UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO

Facultad de Ingeniería Química

Propuesta para incrementar el espacio interlaminar en matrices HDL

Tesis

que para obtener el título de:

Ingeniero Químico

Presenta:

Marlen Naranjo Martínez

Asesor de Tesis:

Dr. Roberto Guerra González

Coasesor de Tesis:

IQ. Alfonso Lemus Solorio

Morelia, Michoacán, octubre 2021

Dedicatoria

Esta Tesis está dedicada a la memoria de mi padre José Naranjo Ochoa quien desde niña alimentó mi interés por ser una mejor persona cada día, quien bajo mucho esfuerzo y sacrificio me dejó la oportunidad de seguir estudiando. También está dedicado a mi madre por inculcar en mí el ejemplo de esfuerzo y valentía, de no temer a las adversidades.

Agradecimientos

Agradezco a los todos docentes que, con su sabiduría, conocimiento y apoyo, motivaron a desarrollarme como persona y profesional en la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo.

- *A mis asesores, Dr. Roberto Guerra González más que un doctor, un gran amigo, los docentes son un pilar fundamental para tu aprendizaje. Agradezco a mi director de tesis, quien, con sus conocimientos y su gran trayectoria, he logrado culminar mis estudios con éxito. Al Ingeniero en Químico Alfonso Lemus Solorio, por su gran dedicación y apoyo durante el proyecto.*
- *A mis padres, José Naranjo y María Martínez por ser mi pilar fundamental y haberme apoyado incondicionalmente, pese a las adversidades e inconvenientes que se presentaron.*
- *A mis hermanos Brenda Naranjo y Jesús Naranjo, que gracias a ellos adquirí el don de la paciencia y la reflexión, por compartir alegrías y tropiezos de los cuales salimos triunfadores.*
- *A mis amigos, porque de cada uno de ellos aprendí algo importante que me ha ayudado a superarme día a día. Me aceptaron con mis defectos y virtudes apoyándome en las buenas y las malas: Alfonso Solorio, Leticia Navidad, Ángeles Álvarez, Alberto Toral. Gracias por darme los mejores años en la Facultad llenos de cariño, honestidad y lealtad.*
- *A mi prometido Ricardo Cardoso, en el camino encuentras personas que iluminan tu vida, que con su apoyo alcanzas de mejor manera tus metas, a través de sus consejos, de su amor, y paciencia hoy logro concluir esta meta.*

"No se puede enseñar nada a un hombre, sólo se le puede ayudar a descubrirse a sí mismo". – Galileo Galilei

Índice general

Índice de figuras v

Índice de tablas vi

Resumen 1

Abstract 2

Introducción 3

Justificación 6

Objetivos e Hipótesis 7

1. Hidróxidos Dobles Laminares 8

1.1. Estructura . . . 9
1.2. Propiedades . . . 14
1.2.1. Efecto memoria . . . 15
1.2.2. Intercambio iónico . . . 16
1.2.3. Tratamiento térmico de los HDL . . . 18
1.2.4. Estabilidad química . . . 19
1.2.5. Propiedades ácido-base . . . 19
1.3. Obtención . . . 20
1.3.1. Método Sol-Gel . . . 20
1.3.2. Hidrólisis de urea . . . 20
1.3.3. Coprecipitación pH constante . . . 22
1.3.4. Reconstrucción . . . 23
1.4. Aplicaciones . . . 24
1.4.1. Removedor de contaminantes inorgánicos . . . 24
1.4.2. Removedor de contaminantes orgánicos . . . 26
1.4.3. HDL para separación y captura de CO_2 . . . 28
1.4.4. HDL en la gestión de residuos nucleares . . . 28
1.4.5. Catalizadores de procesos orgánicos . . . 29
1.4.6. Otras aplicaciones . . . 30

2. Síntesis y Caracterización de HDL **32**
2.1. Síntesis del sólido $MgAl\text{-}X$ ... 32
2.2. Síntesis de materiales híbridos ... 34
2.3. Intercalación por el anión de interés ... 35
2.4. Técnicas experimentales de caracterización ... 36
2.4.1. Difracción de Rayos X ... 37
2.4.2. Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier ... 38

3. Análisis y discusión de resultados **41**
3.1. Caracterización de materiales $MgAl\text{-}X$ ... 42
3.1.1. Difracción de Rayos-X ... 42
3.1.2. Espectroscopía de Infrarrojo ... 45

4. Conclusiones y perspectivas futuras **47**

5. Bibliografía **48**

A. Adsorción **61**
A.0.1. Factores que infuyen en el proceso de adsorción ... 62
A.0.2. Equilibrio de adsorción ... 63
A.0.3. Características principales ... 65
A.0.4. Aplicaciones ... 66

B. Glosario y unidades **67**
B.1. Glosario ... 67
B.2. Unidades ... 69

Índice de figuras

Figura 1. Representación estructural de HDL. Con la presencia de dos sales metálicas ($M^{2+}\ Y\ M^{3+}$) que son estabilizadas con un unión en común A^{n-}. 5
Figura 2. Estructura de un compuesto tipo hidrotalcita. 10
Figura 3. Estructura de los hidróxidos dobles laminares. 13
Figura 4. Aplicación del efecto memoria de los HDL 16
Figura 5. Sulfato de β-ciclodextrina en un HDL de MgAl 17
Figura 6. Proceso de descomposicion térmica de un HDL de MgAl. 18
Figura 7. Descomposición de la urea en una solución acuosa. 21
Figura 8. Esquema del reactor de síntesis para el método de la urea 22
Figura 9. Reconstrucción de un HDL tras calcinación 23
Figura 10. Reacción de Meerwein-Poondorf-Verley 30
Figura 11-A. Figura 11-A. Síntesis del sólido MgAl-X 35
Figura 11-B. Síntesis de materiales híbridos 36
Figura 11-C. Intercalación por el anión de interés 36
Figura 12. Vibraciones moleculares. 39
Figura 13. Difractograma de rayos-X de los HDL MgAL-X. 43
Figura 14. Espectros de infrarrojo de HDL MgAl-X frescos. (a) *MgAl-CO_3* y (b) *MgAl-NO_3*. 47
Figura 15. Tipos representativos de isotermas de adsorción 64

Índice de tablas

Tabla 1. Radios iónicos de cationes MII y MIII (nm) 14

Tabla 2. Compuestos aniónicos inorgánicos y orgánicos adsorbidos por HDL mediante el proceso de intercambio iónico 27

Tabla 3. Reactivos para la síntesis del HDL/MgAl-X por el método de hidrólisis de urea 34

Tabla 4. Regiones del infrarrojo 40

Tabla 5. Parámetro de red c de los HDL MgAl-X 45

Tabla 6. Parámetros de red (a) y (c) para la hidratalcita natural (CO_3^{2-}) 45

Tabla 7. Tabla de unidades 69

Resumen

Durante los últimos años la investigación de los hidróxidos dobles laminares ha resultado de gran interés, debido a sus propiedades y múltiples aplicaciones en la ingeniería química así como en nanotecnología, biomedicina, entre otros. Gran parte de estas aplicaciones es posible a su capacidad de intercambio iónico, para ello es importante contar con un espacio interlaminar apropiado.

El presente trabajo tuvo como finalidad el estudio de los hidróxidos dobles laminares (HDL) con aniones de diferentes tamaños con el fin de obtener nanocompuestos para modificar y aumentar su espacio interlaminar. Con el objetivo de ser empleado en múltiples aplicaciones entorno a la ingeniería química, como lo es la adsorción de sustancias peligrosas y de esta manera poder adsorber una mayor cantidad de sustancias con distintos diámentros moleculares. Se sintetizó por el método de hidrólisis de urea, siendo el más indicado para obtener materiales altamente cristalinos para los cationes metálicos Mg/Al. Para posteriormente mediante el mismo método llevar a cabo la incorporación del anión orgánico ($Cl^{-}, NO_3^{-}, CO_3^{-}$) en los HDL utilizando diferentes soluciones.

Los materiales de referencia y los híbridos se caracterizaron por difracción de rayos-X (DRX), mostrando que el material HDL Mg/Al corresponde a la estructura de los materiales tipo hidrotalcita. Los análisis de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) permitieron identificar los distintos grupos funcionales existentes de los materiales.

Abstract

During the last years the investigation of the layered double hydroxides research has been of great interest, due to its properties and multiple applications in chemical engineering (Rodríguez y col., 2005) as well as in nanotechnology (Martínez y Carbajal, 2012) bio-medicine (Rives y col., 2014) among others (Ruíz y col., 2010) large part of these applications is possible due to its ion exchange capacity, for which itis important to have an appropriate interlaminar space.

The purpose of this work was to study the layered double hydroxides (HDL) with anions of different sizes to obtain nanocomposites to modify and increase their interlaminar space. With the aim of being used in multiple applications around chemical engineering, such as the adsorption of dangerous substances and in this way to be able to adsorb a greater quantity of substances with different molecular diameters. It was synthesized by the urea hydrolysis method, being the most indicated to obtain highly crystalline materials for the Mg/Al metal cations. For later, using the same method, carry out the incorporation of the organic anion ($Cl^{-}, NO_3^{-}, CO_3^{-}$) in the HDL using different solutions.

The reference materials and hybrids were characterized by X-ray diffraction (XRD), showing that the HDL Mg/Al material corresponds to the structure of hydrotalcite type materials. Fourier transform infrared analysis (FTIR) allowed the identification of the different functional groups existing in materials.

Key words: HDL, interlaminar space, laminar double hydroxides, inorganic anion, synthesis.

Introducción

Los HDL presentan interés en diversas áreas de aplicación, incluyendo su empleo como carga de polímeros, como substrato para cromatografía, como antiácido, como soporte o agente para la liberación controlada de fármacos y pesticidas, como substrato para inmovilización de enzimas, como precursores de materiales magnéticos o de catalizadores, como adsorbentes de colorantes, captadores de especies contaminantes, fluoruros, ácidos y gases como el dióxido de carbono y óxidos de azufre y de nitrógenos, así como en la protección contra la corrosión (Li y Duan, 2006).

Estos materiales son utilizados en numerosas aplicaciones debido a sus propiedades. Cabe destacar dos de ellas que los hacen compuestos idóneos para su utilización como adsorbentes: la capacidad de intercambio iónico, los iones hidratados se pueden intercambiar para formar HDL con nuevas composiciones; y, el efecto memoria, basado en la recuperación de la estructura laminar por la reconstrucción del HDL calcinado en presencia de agua y aniones (Zumreoglu y col., 2011).

En los últimos años las fuentes de agua están siendo contaminadas con diferentes químicos, minerales entre otros, para el caso específico de los metales pesados se pueden encontrar de manera natural o antropogénica como consecuencia de descarga de aguas industriales y por utilización de fertilizantes agrícolas o descargas de agua de uso doméstico. En consecuencia, es necesario que se realicen investigaciones sobre la intercalación de aniones que incrementen el espacio interlaminar de los HDL para incrementar su capacidad como adsorbentes de metales de mayor diámetro (Zumreoglu y col., 2011).

Para este trabajo, se plantean nuevas líneas de investigación, entre las cuales cabe destacar la síntesis de hidróxidos dobles laminares (HDL) con cationes metálicos diferentes o en diferentes proporciones a los utilizados en los proyectos anteriores (magnesio y aluminio) para la formación de las láminas estructurales y poder comparar así sus

características adsorbentes.

Se han tomado como punto de partida algunas de las conclusiones obtenidas en investigaciones realizadas por los asesores de este proyecto. Referida a la síntesis de dichos compuestos, cabe destacar que el método de coprecipitación utilizado obtiene altos rendimientos, por lo que, en este trabajo se emplea el mismo. Otra conclusión que se debe tener en cuenta para la segunda parte es que la velocidad de calentamiento utilizada en el tratamiento térmico al que se someten los materiales sintetizados no influye en las propiedades adsorbentes que presentan.

Por otro lado, el estímulo principal para llevar a cabo esta investigación es la aplicación de dichos hidróxidos en el tratamiento de las aguas residuales de origen industrial, que son uno de los principales problemas de contaminación de las grandes ciudades. Por lo que se debe estudiar cual es la mejor síntesis que nos aporte un mejor espacio interlaminar en los HDL.

Los HDL son compuestos sintéticos de tipo hidrotalcita, también denominados arcillas aniónicas. Estos ofrecen propiedades que permiten su uso para diferentes actividades. Este tipo de materiales son fáciles de sintetizar y sus propiedades pueden variar en función de su composición y de los procesos que pueden conducir a la obtención de nuevos materiales usando las hidrotalcitas como material de partida (Choy y col., 2006). Los HDL están formados por láminas que contienen hidróxidos de cationes metálicos di y trivalentes. Dado que el catión trivalente genera un residuo de carga positiva en la zona interlaminar, es necesaria la presencia de aniones para conseguir la neutralidad electrostática del material (Gutiérrez y col., 2017), como se ilustra en la Figura 1. (Ocaña, 2005).

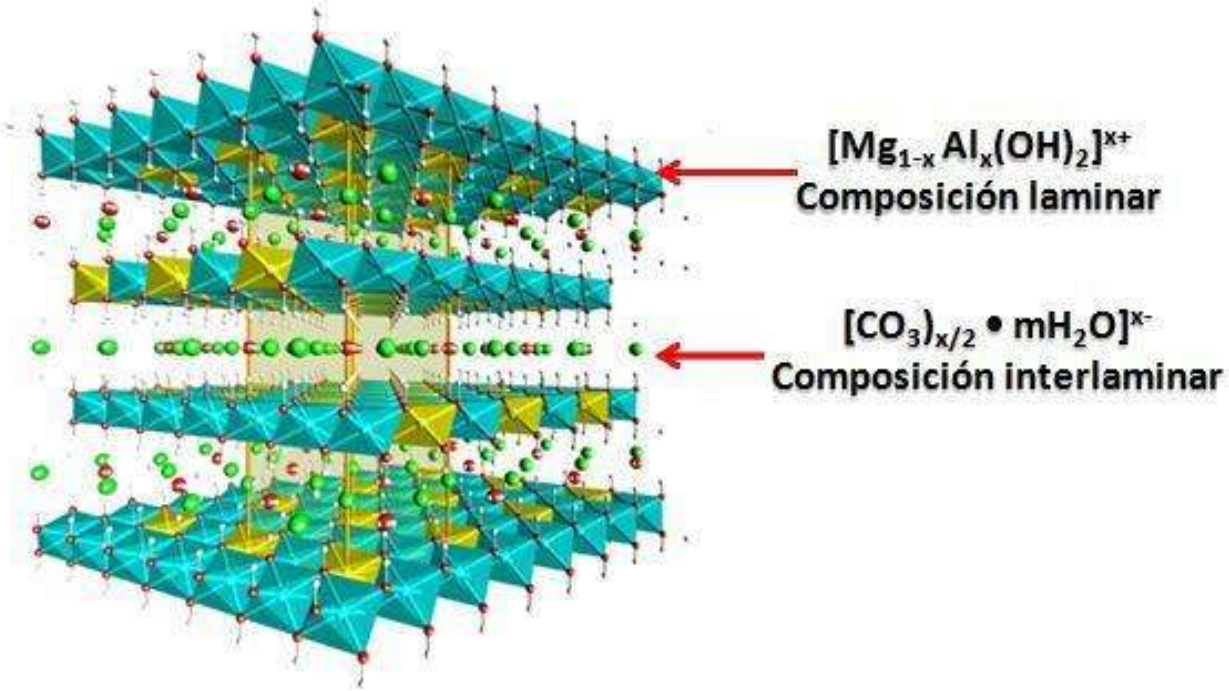

Figura 1. Representación estructural de HDL, Con la presencia de dos sales metálicas (M2+ y M3+) que son estabilizadas con un anión en común An^{-1}(Ocaña, 2005).

Justificación

La producción industrial genera una gran cantidad de aguas residuales con alto contenido de contaminantes orgánicos e inorgánicos, los cuales son nocivos para los seres vivos, entre los cuales destacan el Cr (VI) y el naftaleno por su alta toxicidad y reactividad.

Los hidróxidos dobles laminares son un recurso con grandes aplicaciones como lo son en reacciones con intercambio de iones, en catálisis, en farmacéutica, en fotocatálisis, entre otros los cuales se muestran en la investigación realizada por Feng Li Xue Duan.

Para aumentar la cantidad de absorción de estas moléculas, es adecuado que los HDL tengan un espacio interlaminar mayor al tamaño de la molécula, por ello este trabajo de investigación está dirigido al incremento en este espacio interlaminar en los HDL.

Objetivos e Hipótesis

Hipótesis

La intercalación de aniones inorgánicos en un medio inerte aumentarán la distancia interlaminar en los HDL permitiendo una mejor absorción de elementos.

Objetivo general

El objetivo general de la investigación realizada en este trabajo, ha sido profundizar en el conocimiento sobre el proceso de aumentar la distancia interlaminar en los hidróxidos dobles laminares (HDL) de diferentes composiciones.

Objetivos específicos

- Sintetizar diferentes tipos de hidróxidos dobles laminares (HDL) por el método de coprecipitación a partir de sales aluminio y magnesio, variando la proporción de magnesio y aluminio en cada tipo de síntesis.
- Sintetizar HDL en medios inertes para poder intercalar aniones inorgánicos que aumenten la distancia interlaminar en los materiales obtenidos.
- Caracterizar los HDL para determinar la distancia interlaminar.

Marco Teórico

Hidróxidos Dobles Laminares

Los hidróxidos dobles laminares (HDL) se encuentran dentro de la categoría de arcillas aniónicas, compuestos de naturaleza muy extendida, pero fácil de sintetizar a nivel laboratorio. Este material ha despertado el interés de muchos investigadores por las distintas aplicaciones dentro del campo de los catalizadores o soportes de catalizadores, en muchos casos sustituyendo algunos cationes en su estructura.

Están formados por láminas que contienen hidróxidos de cationes metálicos di- y trivalentes. Dado que el catión trivalente genera un residuo de carga positiva en la zona interlaminar, es necesaria la presencia de contraniones para conseguir la neutralidad electrostática del material.

Debido a que dichos aniones se encuentran unidos electrostáticamente a las láminas hidroxiladas, resultan ser fácilmente intercambiables por otros aniones presentes en solución formando así HDL con nuevas composiciones y consecuentemente, con diferentes propiedades (Jobbagy, 2003; Sánchez y col., 2016).

Por su similitud con las arcillas en cuanto a la composición, estructura, propiedades, etc., estos materiales también se denominan arcillas aniónicas. Igualmente se conocen como compuestos de tipo hidrotalcita por ser compuestos sintéticos con estructuras análogas a la hidrotalcita, mineral más representativo del grupo de este tipo de arcillas (González, 2016).

Estos HDL se caracterizan por 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.

Estos materiales son utilizados en numerosas aplicaciones debido a sus propiedades. Cabe destacar dos de ellas que los hacen compuestos idóneos para su utilización como adsorbentes: la capacidad de intercambio iónico, los aniones hidratados se pueden intercambiar para formar HDL con nuevas composiciones; y, el efecto memoria, basado en la recuperación de la estructura laminar por la reconstrucción del HDL calcinado en presencia de agua y aniones.

Originalmente, estos materiales fueron analizados desde dos puntos de vista diferentes: la mineralogía y la química inorganica descriptiva, aunque la identidad de los materiales naturales y sintéticos no era desde un principio evidente (Reyna, 2015).

La historia de estos sólidos se remonta al siglo XIX. Cerca de 1842 fue hallado en Suecia un hidroxicarbonato de magnesio y aluminio mineral al que denominaron hidrotalcita. Simultáneamente, fué descubierto un mineral semejante, que en lugar de aluminio contenía hierro, al que denominaron piroaurita. Posteriormente, los miembros de esta familia de compuestos naturales isoestructurales comenzó a ampliarse. La primera fórmula exacta de la hidrotalcita, $Mg_6Al_2(OH)_6(CO_3)$ x $4H_2O$, se obtuvo en 1915 por el profesor E. Manasse, quien supuso que los carbonatos eran esenciales para la existencia de este tipo de estructuras (Jobbagy, 2003).

1.1. Estructura

A nivel estructural las hidrotalcitas o HDL están basadas en la estructura de la brucita, $Mg(OH)_2$, la cual cristaliza en un sistema hexagonal compacto, en el cual los cationes Mg^{2+} están coordinados a seis grupos OH^- en una estructura octaédrica en la que se comparten los grupos hidróxilo, formando láminas bidimensionales que interaccionan a través de puentes de hidrógeno de los grupos hidróxilo. Cuando algunos átomos de magnesio son reemplazados por cationes trivalentes se generan cargas positivas que deben ser compensadas con la presencia de aniones que se ubican entre las láminas del tipo brucita, dando origen a los compuestos del tipo hidrotalcita. Como se muestra en la Figura 2. (Ramos y col., 2015).

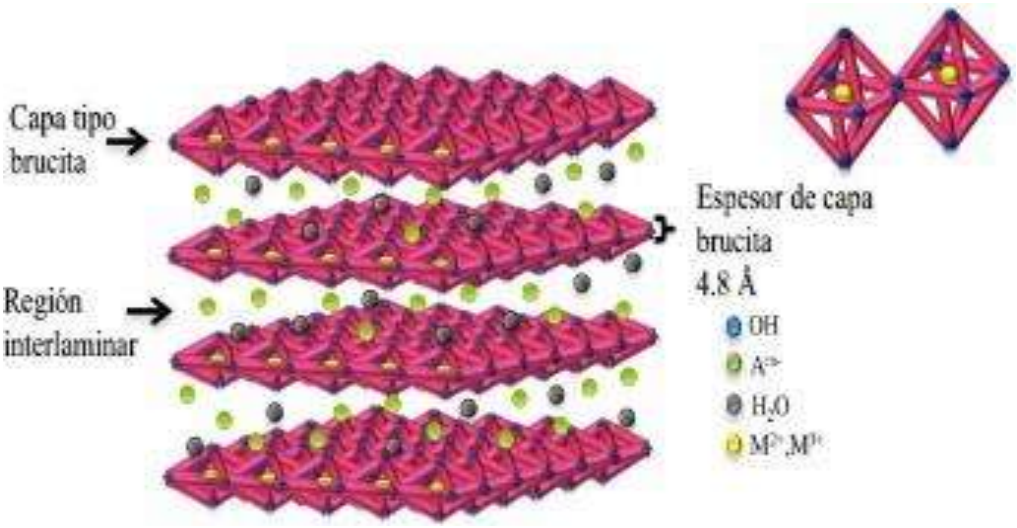

Figura 2. Estructura de un compuesto tipo hidrotalcita. (Ramos y col., 2015)

En estos compuestos los cationes metálicos se distribuyen en los huecos octaédricos de un empaquetamiento hexagonal de aniones hidroxilo. Estos octaedros están situados de tal manera que comparten aristas y constituyen láminas que se apilan de forma ordenada, de tal forma que el catión de una lámina se encuentra exactamente debajo del catión de la lámina superior. Estas láminas bidimensionales formadas se mantienen unidas por fuerzas de Van der Waals. Esta estructura se produce por la interacción de los cationes Mg^{2+} relativamente pequeños y con alta carga positiva, con los aniones hidroxilo, altamente polarizables.

Los HDL tienen mayor afinidad por aniones multivalentes o con mayor densidad de carga, gracias a la presencia de interacciones electrostáticas fuertes (Choudary y col., 2002). 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 ión cloruro puede ser reemplazado fácilmente por un anión orgánico como los ácidos carboxílicos. Por esta razón, es común utilizar cloruros y nitratos, ya que presentan poca atracción hacia las láminas y facilitan el intercambio, especialmente de moléculas o iones orgánicos (Newman y Jones, 1998).

Al cambiar la naturaleza del catión o del anión interlaminar puede modificarse algunas propiedades como la basicidad de la hidrotalcita o la distancia entre los cationes dentro de las láminas.

Generalmente, la sustitución de cationes está condicionada por el tamaño del ión. Sin embargo, la estructura es lo bastantemente flexible como para permitir la sustitución de cationes trivalentes, divalentes, monovalentes e, incluso, ha sido propuesta la sustitución con cationes tetravalentes en los huecos octaédricos cuyos radios iónicos varían entre 0.53 Å y 0.99 Å (Zarceño, 2005).

A partir de un radio iónico mayor que 0.80 Å la estructura se va haciendo más inestable, por ello la incorporación de nuevos cationes a la estructura de la hidrotalcita es uno de los retos en la síntesis de este tipo de compuestos.

Un parámetro importante a definir que aparece en la fórmula general de los HDL es la x, que nos indica el grado de sustitución del catión divalente por el trivalente, y con ello, el exceso de carga positiva en la lámina. Es decir, muestra la relación existente entre: M^{2+}/M^{3+}.

En muchos casos la relación entre el catión divalente y el trivalente puede variar de acuerdo a las condiciones de coprecipitación y a las concentraciones iniciales de las sales que aportan dichos cationes (González, 2016).

Para conseguir un material de tipo hidrotalcita de alta pureza el valor que debe tomar dicho parámetro debe estar comprendido en el intervalo 0.20-0.33, si bien este rango puede variar dependiendo de los cationes que forman la lámina. Para un valor de dicho parámetro menor que 0.20. Los aniones son insuficientes para mantener las láminas separadas provocando el colapso. Además, los valores de x fuera de este rango implicarían la formación de hidróxidos u óxidos libres del catión en exceso mezclados con la hidrotalcita. Los valores de los extremos del intervalo anterior han sido obtenidos experimentalmente (Miyata, 1998). Otros autores (Roy y col., 2001) encontraron años después que este intervalo puede ser 0.25-0.40 (Ocaña, 2005; Delgado 2005).

El espacio interlaminar de las hidrotalcitas está constituido por los aniones encargados de compensar la carga de la lámina y por moléculas de agua. Las uniones de éstos con las láminas suelen ser intercambiado parcial o totalmente. Algunas de estos aniones son: $Cl^-, NO_3^-, CO_3^{2-}, SO_4^{2-}$,entre otros.

Los HDL tienen mayor afinidad por aniones multivalentes o con mayor densidad de carga por la presencia de interacciones electrostáticas más fuertes, por eso el anión carbonato es retenido con más fuerza por las láminas de la hidrotalcita que el ión nitrato (Cruz, 2015). No hay limitaciones en el tipo de anión que puede ocupar el espacio entre láminas, sin embargo, usar aniones diferentes del carbonato en la síntesis de estos materiales puede presentar ciertas dificultades. Estas pueden ser debidas a la gran afinidad que manifiestan estos materiales a contaminarse por dicho anión y a la posible inestabilidad de los aniones en el intervalo de pH en el que la síntesis de compuestos de tipo hidrotalcita tiene lugar, que es el intervalo donde esta es estable (Rojas, 2015). Cuando se realiza el intercambio del anión interlaminar y no se toman precauciones especiales para evitar la presencia de CO_2 atmosférico, que se incorpora rápidamente al espacio interlaminar como carbonato, formando dos fases (Ocaña, 2005)

La estructura de los HDL corresponde a la hidrotalcita, un hidroxicarbonato de magnesio y aluminio natural que tiene como fórmula (1.1):

$$Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \times 4H_2O \qquad (1.1)$$

Se basa en láminas tipo brucita $Mg(OH)_2$ cargadas positivamente, equilibrándose mediante la intercalación de los aniones en las regiones de la capa intermedia hidratada (Rives y Ulibarri, 1999). La estructura se puede describir como una lámina apilada por tres capas formando 4 láminas y tres espacios interlaminares. El espaciamiento basal es el espesor total de la lámina similar a la brucita y el espacio de capa intermedia donde se encuentran los aniones (CO_2- y NO_3-) junto con las moléculas de agua, como se muestra en la Figura 3. (Goh y col., 2008).

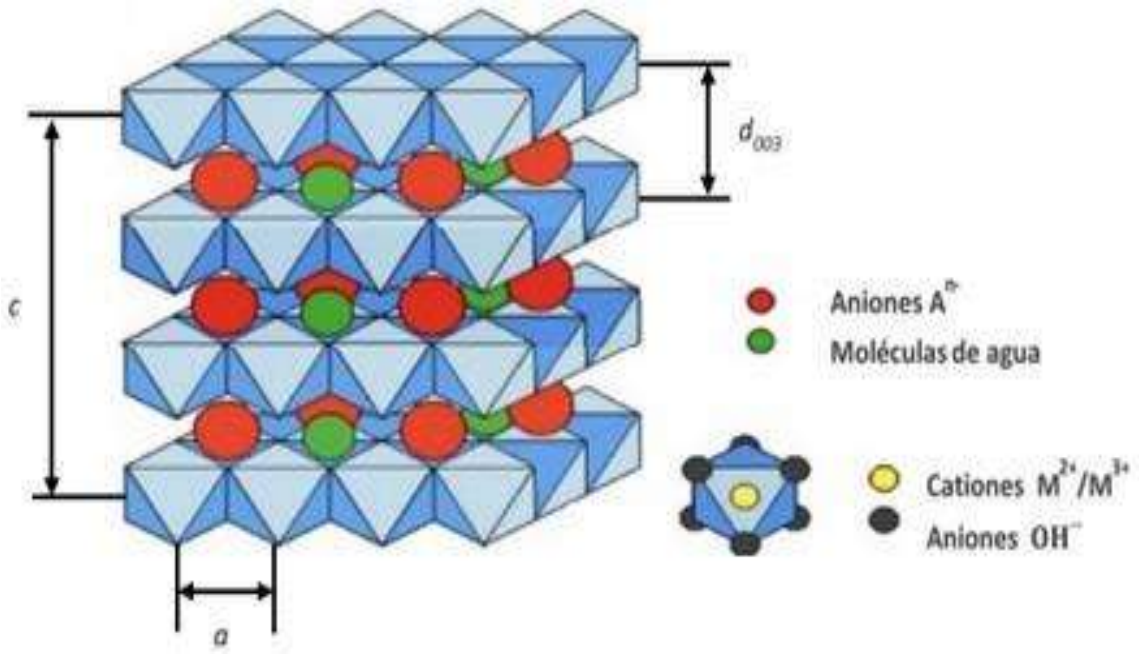

Figura 3. Estructura de los hidróxidos dobles laminares. (Goh y col., 2008).

Las láminas están formadas por la unión de octaedros que en el centro tienen a los cationes $M^{2+}(Mg^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Zn^{2+}, Ni^{2+})$ y $M^{3+}(Al^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+})$ y seis grupos OH^- en los vértices. (Goh y col., 2008).

Todos los materiales sintetizados en el laboratorio se describen mediante la siguiente fórmula (1.2):

$$[M^{II}_{(1-x)}(M^{III})_x(OH)_2][(A^n)_{n/x} \times mH_2O] \qquad (1.2)$$

Donde:

M^{II} = Cationes divalentes

M^{III} = Cationes trivalentes

A^n = Anión interlaminar

$x = [M^{III}/(M^{II} + M^{III})]$

m = Número de moléculas de agua

Se sabe que el valor de *x* permitido para formar HDL estables va de 0.2 a 0.4. Este valor determina la densidad de carga de la capa positiva y la capacidad de intercambio iónico de los materiales. La estructura en capas interpone algunas limitaciones en la elección de los cationes divalentes y trivalentes, estos deben ser lo suficientemente grande para sustituirse en la estructura y así asumir la condición octaédrica. Por este motivo se pueden sintetizar utilizando cationes metálicos de radios iónicos similares al magnesio (0.65-0.8 Å) y al aluminio (0.5-0.8 Å) con características electrónicas compatibles (Ballarin y col., 2015). Algunos iones metálicos se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Radios iónicos de cationes M^{II} y M^{III} (nm). (Xu y col., 2011)

M^{II}	Fe	Co	Ni	Mg	Cu	Zn	Pd
	0.061	0.065	0.069	0.072	0.073	0.074	0.086
M^{III}	Al	Co	Fe	Mn	Ga	Ru	Cr
	0.054	0.055	0.055	0.058	0.062	0.068	0.069

El anión ubicado en la capa intermedia puede ser cualquiera, su función es compensar el exceso de carga positiva, siempre y cuando no alteren a los iones metálicos. Hasta ahora se han intercalado muchos tipos de aniones; inorgánicos, orgánicos y complejos. Para los inorgánicos pueden ser Cl^-, F^-, $CO^{2}{}_3{}^-$, $NO_3{}^-$, para los orgánicos son; carboxilatos, ácidos carboxílicos, alquisulfatos, alcanosulfatos y en el caso de los complejos tenemos como ejemplo al EDTA y la ftalocianina (Xu y col., 2011).

1.2. Propiedades

En este apartado se mostrarán algunas de las propiedades más importantes de los HDL, las cuales influyen enormemente en su aplicación como adsorbentes y/o catalizadores. Los HDL tienen propiedades que los resaltan de muchos otros materiales, como la resistencia a la temperatura y su efecto memoria. Así mismo, la variedad de aniones y cationes que permite obtener materiales con diferentes composiciones químicas.

1.2.1. Efecto memoria

El efecto memoria es de las propiedades más atractivas de este tipo de materiales, ya que tienen la facilidad de reconstrucción después de someterlos a tratamientos térmicos. La descomposición depende de la naturaleza de los cationes en la capa intermedia, así como de los aniones de compensación presentes en el espacio interlaminar. Por lo general, la descomposición tiene lugar en cuatro pasos, (Rives, 2002):

- *I)* La eliminación de agua adsorbida físicamente en la superficie.
- *II)* Remoción de agua entre las capas.
- *III)* Eliminación de los grupos hidroxilos.
- *IV*) Remoción del anión en la capa intermedia. La descomposición conduce generalmente a la eliminación del 40 % del peso inicial.

La definición de efecto memoria retorna a la capacidad de reconstrucción después de la calcinación, esto es posible por la rehidratación de varios aniones, sin embargo, esto no sería posible cuando se rebasan los $700^{\circ}C$, ya que se forman las estructuras tipo espinela. En general, la temperatura de calcinación es el parámetro clave para controlar este proceso, que debe ser lo suficientemente alta para eliminar los aniones de compensación como los carbonatos o nitratos de la estructura, pero siempre evitando elevar demasiado la temperatura para poder lograr la reconstrucción (Goh y col., 2008).

En los dos primeros pasos se eleva a una temperatura de $200^{\circ}C$, entre $250^{\circ}C$ y $450^{\circ}C$ se lleva a cabo el paso III, y entre $450^{\circ}C$ y $500^{\circ}C$, el material calcinado perderá su estructura de capa y formarían óxidos metálicos altamente activos con buena estabilidad térmica y gran área superficial, como se puede observar en la figura 4.

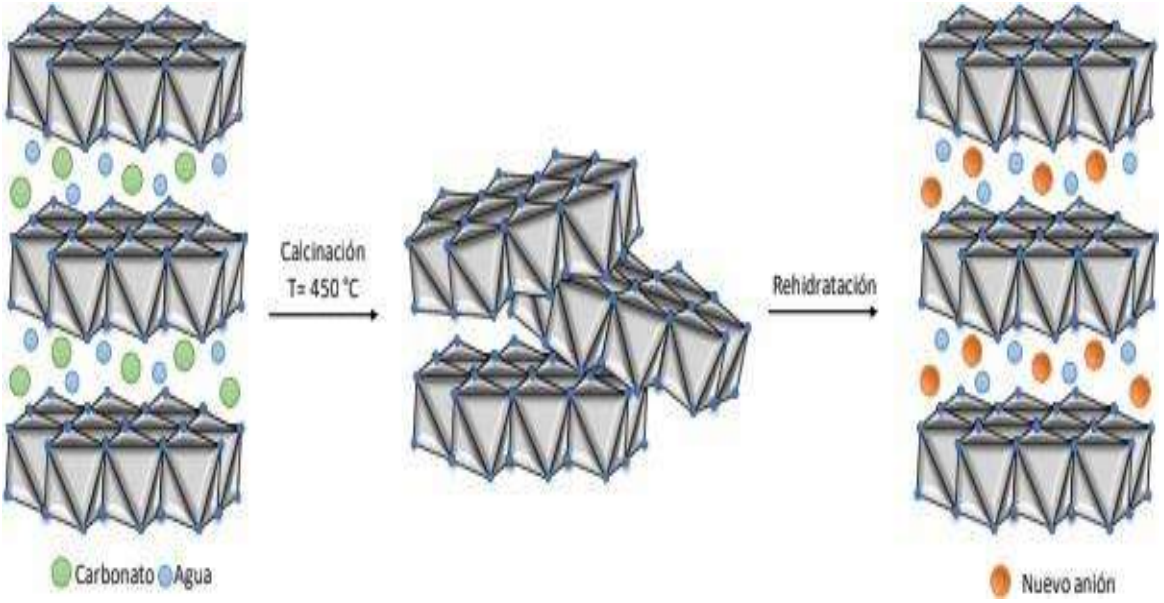

Figura 4. Aplicación del efecto memoria de los HDL (Goh y col., 2008).

Si la temperatura de calcinación es superior a los 700°C se produce la segregación de fases, formándose una fase espinela. Esta fase espinela es termodinámicamente más estable, haciendo que el proceso de reconstrucción deje de ser reversible (Skoog y col., 2001).

1.2.2. Intercambio iónico

Una de las propiedades más importantes de los hidróxidos dobles laminares, es su capacidad para intercambiar aniones en su región interlaminar. Gracias a la particular estructura de los HDLs, el intercambio iónico realizado es de tipo topotáctico, es decir, la estructura laminar se mantiene invariable con respecto al intercambio realizado, mientras los enlaces más débiles entre los aniones y las láminas se rompen (Martínez y Carbajal 2012). De este modo, el intercambio aniónico está relacionado únicamente con la carga y el tamaño del anión entrante, no afectándose la estructura tipo brucita del HDL (Hibino, 2018).

El grupo de aniones inorgánicos que se incorporan al espacio interlaminar ofrecen la posibilidad de expandir la estructura, y a diferencia de los aniones orgánicos, presentan una alta estabilidad térmica, que permite mantener expandida la distancia interbasal proporcionando al sólido una alta microporosidad (Jobbagy, 2003).

La preferencia entre los aniones inorgánicos sencillos sigue el siguiente orden creciente:

$$NO_3 < Br < Cl < F < OH < MoO_4^{2} < SO_4^{2} < CrO_4^{2} < HAsO_4^{2} < CO^{2}$$

Por ello, un HDL con nitrato como anión interlaminar obtendrá mejores resultados en un intercambio aniónico debido a la baja afinidad de este anión por las láminas. Además, la gran afinidad del carbonato exige el uso de atmósferas inertes y disolventes descarbonatados que eviten la contaminación por CO_2.

El intercambio iónico se realiza habitualmente dispersando el hidróxido doble laminar en una disolución acuosa que contiene el anión a intercalar, en condicione de agitación constante y pH adecuado. El uso de métodos de intercambio asistidos por microondas (Wang y col., 2017) disminuye sustancialmente el tiempo necesario para el intercambio. Este proceso de intercambio aniónico permite sintetizar innumerables materiales de tipo HDL conteniendo aniones como, por ejemplo, oleato (Kameshima y col., 2006), colato (Trikeriotis y Ghanotakis, 2007) polímeros aniónicos (Andronescu y col., 2014) o derivados de la ciclodextrina (Martínez y Gómez, 2007), en el proceso de intercambio del anión sulfato de β-ciclodextrina, en un HDL de Mg y Al con nitrato como anión precursor. Existen técnicas de caracterización, como la difracción de rayos X, que permiten el seguimiento de la intercalación de dichos aniones, tal y como se comentaría en posteriores apartados. El proceso descrito anteriormente se ilustra en la Figura 5. (Hu y col.,2016).

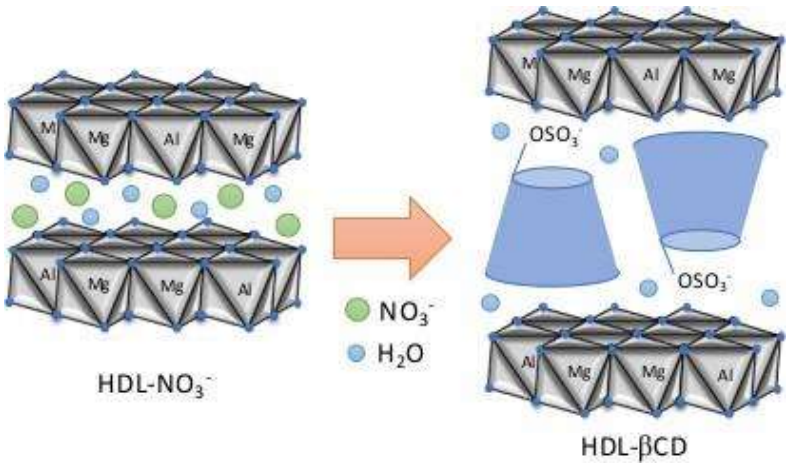

Figura 5. Sulfato de β-ciclodextrina en un HDL de MgAl, (Hu y col., 2016)

El intercambio de aniones interlaminares y cationes metálicos durante su síntesis es posible siguiendo la fórmula general del material. Se debe obedecer la condición de los radios iónicos en el caso de los cationes trivalentes y divalentes, así como su relación molar, esto es posible por el efecto memoria, eliminando los carbonatos y nitratos por medio de la calcinación. Durante la reconstrucción, los aniones en la solución acuosa con la que se pone en contacto el óxido mixto se pueden intercalar en la capa intermedia, que es un método para cargar aniones con una afinidad débil (Rives y Ulibarri, 1999).

1.2.3. Tratamiento térmico de los HDL

Cuando un HDL se somete a un tratamiento térmico sufre un proceso que puede ser descrito en tres etapas (Qiu, 2006). La primera de ellas, hasta los 250°C aproximadamente, supone la pérdida de las moléculas de agua interlaminar persistiendo su estructura. En la segunda etapa (hasta los 450-500°C), se produce la deshidroxilación de las láminas de tipo brucita, junto con la pérdida de los aniones interlaminares produciéndose la formación de un óxido mixto ($MgAlO_x$) (Stanimirova y col.,2006).

Esta etapa supone colapso de la estructura laminar (Madej, 2018). Cuando sometemos el HDL a temperaturas superiores se produce la transformación del óxido mixto en una espinela (Rives, 1999). Para el caso de un HDL de MgAl tendríamos el siguiente proceso en la Figura 6.

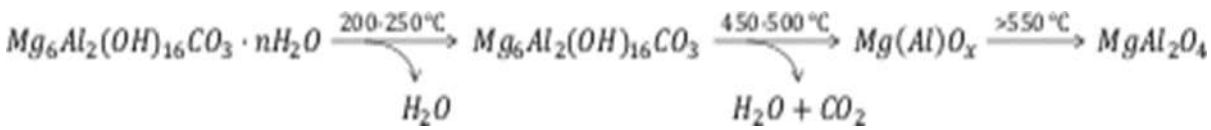

Figura 6. Proceso de descomposición térmica de un HDL de MgAl.

Los óxidos mixtos calcinados a una temperatura de 450°C, obtenidos a partir de estos HDL de MgAl, presentan pares ácidos-base, centros ácidos de Lewis (debido a la presencia de cationes Al^{3+}) y distintos tipos de centros básicos de fortaleza variable (Kagunya y col., 1996).

1.2.4. Estabilidad química

La estabilidad química es una propiedad de gran importancia para muchas aplicaciones de los hidróxidos dobles laminares. Dicha estabilidad se estima en términos de la solubilidad en el agua desde el punto de vista geoquímico y de contaminación.

La estabilidad química mejora siguiendo el orden: $Mg^{2+} < Mn2+ < Co^{2+} \approx Ni^{2+} < Zn^{2+}$ para cationes divalentes, y $Al^{3+} < Fe^{3+}$ para cationes trivalentes. Esta disposición coincide con los valores de pK_{ps} para los hidróxidos metálicos correspondientes (Ocaña, 2005), (Martínez y Carbajal 2012).

1.2.5. Propiedades ácido-base

La basicidad que presentan las hidrotalcitas puede ser modificada cambiando la naturaleza del catión laminar o de los aniones interlaminares. Esta basicidad se manifiesta cuando la hidrotalcita es sometida al proceso de calcinación porque se deshidroxilan y descarbonatan mostrando propiedades de base sólida de Lewis. Cuando la hidrotalcita se rehidroxila, muestra propiedades moderadas de base sólida de Brönsted, pero suficientes para poder actuar como catalizadores en algunas reacciones (Martínez y Carbajal, 2012).

Dicha basicidad que se presenta cuando el HDL se somete a tratamiento térmico es debida a tres tipos de centros:

- Grupos hidroxilo terminales, que se comportan como centros básicos de Brönsted.
- Pares ácido-base. En este caso, el O^{2-} sería el centro básico y el catión M^{+} el centro ácido
- Oxígenos terminales: O^{2-}.

La fuerza de los sitios básicos en las hidrotalcitas calcinadas es mucho mayor que en el caso del MgO puro calcinado a la misma temperatura, siendo los valores del área específica en la hidrotalcita calcinada entre 3 y 4 veces mayor.

En el año 1995, Constantino estudió el comportamiento básico de distintas hidrotalcitas modificando el anión interlaminar y sometiendo las mismas a tratamiento térmico para comprobar en qué estado exhibían mejores propiedades básicas. Concluyó que las hidrotalcitas que contienen como anión interlaminar carbonatos e hidroxilos muestran mayor basicidad que aquellas que contienen el ion cloruro, lo que reafirma la importancia de la naturaleza del anión interlaminar (Ocaña, 2005).

1.3. Obtención

Existen diferentes métodos de síntesis para obtener un HDL, esto depende de los cationes y aniones que se desee introducir a la estructura de este. El más común es por coprecipitación a un pH constante, sin embargo, se tienen otros métodos que son fáciles y tienen como resultados materiales altamente cristalinos. De manera general se mencionan algunos como; Sol-gel, hidrólisis de urea, coprecipitación pH constante.

1.3.1. Método Sol-Gel

Es un método alternativo para sintetizar un HDL, tiene como ventaja obtener un producto de alta pureza y las condiciones de operación son relativamente sencillas, lo que permite una intercalación de moléculas orgánicas y especies biológicas al momento de sintetizar los HDL. Además, permite un control preciso sobre las propiedades estructurales de los productos. Con este método se obtienen materiales con un área específica alta y buena distribución de poros (Prince y col., 2009).

Un parámetro crucial por considerar en este método es el solvente que se utilizará durante la síntesis, así como su polaridad y su reactividad son importantes para su elección. Del mismo modo, la cantidad de agua a utilizar es de tomar en cuenta para llevar a cabo la hidrólisis para formar las láminas de los HDL. Para el procedimiento experimental se toma como ejemplo la síntesis de un HDL de Mg/Al donde se disuelve trisecobutóxido de aluminio en etanol y se calienta hasta $80^{\circ}C$ por una hora, luego se añade lentamente una solución de ácido nítrico $3\,M$ y de la misma manera se mantiene así por una hora para después agregar ácido acético. Después del proceso anterior se agrega gota a gota metóxido de magnesio a temperatura ambiente se mantiene con agitación constante por 18 h. La temperatura de secado es de $70^{\circ}C$ (Prince y col., 2009).

1.3.2. Hidrólisis de urea

El método comúnmente usado es el método de coprecipitación a pH constante, sin embargo, presenta poca homogeneidad al momento del goteo en la solución local de la síntesis dando como resultado un producto poco cristalino, un alto grado de agregación

y una amplia distribución del tamaño de partículas (Costantino y col., 1998).

Una opción de síntesis para corregir lo anterior es el método de hidrólisis de urea, perteneciendo a los métodos de precipitación de soluciones homogéneas. A diferencia de otros, los iones se producen por la descomposición de un compuesto orgánico liberador de amoniaco como la urea, de esta forma se obtiene una mejor homogeneidad, dando como resultado, materialescon alto grado de cristalinidad y buena distribución de tamaño de partícula (Inayat y col., 2011). como se muestra en la Figura 7. (Inayat y col., 2011).

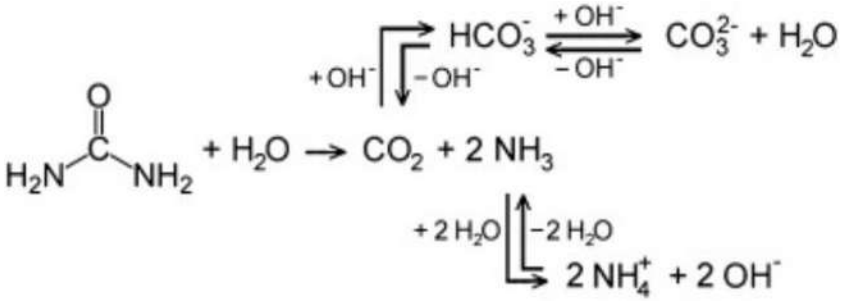

Figura 7. Descomposición de la urea en una solución acuosa, (Inayat y col., 2011).

Para el método experimental de la síntesis de HDL de $MgAl$, se utilizan sales de nitratos ($Mg(NO_3)_2 \times 6H_2O$ y $Al(NO_3)_3 \times 9H_2O$), urea y nitrato de amonio para controlar el pH al momento de reaccionar. Se utiliza nitrógeno para generar atmósfera inerte (Liu y col., 2014).

La presencia de urea sólida en el reactor evita el proceso de adición de una disolución alcalina a la disolución metálica, debido a que su descomposición al ir disolviéndose aporta el medio básico.

En condiciones hidrotermales, la cinética de hidrólisis de la urea puede describirse como dos pasos irreversibles sucesivos e independientes del pH (Jobbágy, 2003). El valor de pH máximo es alcanzado a los pocos segundos de síntesis, como pudo demostrar en sus investigaciones Thomas Brill (Kieke y col., 1996). Figura 8(Jobbágy, 2003).

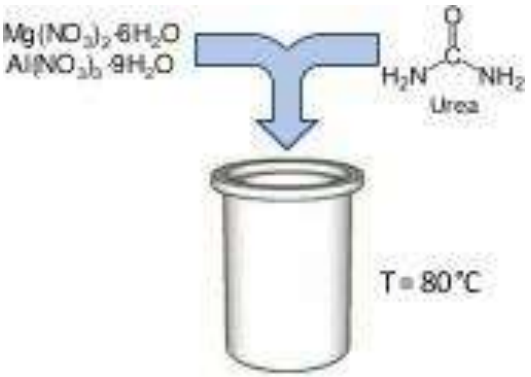

Figura 8. Esquema del reactor de síntesis para el método de la urea, (Jobbágy, 2003).

Por todo ello, podemos decir que la síntesis mediante el método de precipitación homogénea con urea es eficiente en la síntesis de HDL con una elevada cristalinidad (Yang y col., 2004). A su vez, la presencia de aniones carbonato en la descomposición de la urea proporciona HDL con este anión en su región interlaminar.

1.3.3. Coprecipitación pH constante

El método más simple es el de coprecipitación a pH constante, donde las soluciones acuosas que contienen los cationes trivalentes (M^{3+}) y divalentes (M^{2+}) normalmente Mg^{2+} y Al^{3+}, se precipitan a un pH constante en un rango de 8 a 10 con la ayuda de una solución de $NaOH$. Para que la síntesis se pueda llevar a cabo sin complejidad es necesario realizar la síntesis en condiciones de baja sobresaturación, que de manera general se realiza mediante la adición lenta de soluciones mixtas de sales metálicas divalentes y trivalentes en un reactor que contiene una solución acuosa del anión manteniendo el pH constante. Para obtener un producto con alta cristalinidad se requiere un periodo de añejamiento a una cierta temperatura por un tiempo que puede llevar horas o inclusive días (Ballarín y col. 2015).

1.3.4. Reconstrucción

El método de reconstrucción o rehidratación se basa en la propiedad de "efecto memoria" que poseen los óxidos mixtos procedentes de la calcinación de los HDL. Estos óxidos mixtos formados se pueden rehidratar en una disolución acuosa con aniones pudiendo recuperar la estructura tipo brucita (Goh y col, 2008). Cuando los HDL son tratados térmicamente entre 300 y 500°C, comienza la deshidroxilación de las láminas y descomposición de los nitratos, dando lugar al colapso del arreglo laminar, entre 500 y 600°C se forma una solución sólida. El agua se absorbe reconstruyendo las láminas hidroxílicas, incorporándose los nuevos aniones y el agua a la región interlaminar (Chatterjee y col., 2019).

Por otro lado, si se sigue calcinando el óxido mixto hasta temperaturas cercanas a los 900°C tiene lugar la formación de la estructura de espinela (óxidos de $MgAl_2O_4$), que es ya un proceso irreversible como se muestra en la Figura 9.

Figura 9. Reconstrucción de un HDL tras calcinación, (González, 2016).

Actualmente, se están realizando muchas investigaciones empleando el método de reconstrucción (Rouby y col., 2018), (Mascolo y Mascolo, 2015) de HDL procedentes de óxidos mixtos en la descontaminación de compuestos de aguas conteniendo aniónicos inorgánicos y orgánicos.

1.4. Aplicaciones

Desde los años 70 del siglo pasado, la aplicación a nivel industrial de los HDL ha ido en auge, sobre todo en su empleo como catalizadores para reacciones de hidrogenación (Debecker y col., 2009). En la actualidad, los HDL presentan diversas aplicaciones en distintos ámbitos científicos e industriales, por ejemplo en la eliminación de organismos como bacterias y virus de cepas indicadoras en aguas sintéticas, metales pesados y pesticidas. Esta aplicación se ha considerado especialmente interesante para los objetivos del presente trabajo.

A diferencia de muchas arcillas aniónicas basadas en silicatos, la mayoría obtenidas de manera natural en la tierra, los HDL son accesibles. Por lo que que han sido intensamente investigados y como consecuencia se encuentran en una amplia gama de potenciales aplicaciones como catalizadores en la industria farmacéutica y de síntesis orgánica, eliminadores de aniones en tratamientos de aguas residuales, degradación de residuos orgánicos que provocan el efecto invernadero, entre otros (Xu y col., 2011). Una de las ventajas más importantes de los HDL radica en la modificación de sus propiedades físico-químicas adquiridas al variar su composición y metodología de síntesis. Esto permite obtener materiales que pueden ser utilizados en multitud de aplicaciones.

1.4.1. Removedor de contaminantes inorgánicos

Se han sugerido HDL para la eliminación de aniones inorgánicos simples como Cl, Br y SO_4^{2} (Cavani y col, 1991), e iones más grandes como oxometalatos y de complejos de metales de transición aniónicos (Rives y Ulibarri 1998). La selectividad aniónica de los HDL aumenta con el aumento de la densidad de carga aniónica, mientras que el CO_3^{2} es el más selectivo de los iones divalentes (Miyata, 1983). La fuerte afinidad de los HDL por los iones de carbonato evita el intercambio completo y, por lo tanto, limita su utilización en la eliminación y liberación de contaminantes aniónicos de las aguas residuales que contienen carbonato. Sin embargo, la calcinación de los HDL en su forma de carbonato mejora su capacidad de absorción de aniones y su capacidad de regeneración (Ulibarri y Hermosín 2001). Los HDL que contienen iones de nitrato y cloruro fácilmente intercambiables preparados en condiciones libres de CO_2 parecen estar entre los mejores precursores de las reacciones de intercambio aniónico. El pH de la solución también es muy importante para favorecer o prevenir el intercambio iónico

(Forano y col., 2006).

En los últimos años, se han publicado varios informes sobre la adsorción de aniones monoatómicos por HDL. Se ha estudiado la eliminación de flúor de aguas residuales contaminadas por las industrias del vidrio, química y electrónica con $M–Al–CO_3–HDL$ calcinado (M = Mg, Zn, Ni) (Lv y col., 2006). La carga de adsorción fue mayor para el $Mg\ Al\ \ HDL$ calcinado que para los análogos de Zn y Ni con una remoción máxima del 98 %. El flúor residual estaba en el rango tolerado por la Organización Mundial de la Salud para evitar fluorosis. La eliminación de cloruro se informó con base en el método de reconstrucción usando HDL calcinada (Ren y col., 2002) y en el intercambio iónico con $Zn–Al–NO_3–HDL$ (Lv y col., 2009). La termodinámica del proceso de intercambio iónico indicó la espontaneidad del proceso y, por lo tanto, la eficiencia de $Zn–Al–NO_3–HDL$ en el tratamiento de agua contaminada con cloruro de fuentes extensivas. Mohanambe y Vasudevan informaron de la adsorción de yodo a partir de soluciones de vapor y polares y apolares por $Mg\ Al\ HDL$ funcionalizado por intercalación de las cavidades de ciclodextrina.

El yodo neutro adsorbido se disocia heterolíticamente en especies de poliyoduro, no intercambiables con iones a diferencia de los iones I en [Mg(1x)Alx(OH)2][I]x, sobre ciclodextrina injertada en las galerías. Se estudió la capacidad de las Mg—Al—HDL que contienen cloruro y sus productos de calcinación para la eliminación del anión sulfuro (S2) (Liu y col., 2006). Se demostró que el Mg—Al—HDL calcinado elimina S2 (como HS en las condiciones experimentales aplicadas) de manera eficaz mediante la intercalación y oxidación simultáneas de HS a aniones tiosulfato y polisulfuro durante la reconstrucción de la estructura. La capacidad de los HDL para eliminar oxianiones nocivos como arsenito, arsenato, cromato, fosfato, borato, nitrato, selenito, selenato, renato, tecnenato, yodato, molibdato, vanadato, se ha estudiado de forma exhaustiva (Goh y col., 2008).

La capacidad de los HDL para eliminar oxianiones nocivos como arsenito, arsenato, cromato, fosfato, borato, nitrato, selenito, selenato, renato, tecnetato, yodato, molibdato, vanadato, se ha revisado exhaustivamente (Rodríguez y col., 2019). En la Tabla 2. Pueden apreciarse algunos ejemplos.

Así mismo, han sido partícipes en síntesis de compositos, incorporándose a otros materiales, modificando su estructura molecular. Los nanocompuestos de silicato en

capas/polímeros son difíciles de controlar debido a su limitación para proporcionar variabilidad de composiciones químicas, sin embargo, las propiedades únicas de los HDL están bien caracterizadas y se usan convencionalmente como retardantes a la flama, catalizadores, intercambiadores de iones, matrices para biosensores, material de electrodo super capacitor, entre otros (Hu y col., 2015).

1.4.2. Removedor de contaminantes orgánicos

Los HDL se consideran los adsorbentes más adecuados para plaguicidas aniónicos. Se realizaron estudios de sorción por lotes para investigar el potencial de los HDL para la eliminación de 2,4-diclorofenoxiacetato (2,4-D) que es herbicida ampliamente utilizado que existe en sus formas neutra y aniónica en soluciones acuosas (Legrouri y col., 2005). El glifosato (N-fosfonometilglicina) es otro pesticida ampliamente utilizado en la agricultura que se ha detectado en aguas superficiales y subterráneas. La molécula es anfótera, desde una carga positiva univalente hasta una carga negativa trivalente. Se evaluó la capacidad de los HDL de *Mg— Al— HDL* con diferentes aniones entre capas (nitrato, carbonato y cloruro) para adsorber este pesticida orgánico glifosato. Los HDL parecen ser menos efectivas para unir compuestos orgánicos hidrófobos debido a su superficie fuertemente hidrofilia (Li y Duan 2006).

Muchos estudios han demostrado que los HDL modificados con tensioactivos aniónicos pueden mejorar su capacidad de absorción de pesticidas, fenoles o colorantes hidrófobos (Cornejo y col., 2008). Los clorofenoles, que se sabe que son cancerígenos, se pueden encontrar en las aguas residuales descargadas de las industrias del petróleo, el acero, las refinerías, los tintes, la madera, el plástico y los pesticidas. Se ha estudiado $Mg–Al–NO_3–HDL$ modificado con dodecilsulfato de sodio en la sorción de 2-clorofenol (Chuang y col., 2008).

Las aguas residuales de la industria textil contienen una amplia variedad de tintes que son tóxicos y tienen una gran influencia en la actividad fotosintética en el medio acuático.

Los HDL similares a HT intercaladas con surfactantes se han aplicado con éxito en la eliminación de un tinte básico (safranina) y un tinte ácido permitiendo múltiples ciclos de regeneración de recuperación cuantitativa del colorante sorbido. Han realizado un estudio extenso y sistemático sobre la intercalación de varios aniones comercialmente

importantes, incluidos agroquímicos, fragancias y colorantes en los HDL, en la Tabla 2. Pueden apreciarse algunos ejemplos. (Bouraada y col., 2008)

Tabla 2. Compuestos aniónicos inorgánicos y orgánicos adsorbidos por HDL mediante el proceso de intercambio iónico. (Bouraada y col., 2008)

Contaminante	Origen	Efectos
Ion Fluoruro (F^-)	Industrial	Provoca enfermedades óseas y moteado dental.
Ion Cloruro (Cl^-)	Vertederos	Corrosión de las tuberías de desagüe, efectos perjudiciales y al cultivo agrícola.
Ion Bromuro (Br^-)	Áreas costeras	Peligro debido a la transformación del anión bromato (carcinogénico).
Ion perclorato (ClO_4^-)	Pirotecnia y herbicida	Afecta a la glándula tiroides en los humanos, provocando la inhibición en la incorporación de yodo.
Ion fosfato (PO^{3-})	Fertilizantes y detergentes	En exceso, provoca la eutrofización de lagos, lagunas, ríos y mares.
Ion cromato (CrO^{2-})	Industrial	Carácter carcinogénico y elevadad Toxicidad.
Ion Vanadato (VO^{3-})	Industrial	Es acumulado en el aire, provocando bronquitis, neumonías e irritación
Polioxometalato ($[PW_{12}O_{40}]^{3-}$)	Industrial, epoxidación	El volframio está considerado como altamente tóxico con peligro de explosión e incendio.
Complejos metáicos ($[Ru(CN)_4L]^{2-}$)	Electrocatálisis	Compuesto soluble, altamente tóxico y carcinógeno
Benzoato ($C_6H_5COO^-$)	Aditivo	En exceso, puede provocar dificultades respiratorias, pérdida de consciencia, sangre en orina y heces
Bencenosulfonatos	Uso doméstico	En elevadas concentraciones provoca efectos tóxicos por inhalación o ingestión.
Azul de Bromotimol	Industrial	Tinte no degradable, de naturaleza tóxica, mutagénica y carcinogénica
Naranja de metilo (MO)	Industrial	Peligrosidad leve, generando irritación en el tracto gastrointestinal por ingestión.
Polietileno sulfonado (PSS)	Residuos farmacoquímicos	Baja toxicidad, en exceso puede provocar problemas respiratorios y necrosis.

1.4.3 HDL para separación y captura de CO_2

Los HDL similares a HT exhiben propiedades estructurales y superficiales deseables para la separación del dióxido de carbono del gas de combustión y capacidad de adsorción reversible a temperaturas elevadas (Singh y col., 2009). Se requiere la calcinación antes de su uso en tales aplicaciones para aumentar la capacidad de adsorción de CO_2. Se ha demostrado que los HDL de Mg—Al—CO_3 poseen propiedades de sorción de CO_2 significativas, hasta 1.5 mol kg^{-1} (Reddy y col., 2006).

El agua no afecta la absorción de CO_2 y los materiales tienen buena reciclabilidad, cinética de absorción rápida y fácil regeneración, que son ventajas sobre otros absorbentes de alta temperatura como zeolitas y carbón activado. Los óxidos mixtos derivados de HDL también han mostrado propiedades efectivas de descomposición, reducción y almacenamiento de NOx (Yu y col., 2007).

Los materiales a base de hidrotalcita promovida por álcalis han atraído una atención particular porque tienen una capacidad de almacenamiento de CO2 muy alta, superior a 15 mol kg^1, y se pueden utilizar en la producción de hidrógeno ultrapuro mediante el vapor metano a baja temperatura (400-500 °C) proceso de reforma (Hutson y Attwood, 2008).

Se investigó una serie de Ni—Al—HDL promovidas por K para la producción de hidrógeno mediante reformado con vapor de metanol y mostraron una actividad catalítica significativa. Recientemente, se aplicaron HDL que contenían Zn y Cu como fotocatalizadores para convertir CO_2 gaseoso en metanol o CO bajo luz UV-VIS usando hidrógeno (Qi y col., 2007). Se encontró que el Zn—Al—HDL era el catalizador más activo para la fotorreducción CO_2 de y el producto principal era el CO, mientras que el metanol era el producto principal con Zn—Cu—Ga —HDL (Ahmed y col., 2011).

1.4.4 HDL en la gestión de residuos nucleares

Una investigación reciente en la química de los HDL se refiere a su uso potencial en la remoción o inmovilización a gran escala de radionucleidos aniónicos. Los HDL se han considerado durante mucho tiempo como materiales candidatos para su uso en el proyecto de depósito de desechos nucleares de Yucca Mountain (Mountain,2011). Muestran propiedades de sorción más efectivas que sus análogos naturales, particularmente en estado activado R170 y, además, pueden convertirse térmicamente en materiales cerámicos insolubles con fines de almacenamiento.

Se han investigado HDL con diferentes composiciones para la eliminación de 129 I de larga duración ($T_{1/2} = 15.7 \times 106\ años$) R171 y otros productos de fisión como ref$_7$9se(T$_{1/2}$ = 295,000 $años$) R172 y 99 Tc ($T_{1/2} = 211{,}000\ años$) R171. Un estudio reciente informa del posible uso de los HDL en la eliminación de 36 Cl asociado con grafito de áreas nucleares R173.

1.4.5 Catalizadores de procesos orgánicos

Los compuestos de tipo hidrotalcita han tenido un gran desarrollo para la aplicación en el campo de la catálisis, especialmente en la catálisis heterogénea debido a que gracias a algunas de sus propiedades presentan importantes ventajas. Dichas propiedades son, entre otras, la fácil separación del medio de reacción, el área superficial en el intervalo 100-30 m^2/g, su posible reutilización, la dispersión homogénea de sus elementos, las buenas propiedades básicas y el efecto memoria (Ocaña, 2005).

Los HDL y sus productos de calcinación se han aplicado en multitud de procesos orgánicos catalizados tanto en química fina como en química industrial (Sels y col., 2007; Li y Duan, 2006). En este apartado, únicamente vamos a hacer referencia al uso de sólidos calcinados en procesos de catálisis básica.

Existen multitud de procesos catalíticos de naturaleza básica que pueden ser realizados con óxidos mixtos obtenidos a partir de HDL. Entre ellos podemos destacar la condensación aldólica (Bing y col., 2018; Kikhtyanin y col., 2017), la condensación de Claisen-Schmidt (Pourfaraj y col., 2018) y la condensación de Knoevenagel (Li y col., 2018); la reducción de Meerwein- Ponndorf-Verley (MPV) (Ruiz y Jimenez, 2007); la reacción de Henry (Wang y col., 2018; Abdellattif y Mokhtar, 2018) isomerizaciones, (Jin y col., 2017; Wang y col., 2019) y polimerizaciones (Chen y col., 2019), entre otras.

De todas estas reacciones, nos centraremos en la reacción de reducción de compuestos carbonílicos de Meerwein-Ponndorf-Verley (MPV). Esta reacción está basada en la transferencia de hidrógeno desde un alcohol, preferentemente secundario, hasta un compuesto carbonílico. Este es un método sencillo para la obtención de alcoholes de cualquier naturaleza. En condiciones suaves se obtiene una elevada selectividad en la reducción de los grupos carbonilos. En la Figura 10. Se muestra el esquema general de la reacción de MPV.

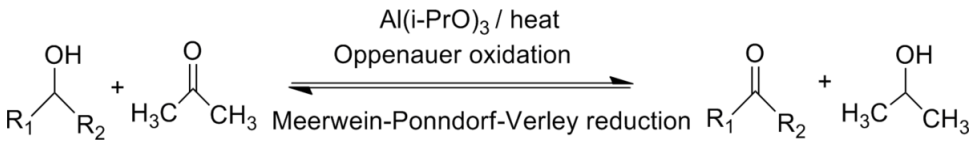

Figura10. Reacción de Meerwein-Poondorf-Verley, (Jobbágy, 2003).

Normalmente, esta reacción suele estar catalizada por un alcóxido metálico, en fase homogénea. En los últimos años, se han realizado múltiples estudios acerca del uso de catalizadores heterogéneos en la reacción de MPV. Entre ellos podemos destacar los óxidos metálicos (MgO, Al_2O_3, TiO_2, ZrO_4) (Young y Davis, 2018; López y col., 2018; Komanoya y col., 2015) fosfatos de magnesio (Aramendía y col., 1999), hidróxidos dobles laminares (Xiao, 2017), sólidos mesoporos (Zhang y col., 2017; López y col., 2019) y compuestos zeolíticos (Popovych y col., 2018; Gonell y col., 2017). Los óxidos mixtos derivados de HDL también se han empleado como catalizadores de esta reacción.

1.4.6 Otras aplicaciones

Los óxidos metalicos obtenidos de la descomposición térmica del HDL presentan cierto interés ya que, la posibilidad de conseguir una mezcla de dos o más cationes en la estructura cristalina de un óxido metálico es un excelente punto de partida para la preparación de catalizadores estables, y la gran variedad de hidróxidos dobles laminares existente permite a su vez obtener óxidos con composición y estructura prácticamente a medida (Rojas 2005).

Los hidróxidos dobles laminares, especialmente los formados por los cationes metálicos Mg y Al en su estructura, presentan importantes aplicaciones farmacéuticas por su biocompatibilidad, variabilidad en su composición química y propiedades de intercambio (Rojas, 2005). El máximo desarrollo en este campo ha sido en la fabricación de medicamentos para el tratamiento de úlceras gástricas, ya que inhibe la acción de los ácidos presentes en el jugo gástrico (Baker, 1975). Los HDL también son utilizados como soporte de fármacos para la liberación posterior gradual dentro del organismo, como por ejemplo de antibióticos.

El HDL, por su semejanza estructural y composición química con el hidróxido de magnesio, se considera como un agente que se añade a los polímeros para retardar la ignición. Por otro lado, si los hidróxidos dobles laminares se funcionalizan con moléculas orgánicas es posible obtener materiales multifuncionales, es decir, con combinación de propiedades de la matriz polimérica, del HDL y de la molécula orgánica intercalada en el HDL. La mejora en las propiedades mecánicas de los polímeros depende de la compatibilidad química entre los HDL y la matriz polimérica, controlada por la sección del anión interlaminar (Newman y Jones, 1998).

En las dos últimas décadas, el interés por los hidróxidos dobles laminares ha aumentado sustancialmente. Esto es debido a su fácil síntesis, versatilidad en el alojamiento de iones interlaminares y las múltiples aplicaciones en diferentes ámbitos científicos (Taviot y col., 2017). Los HDL han tenido un notable protagonismo en áreas como ciencias de los materiales (Sun y col., 2019) e industrial (Ravuru y col., 2019) pudiendo actuar como electrodos (Zhang y col., 2019), materiales diseñados por modelado computacional (Pérez y col., 2018), fotocatalizadores (Cai y col., 2019), emisores de luz (Chen y col., 2019), sensores biológicos (Zhou y col., 2018), almacenadores de energía (Sanati y Rezvani, 2019), catalizadores en la producción de biodiesel (Reyna y col., 2019) y retardantes de llama (Gómez, 2018).

El uso de los HDL en el campo de la medicina y biología ha tenido una importante repercusión en los últimos años. Dichos materiales han sido utilizados como medicamentos antiácidos debido a su inocuidad y su elevado número de grupos hidroxilos a lo largo de su estructura (Del Hoyo, 2007). Actualmente, se están realizando multitud de investigaciones relacionadas con el uso de HDL en la liberación controlada de fármacos (Rebitski y col, 2019) la captación celular y liberación de genes (Yazdani y col., 2019), actividad antimicrobiana (Peng y col., 2018) o tratamientos contra el cáncer (Komarala y col., 2017).

Metodología

Síntesis y Caracterización de HDL

En este capítulo se describe la parte experimental de la síntesis de los materiales empleados para la obtención de nanocompuestos hidróxidos dobles laminares de magnesio aluminio-X (HDL-MgAlX). Además, se mencionan y describen las técnicas de caracterización utilizadas para determinar las propiedades fisicoquímicas de los nanomateriales compuestos obtenidos.

2.1. Síntesis del sólido $MgAl\text{-}X$

El método seleccionado fue el de coprecipitación, se trata del método que fue utilizado en la síntesis de estos materiales en estudios anteriores en el que se obtienen muy buenos rendimientos. El método de coprecipitación resulta ser un buen método para la síntesis de hidróxidos dobles laminares. Se trata de un método con un procedimiento experimental sencillo, que a pesar de los largos tiempos que requiere se obtienen altos rendimientos, esto es, que se produce una transformación casi completa de los reactivos iniciales en el producto final. El acoplamiento de los ensayos, permitió optimizar el tiempo completo de síntesis de cuatro tandas.

Se minimizaron al máximo los tiempos de espera entre cada síntesis, acoplando las distintas etapas entre ensayos, de forma que, por ejemplo, el tiempo de envejecimiento de un ensayo coincidiera con el de precipitación de otro.

El sólido de $MgAl\text{-}NO^{3}$ fué sintetizado por el método de hidrólisis de urea, tradicionalmente, debido a los productos de la hidrólisis de la urea (Benito y col., 2009) este método conduce a la formación de HDL con aniones carbonato en la región interlaminar. Este resultado es independiente del tipo de sales metálicas utilizadas en las síntesis (cloruros o nitratos).

Así, los cationes $Mg^{+2} y Al^{+3}$ precipitan en forma de HDL gracias a la hidrólisis controlada de la urea a 90°C a partir de una solución de nitratos de Mg y Al.

Durante la síntesis, el pH de la solución se incrementa de manera gradual conforme la hidrólisis de la urea transcurre a la vez que se logran concentraciones locales homogéneas que resultan en la formación de sólidos de mayor cristalinidad, mayor tamaño de cristal (del orden de los m) y una distribución de tamaño de cristal homogénea; todo esto en comparación con los sólidos sintetizados por el método de coprecipitación en condiciones de alta o baja sobresaturación. 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 que proporciona iones $NO_3 - 1$ en la solución.

Para la síntesis del sólido $MgAl\text{-}NO_3$ se disolvieron 0.335 moles de $Mg(NO_3)_2 \times 6H_2O$ y 0.165 moles de $Al(NO_3) \times 9H_2O$ en 500 ml de agua desionizada libre de CO_2 a temperatura ambiente. Posteriormente, se agregaron 1.65 moles de urea y 1 de mol NH_4NO_3 y la solución resultante se colocó en un matraz de bola de tres bocas de 500 ml equipado con un sistema de reflujo. El sistema se purgó por burbujeo de gas argón durante 1 h y la temperatura se incrementó a 90°C con ayuda de un baño termostatizado con arena. Después de 10 h a esta temperatura, el precipitado blanco obtenido se centrifugó durante 15 min, se lavó varias veces con agua desionizada caliente y libre de CO_2. Finalmente, el sólido se secó a 120°C durante 12 h en una estufa. El sólido preparado tiene una relación $Mg^{+2}/Al^{+3} = 2$.

La ventaja de utilizar la urea es que la hidrólisis se lleva a cabo lentamente y es soluble en agua (Liu y col., 2014).

2.2. Síntesis de materiales híbridos

Como ya se mencionó, una reacción de intercalación en los HDL puede llevarse a cabo por varias vías, o por una sola dependiendo del sistema HDL/anión estudiado. En este trabajo se abordó una estrategia similar a la reportada en la literatura a fin de realizar las reacciones de intercalación para cada sistema HDL/anión (Ryu y col., 2010).
Los reactivos que se utilizaron para la síntesis del HDL MgAl se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3. Reactivos para la síntesis del *HDL/MgAl-X* por el método de hidrólisis de urea.

Reactivos	Fórmula	Peso molecular (g/gmol)	Pureza (%)
Nitrato de magnesio	$Mg(NO_3)_2 \times 6H_2O$	256.36	98 %
Nitrato de aluminio	$Al(NO_3)_3 \times 9H_2O$	375.09	98 %
Nitrato de amonio	NH_4NO_3	80.04	98 %
Urea	CH_4N_2O	60.06	97 %

Se somete el hidróxido doble laminar sintetizado a un tratamiento térmico hasta 600˚C para obtener el producto calcinado del mismo, que posee mejores características adsorbentes que el material sin calcinar, ya que el proceso de adsorción por intercambio aniónico que ocurre en el material sin calcinar obtiene menores rendimientos que el proceso por reconstrucción estructural que se da en el material calcinado.

El tratamiento térmico se llevó a cabo en una mufla. Se eligió este equipo fundamentalmente por dos motivos:

- De acuerdo con la bibliografía consultada, no es necesario aplicar una rampa de calentamiento determinada al material, ya que esta variable no influye en las características finales del mismo en su papel como adsorbente. Si hubiese sido necesario un control.
- en el proceso de calentamiento, el equipo seleccionado alternativamente hubiera sido un horno de pirólisis en el que el control de la rampa de calentamiento se realiza mediante reguladores PID. Se realizó la calcinación de toda la masa necesaria para los ensayos de una sola vez, ya que la capacidad del equipo lo permite.

2.3. Intercalación por el anión de interés

En el siguiente caso se trata de un método de intercalación indirecto en el cual el óxido mixto obtenido después del tratamiento térmico del HDL correspondiente, se pone en contacto con una solución que contenga el anión de interés como. Después de un cierto tiempo el HDL recobrará su estructura laminar original y en la región interlaminar residirán los aniones contenidos en la solución. 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. En primer lugar, 0.5 g del HDL se sometieron a un tratamiento térmico a 500°C (5°/min) durante 5 h en un flujo de N_2.

El óxido mixto obtenido se puso en contacto con 30 ml de una solución, previamente burbujeada con argón, que contiene al anión de interés (4.8 mmol) y ajustado el pH a un valor de 9.0 con $NaOH$ (0.1 M). La suspensión obtenida se dejó en agitación durante 7 días. Transcurrido este tiempo, el sólido se separó de la solución por centrifugación y se lavó con H_2O desionizada libre de CO_2 para finalmente secarlo a 50°C durante 48 h.

Intercalación por el anión de interés, se llevó a cabo en las intalaciones de los laboratorios de Ingeniería Ambiental y servicios de la Facultad de Ingeniería Química de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo.

Lo antes mencionado, se encuentra ilustrado en las siguientes figuras: Figura 11-A. Síntesis del sólido $MgAl\text{-}X$, Figura 11-B. Síntesis de materiales híbridos y Figura 11-C.

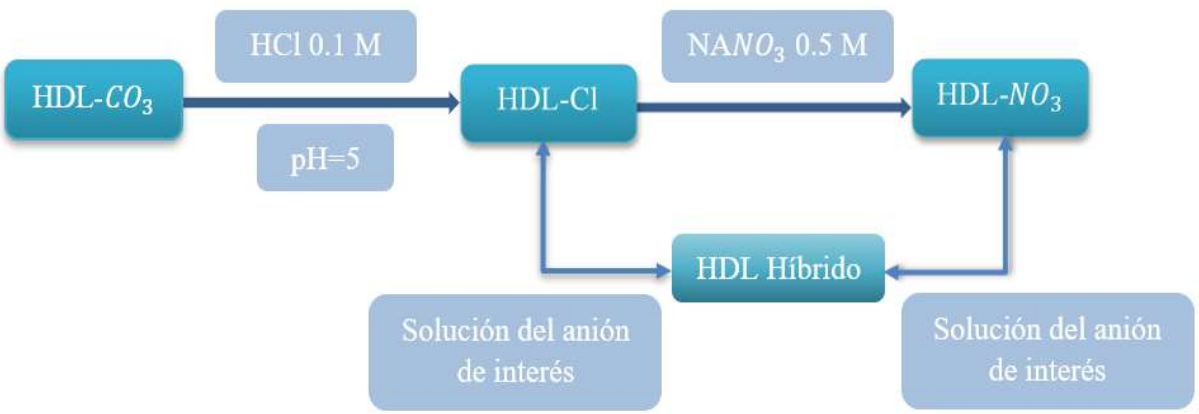

Figura 11-A. Síntesis del sólido *MgAl-X,* (Autoría propia).

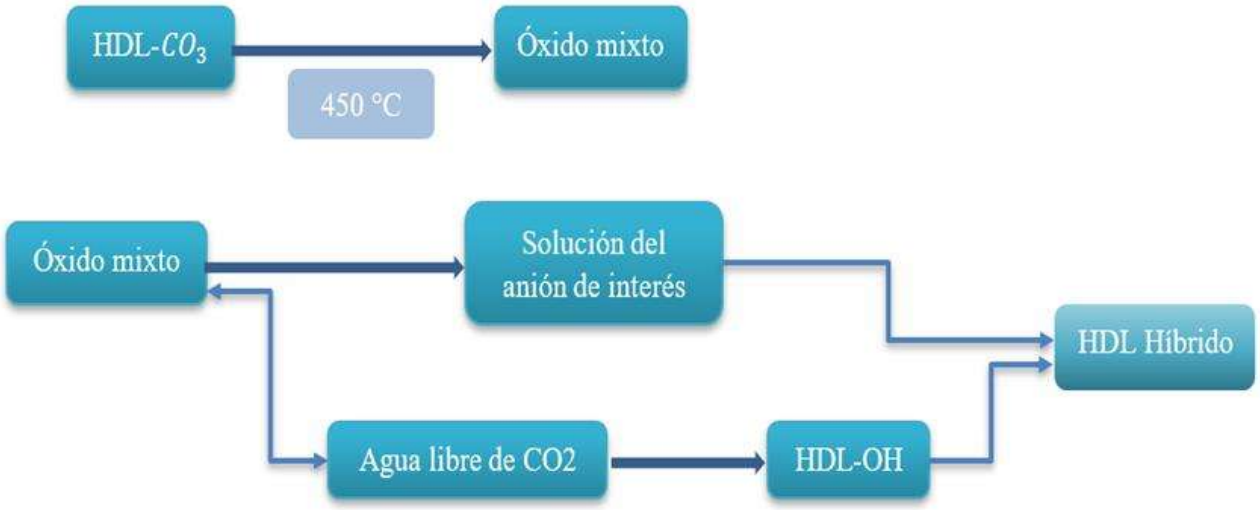

Figura 11-B. Síntesis de materiales híbridos, (Autoría propia).

Figura 11-C. Intercalación por el anión de interés, (Autoría propia).

2.4. Técnicas experimentales de caracterización

Por ser un material sólido, los HDL pueden ser estudiados desde distintos enfoques para lograr conocer su composición, características y propiedades. Sin embargo, una técnica indispensable para obtener información estructural es la difracción de rayos X (DRX). Conocer el valor de la distancia basal, permite estimar el espacio interlaminar, ya que si a la distancia basal se le resta el grosor de una lámina de HDL, la diferencia resulta ser este espacio, que ha permitido inferir la orientación de las moléculas intercaladas (Carlino, 1997).

Otras técnicas que han sido utilizadas en la caracterización de estas estructuras son el análisis elemental, análisis térmico diferencial (ATD), análisis termogravimétrico (ATG), calorimetría de escaneo diferencial (CED), resonancia magnética nuclear (RMN) y para-magnética electrónica (RPE), las microscopías electrónicas de barrido (MEB), de trans-

misión (MTE) y las espectroscopías UV-Vis, Infrarrojo con transformadas de Fourier (IR-TF) y Raman. La selección de estas técnicas dependerá de la información que se desee obtener o de las propiedades que se necesiten para una determinada aplicación.

2.4.1. Difracción de Rayos X

La técnica de difracción de rayos-X (DRX) nos permite identificar las fases cristalinas y grado de cristalinidad de los materiales. Los rayos-X son radiaciones electromagnéticas de longitud de onda más cortas que se atribuyen a cambios reversibles en la energía de los sistemas atómicos y se originan en las transiciones entre los electrones de más profundo nivel de energía de los átomos. Cuando se dispersan en un entorno ordenado cristalino tienden a darse interferencias entre los mismos rayos-X dando como resultado la difracción (Skoog y col., 2001).

El fundamento de esta técnica se debe a la ley de William Bragg para interferencias constructivas. Bragg desarrolló una explicación de lo que sucedía cuando un haz monocromático de rayos-X llegaba a un cristal. Cuando un haz de rayos-X incide con un ángulo en una estructura ordenada la ley establece que para que las ondas reflejadas estén en concordancia de fase, y por tanto den lugar a una interferencia constructiva (difracción), es necesario que la diferencia de camino recorrido de las dos reflexiones sea múltiplo entero de la longitud de onda del haz incidente. Estas observaciones se traducen matemáticamente en la ecuación (2.1):

$$n\lambda = 2dsen\theta \tag{2.1}$$

Donde:

d = distancia interlaminar

λ = longitud de onda

θ = ángulo de incidencia de los rayos -X

Los sólidos que poseen suficiente orden periódico son cristalinos y por tanto dan lugar a patrones de difracción bien definidos. Las distancias entre los diferentes planos que definen la red cristalina determinan el valor del ángulo de Bragg, cuya posición se considera como "huella única" del sólido ordenado. De este modo, los patrones de difracción suministran información inequívoca de la estructura cristalina. La posición angular de los máximos de difracción se relaciona con los parámetros de la celda unidad mientras que las intensidades

reflejan la simetría de la red y la densidad electrónica dentro de la celda unidad.

Esta caracterización se hizo en un equipo de difracción de rayos-X marca SIEMENS modelo D-500 usando radiación CuK ($\lambda = 1.54nm$).

Para llevar a cabo cada análisis, se molieron los polvos de los catalizadores a un tamaño inferior a 200 mallas (74 μm); se colocaron en el porta muestras y se introdujeron en el aparato. Las condiciones de operación fueron con un tamaño de paso de 0.6 θ° en un intervalo de análisis de 10-80°. A un voltaje de 40 KeV y una corriente de 30 mA.

2.4.2. Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier

Mediante esta técnica se pueden identificar los diferentes grupos funcionales que se localizan en nuestros materiales. Las asignaciones de bandas se realizaron mediante intervalos de frecuencia que se obtienen bibliográficamente, ya que cada grupo funcional cuenta con un intervalo característico (Skoog y col., 2001).

Esta espectroscopia se fundamenta en la absorción de la radiación IR por las moléculas en vibración. Una molécula absorberá la energía de un haz de luz infrarroja cuando dicha energía incidente sea igual a la necesaria para que se dé una transición vibracional de la molécula. Es decir, la molécula comienza a vibrar de una determinada manera gracias a la energía que se le suministra mediante luz infrarroja.

Las moléculas se trasladan y rotan y sus átomos vibran. La vibración es muy compleja, pero la teoría del movimiento oscilatorio ha permitido deducir que puede considerarse la combinación de varios movimientos vibratorios muy simples, dependiendo de la complejidad de la molécula. Pueden distinguirse dos categorías básicas de vibraciones: de tensión y de flexión. Las vibraciones de tensión son cambios en la distancia interatómica a lo largo del eje del enlace entre dos átomos. Las vibraciones de flexión están originadas por cambios en el ángulo que forman dos enlaces. Se representan los diferentes tipos de vibraciones moleculares en la Figura 12. (Silverstein y Webster, 1998).

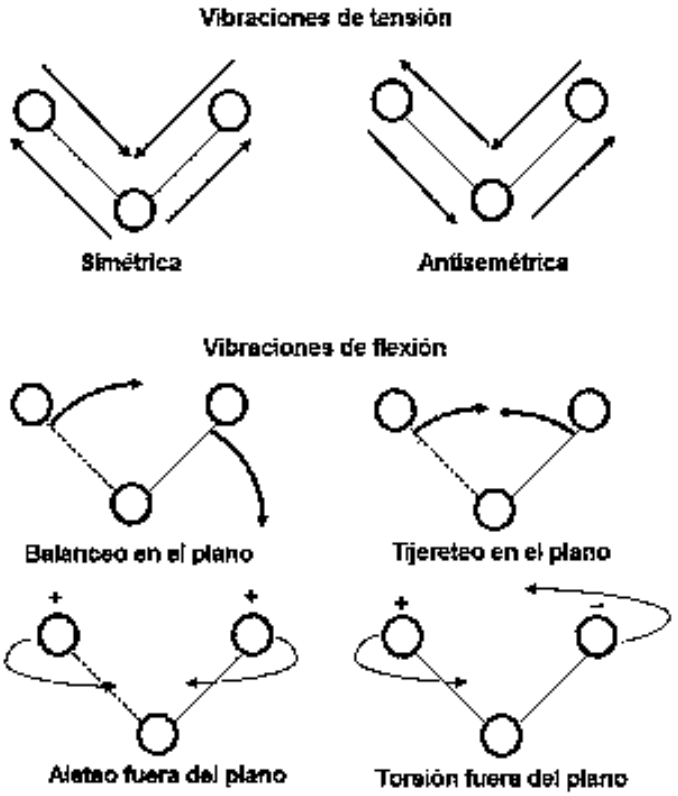

Figura 12. Vibraciones moleculares, (Silverstein y Webster, 1998).

En principio, cada molécula presenta un espectro IR característico (huella dactilar), debido a que todas las moléculas (Excepto las especies diatómicas homonucleares como O_2 y Br_2) tienen algunas vibraciones que, al activarse, provocan la absorción de una determinada longitud de onda en la zona del espectro electromagnético correspondiente al infrarrojo.

De esta forma, analizando cuales son las longitudes de onda que absorbe una sustancia en la zona del infrarrojo, podemos obtener información acerca de las moléculas que componen dicha sustancia.

Los grupos funcionales, vibraciones y tipos de enlace del HDL se determinaron por un análisis de absorción en el infrarrojo, utilizando un espectrofotómetro NICOLET MAGNA IR 750 con una resolución de 8 cm^{-1}, con 100 scan. La región analizada en los espectros de infrarrojo se obtuvieron de 4000 8 cm^{-1} a 400 8 cm^{-1}. La metodología utilizada para obtener los espectros fue por formación de una pastilla mezclando la muestra con KBr en una relación muestra: KBr de 1:100 en peso en una prensa manual. Los espectros de IR se obtuvieron en el modo Transmitancia.

De esta forma, se analizaron cuales son las longitudes de onda que absorbe una sustan- cia en la zona del infrarrojo, podemos obtener información acerca de las moléculas que componen dicha sustancia. Se muestran los valores en cada región, resaltando las más utilizadas en un intervalo de número de onda de 4000 cm^{-1} a 670 cm^{-1} en la Tabla 4.

Tabla 4. Regiones del infrarrojo

Región	Longitud de onda (λ) μm	Número de onda cm^{-1}
Cercano	0.78 a 2.5	12800 a 4000
Lejano	50 a 1000	200 a 10
Más utilizada	2.5 a 15	4000 a 670

Capítulo 3

Análisis y discusión de resultados

Existen técnicas de caracterización para diferentes materiales, dichas técnicas pueden arrojar datos que permiten obtener información sobre las propiedades fisicoquímica de los productos sintetizados, además identificar el tipo de estructura de los materiales, cristalinidad, propiedades térmicas, composición, etc. En este capítulo se presentan y analizan los resultados de caracterización fisicoquímica de los materiales sintetizados como los sólidos $MgAl\text{-}X$ y los materiales compuestos de hidróxidos dobles laminares de magnesio y aluminio.

Con el fin de facilitar la identificación de los hidróxidos dobles laminares y los materiales híbridos se siguió la siguiente nomenclatura para los HDL: $MgAl\text{-}X$, donde X indica el anión residente en la región interlaminar. En nuestro caso en específico, X puede ser NO_3^-, Cl^- o CO_3^{2-} .

Para elegir una técnica se debe tomar en cuenta la información que se busca conocer del material. En este capítulo se mencionarán las técnicas que se utilizaron para los productos ya mencionados con anterioridad, arrojando información que nos ayudó a identificar la cristalinidad, grupos funcionales, propiedades térmicas, morfología y estructura molecular.

Las siguientes técnicas experimentales de caracterización se realizaron en las intalaciones del Instituto de Investigaciones en Materiales de la Universidad Michoacana San Nicolás de Hidalgo.

Caracterización de materiales *MgAl-X*

3.1.1. Difracción de Rayos-X

La técnica de DRX se utilizó en este trabajo para identificar las fases cristalinas presentes en los materiales sintetizados y de acuerdo con la Ley de Bragg, ya explicada en el segundo capítulo de la presente tesis.

Para calcular la distancia en el plano basal de los sólidos $MgAl\text{-}CO_3$, $MgAl\text{-}Cl$ y $MgAl\text{-}NO_3$ (d_{003}) se utilizó el ángulo 2θ, de la reflexión del plano (003) como se muestra en la siguiente ecuación (3.1):

$$d_{003} = \lambda / 2sen\theta \tag{3.1}$$

Una vez calculada la distancia interlaminar se pueden obtener los parámetros de red (a) y (c). Donde (a) se define como la distancia entre cationes adyacentes en una misma lámina, obteniéndose a partir del pico correspondiente al plano (110). Por otra parte, el parámetro (c) corresponde al espacio interlaminar y depende del apilamiento de las láminas, del tamaño de anión que se encuentran entre estas y del grado de hidratación, este parámetro se define por el plano (003) (Rives, 2002).

Las ecuaciones para determinar los parámetros de red "a" y "c" de los HDL son las siguientes:

$$a = 2d_{110} = \lambda / 2sen\theta \tag{3.2}$$

$$c = 3d_{003} \tag{3.3}$$

Los hidróxidos dobles laminares a base de Mg y Al se sintetizaron con diferentes aniones por diferentes métodos para así obtener los sólidos $MgAl\text{-}CO_3$, $MgAl\text{-}Cl$ y $MgAl\text{-}NO_3$. En la Figura 13. Se muestran los difractogramas de rayos-X de estos sólidos y las distancias interplanares d_{003}. Todos los difractogramas muestran picos asociados a los planos característicos de la hidrotalcita, no se observan otras fases ajenas a este mineral; es decir que se obtuvieron HDL puros.

Se muestran los resultados de DRX para el material tipo hidrotalcita (*MgAl*), *MgAl-*CO_3, *MgAl-Cl* y *MgAl-*NO_3, mostrando los picos característicos, correspondientes al patrón de difracción de la carta JCPDS: 14-0191 del mineral hidrotalcita con una red romboédrica (Martínez y col., 2017). A continuación, en la Figura 13.

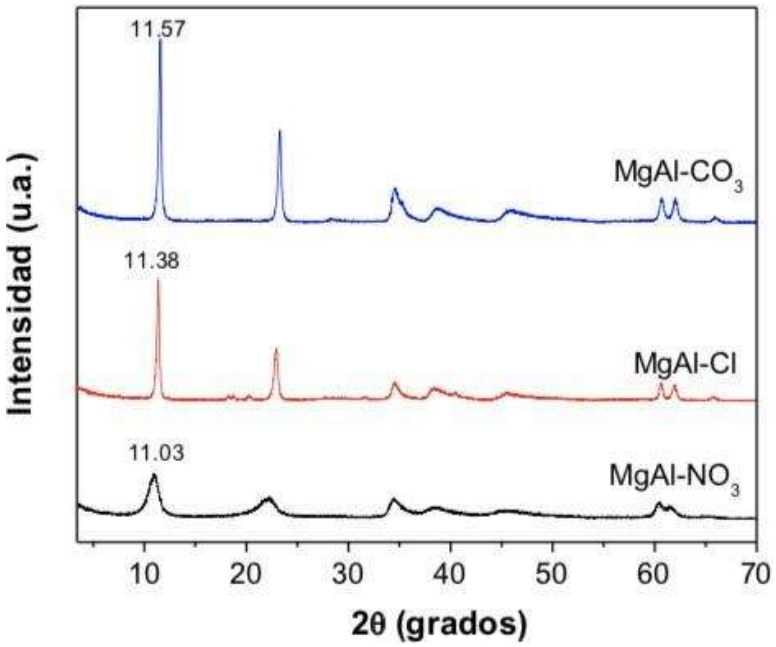

Figura 13. Difractograma de rayos-X de los HDL *MgAl-X*

Los difractogramas de rayos-X de estos sólidos y las distancias interplanares d_{003}. Por comparación con el patrón de difracción típico de la hidrotalcita se observa que no existen otras fases ajenas a este mineral; es decir que se obtuvieron HDL puros. Resultado de esta comparación, se pueden observar claramente las reflexiones de los planos 003, 006, 012, 015, 018, 110 y 113, indexados con una simetría romboédrica R3m.

Las distancias interplanares d_{003} observadas en la serie *MgAl-X*, así como los correspondientes parámetros de red c, calculados a partir la ecuación (3.3), obedecen a la tendencia esperada según el tamano de cada anión presente en la región interlaminar.

Mediante el uso de la Ley de Bragg, se determinaron las distancias interlaminares d_{003} donde se muestran la distancia interlaminar y el parámetro de red c para los sólidos *MgAl-X*, obtenidos por DRX. Resultados mostrados en la Tabla 5.

Tabla 5. Parámetro de red c de los HDL $MgAl\text{-}X$.

Sólido	2θ (°)	d_{003} (Å)	Parámetro c (Å)
$MgAl\text{-}CO_3$	11.57	7.64	22.92
$MgAl\text{-}Cl$	11.38	7.77	23.31
$MgAl\text{-}NO_3$	11.03	8.01	24.03

El plano de difracción con índice de Miller 003 corresponde a la distancia interlaminar. El valor del ángulo 2θ a la cual aparece esta línea de difracción depende de varios factores; entre ellos de la secuencia de apilamiento de las láminas, del tamaño del anión que reside en la región interlaminar y, para ciertos aniones, también depende del grado de hidratación. De igual forma también depende del valor de x (3.4).

$$x = Al^{3+}/(Al^{3+} + Mg^{2+}) \tag{3.4}$$

El segundo y tercer pico de difracción, 006 y 009 respectivamente, corresponden a los armónicos de la distancia interlaminar del plano de difracción 003.

Para determinar la llamada "altura de galería" que corresponde estricta y propiamente al espacio comprendido entre una lámina y otra y que, en teoría correspondería al tamaño del anión alojado en el espacio interlaminar, es necesario restar el espesor de la capa tipo brucita (4.18 Å) de la distancia d_{003}.

En realidad, la interpretación de la distancia interlaminar es más compleja ya que, ella es función del número, del tamaño, de la orientacíon y de la fuerza de los enlaces entre los aniones del espacio interlaminar y los grupos hidroxilo de las láminas tipo brucita. Por ejemplo en ocasiones, un mismo anión puede orientarse en el espacio interlaminar de forma paralela a las láminas, y en otras de forma perpendicular a éstas; incluso en ocasiones puede haber apilamiento de éstos. El espacio interlaminar en ambos casos será completamente diferente. Lo mismo sucede cuando un anión lineal se orienta con un ángulo dado respecto al eje c, perpendicular a las láminas.

De esta forma, cuando se reemplaza el anión residente en el espacio interlaminar de un HDL por un anión más grande, la línea de difracción d_{003} se desplaza hacia regiones de 2θ bajas (ángulos pequeños) y viceversa.

Para esta simetría, el parámetro de red c está relacionado con la distancia interlaminar a partir de la reflexión 003, según la ecuación (3.3). También, el parámetro de celda a está

relacionado con la distancia promedio catión-catión dentro de las láminas tipo brucita según la ecuación (3.2).

En el caso de la hidrotalcita natural (cuyos iones naturales son CO_3^{-2}), presenta los resultados mostrados en la Tabla 6:

Tabla 6. Parámetros de red a y c para la hidratalcita natural (CO^{2-}_3).

d_{003} (Å)	d_{110} (Å)	c (Å)	a (Å)
7.63	1.524	22.89	3.04

3.1.2. Espectroscopía de Infrarrojo

La región infrarroja cuenta con una radiación con número de onda que varía entre 4000 cm^{-1} a 500 cm^{-1} dividiéndose según el tipo de radiación en tres regiones, infrarrojo cercano, medio y lejano (Skoog y col., 2001).

Se realizaron los espectros de infrarrojo de los materiales con mayor y menor diámetro interlaminar, con la intención de comprobar las distancias interlaminares, los cuales se muestran en la Figura 14. Estos son congruentes con lo reportado en la literatura.

Ambos sólidos $MgAl\text{-}NO_3$ y $MgAl\text{-}CO_3$ muestran una banda de absorción ancha y muy intensa, centrada alrededor de 3445 cm^{-1}, que se atribuye a la frecuencia de vibración del modo de estiramiento V_{OH} de los grupos O-H que forman las láminas tipo brucita, por lo que se puede afirmar que hasta aquí se dispone de dos diferentes tipos de sólidos $MgAl\text{-}X$ que se usaron como materiales de partida para la posterior preparación de materiales híbridos.

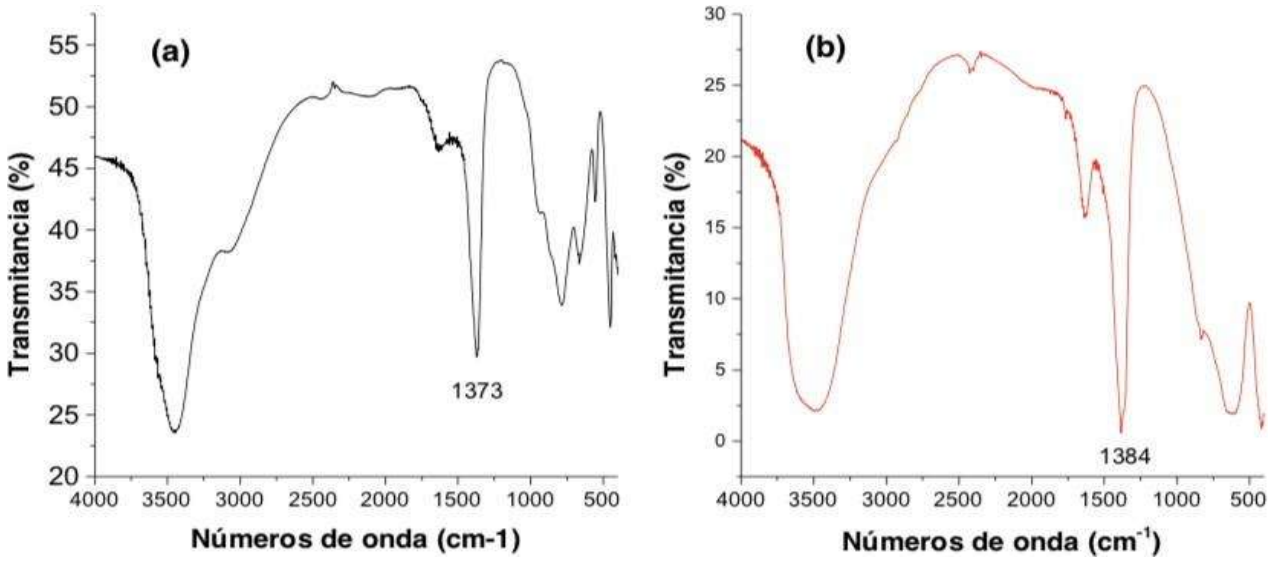

Figura 14. Espectros de infrarrojo de HDL *MgAl-X* frescos. (a) *MgAl-CO*$_3$ y (b) *MgAl-NO*$_3$.

La banda de absorción que normalmente se asocia al modo de vibración de flexión de los grupos O-H en las moléculas de H_2O aparece a 1,373 cm^{-1} y 1,616 cm^{-1} para los sólidos *MgAl-CO*$_3$ y *MgAl-NO*$_3$, respectivamente.

El pequeño hombro situado alrededor de 3,065 cm^{-1} se atribuye a la frecuencia del modo de vibración OH de los grupos O-H de las láminas tipo brucita que se encuentran unidos a los grupos CO_3^{-2} de la región interlaminar puentes de hidrógeno. La región del IR que se encuentra por debajo de 1,000 cm^{-1} contiene bandas que se mediante asignan a modos de vibración de los enlaces M-O y O-M-O que conforman la red.

Finalmente, desde el punto de vista del IR, lo más importante en la caracterización de los sólidos frescos es la presencia de la banda a 1,373 cm^{-1} para el sólido *MgAl-CO*$_3$ y de la banda a 1,384 cm^{-1} para *MgAl-NO*$_3$. Ambas bandas provienen de los modos de vibración de los aniones que residen en el espacio interlaminar. De esta forma, la primera banda situada a 1,373 cm^{-1} para el sólido *MgAl-CO*$_3$ se atribuye al modo de vibración V_3 del grupo CO_3^{-2}; mientras que la observada a 1,384 cm^{-1} para el sólido *MgAl-NO*$_3$ se atribuye al modo de vibración V_3 del grupo NO_3^{-1}.

De esta forma, por espectroscopía de FTIR se corrobora lo observado mediante el análisis de DRX, por lo que se puede afirmar que hasta aquí se dispone de tres diferentes tipos de sólidos *MgAl-X* que se usaron como materiales de partida.

Capítulo 4

Conclusiones y perspectivas futuras

- El ión que permitió tener un mayor espacio interlaminar es el ión nitrato *HDL-MgAl-NO*$_3$, por lo que puede aplicarse para moléculas de mayor tamaño que permitirían formar materiales híbridos.

- El método de coprecipitación resultó ser un buen método para la síntesis de hidróxidos dobles laminares, es un método con un procedimiento experimental sencillo, que a pesar de los largos tiempos que requiere, se obtienen altos rendimientos, es decir, la reacción se completa cerca de un 95 % de los reactivos iniciales en el producto final.

- El acoplamiento de los ensayos, permitió optimizar el tiempo completo de síntesis de las cuatro tandas.

- El método de síntesis por coprecitación permitió obtener un HDL intercalado con el ión nitrato, carbonato y cloro, hecho confirmado con los datos de DRX y espectroscopía IR que indicaron un cambio de composición y estructura.

Como trabajo futuro se propone realizar pruebas de adsorción con los *HDL-MgAl-NO*$_3$, y con ello proponer un sistema en el que se pueda contribuir al medio ambiente de nuestra región.

Bibliografía

- A. Chatterjee, P. Bharadiya, D. Hansora, Layered double hydroxide based bionanocomposites, Appl. Clay Sci., 177 (2019) 19–36.
- Ahmed, N., Shibata, Y., Taniguchi, T., Izumi, Y. (2011). Photocatalytic conversion of carbon dioxide into methanol using zinc–copper–M(III) (M=aluminum, gallium) layered double hydroxides. Journal of Catalysis, 279, 123–135. DOI: 10.1016/j.jcat.2011.01.004.
- A. Inayat, M. Klumpp, W. Schwieger, "The urea method for the direct synthesis of ZnAl layered double hydroxides with nitrate as the interlayer anion," Appl. Clay Sci., vol. 51, no. 4, pp. 452–459, 2011.
- Baker, William H. "Perspectives On Acute Enteric Disease Epidemiology and Control"(Perspectivas en la epidemiología y control de las enfermedades entéricas agudas.) Pan American Health Organization Bulletin. 9 (2):148-156.1975.
- B. Ballarin, A. Mignani, F. Mogavero, S. Gabbanini, M. Morigi, "Hybrid material based on ZnAl hydrotalcite and silver nanoparticles for deodorant formulation," Appl.Clay Sci., vol. 114, pp. 303–308, 2015.
- 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.F. Sels, D.E. De Vos, P.A. Jacobs, Hydrotalcite-like anionic clays in catalytic organic reactions, Catal. Rev. Sci. Eng., 43 (2007) 443–488.
- Birgül Zümreoglu-Karan*, Ahmet Nedim Ay. Layered double hydroxides–multifunctional nanomaterials. Department of Chemistry, Hacettepe University, Beytepe Campus, 06800 Ankara, Turkey.

- Bouraada, M., Lafjah, M., Ouali, M. S., de Menorval, L. C. (2008). Basicdye removal from aqueous solutions by dodecylsulfate and dodecyl benzene sulfonate intercalated hydrotalcite. Journal of Hazardous Materials, 153, 911–918. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.09.076.
- B. Ravelo Polo, Adsorción de boro del agua, Barcelona: Departamento de Química Industrial de la Universidad Politécnica de Cataluña, 2012.
- B. Zhang, F. Xie, J. Yuan, L. Wang, B. Deng, Meerwein-Ponndorf-Verley reaction of acetophenone over ZrO2 -La2O3/MCM-41: Influence of loading order of ZrO2 andLa2O3, Catal. Commun., 92 (2017) 46–50.
- Cavani, F., Trifirò, F., Vaccari, A. (1991). Hydrotalcite type anionic clays: Preparation, properties and applications. Catalysis Today, 11, 173–301. DOI: 10.1016/09205861(91)80068-K.
- C. Andronescu, S.A. Garea, E. Vasile, H. Iovu, Synthesis and characterization of polybenzoxazine/layered double hydroxides nanocomposites, Compos. Sci. Technol.,95 (2014) 29–37.
- C. Del Hoyo, Layered double hydroxides and human health: An overview, Appl. Clay Sci., 36 (2007) 103–121.
- Chuang, Y. H., Tzou, Y. M., Wang, M. K., Liu, C. H., Chiang, P. N. (2008). Removal of 2-chlorophenol from aqueous solution by Mg/Al layered double hydroxide (LDH) and modified LDH. Industrial Engineering Chemistry Research, 47, 3813–3819. DOI: 10.1021/ie071508e.
- Cornejo, J., Celis, R., Pavlovic, I., Ulibarri, M. A. (2008) Interactions of pesticides with clays and layered double Cornejo, J., Celis, R., Pavlovic, I., Ulibarri, M. A. (2008) Interactions of pesticides with clays and layered double.
- C. Sánchez Jiménez y G. G. Carbajal Arizaga, Sistema de síntesis de hidróxidos dobles laminares con nitrato para reducir contaminación con carbonato y monitoreode intercambio de nitrato interlaminar,» Avances en Química, vol. 11, no 1, pp. 11-16,2016.

- C. Taviot-guého, V. Prévot, C. Forano, G. Renaudin, C. Mousty, F. Leroux, Tailoring Hybrid Layered Double Hydroxides for the Development of Innovative Applications, Adv. Funct. Mater., 28 (2017) 1703868.
- David R Martínez, Gregorio G Carbajal. Hidróxidos dobles laminares: arcillas sintéticas con aplicaciones en nanotecnología.Avances en Química, 7(1), 87-99(2012).
- D. A. Skoog, F. J. Holler, T. A. Niemann, "Principios de Análisis Instrumental", 5° Ed. McGraw-Hill, Madrid, España, 2001.
- de Roy, C. Forano, J.P. Besse, Layered double hydroxides: synthesis and post synthesis modification, in: V. Rives (Ed.), Layer. Double Hydroxides Present Futur., Nova Sci.Pub. Inc., New-York, 2001: pp. 1.
- D. Madej, Examination of dehydration and dehydroxylation of synthetic layered (oxy)hydroxides through thermal analysis (TG-DSC-EGA-MS) and a discussion tothe second Pauling's rule, Inorganic Chim. Acta, 482 (2018) 402–410.
- D. P. Debecker, E.M. Gaigneaux, G. Busca, Exploring, tuning, and exploiting the basicity of hydrotalcites for applications in heterogeneous catalysis, Chem. A Eur. J., 15 (2009) 3920–3935.
- D.R. Martínez, G.G. Carbajal, Hidróxidos dobles laminares: Arcillas sintéticas con aplicaciones en nanotecnología, Av. Quim., 7 (2012) 87–99.
- E. Gil Arellano, Remoción de boro presente en aguas residuales de un campo geotérmico mediante escorias de hierro y cobre, México D.F: Facultad de Estudios Superiores Zaragoza, 2014.
- E. Komarala, H. Tyagi, S. Thiyagarajan, L. Pradhan, M. Aslam, D. Bahadur, NIR absorbing Au nanoparticle decorated layered double hydroxide nanohybrids for photothermal therapy and fluorescence imaging of cancer cells, J. Mater. Chem. B, 5 (2017) 3852–3861.

- E.P. Rebitski, G.P. Souza, S.A.A. Santana, S.B.C. Pergher, A.C.S. Alcântara, Bionanocomposites based on cationic and anionic layered clays as controlled release devicesof amoxicillin, Appl. Clay Sci., 173 (2019) 35–45.
- F. Gonell, M. Boronat, A. Corma, Structure-reactivity relationship in isolated Zr sites present in Zr-zeolite and ZrO2 for the Meerwein-Ponndorf-Verley reaction, Catal.Sci. Technol., 7 (2017) 2865–2873.
- F. Li, X. Duan, Applicationsof layered double hydroxides. Struct. Bonding (Berlin) 2006, 119, 193; F. Zhang, M. Sun, S. Xu, L. Zhao, B. Zhang.Fabrication of oriented layered double hydroxide films by spin coating and their use in corrosion protection, ChemicalEngineering Journal, 141 (2008)362-367.
- Forano, C., Hibino, T., Leroux, F., Taviot-Guého, C. (2006a). Layered double hydroxides. In F. Bergaya, B. K. G. Theng, G. Lagaly (Eds.), Handbook of clay science (pp 1021–1095). Amsterdam, The Netherlands: Elsevier. DOI: 10.1016/S1572-4352(05)01039-1.
- F. Peng, D. Wang, D. Zhang, H. Cao, X. Liu, The prospect of layered double hydroxide as bone implants : A study of mechanical properties, cytocompatibility and antibacterial activity, Appl. Clay Sci., 165 (2018) 179– 187.
- F. Rodríguez, L. Sánchez, M. Yusta, C. Barriga, I. Paulovic. Aplicación de hidróxidos dobles laminares en la descontaminación de gases NOx. Universidad de Córdoba. Facultad de Ciencias. Departamento de Química Inorgánica e Ingeniería Química.
- G. Cruz Nieto, Comportamiento de naranja de metilo y naranja 10 (orange G) en presencia de compuestos tipo hidrotalcita de Mg/Al y Mg/Fe, Ciudad de Mexico: Departamento de Química- Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ), 2015.
- G. Martínez, M. a Gómez, Ciclodextrinas : Complejos De Inclusión Con Polímeros, Rev. Iberoam. Polim., 8 (2007) 300–312.

- G. Mascolo, M.C. Mascolo, On the synthesis of layered double hydroxides (LDHs) by reconstruction method based on the "memory effect," Microporous Mesoporous Mater., 214 (2015) 246–248.
- Goh, K. H., Lim, T. T., Dong, Z. (2008). Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: A review. Water Research, 42, 1343–1368. DOI: 10.1016/j.watres.2007.10.043.
- G. Pérez-Sánchez, T.L.P. Galvão, J. Tedim, J.R.B. Gomes, A molecular dynamics framework to explore the structure and dynamics of layered double hydroxides, Appl.Clay Sci., 163 (2018) 164–177.
- H. Chen, Y. Wang, J. Lin, M. Shuai, H. Zhu, Transparent red-emitting silicone resin for color conversion and encapsulation of NUV light-emitting diodes, J. Am. Chem. Soc., 102 (2019) 2718–2726.
- Hutson, N. D., Attwood, B. C. (2008). High temperature adsorption of CO2 on various hydrotalcite-like compounds. Adsorption, 14, 781–789. DOI: 10.1007/s10450-007-9085-6.
- H. Wang, X. Liu, Y. Wu, C. Hou, Y. Qiu, K. Guo, Microwave-Assisted Synthesis of Ethylene Glycol-Intercalated NiAl LDHs and Their Application for Intracrystalline Catalytic Esterification with Naphthenic Acids in Crude Oil, Energy Fuels, 31 (2017) 9898–9904.
- J. H. Choy, M. Park, J.-M. Oh, "Bio-nanohybrids based on layered double hydroxides". Current Nanoscience (2006) 275.
- J. Hu, M. Gan, L. Ma, J. Zhang, S. Xie, F. Xu, J. Zheng, X. Shen, H. Yin, "Preparation and enhanced properties of polyaniline/grafted intercalated ZnAl- LDH nanocomposites," Appl. Surf. Sci., vol. 328, no. 3, pp. 325–334, 2015.
- J. Liu, J. Song, H. Xiao, L. Zhang, Y. Qin, D. Liu, W. Hou, N. Du, "Synthesis and thermal properties of ZnAl layered double hydroxide by urea hydrolysis," PowderTechnol., vol. 253, pp. 41–45, 2014.

- J. Prince, A. Montoya, G. Ferrat, J. S. Valente, “Proposed general sol-Gel methodto prepare multimetallic layered double hydroxides: Synthesis, characterization, and envisaged application,” Chem. Mater., vol. 21, no. 24, pp. 5826–5835, 2009.
- J. Ruiz, C. Jimenez-Sanchidrian, Heterogeneous Catalysis in the Meerwein-Ponndorf-Verley Reduction of Carbonyl Compounds, Curr. Org. Chem., 11 (2007) 1113–1125.
- J. Zhou, M. Min, Y. Liu, J. Tang, W. Tang, Layered assembly of NiMn-layered double hydroxide on graphene oxide for enhanced non-enzymatic sugars and hydrogenperoxide detection, Sensors Actuators B. Chem., 260 (2018) 408–417.
- K. Goh, T. Lim, Z. Dong, Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions : A review, Water Res., 42 (2008) 1343–1368.
- Legrouri, A., Lakraimi, M., Barroug, A., De Roy, A., Besse, J. P. (2005). Removal of the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetate from water tozinc–aluminium–chloride layered double hydroxides. Water Research, 39, 3441–3448. DOI: 10.1016/j.watres.2005.03.036
- Li, F., Duan, X. (2006). Applications of layered double hydroxides. In X. Duan, D. G. Evans (Eds.), Structure and bonding, (Vol. 119, pp. 193–223). New York, NY,USA: Springer. DOI: 10.1007/430-007.
- Liu, M., Yang, J. J., Wu, G. Q., Wang, L. Y. (2006a). Performance and mechanism of Mg, Al layered double hydroxides and layered double oxides for sulfide anion removal. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 22, 1771–1777.
- L. Qiu, W. Chen, B. Qu, Morphology and thermal stabilization mechanism of LLDPE/MMT and LLDPE / LDH nanocomposites, Polymer (Guildf)., 47 (2006) 922–930.

- L.R. Reyna-Villanueva, J. M. Dias, N.A. Medellín-Castillo, R. Ocampo-Pérez, J.M. Martínez-Rosales, T. Peñaflor-Galindo, G. Alvarez Fuentes, Biodiesel production using layered double hidroxides and derived mixed oxides: The role of the synthesis conditions and the catalysts properties on biodiesel conversion, Fuel, 251 (2019) 285–292.

- L. R. Reyna Villanueva, producción y caracterización de biodiesel mediante catálisis heterogénea empleando hidróxidos dobles laminares, San Luis Potosí: Facultad de Ciencias químicas, Ingeniería y Medicina de la Universidad Autónoma, 2015.

- Lv, L., He, J., Wei, M., Evans, D. G., Duan, X. (2006a). Factors influencing the removal of fluoride from aqueous solution by calcined Mg–Al–CO3 layered double hydroxides. Journal of Hazardous Materials, 133, 119–128. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2005.10.012.

- Lv, L., Sun, P., Gu, Y., Du, H., Pang, X., Tao, X., Xu, R., Xu, L. (2009). Removal of chloride ion from aqueous solution by ZnAl-NO3 layered double hydroxides as anion-exchanger. Journal of Hazardous Materials, 161, 1444–1449. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.04.114.

- L. Wang, Y. Wang, X. Wang, X. Feng, X. Ye, J. Fu, Small-Sized Mg–Al LDH Nanosheets Supported on Silica Aerogel with Large Pore Channels: Textural Properties and Basic Catalytic Performance after Activation, Nanomaterials, 8 (2018) 113.

- M.A. Aramendía, V. Borau, C. Jimenez, J.M. Marinas, F.J. Romero, The Meerwein–Ponndorf–Verley–Oppenauer reaction between 2-hexanol and cyclohexanone on magnesium phosphates, Catal. Letters, 58 (1999) 53–58.

- M. d. l. Á. González Millán, Eliminación de herbicidas y metales pesados en aguas mediante el uso de hidróxidos dobles laminares, Córdoba: Servicio de publicaciones de la Universidad de Córdoba, 2016.

- M. d. l. Á. Ocaña Zarceño, Síntesis de hidrotalcitas y materiales derivados: Aplicaciónen catálisis básica, Madrid: Departamento de Ing. Química de la Universidad Complutense, 2005.

- M.H. Abdellattif, M. Mokhtar, MgAl-Layered Double Hydroxide Solid Base Catalysts for Henry Reaction: A Green Protocol, Catalysts, 8 (2018) 133.
- Miyata, S. (1983). Anion-exchange properties of hydrotalcite like compounds. Clays and Clay Minerals, 31, 305–311.
- M. J. Martínez-Ortiz, M. A. Rosa-Guzmán, J. R. Vargas-García, J. L. Flores-Moreno, N. Castillo, A. Gúzman-Vargas, S. Morandi, R. M. Pérez-Gutiérrez "Selective hydrogenation of cinnamaldehyde using pd catalysts supported on mg/al mixed oxides: Influence of the pd incorporation method," Can. J. Chem. Eng., vol. 96, no. 1, pp. 297–306, 2017.
- M. Jobbagy, Síntesis, caracterización y propiedades de hidróxidos dobles laminares, Buenos Aires: Biblioteca Digital de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales Universidad de Buenos Aires, 2003.
- M. Trikeriotis, D.F. Ghanotakis, Intercalation of hydrophilic and hydrophobic antibiotics in layered double hydroxides, 332 (2007) 176–184.
- N.O. Popovych, P.I. Kyriienko, Y. Millot, L. Valentin, J. Gurgul, R.P. Socha, Ż. Jan, S.O. Soloviev, S. Dzwigaj, Sn-BEA zeolites prepared by two step postsynthesis method: Physicochemical properties and catalytic activity in processes based on MPV reduction, Microporous Mesoporous Mater., 268 (2018) 178–188.
- OSVALDO GUTIÉRREZ GUZMÁN, Dra. Jenny Arratia Quijada, Dr. Gregorio Guadalupe Carbajal Arízaga. Síntesis y caracterización de nanomateriales a base de hidróxidos dobles laminares funcionalizados con moléculas biológicamente activas. UDG 2017.
- O. Kikhtyanin, L. Capek, L. Smolakova, Z. Tisler, D. Kadlec, M. Lhotka, P. Diblikova, D. Kubicka, Influence of Mg-Al Mixed Oxide Compositions on Their Properties and Performance in Aldol Condensation, Ind. Eng. Chem. Res., 56 (2017) 1341-13422.
- P. Benito, F.M. Labajos, V. Rives, Microwaves and layered double hydroxides: A smooth understanding, Pure Appl. Chem. (2009) 1459.
- P. Yang, J. Yu, Z. Wang, Q. Liu, T. Wu, Urea method for the synthesis of hydrotalcites, React. Kinet. Catal. Lett., 83 (2004) 275–282.

- P. Yazdani, E. Mansouri, S. Eyvazi, V. Yousefi, M.S. Hejazi, A. Mesbahi, V. Tarhriz, M. Abolghasemi, Layered double hydroxide nanoparticles as an appealing nanoparticle in gene plasmid and drug delivery system in C2C12 myoblast cells, Artif. Cells, Nanomedicine, Biotechnol., 47 (2019) 436–442.

- Qi, C., Amphlett, J. C., Peppley, B. A. (2007). K (Na)promoted Ni, Al layereddouble hydroxide catalysts for the steam reforming of methanol. Journal of Power Sources, 171, 842–849. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2007.06.018.

- Ram Reddy, M. K., Xu, Z. P., Lu, G. Q., Diniz da Costa, J. C. (2006). Layered double hydroxides for CO2 capture: Structure evolution and regeneration. Industrial Engineering Chemistry Research, 45, 7504–7508. DOI: 10.1021/ie060757k.

- Ramos, E., Gutiérrez, N.L., Ángel, G., Tzompantzi, F., Acevedo, F. y Mendoza, L.E. (2015). Materiales mesoporosos tipo hidrotalcita obtenidos por sol-gel asistido con irradiación de microondas y su evaluación catalítica y adsorbente. Revista Mexicana de Ingeniería Química 14, 711-722.

- Ren, Z. F., He, J., Zhang, C. Q., Duan, X. (2002). Removal of chloride anion by calcined layered double hydroxides. Fine Chemicals, 19, 339–342.

- Rives, V., Ulibarri, M. A. (1999). Layered double hydroxides (LDH) intercalatedwith metal coordination compounds and oxometalates. Coordination Chemistry Reviews, 181, 61–120. DOI: 10.1016/S0010-8545(98)00216-1.

- R. López Asensio, C. Jiménez, C. García, R. Moreno-tost, J.A. Cecilia, P. Maireles-torres, Influence of Structure modifying Agents in the Synthesis of Zr-doped SBA-15 Silica and Their Use as Catalysts in the Furfural Hydrogenation to Obtain High Value added Products through the Meerwein-Ponndorf-Verley Reduction, Int. J. Mol. Sci., 20 (2019) 828.

- R. López Asensio, J.A. Cecilia, C.P. Jiménez Gómez, C. García Sancho, R. Moreno-Tost, Selective production of furfuryl alcohol from furfural by catalytic transfer hydrogenation over commercial aluminas, Appl. Catal. A, Gen., 556 (2018) 1–9.

- R. Pourfaraj, S.Y. Kazemi, S.J. Fatemi, P. Biparva, and CoNi binary hydroxides nanostructures: Synthesis, characterization, and application as heterogeneous catalysts, J. Solid State Chem., 265 (2018) 248–256.
- R. Rojas Delgado, Hidroxílales de Ni y Zn: Propiedades de intercambio y productos de descomposición, Córdoba: Departamento de Química Inorgánica e Ing. Química dela Universidad de Córdoba, 2005.
- Ruiz Hitzky, Eduardo; Aranda Gallego, Pilar y Gómez Avilés, Almudena. Materiales composites micro y nano estructurados basados en hidróxidos dobles laminares de tipohidrotalcita y silicatos de la familia de las arcillas.
- 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. Gómez, Improving the fire behavior of flexible polyurethane foams using eco-friendly fillers, 2018.
- Singh, R., Ram Reddy, M. K., Wilson, S., Joshi, K., Diniz da Costa, J. C., Webley, P. (2009). High temperature materials for CO2 capture. Energy Procedia, 1(1), 623–630.DOI: 10.1016/j.egypro.2009.01.082.
- S.-J. Ryu, H. Jung, J.-M. Oh, J.-K. Lee, J.-H. Choy, Layered double hydroxide as novel antibacterial drug delivery system, J. Phys. Chem. Solids. (2010)685.
- S. Miyata, Physico-Chemical Properties of Synthetic Hydrotalcites in Relation to Composition, Clays Clay Miner. (1980) 50.
- S Newman, W Jones. Synthesis, characterization and applications of layered double hydroxides containing organic guests. New J. Chem., 22, 105-115 (1998).
- Spectrometric Identification of Organic Compounds by Robert M. Silverstein and Francis X. Webster. Editorial John Wiley Sons, Inc. 1998, USA, pp. 71-143.
- S. Sanati, Z. Rezvani, g-C3N4 nanosheet@CoAl-layered double hydroxide composites for electrochemical energy storage in supercapacitors, Chem. Eng. J., 362 (2019) 743–757.

- S.S. Ravuru, A. Jana, S. De, Synthesis of NiAl-layered double hydroxide with nitrate intercalation: Application in cyanide removal from steel industry effluent, J. Hazard. Mater., 373 (2019) 791–800.
- T. Komanoya, K. Nakajima, M. Kitano, M. Hara, Synergistic Catalysis by Lewis Acid and Base Sites on ZrO2 for MeerweinPonndorfVerley Reduction, J. Phys. Chem.,119 (2015) 26540–26546.
- T. Li, W. Zhang, W. Chen, H. Miras, Y.-F. Song, Layered double hydroxides anchored ionic liquids as amphiphilic heterogeneous catalysts for Knoevenagel condensationreaction, Dalt. Trans., 47 (2018) 3059–3067.
- T. Stanimirova, T. Hibino, V. Balek, Thermal behavior of Mg-Al-CO 3 Layered double hydroxide characterized by emanation thermal analysis, J. OfT Hermal Anal. Calorim., 84 (2006) 473–478.
- U. Costantino, F. Marmottini, M. Nocchetti, R. Vivani, "1998-Costantino-etal- New Synthetic Routes to Hydrotalcite-Like Compounds.pdf," 1998.
- Ulibarri, M. A., Hermosín, M. C. (2001). Layered double hydroxides in water decontamination. In V. Rives (Ed.), Layered double hydroxides: Present and future. NewYork, NY, USA: Nova Science Publishers.
- T. Hibino, Anion Selectivity of Layered Double Hydroxides: Effects of Crystallinity and Charge Density, Eur. J. Inorg. Chem., 2018 (2018) 722–730.
- V. Rives and M. A. Ulibarri, "Layered double hydroxides (LDH) intercalated with metal coordination compounds and oxometalates" Coord. Chem. Rev., vol. 181, no. 1, pp. 61–120, 1999.
- V. Rives, "Characterisation of layered double hydroxides and their decomposition products," Mater. Chem. Phys., vol. 75, no. 1–3, pp. 19–25, 2002.
- V. Rives, Comment on "Direct Observation of a Metastable Solid Phase of Mg/Al/CO3-Layered Double Hydroxide by Means of High Temperature in Situ Powder XRD and DTA/TG," Inorg. Chem., (1999) 406–407.

- 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. Bing, L. Zheng, S. He, D. Rao, M. Xu, L. Zheng, B. Wang, Y. Wang, M. Wei, Insights on Active Sites of CaAl-Hydrotalcite as a High Performance Solid Base Catalyst toward Aldol Condensation, ACS Catal., 8 (2018) 656–664.
- W. Hu, X. Wu, F. Jiao, W. Yang, Y. Zhou, Preparation, and characterization of magnetic Fe3O4@sulfonated -cyclodextrin intercalated layered double hydroxides for methylene blue removal, Desalin. Water Treat., 57 (2016) 25830–25841.
- W.M.A. El Rouby, S.I. El Dek, M.E. Goher, S.G. Noaemy, Efficient water decontamination using layered double hydroxide beads nanocomposites, Environ. Sci. Pollut. Res., 70 (2018) 1–19.
- X. Jin, Y. Koizumi, K. Yamaguchi, K. Nozaki, N. Mizuno, Selective Synthesis of Primary Anilines from Cyclohexanone Oximes by the Concerted Catalysis of a Mg Al Layered Double Hydroxide Supported Pd Catalyst, J. Am. Chem. Soc., 139 (2017)13821–13829.
- W. Kagunya, Z. Hassan, W. Jones, Catalytic Properties of Layered Double Hydroxides and Their Calcined Derivatives, Inorg. Chem., 35 (1996) 5970–5974.
- X. Zhang, J. Xie, X. Yang, J. Lv, B. Dong, B. Guo, Y. Zhou, Nano-hybridization of VS with Ni e Fe layered double hydroxides for efficient oxygen evolution in alkaline media, Appl. Surf. Sci., 484 (2019) 1010–1018.
- Y. Chen, P. Xu, M. Arai, J. Sun, Cycloaddition of Carbon Dioxide to Epoxides for the Synthesis of Cyclic Carbonates with a Mixed Catalyst of Layered Double Hydroxide and Tetrabutylammonium Bromide at Ambient Temperature, Adv. Synth. Catal., 361 (2019) 335–344.
- Y. Kameshima, H. Yoshizaki, A. Nakajima, K. Okada, Preparation of sodium oleate/layered double hydroxide composites with acid-resistant properties, 298 (2006) 624–628.

- Y. Sun, X. Gao, N. Yang, X. Tantai, X. Xiao, B. Jiang, Morphology-Controlled Synthesis of Three-Dimensional Hierarchical Flowerlike MgAl Layered Double Hydroxides with Enhanced Catalytic Activity for Transesterification, Ind. Eng. Chem. Res.,58 (2019) 7937-7947.

- Y. Wang, W. Gao, S. Kazumi, Y. Fang, L. Shi, Y. Yoneyama, G. Yang, N. Tsubaki, Solvent free anchoring nanosized zeolite on layered double hydroxide for highly selective transformation of syngas to gasoline range hydrocarbons, Fuel, 253 (2019) 249–256.

- Yucca Mountain (2011). Yucca Mountain nuclear repository project. Retrieved August, 2011, http://www.yuccamountain.org.

- Yu, J. J., Wang, X. P., Tao, Y. X., Hao, Z. P., Xu, Z. P. (2007). Effective NOx decomposition and storage/reduction over mixed oxides derived from layered double hydroxides. Industrial Engineering Chemistry Research, 46, 5794–5797. DOI: 10.1021/ie0705958.

- Z. Cai, X. Bu, P. Wang, J.C. Ho, J. Yang, X. Wang, Recent Advances on Layered Double Hydroxide Electrocatalysts for Oxygen Evolution Reaction, J. Mater. Chem. A, 7 (2019) 5069–5089.

- Z. P. Xu, J. Zhang, M. O. Adebajo, H. Zhang, C. Zhou, "Catalytic applications of layered double hydroxides and derivatives," Appl. Clay Sci., vol. 53, no. 2, pp. 139–150, 2011.

- Z. Young, R. Davis, Hydrogen Transfer Reactions Relevant to Guerbet Coupling of Alcohols over Hydroxyapatite and Magnesium Oxide Catalysts, Catal. Sci. Technol.,8 (2018) 1722–1729.

- Z. Xiao, Insight into the Meerwein-Ponndorf-Verley reduction of cinnamaldehyde over MgAl oxides catalysts, Mol. Catal., 436 (2017) 1–9.

Adsorción

La adsorción es el proceso donde las partículas de un gas o un soluto en disolución se acumulan en la superficie de un sólido. La sustancia que se adsorbe se denomina adsorbato y el material sobre el cual se adsorbe se conoce como adsorbente. Este se une a las moléculas mediante fuerzas de atracción física, intercambio iónico o enlaces químicos.

Hay dos tipos de adsorción básicos: adsorción física y adsorción química. En el primer tipo, la atracción entre las moléculas adsorbidas y la superficie del sólido es de naturaleza física, generalmente de tipo Van der Waals, fuerzas débiles que dan como resultado un proceso reversible. El procedimiento de adsorción física depende de la geometría del adsorbato. En el caso de la adsorción química, las fuerzas de atracción son debidas a enlaces químicos, que dada su mayor fuerza de interacción generan procesos irreversibles. Este tipo de adsorción depende de las características de reactividad química del adsorbato y adsorbente (González, 2016). Ambos tipos de adsorción se podrían dar al mismo tiempo.

El proceso de adsorción tiene lugar en cuatro pasos fundamentales:

- 1. El transporte del adsorbato de la solución a la proximidad de la interfase adsorbente.
- 2. El transporte del adsorbato a través de la interfase.
- 3. La difusión del adsorbato en el adsorbente.
- 4. La adsorción del adsorbato en un sitio energéticamente activo.

El paso limitante suele ser el paso número 3, por tratarse de transferencia de masa (Arellano, 2014). Una de las características más importantes de un adsorbente es la cantidad de adsorbato que puede acumular, lo cual se expresa mediante las

isotermas de adsorción. Estas muestran la relación de equilibrio entre la cantidad de adsorbato por unidad de adsorbente (Cs) y la concentración de la disolución en equilibrio (Ce). La forma de la isoterma se puede considerar como una manera de predecir si el proceso de adsorción es favorable o desfavorable (González, 2016).

A.0.1. Factores que infuyen en el proceso de adsorción

El conocimiento de los parámetros que afectan este proceso es fundamental para conseguir la mayor efectividad posible del mismo. Los más importantes se nombran a continuación.

- Características fisicoquímicas del adsorbente: Área superficial, se refiere a la cantidad de sitios disponibles para la adsorción; tamaño de poros, indica el tamaño de moléculas que se pueden adsorber; Composición química, la selectividad depende de los grupos funcionales que haya sobre la superficie del adsorbente. (Arellano, 2014).

- Cantidad de adsorbente: Se debe aplicar una relación óptima de dosis de adsorbente para mejorar la efectividad y el coste del proceso. (González, 2016).

- Características fisicoquímicas del adsorbato: Polaridad, las moléculas no polares son mejor adsorbidas que las polares; solubilidad, se adsorbe menor cantidad cuanto mayor sea este parámetro; ionización, las moléculas no ionizables son más adsorbibles (Arellano, 2014).

- Concentración de contaminante: Se debe optimizar el rango de concentración inicial teniendo en cuenta parámetros como el producto de solubilidad o el pH, para garantizar un equilibrio real. (González, 2016).

- pH: Influye en las características superficiales del adsorbente. A bajos valores de pH, hay más protones disponibles para reaccionar con grupos activos en la superficie del sólido, por lo que pueden competir con los metales pesados durante el proceso de adsorción. (González, 2016).

- Tiempo de contacto: La adsorción aumenta conforme aumenta éste. Es importante conocer el tiempo necesario de contacto para que se alcance el equilibrio de adsorción. (González, 2016).

- Temperatura: La adsorción, reacción de naturaleza exotérmica, aumenta cuando disminuye la temperatura. Hay que tener en cuenta que pequeñas variaciones de temperatura no alteran mucho el proceso de adsorción. (Ravelo, 2012).

- Velocidad de agitación: cuando se incrementa la velocidad de agitación, disminuye la resistencia de la capa límite a la transferencia de masa y con ello se favorece la adsorción. (González, 2016).

- Competencia de moléculas e iones: los adsorbatos presentes en disolución podrían competir entre ellos por ocupar los espacios disponibles en el adsorbente. Algunos de los componentes presentes en el agua podrían inducir a la adsorción de otros o bien podrían co-adsorberse con otros componentes. (González, 2016).

A.0.2. 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 es la que recomiendala IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) en la actualidad. Como se ilustra en la Figura 15.

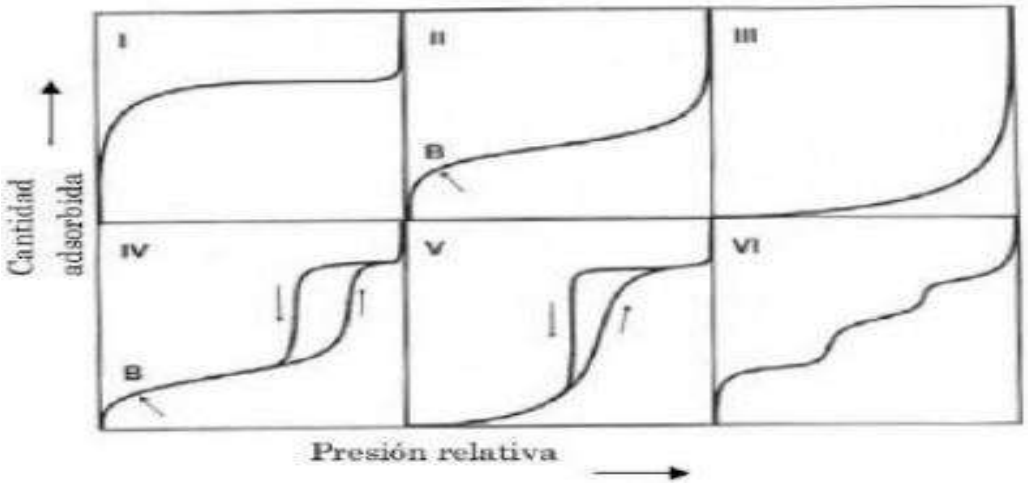

Figura 15. Tipos representativos de isotermas de adsorción.

1. La isoterma de tipo I es cóncava hacia el eje de abscisas, y la cantidad adsorbida se aproxima a un valor constante al aumentar la presión relativa. Se corresponde con una adsorción en monocapa, de manera que cuando el adsorbato cubre al adsorbente el proceso se detiene. Las isotermas de este tipo están asociadas a materiales microporosos. El límite de adsorción está determinado por el volumen accesible de material y no por el tamaño de poro.

2. 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.

3. 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.

4. 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.

5. La isoterma de tipo V al igual que la isoterma de tipo III es característica de interacciones adsorbato–adsorbente débiles.

6. 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.

A.0.3. Características principales

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:

- 1. 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. Determinada cantidad de adsorbente necesario para una separación.

- 2. Selectividad: Es el cociente entre la capacidad de adsorción de una componente y la correspondiente a otro en una mezcla.

- 3. 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.

- 4. Altas velocidades de transferencia: lo que permite que la separación se consiga en tiempos cortos o con un tamaño menor del equipo empleado.

- 5. Compatibilidad con la mezcla que se separa y la sustancia regenerante, de formaque no se altere o reduzca su vida útil.

- 6. 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.

A.0.4. Aplicaciones

La adsorción se utiliza, primordialmente, para separar uno o más componentes de una mezcla fluida. En análisis, se emplea para separar mezclas que son difíciles de fraccionar por destilación, extracción o cristalización. La adsorción y desorción se usan en el almacenado de gases y en refrigeración.

Durante los últimos años, el proceso de adsorción ha ganado importancia como un proceso de purificación o separación a escala industrial debido al avance en el conocimiento de los fundamentos de la adsorción. Sin embargo, hay una parte del proceso llena de incógnitas, lo que provoca que se continúe con los estudios (Ravelo, 2012).

Apéndice B

Glosario y unidades

B.1. Glosario

- Arcilla aniónica. Estructura cristalina formada por láminas de cationes metálicos cargadas positivamente, donde las superficies de las láminas están ocupadas por grupos hidroxilo, aniones y moléculas de agua.

- Calcinación. Proceso de calentar una sustancia a temperatura elevada para provocar la descomposición térmica o un cambio de estado en su constitución física o química.

- Desorción. Operación, inversa a la adsorción, en la cual se pone en contacto una corriente líquida con una corriente gaseosa, con el fin de realizar una transferencia de uno de los componentes de la corriente líquida a la corriente gaseosa.

- Espectrofotometría. Método científico utilizado para medir cuanta luz absorbe una sustancia química. Mide la intensidad de la luz cuando un haz luminoso pasa a través de la solución muestra, basándose en la Ley de Beer-Lambert.

- Fisisorción. Tipo especial de adsorción. Proceso físico por medio del cual, un elemento o compuesto químico se adhiere a una superficie, que puede estar formada por el mismo tipo de compuesto o por alguno diferente, y en el que la especie fisisorbida conserva su naturaleza química.

- Hidrotalcita. Mineral más representativo entre las arcillas aniónicas. Arcilla natural resultante de sustituir cationes Mg^{2+} por cationes Al^{3+} en las láminas de la estructura. (HT)

- Hidróxido Doble Laminar. Compuesto sintético con estructura análoga a la hidrotalcita. (HDL)

- Ignición. Acción y efecto de estar un cuerpo ardiendo o incandescente. Ocurre cuando el calor que emite una reacción llega a ser suficiente como para sostener la reacción química.
- Isoterma de adsorción. Describe el equilibrio de la adsorción de un material en una superficie a temperatura constante. Representa la cantidad de material unido a la superficie como una función del material presente en la fase gas o en la disolución.

- Fotorreducción. Reacción bioquímica de reducción que aprovecha la energía de la luz.

- Anfótero. Sustancia que actúa como ácido o como base según la sustancia con la que reacciona.

- Tensioactivos. Sustancias que influyen por medio de la tensión superficial en la superficie de contacto entre dos fases.

- Sorción. Proceso físico y químico mediante el cual una sustancia se adhiere a otra.

- Fisión. Rotura o división de un núcleo atómico pesado en dos o más fragmentos de tamaño aproximadamente igual, acompañados de algunos neutrones y de gran cantidad de energía.

B.2. Unidades

Tabla 7. Tabla de unidades. (Ruiz Hitzky, 2010).

Unidades		
M	Concentración	Molaridad (mol/L)
ppm	Concentración	Partes por millón (mg/L)
Hz	Frecuencia	Hercio
nm	Longitud	Nanómetro (10^{-9} metros)
mg	Masa	Miligramos (10^{-3} gramos)
g	Masa	Gramos
Kg	Masa	Kilogramos (10^{-3} metros)
mol	Materia	Moles
kW	Potencia	Kilowatios (10^{3} watios)
°C	Temperatura	Grado centígrado
V	Tensión	Voltios
min	Tiempo	Minutos
rpm	Velocidad	Revoluciones por minuto
ml	Volumen	Mililitro (10^{-3} metros)
L	Volumen	Litro
h	Tiempo	Horas