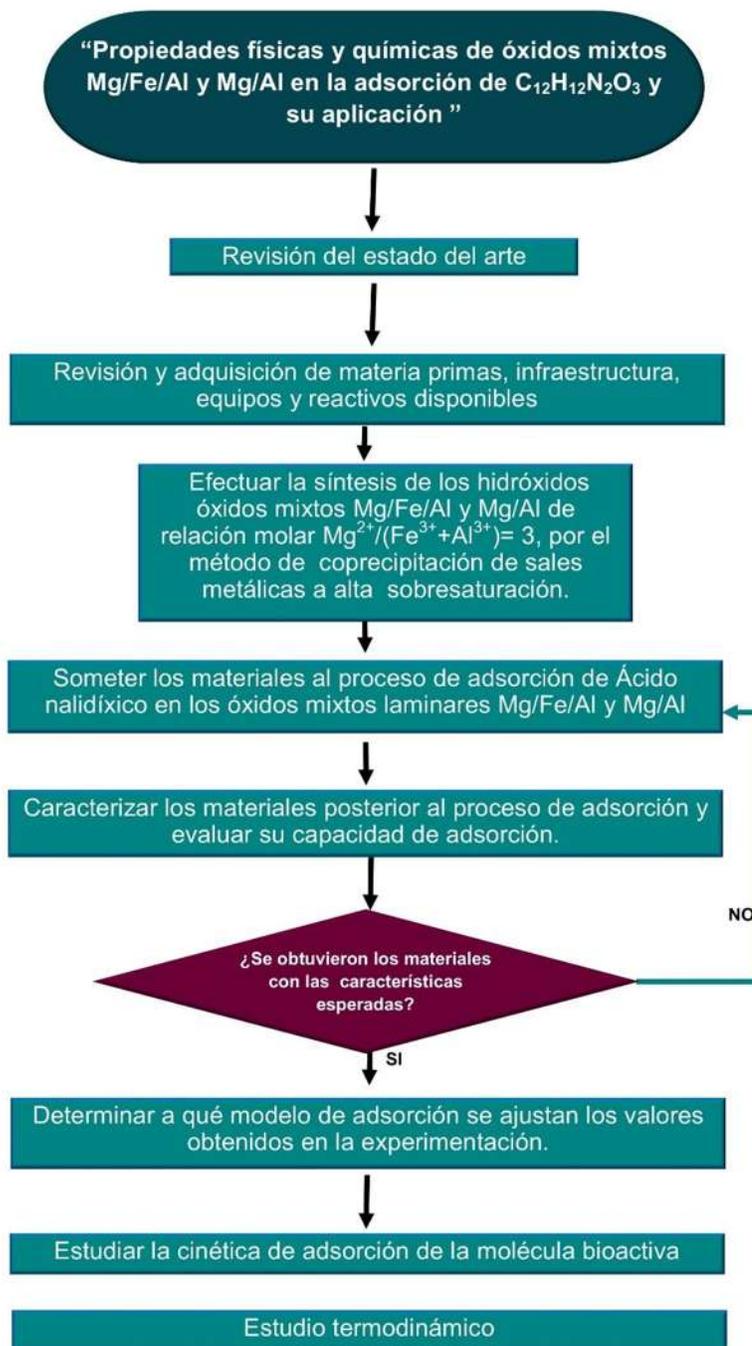


ecuación de la mejor línea recta que pase por los puntos. Cuando se realice el calibrado, hay que tener en cuenta que cuando más elevada sea la pendiente, más exactitud tendremos en la medida, ya que concentraciones cercanas van a ser fácilmente diferenciables en la lectura que proporcionan. Sin embargo, una pendiente elevada suele llevar asociada una mayor dispersión de los resultados. Por tanto, para obtener un calibrado adecuado, es necesario llegar a una situación de compromiso entre ambos casos. Finalmente, se medirá la absorbancia de una disolución problema de la muestra y se determinará su concentración utilizando la recta de calibrado (Bringley y Morris, 2004).



3. METODOLOGÍA

3.1. Diagrama de flujo



El desarrollo experimental consta de tres partes, la primera parte consiste en la síntesis de materiales tipo hidrotalcita, mientras que, en la segunda parte, los óxidos mixtos laminares son evaluados como adsorbentes de la molécula orgánica y finalizando con la caracterización de los materiales.



Primeramente, se sintetizaron materiales tipo hidrotalcita sintética Mg/Fe/Al y en este capítulo se describe la metodología de síntesis y caracterización.

Para su evaluación como adsorbente se utilizará Ácido nalidíxico (NAD) como adsorbato en solución acuosa. Se buscará determinar el equilibrio de adsorción del compuesto orgánico, así como de la influencia del pH y la temperatura durante el proceso de adsorción.

3.2. Materiales tipo hidrotalcita

Para la síntesis de los materiales se utilizó el método de coprecipitación a pH constante, considerando una relación molar de 3 entre los cationes divalentes y trivalentes. Para el material tipo óxido laminar Mg/Fe/Al se consideró una relación molar de 3 manteniendo constante la relación de 3 entre los cationes divalentes y trivalentes. Para la síntesis se mantuvo un pH constante a temperatura ambiente. La Tabla 3.1 muestra las fórmulas y pesos teóricos de los materiales sintetizados.

Tabla 3.1 Fórmulas y pesos teóricos los materiales tipos hidrotalcitasintetizados.

Relación molar M ^{II} /M ^{III}	Fórmula	Peso molecular (g/mol)	Tipo de óxidos mixtos laminares
3	Mg ₄ Fe ₂ Al ₂ (OH) ₁₆ CO ₃ ·4H ₂ O	666.89	óxidos mixtos laminares-Mg/Fe/Al

3.3. Procedimiento para la síntesis de los óxidos mixtos laminares.

El sólido de MgAlFe con ión CO₃ interlaminar, de relación molar Mg²⁺/ (Fe³⁺ + Al³⁺) = 3 y relación Al³⁺/Fe³⁺ de 3.6 fue sintetizado por el método de coprecipitación de sales metálicas en condiciones de alta sobresaturación. Para ello se prepararon 100 mL de una solución que contenía cantidades apropiadas de Mg(NO₃)₂·6H₂O, Al(NO₃)₃·9H₂O y Fe(NO₃)₃·9H₂O. La concentración total de iones en esta solución fue de 1M.

En un segundo paso, sobre la solución metálica se adicionó una solución que contenía K₂CO₃ y KOH, en una concentración total 2M, hasta alcanzar un pH igual a 9. Posteriormente la suspensión color naranja/café obtenida se deja añejar a 80°C durante 18 h. El precipitado obtenido se lavó varias veces con agua desionizada caliente y libre de CO₂ y, en cada vez, las aguas de lavado se separaron del sólido por centrifugación.



Para finalizar la síntesis del sólido obtenido, se eliminó el exceso de humedad, con ayuda de una estufa a una temperatura de 120 °C durante 12 horas, obteniendo el material tipo hidrotalcita sintética. Las Figuras 3.1 y 3.2 especifican la síntesis y sales que conforman los óxidos mixtos laminares.

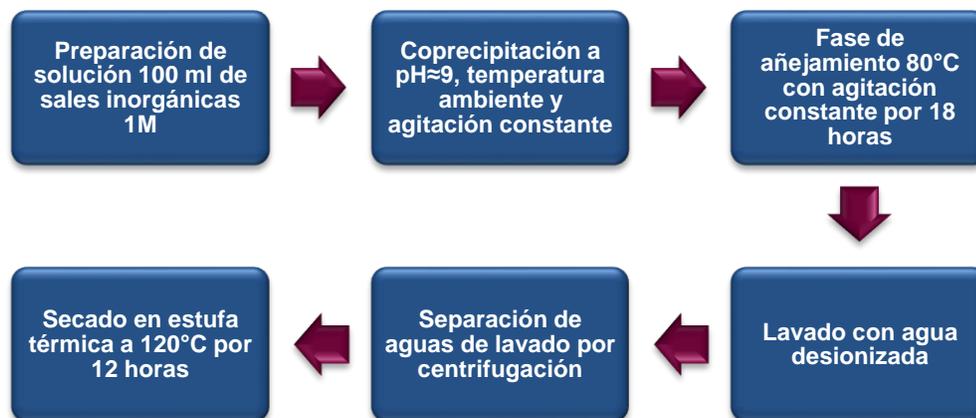


Figura 3.1. Síntesis de los materiales óxidos mixtos laminares.

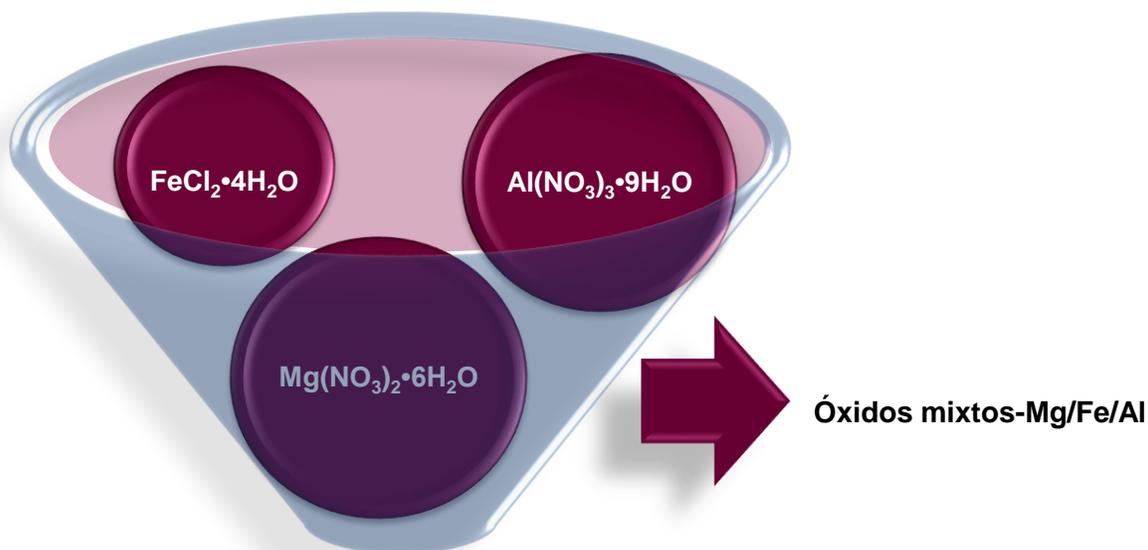


Figura 3.2. Preparación de los materiales de composición Mg/Fe/Al.



3.4. Caracterización

La caracterización permite conocer distintas propiedades que poseen los materiales, así como información de la estructura y composición de los materiales, aunque de manera general, se pueden determinar las propiedades fisicoquímicas.

Hoy en día existe una gran variedad de técnicas de caracterización y para el estudio de los materiales sintetizados se utilizarán técnicas, como lo son difracción de Rayos-X, espectroscopia de infrarrojo (FTIR), con los resultados obtenidos de estas dos técnicas se pudo establecer si existe una similitud en la estructura cristalina y en la estructura química comparadas con las referencias bibliográficas de los óxidos laminares y los materiales sintetizados, confirmando si los materiales sintetizados presentan estructura semejante a la de un material tipo hidrotalcita.

Para analizar el funcionamiento de los materiales tipo hidrotalcita como adsorbentes se debe monitorear el comportamiento de los materiales. En este trabajo se utilizará Ácido nalidíxico en solución acuosa para realizar la evaluación del material.

La curva de calibración de NAL, permite conocer la concentración de una solución de concentración desconocida de ese compuesto. Las curvas de calibración para el Ácido nalidíxico (NAL) se realizaron utilizando un espectrofotómetro UV-Vis Perkin Elmer Lambda 35, en las longitudes de onda de 258 nm y 334 nm. Se prepararon diez soluciones de concentraciones conocidas (10, 20, 30, 40, 50, 100, 200, 300, 400, 500). De esta forma se graficó la concentración en la ordenada y la absorbancia en las abscisas.

3.5. Proceso de adsorción

Los materiales óxidos mixtos laminares son empleados en los procesos de tratamiento de aguas residuales debido a su eficiencia para adsorber ciertos metales, sin embargo, la capacidad de adsorción que presentan los materiales óxidos mixtos laminares se ve modificada por las combinaciones de los cationes metálicos presentes en la estructura del material, la relación atómica de los cationes y la distancia que esta entre ellos pueden inferir en la capacidad de adsorción. Considerando lo anterior se evaluará la capacidad de adsorción de los óxidos mixtos laminares. Las muestras sintetizadas Mg/Fe/Al presentan una relación estequiometría de tres entre los cationes divalentes y trivalentes.

Una vez confirmada la estructura característica de los materiales óxidos mixtos en los materiales Mg/Fe/Al se realizará el proceso de adsorción colocando 0.5 g de la muestra en contacto con 50 ml de solución de Ácido nalidíxico con concentración de 50 mg/l durante 15 minutos, observando así que el material de composición Mg/Fe/Al adsorbe la molécula orgánica y para conocer el tiempo de equilibrio de adsorción de los materiales se tomarán muestras cada 5 minutos durante tres horas (figura 2.3). Posteriormente se evaluará la influencia de la temperatura y el pH en el proceso de adsorción.



Figura 3.3. Instalación de experimentos para adsorción en discontinuo.

3.6. Diseño de experimentos

Para estudiar el efecto de los factores: Los rangos de temperatura y el pH del medio se usó un diseño multinivel factorial. Este diseño presentó tres niveles para la influencia de la temperatura con un nivel mínimo de 20°C (temperatura media local) y máximo de 40°C y tres niveles para influencia del pH con un valor mínimo en la escala de pH de 2.5 y un máximo de 7.2. Este diseño factorial multinivel consistió en seis ensayos, y dos repeticiones en el punto central del diseño.

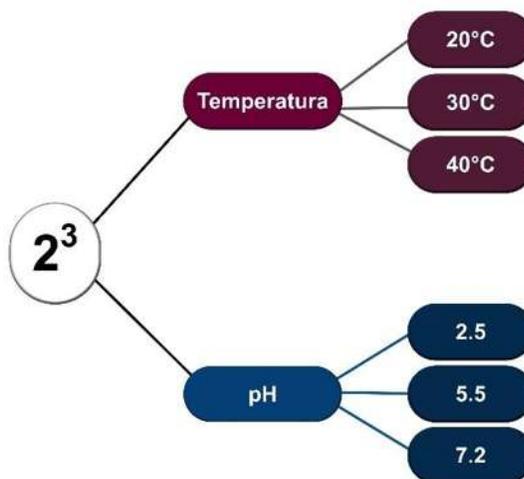


Figura 3.4. Diagrama de diseño factorial 2^3 .

3.6.1. Efecto de la temperatura

Para la evaluación del efecto que presenta la temperatura durante el proceso de adsorción se utilizará un intervalo de temperatura de 20, 30 y 40 °C. Estas pruebas se realizarán utilizando una solución de Ácido nalidíxico con una concentración de 50 mg/l en un volumen de 50 mL, agregando 0.5 g de óxidos mixtos Mg/Fe/Al, con agitación constante y muestreando en intervalos de 5 minutos durante 120 minutos.



3.6.2. Efecto del pH

En la evaluación del efecto del pH en el proceso de adsorción, se manipulará el pH a diferentes valores (2.5, 5.5 y 7.2). El análisis será llevado a cabo con una solución de NAL de 50 mg/l en un volumen de 50 mL, se adicionarán 0.5 g de óxidos mixtos Mg/Fe/Al, con agitación constante durante todo el proceso y tomando muestras en intervalos de 5 minutos durante 120 minutos.

3.6.3. Isotermas de adsorción

Para poder conocer el comportamiento que presenta un adsorbente durante el proceso de adsorción se debe conocer el equilibrio. Con el equilibrio se pueden conocer las condiciones de operación e inclusive se pueden diseñar equipos de adsorción. Por esta razón es indispensable determinar el equilibrio y representarlo por medio de una isoterma de adsorción, con la cual se podrá predecir el comportamiento del adsorbente durante el proceso de adsorción.

Para conocer el equilibrio de adsorción, en 6 vasos de precipitados se adicionarán 50 mL de solución de Ácido nalidíxico (NAL o NAD) a diferentes concentraciones, las cuales fueron consideradas como concentraciones iniciales (C_{A0}). A cada vaso se le adicionarán 0.5 g de adsorbente, con agitación constante durante 3 horas, tomando muestras de 5 mL para su monitoreo a diferentes intervalos. Ya que las muestras contengan los sólidos en suspensión, la fase sólida se separará por medio del proceso de centrifugación, para posteriormente determinar la concentración de Ácido nalidíxico (NAL) por medio del espectrofotómetro UV-Vis, siendo esta la concentración final de la solución (C_A). Ya que la técnica de análisis empleada no es destructiva, las muestras después de ser analizadas se regresarán al sistema.

Empleando un balance de materia se determinará la cantidad adsorbida de $Cr_2O_7^{2-}$ por el material tipo hidrotalcita sintética.

$$V(C_{A0} - C_A) = m(q_A - q_0) \quad (\text{Ec. 39})$$

Dónde:

- **V**: Volumen de solución utilizado
- **C_{A0}** : Concentración inicial de la solución
- **C_A** : Concentración final de la solución
- **m**: Masa del adsorbente
- **q_0** : Cantidad de adsorbato contenida en el adsorbente (si el adsorbente es nuevo, $q_0=0$)
- **q_A** : Cantidad de sustancia adsorbida



En el balance, el volumen (V) y la masa del adsorbente (m) son considerados como constantes debido a que el volumen de las alícuotas fue regresado al sistema.

Si el adsorbente no se ha empleado con anterioridad en el proceso de adsorción, la ecuación se verá afectada de la siguiente manera:

$$VC_{A0} = V_{CA} + mq_A \quad (\text{Ec. 40})$$

Despejando la cantidad de sustancia adsorbida (q_A) obtenemos:

$$q_A = \frac{V(C_{A0} + C_A)}{m} = \frac{\text{masa del adsorbato}}{\text{masa del adsorbente}} \quad (\text{Ec. 41})$$

3.7. Estudio termodinámico

En este trabajo se determinaron cuatro parámetros termodinámicos: energía de activación del proceso de adsorción, variación de la entalpía estándar, variación de la entropía estándar, y el cambio de la energía libre de Gibbs. Estos parámetros se obtuvieron de manera gráfica mediante las ecuaciones que se indican a continuación:

Ecuación de Arrhenius

$$\ln K_{ads} = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (\text{Ec. 42})$$

Ecuación de Eyring

$$\ln\left(\frac{K_{ads}}{T}\right) = \ln\left(\frac{K_b}{h}\right) + \Delta S^\circ - \left(\frac{\Delta H^\circ}{RT}\right) \quad (\text{Ec. 43})$$

Ecuación de la energía libre de Gibbs

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T * \Delta S^\circ \quad (\text{Ec. 44})$$



Donde:

- K_{ads} : constante de velocidad de adsorción.
- A : factor de frecuencia de Arrhenius ($1/\text{min}$)
- E_a : energía de activación de la adsorción (kJ/mol)
- R : constante universal de los gases ($8.314 \text{ J}/\text{mol K}$)
- T : temperatura (K)
- K_b : $1,381 \times 10^{-23} \text{ J}/\text{mol}$
- h : $6,626 \times 10^{-34} \text{ J*s}$
- ΔS° : variación de entropía del estado activado de la adsorción (kJ/mol)
- ΔH° : variación de entalpía del estado activado de la adsorción (kJ/mol)
- ΔG° : energía libre de Gibbs.

De la ecuación de Arrhenius un gráfico lineal del $\ln K_{ads}$ en la abscisa y $1/T$ en la ordenada nos permite obtener el valor de la pendiente (E_a/R) y considerando el valor de R se puede obtener el valor de E_a .

A partir de la ecuación de Eyring se grafica $\ln K_{ads}/T$ en la abscisa y $1/T$ en la ordenada para poder obtener los valores de la pendiente y del intercepto, mediante los cuales es posible obtener ΔH° y ΔS° de la adsorción. Posteriormente se calcula ΔG° .

Por su parte la constante de velocidad de adsorción (K_{ads}) se determina según la siguiente fórmula:

$$K_{ads} = \frac{1000 * b(\text{peso molecular del adsorbato})[\text{adsorbato}]^\circ}{\gamma} \quad (\text{Ec. 45})$$

Donde b es constante de Langmuir (L/mg), $[\text{adsorbato}]^\circ$ es la concentración estándar del adsorbato ($1 \text{ mol}/\text{L}$) y γ es el coeficiente de actividad el cual es generalmente 1 para soluciones muy diluidas.



4.- RESULTADOS

Los resultados de los análisis por difracción de Rayos-X (DRX), análisis BET y análisis termogravimétrico (TGA) de los óxidos mixtos laminares Mg/Fe/Al se presentan este capítulo, así como se presentarán los resultados de caracterización mediante espectroscopia de infrarrojo (FTIR) posterior al proceso de adsorción por lotes (discontinuo).

Posteriormente se muestra los resultados del análisis de adsorción de la molécula de NAL sobre los materiales híbridos, evaluando su afinidad para adsorber la molécula orgánica del Ácido Nalidíxico, la determinación de las condiciones de pH y temperatura que influyen en el proceso de adsorción y el estudio de las variables termodinámicas en la adsorción de la molécula bioactiva de interés.

4.1. Analisis estructural de los materiales previo al proceso de adsorción

En la Figura 4.1 se muestran los difractogramas de Rayos-X del material sintetizados de composición Mg/Fe/Al, en donde se aprecia y confirma la obtención de compuestos tipo dobles laminares debido a que estos difractogramas presentan las reflexiones características del patrón de difracción de la hidrotalcita (JCPDS 22-0700) mostrado anteriormente en la Figura 4.1. El patrón de difracción de rayos X de los óxidos mixtos laminares fue medido en un difractómetro θ - θ Bruker D-8 Advance con radiación $\text{CuK}\alpha$, un haz secundario monocromador de grafito y un detector de centelleo con un tamaño de paso de 0.02° entre 5 - 80° 2θ .

En general, la muestra OML-Mg/Fe/Al, muestra picos más definidos que la muestra OML-Mg/Al, ya que analizando los picos de los planos (110) y (113) se puede determinar que el incluir Fe^{2+} como catión en la síntesis del material OML-Mg/Fe/Al, favorece la obtención de un material con mayor grado de cristalinidad, mientras que en el material OML-Mg/Al presenta picos menos definidos en los mismos planos.

En la tabla 4.1 se muestran los ángulos 2θ de los planos (003) y (110) con los cuales se determinan los valores de los parámetros cristalográficos.

Tabla 4.1. Ángulos de 2θ de los planos (003) y (110).

Plano	Óxidos mixtos laminares Mg/Fe/Al	Óxidos mixtos laminares Mg/Al
(003)	11.99	11.12
(110)	60.90	60.82

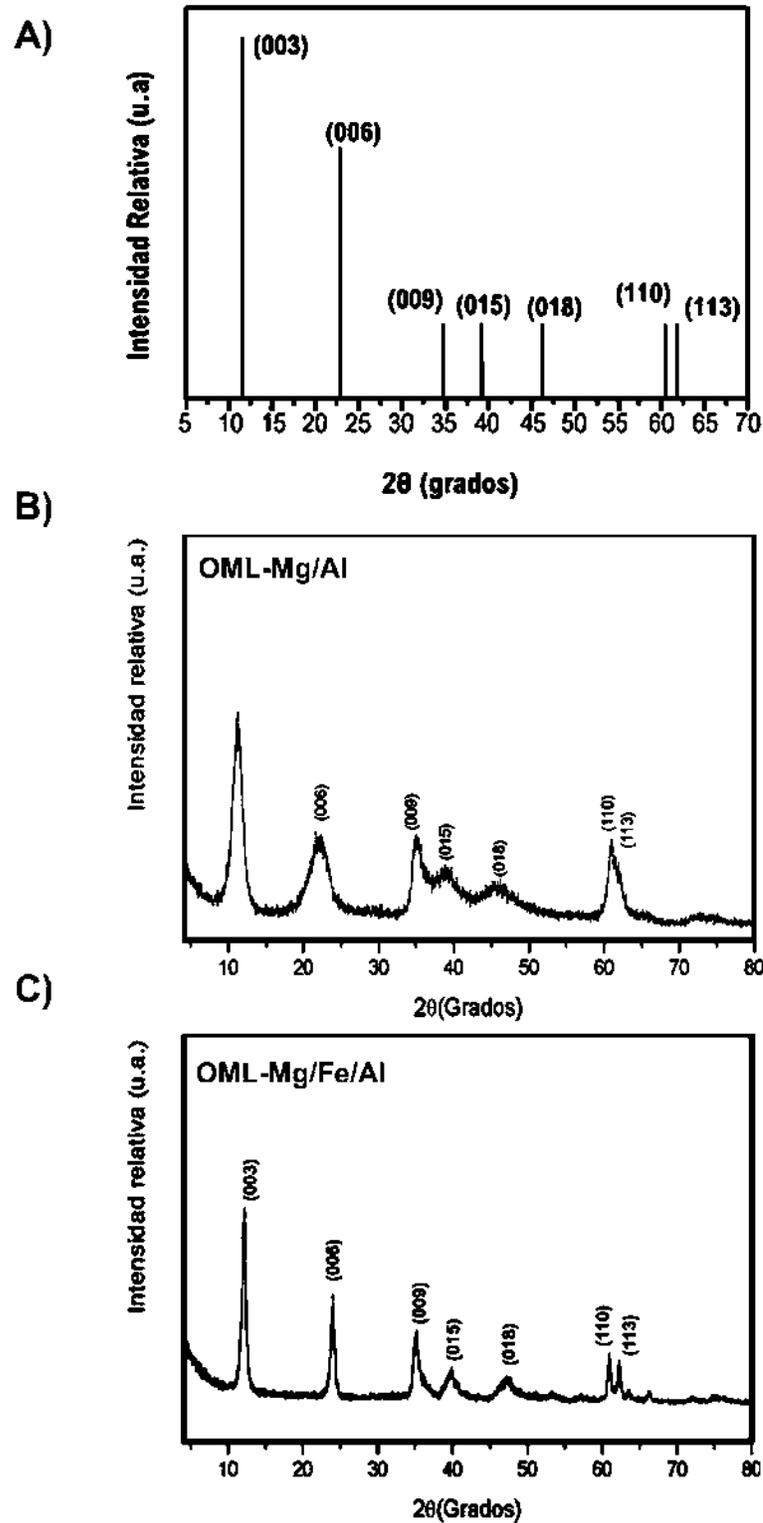


Figura 4.1. Difractogramas de Rayos-X de: A) Patrón de difracción de la hidrotalcita (JCPDS 22-0700); B) OML-Mg/Fe/Al; C) OML-Mg/Al.



Observando el difractograma de la figura 4.1 y los valores reportados en la Tabla 4.1, se determina que existe un corrimiento del plano (003) hacia ángulos superiores en el material, este corrimiento se genera por la cantidad, carga, orientación y tamaño de los aniones que se encuentran entre las láminas del material. Estudios previos han reportado que un valor aproximado de 11.3 en el ángulo 2θ en el plano de reflexión d_{003} indica la presencia de iones de CO_3^{2-} y Cl^- en las zonas interlaminares de los materiales óxidos mixtos laminares (Galindo et al, 2015). Para la síntesis del material de composición Mg/Fe/Al se empleó $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, esta sal aportó el anión Cl^- , y para evitar la presencia del anión Cl^- entre las láminas del material, durante el proceso de síntesis de la muestra de composición Mg/Fe/Al se recibieron las sales inorgánicas en una solución que contenía Na_2CO_3 . Tomando en consideración el estudio de (Frederick et al, 2014) que analiza los materiales tipo hidrotalcita sintética y enuncia presentan el siguiente orden de afinidad aniónica: $\text{CO}_3^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{OH}^- > \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{NO}_3^- > \text{I}^-$, podemos interpretar que entre las láminas del material óxidos mixtos laminares Mg/Fe/Al existe una considerable cantidad del anión CO_3^{2-} . Dado que se utilizaron sales de NO_3^- , es muy posible que los materiales contengan este anión, pero en menor cantidad con respecto al anión CO_3^{2-} .

Al emplear la Ley de Bragg podemos determinar las distancias interlaminares (d_{003}) de los materiales por medio del plano (003). Los estudios realizados en materiales mixtos laminares establecen que se puede definir los parámetros de red "a" y "c" con ayuda de los planos (110) y (003), respectivamente.

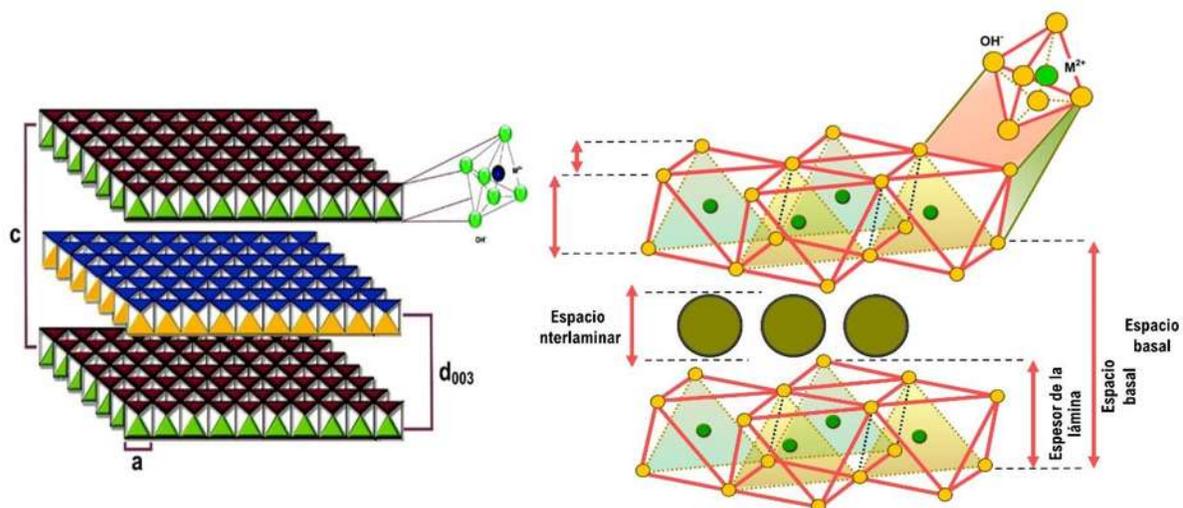


Figura 4.2. Representación de los parámetros (a), (c) y d_{003} .

El parámetro a se define como la distancia entre los cationes adyacentes presentes en la misma lámina, este parámetro se ve influenciado por la naturaleza



del catión, radio iónico y de la relación entre cationes divalentes y trivalentes. El parámetro c es la distancia que existe en el espacio total del apilamiento de las láminas del material, corresponde a tres veces la distancia interlaminar (d_{003}) y esta depende del tamaño del anión y del grado de hidratación del material. La Figura 4.2 muestra de manera esquemática estos parámetros.

Estos parámetros cristalográficos se determinan por medio de las siguientes ecuaciones:

$$d_{003} = \frac{\lambda}{2 \cdot \sin \theta} \tag{Ec. 46}$$

$$a = 2 \cdot d_{110} = \frac{\lambda}{\sin \theta} \tag{Ec. 47}$$

$$c = 3 \cdot d_{003} \tag{Ec. 48}$$

En la Tabla 4.2 se exhiben los valores de los parámetros cristalográficos, se observa que la distancia entre cationes adyacente es similar en ambos materiales, sin embargo existe una disminución de distancia interlaminar del material de composición Mg/Fe/Al con respecto al material OML-Mg/Al, esto se puede deber a dos factores, el contenido de hierro en la lámina tipo brucita, el cual aporta una mayor electronegatividad que provoca una mayor atracción a los aniones de compensación presentes y agua de hidratación presente en la zona interlaminar del material (Ramírez, 2017; Miyata, 1983). La variación en el parámetro a también es ocasionada por la presencia de hierro y la electronegatividad que este aporta, un desplazamiento hacia valores superiores indica que existe una mayor distancia entre cationes adyacentes.

Tabla 4.2. Parámetros cristalográficos de los óxidos mixtos laminares sintetizados.

Parámetros	Óxidos mixtos laminares-Mg/Fe/Al	Óxidos mixtos laminares-Mg/Al
d_{003} (Å)	7.37	7.92
a (Å)	3.05	3.06
c (Å)	22.14	23.85



La determinación del espacio interlaminar o altura de galería se puede calcular por la diferencia del espacio basal asociado a las reflexiones (00l), menos el espesor de la lámina catiónica descrita en la ecuación (49), cuya estructura y por lo tanto espesor dependen del arreglo adopten en el espacio.

Espacio interlaminar = Espacio basal-Espesor de lámina catiónica (Ec. 49)

En este sentido, dependiendo del tipo de estructura, la altura de galería debería corresponder al tamaño del anión que se encuentre en la región interlaminar cuando éste se encuentra orientado perpendicularmente a las láminas. En ocasiones esto no sucede debido a que los aniones adoptan una orientación no perpendicular o bien tienden a intercalarse en bicapas. Si la lámina catiónica se forma por octaedros unidos entre sí, entonces su espesor será el mismo al de la estructura de la brucita (4.8 Å).

4.2. Analisis y cuantificación de Ácido nalidíxico

En la Figura 4.3 se ilustran los tamaños característicos de las moléculas del AN (a) y Nal (b) modeladas en el programa MolView v2.4. En color gris se representan los átomos del carbono, en blanco los del hidrógeno, en rojo los del oxígeno y en azul los de nitrógeno.

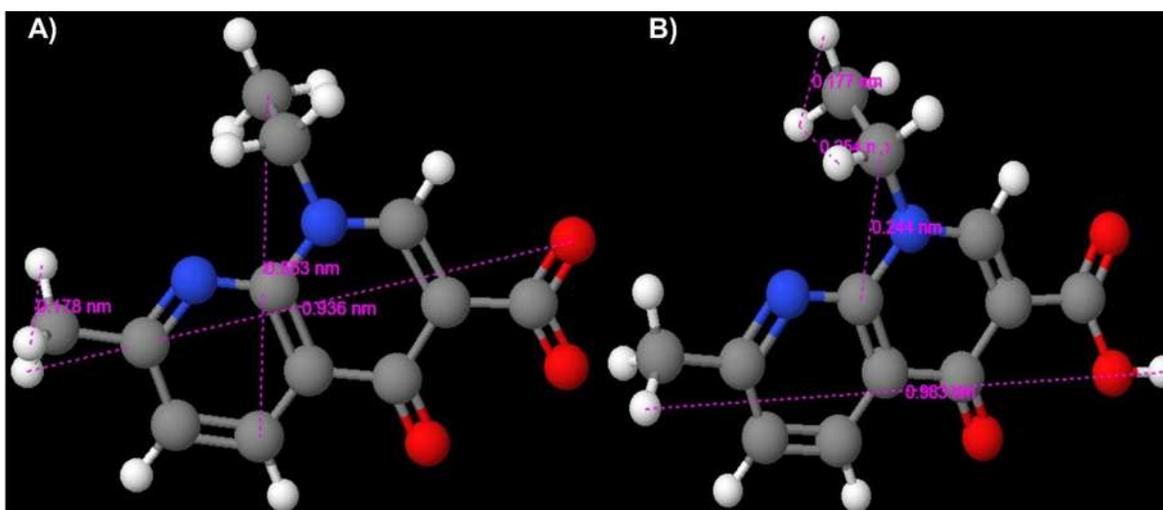


Figura 4.3. Tamaño de la estructura molecular en 3D del: (A) anión del ácido nalidíxico, (B) Ácido nalidíxico.

En literatura, se han reportado las dimensiones de la molécula del NAD, como la que se ilustra por (Shahriar Ghamami et al, 2017). La distancia de la molécula, simulada por el programa MolView v2.4, mantiene distancias similares en comparación con las reportadas en literatura (Sadr et al, 2015) como se muestra en la Tabla 8.



Tabla 4.3. Dimensiones de la molécula de NAD y su sal sódica.

Eje de coordenadas	Chem-Craft	NAD o NAL		Anion de NAD	
		Chem3D Pro	MolView v2.4	Chem3D Pro	MolView v2.4
X	9.236	9.9	9.83	9.1	9.36
Y	7.312	7.4	7.35	7.4	5.53
Z	2.814	2.6	2.44	1.8	1.78

Los valores se obtuvieron después de realizar una minimización energética. Puede apreciarse en la Tabla 4.3 que los valores obtenidos con respecto a los de literatura son similares para los tres ejes. En el eje de las x, la distancia hacia lo largo se realizó desde el hidrógeno del grupo carboxílico hasta el último hidrógeno del extremo contrario a la molécula, es por esto que hay una distancia mayor al de los reportados. Por otro lado, la distancia medida a lo largo del anión de NAL medido, corresponde a 9.36 Å, cuyo valor es más cercano a los de literatura, ya que estos no miden desde el hidrógeno del grupo carboxílico, sino que lo hacen desde el oxígeno del grupo carboxílico hasta el hidrógeno del extremo contrario.

Conocer las dimensiones de las moléculas a lo largo de las tres dimensiones es importante para determinar la posición que adopta la molécula bioactiva en el espacio interlamilar también conocido como espacio o altura de galería.

El espectro del Ácido nalidíxico en la región del ultravioleta-visible presenta bandas de absorción en las longitudes de onda 257 nm y 315 nm (Tabla 4.4), mientras que, en bases acuosas, se encuentran en las longitudes de onda 258 nm (longitud de onda de máxima absorbancia (Secretaría de Salud México, 2014)) y 334 nm (Eustace, 1986) cuya constante de disociación es de: 6.01 ± 0.05 (Babi et al n.d.). En la Figura 4.4 se muestran las regresiones lineales de una serie de diluciones para obtener una curva de calibración para el Ácido nalidíxico.

Tabla 4.4. Datos de la regresión lineal de la curva de calibración de NAL.

Longitud de onda	258	334
Pendiente, m	0.0048	0.0019
Constante de intersección, b	0.0130	0.0049
Coefficiente de correlación de Pearson, R	0.9990	0.9994

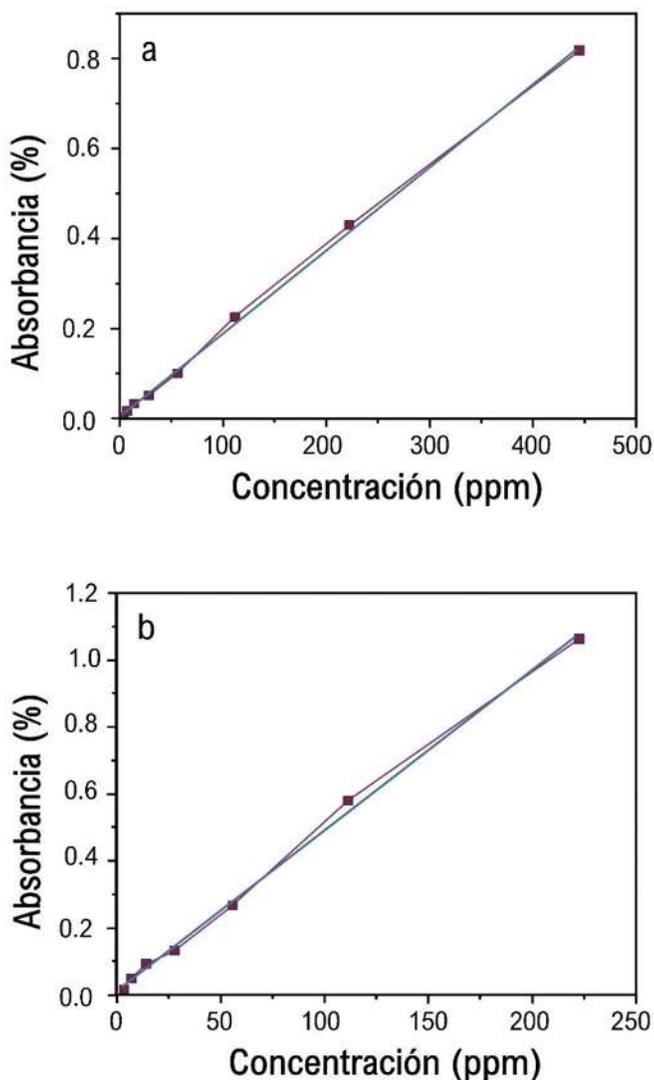


Figura 4.4. Curvas de calibración de ácido nalidíxico en las longitudes de onda a) 334 nm; b) 258 nm.

4.3. Experimento de adsorción discontinua de NAL ó NAD

Con el fin de determinar la capacidad de adsorción de NAL (figura 4.5), se realizaron pruebas a 10 de los materiales (Tabla 4.5), empleando una solución de 50 mg/L de Ácido nalidíxico y 0.5 g de material sintetizado a temperatura ambiente y con agitación constante, realizando muestreos cada 5 minutos. En la figura 4.5 se presentan los resultados del material con mayor porcentaje de la molécula NAL adsorbida por los materiales óxidos mixtos laminares (OML) Mg/Fe/Al y Mg/Al, datos obtenidos de la tabla 4.5.



Tabla 4.5. Porcentajes de remoción de NAL con materiales de composición Mg/Fe/Al.

Óxidos Mixtos Laminares	Máximo % de remoción de NAL
Material 1	48.15%
Material 2	49.15%
Material 3	48.78%
Material 4	47.5%
Material 5	47.89%
Material 6	50.03%
Material 7	48.50%
Material 8	50.15%
Material 9	49.30%
Material 10	48.67%

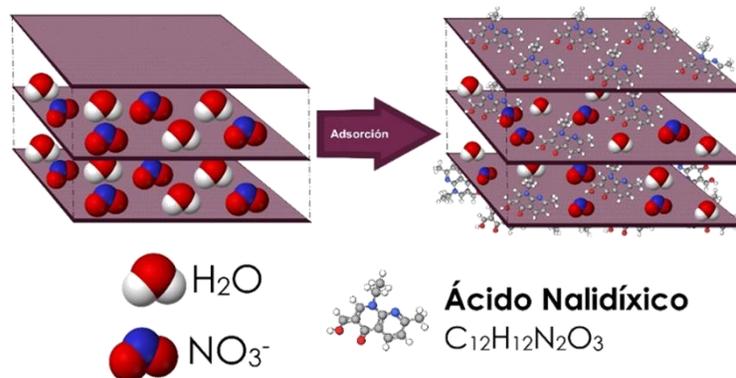


Figura 4.5. Proceso de adsorción discontinua de NAL en los materiales óxidos mixtos laminares.

El material presenta su máxima capacidad de adsorción de la molécula bioactiva NAL a los 90 min, después de este tiempo se mantiene constante el porcentaje removido. Se removió aproximadamente un 50% de la molécula NAL presente en la solución, en los primero 15 min. este material removió un 38% (Tabla 4.6). El material de composición Mg/Al presento una capacidad de remoción máxima de 42.65% presentando variaciones de manera continua hasta llevar a un valor ≈41%. Siendo el OML Mg/Fe/Al el que presento mayor capacidad de remoción (Figura 4.6).



Tabla 4.6. Porcentaje de remoción de la molécula de Ácido nalidíxico con material óptimo de composición Mg/Fe/Al ($T=20^{\circ}\text{C}$; $\text{pH}= 6-7$; concentración de NAL: 50 g/L).

%Remoción de NAL \pm Cv OML Mg/Al	Tiempo (min)	%Remoción de NAL \pm Cv OML Mg/Fe/Al
0	0	0
26.45 \pm 0.23	15	36.88 \pm 0.78
34.89 \pm 0.31	20	40 \pm 0.25
37.47 \pm 0.14	25	42.75 \pm 0.54
39.24 \pm 0.35	30	44.36 \pm 0.36
40.32 \pm 0.41	35	46.31 \pm 0.99
41.21 \pm 0.10	40	47.13 \pm 0.24
42.65 \pm 0.11	45	47.5 \pm 0.18
42.45 \pm 0.23	50	48.19 \pm 0.84
42.38 \pm 0.31	55	48.31 \pm 0.57
42.35 \pm 0.52	60	48.39 \pm 0.64
41.89 \pm 0.75	65	48.49 \pm 0.26
41.62 \pm 0.23	70	48.64 \pm 0.24
41.48 \pm 0.76	75	48.83 \pm 0.68
41.36 \pm 0.86	80	48.96 \pm 0.60
41.24 \pm 0.16	85	49.15 \pm 0.88
41.13 \pm 0.42	90	49.34 \pm 0.75
41.06 \pm 0.22	95	49.54 \pm 0.34
40.94 \pm 0.97	100	50.20 \pm 0.88
40.88 \pm 0.45	105	50 \pm 1.02
40.84 \pm 0.62	110	50.08 \pm 1.05
40.80 \pm 0.15	115	50.13 \pm 0.88
40.78 \pm 0.27	120	50.15 \pm 0.44
3.600800572	Desviación estándar:	17.7788679

$$\% \text{ del Coeficiente de desviación estándar (Cv)} = \frac{SD}{\bar{X}} \times 100 \quad (\text{Ec. 50})$$

Donde:

- SD: Desviación Estándar
- \bar{X} : Promedio

Debido a que el % del Coeficiente de desviación estándar es $<2\%$ indica una reproducibilidad aceptable a los parámetros y por ende resultados confiables.

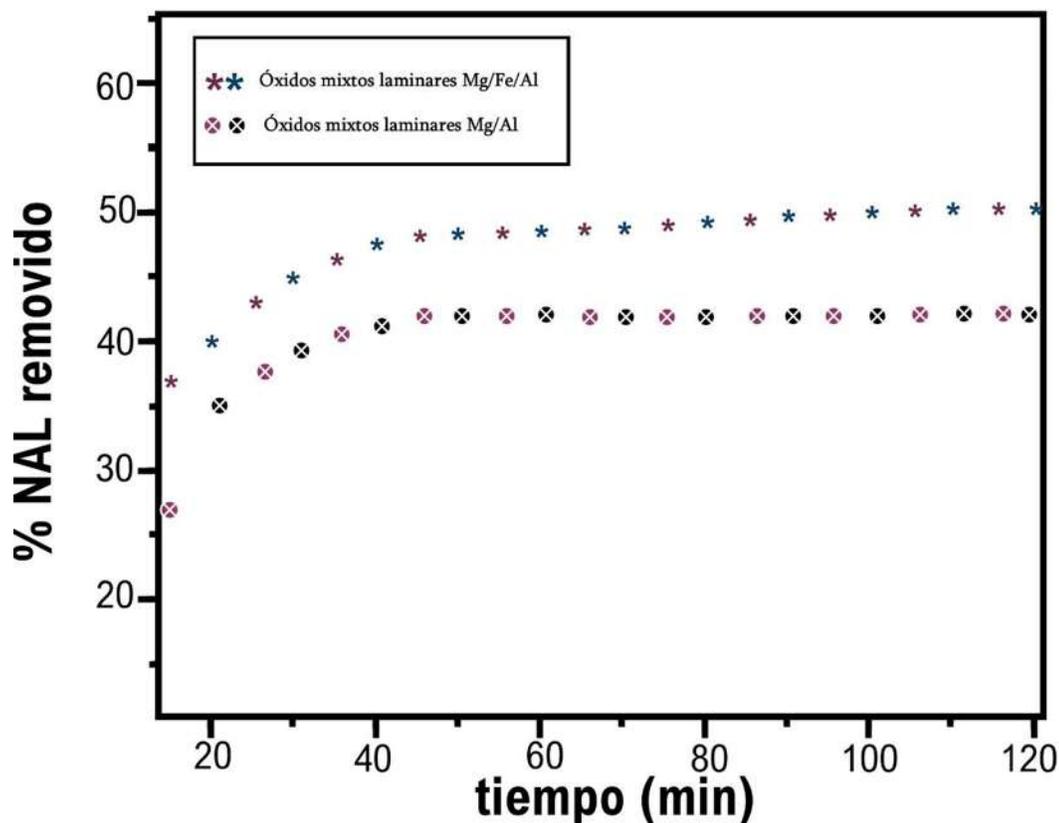


Figura 4.6. Porcentaje de remoción de la molécula de Ácido nalidíxico (NAL) con materiales de composición Mg/Fe/Al y Mg/Al ($T=20^{\circ}\text{C}$; $\text{pH}=6-7$ a 50 mg/L).

4.4. Análisis Texturales: Análisis BET

La distribución de poro de los materiales, mostrado en la Figura 4.7, es de suma importancia para analizar la superficie de los óxidos mixtos laminares. En este sentido, se apreció que las muestras exhibieron una distribución bimodal centradas entre $60-480\text{ \AA}$ y en 160 \AA . Por su parte, los datos obtenidos de las propiedades textuales mostradas en la Tabla 4.7 muestran los valores expresados.

La técnica de adsorción-desorción de nitrógeno a -196°C fue usada para determinar el área específica y para conocer el tamaño de poro de los materiales. Las isotermas de adsorción son gráficos que se basan en la relación de la cantidad de gas adsorbido por unidad de masa de los sólidos entre la presión relativa, a una temperatura conocida. En la Figura 3.4 se muestran los resultados obtenidos. Estas son del tipo IV por su forma según la IUPAC que corresponde a sólidos mesoporosos y tienen un lazo de ciclo de histéresis del tipo H_3 . Estas histéresis se encuentran generalmente en sólidos que consisten en agregados o aglomerados de partículas que forman poros en forma de hendidura (placas o



partículas afiladas como cubos), con tamaño y / o formas uniformes (tipo H₄) o no uniformes (tipo H₃).

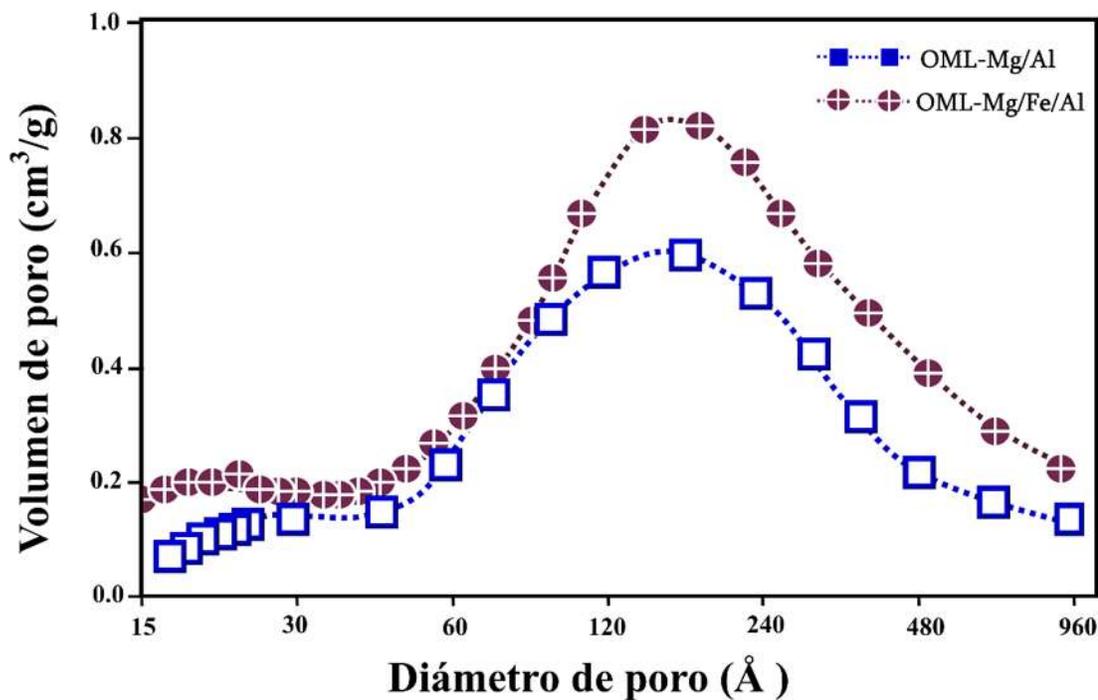


Figura 4.7. Distribución de poros de los OML.

Tabla 4.7. Valores de análisis texturales de los OML sintetizados.

Muestra	Área superficial específica (m ² /g)	Volumen de poro (cm ³ /g)	Diámetro promedio de poro (nm)
Mg/Al	120	0.370	7
Mg/Fe/Al	165	0.387	9

4.5. Análisis Termogravimétrico

En este apartado se presentan los resultados obtenidos de los análisis termogravimétricos realizados en la termobalanza para cada material y para la molécula bioactiva de interés. Dichos análisis representan la descomposición térmica de los óxidos mixtos laminares cuando se someten a un programa de calentamiento hasta una temperatura de 600°C.



De manera general se puede observar dos saltos de pérdida de peso diferenciados. El primer salto, se da en el rango de temperaturas entre 21-245°C, y corresponde con la deshidratación del óxidos mixtos laminares. Por debajo de los 100°C existe pérdida de agua que se encuentra adherida en la superficie del material. En temperaturas de >100°-250°C se pierde el agua localizada en el espacio interlaminar de los materiales. El segundo salto se observa la pérdida de masa provocada por la descomposición química, por la pérdida de los grupos hidróxidos unidos a los cationes situados en las laminas del material, y por la pérdida de aniones hospedados en la zona interlaminar.

Se muestra el termograma del ácido nalidíxico NAD. Este presenta un solo salto a una temperatura de 305.58 °C degradándose por completo a materia orgánica perdiendo el 19.88 % de su peso total.

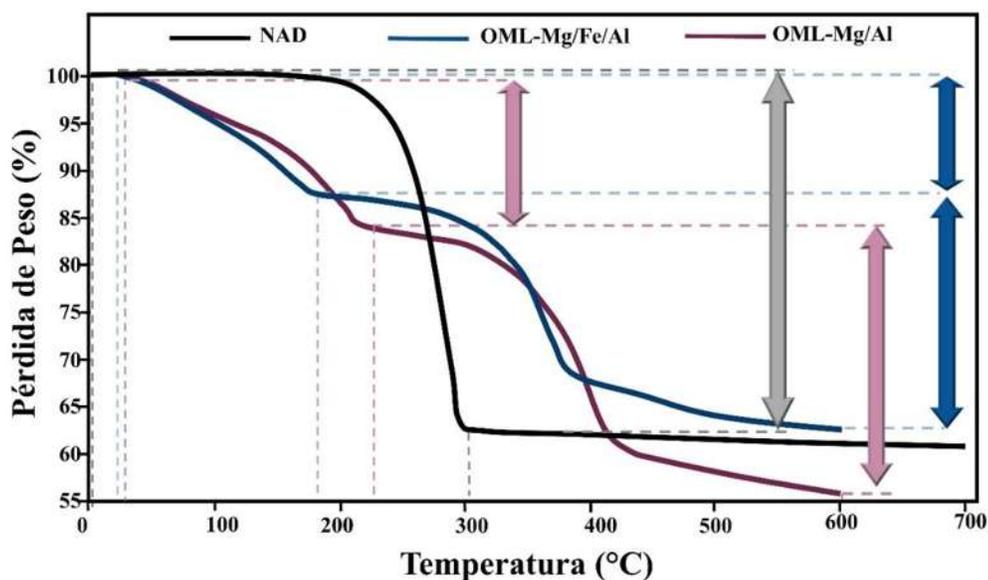


Figura 4.8. Termogramas de los OML y del NAD.



4.6. Difracción por Rayos X (DRX)

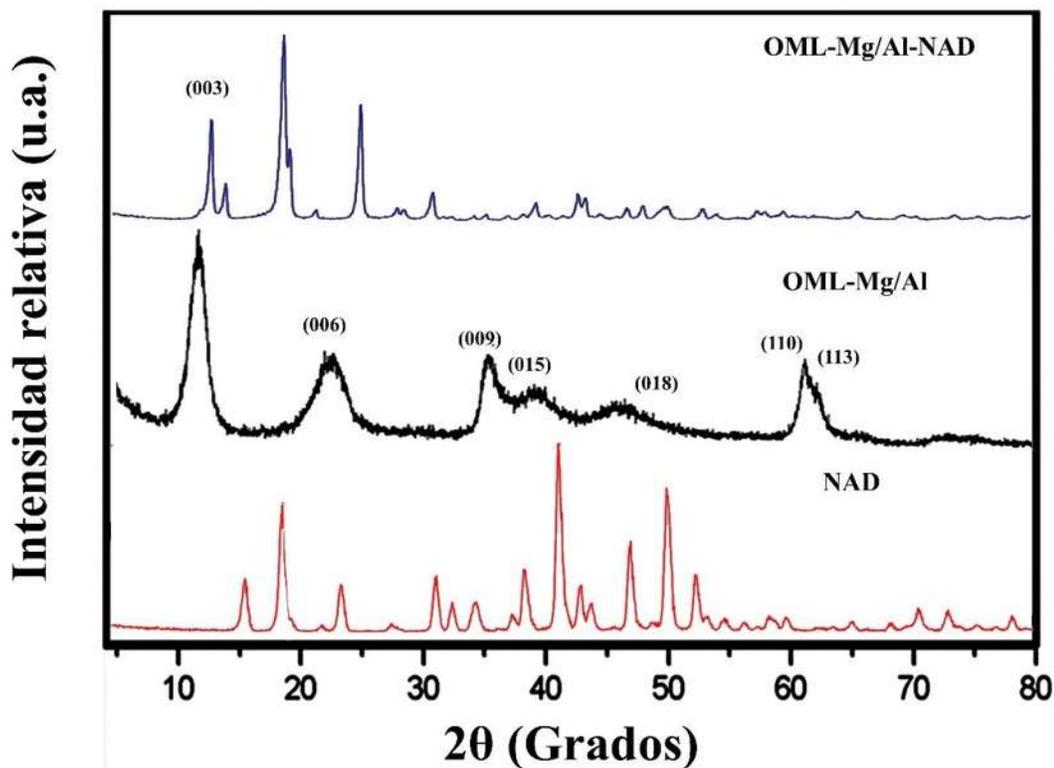


Figura 4.9. Difracción de rayos X de los OML-Mg/Al, OML-Mg/Al posterior al proceso de adsorción y del NAD.

Como resultado del proceso de adsorción, se puede observar en el difractograma del OML Mg/Al-NAD (Figura 4.9), que la reflexión 003 asociada al espacio basal, se desplazó hacia bajos ángulos 2θ , indicando con esto que la región interlaminar se ha expandido, como era de esperarse dado el tamaño de la molécula NAL. Adicionalmente, se puede constatar que no hay evidencia de reflexiones asociadas a OML de partida, lo que indica que la adsorción por el intercambio de aniones fue completa. Evidentemente, este resultado es un indicio de la adsorción.

Se puede inferir, de acuerdo a los análisis de DRX, que la adsorción de la molécula bioactiva NAD o NAL en la región interlaminar de OML Mg/Al es exitosa por el método de intercambio aniónico a temperatura ambiente.

En la figura 9 puede observarse que, posterior a la adsorción los materiales no presentan las reflexiones características pertenecientes al Ácido Nalidíxico, lo



que indica que esta molécula no está presente como impureza, sino en la región interlaminar.

En la figura 10, representa el OML-Mg/Fe/Al-NAD a temperatura ambiente cuyas reflexiones asociadas al espacio basal se encuentran desplazadas a ángulos en 2θ similares a las del OML Mg/Al-NAD, siendo de 8.17° en 2θ con un espacio basal de 10.85 \AA para (c) y un desplazamiento hacia ángulos menores 8.17° en 2θ para (d) con un espacio basal de 10.85 \AA y una altura interlaminar de 3.45 \AA para (c) y 3.46 \AA para (d). El aumento interlaminar corresponde a 10.8 \AA para ambos híbridos. Esto significa que se tiene una altura de galería de 3.45 \AA . Asumiendo un espesor de lámina de 4.8 \AA y dadas las dimensiones de NAD ($9.83 \times 7.35 \times 2.44$) esta altura interlaminar sugiere que la posición que adopta la molécula NAD o NAL dentro del espacio basal es a lo ancho, es decir paralelo a las láminas, en monocapa (Figura 4.11).

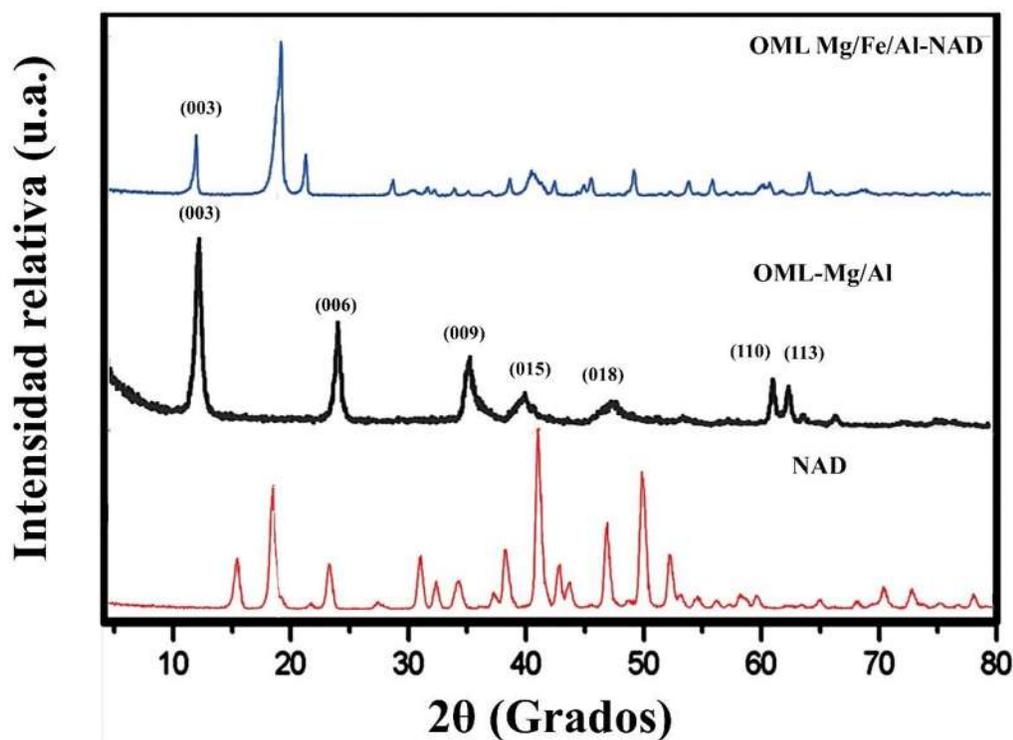


Figura 4.10. Difracción de rayos X de los OML-Mg/Fe/Al, OML-Mg/Fe/Al posterior al proceso de adsorción y del NAD.

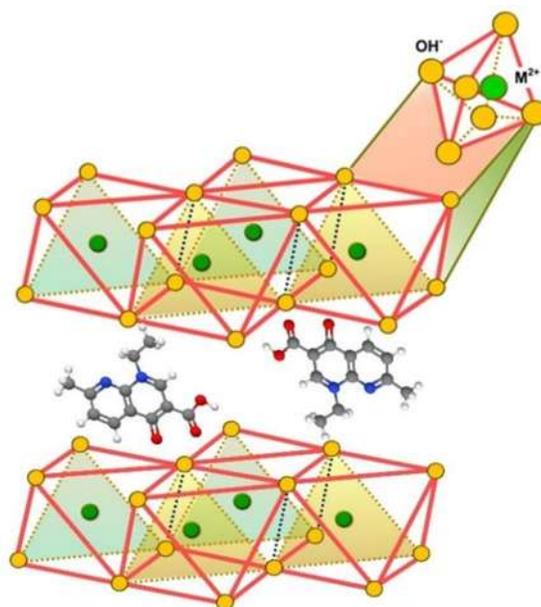


Figura 4.11. Esquema del arreglo espacial de la molécula NAD en los OML.

4.7. Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)

Para el espectro de infrarrojo del NAD, se muestran bandas intensas a 1706 y 1615 cm^{-1} las cuales corresponden a vibraciones de estiramiento del grupo carboxílico y del anillo tipo piridona, respectivamente. Las bandas a 1442 y 1469 cm^{-1} corresponden a las vibraciones de estiramiento de los enlaces C—C de los anillos aromáticos. Las vibraciones de deformación de los enlaces N-CH ocurren en las regiones de 805, 972, 1130, 1254 y 1516 cm^{-1} . La banda a 1355 cm^{-1} pertenece al modo de vibración de estiramiento del enlace C=N. Finalmente, (Kaassis et al, 2016) menciona que las vibraciones de estiramiento de los enlaces C—H del grupo metilo y etilo ocurren en 2984 y 3044 cm^{-1} , respectivamente.

El espectro los OML-Mg/Al-NAD presentan la banda ancha correspondiente a las vibraciones de los enlaces O—H alrededor de los 3500 cm^{-1} , además de un visible ensanchamiento de ésta, lo que sugiere la formación de puentes de hidrógeno entre el NAD. La banda intensa en los 1625 cm^{-1} se asocia a la vibración de los enlaces COO⁻ indicativo de la presencia del NAD. Se percibe una banda en 1452 cm^{-1} , la cual corresponde a la vibración del $\delta_{\text{as}}\text{-CH}_3$ (Rojo,200). Por otra parte, las dos vibraciones alrededor de 1230~1030 cm^{-1} en el espectro (d) corresponde a la vibración del grupo de las aminas cíclicas. En la literatura (Rojo, 2000) menciona la banda mediana a 1452 cm^{-1} está asociada al modo de vibración tijereteo para -CH₂- posiblemente adyacente al N⁺.

Se muestran los espectros de IR de los materiales OML-Mg/Al y OML-Mg/Fe/Al, estos espectros proporcionan información sobre la estructura química



que poseen las muestras sintetizadas. Las bandas de los espectros correspondientes a los movimientos de estiramiento de los grupos (OH^-) en la lámina tipo brucita se encuentran alrededor de $3460\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$. Aproximadamente entre $1647\text{-}1644\text{ cm}^{-1}$ se encuentra una vibración de torción perteneciente al H_2O .

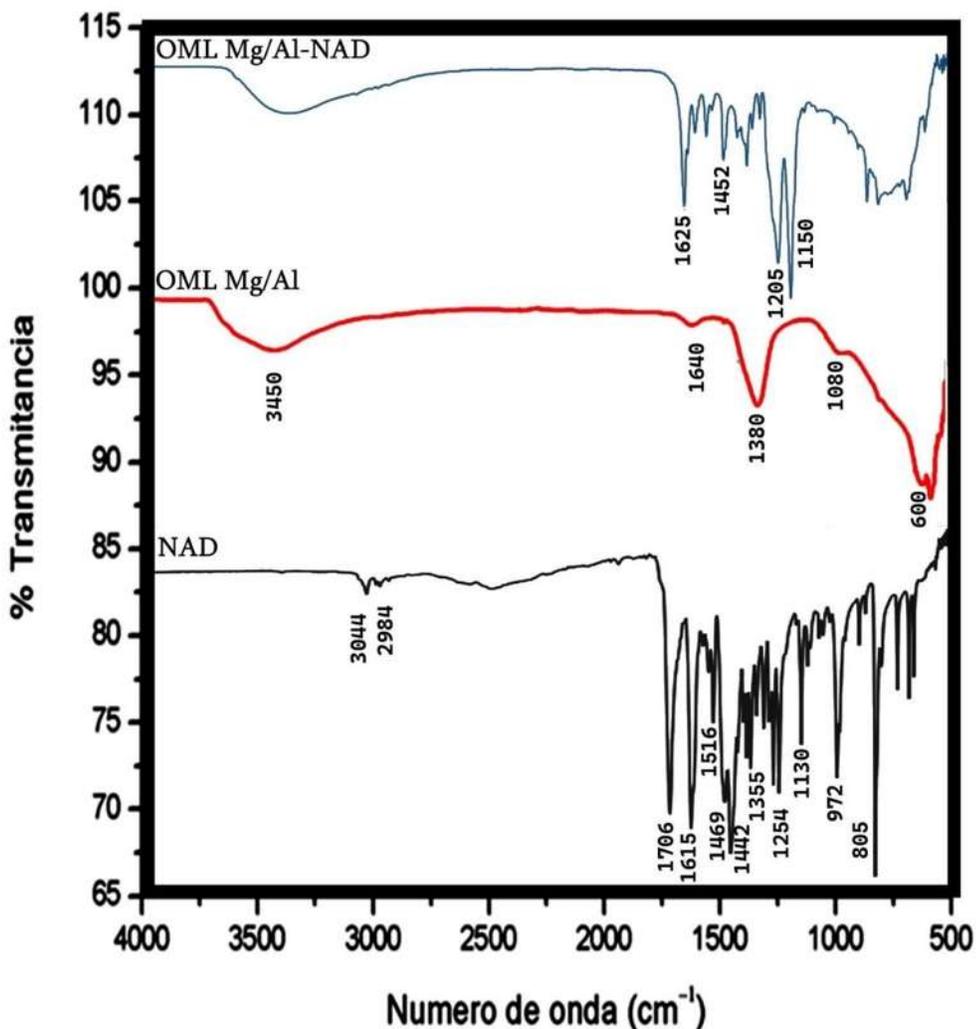


Figura 4.12. Espectros de FTIR de OML-Mg/Al; OML-Mg/Al-NAD (posterior al proceso de adsorción) y de la molécula de NAD.

La región que va desde los 500 cm^{-1} hasta 1000 cm^{-1} , muestra las vibraciones características de los enlaces que forman los octaedros de las láminas tipo brucita (Mg-OH y Al-OH); aproximadamente en 950 cm^{-1} se encuentran los enlaces pertenecientes a los grupos Al-OH y cercano a los 600 cm^{-1} se encuentra la banda correspondiente al enlace Mg-OH . Algunos estudios reportan que los grupos Fe-OH presentan bandas en los rangos que van de $3450\text{ a }3160\text{ cm}^{-1}$ (Biswick et al, 2010). Los nitratos NO_3^- se encuentran alrededor de la banda de



1380 cm^{-1} , mientras que los carbonatos presentes en los materiales OML presentan bandas entre 1370 cm^{-1} y 870-750 cm^{-1} . En la Tabla 8.3 se resumen las regiones características de los enlaces presentes en los materiales.

Ambos materiales OML Mg/Al y Mg/Fe/Al poseen cierto contenido de NO_3^- provenientes de las sales empleadas en la síntesis de los materiales, se puede percibir una mayor definición y altura de las bandas asignadas al CO_3^{2-} presentes en el material OML-Mg/Fe/Al, lo que nos sugiere que presenta una mayor cantidad de este anión en la zona interlaminar, esto debido al exceso de carbonato que se adicionó durante la síntesis de este material y a que los compuestos OML presentan una mayor afinidad hacia este anión.

Tabla 4.8. Regiones características de los enlaces presentes en los materiales OML.

Número de onda (cm^{-1})	Asignación de bandas
3400 - 3600	Estiramiento de OH-
3160 - 3450	Fe-OH
1640	Puentes de Hidrógeno entre H_2O
1380	NO_3^-
870 – 750	C
1080	Al-OH
600	Mg-OH

Después poner a prueba los materiales en la adsorción de NAD, se puede observar que todas las bandas se mantienen, pero con una reducción de su intensidad. Teniendo en cuenta la reducción de la mayoría de las señales del espectro al llevarse a cabo el proceso de adsorción, se puede inferir que esto ocurre sobre los distintos grupos funcionales presentes en los Óxidos mixtos laminares. Los espectros FTIR de los OML mostraron cambios de los grupos funcionales donde se aprecia un incremento significativo asociado con las bandas de estiramiento de hidroxilo con enlaces de hidrógeno y H_2O en la superficie y en la capa intermedia.

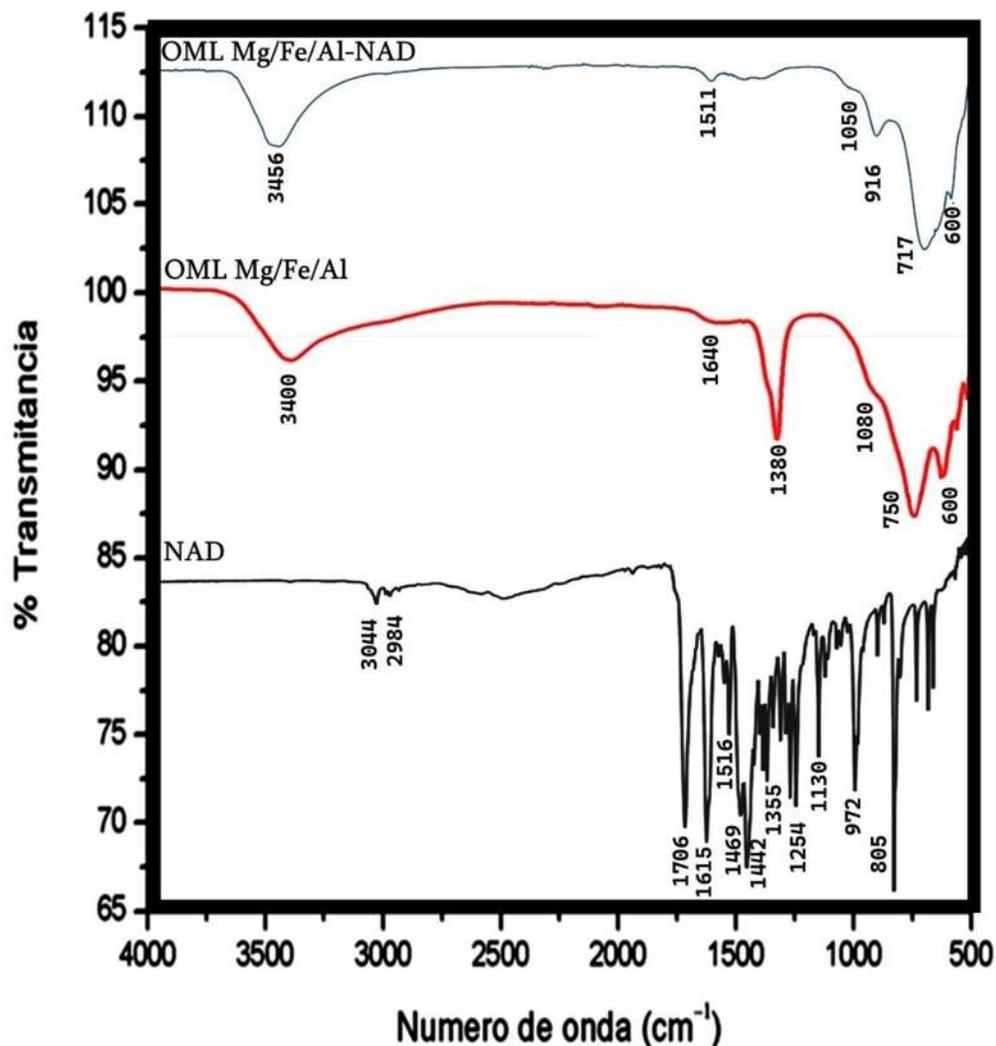


Figura 4.13. Espectros de FTIR de OML-Mg/Fe/Al; OML-Mg/Fe/Al-NAD (posterior al proceso de adsorción) y de la molécula de NAD.

Al no presentar cambios significativos en el estado de las bandas y grupos funcionales existentes se descarta una quimisorción, es decir que exista una interacción química entre el adsorbato y adsorbente donde las moléculas o átomos del adsorbato se adhieren a la superficie del adsorbente llevando a cabo la formación de enlaces químicos que estar presentes se mostrarían en los espectros FTIR posteriores al sometimiento de los materiales a adsorción.

A diferencia de los espectros de IR obtenidos de las OML-Mg/Al-NAD en el material OML Mg/Fe/Al-NAD, en los segundos hay ausencia de las pequeñas bandas de absorción asociadas a los iones de carbonato absorbidos. Por otra parte las bandas localizadas entre los 500 y 1050 cm^{-1} , se atribuyen a la vibración de los enlaces M—O en las láminas.



4.8. Isotermas de adsorción

Aunque ambas muestras de OML (Mg/Al y Mg/Fe/Al) fueron utilizadas en los experimentos de adsorción, la muestra OML-Mg/Fe/Al que incluye cationes de Fe^{2+} , los resultados analizados aportan que dicho material favorece en su aplicación en el proceso de adsorción de la molécula bioactiva NAD o NAL. Por tal motivo, la muestra OML-Mg/Fe/Al fue empleada para evaluar los diferentes parámetros que influyen el proceso de adsorción, ya que fue la que presentó mayor capacidad de adsorción de NAD.

La isoterma de adsorción del material OML- Mg/Fe/Al se muestra en la figura 8.5 y se determinó a temperatura ambiente, en un tiempo de 90 minutos, tiempo en el cual alcanzó el equilibrio; se emplearon 0.5 g de OML-Mg/Fe/Al en 50 mL de solución de NAD con concentraciones de 25 a 150 mg/L. La determinación de la concentración en la solución (C_{Ae}) se realizó a una longitud de onda de 334 nm. La determinación de la cantidad adsorbida en el equilibrio (q_e) se calculó mediante un balance de materia, descrito en el capítulo anterior.

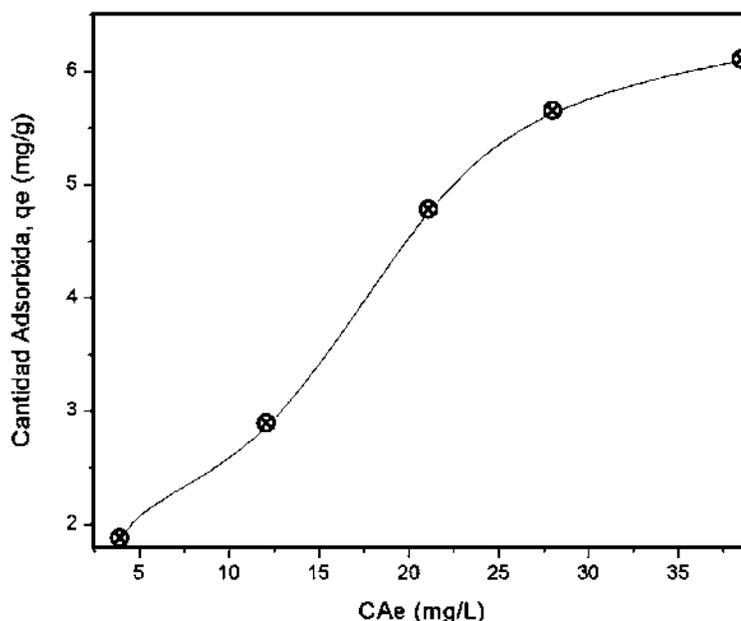


Figura 4.14. *Isoterma de adsorción del NAL en la muestra OML-Mg/Fe/Al ($T=20^{\circ}\text{C}$; $\text{pH}=6-7$; concentración de NAL: 25-150 mg/L).*

4.8.1. Ajuste de los resultados a modelos de isotermas

Las isotermas de Langmuir y Freundlich se emplean para describir comportamientos no lineales en el equilibrio. En las Figuras 8.6 y 8.7 se muestran los ajustes de los valores experimentales, determinando a que tipo de modelo de isoterma se aproxima más el proceso de adsorción de NAL en el material OML-Mg/Fe/Al.

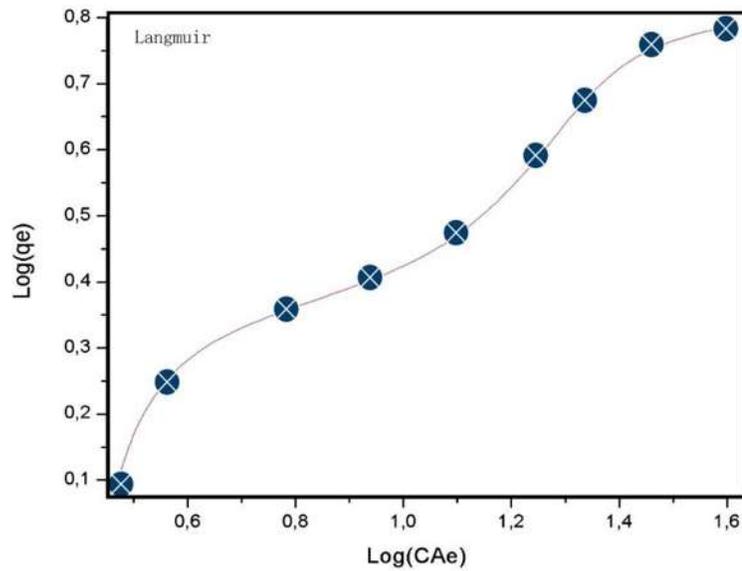


Figura 4.15. Isotherma ajustada al modelo de Langmuir para la adsorción del NAL sobre el material OML-Mg/Fe/Al ($T=20^{\circ}\text{C}$; $\text{pH}= 6-7$; concentración de NAL:50 mg/L).

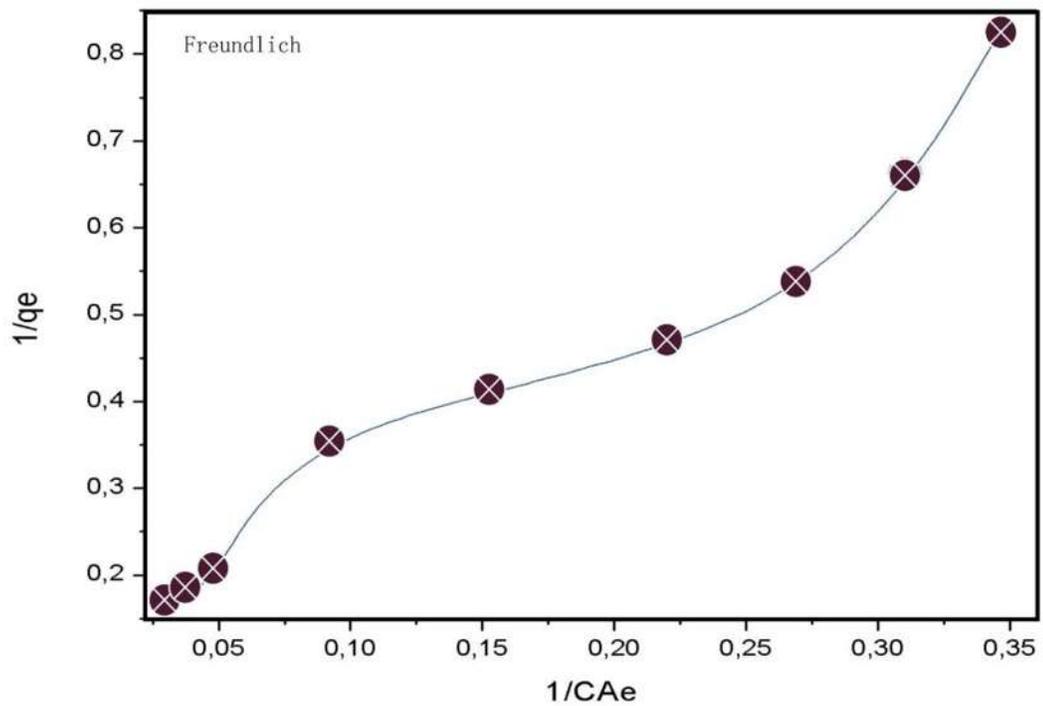


Figura 4.16. Isotherma ajustada al modelo de Freundlich para la adsorción del NAL sobre el material OML-Mg/Fe/Al ($T=20^{\circ}\text{C}$; $\text{pH}= 6-7$; concentración de NAL:50 mg/L).



Tabla 4.9. Parámetros del ajuste de la isoterma de Langmuir y Freundlich para la adsorción del NAL sobre el material OML-Mg/Fe/Al ($T=20^{\circ}\text{C}$; $\text{pH}= 6-7$; concentración de NAL: 50 mg/L).

Isoterma de Langmuir			Isoterma de Freundlich		
K_L	Q_m	R^2	K_F	N	R^2
0.082	7.21745	0.824	0.7634	1.6186	0.923

El análisis de los modelos de adsorción presentó un mayor ajuste a el modelo de Freundlich ($R^2=0.914$) con respecto al modelo de Langmuir ($R^2=0.824$). En el modelo de Freundlich la constante K es una medida de la capacidad de adsorción, entre mayor sea este valor, indica una capacidad total de adsorción mayor. Mientras que el valor de n indica una mayor afinidad de sorción, valores de $1/n$ inferiores a 1 indican una mayor capacidad y facilidad de adsorción, el valor obtenido en la adsorción de NAD sobre el material OML-Mg/Fe/Al- es igual a 0.653, lo que nos sugiere que el material presenta una facilidad de adsorción de NAD o NAL.

Realizando un análisis simple podemos decir que el material OML-Mg/Fe/Al cumple con las características adecuadas para utilizarse como adsorbente de NAL en efluentes acuosos.

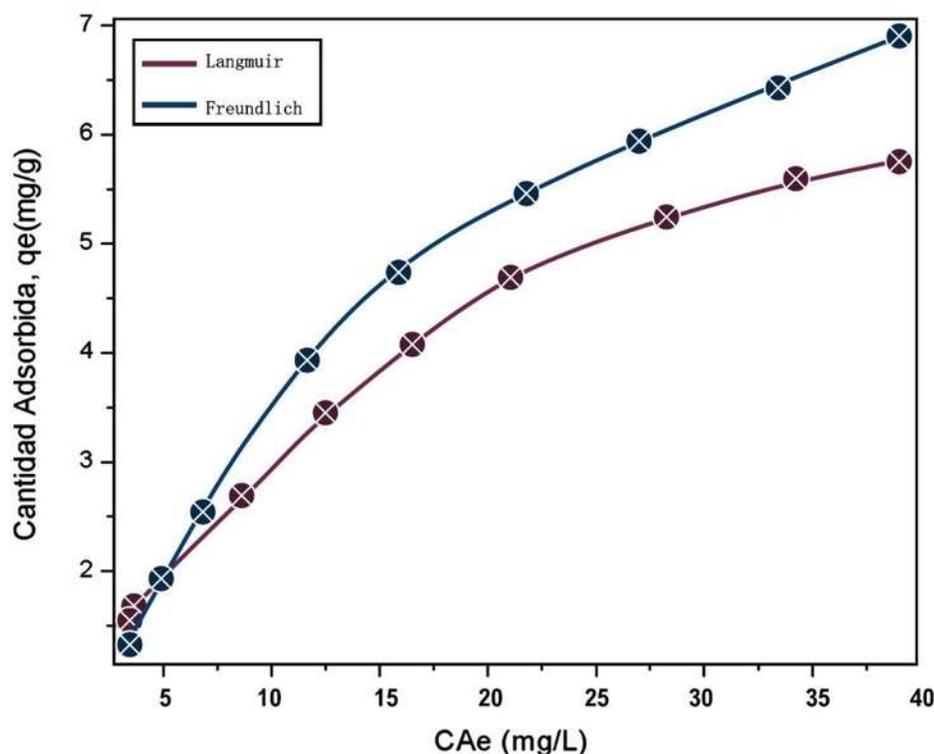


Figura 4.17. Ajuste de datos a los modelos de Langmuir y Freundlich para la adsorción del NAL sobre el material OML-Mg/Fe/Al ($T=20^{\circ}\text{C}$; $\text{pH}= 6-7$; concentración de NAL: 50 mg/L).



4.9. Cinética de adsorción

A fin de poder entender el proceso de adsorción, existen varios modelos cinéticos que se utilizan para estudiar el tipo de adsorción y el mecanismo al cual se encuentra asociado dicho proceso. Mediante los datos presentados en la cinética de adsorción, se llevó a cabo un análisis matemático con el fin de encontrar un modelo cinético que mejor describa el proceso de adsorción. Para lo cual, se utilizaron los modelos de Lagergren (pseudo-primer orden), Pseudo-segundo orden y Elovich, esto mediante un análisis de regresión no lineal con el uso de los programas Fortran 90 y el graficador Gnuplot. En la Figura 4.18 se presenta el modelo cinético para la remoción de NAL, donde los datos presentan un mejor ajuste al modelo de Lagergren (pseudo primer orden) con un coeficiente de correlación de 0.9573, dicho modelo establece que el mecanismo de adsorción se lleva a cabo mediante un proceso físico (fisisorción), supone que la superficie de adsorción es heterogénea, por lo que se exhiben diferentes energías de activación. Mientras que el modelo que menos se ajustó a los datos fue el de Elovich.

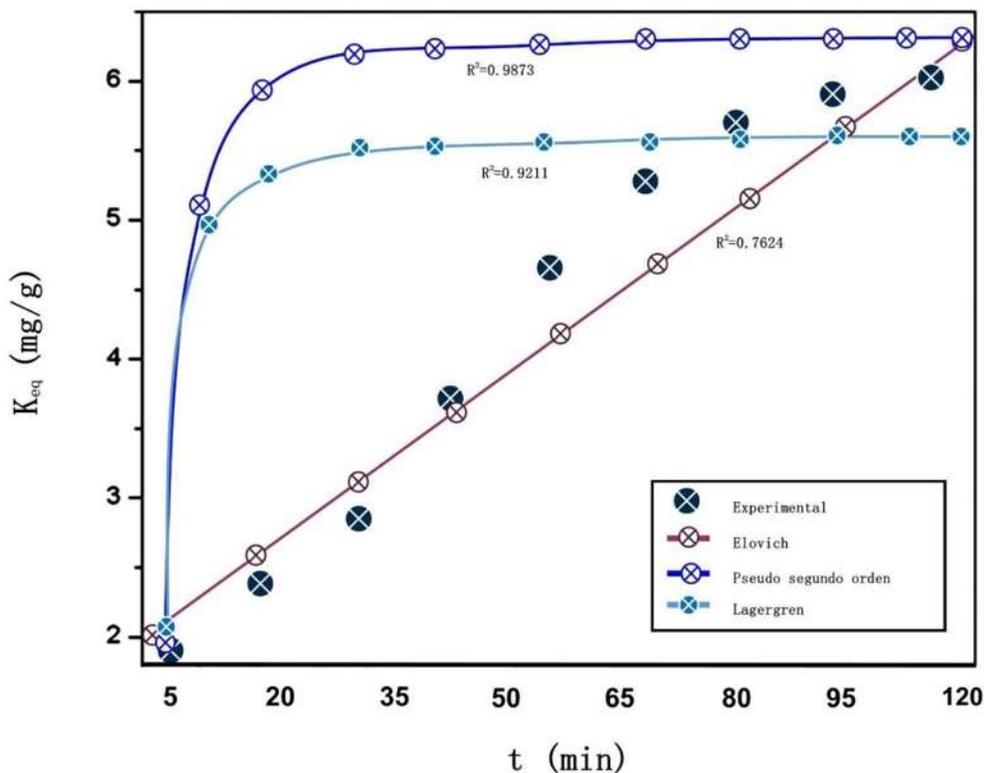


Figura 4.18. Modelos cinéticos del proceso de adsorción de NAL sobre el material OML-Mg/Fe/Al ($T=20^{\circ}\text{C}$; $\text{pH}= 6-7$).



Tabla 4.10. Parámetros cinéticos obtenidos al aplicar diferentes modelos al proceso de adsorción de NAL sobre el material OML-Mg/Fe/Al ($T=20^{\circ}\text{C}$; $\text{pH}= 6-7$)

<i>Modelo</i>		
<i>Lagergren (Pseudo Primero orden)</i>	<i>Pseudo Segundo orden</i>	<i>Elovich</i>
$R^2=0.9573$	$R^2=0.9017$	$R^2=0.8473$
$k_{eq}=1.020 \text{ mg/g}$	$k_{eq}=0.8663 \text{ mg/g}$	$\alpha= 0.5381 \text{ mg/g}$
$K_1=0.0172 \text{ min}^{-1}$	$K_2=4.4568 \text{ g/mg*min}$	$\beta= 0.0097 \text{ min}^{-1}$

4.10. Efecto de la temperatura

Uno de los factores que influyen sobre el proceso de adsorción es la temperatura; para observar el efecto de la temperatura sobre el material OML-Mg/Fe/Al durante el proceso de adsorción. Como parte del diseño experimental factorial 2^3 considerando como temperatura optima 30°C , se realizaron experimentos de adsorción empleando tres temperaturas, baja (20°C), optima (30°C) y alta (40°C).

En la Figura 4.19 se observa que, al incrementar la temperatura, disminuye la cantidad adsorbida del NAL o NAD en el material, lo cual sugiere que se trata de un proceso exotérmico común en el proceso de adsorción, debido a que cuando los adsorbatos son adsorbidos por el adsorbente se libera calor. El aumento de la temperatura puede ocasionar que los sitios superficiales incrementen su reactividad. También la difusión en el poro del material proporciona un acceso para que el NAD llegue al sitio de adsorción, la velocidad de difusión incrementa conforme aumenta la temperatura.

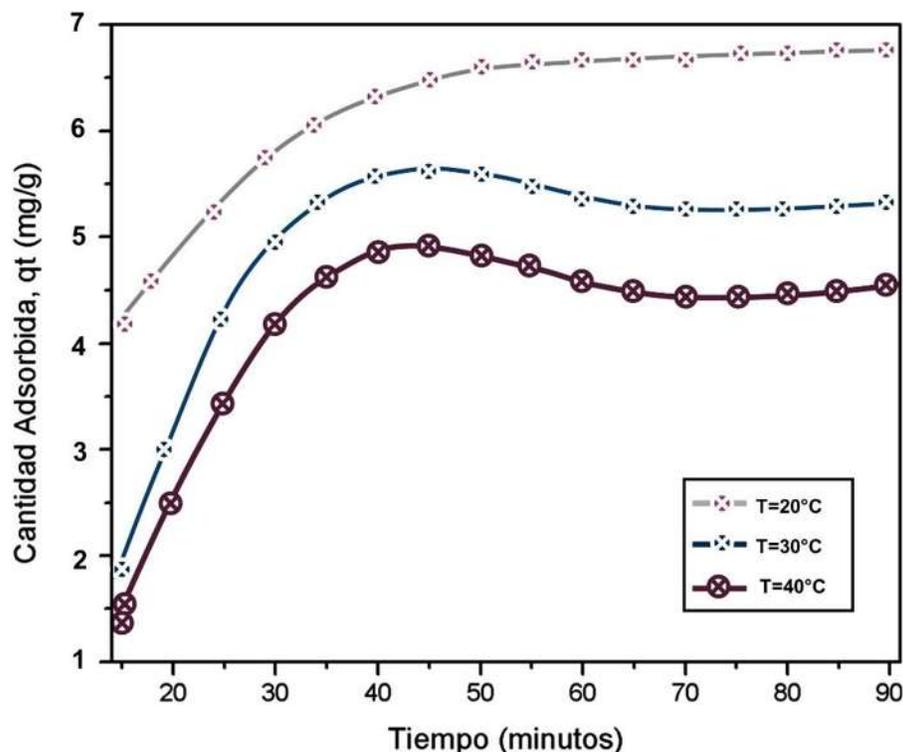


Figura 4.19. Efecto de la Temperatura sobre el proceso de adsorción del NAD sobre la muestra OML-Mg/Fe/Al

4.10.1. Estudio termodinámico

El estudio termodinámico para los materiales OML Mg/Fe/Al se establecieron para temperaturas de 20, 30 y 40 °C como se puede apreciar en la tabla 4.11.

Tabla 4.11. Parámetros termodinámicos calculados para la adsorción de NAD.

Temperatura	E_a ($\frac{KJ}{mol}$)	R^2	ΔG° ($\frac{KJ}{mol}$)	ΔH° ($\frac{KJ}{mol}$)	ΔS° ($\frac{KJ}{mol \cdot K}$)
20°C			-25.64		
30°C	28.053	0.8873	-25.34	-28.42	0.073
40°C			-25.14		

Los valores de ΔG° , ΔH° y ΔS° para la adsorción de Ácido Nalidixico (NAD o NAL) sobre Óxidos mixtos laminares (OML) se muestran en las Tabla 4.11. El valores de la energía de Gibbs (ΔG°) son negativos y disminuyen con el incremento de la temperatura, lo que indica que el proceso de adsorción ocurre de forma espontánea con un considerable decrecimiento al elevar la temperatura. Los



valores negativos del cambio de entalpía (ΔH°) muestran que el proceso de adsorción de la molécula bioactiva sobre los materiales se están llevando a cabo. Los valores positivos del cambio de entropía (ΔS°) indican la baja aleatoriedad en la interfase adsorbente/disolución y por lo tanto reversibilidad (Pérez et al, 2011).

La energía de activación asociada al proceso de adsorción por lotes del NAD, sobre materiales OML Mg/Fe/Al se encuentran por debajo de los 40 kJ/mol. Los autores (Banerjee, et al, 1997) indican que energías de activación bajas con valores que van desde 5 a 40 kJ/mol son característicos de procesos físicos mientras que valores superiores a 40 kJ/mol hasta 800 kJ/mol indica procesos químicos, por lo tanto, con base a lo anterior de manera general se asume que en la adsorción del presente estudio rigen procesos de fisisorción. En cuanto al cambio de entalpía los valores obtenidos para los OML están inferiores a 40KJ/mol. En palabras de (Esteves et al, 2012) la entalpía de adsorción para procesos físicos es menor a 40 kJ/mol, lo cual concuerda con el criterio establecido para la energía de activación definiendo al proceso de adsorción como físico.

4.11. Efecto del pH

De acuerdo con los estudios reportados, el pH favorece el proceso de adsorción siempre y cuando el pH_{pzc} sea mayor al pH de la solución, para el material sintetizado OML-Mg/Fe/Al se reporta un pH_{pzc} a valores de pH de 10.9 a 11.1 (Tabla 4.12). Por esto podemos decir que la superficie del material presenta un incremento de carga positiva conforme el pH disminuye y con esto se favorece el proceso de adsorción por parte del material.

La literatura nos menciona que generalmente la adsorción de aniones sobre los compuestos hidrotalcita sintéticas tiende a decrecer en cuanto se incrementa en pH. Para analizar el comportamiento de los adsorbentes con respecto al pH se debe de tomar en consideración el punto de carga cero (pH_{PZC}). El pH_{PZC} se define como el valor de pH en el cual la carga neta total (externa e interna) de las partículas sobre la superficie del material adsorbente es neutra, es decir, el número de sitios positivos y negativos es igual. En la Tabla 4.12, se muestra el valor pH_{PZC} de diferentes materiales OML

La superficie de los OML se encuentra negativamente cargada cuando el pH de la solución es mayor al pH_{pzc} , por lo tanto, en intervalos de pH elevados, los oxianiones serán repelidos por la superficie de los OML. Para valores de pH menores al pH_{pzc} del material, la superficie está cargada positivamente, favoreciendo la adsorción de los oxianiones.

Por otra parte, en intervalos de pH muy bajos, la estabilidad de la estructura del material se ve afectada y disminuye la adsorción de los oxianiones. También en intervalos de pH muy elevados, la adsorción de los oxianiones se ve afectada por el crecimiento competitivo de los iones OH^- .



Tabla 4.12. (Punto zero de carga) pH de materiales Óxidos Mixtos laminares.

Composición del material OML	pH _{pzc}
Mg/Al	12.0-12.5
Mg/Fe	8.9
Mg/Fe/Al/Cl	10.9-11.1
Li/Al	7.2
Zn/Al	10.4-11.0

En la Figura 4.20 se muestra la capacidad de adsorción de la muestra OML-Mg/Fe/Al a diferentes valores de pH, en medio básico, ácido y neutro. La tendencia de adsorción de la molécula bioactiva NAD o NAL en la muestra OML-Mg/Fe/Al indica que, a valores básicos, la capacidad de adsorción por parte de los materiales tiende a disminuir. Para llevar a cabo el estudio se realizaron pruebas en medios acuosos sintéticos que simularán valores de pH en donde la molécula biológica de interés tiene presencia, como lo fueron Jugo gástrico biliar (2.5), fluidos de intestino delgado (7.2) y medio acuoso con solución de fármacos (5.5). Obteniendo como era de esperarse una mayor capacidad de adsorción en medio ácido. Estos resultados están en concordancia con lo esperado debido a que el control de NAD presenta una mayor solubilidad en pH cercanos a su pKa = 6.01.

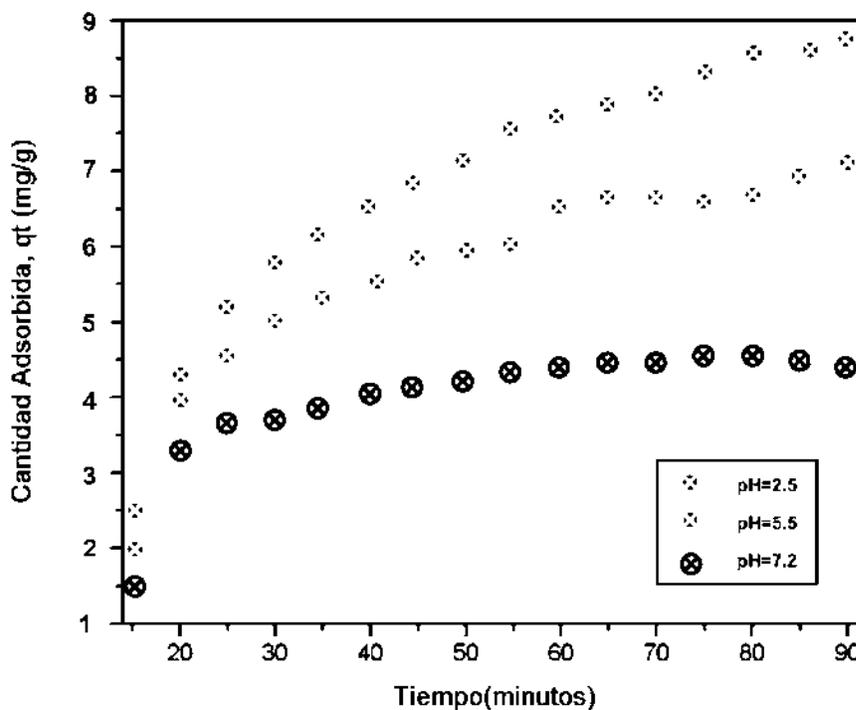


Figura 4.20. Efecto del pH sobre el proceso de adsorción del NAD sobre la muestra OML-Mg/Fe/Al



5. CONCLUSIONES

La caracterización de los materiales por DRX y FTIR previo y posterior a la adsorción brindó un panorama general sobre los posibles factores químicos y térmicos que tendrían intervención en el proceso de adsorción de NAD, así como la influencia del Fe^{2+} en la estructura del material Mg/Fe/Al sobre los materiales OML Mg/Al.

En los modelos que describen el equilibrio en el proceso de adsorción de NAD, los datos presentaron un mejor ajuste al modelo de Freundlich, lo cual indica que los OML presentan una superficie con sitios heterogéneos donde se lleva a cabo el proceso de adsorción. Es decir, dichos sitios son completamente diferentes, dando lugar a que se ocupen primero los sitios más accesibles. Por lo tanto, es más difícil de que ocurra la adsorción a medida que la superficie se va ocupando. Así mismo, existe una relación con el modelo cinético que describe el proceso de adsorción, ya que dichos modelos presentan la isoterma característica de un proceso de fisisorción, mecanismo que interviene en el modelo cinético de Pseudo primer orden (Lagergren).

Las cinéticas de adsorción mostraron que el tiempo de equilibrio se logró obtener en un tiempo relativamente reducido (25 min) desde el inicio del corrimiento en los experimentos, además de que se observó que no hubo reducción, ya que no se mostró presencia NAD residual en las caracterizaciones posteriores a la adsorción. En cuanto a los modelos cinéticos la cinética de adsorción de NAL presentó un mejor ajuste al modelo de pseudo primer orden con un coeficiente de correlación de 0.9573, el cual indica que la cinética de adsorción está involucrada por medio de una fisisorción.

El análisis BET demuestra que los materiales corresponden a sólidos mesoporosos y tienen un lazo de ciclo de histéresis común generalmente en sólidos que consisten en aglomerados de partículas que forman poros en forma de hendidura, con tamaño y / o formas uniformes (tipo H_4) o no uniformes (tipo H_3). Por su parte la caracterización por TGA demostró la deshidratación en la región interlaminar y la descomposición química ≥ 200 °C por la pérdida de los grupos hidróxidos unidos a los cationes situados en las láminas del material, y por la pérdida de aniones hospedados en la zona interlaminar.

En el caso de las isotermas demostraron que la temperatura influye en la capacidad de remoción para el proceso de adsorción del NAD, a 40°C se presentó decaimiento de la capacidad de remoción del adsorbente, lo cual muestra una independencia del incremento de temperaturas cercanas superiores a la del medio ambiente para que se lleve a cabo mejor el proceso de remoción del NAL en un proceso que se describe exotérmico para el caso particular del material de composición Mg/Fe/Al.



De acuerdo a las pruebas de pH, se determina que el pH del medio acuoso está íntimamente relacionado con el proceso de adsorción de NAD. Una disminución en el pH de la solución mejoró la adsorción de la molécula bioactiva, esto debido al cambio en la carga de la superficie del material y los rangos en que las especies predominan favoreciendo la adsorción de NAL por efecto de atracción.

El estudio termodinámico indica que el proceso de adsorción espontáneo con un decrecimiento al elevar la temperatura, presentando una cualidad de proceso exotérmico y reversibilidad. La energía de activación asociada al proceso de adsorción de NAL sobre Óxidos Mixtos Laminares Mg/Fe/Al presenta valores inferiores a los 40 kJ/mol, por ende, se concluye que rigen procesos de fisisorción para los materiales de estudio.



CRONOGRAMA DE ACTIVIDADES

CRONOGRAMA DEL PROYECTO DE TESIS												
2022												
E	F	M	A	M	J	J	A	S	O	N	D	Actividades
												Revisión de estado del arte
												Revisión bibliográfica
												Escritura de Tesis
												Diseño experimental
2023												
E	F	M	A	M	J	J	A	S	O	N	D	Actividades
												Presentación Protocolo
												Revisión bibliográfica
												Diseño experimental
												Desarrollo de metodología
												Escritura de Tesis
												Participación en congresos
												Tutorial
2024												
E	F	M	A	M	J	J	A	S	O	N	D	Actividades
												Desarrollo de metodología
												Revisión bibliográfica
												Escritura de Tesis
												Participación en congresos
												Redacción de artículo
												Tutorial
												Titulación



REFERENCIAS

A. Ford, D o'hare. (1999). Study of the intercalation of lithium salt in gibbsite using time-resolved in situ x-ray diffraction. *Chem. Mater.*, 11, 1771-1775.

A. Gray, H. Manasse, (2012). Shortages of medicines: a complex global challenge, *Bull. World Health Organ.* 90 158–158.

A. Guzmán-Vargas, E. Lima, G.A. Uriostegui-Ortega, M.A. Oliver-Tolentino, E.E. Rodríguez, (2016). Adsorption and subsequent partial photodegradation of methyl violet 2B on Cu/Al layered double hydroxides, *Appl. Surf. Sci.* 363 372–380.

A. Khan, D O'hare. (2002). Intercalation chemistry of layered double hydroxides: recent developments and applications. *J. Mat. Chem.*, 12, 3191-3198.

A; estudio experimental de la movilidad de metales pesados en sedimentos de la cuenca del Jequetepeque, Perú.

Al-Ghouti, M. A., & Da'ana, D. A. (2020). Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: a review. *Journal of hazardous materials* , 393.

Allada R.K., Navrotsky A., Berbeco H.T., Casey W. H., (2002). *Science*, 296, 721.

Allmann R., *Acta Cryst*, 1968, b24, 972.

Aminoff G, Broomé B., *Kung. Sven. Vetensk Handl.*, (1930), 9, 3, no.5, 23.

Arroyo Ramírez , I. D., & Ruiz Rivera, d. M. (2018). Determinación de la cinética de adsorción de cloruros de vertimientos del sector agrícola cultivos energéticos, sobre carbón activado comercial (tesis). Fundación universidad de américa.

B. Choudary, B. Kavita, N. Chowdari, B. Sreedhar, M. Kantam. Layered double hydroxides containing chiral organic guests: synthesis, characterization and application for asymmetric c-c bond-forming reactions. *Catal. Lett.*, 78, 373-377 (2002).

B. D. Cullity, (1978). *Elements of x-ray diffraction*, 2nd ed., addison-wesley pub. Co, massachusetts.

B. Shaw, y Deng, F. Strillacci, K. Carrado, M. Fessehaie. (1990). Electrochemical surface analysis of nonconducting solids: ferricyanide and phenol as electrochemical probes on the surfaces of layered double hydroxide anion-exchanging clays. *J. Electrochem. Soc.*, 137, 3136-3143.



Babi S., Horvat A.J.M., Pavlovi D.M., (2007) Determination of pK a values of active pharmaceutical ingredients, (n.d.).

Banerjee, K., Cheremisinoff, P. N., & Cheng, S. L. (1997). Sorption of organic contaminants by flyash in a single solute system. *Environ. Sci. Technol*, 2243-2251. j.cej.2012.03.062

Biswick T., Park D.H., Shul Y.G., Choy J.H., (2010). P-coumaric acid-zinc basic salt nanohybrid for controlled release and sustained antioxidant activity, *J. Phys. Chem. Solids*. 71 647–649

Brocker F.J., Kainer L., Patente alemana 2.024.282 (1970), basf ag, y patente británica 1.342.020 1971, basf ag.

Brooks W.F, Batel J.S. (1996). *Microbiología médica. El manual moderno*: 249-257.

Brown, J.P., Mcgarraugh, G.V., Parkinson, T.M., Wingard, R.E., Onderdonk, A.B., J. (1988). *Med. Chem.*, 26, 1300.

Gardner, C.R. (1983). "Drug delivery systems: fundamentals and techniques", Johnson p. Y Lloyd-jones, j.g. (editores.), vch publishers, Nueva York, pag. 12.

Burgess, C.; Knowles, A., (1984). *Practical absorption spectrometry, techniques in visible and ultraviolet spectrometry: volume 3*, eds.; Chapman and Hall: London.

C. Del hoyo, C. (2007). Layered double hydroxides and human health: an overview. *Appl. Clay sci.*, 36, 103–121.

C. Klein, J. Hurlbut. (1993). *Manual of mineralogy*. Usa, John Wiley & Sons.

C.M. Elch, O. Nekrassova, R.G. Compton (2005). Reducción of hexavalent chromium at solid electrodes in acid media: reaction mechanism and analytical applications. *Talanta*. Vol. 65, p. 75

Carrada Bravo T. (2007). Fiebre tifoidea: caso clínico, estudio epidemiológico, patogenia, diagnóstico y tratamiento. *Med int mex*; 23: 447-57.

Castañe P.M.; Tolipán N.L.; Cordero R.R.; Salibián A. (2003). Influencia de la especiación de los metales pesados en medio acuático como determinante de su toxicidad. *Revista de toxicología*, vol. 20, núm. 1, pp. 13-18.

Characterization of Hexavalent Chromium interaction with argassum by x-ray absorption fine structure spectroscopy, x-ray photoelectron spectroscopy, and quantum chemistry calculation, *Journal of Colloid and Interface Science*. 356: 741-748.



Costello, E.K., Lauber, C.L., Hamady, M., Fierer, N., Gordon, J.I. & Knight, R. (2009). Bacterial community variation in human body habitats across space and time. *Science* 326, 1694-1697.

D. A. Skoog, F. J. Holler, S. R. Crouch. (2008). *Principios de análisis instrumental*, 5ta. Ed., ed. Mac Graw Hill,.

D. Chaara, I. Pavlovic, F. Bruna, M. Ulibarri, C. barriga. (2010). Removal of nitrophenol pesticides from aqueous solutions by layered double hydroxides and their calcined products. *Appl. Clay sci.*, 50, 292-298.

D. Dzedzic, K. Gross, R. Gorski, J. Johnson. Feasibility study of using brine for carbon dioxide capture and storage from fixed sources. *J. Air waste manage. Assoc.*, 56, 1631- 1641 (2006).

D. French, P. Schifano, J. Cortés, S. Hargrove. (2010). Li-Al Layered double hydroxides as catalysts for the synthesis of flavanone. *Catal. Commun.*, 12, 92-92.

D.j. Hanson, (2009). Superfund takes a hit, *chem. Eng. News*, 20: p. 39.

D.r. Askeland, (2003). *Ciencia e Ingeniería de los materiales*. 3ª ed., missouri: thompson editores,,: p. 790.

E, Caffer M. I., García S., Lasala M. B., et al. (2007). Salmonelosis extraintestinal: clínica, epidemiología y resistencia antimicrobiana. *Acta bioquím clín latinoam*; 41: 379-83.

Esteves, V., Antunes, M., Guégan, R., Crespo, J., Frenandes, A., & Giovanela, M. (2012). Removal of diclofenac sodium from aqueous solution by Isabel grape bagasse. *Chem. Eng. J.* , 114-121. Obtenido de Removal of diclofenac sodium from aqueous solution by Isabel grape bagasse: <https://doi.org/10.1016/>

Eustace G.C. Clarke, A.C. (1986). *Moffat, Pharmaceutical Society of Great Britain. Department of Pharmaceutical Sciences., Clarke's isolation and identification of drugs in pharmaceuticals, body fluids, and post-mortem material, Pharmaceutical Press.*

F. Bergaya. (2008). *Layered Clay Minerals. Basic research and innovative composite applications. Micropor. Mesopor. Mater.*, 107, 141-148.

F. Kovanda, E. Jindova, B. Dousova, D. Kolousek, J. Plestil, Z. Sedláková. (2009). Layered double hydroxides intercalated with organic anions and their application in preparation of Idh (polymer nanocomposites). *Acta geodyn. Geomater.* 6, 11-119.

Feitknetcht P., *Helv. Chim. Acta*, 1942, 25, 555.



Fernández M. (2007). Sistemas de liberación controlada. Conceptos fundamentales. Universidad de Sevilla. Disponible en: http://personal.us.es/mfarevalo/recursos/master/med_lib_ctr/introduccion.pdf

Fierer, N., Hamady, M., Lauber, C.L. & Knight, R. (2008) the influence of sex, handedness, and washing on the diversity of hand surface bacteria. Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. 105, 17994-17999.

G. Carbajal, K. Satyanarayana, F. Wypych. (2007). Layered hydroxide salts: synthesis, properties and potential applications. Solid state ionics, 178, 1143-1162

García, S. P. (2018). Estudio del proceso de adsorción de octametilciclotetrasiloxano en perlita natural y perlita expandida para aplicaciones de purificación de biogás. Monterrey: universidad autónoma de nuevo león.

Ghamami S., Lashgari A., Golzani M., (2017). Controlled drug release study of a quinolone antibiotic coupled to layered zinc hydroxide nanohybrids and its chitosan nanocarriers, J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem. 88 1–14.

H. Olfs, L. Torres-Dorante, R. Eckelt, H. Kosslick. (2009). Comparison of different synthesis routes for mg-al layered double hydroxides (ldh): characterization of the structural phases and anion exchange properties. Appl. Clay sci., 3, 459–464

J. Bringley, C. Morris. (2004). Doped anionic clays. U.s. patent no. 7,312,252. New york (us)

J. Valente, F. Figueras, M. Gravelle, P. Kumbhar, J. López, J. Besse. (2000). Basic properties of the mixed oxides obtained by thermal decomposition of hydrotalcites containing different metallic compositions. J catal., 189, 370-381

K. Goh, T. Lim, Z. Dong. (2009). Enhanced arsenic removal by hydrothermally treated nanocrystalline mg/al layered double hydroxide with nitrate intercalation. Environ. Sci. Technol., 43, 2537–2543

K. Muramatsu, O. Saber, H. Tagaya. (2007). Preparation of new layered double hydroxide, zn-mo-ldh. J. Porous mater., 14, 481-484 .

Kaassis A.Y.A. Kaassis, Williams G.R., (2016). Electronic supplementary information for: New biocompatible hydroxy double salts and their drug delivery properties, 1–10.

L. Cardoso, J. Valim. (2006). Study of acids herbicides removal by calcined mg-al-co3-ldh. J. Phys. Chem. Sol., 67, 987- 993.

L. Hsu, S. Wang, Y. Tzou, C. Lin, J. Chen. (2007). The removal and recovery of cr(vi) by li/al layered double hydroxide (ldh). J. Hazard. Mater., 142, 242-249.



L. Lv, J. He, M. Wei, X. Duan. (2006). Kinetic studies on fluoride removal by calcined layered double hydroxides. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45, 8623-8628.

L. McIntyre. (2009). Synthesis and characterization of layered double hydroxyl anion exchange materials. Tesis de doctorado, university of liverpool. P. 1-41.

L. Pauling. (1929). The principles determining the structure of complex ionic crystals. *J. Am. Chem. Soc.*, 51, 1010–1026.

L. Sarakha, C. Forano, P. Boutinaud. (2009). Intercalation of luminescent europium(iii) complexes in layered double hydroxides. *Opt. Mater. (amst)*., 31, 562–566.

Legrouri A., Badreddine M., Barroug A., de Roy A., Besse J.P, P. Mat. (1999). *Sci. Letters*, 18, 1077

Li Yang, Zzoya Shahrivari, Paul K. T. Liu, Muhammad Dahimi, and Theodore T. (2005). Tsotsis, removal of trace levels of arsenic and selenium from aqueous solutions by calcined and uncalcined layered double hydroxides (ldh): *ind. Eng. Chem. Res.* 44: p. 6804.

M. Chysochoou, C.P. Jhanston, (2012). Reduction of chromium (VI) insaturated zone aediments by calcium polysulfide and nanoscale zerovalente iron derived from green tea extract, in: r. D. Hryciw, a. Athanasopoulos- zekkos, n. Yesiller (eds.), *geocongress 2012: state of the art and practice in geotechnical engineering*, p. 3959.

M. Kang, H. Lim, S. Lee, S. Lee, K. Kim. (2005). Layered double hydroxide and its anion exchange capacity. *J. Azo. Mater.*, 1, 1-13.

M. Marin. (2004). Sistemas nanoestructurados; los nuevos materiales del futuro. *Contacto nuclear*, 22-24.

M. Mckelvy, (2000). Developing an atomic-level understanding to enhance co2 mineral sequestration reaction processes via materials and reaction engineering proceedings. *Annual international pittsburgh coal conference*, 17, 1161- 1173.

M. Park, C. Choi, Y. Seo, S. Yeo, J. Choi, S. Komarneni, J. Lee. (2007). Reactions of cu^{2+} and Pb^{2+} with mg/al layered double hydroxide. *Appl. Clay sci.*, 37, 143-148.

M. Reddy, Z. Xu, G. Lu. (2006). Layered double hydroxides for CO₂ capture: structure evolution and regeneration. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45, 7504-7509

M. Ruiz. (2001). *Mineralogía y aplicaciones de las arcillas*. Málaga (an) servicio de publicaciones e intercambio científico de la universidad de Málaga, 87-93.



Manasse E., Attí. Soc. Toscana sc. Nat, proc. Verb., (1915), 24, 92.

Markeb, A. M. (2017). Environmental applications of engineered nanomaterials synthesis and characterization. Barcelona: universitat autònoma de barcelona

Mercury 2.4 (Build rc5). (2012). Copyright ccdc 2001-2010. Consultado el 12 de septiembre del 2023. Disponible en <http://www.ccdc.cam.ac.uk/mercury/> d

Ministerio de sanidad y consumo, (2015). Real farmacopea española. 5a ed. Madrid;España.

O. Saber, h tagaya. (2009). Preparation of new nano-layered materials and organic-inorganic nano-hybrid materials, znsi-ldh. J. Porous mater., 16, 81-89

O. Saber. (2006). Preparation and characterization of a new layered double hydroxide, co-zr-si. J. Colloid interface sci., 297, 182-189.

Ohland, C.L. & Macnaughton, W.K. (2010). Probiotic bacteria and intestinal epithelial barrier function. Am. J. Physiol. Gastrointest. Liver physiol. 298, g807-819

Ookubo A., Ooi K., Hayashi H., Langmuir, 1993, 9, 1418.

Ortega, S. D. (2017). Evaluación de la capacidad de sorción de un material pirolizado en un sistema binario de verde malaquita-amarillo 5 en solución acuosa. Toluca: universidad autónoma del estado de méxico

P. Y. Bruice. (2008). Química Orgánica, Pearson, quinta edición, University of California, Santa Barbara.

Pérez, N., González, J., & Delgado, L. A. (2011). Estudio termodinámico del proceso de adsorción de iones de Ni y V por parte de ligninas precipitadas del licor negro de Kraft. . Rev.LatinAm.Metal.Mat, 168-181.

R. Galindo, A. López-Delgado, I. Padilla, M. Yates, (2015). Synthesis and characterisation of hydrotalcites produced by an aluminium hazardous waste: a comparison between the use of ammonia and the use of triethanolamine, appl. Clay sci., 115: p. 115.

R. Rojas, V.G. Linck, S.I. Cuffini, G. Monti, C.E. Giacomelli. (2015). Structural and physicochemical aspects of drug release from layered double hydroxides and layered hydroxide salts. Appl. Clay sci., 109-110, 119–126.

Ramírez S.I., Contreras F.G., Gómez. (2005). La fase estacionaria en la bacteria escherichia coli. Revista latinoamericana de microbiología; 47: 92-101



Rmaq Jamhour. (2005). Preparation and characterization of hybrid organic-inorganic composite material: polymerization of maminobenzoic acid-intercalated into zn/al-layered double hydroxides. *Am. J. Appl. Sci.*, 2, 1028–1031.

Rojas, A. L. (2015). Estudios de equilibrio de adsorción de fluoruros sobre compositos a base de quitosano (tesis). Universidad autónoma de san luis potosí.

Rojo F., (2000). Tablas de Espectroscopía Infrarroja, Fac. Química - Dep. Programas Audiovisuales. 14.
http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/TablasIR_15437.pdf
http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/IRTablas_33080.pdf.

S. Bravo, M. Páez, S. Oyama. (2004). Review of the synthesis of layered double hydroxides: a thermodynamic approach. *Quim. Nova*, 27, 601-614.

S. Carlino. (1997). The intercalation of carboxylic acids into layered double hydroxides: a critical evaluation and review of different methods. *Solid state ionics*, 98, 73-84.

S. de Salud, (2014). *Farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos*, 11th ed.

S. Jin, P. Fallgren, J. Morris, Q. Chen. (2007). Removal of bacteria and viruses from waters using layered double hydroxide nanocomposites. *Sci. Tech. Adv. Mat.*, 8, 67-70.

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

S. Nakagaki, M. Halma, A. Bail, G.G.C Arízaga, F. Wypych. (2005). First insight into catalytic activity of anionic iron porphyrins immobilized on exfoliated layered double hydroxides. *J. Colloid interface sci.*, 281, 417–423.

S. Newman, W. Jones. (1998). Synthesis, characterization and applications of layered double hydroxides containing organic guests. *New j. Chem.*, 22, 105-115.

S. Svenson, D. Tomalia. (2005). Dendrimers in biomedical applications - reflections on the field. *Adv drug deliver rev.*, 57, 2106-2129.

Sadr M.H., Nabipour H., Sadr M.H., Thomas N., (2015). Synthesis, controlled release and antibacterial studies of nalidixic acid zinc hydroxide nitrate nanocomposites, *Artic. New J. Chem.* 40 238.

Saez Virginia, Estibaliz Hernández, Lucio Sanz Angulo. (2002). Sistema de liberación controlada de medicamentos. *Revista iberoamericana*. 1-16pp.

Scheckel K.G., Scheinost A.C., Ford R.G., Sparks D., *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2000, 64, 16, 2727.



Servicio navarro de salud. (2005). Formas farmacéuticas de liberación modificada y estereoisómeros. ¿nos aportan algo en la práctica clínica? Boletín de información farmacoterapéutica de navarra;13:11–23.

Stadler M., Schindler P.W., (1993). Clay clays miner. 41, 3, 288.

T. Stanimirova, T. Hibino, V. Balek. Thermal behaviour of mg-al-co₃ layered double hydroxide characterized by emanation thermal analysis. J. Therm. Anal. Calor., 84, 473-478 (2006).

Taylor H.F.W., (1969). Miner. Mag., 37pp, 338pp.

Tejada, C., Montiel, Z., & Acevedo, D. (2016). Aprovechamiento de cáscaras de yuca y ñame para el tratamiento de aguas residuales contaminadas con pb(ii). Inf. Tecnol. [online], 27(1). Doi:10.4067/s0718-07642016000100003

Tichit d., Bennani M.N., Figueras F., Ruiz J.R., (1998).Langmuir, 14, 2086.

Owen Tony, (2000). Fundamentos de la espectroscopía uv-visible moderna, agilent technologies,.

U. Costantino, V. Ambroggi, M. Nocchetti, L. Perioli. (2008). Hydrotalcitelike compounds: versatile layered hosts of molecular anions with biological activity. Microporous mesoporous mater., 107, 149–160.

V. Rives, M. (2014) eir controlled release: a review. Appl. Clay sci., 88-89, 239–269.

W. Zhang, X. Guo, Z. Gian. (2007). Preparation of Ni(II)/ti(IV) layered double hydroxide at high supersaturation. J. Eur. Ceram. Soc., 28, 1623-1629.

X. Duan, D. Evans (editores). (2006). Layered double hydroxides: structure and bonding. Berlín: springer, p. 1-87.

Y. Seida, Y. Nakano, (2002). Removal of phosphate by layered double hydroxides containing iron. Water res., 36, 1306– 1312.

Yan, X., Fan, X., Wang, q., & Shen, Y. (2017). An adsorption isotherm model for adsorption performance of silver-loaded activated carbon. Thermal science

Z. P. Xu, J. Zhang, M. O. Adebajo, H. Zhang, C. Zhou, (2011). Catalytic and Derivatives, appl. Clay sci., 53: p. 139.

Z. Xu, H. Zeng. (2001). Decomposition pathways of hydrotalcite-like compounds $mg_{1-x}al_x(oH)_2(no_3)_x \cdot nh_2o$ as a continuous function of nitrate anions. Chem. Mater., 13, 4564-4572.

Zelinsky ., Kommarewsky W., (1924). Chem. Ber., , 57, 667.