



**UNIVERSIDAD MICHOACANA
DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO**



**FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA
FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL
FACULTAD DE BIOLOGÍA**

**PROGRAMA DE MAESTRÍA EN CIENCIAS
EN INGENIERÍA AMBIENTAL**

**“Remoción por adsorción de Cr(VI) del agua,
empleando Hidróxidos Dobles Laminares”**

TESIS

para obtener el grado de:

**MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA
AMBIENTAL**

presentada por:

ALFONSO LEMUS SOLORIO

Dirección de Tesis:

DR. ROBERTO GUERRA GONZÁLEZ

Co-Director de Tesis:

DR. MARCO ANTONIO MARTÍNEZ CINCO

Morelia, Michoacán, agosto de 2022

RESUMEN

REMOCIÓN POR ADSORCIÓN DE Cr(VI) DEL AGUA, EMPLEANDO HIDRÓXIDOS DOBLES LAMINARES

Por

Ing. Alfonso Lemus Solorio

Agosto 2022

Maestro en Ciencias en Ingeniería Ambiental

Dirigida por: Dr. Roberto Guerra González

Dr. Marco Antonio Martínez Cinco

Los efluentes derivados de actividades industriales y de minería presentan contenido de iones metálicos, los cuales representan un riesgo para la salud y para el medio ambiente, entre los metales pesados que destacan por su grado de toxicidad, se encuentra el cromo. En el presente trabajo se sintetizaron materiales hidróxidos dobles laminares (HDL) y se evaluó la capacidad que presentan para remover mediante adsorción el ion $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ proveniente del dicromato de potasio. Se prepararon dos materiales HDL Mg/Al y Mg/Al/Fe sintetizados por el método de coprecipitación a baja sobresaturación en un rango de pH aproximado a 9. La caracterización del material se llevó a cabo por difracción de rayos-X (DRX) y espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR), encontrando que ambas muestras presentan estructuras similares a los patrones de los materiales HDL. Por medio de la espectroscopia de IR por transformada de Fourier se analizó la presencia de bandas de absorción correspondientes a los grupos funciones: OH^- , CO_3^{2-} , NO_3^- , Al-OH, Mg-OH y Fe-OH y H_2O presentes. Los datos de equilibrio en la adsorción de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ sobre los materiales sintetizados demuestran que el material Mg/Al/Fe demostró una mayor capacidad de adsorción respecto al material HDL Mg/Al, por lo cual se seleccionó este material para evaluar la influencia de la temperatura (30-70°C) y el efecto del pH (6-9) durante el proceso de adsorción. Por último, se determinó que el modelo de adsorción de Langmuir se ajustó de manera adecuada a los datos experimentales obtenidos a partir de la isoterma de adsorción del $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ sobre el material HDL Mg/Fe/Al.

Palabras Clave: Adsorción, Metales pesados, Materiales.

ABSTRACT

The effluents derived from industrial and mining activities contain metal ions, which represent a risk to health and the environment; among the heavy metals that stand out for their degree of toxicity is chromium. In the present work, double hydroxides lamellar (HDL) materials were synthesized and their capacity to remove by adsorption the $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ion from potassium dichromate was evaluated. Two HDL materials Mg/Al and Mg/Al/Fe synthesized by the coprecipitation method were prepared at low supersaturation in a pH range of about 9. The material characterization was carried out by X-ray diffraction (XRD) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), finding that both samples present similar structures to the patterns of the HDL materials. By means of Fourier transform IR spectroscopy, the presence of absorption bands corresponding to the function groups: OH^- , CO_3^{2-} , NO_3^- , Al-OH, Mg-OH and Fe-OH and H_2O present. The equilibrium data on the adsorption of $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ on the synthesized materials demonstrate that the Mg/Al/Fe material showed a higher adsorption capacity with respect to the HDL Mg/Al material, so this material was selected to evaluate the influence of temperature (30-70°C) and the effect of pH (6-9) during the adsorption process. Finally, it was determined that the Langmuir adsorption model fitted adequately to the experimental data obtained from the adsorption isotherm of $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ on the HDL Mg/Fe/Al material.

Keywords: Adsorption, Heavy metals, Materials.

Dedicatoria

Esta tesis está dedicada a:

A mis queridos padres Martha Angélica y Alfonso quienes con su amor, paciencia y esfuerzo me han permitido llegar a cumplir hoy un logro más, gracias por inculcar en mí el ejemplo de esfuerzo y valentía, de no temer las adversidades porque Dios está conmigo siempre.

A mi hermana Martha Angélica y a mi perrita “Muñeca” por su cariño, compañía y apoyo incondicional, durante todo este proceso por estar conmigo en todo momento gracias. A mis queridas abuelas Consuelo y Martha dos de mis máximas inspiraciones porque con sus oraciones, consejos y enseñanzas hicieron de mí una mejor persona; aunque no físicamente, pero estoy seguro que acompañarán el resto de mi vida en mis sueños, metas y en mi corazón.

Finalmente quiero dedicar esta tesis a mis amigos Víctor y Mario por apoyarme cuando más les necesito, por extender su mano en momentos difíciles y por el aprecio brindado cada día, de verdad gracias amigos, gracias amigo Mario desde allá arriba sé que estas feliz por mí y no dejas de apoyarme y guiarme.

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 asesores, mentores y amigos el Dr. Roberto Guerra González y el Dr. Marco Antonio Martínez Cinco, quienes con su dirección, conocimiento, enseñanza y apoyo en todo momento han contribuido en el desarrollo de este trabajo.

De igual manera mis sinceros agradecimientos al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, así como a mi alma mater la *Benemérita y Centenaria Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo*, a mis formadores académicos y sinodales, en especial a dos grandes guías, maestros y amigos el M.C. Gabriel Martínez Herrera y la Dra. Ruth Alfaro Cuevas Villanueva, quienes a través de los años me han nutrido de sabiduría y múltiples enseñanzas; así también quiero agradecer al Dr. Armando López Miranda, quien con la enseñanza de sus valiosos conocimientos y aportaciones me ha guiado en el camino de la investigación.

A todos ustedes, mi mayor reconocimiento y gratitud

pis-pas, pis-pas, calis calás, calis calás, shhh pummm!

¡San Nicolás!

"Cuna de héroes, crisol de pensadores"



ÍNDICE

| | |
|---|-------------|
| ÍNDICE..... | II |
| ÍNDICE DE TABLAS | V |
| ÍNDICE DE FIGURAS..... | VI |
| TERMINOS | VIII |
| NOTACIÓN | IX |
| 1. INTRODUCCIÓN | 8 |
| 2. MARCO TEÓRICO..... | 11 |
| 2.1 Metales pesados..... | 11 |
| 2.2. Metales pesados en el ambiente..... | 11 |
| 2.3. Cromo | 12 |
| 2.3.1. Usos industriales del cromo | 13 |
| 2.3.2. Efectos adversos del cromo..... | 14 |
| 2.3.3. Efectos del Cr (VI) | 14 |
| 2.3.4. Legislación..... | 15 |
| 2.3.5. Remoción de Cr (VI)..... | 16 |
| 2.4. Materiales Híbridos | 17 |
| 2.5. Hidróxidos Dobles Laminares..... | 17 |
| 2.5.1. Estabilidad Química..... | 20 |
| 2.6. Métodos de síntesis | 21 |
| 2.6.1 Método de coprecipitación a baja saturación de sales metálicas. | 22 |
| 2.6.2 Método de coprecipitación a alta sobresaturación de sales metálicas. | 22 |
| 2.6.3 Método de coprecipitación homogénea con urea. | 22 |
| 2.7. Efecto memoria de los HDL..... | 23 |
| 2.8. Intercambio iónico..... | 23 |
| 2.9. Adsorción de los materiales HDL | 25 |
| 2.9.1. Efecto de la temperatura en la adsorción en HDL | 26 |
| 2.9.2. Especiación química..... | 26 |
| 2.9.3. Adsorción..... | 29 |



| | |
|--|-----------|
| 2.9.4. Adsorbentes | 30 |
| 2.9.5. Características de los adsorbentes | 30 |
| 2.10. Equilibrio de adsorción..... | 31 |
| 2.10.1. Ecuaciones para el equilibrio de adsorción..... | 32 |
| 2.10.2. Isoterma de Langmuir..... | 33 |
| 2.10.3. Isoterma de Freundlich..... | 34 |
| 2.10.4. Cinética de Adsorción..... | 35 |
| 2.11. Métodos de Caracterización..... | 40 |
| 2.11.1. Difracción de Rayos-X..... | 40 |
| 2.11.2. Espectroscopia de infrarrojo (FTIR) | 42 |
| 2.11.3. Caracterización por Microscopía de Barrido | 43 |
| 2.12. Técnicas de análisis..... | 44 |
| 2.12.1. Espectrofotometría Ultravioleta-Visible | 45 |
| 2.12.2. Análisis cuantitativo por espectroscopía de absorción UV-Vis | 46 |
| 2.12.3. Requisitos de la muestra | 47 |
| 3. ANTECEDENTES | 48 |
| 4. JUSTIFICACIÓN | 49 |
| 5. HIPÓTESIS..... | 49 |
| 6. OBJETIVO GENERAL..... | 49 |
| 6.1 Objetivos específicos..... | 49 |
| 7. METODOLOGÍA..... | 50 |
| 7.1. Materiales tipo hidrotalcita..... | 50 |
| 7.4. Procedimiento para la síntesis de los materiales tipo hidrotalcita..... | 50 |
| 7.2. Caracterización..... | 52 |
| 7.3. Proceso de adsorción | 53 |
| 7.3.1. Efecto de la temperatura | 54 |
| 7.3.2. Efecto del pH | 54 |
| 7.3.3. Isotermas de adsorción | 54 |
| 8. RESULTADOS | 56 |
| 8.1. Difracción de Rayos-X | 56 |
| 8.2. Espectroscopia de infrarrojo por Transformada de Fourier | 59 |
| 8.3. Materiales sintetizados en el proceso de adsorción. | 61 |
| 8.3. Isoterma de adsorción | 64 |



| | |
|--|-----------|
| 8.3.1. Ajuste de los resultados a modelos de isothermas..... | 65 |
| 8.5. Cinética de Adsorción..... | 68 |
| 8.6. Caracterización por MEB | 69 |
| 8.7. Efecto de la Temperatura | 70 |
| 8.8. Efecto del pH..... | 71 |
| 9. CONCLUSIONES..... | 72 |
| 10. RECOMENDACIONES | 73 |
| 11. REFERENCIAS..... | 74 |



ÍNDICE DE TABLAS

| | | |
|-------------------|---|----|
| Tabla 2.1. | Aplicaciones de los compuestos de cromo. | 14 |
| Tabla 2.2. | Proceso de adsorción del compuesto HDL. | 26 |
| Tabla 2.3. | Aspectos importantes de los modelos de isotermas de Langmuir y Freundlich (Markeb, 2017). | 33 |
| Tabla 2.4. | Ecuaciones de cinética y parámetros. | 36 |
| Tabla 2.5. | (Punto zero de carga) pH de materiales HDL sin calcinar. | 40 |
| Tabla 3.1. | Comparativa de Cr(VI) removido mediante adsorción con diferentes materiales. | 50 |
| Tabla 7.1. | Fórmulas teóricas y pesos teóricos los materiales tipos hidrotalcita sintetizados. | 52 |
| Tabla 8.1. | Ángulos de 2θ de los planos (003) y (110). | 60 |
| Tabla 8.2. | Parámetros cristalográficos de los materiales HDL-Mg/Al y HDL-Mg/Fe/Al. | 61 |
| Tabla 8.3. | Regiones características de los enlaces presentes en los materiales HDL. | 63 |
| Tabla 8.4. | Porcentaje de remoción del ion $Cr_2O_7^{2-}$ con materiales HDL-Mg/Al y HDL-Mg/Fe/Al ($T=20^{\circ}C$; $pH= 6-7$; concentración de iones $Cr_2O_7^{2-}$: 50 mg/l). | 66 |
| Tabla 8.5. | Parámetros del ajuste de la isoterma de Langmuir y Freundlich Freundlich para la adsorción del $Cr_2O_7^{2-}$ sobre el material HDL-Mg/Fe/Al ($T=20^{\circ}C$; $pH= 6-7$; concentración de iones $Cr_2O_7^{2-}$: 50 mg/l). | 69 |
| Tabla 8.6. | Parámetros del ajuste de la isoterma de Langmuir y Freundlich Freundlich para la adsorción del $Cr_2O_7^{2-}$ sobre el material HDL-Mg/Al ($T=20^{\circ}C$; $pH= 6-7$; concentración de iones $Cr_2O_7^{2-}$: 50 mg/l). | 70 |
| Tabla 8.7. | Parámetros cinéticos obtenidos al aplicar diferentes modelos al proceso de adsorción de $Cr_2O_7^{2-}$ sobre el material HDL-Mg/Al ($T=20^{\circ}C$; $pH= 6-7$) | 72 |



ÍNDICE DE FIGURAS

| | | |
|---------------------|---|-------|
| Figura 2.1. | Porcentaje de cromo mineral utilizado en la industria. | 13 |
| Figura 2.2. | Estructura del material tipo hidrotalcita. | 18 |
| Figura 2.3. | Representación de un octaedro y una lámina de brucita. | 19 |
| Figura 2.4. | Representación estructural de HDLs. | 20 |
| Figura 2.5. | Aplicaciones de los HDL. | 21 |
| Figura 2.6. | Esquema para la descomposición de la urea en solución acuosa. | 23 |
| Figura 2.7. | Los aniones polivalentes como el carbonato tienen mayor densidad de carga y dificultan las reacciones de intercambio iónico. | 25 |
| Figura 2.8. | Distribución de las especies de Cr (VI) en función del pH (Zhenget al; 2011). | 28 |
| Figura 2.9. | Diagramas de Pourbaix: dominios de la predominancia relativa de los iones cromo hexavalente a 25°C. (Extracto de Christine M. Welch, Olga Nekrassova, Richard G. Compton (2005) 1). | 29 |
| Figura 2.10. | Características de un adsorbente. | 30 |
| Figura 2.11 | Tipos representativos de isoterma de adsorción. | 32 |
| Figura 2.12. | Difracción de Rayos-X producida por un cristal. | 41 |
| Figura 2.13. | Patrón de Difracción de un Material HDL | 41 |
| Figura 2.14. | Tipos de vibraciones moleculares. | 42 |
| Figura 2.15. | Microscopio electrónico de barrido (MEB). | 44 |
| Figura 2.16. | Diagrama de niveles de energía. | 45 |
| Figura 2.17. | Disoluciones patrón del analito de concentración creciente y conocida. | 46 |
| Figura 2.18. | Ejemplo de un ajuste por mínimos cuadrados de los datos obtenidos mediante una espectrofotometría UV-Vis | 47 |
| Figura 7.1. | Síntesis de los materiales HDL. | 53 |
| Figura 7.2. | Preparación de los materiales HDL-Mg/Al y HDL-Mg/Fe/Al. | 53 |
| Figura 7.3. | Curva de calibración del $K_2Cr_2O_7$. | 54 |
| Figura 8.1. | Difractogramas de Rayos-X de los materiales: a) HDL-Mg/Al; b) HDL-Mg/Fe/Al. | 58-59 |
| Figura 8.2. | Representación de los parámetros (a), (c) y d_{003} . | 60 |
| Figura 8.3. | Espectros FTIR de los materiales antes y después de la adsorción de Cr(VI): a) HDL-Mg/Al; b) HDL- Mg/Fe/Al. | 62 |
| Figura 8.4. | Porcentaje de remoción del ion $Cr_2O_7^{2-}$ con materiales HDL-Mg/Al y HDL-Mg/Fe/Al | 64 |



| | | |
|---------------------|--|----|
| Figura 8.5. | Isoterma de adsorción del Cr (VI) en la muestra HDL-Mg/Fe/Al | 53 |
| Figura 8.6. | Isoterma ajustada al modelo de Langmuir Para la adsorción del $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ sobre el material HDL-Mg/Fe/Al (T=20°C; pH= 6-7; concentración de iones $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$:50 mg/l). | 67 |
| Figura 8.7. | Isoterma ajustada al modelo de Freundlich para la adsorción del $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ sobre el material HDL-Mg/Fe/Al (T=20°C; pH= 6-7; concentración de iones $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$:50 mg/l). | 68 |
| Figura 8.8. | Ajuste de datos a los modelos de Langmuir y Freundlich para laadsorción del $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ sobre el material HDL-Mg/Fe/Al (T=20°C; pH= 6-7; concentración de iones $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$: 50 mg/l). | 69 |
| Figura 8.9. | Ajuste de datos a los modelos de Langmuir y Freundlich para laadsorción del $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ sobre el material HDL-Mg/Al (T=20°C; pH= 6-7; concentración de iones $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$: 50 mg/l). | 70 |
| Figura 8.10. | Modelos cinéticos del proceso de adsorción de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ sobre el material HDL-Mg/Al (T=20°C; pH= 6-7) | 71 |
| Figura 8.10. | Micrografía MEB de la morfología de la superficie de los A) HDL-Mg/Fe/Al previo a la adsorción de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. B) HDL-Mg/Fe/Al después de la adsorción de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. | 71 |
| Figura 8.11. | Efecto de la Temperatura sobre el proceso de adsorción del ion $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ sobre la muestra HDL-Mg/Fe/Al. | 72 |
| Figura 8.12. | Efecto del pH sobre el proceso de adsorción del del ion $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ sobre la muestra HDL-Mg/Fe/Al. | 73 |



TERMINOS

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).

Análisis termogravimétrico: técnica de análisis en la que se mide la masa (pérdida o ganancia) de una muestra cuando ésta se somete a un programa controlado de temperatura.

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

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.

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.

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

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

Isomórfo: 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.

NOTACIÓN

| | |
|--------------------------------------|---|
| Zr^{4+} | ión zirconio |
| CO_2 | Dióxido de carbono |
| ClO_4^- | ión perclorato |
| CO_3^{2-} | ión carbonato |
| HDLs ó HDL | Hidróxidos Dobles Laminares |
| SO_4^{2-} | ión sulfato |
| NH_4NO_3 | Nitrato de amonio |
| NO_3^- | ión nitrato |
| KOH | Hidróxido de potasio |
| MgAl | Composición de materiales compuestos de interés |
| MgFeAl | |
| $Mg_6A_{12}(OH)_6(CO_3) \cdot 4H_2O$ | ión complejo tetra hidratado |



1. INTRODUCCIÓN

Los materiales mesoporosos tipo HT, también conocidos como hidróxidos dobles laminares (HDL), tienen un área superficial relativamente grande y una alta capacidad de intercambio aniónico. Los HDL obedecen generalmente a la fórmula: $[M^{II}(1-X)M^{III}X(OH)_2]X+AZ^-X/Z \cdot yH_2O$, donde M^{II} y M^{III} son cationes metálicos divalentes y trivalentes, y AZ^- es un anión que compensa la carga entre las capas con número y de moléculas de agua (Yang et al., 2006). Estos materiales cuentan con capas de sitios octaédricos que pueden ser ocupados por iones trivalentes como Al^{3+} o Fe^{3+} . Estos generan una carga positiva que es compensada por la inclusión de aniones AZ^- en el espacio interlaminar. Dadas las características observadas de los materiales mesoporosos tipo HT para la retención de iones en sus espacios interlaminares, para este trabajo se eligió a estos para la remoción de arsénico del agua de manantial destinada al consumo humano.

El cromo es empleado en diversas actividades a nivel industrial. Por ejemplo, el curtido de pieles, conservación de pigmentos, preparación de aleaciones, galvanoplastia y fabricación de pigmentos son algunas de las más importantes, sin embargo el 90% del cromo mineral se emplea en procesos de la industria metalúrgica.

El cromo se encuentra principalmente en dos estados de oxidación, cromo trivalente y cromo hexavalente; se ha comprobado que ingerir de 50 a 100 mg Kg^{-1} de Cr (VI) ó 1900 a 3000 mg Kg^{-1} de Cr (III) provoca la muerte de la mitad de una población de roedores, el Cr (VI) presenta una movilidad y una toxicidad mayor a la que presenta el Cr (III), esto es debido a la baja solubilidad que tiene el Cr (III).

Existen varios procesos para remover el Cr (VI) presente en aguas residuales, entre los métodos que se emplean comúnmente se encuentra la reducción del Cr (VI) seguido de su precipitación, el proceso de intercambio iónico y la ósmosis inversa, sin embargo estos procesos presentan ciertas desventajas, principalmente por los costos elevados de operación.

El proceso de adsorción de especies aniónicas con contenido de Cr (VI) (CrO_4^{2-} y $Cr_2O_7^{2-}$) en residuos acuosos es considerado un método eficiente en comparación con los anteriores y diversos materiales adsorbentes se han empleado para remover Cr (VI) en soluciones acuosas, entre los cuales podemos encontrar el carbón activado, zeolitas naturales y alúmina activada.

Por otra parte, los materiales hidróxidos dobles laminares, también conocidos como materiales tipo hidrotalcita presentan área superficial considerable, lo que los convierte en materiales atractivos para ser empleados en procesos de adsorción. Se han realizado diversos estudios en los que se evaluó la capacidad de adsorción de metales pesados sobre los materiales HDL, encontrando resultados favorables en procesos de limpieza de efluentes industriales.

La influencia del pH y temperatura suelen causar gran impacto durante el proceso de adsorción, algunos estudios han revelado que la disminución del pH en el proceso de adsorción usando materiales HDL favorece la capacidad de adsorción. La



adsorción por naturaleza es un proceso exótermico, lo nos indica que al incrementar la temperatura la concentración del adsorbato disminuirá, sin embargo este comportamiento se puede depender del tipo de material HDL que se utilice en el proceso de adsorción. De aquí la importancia del estudio de estos parámetros para la evaluación de la capacidad de adsorción de los materiales sintetizados en este trabajo.

Según Katz & Salem, el cromo es un elemento que, dependiendo de su forma química, puede ser un micronutriente esencial, como un agente carcinogénico. En su aplicación industrial, forma parte de curtientes, pigmentos y conservantes textiles, aleaciones, pinturas antiincrustantes, catalizadores, agentes anticorrosivos, lodos de perforación, baterías de alta temperatura, fungicidas, conservantes de madera, recubrimientos metálicos y electrogalvanizados (Katz & Salem 1 ; US.EPA 2). El cromo VI es utilizado en la industria de galvanoplastia para el cromado de piezas metálicas y según el Ministerio del Ambiente, se presenta ocasionalmente en sus efluentes. En la industria petrolera está usualmente presente en las descargas de las refinerías, junto a otros metales pesados. El cromo en el medio ambiente puede acumularse por causas naturales o antropogénicas y puede transferirse al ecosistema: aire, aguas superficiales, sedimentos, aguas subterráneas, suelos y seres vivos. La contaminación por cromo VI representa un grave peligro ya que ha sido catalogado en la lista A de elementos cancerígenos. En trabajadores, la inhalación de gases de cromo VI ha provocado cáncer del pulmón. De igual manera la ingestión mediante agua potable ha generado un aumento de tumores estomacales (ATSDR 4). Para la remoción del cromo (y de otros metales pesados) existen tratamientos primarios y secundarios que distan mucho de ser considerados eficientes (U.S.EPA 2), además de poseer rendimientos bajos pueden representar un costo elevado. Se ha desarrollado procesos tecnológicos específicos para la eliminación de los metales pesados de las aguas residuales (Palmer et al.5) pero su aplicación es altamente costosa y están muy poco generalizados. La literatura científica reporta que los HDL se han usado exitosamente en la reducción de SO_x (Cuevas et al 6), en colorantes como azul de metileno, rojo congo (Cavalheiro7). En la presente investigación se utiliza los HDL para la remoción de Cr VI, en agua contaminada, mediante el proceso de intercambio iónico, el cual resulta ser un método aceptable, con la preparación de HDL con grados reactivo y técnico. Este estudio propone la aplicación de una técnica innovadora, entre los métodos de remoción de cromo VI se encuentra la adsorción. Ésta puede llevarse a cabo utilizando los HDL, que en estado natural se denominan hidrotalcitas.

Los HDLs 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^[3]; aniones, específicamente fluoruros y ioduros^[4]; metales pesados, como Cu(II)^[5], Pb(II)^[6], Cr(VI)^[7], As(V)^[8] y pesticidas ácidos como el 2,4-D, MCPA y picloram y nitrofenólicos, como DNP y DNOC^[9]. Es importante mencionar la alta afinidad de los HDLs por retener el ión carbonato y que esto dificulta las posteriores reacciones de funcionalización e intercalación. Sin embargo, esta característica ha sido explotada para utilizarlos como agentes secuestradores de CO₂, gas de efecto invernadero. El hidróxido de magnesio e hidróxido de calcio (ambos laminares) y los HDLs derivados de ellos han sido estudiados como secuestradores de CO₂. Los trabajos pioneros



mineralizaron el CO_2 en estas matrices laminares, transformándolo en carbonatos de calcio o magnesio ^[10,11]. Posteriormente, otros trabajos estudiaron la regeneración de las láminas hidroxiladas y la liberación del CO_2 . Un adsorbente de CO_2 , basado en estos hidróxidos puede retener hasta 3 moles de CO_2 por kg. Los HDL también pueden secuestrar CO_2 y desorberlo a de $400^\circ C$ ^[12].

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 promisorio. 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 HDL permiten la posibilidad de intercambiar los aniones que ocupan sus espacios interlaminares. Los HDL son fácilmente sintetizables, en una amplia gama de composiciones, y a bajo costo. Si además los componentes del HDL son elegidos adecuadamente, tendremos un intercambiador aniónico de constitución inorgánica ^[13].

Pese a que la capacidad de los HDL 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 ^[14]. Resulta interesante entonces, evaluar los factores que controlan la inmovilización de aniones ecotóxicos en HDLs 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 HDLs 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 ^[15]. Tampoco se conoce nada acerca de su cinética de disolución. Algunos autores sólo mencionan que han observado la lixiviación del catión más soluble ^[16]. Otros sugieren que este proceso es más lento que la disolución del hidróxido puro ^[17]. Otros simplemente ignoran esta posibilidad, y someten el HDL a condiciones en las que la disolución puede ser total ^[18].



2. MARCO TEÓRICO

2.1 Metales pesados

Existen varias maneras de definir el término “metal pesado”, una de ellas es referida al peso atómico y definiría un metal pesado como un elemento químico comprendido entre 63.55 (Cu) y 200.59 (Hg); otra manera se refiere a los metales de densidad entre 4 g/cm³ hasta 7 g/cm³ y también hay otra clasificación referida al número atómico.

No todos los metales de densidad alta son especialmente tóxicos en concentraciones normales (algunos de ellos son necesarios para el ser humano). No obstante hay una serie de metales pesados más conocidos por su tendencia a representar serios problemas medioambientales el mercurio (Hg), el plomo (Pb), el cadmio (Cd) y el talio (Tl), así como el cobre (Cu), zinc (Zn) y cromo (Cr). En ocasiones se incluye al hablar de contaminación por metales pesados a otros elementos tóxicos ligeros como el berilio (Be) o el aluminio (Al), o algún semimetal como el arsénico (As).

La peligrosidad de los metales pesados reside en que no pueden ser degradados (ni química, ni biológicamente) y, además, tienden a bioacumularse y a biomagnificarse (que significa que se acumulan en los organismos vivos alcanzando concentraciones mayores que la que alcanzan en los alimentos o medioambiente, y que estas concentraciones aumentan a medida que ascendemos en la cadena trófica), provocando efectos tóxicos de muy diverso carácter. En el ser humano se han detectado infinidad de efectos físicos (dolores crónicos, problemas sanguíneos, etc) y efectos psíquicos (ansiedad, pasividad, etc).

En cuanto a normativa cabe destacar el Protocolo de Aarhus (Dinamarca) sobre contaminación atmosférica transfronteriza a gran distancia en materia de metales pesados, que deriva del Convenio de Ginebra sobre contaminación transfronteriza a larga distancia de la Comisión Económica de las Naciones Unidas para Europa (UNECE).

2.2. Metales pesados en el ambiente

Como ya fue anotado, la presencia de metales en el ambiente se da por vía natural y antropogénica. Se movilizan en matrices de agua, suelo y aire. Los metales son persistentes, es decir, no pueden ser creados o degradados, ni mediante procesos biológicos ni antropogénicamente. Una vez que han entrado en los ecosistemas acuáticos, se transforman a través de procesos biogeoquímicos y se distribuyen entre varias especies con distintas características físico-químicas, por ejemplo material particulado (>0,45 µm), coloidal (1 nm-0,45 µm) y especies disueltas (=1 nm) (Martorell Rev. I2+D. Vol.16 N° 2. Julio-Diciembre. 2016. Sogamoso-Boyacá, Colombia. Reyes, Y.C., Vergara, I., Torres, O.E., Díaz-Lagos, M., & González, E.E. 68 J.J., 2010). La materia particulada y coloidal, tanto orgánica como inorgánica, desempeña un papel clave en la coagulación, la sedimentación y en los procesos de adsorción, los cuales influyen en los tiempos de residencia y transporte de los metales trazas desde la columna de agua a los sedimentos y a otras matrices. La inhalación y la ingesta de alimentos, son dos de las causas más sobresalientes de contaminación. Los efectos tóxicos dependen del tipo de metal, de la concentración y en algunos casos de la edad



de la población expuesta. Algunos estudios que evalúan la contaminación de metales pesados en alimentos, carne y leche, han encontrado que el cadmio, el mercurio, el plomo y el arsénico, son cuatro de los elementos que por su impacto en la salud y concentración deben ser cuidadosamente evaluados y monitoreados.

2.3. Cromo

El cromo es un elemento químico utilizado con frecuencia y es considerado uno de los 20 principales contaminantes en la lista de prioridades CERCLA (Comprehensive Environmental Response Compensation and Liability Act, mejor conocida como Superfund) de sustancias peligrosas durante los últimos 15 años [1]. El cromo mineral se encuentra en diferentes formas, pero la forma económicamente extraíble es la cromita (FeCr_2O_4). La cromita es un mineral espinela inerte e insoluble en agua [2].

Cromo [5]: No está de forma libre en la naturaleza, las principales fuentes antropogénicas son la fabricación de colorantes y pigmentos, minería, en la aplicación de fangos y aguas residuales. El Cr es un elemento esencial para el hombre, su carencia puede producir perturbaciones en la salud, pero si hay ingestión crónica puede producirse una intoxicación, con efectos tales como irritación gastrointestinal, úlcera gástrica...

El cromo presenta diferentes estados de oxidación los cuales van del Cr^{2+} al Cr^{6+} , pero las formas más estables y comunes en soluciones acuosas son las especies trivalente (Cr^{3+}) y hexavalente (Cr^{6+}), estos estados de oxidación presentan diferentes propiedades químicas y afectan en diferentes formas a los organismos. Las especies más comunes de Cr (VI) en solución acuosa son $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, CrO_4^{2-} y HCrO_4^- [3,4], la presencia de estas especies depende del pH de la solución, concentración de cromo y potencial redox [5], cabe mencionar que, en este estado de oxidación, el cromo es extremadamente móvil en soluciones acuosas y suelos. Por otra parte, las especies de Cr (III) tienden a ser absorbidas en las superficies de los suelos o precipitarse como hidróxido decromo en un medio ligeramente ácido y alcalino [6].

La forma prevalente del Cr (VI) en todo el mundo es el ion dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), presente en residuos sólidos y líquidos debido a las actividades humanas. El cromo es utilizado en diversas actividades tales como la galvanoplastia, acero, fabricación de automóviles, minería, el curtido de cuero, cemento, fabricación de metales, textiles, producción de pigmentos de pintura y colorantes, conservación de la madera, etc. [7], ya que se propaga fácilmente más allá del sitio de contaminación, principalmente a través de los sistemas acuáticos y las aguas subterráneas. Las especies de cromo con mayor movilidad en suelos son los iones de CrO_4^{2-} y HCrO_4^- . Estos pueden ser absorbidos por las plantas y ser fácilmente lixiviados en las capas más profundas del suelo, dando lugar a la contaminación del agua subterránea y superficial [8].

2.3.1. Usos industriales del cromo

La producción total de cromo mineral a nivel mundial se encuentra alrededor de las 23, 700,000 toneladas métricas [9], el 90% de este mineral es utilizado en las industrias metalúrgicas de acero, aleaciones y producción no ferrosa. Sólo un 5% del cromo es utilizado en industrias refractarias (hierro y acero, cemento, vidrio, cerámica y maquinaria) y química (curtido de cuero, chapado, conservación de la madera y pigmentos) (Figura 2.1) [3].

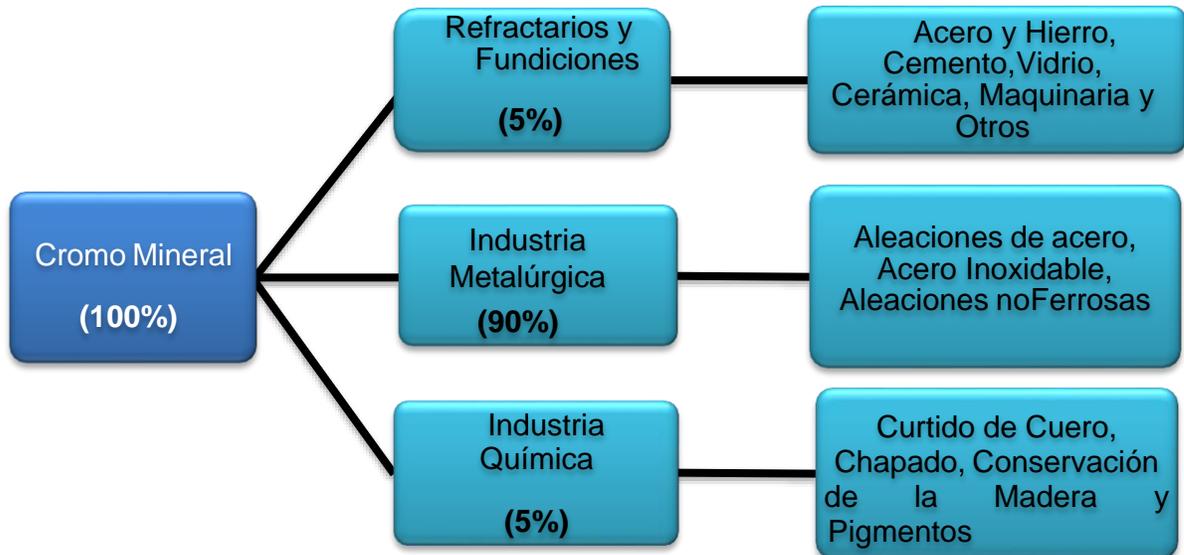


Figura 2.1. Porcentaje de cromo mineral utilizado en la industria.

El cromo, al ser resistente a los agentes corrosivos a temperatura ambiente, es utilizado en el proceso de galvanoplastia para dar un recubrimiento de protección. En la industria química, el cromo es utilizado como agente oxidante y en la producción de otros compuestos de cromo, principalmente las aleaciones ferrosas y aceros inoxidables representan la mayor parte del consumo de cromo. El hierro fundido puede contener de 0.5% a 30% de cromo, lo que proporciona dureza y tenacidad a la corrosión y resistencia al desgaste.

Por otra parte, el cromo también es utilizado en aleaciones no ferrosas en combinación con níquel, níquel-hierro, cobalto, aluminio, titanio y cobre [10].

Las sales de Cr (III) son empleadas en menor cantidad en el teñido textil, en la industria cerámica, fabricación de vidrio y en la fotografía. Por otra parte, los compuestos de Cr (VI) son utilizados en la industria metalúrgica para las aleaciones de cromo y en procesos de cromado. Entre un 80% y 90% de cuero se curte con productos químicos de cromo, de los cuales alrededor del 40% de cromo que se utiliza es descargado como efluente en forma de Cr (VI) y Cr (III) [11].



Los iones cromatos (CrO_4^{2-}) y dicromatos ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) son los más utilizados a nivel industrial y son las fuentes más importantes de Cr (VI). En la Tabla 2.1 se muestran las aplicaciones de compuestos de cromo en los diferentes usos industriales [12].

Tabla 2.1. Aplicaciones de los compuestos de cromo.

| Industrias | Compuestos de cromo empleados |
|---|-------------------------------|
| Refinado de cromo | Cromato |
| Artes gráficas | Ácido crómico |
| Textil | Dicromato de Sodio |
| Metalúrgica | Cromato |
| Motores Diesel, Calderas y sistemas de aire acondicionado | Óxido crómico y cromatos |
| Carpintería | Dicromatos alcalinos |
| Construcción | Dicromatos alcalinos |
| Galvanoplastia | Cromatos |
| | Óxidos de Cr(VI) |

2.3.2. Efectos adversos del cromo

El cromo es un micronutriente esencial en la dieta de los animales y los seres humanos, ya que es indispensable para normalizar el azúcar, los lípidos y el metabolismo de las proteínas de los mamíferos [13]. Su deficiencia en la dieta causa la alteración de los lípidos y metabolismo de la glucosa en animales y seres humanos debido a que el cromo está incluido en el factor de complejo de tolerancia a la glucosa (GFC). Por otro lado, no se conocen efectos positivos del cromo en plantas y microorganismos [14,15]. Sin embargo, los niveles elevados de cromo son siempre tóxicos, aunque el nivel de toxicidad está relacionado con el estado de oxidación del cromo. La dosis que causa la muerte del 50% de una población de ratas está definida por ingerir alrededor de 50 a 100 mg Kg^{-1} de Cr (VI) y entre 1900-3000 mg Kg^{-1} para el Cr (III) [16]. El cromo trivalente se considera una especie tóxica débil debido a su baja solubilidad a valores de pH neutro y la falta de intermediarios transportadores capaces de llevarlo dentro de las células [17].

2.3.3. Efectos del Cr (VI)

La toxicidad del Cr (VI) es ocasionada por su gran capacidad de difusión a través de las membranas celulares en los organismos procariontas y eucariotas y la subsecuente reducción del Cr (VI) en las células. Este proceso genera radicales libres, los cuales provocan alteraciones directas al ADN, así como efectos tóxicos [18].

La Agencia Internacional del Cáncer (International Agency for Research on Cancer), clasifica al Cr (VI) como un elemento comprobablemente cancerígeno en el



ser humano, las principales vías de adsorción de cromo es por ingestión, contacto dérmico e inhalación, siendo estas dos últimas las principales vías de exposición [17]. El Cr (VI) no es solamente tóxico para todas las formas de organismos vivos, mutágeno para las bacterias y mutágeno y cancerígeno para los seres humanos y animales, también está implicado en las causas de algunos defectos de nacimiento y disminución de la salud reproductiva [19]. El Cr (VI) puede causar la muerte en animales y seres humanos, si se ingiere en grandes dosis [20].

2.3.4. Legislación

NMX-AA-044-SCFI-2014: ANÁLISIS DE AGUA. MEDICIÓN DE CROMO HEXAVALENTE EN AGUAS NATURALES, SALINAS, RESIDUALES Y RESIDUALES TRATADAS - MÉTODO DE PRUEBA.

Las sales de cromo hexavalente Cr^{+6} se utilizan ampliamente en procesos industriales del acero, pinturas, colorantes y cerámicas. Las sales de cromo trivalente se utilizan en la industria textil para colorantes, en la industria de la cerámica y el vidrio, en la industria curtidora y en fotografía. El cromo en sus dos estados de oxidación se utiliza en diversos procesos industriales por tanto puede estar presente en las aguas residuales de dichas empresas.

El estado hexavalente es tóxico para los humanos, los animales y la vida acuática. Puede producir cáncer de pulmón cuando se inhala y fácilmente produce sensibilización en la piel. Sin embargo no se conoce si se produce cáncer por la ingestión de cromo en cualquiera de sus estados de oxidación. Esta norma mexicana ha sido formulada exclusivamente para el análisis del cromo hexavalente, que es la especie, parte del cromo total, tóxica en agua.

NMX-AA-089/-SCFI-2010: PROTECCIÓN AL AMBIENTE - CALIDAD DEL AGUA – VOCABULARIO.

Esta norma define los términos empleados en ciertos campos de la caracterización de la calidad del agua.

NMX-AA-115-SCFI-2001: ANÁLISIS DE AGUA – CRITERIOS GENERALES PARA EL CONTROL DE LA CALIDAD DE RESULTADOS ANALÍTICOS.

Esta norma mexicana especifica algunos criterios generales para el aseguramiento y control de la calidad de resultados analíticos.

Esta norma mexicana es aplicable para el análisis de aguas naturales, residuales y residuales tratadas.

ISO 23913: 2006: CALIDAD DEL AGUA - DETERMINACIÓN DE CROMO (VI) - MÉTODO QUE UTILIZA ANÁLISIS DE FLUJO (FIA Y CFA) Y DETECCIÓN ESPECTROMÉTRICA.

Especifica métodos de análisis de inyección de flujo (FIA) y análisis de flujo continuo (CFA) para la determinación de cromo (VI) en varios tipos de agua. El método



se aplica a los siguientes rangos de concentración de masa: para FIA (de 20 a 200 microgramos por litro y de 200 a 2000 microgramos por litro para aguas superficiales, lixiviados y aguas residuales) y para CFA (de 2 a 20 microgramos por litro y de 20 a 200 microgramos por litro). microgramos por litro para agua potable, aguas subterráneas, aguas superficiales, lixiviados y aguas residuales). El rango de aplicación se puede cambiar variando las condiciones de funcionamiento. El agua de mar puede analizarse por estos métodos con cambios en la sensibilidad y después de la adaptación del reactivo y las soluciones de calibración a la salinidad de las muestras.

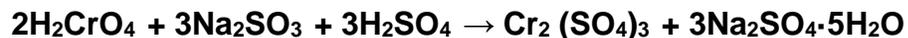
ISO 11083:1994: CALIDAD DEL AGUA DETERMINACIÓN DE CROMO (VI) - MÉTODO ESPECTROMÉTRICO CON 1,5-DIFENILCARBAZIDA.

Especifica un método espectrométrico para la determinación de cromo (VI) en agua. El método es aplicable a la determinación de cromo (VI) disuelto en aguas en el rango de concentración de 0,05 mg / l a 3 mg / l. El rango de aplicación puede ampliarse diluyendo la muestra.

2.3.5. Remoción de Cr (VI)

Existen diversos tratamientos para los residuos industriales que contienen especies de Cr (VI), la metodología convencional consta de un tratamiento fisicoquímico de dos etapas [21]:

Primera etapa: Los residuos de Cr (VI) son reducidos a Cr (III) por medio de agentes reductores (sulfito o metabisulfito de sodio) en medio ácido.



Segunda etapa: Se modifica el valor de pH de la solución para precipitar el Cr(III) como $\text{Cr}(\text{OH})_3$ o Cr_2O_3 . Para favorecer la precipitación comúnmente se adiciona algún agente coagulante. Sin embargo, este proceso no es amigable con el medio ambiente, debido a que los agentes reductores empleados son tóxicos. Esta no es la única desventaja que presenta este tratamiento de residuos, también genera grandes cantidades de lodos químicos que requieren ser concentrados y posteriormente deben ser tratados [22].

Debido a los efectos nocivos para la salud que presenta el cromo y la búsqueda continua de métodos amigables con el medio ambiente, se han originado nuevos procesos para el tratamiento de residuos industriales. Extracción líquido-líquido, separación por membranas (ósmosis inversa), intercambio iónico y adsorción son algunas de las variantes que se emplean en el tratamiento de aguas residuales con contenido de cromo, sin embargo, estos desarrollos presentan algunos problemas que los hacen alternativas no viables para las plantas con tratamiento de residuos.

El proceso de intercambio iónico para remover cromo de soluciones acuosas es eficiente debido a la capacidad que presenta para remover iones específicos; sin embargo, los tiempos de operación son altos por el problema de difusión a través de la resina, al tener grandes tiempos de operación, el costo tiende a incrementar [24].



El proceso de adsorción es un método que ha llamado la atención para ser utilizado en la remoción de especies de Cr (VI) porque presenta una mayor versatilidad durante el proceso, el carbón activado como adsorbente presenta una elevada capacidad de remoción de cromo, pero es relativamente costoso emplear este tipo de adsorbente [25], de aquí surge la necesidad de estudiar otros tipos de adsorbentes para remover cromo de aguas residuales como pueden ser los materiales tipo hidrotalcita o hidróxidos dobles laminares.

2.4. 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.

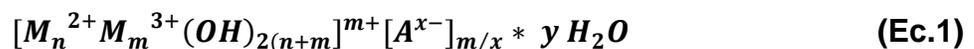
Estos materiales tienen la capacidad de actuar como matrices inorgánicas receptoras de moléculas orgánicas de interés biológico y dar lugar a la formación de materiales híbridos interesantes (*J. Oh et al., 2009; S.-J. Ryu et al., 2010*).

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

2.5. Hidróxidos Dobles Laminares

Los hidróxidos dobles laminares (HDL) son estructuras sintéticas formadas por láminas de hidróxidos metálicos cargadas positivamente que son estabilizadas con aniones interlaminares (Figura 2.2). 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 fórmula 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 interlaminares (normalmente el ion carbonato), finalmente, y, es el número de moléculas de agua del espacio interlaminares. El ion divalente puede ser Mg^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , etc., y el ion trivalente puede ser Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , etc. Las arcillas, desde el punto de vista geológico, se definen como minerales inorgánicos con tamaños de partícula igual o menor a $2\mu m$. La composición química de las arcillas es variada, predominando los aluminosilicatos y se caracterizan por ser, de manera general, cristalinas con morfología laminar [23]. Las láminas pueden escalonarse formando un nuevo tipo de estructura, la cual presenta una unión química fuerte en dos de sus dimensiones (ejes cristalográficos a y b), pero sólo tienen interacciones débiles en su tercera dimensión

(eje cristalográfico c) [24]. Como resultado, dichas moléculas disponen de propiedades físicas y químicas únicas, como lo es la habilidad de adsorber iones en su interfaz. 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 [25] (Figura 2.2). 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 [26].

En la hidrotalcita, el anión carbonato es el anión predominante. Los hidróxidos dobles laminares (HDL) 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.

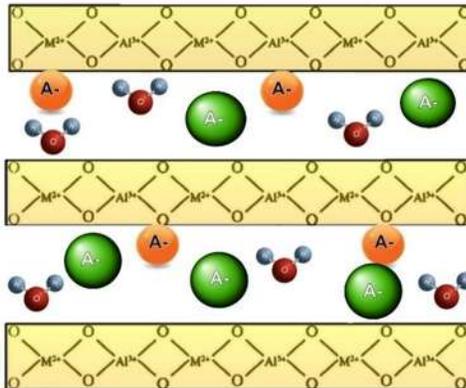


Figura 2.2. Estructura del material tipo hidrotalcita.

Estos HDLs 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 HDLs se describe a partir de la estructura del hidróxido de magnesio, $Mg(OH)_2$, comúnmente llamado brucita (Figura 2.3).

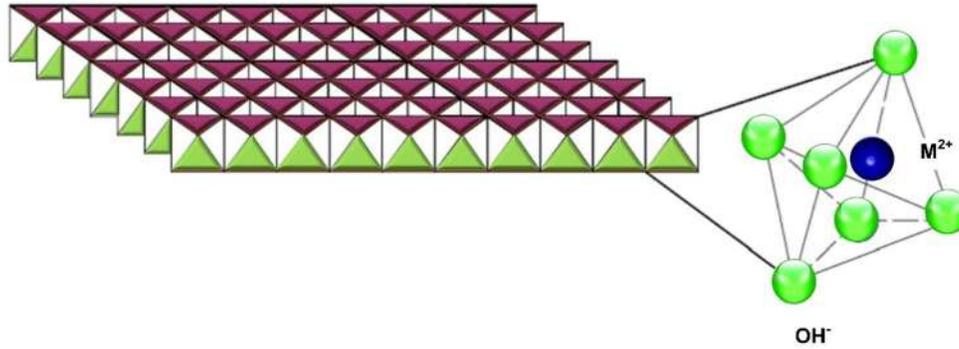


Figura 2.3. Representación de un octaedro y una lámina de brucita.

En la brucita las unidades básicas son láminas con cationes Mg^{2+} localizados en el centro y coordinados octaédricamente por seis grupos OH^- (Figura 2.4). De acuerdo con el segundo postulado de Pauling ^[27], 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 ^[28]. Los HDLs 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 HDL es $[M^{2+} 1-x M^{3+} x (OH)_2] x + (An^-) x/n \cdot mH_2O$, 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-}). Los cationes utilizados para la síntesis de HDLs no están limitados a cationes di y trivalentes. También es posible utilizar cationes monovalentes ^[28], como el caso del Li^+ y tetravalentes ^[29,30], como Ti^{4+} , Zr^{4+} y Si^{4+} , pero se obtienen estructuras con láminas menos gruesas comparadas con un HDL conteniendo Mg/Al ^[23,33]. 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 HDLs con valores de x fuera de este rango, es más probable que se encuentren arreglos diferentes y la cristalinidad disminuya ^[34]. 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 HDLs. Generalmente, las sustituciones isomórficas son regidas por consideraciones del tamaño iónico y contienen metales con radios catiónicos semejantes ^[35], aunque esto no es necesariamente una regla. La estructura de los HDLs 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+}) ^[16] 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).

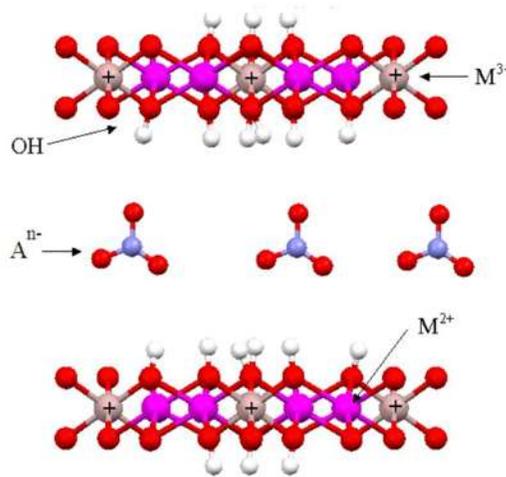


Figura 2.4. Representación estructural de HDLs.

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

2.5.1. Estabilidad Química

La estabilidad química es de gran importancia para diversas aplicaciones prácticas de los HDLs (Figura 2.5). Desde el punto de vista geoquímico, la estabilidad de los HDLs se evalúa en términos de la solubilidad en agua [36]. La estabilidad incrementa en el orden $\text{Mg}^{2+} < \text{Mn}^{2+} < \text{Co}^{2+} \approx \text{Ni}^{2+} < \text{Zn}^{2+}$ para cationes divalentes, y $\text{Al}^{3+} < \text{Fe}^{3+}$ para cationes trivalentes. Esta tendencia concuerda con los valores de pKps para los hidróxidos metálicos correspondientes, ya que el pKps de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ es menor que el de $\text{Zn}(\text{OH})_2$. Por lo tanto, una solución acuosa de un HDL conteniendo Mg resulta más alcalina que una solución de uno con Zn. Soluciones acuosas saturadas de HDLs de composición Mg/Al-Cl y Zn/Al-Cl, en atmósferas de Ar, poseen valores de pH de 8.91 y 6.97, respectivamente [37]. La estabilidad térmica de los HDLs ha sido investigada de manera intensa, debido a que los productos de la descomposición térmica resultan de gran interés para aplicaciones en el área de catálisis [38]. Aún con la diversidad en composición de metales, la mayoría exhiben un comportamiento similar que ocurre en tres etapas principales:

- Deshidratación con la liberación del agua interlaminar;
- Descomposición química, que incluye la pérdida de los grupos hidróxido unidos a los cationes laminares y descomposición de los aniones interlaminares, formando una mezcla de óxidos;
- Cristalización de los óxidos [39,40].

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 HDLs con Mg/Al y Mg/Cr; y la más baja encontrada es de 220°C para un HDL 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 HDLs 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.

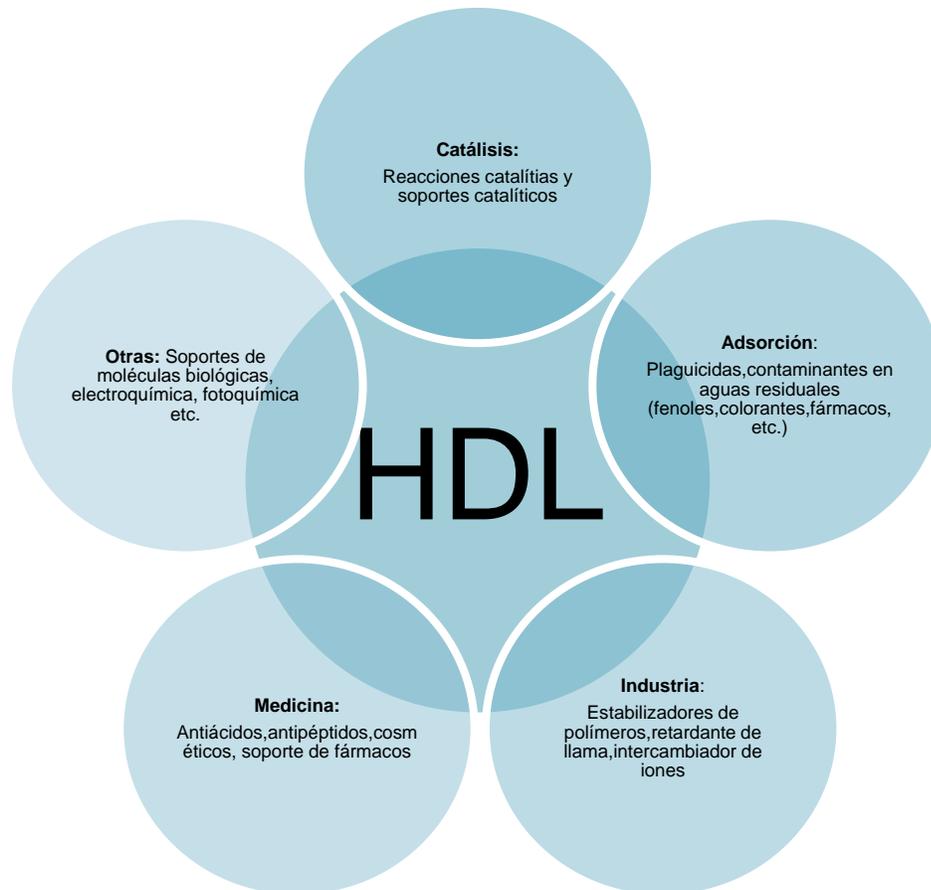


Figura 2.5. Aplicaciones de los HDL.

2.6. 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



El sólido de $ZnAl-NO_3$ (ion nitrato) es 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).

2.7. Efecto memoria de los HDL

La evolución estructural de un HDL 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 HDL 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).

2.8. Intercambio iónico

Esta afinidad tiene una influencia directa sobre las propiedades del intercambio aniónico de los HDL. 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 HDL en su forma HDL- 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 HDL.

Intercambio iónico es el método más común para modificar los aniones interlaminares en las estructuras de los HDLs 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 HDLs 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 [42]. 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 [43]: $NO_3^- < Br^- < Cl^- < F^- < OH^- < MoO_4^{2-} <$



$SO_4^{2-} < CrO_4^{2-} < HAsO_4^{2-} < HPO_4^{2-} < CO_3^{2-}$ Entonces, el utilizar HDLs 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 HDL 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 HDL o 46mg SO_4^{2-} por gramo de HDL [44]. Esta capacidad de intercambio se ha explotado para aplicaciones ambientales, como la remoción de iones fosfato con HDL con Mg/Fe en relación molar 3:1 que es capaz de retener 0,17mg PO_4^{2-} por gramo de HDL [45]. Los HDLs tienen mayor afinidad por aniones multivalentes o con mayor densidad de carga, gracias a la presencia de interacciones electrostáticas fuertes [46]. Debido a esto, un anión como el carbonato es retenido con mayor fuerza por las láminas de un HDL que el ión nitrato y, de la misma forma, el ion cloruro puede ser reemplazado fácilmente por un anión orgánico como los ácidos carboxílicos (Figura 2.6). Por esta razón, es común utilizar cloruros y nitratos, ya que presentan poca atracción hacia las láminas [47] y facilitan el intercambio, especialmente de moléculas o iones orgánicos. Ambas técnicas (co-precipitación e intercambio iónico) son muy sencillas y presentan gran eficiencia en la incorporación de especies interlaminares. La capacidad de intercambio iónico es afectada por las especies iónicas en la interfase, la carga laminar y el radio catiónico. Sin embargo, no se ha encontrado dependencia en la composición de las especies iónicas, cristalinidad, morfología o tamaño de partícula sobre esta propiedad [48]. Las reacciones de intercambio iónico son sencillas y consisten en poner en contacto al HDL en una solución concentrada del nuevo anión. Para hacer más exitoso el proceso, es necesario que el anión a intercalar en la región interlaminar presente una mayor afinidad (en términos de cargas electrostáticas) hacia las láminas metálicas que los aniones de las sales metálicas precursores, ya que generan competencia y son fuente de contaminación si se incorporan a la estructura. Un problema común en la síntesis de HDLs por cualquier método, es la contaminación con el ión carbonato [47], aun cuando no se utilicen sales metálicas conteniendo dicho anión. Este ión proviene de la disolución del CO_2 gaseoso encontrado naturalmente en la atmósfera, el cual se oxida y produce CO_3^{2-} . El carbonato genera una gran competencia con los demás aniones o moléculas en la región interlaminar, por ello es común la utilización de agua decarbonatada, así como la realización de las síntesis con la menor exposición al ambiente, llegando a ser útiles los sistemas cerrados con atmósferas inertes.

La intercalación y funcionalización de HDLs 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 [49] entre las láminas de un HDL. Para el caso de la intercalación de iones mediante desplazamiento de iones pre-existentes como el ejemplificado en la (Figura 2.7), el proceso se denomina intercambio iónico. El método práctico para obtener productos de intercalación en un solo paso es la co-precipitación, ya que esta síntesis permite el intercalado de moléculas orgánicas en un solo paso, disminuyendo el tiempo experimental, además de que aumenta la posibilidad de retener moléculas de gran tamaño entre las láminas, como las poliméricas. Por el contrario, para lograr la intercalación de moléculas grandes por el método de intercambio iónico es necesario mantener en contacto el HDL y la solución por largos periodos (más de 2 días),

considerando que en algunos casos la intercalación puede ser de muy bajo rendimiento o nulo.

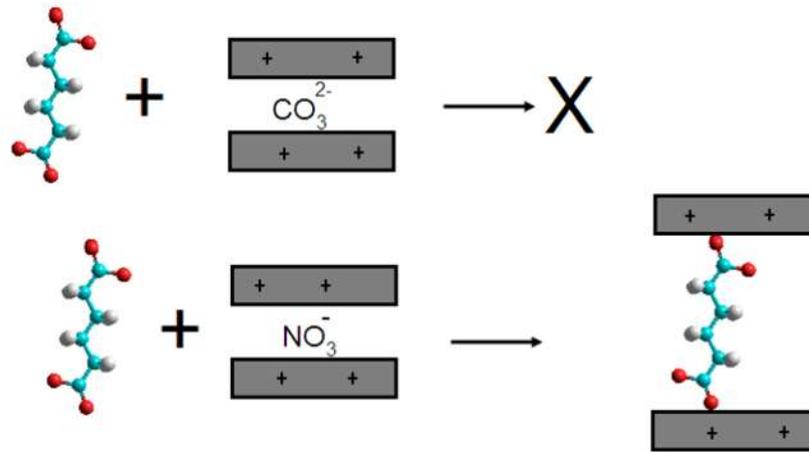


Figura 2.7. Los aniones polivalentes como el carbonato tienen mayor densidad de carga y dificultan las reacciones de intercambio iónico.

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 HDL 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, para aplicaciones biomédicas, se pueden colocar aniones que sean fármacos anticancerígenos, antibióticos, antiinflamatorios, anticoagulantes y antihipertensivos [50-53]; para aplicaciones catalíticas u optoelectrónicas se pueden insertar iones organometálicos [54,55]; o en la síntesis de nuevos materiales, se pueden intercalar monómeros que posteriormente se polimericen en el nanométrico espacio interlaminar [56]. 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 HDL.

2.9. Adsorción de los materiales HDL

Debido a la alta densidad de carga de las láminas y la capacidad para intercambiar aniones, los materiales HDL se han empleado en varios estudios para remover aniones en solución. Los materiales HDL 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) [28]. 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 HDL, etc. [32].



2.9.1. Efecto de la temperatura en la adsorción en HDL

Como en todos los equilibrios, el proceso de adsorción se ve afectado considerablemente por la temperatura. La adsorción disminuye al aumentar la temperatura esto es por naturaleza exotérmica de la simple adsorción [33].

En los materiales HDL, el efecto de la temperatura durante el proceso de adsorción es variable, se puede presentar una adsorción endotérmica o exotérmica. En la Tabla 2.2 se muestra un resumen sobre el tipo de proceso de adsorción que se genera en la interacción de los materiales HDL con diferentes aniones.

Tabla 2.2. Proceso de adsorción del compuesto HDL [32].

| Material HDL | Anión | Proceso de Adsorción |
|--------------|-------------------------------|----------------------|
| Mg – Al | As(V) | Exotérmico |
| Mg – Fe | Se(IV) | Exotérmico |
| Mg – Al | Se(IV) | Endotérmica |
| Ni – Fe | NO ₃ ⁻ | Endotérmica |
| Mg – Al | PO ₄ ³⁻ | Exotérmico |

La variación de temperatura afecta considerablemente el proceso de adsorción. Como se muestra en la tabla anterior, en el proceso exotérmico de adsorción del PO₄³⁻ se observó que el porcentaje de PO₄³⁻ adsorbido en Mg-Al HDL disminuyó al aumentar la temperatura 30 °C a 60 °C [35].

La naturaleza endotérmica podría ser debida a la mayor reactividad de los sitios de la superficie con la temperatura [36]. Sin embargo, no está claro si el proceso de adsorción se enmascara por el incremento de la velocidad de difusión entre partículas de los aniones en los poros de los HDL a temperaturas más altas, lo que genera un aumento observado en su adsorción [28].

2.9.2. Especiación química

Especiación química se define como la distribución de un elemento químico particular entre las diferentes formas o especies químicas en las cuales puede existir en un medio determinado. La cual incluye tanto los elementos libres (en forma neutra o ionizada) como los variados complejos que pueden formarse con diferentes ligandos (Castañe; 2003).

La distribución de compuestos que contienen Cr (III) y Cr (VI) depende del potencial redox, del pH, de la presencia de compuestos oxidantes o reductores, de la cinética de las reacciones redox, de la formación de complejos de Cr (III) o de las sales insolubles de esta especie y de la concentración total de cromo (López-Farfán; 2015).



El Cr en medio ácido se encuentra presente como ion dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), el cual posee gran capacidad oxidante. No obstante, el ion dicromato solamente es estable en medios ácidos, mientras que a pH al que se encuentran las aguas naturales, la especie predominante es el ion cromato (CrO_4^{2-}), cuya capacidad oxidante es menor (Rodríguez; 2001).

En la Fig. 2.8 se muestra la especiación química del Cr (VI) de acuerdo al valor del pH. El Cr (VI) forma diferentes especies dependiendo del pH y de la concentración del metal: H_2CrO_4 , HCrO_4^- , CrO_4^{2-} , HCr_2O_7^- y $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, a valores de pH entre 2.0 y 6.0 las especies de Cr(VI) en solución son: HCrO_4^- y $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, a valores de pH menor a 2.0, las principales especies son $\text{Cr}_4\text{O}_{13}^{2-}$ y Cr_3O_{10} , a pH mayor a 6 podemos encontrar CrO_4^{2-} (Zheng et al; 2011)

Los diagramas de distribución de especies son gráficos útiles para adquirir un conocimiento más claro del comportamiento ácido-base de una sustancia, encontrar el punto de equivalencia de valoraciones ácido-base y como proceso clave en la preparación de soluciones amortiguadoras. En él se compara la cantidad de un ácido o base débil y sus disociaciones únicamente en función del pH (Figura 2.8).

Para realizar un diagrama de distribución de especies de un ácido débil monoprótico HA se procede a establecer todas las ecuaciones posibles para expresar las incógnitas en términos de valores conocidos (constantes de disociación, concentración analítica, etc.):



Se necesitan dos ecuaciones para encontrar dos incógnitas (HA, A⁻) en términos de los valores conocidos o de los que se busca evaluar (KA, CHA, H⁺) :

- $\text{KA} = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$
- $\text{CHA} = \text{HA} + [\text{A}^-]$
- $\text{A}^- = \frac{\text{CHA} - \text{HA}}{1}$
- $\text{CHA} = \text{HA} + \frac{\text{CHA} - \text{HA}}{1}$
- $\text{HA} = \frac{\text{CHA}}{2}$

Para facilitar los cálculos se puede realizar un diagrama de distribución de especies de la fracción molar de una especie en equilibrio (α_n) del ácido:

- $\alpha_0 = \frac{[\text{HA}]}{\text{CHA}} = \frac{[\text{HA}]}{[\text{HA}] + [\text{A}^-]}$
- $\alpha_1 = \frac{[\text{A}^-]}{\text{CHA}} = \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}] + [\text{A}^-]}$

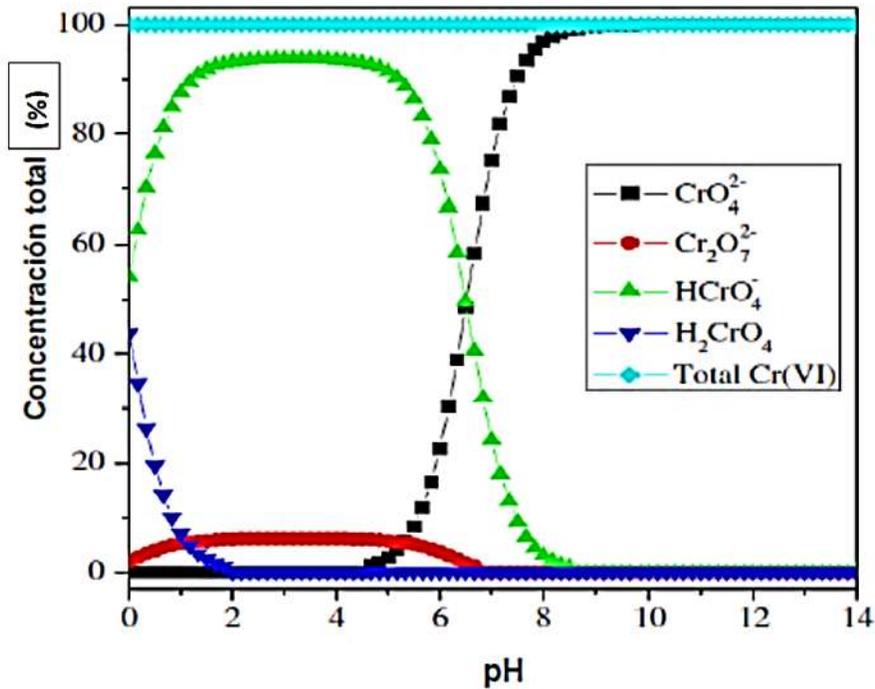


Figura 2.8. Distribución de las especies de Cr (VI) en función del pH (Zhenget al; 2011).

Por otro lado tenemos que los gráficos que representan el pH en función del potencial, para encontrar un criterio sobre la conducta del metal, son llamados diagramas de Pourbaix (Fig. 2.9). Y permiten establecer las regiones termodinámicamente más probables de potenciales pH y concentración de los iones metálicos que correspondan a diferentes conductas electroquímicas del metal dado.

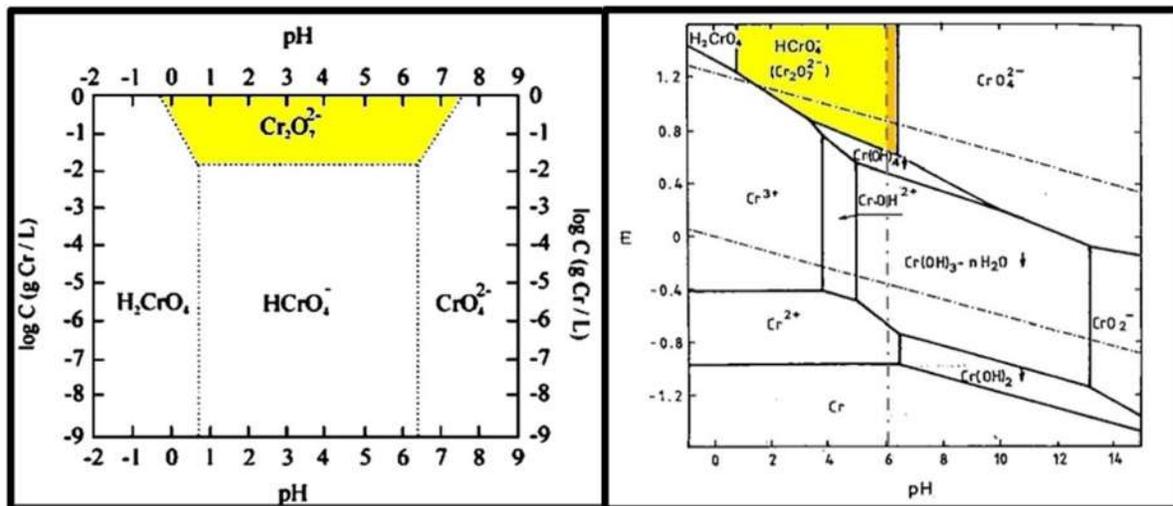


Figura 2.9. Diagramas de Pourbaix: dominios de la predominancia relativa de los iones cromo hexavalente a 25°C. (Extracto de Christine M. Welch, Olga Nekrassova, Richard G. Compton (2005) 1).

2.9.3. 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 [37]. 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 [38].

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 2.10 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 [37].

Los adsorbentes comúnmente utilizados a nivel industrial, dadas sus propiedades, son el carbón activado, óxido de aluminio, gel de sílice y de sodio o calcio, zeolitas sintéticas (tamices moleculares), etc. [39].

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 [38]. Con el paso del tiempo, los usos y aplicaciones de la adsorción han aumentado.

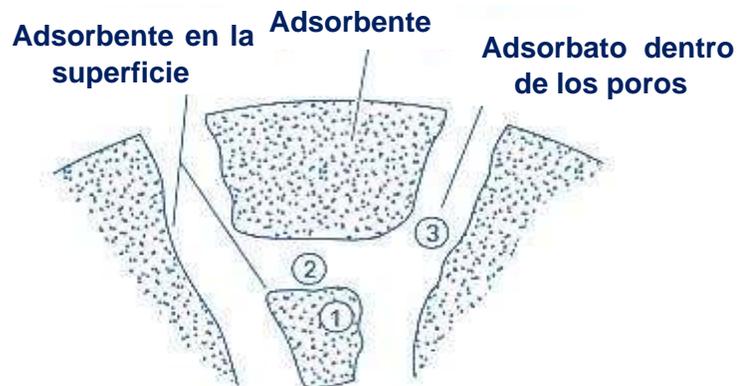


Figura 2.10. Características de un adsorbente.

Se debe distinguir que existen dos tipos de fenómenos de adsorción: físicos y químicos [37].



La quimisorción es el resultado de la interacción química entre el adsorbete y el adsorbato. El calor liberado durante la quimisorción es comúnmente grande, es parecido al calor de una reacción química. El proceso generalmente es irreversible [37]. La energía utilizada en una quimisorción se encuentra por encima de 200kJ/mol, dado que generalmente se emplea una alta energía, la quimisorción es un proceso irreversible debido a que una desorción puede generar daños o cambios en la superficie del adsorbente [39].

La fisorción es un proceso fácilmente reversible, es el resultado de las fuerzas intermoleculares de atracción (fuerzas de van de Waals) entre las moléculas del adsorbente y el adsorbato [37]. La energía de adsorción en la fisorción es inferior a la que implica un enlace químico, y por lo tanto la reversibilidad del proceso se obtiene fácilmente con un calentamiento en el sistema o bien a vacío, de forma que disminuya la presión del adsorbato. La fisorción es un proceso donde se utiliza típicamente una energía de 4 a 40 KJ/mol [39].

2.9.4. 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.

2.9.5. Características de los adsorbentes

- Para ser adecuado para su uso comercial, un adsorbente debe tener [38]:

- 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.

2.10. 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 2.11) y es la que recomienda la IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) en la actualidad.

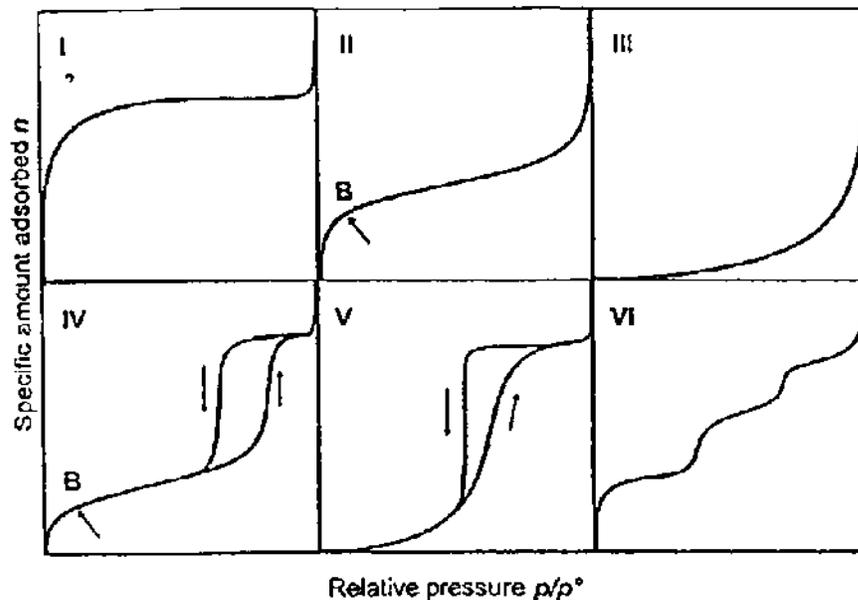


Figura 2.11. Tipos representativos de isotermas de adsorción.

- 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 isothermas 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.

2.10.1. Ecuaciones para el equilibrio de adsorción

Las isothermas 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 isothermas 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 isothermas 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 2.3 se muestran aspectos de los modelos de isothermas.

Tabla 2.3. 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) k_F = Constante de equilibrio C_e = Concentración al equilibrio (mg/L) n = Constante de adsorción</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 ocurre el proceso 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 2.7 se presentan aspectos importantes de los modelos de isotermas de Langmuir y Freundlich.

2.10.2. 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, $1/C$.

2.10.3. Isoterma 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 logarítmicamente 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.

2.10.4. 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 varia 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 R^2 más cercano a 1, lo cual indica el mejor ajuste (Arroyo Ramirez & Ruiz Rivera, 2018). En la Tabla 2.4 se describen las ecuaciones de los modelos cinéticos más empleados en el proceso de sorción de contaminantes (Tejada, Montiel, & Acevedo, 2016).

Tabla 2.4. Ecuaciones de cinética y parámetros.

| Modelo | Ecuación | Parámetros |
|--------------------------------|---|--|
| Pseudo primer orden | $\frac{dq_t}{dt} = k_{ad}(q_e - q_t)$ (Ec. 7) | 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 | $q_t = \frac{t}{\frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e}}$ (Ec. 8) | K_2 : Constante cinética de pseudo segundo orden ($\text{g/mmol} \cdot \text{min}$). $h = k_2 * q_e^2$: Velocidad inicial de adsorción ($\text{mmol} / \text{g} \cdot \text{min}$). |
| Elovich | $q_t = \frac{1}{b} \ln(t) + \frac{1}{b} \ln(ab)$ (Ec. 9) | a: Velocidad inicial de adsorción. b: Relación entre la superficie cubierta y la energía de activación por quimisorción. |
| Difusión intraparticula | $q_t = k_{IPD}^{1/2}$ (Ec. 10) | K_{IPD} : Coeficiente de difusión intraparticula. |

Primer Orden:

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

Segundo Orden:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (\text{Ec. 12})$$

Modelo lineal de Elovich:

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

Difusión Intraparticula:

$$q_t = k_d t^{1/2} + c \quad (\text{Ec. 14})$$

Adsorción Termodinámica

Cambio de energía libre estándar:



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

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

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

Remoción Cr FeO HDL

Determinación del área superficial

$$SAt = \frac{W_m * N * A}{m} \quad (\text{Ec. 17})$$

Estudios de Adsorción

Capacidad de adsorción:

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

Eficiencia de la remoción del Cr VI:

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

Modelo Cinético de Adsorción

FOP Lineal:

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

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:

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

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:

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

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. Energia libre de Gibbs:

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

Ecuación de Integración para ΔH_X :

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

Remoción Cr VI

Efecto inicial del pH en Cr VI



La literatura nos menciona que generalmente la adsorción de aniones sobre los compuestos HDT 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 [34]. En la Tabla 2.5, se muestra el valor pH_{PZC} de diferentes materiales HDL

La superficie de los HDL 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 HDL. 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 2.5. (Punto zero de carga) pH de materiales HDL sin calcinar.

| Composición del material HDL | 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 |

2.11. Métodos de Caracterización

2.11.1. 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 [76]. 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 [76]. 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 [77]. 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:

$$\sin \theta = \frac{\lambda}{2d} \quad (\text{Ec. 41})$$

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 2.12 se muestra la difracción de Rayos-X producida por un cristal.

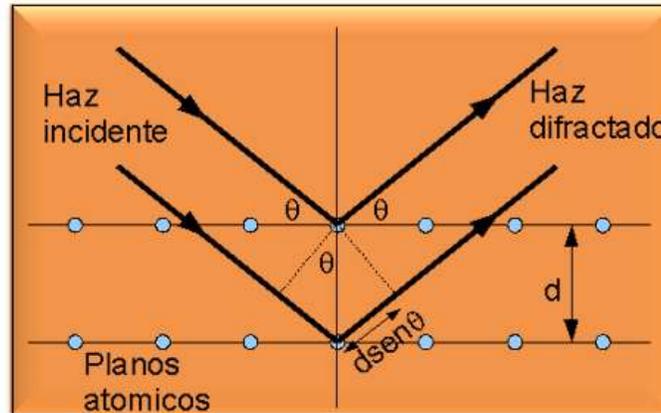


Figura 2.12. Difracción de Rayos-X producida por un cristal.

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 [78]. La Figura 2.13 se muestra su patrón de difracción característico de un material HDL.

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) [79], 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 [80].

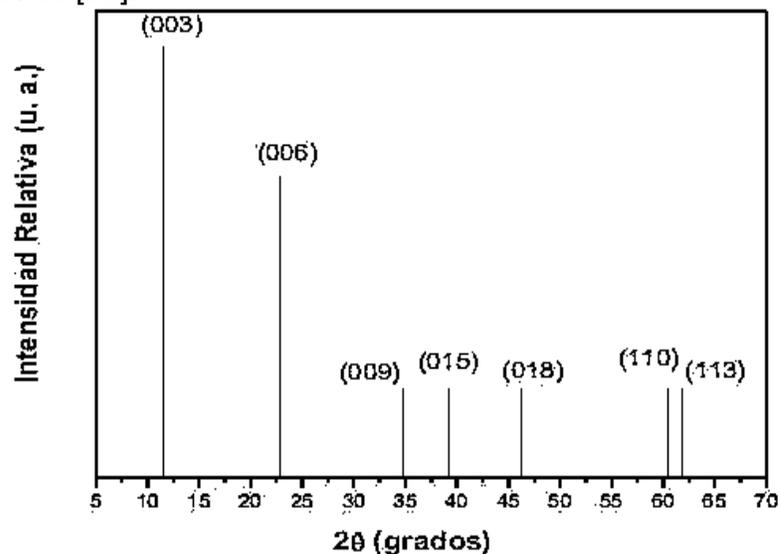


Figura 2.13. Patrón de Difracción de un Material HDL (JCPDS) [80].

2.11.2. 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 [80]. Existen dos categorías básicas de vibraciones; vibraciones de tensión, conformadas por estiramientos simétricos y asimétricos, y vibraciones de reflexión, que incluyen las vibraciones de tijeras, oscilación, aleteo y torsión, como se muestran en la Figura 2.14.

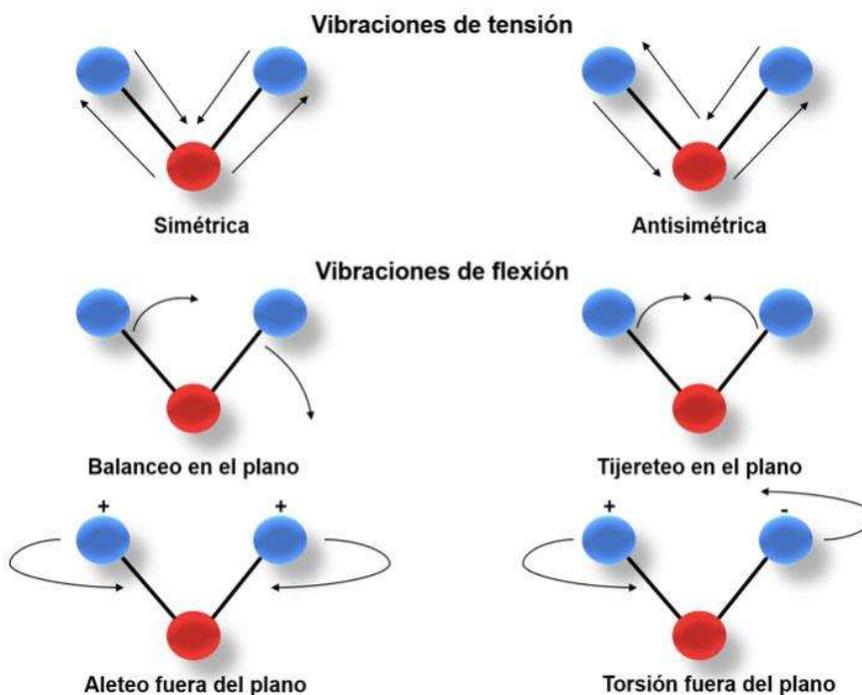


Figura 2.14. Tipos de vibraciones moleculares [81].

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 [82].

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.



2.11.3. Caracterización por Microscopía de Barrido

Un microscopio electrónico de barrido usa un haz de electrones enfocado con precisión para revelar las características detalladas de la superficie de un espécimen y aportar información referente a su estructura tridimensional.

Cuando el haz de electrones se enfoca sobre la superficie de la muestra tienen lugar diferentes interacciones entre las que destaca la emisión de electrones secundarios y de electrones primarios rechazados (backscattered primary electrons). Si estos electrones se recogen y amplifican pueden utilizarse para crear una imagen correspondiente a la topografía de la superficie de la muestra. El haz de electrones recorre la muestra repetidamente al tiempo que un tubo catódico recoge los electrones emitidos y permite digitalizar la imagen.

Para que la muestra ofrezca imágenes con una resolución adecuada es necesario prepararla convenientemente. La manera más sencilla es colocar la muestra sobre un soporte metálico y recubrirla con una capa fina de material conductor (un metal). El recubrimiento es necesario para evitar la acumulación de cargas sobre el espécimen cuando es bombardeado con el haz electrónico y para incrementar la cantidad de electrones secundarios emitidos. Este recubrimiento (~10 nm) se prepara mediante evaporación de un metal (oro, plata, platino, tungsteno...) en alto vacío.

Las imágenes obtenidas permiten determinar la estructura superficial e interna de las membranas y estimar la porosidad y distribución de tamaño de los poros del material. Esta estimación se puede conseguir utilizando programas de tratamiento estadístico de las imágenes.

La microscopía electrónica de barrido es una técnica que sirve para analizar la morfología de materiales sólidos de todo tipo (metales, cerámicos, polímeros, biológicos, etc.), con excepción de muestras líquidas. La resolución nominal del equipo es de 3 nm lo cual permite estudiar características de los materiales a una escala muy pequeña. Este microscopio cuenta con la técnica de Espectroscopía de Dispersión de Energía (EDS) que sirve para hacer análisis elemental. Con esta técnica se pueden detectar todos los elementos químicos con número atómico mayor a 4 de manera cualitativa y semicuantitativa. Una de las grandes ventajas respecto a otro tipo de microscopía es la facilidad de preparación de muestras ya que sólo en casos especiales se puede tornar laboriosa [40,41].

La preparación de las muestras es relativamente sencilla las principales características son: muestra sólida, conductora. Caso contrario, la muestra es recubierta con una capa de carbón o una capa delgada de un metal como el oro para darle propiedades conductoras a la muestra. De lo contrario, las muestras no conductoras se trabajan en bajo vacío.

En un microscopio electrónico de barrido se barre mediante un rastreo programado de la superficie de sólido con un haz de electrones de energía elevada y como consecuencia de ello se producen en la superficie diversos tipos de señales.

Estas señales incluyen electrones retrodispersados, secundarios y Auger; fotones debidos a la fluorescencia de rayos X y otros fotones de diversas energías.

La figura 2.15 muestra el esquema de un microscopio electrónico de barrido. Se observa que se utiliza un cañón de electrones y un sistema de focalización de electrones y utiliza un detector de electrones.

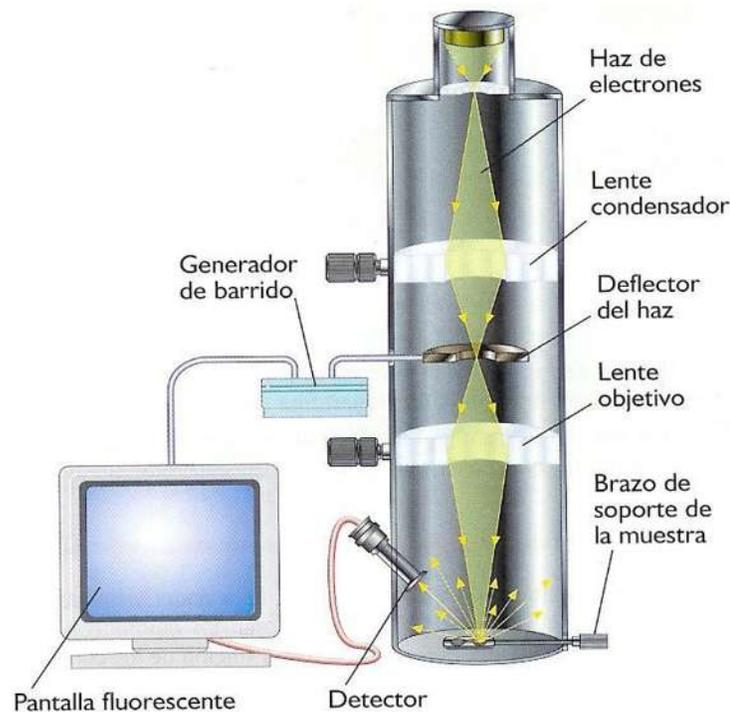


Figura 2.15. Microscopio electrónico de barrido (MEB).

El microscopio electrónico de barrido está equipado con diversos detectores, entre los que se pueden mencionar: el detector de electrones secundarios para obtener imágenes de alta resolución SEI (Imagen Electrónica Secundaria), un detector de electrones retrodispersados que permite la obtención de imágenes de composición y topografía de la superficie BEI (Imagen electrónica retrodispersada), y un detector de energía dispersiva EDS (Espectrómetro de energía dispersiva) permite coleccionar los Rayos X generados por la muestra y realizar diversos análisis semicuantitativo y de distribución de elementos en superficies.

2.12. 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 como adsorbentes se debe monitorear el comportamiento de los materiales. En este trabajo



se utilizará dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$) para realizar la evaluación del material. Debido a que el $K_2Cr_2O_7$ presenta dobles enlaces en su estructura y por naturaleza es un compuesto que presenta un color amarillento es posible emplear la espectrofotometría UV-visible para conocer la cantidad adsorbida de $K_2Cr_2O_7$ y así determinar su comportamiento durante el proceso de adsorción.

2.12.1. Espectrofotometría Ultravioleta-Visible

La espectrofotometría UV-Vis es una técnica instrumental que se basa en la absorción de radiación electromagnética por parte de los analitos en la zona ultravioleta y visible del espectro. Cuando la radiación de esta zona del espectro incide sobre un compuesto, si esta tiene la energía adecuada, será absorbida por dicho compuesto y se producirá la promoción de un electrón a un nivel de energía superior, es decir, la molécula pasa a un estado excitado de mayor energía. Las longitudes de onda del ultravioleta van de 180 a 400 nm mientras que las longitudes del visible van de 400 a 780 nm. Es en esta región donde se estudian los cromóforos [82].

La absorción de radiación ocasiona la promoción de un electrón a un estado excitado. Los electrones excitados corresponden a los electrones de enlace presentes en las moléculas [84]. La radiación absorbida y la concentración de la muestra están definidas por la ley de Lambert-Beer.

La ley de Lambert-Beer nos dice que cada especie molecular tiene la capacidad de absorber su propia frecuencia característica en la radiación electromagnética. Este proceso transfiere energía a la molécula y provoca una disminución en la intensidad de la radiación electromagnética incidente. Por lo que se puede decir que a mayor concentración se presenta una mayor absorción de radiación [82].

En la figura 2.16 se muestra un diagrama parcial de los niveles de energía, en el que se reflejan los cambios que se producen cuando una molécula absorbe radiación infrarroja, visible y ultravioleta. Las líneas E_1 y E_2 representan las energías de los distintos niveles electrónicos excitados de una molécula de nivel energético basal o fundamental E_0 y las líneas de los números 1 a 4 representan energías de niveles vibracionales asociados a cada estado electrónico [36].

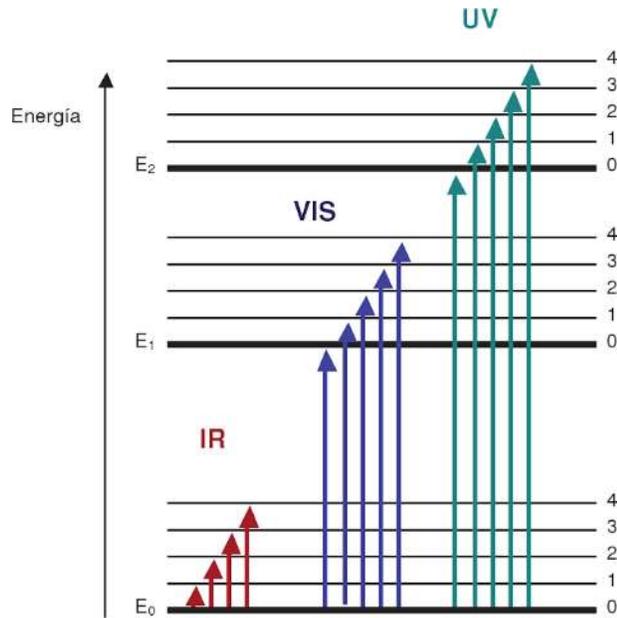


Figura 2.16. Diagrama de niveles de energía.

Para que se produzcan transiciones entre el estado energético E_0 y E_1 es necesaria la absorción de fotones de longitud de onda del visible, más energéticos que los infrarrojos. Para transiciones electrónicas a un estado excitado superior al E_1 , son necesarios fotones todavía más energéticos, en este caso hablamos de radiación ultravioleta.

2.12.2. 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 del concentración creciente y conocida de compuesto a determinar (figura 2.17)

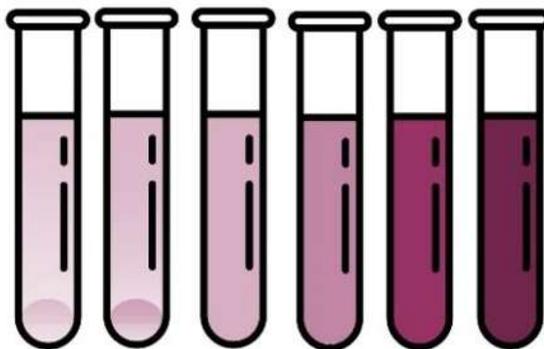


Figura 2.17. Disoluciones patrón del analito

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 (Figura 2.18). 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 [37].

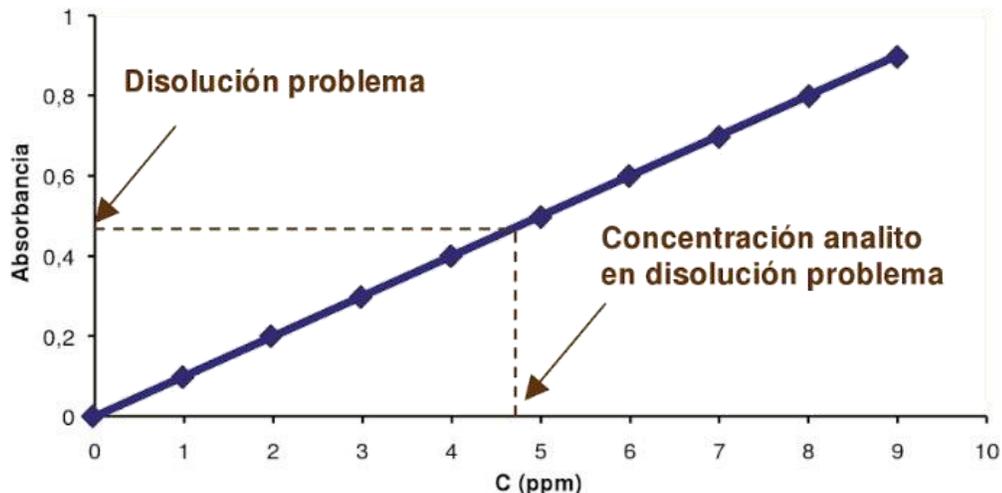


Figura 2.18. Ejemplo de un ajuste por mínimos cuadrados de los datos obtenidos mediante una espectrofotometría UV-Vis.

2.12.3. Requisitos de la muestra

Para resultados exactos, la muestra a analizar debe contener sólo el componente absorbente para el que se ha realizado la calibración. Si la muestra es una disolución, debe utilizarse como blanco el disolvente puro. Puede que sea posible corregir una interferencia con una segunda longitud de onda.

3. ANTECEDENTES

Dentro del estudio de sorción con materiales de diversas naturalezas y propiedades para la remoción de Cr(VI), que arrojaron datos de interés para su análisis y contribuyen a la estructura de la presente investigación (Tabla 3.1).

Tabla 3.1. Comparativa de Cr(VI) removido mediante adsorción con diferentes materiales.

| Material adsorbente | Cantidad removida (mg/g) | Condiciones | Referencia |
|---|--------------------------|-------------|--|
| Hidróxidos dobles laminares | // | pH 7, 25°C | M.Oset, I.Nebot-Díaz; ELIMINACIÓN DE CR(VI) EN AGUAS DE LAVADO MEDIANTE HIDRÓXIDOS DOBLES LAMINARES. OBTENCIÓN DE ECO PRECURSORES DE PIGMENTOS CERÁMICOS, QUALICER™14, CASTELLON, ESPAÑA. |
| Nanofibras de celulosa | // | 35°C | Piedra-Ambriz, B.K.; Reducción y remoción de Cr (VI) en disolución acuosa utilizando nanofibras de celulosa. Tesis de Maestría. UMSNH |
| Alga verde (C. glomerata) | 3.77 | pH 2, 25°C | Al-Homaidan, A.A., Al-Qahtani, H.S., Al-Ghanayem, A.A., Ameen, F. & Ibraheem, I.B. (2018). Uso potencial de algas verdes como biosorbente para eliminación de cromo hexavalente en soluciones acuosas. Saudi J.Biol. Sci. 25 (8), 1733-1735. DOI: 10.1016/j.sjbs.2018.07.011. |
| Ramas de palmera | 25 | pH 2, 25°C | Slouman, M.A., Fathy, N.A., Khedr, S.A., & Attia, A.A. (2013). Comparative biosorption studies of hexavalent chromium ion onto raw and modified palm braches. Adv. Phys.Chem. Vol. 2013. DOI: 10.1155/2013/159712. |
| Cáscaras de naranja | 7.14 | pH 2, 34°C | Nouagui, H. & Hamrouni, B. (2019). Aplicación de la metodología de superficie de respuesta para la eliminación de cromo por adsorción en un biosorbente de bajo costo. Chemometr. Intell Lab. 189,18-26. DOI: 10.1016/j.chemolab.2019.03.014. |
| Residuos de girasol | 12.2 | 25°C | Mahmood-ul-Hassan,M., Suthor, V.,Ratifique, E. y Yasin, M. (2015) Eliminación de Cd, Cr y Pb de una solución acuosa mediante residuos agrícolas no modificados y modificados. Eviron. Monti. Assess 187(2),19. DOI:10.1007/s10661-014-4258-8 |
| mazorca de maíz modificada con ácido | 18.7 | 25°C | |
| Semillas de guayaba (GS) | 2.01 | pH 6 , 45°C | Ortiz-Gutiérrez; M.; Alfaro Cuevas-Villanueva, R., Martínez-Miranda; V., Hernández-Cristobal; O.; Cortés-Martínez; R.; Redcción y biosorción de Cr(VI) de soluciones acuosas por medio de ácidos-Semilla de guayaba modificadas: Estudios cinéticos y de equilibrio. Polish Journal of Chemical Technology, 22,4,36-47,10.2478/pjct-2020-0037. |
| Semillas de guayaba modificadas con ácido (MGS) | 4.42 | pH 6,25°C | |



4. JUSTIFICACIÓN

El Cromo es ampliamente utilizado en la industria cerámica como óxido colorante en la formulación de múltiples composiciones de pigmentos cerámicos. Debido a las atmósferas oxidantes durante los procesos de calcinación de las muestras, gran parte de este cromo se oxida a Cr(VI), muy soluble en medio acuoso. Esto resulta un gran inconveniente, ya que las disoluciones ricas en Cr(VI) son altamente contaminantes y perjudiciales para el medio ambiente y la salud humana, lo que hace que se deba tratar todos los residuos como altamente tóxicos.

El empleo de HDLs 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 HDL a condiciones en las que la disolución puede ser total.

5. HIPÓTESIS

Los materiales hidróxidos dobles laminares de composición Mg/Al y Mg/ Fe/Al, llevan a cabo la eliminación de Cr(VI) mediante adsorción.

6. OBJETIVO GENERAL

Evaluar la capacidad que presentan los hidróxidos dobles laminares de composición Mg/Al y Mg/ Al/Fe para remover Cr(VI) en soluciones acuosas empleando un proceso de adsorción aprovechando la propiedad de intercambio aniónico de estos materiales.

6.1 *Objetivos específicos*

- a. Efectuar la síntesis de los hidróxidos dobles laminares Mg/Al y Mg/Al/Fe de relación molar $M^{2+}/M^{3+} = 2$, por el método de coprecipitación de sales metálicas a baja sobresaturación.
- b. Identificar las propiedades fisicoquímicas de los sólidos mediante técnicas de caracterización como la difracción de rayos-X, la espectroscopia de infrarrojo.
- c. Determinar a qué modelo de adsorción se ajustan los valores obtenidos en la experimentación.

7. METODOLOGÍA

A grandes rasgos, el desarrollo experimental consta de dos partes, la primera parte consiste en la síntesis de materiales tipo hidrotalcita, mientras que en la segunda parte, los hidróxidos dobles laminares son evaluados como adsorbentes del ión $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

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

Para su evaluación como adsorbente se utilizará dicromato de potasio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) como adsorbato en solución acuosa. Se buscará determinar el equilibrio de adsorción del ion dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), así como de la influencia del pH y la temperatura durante el proceso de adsorción.

7.1. 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 hidrotalcita Mg/Fe/Al se consideró una relación molar de 2 entre cationes Mg/Fe y se mantuvo constante la relación de 3 entre los cationes divalentes y trivalentes. Para la síntesis se mantuvo un pH constante a temperatura ambiente. La Tabla 7.1 muestra las fórmulas teóricas y pesos teóricos de los materiales sintetizados.

Tabla 7.1 Fórmulas teóricas y pesos teóricos los materiales tipos hidrotalcita sintetizados.

| Relación molar $\text{M}^{\text{II}}/\text{M}^{\text{III}}$ | Fórmula | Peso molecular (g/mol) | Tipo de HDL |
|---|--|------------------------|--------------|
| 3 | $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | 603.83 | HDL-Mg/Al |
| 3 | $\text{Mg}_4\text{Fe}_2\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | 666.89 | HDL-Mg/Fe/Al |

7.4. Procedimiento para la síntesis de los materiales tipo hidrotalcita.

Para comenzar el proceso de coprecipitación, las sales inorgánicas se disolvieron con agua desmineralizada, esta solución contiene los cationes metálicos del material HDL con la relación molar correspondiente. Esta solución se adiciona por goteo lento a un vaso de precipitados. Para el caso exclusivo del material HDL-Mg/Fe/Al se utilizó una solución con carbonato de sodio (Na_2CO_3) 0.1M para recibir el goteo de las sales inorgánicas. El pH de la suspensión debe mantenerse constante, para conseguir esto se empleó una solución de NaOH 2M como agente precipitante de los cationes presentes. Para conseguir la precipitación de los cationes presentes en los materiales HDL-Mg/Al y HDL-Mg/Fe/Al es necesario un pH de 10, con un pH

menor o mayor es posible que no se obtenga un material tipo hidrotalcita. Esta etapa de la síntesis se realizó a temperatura ambiente con agitación contante, el pH se mantiene constante a una velocidad de goteo determinada.

Cuando finalmente se adicionan las sales inorgánicas, se presenta un precipitado el cual es sometido a un proceso de añejamiento, este proceso consiste en calentar a una temperatura de 80°C durante 15 horas con agitación constante. Una vez terminado el añejamiento se deben eliminar los subproductos que se forman durante la síntesis, estos subproductos se conforman principalmente por nitrato de sodio (NaNO_3), remover este compuesto es sencillo debido a su alta solubilidad en agua y basta con realizar lavados con agua desmineralizada para eliminarlo.

Para finalizar la síntesis a el sólido obtenido se le elimina el exceso de humedad, con ayuda de una estufa a una temperatura de 80°C, obteniendo finalmente el material tipo hidrotalcita. La Figura 7.1 especifica la síntesis de los materiales tipo hidrotalcita.

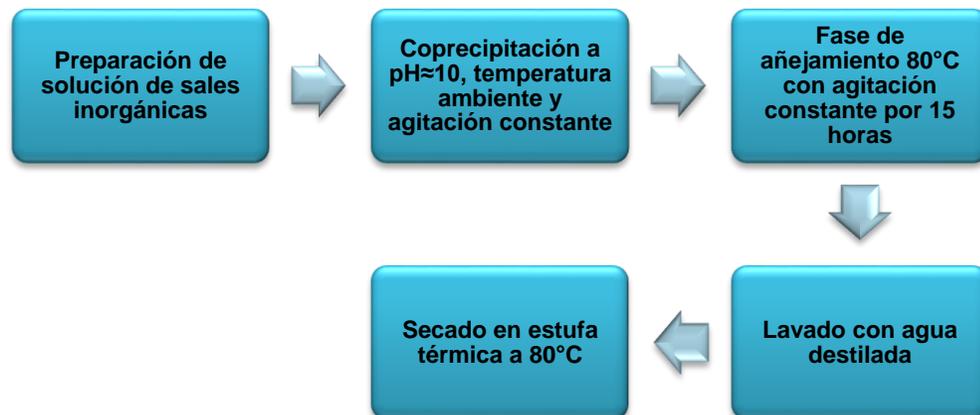


Figura 7.1. Síntesis de los materiales HDL.

La síntesis del hidróxido doble laminar Mg/Al se realizó partiendo de una mezcla de sales inorgánicas basadas en la estequiometría de cada material, se utilizó $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Mg}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ para sintetizar el material HDL-Mg/Al, mientras que para la síntesis del material HDL-Mg/Fe/Al se parte de una mezcla de tres sales, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, como lo muestra la Figura 7.2.

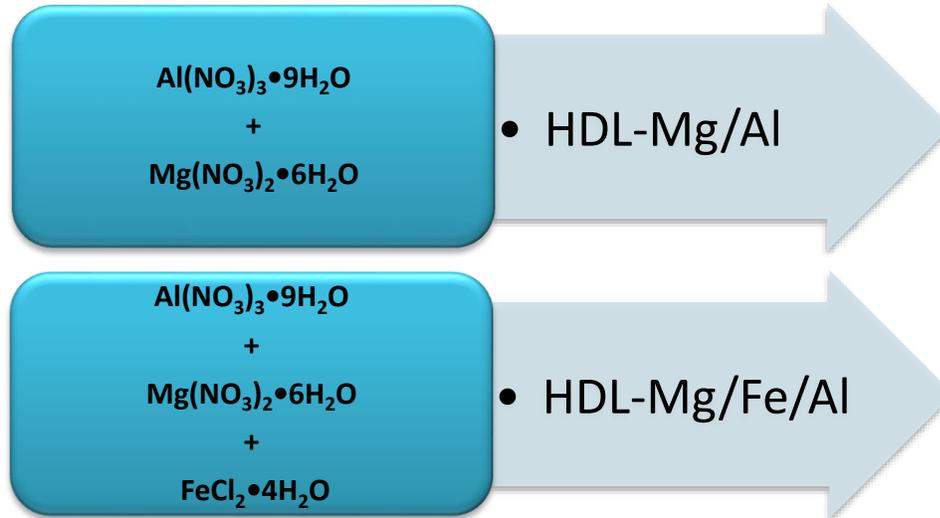


Figura 7.2. Preparación de los materiales HDL-Mg/Al y HDL-Mg/Fe/Al.

7.2. 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 principalmente dos técnicas, difracción de Rayos-X y 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 hidróxidos dobles 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 dicromato de potasio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) para realizar la evaluación del material. Debido a que el $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ presenta dobles enlaces en su estructura y por naturaleza es un compuesto que presenta un color amarillento es posible emplear la espectrofotometría UV-visible para conocer la cantidad adsorbida de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ y así determinar su comportamiento durante el proceso de adsorción.

Para determinar la concentración de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ se utilizó un espectrofotómetro UV-Vis Perkin Elmer Lambda 35. Se realizó un barrido completo en la región del UV-Vis donde se identificó que la máxima absorbancia del dicromato de potasio se encuentra en 540 nm (Fig. 7.3).

Utilizando una longitud de onda de 540 nm se determinó la curva de calibración para el $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Utilizando soluciones a diferentes concentraciones (15, 25, 50, 75, 100 y 125 mg/l).

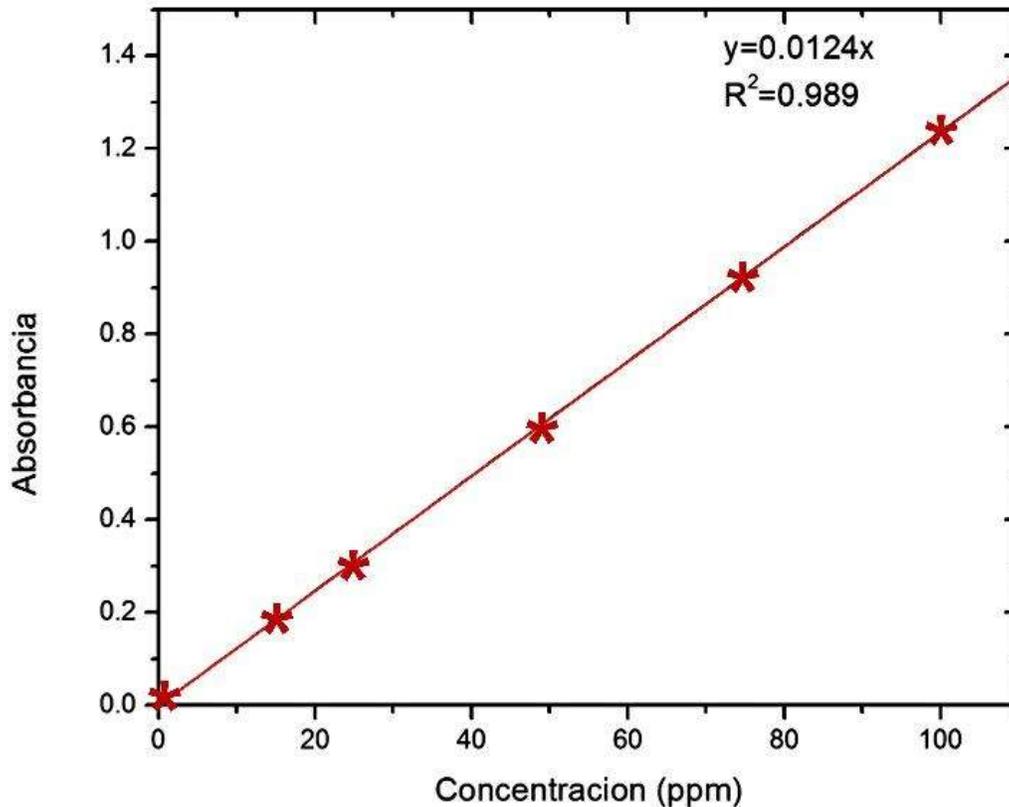


Figura 7.3. Curva de calibración del $K_2Cr_2O_7$.

7.3. Proceso de adsorción

Los materiales HDL 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 HDL 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 [83]. Considerando lo anterior se evaluará la capacidad de adsorción de dos materiales HDL. Las muestras sintetizadas HDL-Mg/Al y Mg/Fe/Al-HDL presentan una relación estequiometría de tres entre los cationes divalentes y trivalentes. La diferencia entre estos materiales radica en la presencia de dos cationes divalentes (Mg^{2+} y Fe^{2+}) presentes en el material HDL-Mg/Fe/Al mientras que el material HDL-Mg/Al solo presenta una especie de cationes divalentes (Mg^{2+}).

Una vez confirmada la estructura característica de los materiales HDL en ambas muestras (HDL-Mg/Al y HDL-Mg/Fe/Al) se realizó el proceso de adsorción colocando 0.5 g de cada muestra en contacto con 50 ml de solución de $K_2Cr_2O_7$ con concentración de 50 mg/l durante 15 minutos, observando así que tanto el material HDL-Mg/Al como el material HDL-Mg/Fe/Al adsorben la especie de Cr(VI) y para conocer el tiempo de



equilibrio de adsorción de los materiales se tomaron muestras cada 5 minutos durante tres horas, concluyendo que se llega al equilibrio a partir de la segunda hora.

Una vez que se determine que material presentará mayor eficiencia para adsorber $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, se evaluará la influencia de la temperatura y el pH en el proceso de adsorción.

7.3.1. 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, 40 y 60 °C. Estas pruebas se realizarán utilizando una solución de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ con una concentración de 50 mg/l en un volumen de 50 mL, agregando 0.5 g de HDL-Mg/Fe/Al, con agitación constante y muestreando en intervalos de tiempo de 15, 30, 45, 60, 75 y 90 minutos.

7.3.2. Efecto del pH

En la evaluación del efecto del pH en el proceso de adsorción, se manipulará el pH a diferentes valores (3, 7 y 9). El análisis será llevado a cabo con una solución de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ de 50 mg/l en un volumen de 50 mL, se adicionaron 0.5 g de HDL-Mg/Fe/Al, con agitación contante durante todo el proceso y tomando muestras a diferentes tiempos (15, 30, 45, 60, 75 y 90 minutos).

7.3.3. 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 adicionaron 50 mL de solución de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ a diferentes concentraciones, las cuales fueron consideradas como concentraciones iniciales (C_{A0}). A cada vaso se le adiciono 0.5 g de adsorbente, con agitación constante durante 3 horas, tomando muestras de 5 mL para su monitoreo a diferentes intervalos de tiempo. Ya que las muestras contuvieron los sólidos en suspensión, la fase sólida se separaro por medio del proceso de centrifugación, para posteriormente determinar la concentración de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 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 regresaron al sistema.

Empleando un balance de materia se determinará la cantidad adsorbida de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ por el material tipo hidrotalcita.

$$V(C_{A0} - C_A) = m(q_A - q_0) \quad (\text{Ec. 41})$$



Dónde:

- **V**: Volumen de solución utilizado
- **C_{A0}**: Concentración inicial de la solución
- **C_A**: Concentración final de la solución m: Masa del adsorbente
- **q₀**: Cantidad de adsorbato contenida en el adsorbente (si el adsorbente es nuevo, q₀=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:

$$VC_{A0} = V C_A + m q_A \quad (\text{Ec. 42})$$

Despejando la cantidad de sustancia adsorbida (q_A) obtenemos:

$$q_A = \frac{V(C_{A0} - C_A)}{m} = \frac{\text{masa del adsorbato}}{\text{masa del adsorbente}} \quad (\text{Ec. 43})$$



8. RESULTADOS

Los resultados de los análisis por difracción de Rayos-X (DRX) de los hidróxidos dobles laminares Mg/Al y Mg/Fe/Al se presentan este capítulo, así como los resultados de caracterización mediante espectrometría de infrarrojo (FTIR).

Posteriormente se muestra los resultados del análisis de adsorción del ion $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ sobre los materiales HDL, evaluando que material presenta mayor afinidad para adsorber la especie de Cr (VI) y la determinación de las condiciones de pH y temperatura que ayudan al proceso de adsorción.

8.1. Difracción de Rayos-X

En la Figura 8.1 se muestran los difractogramas de Rayos-X de los materiales sintetizados HDL-Mg/Al y HDL-Mg/Fe/Al, en donde se aprecia y confirma la obtención de compuestos tipo HDL debido a que estos difractogramas presentan las reflexiones características del patrón de difracción de la hidrotalcita (JCPDS 22-0700) mostrado anteriormente en la Figura 8.1. El patrón de difracción de rayos X de los HDL's 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 $0,02^\circ$ entre 5 - 80° 2θ .

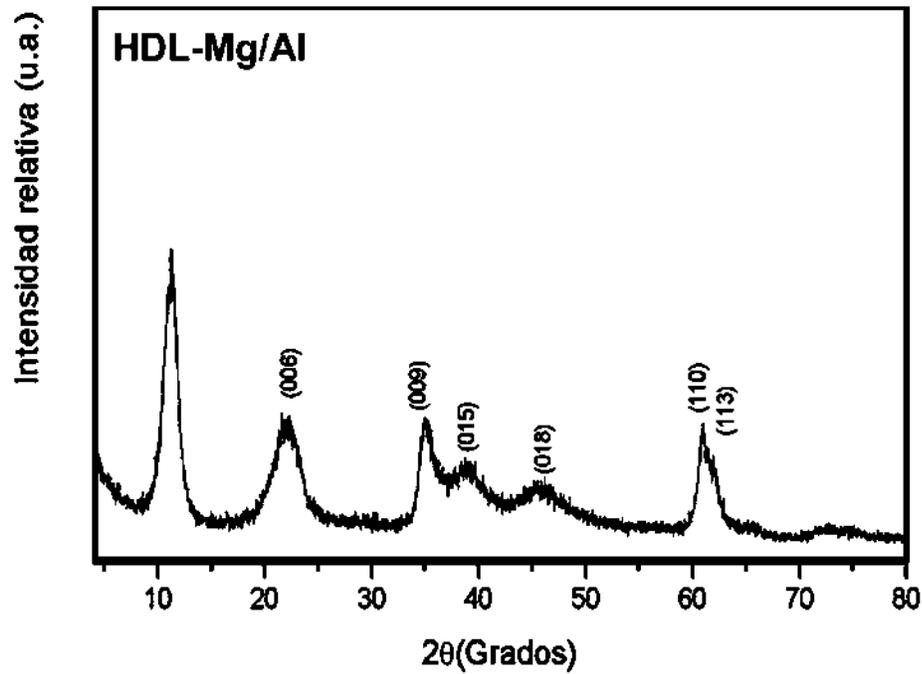
En general, la muestra HDL-Mg/Fe/Al muestra picos más definidos que la muestra HDL-Mg/Al, ya que analizando los picos de los planos (110) y (113) se puede determinar que el incluir Fe^{2+} como catión en la síntesis del material HDL-Mg/Fe/Al, favorece la obtención de un material con mayor grado de cristalinidad,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

Por otra parte, en la tabla 8.1 se muestran los ángulos 2θ de los planos (003) y (110) con los cuales se determinan los valores de los parámetros cristalográficos.

Observando los difractogramas de la figura 8.1 y los valores reportados en la Tabla 8.1, se determina que existe un corrimiento del plano (003) hacia ángulos superiores en el material HDL-Mg/Fe/Al, 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 HDL [44]. Para la síntesis del material HDL-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 HDL-Mg/Fe/Al se recibieron las sales inorgánicas en una solución que contenía Na_2CO_3 . Tomando en consideración que los materiales HDL presentan el siguiente orden de afinidad aniónica: $\text{CO}_3^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{OH}^- > \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{NO}_3^- > \text{I}^-$ [47], podemos interpretar que entre las láminas del material HDL-Mg/Fe/Al existe una mayor cantidad del anión CO_3^{2-} , mientras que en el material HDL-Mg/Al existe una menor cantidad de este anión. Dado que en ambos materiales se utilizaron sales de NO_3^- , es muy posible

que ambos materiales contengan este anión, pero en menor cantidad con respecto al anión CO_3^{2-} .

a)



b)

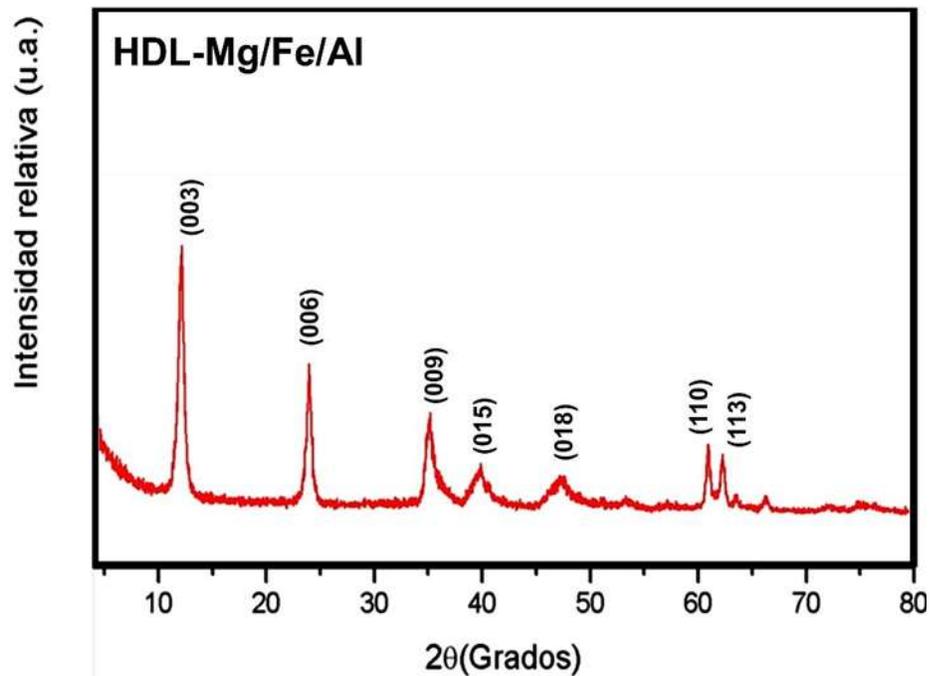


Figura 8.1. Difractogramas de Rayos-X de los materiales:
a) HDL-Mg/Al; b) HDL-Mg/Fe/Al.

Tabla 8.1. Ángulos de 2θ de los planos (003) y (110).

| Plano | HDL-Mg/Al | HDL-Mg/Fe/Al |
|-------|-----------|--------------|
| (003) | 11.12 | 11.99 |
| (110) | 60.82 | 60.90 |

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 HDL establecen que se puede definir los parámetros de red “a” y “c” con ayuda de los planos (110) y (003), respectivamente.

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 3 veces la distancia interlaminaar (d_{003}) y esta depende del tamaño del anión y del grado de hidratación del material. La Figura 8.2 muestra de manera esquemática estos parámetros.

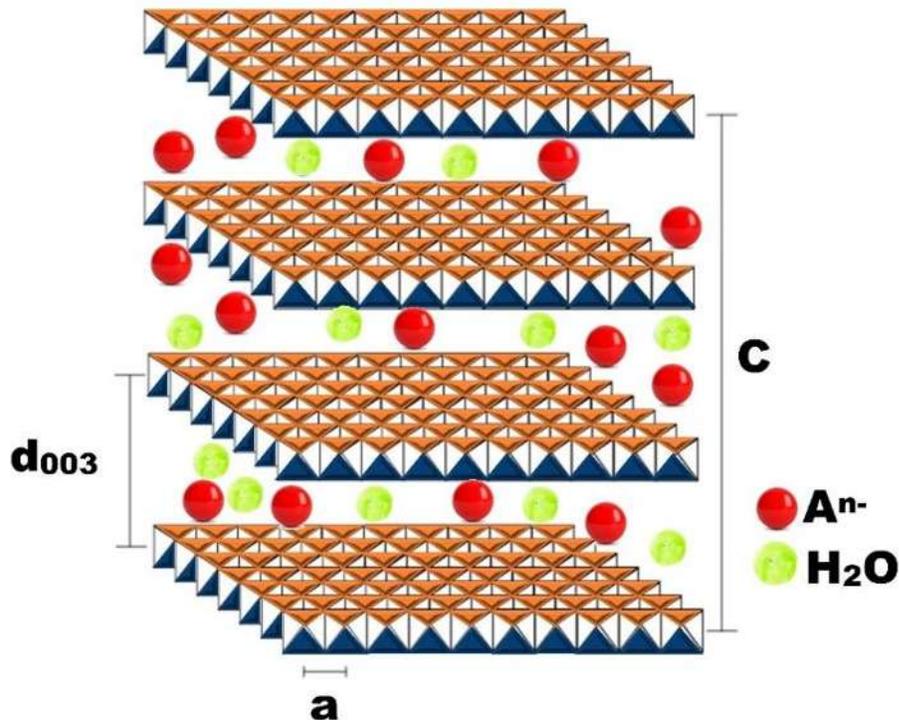


Figura 8.2. Representación de los parámetros (a), (c) y d_{003} .



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

$$d_{003} = \frac{\lambda}{2 \cdot \sin \theta} \quad (\text{Ec. 44})$$

$$a = 2 \cdot d_{110} = \frac{\lambda}{\sin \theta} \quad (\text{Ec. 45})$$

$$c = 3 \cdot d_{003} \quad (\text{Ec. 46})$$

En la Tabla 8.2 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 HDL-Mg/Fe/Al con respecto al material HDL-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 [45]. 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 8.2. Parámetros cristalográficos de los materiales HDL-Mg/Al y HDL-Mg/Fe/Al.

| Parámetros | HDL-Mg/Al | HDL-Mg/Fe/Al |
|----------------------|-----------|--------------|
| d ₀₀₃ (Å) | 7.96 | 7.38 |
| a (Å) | 3.04 | 3.03 |
| c(Å) | 23.87 | 22.13 |

8.2. Espectroscopia de infrarrojo por Transformada de Fourier

En la Figura 8.3a y 8.3b se muestran los espectros de IR de los materiales HDL-Mg/Al y HDL-Mg/Fe/Al, estos espectros proporcionan información sobre la estructura química que poseen las muestras HDL-Mg/Al y HDL-Mg/Fe/Al 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 3460-3400 cm⁻¹. Aproximadamente entre 1647-1644cm⁻¹ se encuentra una vibración de torción perteneciente al H₂O.

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 a 3160 cm^{-1} [46].

Los nitratos NO_3^- se encuentran alrededor de la banda de 1380 cm^{-1} , mientras que los carbonatos presentes en los materiales HDL 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 HDL.

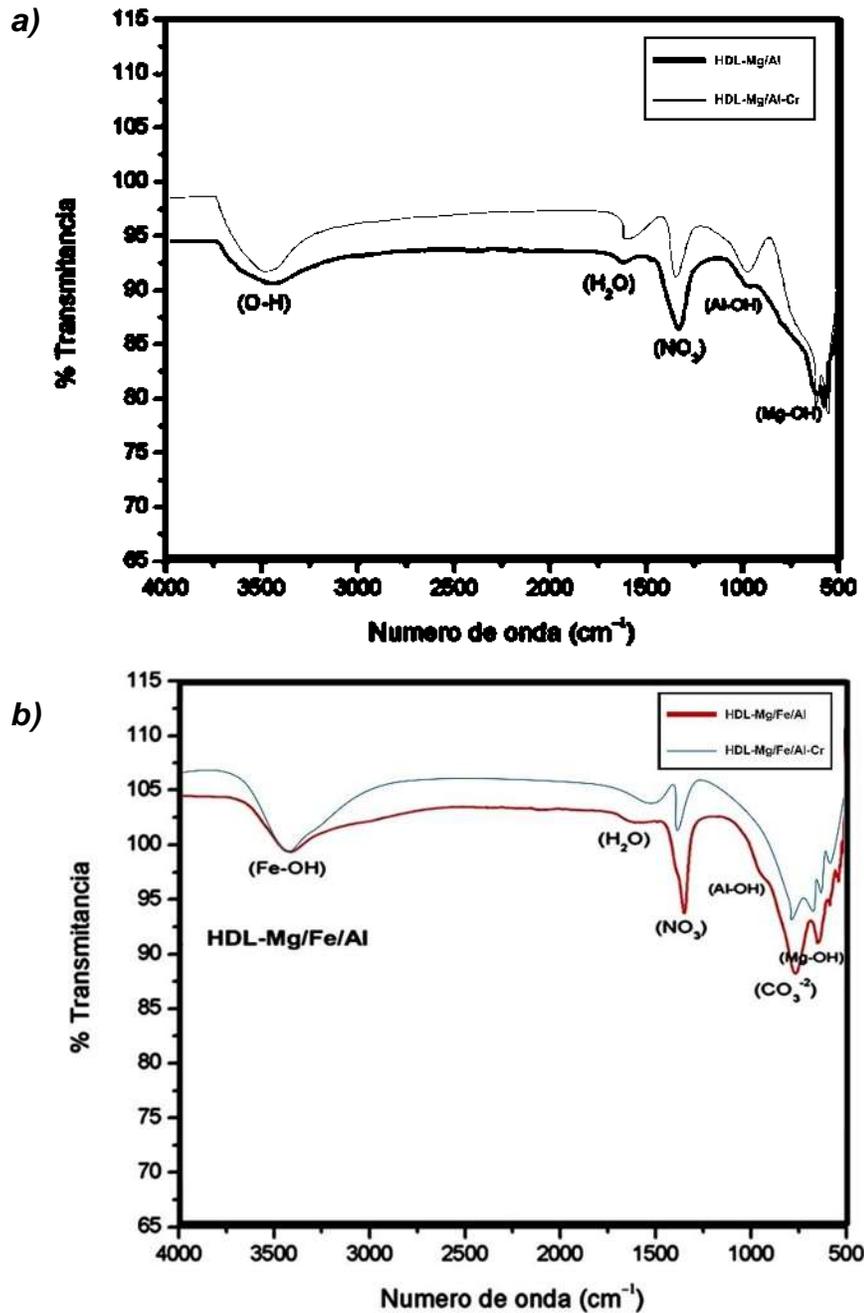


Figura 8.3. Espectros FTIR de los materiales antes y después de la adsorción de Cr(VI): a) HDL-Mg/Al; b) HDL- Mg/Fe/Al.

Ambos materiales poseen cierto contenido de NO_3^- provenientes de las sales empleadas en la síntesis de los materiales, sin embargo en la Figura 8.3a y 8.3b se puede percibir una mayor definición y altura de las bandas asignadas al CO_3^{2-} presentes en el material HDL-Mg/Fe/Al, lo que nos sugiere que presenta una mayor cantidad de este anión en la zona interlamilar, esto debido al exceso de carbonato que se adicionó durante la síntesis de este material y a que los compuestos HDL presentan una mayor afinidad hacia este anión.

Tabla 8.3. Regiones características de los enlaces presentes en los materiales HDL.

| 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 cromo, 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 HDL. Los espectros FTIR de los HDL 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

Al no presentar cambios significativos en el estado de las bandas y grupos funcionales existentes se descarta una adsorción de tipo químico (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.

8.3. Materiales sintetizados en el proceso de adsorción.

Con el fin de conocer cuál de los materiales sintetizados presentó mayor capacidad para la adsorción de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ como especie de Cr (VI), se realizó una prueba a ambos materiales empleando una solución de 50 mg/l de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ y 0.5 g de material sintetizado a temperatura ambiente y con agitación constante, realizando muestreos

cada 15 min. La figura 8.4 se presenta el porcentaje del ion $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ adsorbido por los materiales HDL-Mg/Al y HDL-Mg/Fe/Al, datos obtenidos de la tabla 8.4.

Ambos materiales presentan su máxima capacidad de adsorción del ion $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ a los 90 min, después de este tiempo se mantiene constante el porcentaje removido. Sin embargo, existe una diferencia en la cantidad del ion $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ removido entre ambas muestras. El material HDL-Mg/Fe/Al presenta una mayor capacidad para remover esta especie de Cr (VI), se removió un 60% de remoción del ion $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ contenido en la solución, mientras que el material HDL-Mg/Al sólo removió aproximadamente un 45% del ion $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ presente en la solución, aunque este material presenta una mayor velocidad para remover el ion $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, en los primero 15 min este material removió un 38% del ion $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, mientras que la muestra HDL-Mg/Fe/Al sólo había removido el 10 % de este ion.

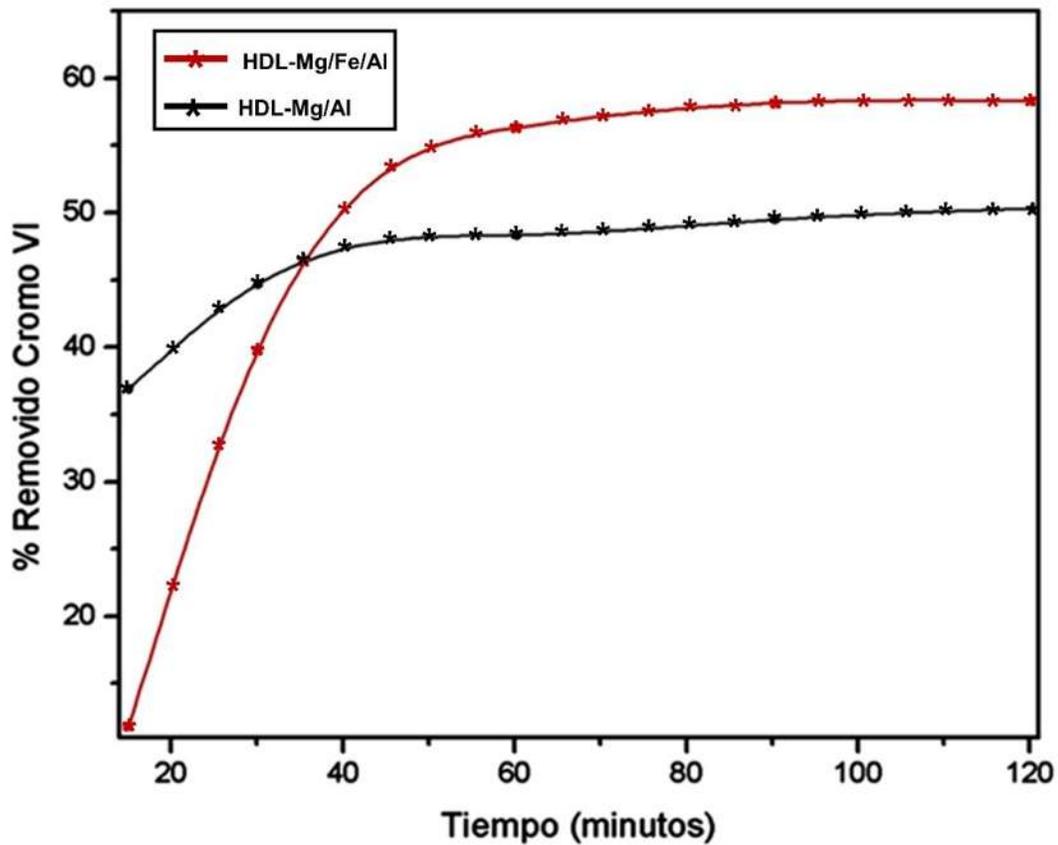


Figura 8.4. Porcentaje de remoción del ion $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ con materiales HDL-Mg/Al y HDL-Mg/Fe/Al ($T=20^\circ\text{C}$; $\text{pH}= 6-7$; concentración de iones $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$: 50 mg/l).

Tabla 8.4. Porcentaje de remoción del ion $Cr_2O_7^{2-}$ con materiales HDL-Mg/Al y HDL-Mg/Fe/Al ($T=20^{\circ}C$; $pH= 6-7$; concentración de iones $Cr_2O_7^{2-}$: 50 mg/l).

| HDL-Mg/Fe/Al | | HDL-Mg/Al | |
|-----------------------------|----------------------------------|-----------------------------|----------------------------------|
| Tiempo (min) | %Remoción de Cromo (VI) \pm Cv | Tiempo (min) | %Remoción de Cromo (VI) \pm Cv |
| 0 | 0 | 0 | 0 |
| 15 | 36.88 \pm 0.78 | 15 | 0 |
| 20 | 40 \pm 0.25 | 20 | 22.09 \pm 0.25 |
| 25 | 42.75 \pm 0.54 | 25 | 32.66 \pm 0.89 |
| 30 | 44.36 \pm 0.36 | 30 | 39.54 \pm 0.65 |
| 35 | 46.31 \pm 0.99 | 35 | 46.31 \pm 0.74 |
| 40 | 47.13 \pm 0.24 | 40 | 50 \pm 1.34 |
| 45 | 47.5 \pm 0.18 | 45 | 53.19 \pm 1.41 |
| 50 | 48.19 \pm 0.84 | 50 | 54.54 \pm 0.36 |
| 55 | 48.31 \pm 0.57 | 55 | 55.94 \pm 0.04 |
| 60 | 48.39 \pm 0.64 | 60 | 56.19 \pm 0.17 |
| 65 | 48.49 \pm 0.26 | 65 | 56.7 \pm 1.14 |
| 70 | 48.64 \pm 0.24 | 70 | 57.11 \pm 0.78 |
| 75 | 48.83 \pm 0.68 | 75 | 57.45 \pm 1.10 |
| 80 | 48.96 \pm 0.60 | 80 | 57.84 \pm 0.88 |
| 85 | 49.15 \pm 0.88 | 85 | 57.89 \pm 0.33 |
| 90 | 49.34 \pm 0.75 | 90 | 57.95 \pm 0.66 |
| 95 | 49.54 \pm 0.34 | 95 | 57.99 \pm 0.56 |
| 100 | 49.72 \pm 0.88 | 100 | 58.07 \pm 0.49 |
| 105 | 50 \pm 1.02 | 105 | 58.14 \pm 0.85 |
| 110 | 50.08 \pm 1.05 | 110 | 58.21 \pm 0.11 |
| 115 | 50.13 \pm 0.88 | 115 | 58.25 \pm 0.98 |
| 120 | 50.15 \pm 0.44 | 120 | 58.3 \pm 0.12 |
| Desviación estándar: | 17.7788679 | Desviación estándar: | 10.4495077 |

$$\% \text{ del Coeficiente de desviación estándar (Cv)} = \frac{SD}{\bar{X}} \times 100 \quad (\text{Ec. 47})$$

Donde:

- SD: Desviación Estandar
- \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.

Aunque ambas muestras fueron sintetizadas utilizando la misma relación molar (M^{II}/M^{III}), la combinación de cationes es diferente, la muestra HDL-Mg/Fe/Al que incluye cationes de Fe^{2+} , lo que puede favorecer a el material en su aplicación en el proceso de adsorción de las especies dicromato ($Cr_2O_7^{2-}$). Por tal motivo, la muestra HDL-Mg/Fe/Al fue empleada para evaluar los diferentes parámetros que influyen el proceso de adsorción, ya que fue la que presenta mayor capacidad de adsorción de cromo hexavalente.

8.3. Isoterma de adsorción

Las isotermas de adsorción de ambos materiales se muestran 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 HDL-Mg/Fe/Al en 50 mL de solución de $K_2Cr_2O_7$ con concentraciones de 25 a 150 mg/L. La determinación de la concentración en la solución ($CA_{solucion}$) se realizó a una longitud de onda de 540 nm. La determinación de la cantidad adsorbida en el equilibrio (K_{eq}) se calculó mediante un balance de materia, descrito en el capítulo anterior.

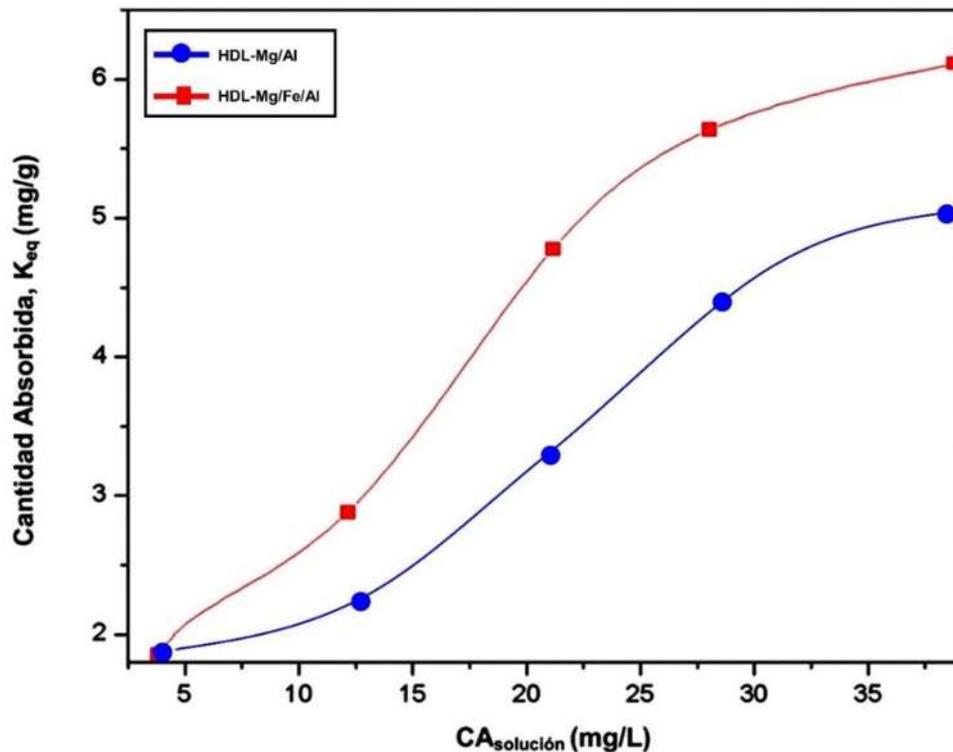


Figura 8.5. Isoterma de adsorción del Cr (VI) en la muestras HDL-Mg/Fe/Al y HDL-Mg/Al ($T=20^{\circ}C$; $pH= 6-7$; concentración de iones $Cr_2O_7^{2-}$: 25-150 mg/l).

Las isotermas de adsorción representa la cantidad adsorbida de Cr (VI), en forma de $Cr_2O_7^{2-}$, por gramo de los materiales HDL-Mg/Fe/Al y HDL-Mg/Al, respectivamente en función de la concentración de la solución.

8.3.1. 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 las especies $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ en el material HDL-Mg/Fe/Al.

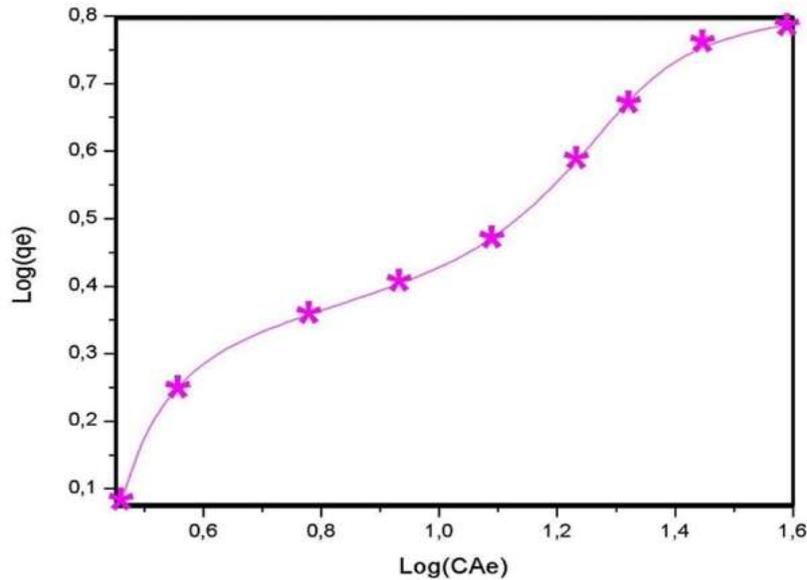


Figura 8.6. Isoterma ajustada al modelo de Langmuir para la adsorción del $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ sobre el material HDL-Mg/Fe/Al ($T=20^\circ\text{C}$; $\text{pH}= 6-7$; concentración de iones $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$:50 mg/l).

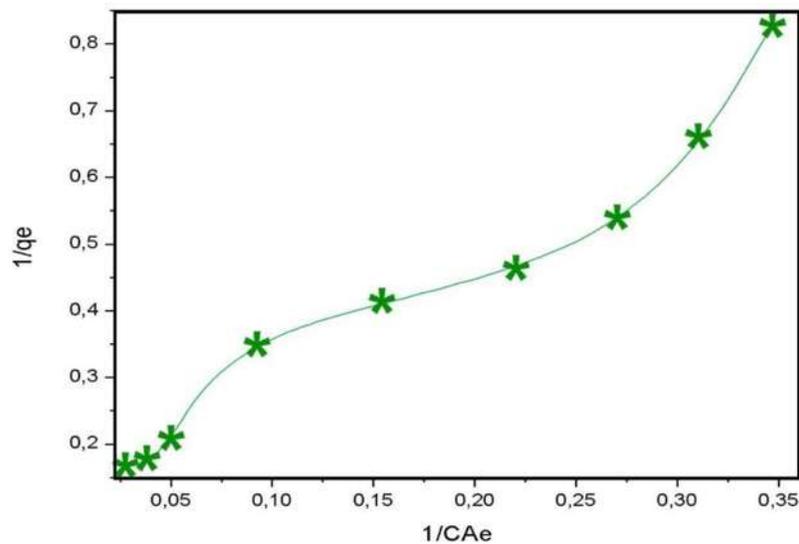


Figura 8.7. Isoterma ajustada al modelo de Freundlich para la adsorción del $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ sobre el material HDL-Mg/Fe/Al ($T=20^\circ\text{C}$; $\text{pH}= 6-7$; concentración de iones $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$:50 mg/l).

Tabla 8.5. Parámetros del ajuste de la isoterma de Langmuir y Freundlich Freundlich para la adsorción del $Cr_2O_7^{2-}$ sobre el material HDL-Mg/Fe/Al ($T=20^\circ C$; $pH= 6-7$; concentración de iones $Cr_2O_7^{2-}$: 50 mg/l).

| Isoterma de Langmuir | | | Isoterma de Freundlich | | |
|----------------------|----------|-------|------------------------|--------|-------|
| K_L | q_m | R^2 | K_F | n | R^2 |
| 0.081 | 7.219695 | 0.834 | 0.7844 | 1.7296 | 0.914 |

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 ($R^2=0.834$). 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 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 del ion adsorción del $Cr_2O_7^{2-}$ sobre el material HDL-Mg/Fe/Al- es igual a 0.576, lo que nos sugiere que el material presenta una facilidad de adsorción del ion $Cr_2O_7^{2-}$.

Realizando un análisis simple podemos decir que el material HDL-Mg/Fe/Al cumple con las características adecuadas para utilizarse como adsorbente del ion $Cr_2O_7^{2-}$ en efluentes acuosos.

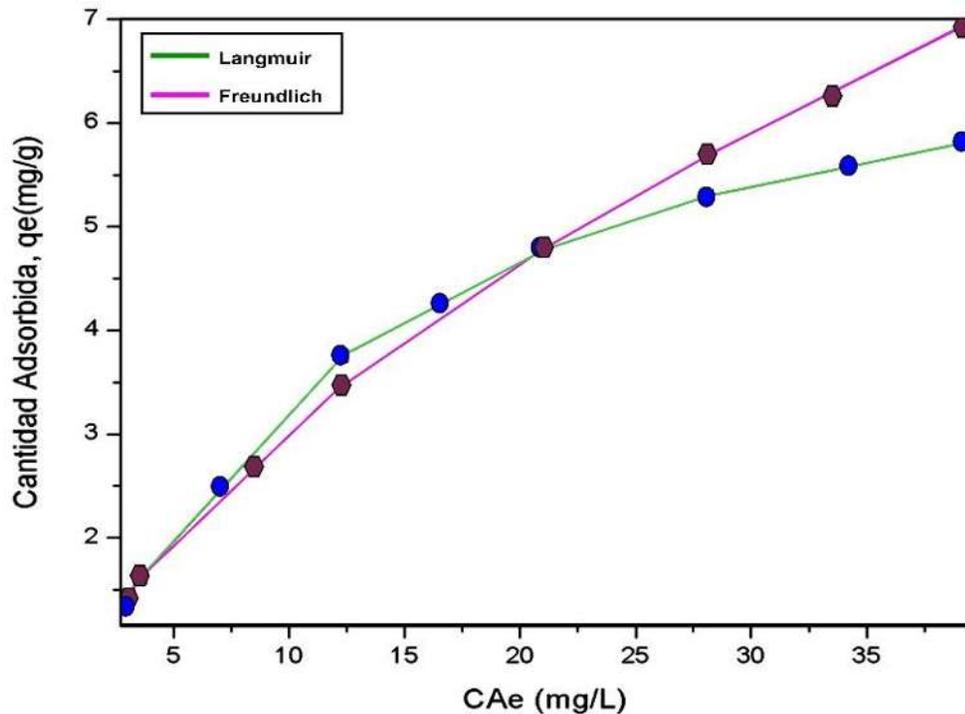


Figura 8.8. Ajuste de datos a los modelos de Langmuir y Freundlich para la adsorción del $Cr_2O_7^{2-}$ sobre el material HDL-Mg/Fe/Al ($T=20^\circ C$; $pH= 6-7$; concentración de iones $Cr_2O_7^{2-}$: 50 mg/l).

Tabla 8.6. Parámetros del ajuste de la isoterma de Langmuir y Freundlich Freundlich para la adsorción del $Cr_2O_7^{2-}$ sobre el material HDL-Mg/Al ($T=20^\circ C$; $pH= 6-7$; concentración de iones $Cr_2O_7^{2-}$: 50 mg/l).

| Isoterma de Langmuir | | | Isoterma de Freundlich | | |
|----------------------|-------|-------|------------------------|-------|-------|
| K_L | q_m | R^2 | K_F | n | R^2 |
| 0.0761 | 5.946 | 0.991 | 0.435 | 1.056 | 0.987 |

El análisis de los modelos de adsorción para el material HDL-Mg/Al presentó un mayor ajuste a el modelo de Freundlich ($R^2=0.987$) con respecto al modelo de Langmuir ($R^2=0.991$). 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 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 del ion adsorción del $Cr_2O_7^{2-}$ sobre el material HDL-Mg/Fe/Al es igual a 0.9469, lo que nos sugiere que el material presenta menor adsorción del ion $Cr_2O_7^{2-}$ respecto al material HDL-Mg/Fe/Al.

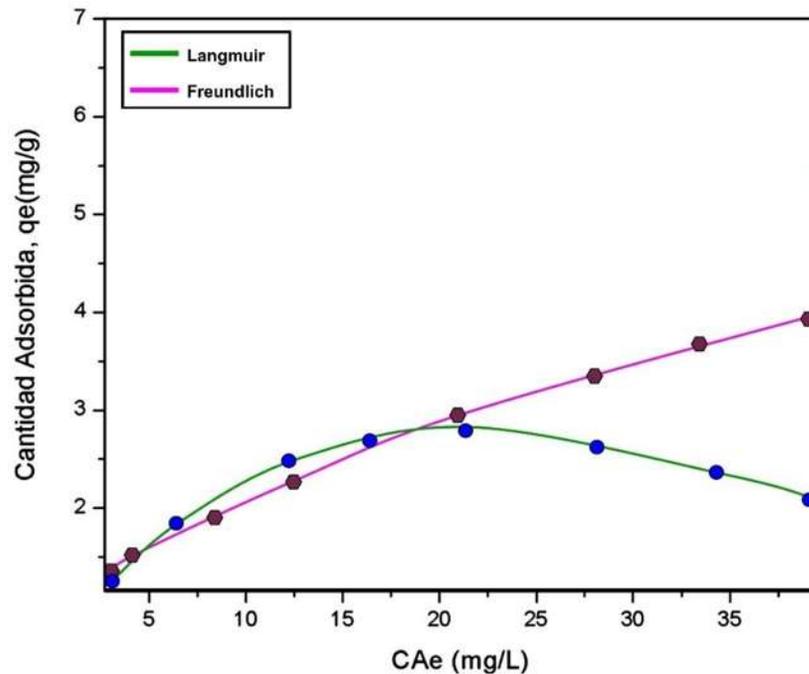


Figura 8.9. Ajuste de datos a los modelos de Langmuir y Freundlich para la adsorción del $Cr_2O_7^{2-}$ sobre el material HDL-Mg/Al ($T=20^\circ C$; $pH= 6-7$; concentración de iones $Cr_2O_7^{2-}$: 50 mg/l).

Una vez que se conoce a que modelo de adsorción ajustan los datos experimentales del proceso de adsorción de las especies $Cr_2O_7^{2-}$ sobre la muestra HDL-Mg/Fe/Al, se estudiaron los diferentes parámetros que influyen este proceso con el fin de encontrar las condiciones de operación óptimas para realizar de la mejor

manera la adsorción del ion $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ como especie de Cr (VI) sobre los materiales tipo hidrotalcita estudiados en este trabajo.

8.5. 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 8.10 se presenta el modelo cinético para la remoción del Cr(VI), donde los datos presentan un mejor ajuste al modelo de Lagergren (pseudo primer orden) con un coeficiente de correlación de 0.9685, dicho modelo establece que el mecanismo de adsorción se lleva a cabo mediante un proceso físico (fisorción), 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.

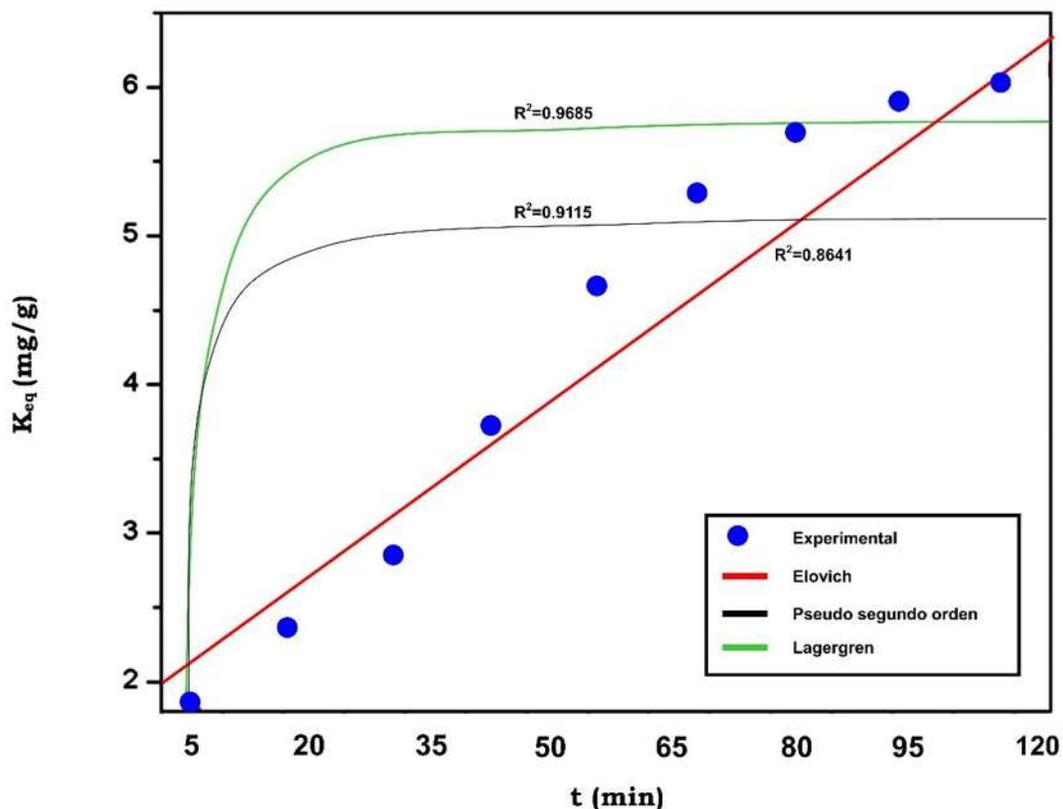


Figura 8.10. Modelos cinéticos del proceso de adsorción de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ sobre el material HDL-MgFe//Al ($T=20^\circ\text{C}$; $\text{pH}= 6-7$).

Tabla 8.7. Parámetros cinéticos obtenidos al aplicar diferentes modelos al proceso de adsorción de $Cr_2O_7^{2-}$ sobre el material HDL-Mg/Al ($T=20^\circ C$; $pH= 6-7$)

| Modelo | | |
|---|-------------------------------|----------------------------------|
| Lagergren (Pseudo Primero orden) | Pseudo Segundo orden | Elovich |
| $R^2=0.9685$ | $R^2=0.9115$ | $R^2=0.8641$ |
| $k_{eq}=1.013 \text{ mg/g}$ | $k_{eq}=0.8564 \text{ mg/g}$ | $\alpha= 0.2354 \text{ mg/g}$ |
| $K_1=0.0181 \text{ min}^{-1}$ | $K_2=4.4568 \text{ g/mg*min}$ | $\beta= 0.0097 \text{ min}^{-1}$ |

8.6. Caracterización por MEB

Las figuras 8.10A y 8.10B, se muestran las micrografías MEB de la morfología de la superficie de los HDL-Mg/Fe/Al antes y después de que se llevaran a cabo los estudios de adsorción. La micrografía Figura 8.10A, muestra para el material HDL-Mg/Fe/Al, una superficie rugosa con varias aglomeraciones. La figura 8.10A, muestra para el HDL-Mg/Fe/Al, una superficie rugosa con líneas de la estructura de los hidróxidos dobles laminares con una morfología que sugiere un espacio entre partículas bastante heterogéneo (Abdellaoui, Pavlovic, & Barriga, 2019).

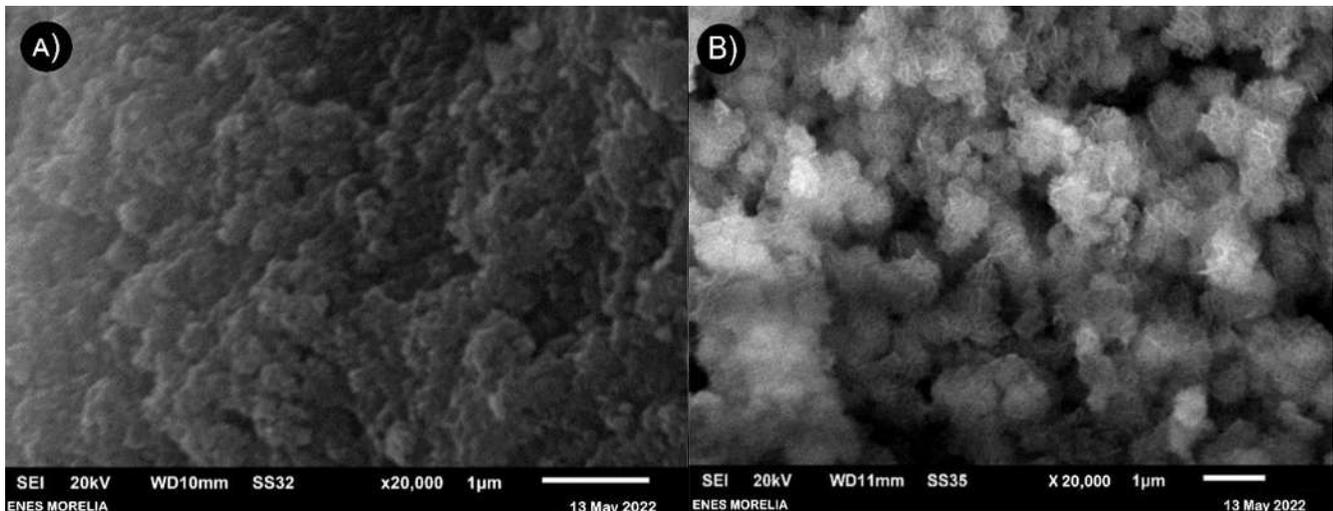


Figura 8.10. Micrografía MEB de la morfología de la superficie de los A) HDL-Mg/Fe/Al previo a la adsorción de $Cr_2O_7^{2-}$. B) HDL-Mg/Fe/Al después de la adsorción de $Cr_2O_7^{2-}$.

8.7. 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 HDL-Mg/Fe/Al durante el proceso de adsorción, se realizaron experimentos de adsorción empleando tres temperaturas (20, 40 y 60 °C).

En la Figura 8.11 se observa que al incrementar la temperatura, aumenta la cantidad adsorbida del ion $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ en el material, lo cual sugiere que se trata de un proceso endotérmico, sin embargo, la adsorción es un proceso exotérmico, debido a que cuando los adsorbatos son adsorbidos por el adsorbente se libera calor, lo que ocasiona un proceso exotérmico, por lo que la cantidad de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ adsorbida debería disminuir cuando se incrementa la temperatura. Sin embargo, como se muestra en la Tabla 2.2, algunas investigaciones han reportado que los materiales HDL presentan adsorciones aparentemente endotérmicas, este comportamiento puede deberse a que el proceso de adsorción se ve afectado por otros factores. El aumento de la temperatura puede ocasionar que los sitios superficiales incrementen su reactividad [28]. También la difusión en el poro del material proporciona un acceso para que el ion $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ llegue a los sitio de adsorción, la velocidad de difusión incrementa conforme aumenta la temperatura, esto puede causar el proceso endotérmico de adsorción, o en todo caso y de acuerdo a los resultados obtenidos, que exista una mayor influencia en la temperatura de adsorción debido a que ésta se lleva a cabo en los poros externos de los materiales y no exclusivamente como un proceso de adsorción.

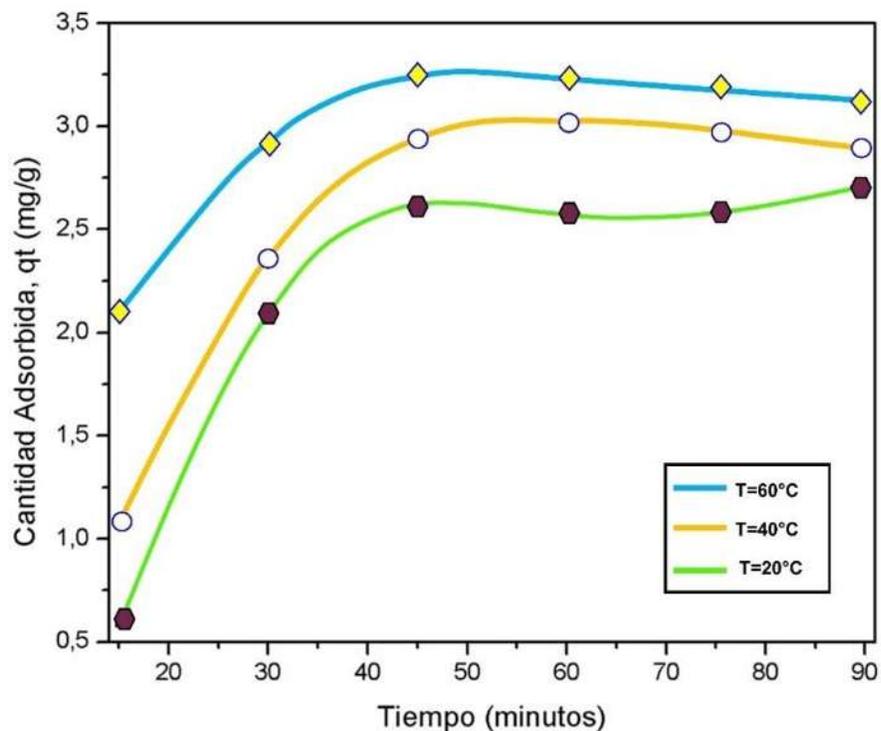


Figura 8.11. Efecto de la Temperatura sobre el proceso de adsorción del ion $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ sobre la muestra HDL-Mg/Fe/Al.

8.8. Efecto del pH.

En la Figura 8.12 se muestra la capacidad de adsorción de la muestra HDL-Mg/Fe/Al a diferentes valores de pH, en medio básico, ácido y neutro. La tendencia de adsorción del ion $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ en la muestra HDL-Mg/Fe/Al indica que a valores básicos, la capacidad de adsorción por parte de los materiales tiende a disminuir. Es conocido que a valores de pH entre 2 y 6 las especies dominante de Cr (VI) son el HCrO_4^- y $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ [74], incrementado el pH a 7 la especie dominante será el CrO_4^{2-} [68]. Se puede asumir que a valores de pH bajos es en donde se ubica la especie de Cr(VI) de interés, mientras que conforme incrementa el pH esta especie tiende a disminuir y comienza a ser sustituida por la especie aniónica CrO_4^{2-} .

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 HDL-Mg/Fe/Al se reporta un pH_{pzc} a valores de pH de 10.9 a 11.1 (tabla 2.5). 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.

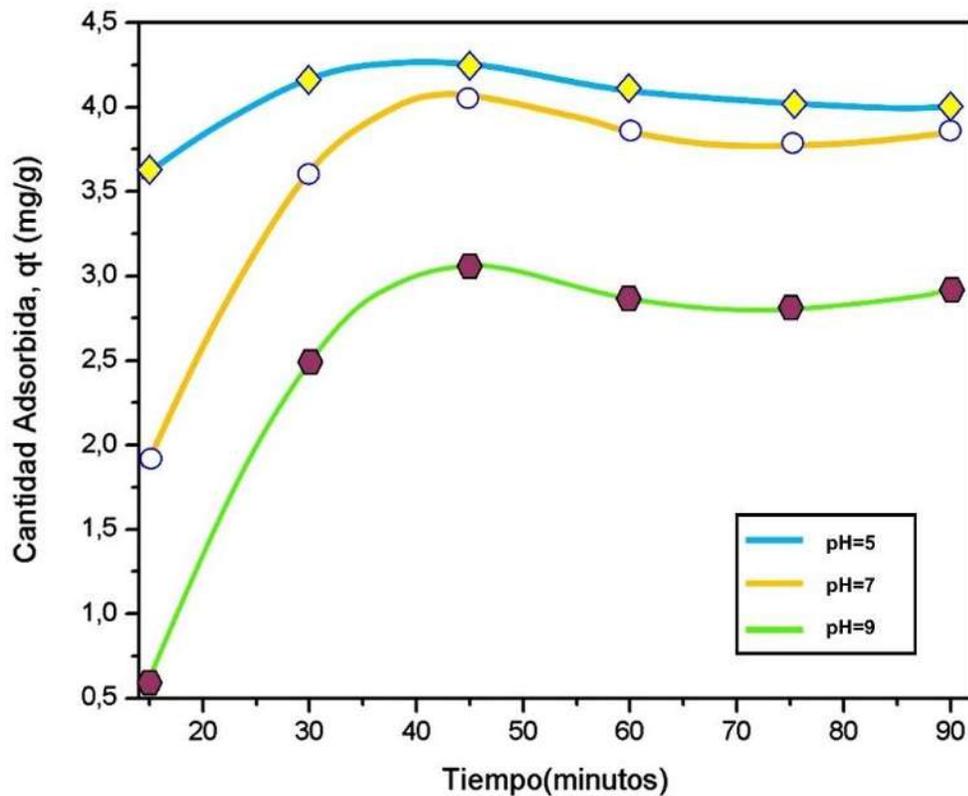


Figura 8.12. Efecto del pH sobre el proceso de adsorción del del ion $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ sobre la muestra HDL-Mg/Fe/Al



9. CONCLUSIONES

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

Los modelos que describen el equilibrio en el proceso de adsorción de Cr (VI), los datos presentaron un mejor ajuste al modelo de Freundlich, lo cual indica que los HDL 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 muy corto (25 min), además de que se observó que no hubo reducción, ya que no se mostró presencia de Cr (III) en todo el experimento. En cuanto a los modelos cinéticos la cinética de adsorción de Cr (VI) presento un mejor ajuste al modelo de pseudo primer orden con un coeficiente de correlación de 0.9685, el cual indica que la cinética de adsorción está involucrada por medio de una fisisorción.

La morfología del material demuestra una superficie rugosa con varias aglomeraciones en las Micrografías MEB, posterior al proceso de adsorción se perciben especies lo cual sugiere un espacio entre partículas bastante heterogéneo.

En el caso de las isotermas demostraron que la temperatura influye en la capacidad de remoción para el proceso de adsorción del Cr (VI), a 60°C se presentó una mayor eficiencia de la capacidad de remoción del adsorbente. lo cual muestra un requerimiento de alta temperatura para que se lleve a cabo mejor el proceso de remoción del Cr (VI) en un proceso que se describe endotérmico para el caso particular del material de composición Mg/Fe/Al.

De acuerdo a las pruebas de pH, se determina que el pH de la solución está íntimamente relacionado con el proceso de adsorción de Cr (VI). Una disminución en el pH de la solución mejoró la adsorción del ion $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, esto debido al cambio en la carga de la superficie del material y los rangos en que las especies predominan favoreciendo la adsorción de aniones de Cr (VI) por efecto de atracción.



10. RECOMENDACIONES

Como parte de las consideraciones para estudios posteriores y/o seguimiento de esta investigación algunos aspectos de interés a profundizar podrían ser:

- Escalar el proyecto a un etapa piloto sometiendo los materiales HDL a efluentes con presencia de Cr(VI) y otro tipo de trazas para analizar su comportamiento. Observar si los parámetros obtenidos en laboratorio muestran cambios representativos en su aplicación a un cuerpo de agua natural o efluentes industriales.
- Estudio del área superficial específica de los materiales HDL en cuestión, en la adsorción de la especie estudiada. Debido a la información que este parámetro proporcionará en relación directa con propiedades físicas fundamentales de tamaño de partículas, energía de superficie, la uniformidad/porosidad del material y la determinación de potencial Z.
- Estudiar detalladamente el fenómeno de intercalación de iones en conjunto con el de adsorción para los materiales HDL Mg/Al y Mg/Fe/Al, para analizar el perfil químico y la influencia de sus componentes estructurales e interlaminares frente a la adsorción de Cr(VI).



11. REFERENCIAS

- A. FORD, D O'HARE. STUDY OF THE INTERCALATION OF LITHIUM SALT IN GIBBSITE USING TIME-RESOLVED IN SITU X-RAY DIFFRACTION. *CHEM. MATER.*, 11, 1771-1775 (1999).
- A. KHAN, D O'HARE. INTERCALATION CHEMISTRY OF LAYERED DOUBLE HYDROXIDES: RECENT DEVELOPMENTS AND APPLICATIONS. *J. MAT. CHEM.*, 12, 3191-3198 (2002).
- 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., *SCIENCE*, 2002, 296, 721.
- ALLMANN R., *ACTA CRYST*, 1968, B24, 972.
- AMINOFF G., BROOMÉ B., KUNG]. *SVEN. VETENSK HANDL.*, 1930, 9, 3, no.5, 23.
- ARROYO RAMIREZ , L. 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. SHAW, Y DENG, F STRILLACCI, K CARRADO, M FESSEHAIE. 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 (1990).
- B. D. CULLITY, *ELEMENTS OF X-RAY DIFFRACTION*, 2ND ED., ADDISON-WESLEY PUB. CO, MASSACHUSETTS, (1978).
- D.R. ASKELAND, *CIENCIA E INGENIERIA DE LOS MATERIALES*. 3ª ED., MISSOURI: THOMPSON EDITORES, (2003): P. 790.
- BROCKER F.J., KAINER L., PATENTE ALEMANA 2.024.282 1970, BASF AG, Y PATENTE BRITÁNICA 1.342.020 1971, BASF AG.
- BROOKS WF, BATEL JS. *MICROBIOLOGÍA MÉDICA. EL MANUAL MODERNO* 1996: 249-257.
- BROWN, J.P., MCGARRAUGH, G.V., PARKINSON, T.M., WINGARD, R.E., ONDERDONK, A.B., *J. MED. CHEM.*, 26, 1300 (1983). GARDNER, C.R. EN "DRUG DELIVERY SYSTEMS: FUNDAMENTALS AND TECHNIQUES", JOHNSON P. Y LLOYD-JONES, J.G. (EDITORES.), VCH PUBLISHERS, NUEVA YORK, PAG. 12 (1988).
- BURGESS, C.; KNOWLES, A., *PRACTICAL ABSORPTION SPECTROMETRY, TECHNIQUES IN VISIBLE AND ULTRAVIOLET SPECTROMETRY: VOLUME 3*, EDS.; CHAPMAN AND HALL: LONDON, 1984.
- C. DEL HOYO, C. LAYERED DOUBLE HYDROXIDES AND HUMAN HEALTH: AN OVERVIEW. *APPL. CLAY SCI.*, 36, 103-121 (2007).



- C. KLEIN, J HURLUBUT. **MANUAL OF MINERALOGY. USA, JOHN WILEY& SONS (1993).**
- 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. FIEBRE TIFOIDEA: CASO CLÍNICO, ESTUDIO EPIDEMIOLÓGICO, PATOGENIA, DIAGNÓSTICO Y TRATAMIENTO. **MED INT MEX 2007; 23: 447-57.**
- CASTAÑE P.M.; TOLIPÁN M.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.**
- 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 CHAARA, I PAVLOVIC, F BRUNA, M ULIBARRI, C BARRIGA. REMOVAL OF NITROPHENOL PESTICIDES FROM AQUEOUS SOLUTIONS BY LAYERED DOUBLE HYDROXIDES AND THEIR CALCINED PRODUCTS. **APPL. CLAY SCI., 50, 292-298 (2010).**
- D DZIEDZIC, 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. LI-AL LAYERED DOUBLE HYDROXIDES AS CATALYSTS FOR THE SYNTHESIS OF FLAVANONE. **CATAL. COMMUN., 12, 92-92 (2010).**
- D. A. SKOOG, F. J. HOLLER, S. R. CROUCH, **PRINCIPIOS DE ANÁLISIS INSTRUMENTAL, 5TA. ED., Ed. MAC GRAW HILL, (2008).**
- D.J. HANSON, SUPERFUND TAKES A HIT, **CHEM. ENG. NEWS, 20 (2009): P. 39.**
- E, CAFFER MI, GARCÍA S, LASALA M B, ET AL. SALMONELOSIS EXTRAINTestinal: CLÍNICA, EPIDEMIOLOGÍA Y RESISTENCIA ANTIMICROBIANA. **ACTA BIOQUÍM CLÍN LATINOAM 2007; 41: 379-83.**
- F. BERGAYA. LAYERED CLAY MINERALS. BASIC RESEARCH AND INNOVATIVE COMPOSITE APPLICATIONS. **MICROPOR. MESOPOR. MATER., 107, 141-148 (2008).**
- F. KOVANDA, E JINDOVA, B DOUSOVÁ, D KOLOUSEK, J PLESTIL, Z SEDLÁKOVÁ. LAYERED DOUBLE HYDROXIDES INTERCALATED WITH ORGANIC ANIONS AND THEIR APPLICATION IN PREPARATION OF LDH (POLYMER NANOCOMPOSITES). **ACTA GEODYN. GEOMATER. 6, 11-119 (2009).**
- FEITKNETCHT P., **HELV. CHIM. ACTA, 1942, 25, 555.**
- FERNÁNDEZ M. SISTEMAS DE LIBERACIÓN CONTROLADA. CONCEPTOS FUNDAMENTALES. UNIVERSIDAD DE SEVILLA 2007. DISPONIBLE EN: [HTTP://PERSONAL.US.ES/MFAREVALO/RECURSOS/MASTER/MED_LIB_CTR/INTRODUCCION.PDF](http://PERSONAL.US.ES/MFAREVALO/RECURSOS/MASTER/MED_LIB_CTR/INTRODUCCION.PDF) [CONSULTA:11 DE NOVIEMBRE DE 2015]
- 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. LAYERED HYDROXIDE SALTS: SYNTHESIS, PROPERTIES AND POTENTIAL APPLICATIONS. **SOLID STATE IONICS, 178, 1143-1162 (2007).**



- GARCÍA, S. P. (2018). ESTUDIO DEL PROCESO DE ADSORCIÓN DE OCTAMETILCICLOTETRAILOXANO EN PERLITA NATURAL Y PERLITA EXPANDIDA PARA APLICACIONES DE PURIFICACIÓN DE BIOGÁS. MONTERREY: UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN.**
- H. OLFS, L TORRES-DORANTE, R ECKELT, H KOSSLICK. 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 (2009).**
- J. BRINGLEY, C MORRIS. DOPED ANIONIC CLAYS. U.S. PATENT No. 7,312,252. NEW YORK (US) (2004).**
- J. VALENTE, F FIGUERAS, M GRAVELLE, P KUMBHAR, J LÓPEZ, J BESSE. BASIC PROPERTIES OF THE MIXED OXIDES OBTAINED BY THERMAL DECOMPOSITION OF HYDROTALCITES CONTAINING DIFFERENT METALLIC COMPOSITIONS. J CATAL., 189, 370-381 (2000).**
- K. GOH, T LIM, Z DONG. ENHANCED ARSENIC REMOVAL BY HYDROTHERMALLY TREATED NANOCRYSTALLINE Mg/AL LAYERED DOUBLE HYDROXIDE WITH NITRATE INTERCALATION. ENVIRON. SCI. TECHNOL., 43, 2537-2543 (2009).**
- K. MURAMATSU, O SABER, H TAGAYA. PREPARATION OF NEW LAYERED DOUBLE HYDROXIDE, Zn-Mo-LDH. J. POROUS MATER., 14, 481-484 (2007).**
- L. CARDOSO, J VALIM. STUDY OF ACIDS HERBICIDES REMOVAL BY CALCINED Mg-AL-CO₃-LDH. J. PHYS. CHEM. SOL., 67, 987- 993 (2006).**
- L. HSU, S WANG, Y TZOU, C LIN, J CHEN. THE REMOVAL AND RECOVERY OF Cr(VI) BY Li/AL LAYERED DOUBLE HYDROXIDE (LDH). J. HAZARD. MATER., 142, 242-249 (2007).**
- L. LV, J HE, M WEI, X DUAN. KINETIC STUDIES ON FLUORIDE REMOVAL BY CALCINED LAYERED DOUBLE HYDROXIDES. IND. ENG. CHEM. RES., 45, 8623-8628 (2006).**
- L. MCINTYRE. SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF LAYERED DOUBLE HYDROXYL ANION EXCHANGE MATERIALS. TESIS DE DOCTORADO, UNIVERSITY OF LIVERPOOL. P. 1-41 (2009).**
- L. PAULING. THE PRINCIPLES DETERMINING THE STRUCTURE OF COMPLEX IONIC CRYSTALS. J. AM. CHEM. Soc., 51, 1010-1026 (1929).**
- L. SARAKHA, C FORANO, P BOUTINAUD. INTERCALATION OF LUMINESCENT EUROPIUM(III) COMPLEXES IN LAYERED DOUBLE HYDROXIDES. OPT. MATER. (AMST), 31, 562-566 (2009).**
- LEGROURI A., BADREDDINE M., BARROUG A., DE ROY A., BESSE J.P, J. MAT. SCI. LETTERS, 1999, 18, 1077**
- LI YANG, ZOYA SHAHRIVARI, PAUL K. T. LIU, MUHAMMAD SAHIMI, AND THEODORE T. 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 (2005): P. 6804.**
- LÓPEZ-FARFÁN C.T. (2015). ESPECIACIÓN Y DETERMINACIÓN DE CROMO EN AGUA POTABLE MEDIANTE EL ANÁLISIS POR INYECCIÓN EN FLUJO CON MICRO COLUMNA ACOPLADA (FIA) Y DETECCIÓN ESPECTROFOTOMETRICA EN EL ULTRAVIOLETA VISIBLE (UV-Vis). TESIS DE LICENCIATURA. FACULTAD DE INGENIERÍA AMBIENTAL. BOGOTÁ D.C. 53 PP.**
- M KANG, H LIM, S LEE, S LEE, K KIM. LAYERED DOUBLE HYDROXIDE AND ITS ANION EXCHANGE CAPACITY. J. AZO. MATER., 1, 1-13 (2005)**



- M MARIN. SISTEMAS NANOESTRUCTURADOS; LOS NUEVOS MATERIALES DEL FUTURO. CONTACTO NUCLEAR, 22-24 (2004).**
- M MCKELVY, 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 (2000).**
- M. PARK, C CHOI, Y SEO, S YEO, J CHOI, S KOMARNENI, J LEE. REACTIONS OF Cu²⁺ AND Pb²⁺ WITH Mg/Al LAYERED DOUBLE HYDROXIDE. APPL. CLAY SCI., 37, 143-148 (2007).**
- M REDDY, Z XU, G LU. LAYERED DOUBLE HYDROXIDES FOR CO₂ CAPTURE: STRUCTURE EVOLUTION AND REGENERATION. IND. ENG. CHEM. RES., 45, 7504-7509 (2006)**
- M. RUIZ. MINERALOGÍA Y APLICACIONES DE LAS ARCILLAS. MÁLAGA (AN) SERVICIO DE PUBLICACIONES E INTERCAMBIO CIENTÍFICO DE LA UNIVERSIDAD DE MÁLAGA, 87-93 (2001).**
- M. CHYSOCHOOU, C.P. JHANSTON, 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-ZEKOS, N. YESILLER (Eds.), GEOCONGRESS 2012: STATE OF THE ART AND PRACTICE IN GEOTECHNICAL ENGINEERING, (2012) P. 3959.**
- 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). COPYRIGHT CCDC 2001-2010. CONSULTADO EL 12 DE SEPTIEMBRE DEL 2011. DISPONIBLE EN [HTTP://WWW.CCDC.CAM.AC.UK/MERCURY/](http://www.ccdc.cam.ac.uk/MERCURY/) D MARTÍNEZ, G CARBAJAL /AVANCES EN QUÍMICA 7 (1), 87-99 (2012)**
- MINISTERIO DE SANIDAD Y CONSUMO. REAL FARMACOPEA ESPAÑOLA. 5A ED. MADRID; 2015.**
- O. SABER, H TAGAYA. PREPARATION OF NEW NANO-LAYERED MATERIALS AND ORGANIC-INORGANIC NANO-HYBRID MATERIALS, ZNSI-LDH. J. POROUS MATER., 16, 81-89 (2009).**
- O. SABER. PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF A NEW LAYERED DOUBLE HYDROXIDE, Co-Zr-Si. J. COLLOID INTERFACE SCI., 297, 182-189 (2006).**
- 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. BRUCE, QUÍMICA ORGÁNICA, PEARSON, QUINTA EDICIÓN, UNIVERSITY OF CALIFORNIA, SANTA BARBARA (2008).**
- R ROJAS, YG LINCK, SL CUFFINI, G MONTI, CE GIACOMELLI. STRUCTURAL AND PHYSICO-CHEMICAL ASPECTS OF DRUG RELEASE FROM LAYERED DOUBLE HYDROXIDES AND LAYERED HYDROXIDE SALTS. APPL. CLAY SCI., 109-110, 119-126 (2015).**



- R. GALINDO, A. LÓPEZ-DELGADO, I. PADILLA, M. YATES, 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 (2015): P. 115.
- RAMÍREZ SJ, CONTRERAS FG, GÓMEZ EMC. LA FASE ESTACIONARIA EN LA BACTERIA ESCHERICHIA COLI. *REVISTA LATINOAMERICANA DE MICROBIOLOGÍA* 2005; 47: 92-101
- RMAQ JAMHOUR. PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF HYBRID ORGANIC-INORGANIC COMPOSITE MATERIAL: POLYMERIZATION OF MAMINOBOZIC ACID-INTERCALATED INTO ZN/AL-LAYERED DOUBLE HYDROXIDES. *AM. J. APPL. SCI.*, 2, 1028–1031 (2005).
- ROJAS, A. I. (2015). ESTUDIOS DE EQUILIBRIO DE ADSORCIÓN DE FLUORUROS SOBRE COMPOSITOS A BASE DE QUITOSANO (TESIS). UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ.
- S. BRAVO, M PÁEZ, S OYAMA. REVIEW OF THE SYNTHESIS OF LAYERED DOUBLE HYDROXIDES: A THERMODYNAMIC APPROACH. *QUIM. NOVA*, 27, 601-614 (2004).
- S. CARLINO. THE INTERCALATION OF CARBOXYLIC ACIDS INTO LAYERED DOUBLE HYDROXIDES: A CRITICAL EVALUATION AND REVIEW OF DIFFERENT METHODS. *SOLID STATE IONICS*, 98, 73-84 (1997).
- S. JIN, P FALLGREN, J MORRIS, Q CHEN. REMOVAL OF BACTERIA AND VIRUSES FROM WATERS USING LAYERED DOUBLE HYDROXIDE NANOCOMPOSITES. *SCI. TECH. ADV. MAT.*, 8, 67-70 (2007).
- S. MIYATA. ANION EXCHANGE PROPERTIES OF HYDROTALCITE-LIKE COMPOUNDS. *CLAYS CLAY MINER.*, 31, 305-311 (1983).
- S. NAKAGAKI, M HALMA, A BAIL, GGC ARÍZAGA, F WYPYCH. FIRST INSIGHT INTO CATALYTIC ACTIVITY OF ANIONIC IRON PORPHYRINS IMMOBILIZED ON EXFOLIATED LAYERED DOUBLE HYDROXIDES. *J. COLLOID INTERFACE SCI.*, 281, 417–423 (2005).
- S. NEWMAN, W JONES. SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND APPLICATIONS OF LAYERED DOUBLE HYDROXIDES CONTINING ORGANIC GUESTS. *NEW J. CHEM.*, 22, 105-115 (1998).
- S. SVENSON, D TOMALIA. DENDRIMERS IN BIOMEDICAL APPLICATIONS - REFLECTIONS ON THE FIELD. *ADV DRUG DELIVER REV.*, 57, 2106-2129 (2005).
- SAEZ VIRGINIA, ESTIBALIZ HERNÁEZ, LUCIO SANZ ANGULO. SISTEMA DE LIBERACIÓN CONTROLADA DE MEDICAMENTOS. *REVISTA IBEROAMERICANA*. 2002; 3(3): 1-16
- SHECKEL K.G., SCHEINOST A.C., FORD R.G., SPARKS D., *GEOCHIM. COSMOCHIM. ACTA*, 2000, 64, 16, 2727.
- S.E. DERRAME PLEURAL Y EMPIEMA. EN: MANDELL G, L. ENFERMEDADES INFECCIOSAS. PRINCIPIOS Y PRÁCTICAS. 6TA EDICION. MADRID. ED: ELSEVIER ESPAÑA S.A. 2006; 845-52.
- SERVICIO NAVARRO DE SALUD. FORMAS FARMACÉUTICAS DE LIBERACION MODIFICADA Y ESTEREOISÓMEROS. ¿NOS APORTAN ALGO EN LA PRÁCTICA CLÍNICA? *BOLETÍN DE INFORMACIÓN FARMACOTERAPÉUTICA DE NAVARRA* 2005;13:1–10.
- STADLER M., SCHINDLER P.W., *CLAY CLAYS MINER.*, 1993, 41, 3, 288.
- SUÑÉ J. NUEVAS APORTACIONES GALÉNICAS A LAS FORMAS DE ADMINISTRACIÓN. EN: FORMACIÓN CONTINUADA PARA FARMACÉUTICOS DE HOSPITAL. LIBRO 3. 1ª ED. BARCELONA: FUNDACIÓN PROMOCIÓN MÉDICA; 28–65.



- 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., MINER. MAG., 1969, 37, 338.**
- 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., LANGMUIR, 1998, 14, 2086.**
- TONY OWEN, FUNDAMENTOS DE LA ESPECTROSCOPIA UV-VISIBLE MODERNA, AGILENT TECHNOLOGIES, 2000.**
- U. COSTANTINO, V AMBROGI, M NOCCHETTI, L PERIOLI. HYDROTALCITELIKE COMPOUNDS: VERSATILE LAYERED HOSTS OF MOLECULAR ANIONS WITH BIOLOGICAL ACTIVITY. MICROPOROUS MESOPOROUS MATER., 107, 149–160 (2008).**
- V. RIVES, M DEL ARCO, C MARTÍN. INTERCALATION OF DRUGS IN LAYERED DOUBLE HYDROXIDES AND THEIR CONTROLLED RELEASE: A REVIEW. APPL. CLAY SCI., 88-89, 239–269 (2014).**
- W. ZHANG, X GUO, Z QIAN. PREPARATION OF Ni(II)/Ti(IV) LAYERED DOUBLE HYDROXIDE AT HIGH SUPERSATURATION. J. EUR. CERAM. SOC., 28, 1623-1629 (2007).**
- X. DUAN, D EVANS (EDITORES). LAYERED DOUBLE HYDROXIDES: STRUCTURE AND BONDING. BERLÍN: SPRINGER, P. 1-87 (2006).**
- Y. SEIDA, Y NAKANO, REMOVAL OF PHOSPHATE BY LAYERED DOUBLE HYDROXIDES CONTAINING IRON. WATER RES., 36, 1306– 1312 (2002).**
- YAN, X., FAN, X., WANG, Q., & SHEN, Y. (2017). AN ADSORPTION ISOTHERM MODEL FOR ADSORPTION PERFORMANCE OF SILVER-LOADED ACTIVATED CARBON. THERMAL SCIENCE**
- Z. XU, H ZENG. DECOMPOSITION PATHWAYS OF HYDROTALCITE-LIKE COMPOUNDS Mg_{1-x}Al_x(OH)₂(NO₃)_x·nH₂O AS A CONTINUOUS FUNCTION OF NITRATE ANIONS. CHEM. MATER., 13, 4564-4572 (2001).**
- Z. P. XU, J. ZHANG, M. O. ADEBAJO, H. ZHANG, C. ZHOU, CATALYTIC AND DERIVATIVES, APPL. CLAY SCI., 53 (2011): P. 139.**
- ZELINSKY N., KOMMAREWSKY W., CHEM. BER., 1924, 57, 667.**
- ZHENG Y.M.; LIU T.; JIANG J.; YANG L.; FAN Y.; WEE A.T.S.; PAUL CHEN J. (2011). 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.**

Presentación en Congresos.

- 15° Congreso Nacional de Ciencia Tecnología e Innovación y el 9° Encuentro de Jóvenes Investigadores del Estado de Michoacán. Gobierno del Estado de Michoacán, Tecnológico Nacional de México y el Instituto de Ciencia, Tecnología e Innovación. (octubre 2020)
- V Seminario Nacional de Gestión y Control de la Contaminación Ambiental en el marco del III Congreso Internacional CATATUMBARÍ. Universidad Francisco de Paula Santander Seccional Ocaña y la Red Académica y de Investigación en Control y Gestión Ambiental-RAICGA. Colombia (noviembre 2020)
- XV Coloquio Internacional Multidisciplinario 2020 con un valor curricular de 48 horas. Unidad Profesional del Balsas de Huetamo-UMSNH. (noviembre 2020)
- IV Coloquio en Ingeniería Ambiental. Programa de Maestría en Ciencias en Ingeniería Ambiental-UMSNH. (diciembre 2020)
- 17° Foro de Ingeniería e Investigación en Materiales. Instituto de Investigaciones en Metalurgia y Materiales- UMSNH. (noviembre 2020)
- VIII Coloquio Multidisciplinar PATRIMONIO, TURISMO, SUSTENTABILIDAD AMBIENTAL Y GÉNERO. Benemérita Universidad Autónoma de Puebla-Universidad Metropolitana Tlaxcala, Museo Antropológico Quirbor.
- 1er Coloquio Nacional “Tenencias en el Desarrollo de los Materiales hacia los Procesos Sostenibles” . Universidad Juárez Autónoma de Tabasco (marzo 2021)
- I CONGRESO INTERDISCIPLINARIO DESAFÍOS AMBIENTALES PARA EL DESARROLLO SOSTENIBLE. Universidad Autónoma del Edo. De México (abril 2021).
- III Simposio de Materiales y Nanotecnología. Universidad Tecnológica de Querétaro-Sociedad Mexicana de Materiales. (mayo 2021)
- 2° Simposio de Materiales, Capítulo Estudiantil UJAT-SMMater. Sociedad Mexicana de Materiales-Capítulo estudiantil UJAT(mayo 2021)
- 2do Simposio Anual de Materiales “Energía, Industria y Medio Ambiente”. Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica-Capítulo Estudiantil SMMater – CIDETEQ (mayo 2021).
- II Simposio Anual de Nanomateriales - Edición Virtual. Universidad Tecnológica de Tulancingo (julio 2021)
- VI Simposio de Investigación en Ciencias de los Materiales. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo (junio 2021)
- Congreso Internacional de Ciencias de la Ingeniería y Tecnología (CICITEC 2021). Facultad de Ciencias de la Ingeniería y Tecnología, Universidad Autónoma de Baja California. (octubre 2021)
- 16° Congreso Nacional de Ciencia Tecnología e Innovación. Gobierno del Estado de Michoacán, Tecnológico Nacional de México y el Instituto de Ciencia, Tecnología e Innovación. (octubre 2021)
- III Seminario Internacional CATATUMBARÍ. Universidad Francisco de Paula Santander Seccional Ocaña. Colombia (noviembre 2021)
- V Coloquio en Ingeniería Ambiental. Programa de Maestría en Ciencias en Ingeniería Ambiental-UMSNH. (diciembre 2021).