



**UNIVERSIDAD MICHOACANA
DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO**



FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

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

Tesis para obtener el título de Ingeniero Químico

Presenta:

ROBERTO ADÁN CHÁVEZ ALDERETE

Pasante de Ingeniería Química

Asesor de Tesis:

DR. ROBERTO GUERRA GONZÁLEZ

Co-asesor de Tesis:

I.Q. ALFONSO LEMUS SOLORIO

Morelia, Michoacán, Agosto de 2022.

ÍNDICE

| | |
|--|-----------|
| ÍNDICE | ii |
| ÍNDICE DE TABLAS | iv |
| ÍNDICE DE FIGURAS | iv |
| RESUMEN | 5 |
| ABSTRACT | 7 |
| GLOSARIO | 8 |
| NOTACIÓN | 9 |
| 1. INTRODUCCIÓN | 10 |
| 2. ANTECEDENTES | 12 |
| 2.1 Metales pesados | 12 |
| 2.2. Metales pesados en el ambiente | 12 |
| 2.3. Cromo | 12 |
| 2.3.1. Usos industriales del cromo | 13 |
| 2.4. Hidróxidos Dobles Laminares. | 14 |
| 2.4.1 Método de coprecipitación a baja saturación de sales metálicas. | 17 |
| 2.4.2 Método de coprecipitación a alta sobresaturación de sales metálicas..... | 17 |
| 2.4.3 Método de coprecipitación homogénea con urea..... | 18 |
| 2.5. Efecto memoria de los HDL | 18 |
| 2.6. Intercambio iónico | 19 |
| 2.7. Adsorción de los materiales HDL | 21 |
| 2.7.1. Efecto de la temperatura en la adsorción en HDL | 22 |
| 2.7.2. Adsorción | 22 |
| 2.7.3. Adsorbentes | 24 |
| 2.7.4. Características de los adsorbentes | 25 |
| 2.8. Equilibrio de adsorción | 25 |
| 3. JUSTIFICACIÓN | 27 |

| | |
|---|-----------|
| 4. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA | 28 |
| 5. HIPÓTESIS | 29 |
| 6. OBJETIVO GENERAL | 29 |
| 6.1 Objetivos específicos | 29 |
| 7. METODOLOGÍA | 30 |
| 7.1. Materiales tipo hidrotalcita..... | 30 |
| 7.2. Procedimiento para la síntesis de los materiales tipo hidrotalcita | 30 |
| 7.3. Caracterización | 31 |
| 7.4. Técnicas de análisis | 32 |
| 7.5. Proceso de adsorción | 32 |
| 7.5.1. Efecto del pH | 32 |
| 8. ANALISIS Y DISCUSION DE RESULTADOS | 34 |
| 8.1 Caracterización de los HDL ZnAl y MgAl | 34 |
| 8.2. Pruebas de adsorción isotérmica..... | 36 |
| 8.3 Efectos del pH..... | 38 |
| 9. CONCLUSIONES | 40 |
| 10. SUGERENCIAS PARA TRABAJO FUTURO | 41 |
| 11. REFERENCIAS | 43 |

ÍNDICE DE TABLAS

| | | |
|-------------------|---|----|
| Tabla 2.1. | <i>Proceso de adsorción del compuesto HDL</i> | 22 |
| Tabla 8.1. | <i>Parámetro de red c de los HDL ZnAl-X.</i> | 34 |
| Tabla 8.2. | <i>Parámetros de las isothermas de equilibrio para la adsorción de Cr (VI) en los HDL ZnAl y MgAl</i> | 37 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | | |
|--------------------|---|----|
| Figura 2.1. | <i>Porcentaje de cromo mineral utilizado en la industria.</i> | 13 |
| Figura 2.2. | <i>Estructura del material tipo hidrotalcita.</i> | 15 |
| Figura 2.3. | <i>Representación de un octaedro y una lámina de brucita.</i> | 15 |
| Figura 2.4. | <i>Representación estructural de HDLs.</i> | 16 |
| Figura 2.5. | <i>Aplicaciones de los HDL.</i> | 17 |
| Figura 2.6. | <i>Esquema para la descomposición de la urea en solución acuosa.</i> | 18 |
| Figura 2.7. | <i>Los aniones polivalentes.</i> | 21 |
| Figura 2.8. | <i>Características de un adsorbente.</i> | 23 |
| Figura 2.9. | <i>Tipos representativos de isothermas de adsorción.</i> | 25 |
| Figura 7.1. | <i>Síntesis de los materiales HDL.</i> | 31 |
| Figura 8.1. | <i>Patrones XRD de los HDL antes del proceso de adsorción de cromo.</i> | 34 |
| Figura 8.2. | <i>Análisis FTIR de los HDL antes del proceso de adsorción de cromo.</i> | 35 |
| Figura 8.3. | <i>Análisis FTIR del HDL ZnAl antes (rojo) y después (negro) del proceso de adsorción de cromo.</i> | 36 |
| Figura 8.4. | <i>Isotermas de Langmuir y Freundlich para los HDL ZnAl (■) y MgAl (●)</i> | 38 |
| Figura 8.5. | <i>Capacidad de adsorción del HDL ZnAl en función del pH.</i> | 39 |

RESUMEN

“Remoción por adsorción de trazas de Cromo (VI) del agua, empleando Hidróxidos Dobles Laminares.”

Por:

ROBERTO ADÁN CHÁVEZ ALDERETE.

Julio 2022

Dirigido por:

DR. ROBERTO GUERRA GONZÁLEZ.

I.Q. ALFONSO LEMUS SOLORIO.

El cromo (Cr), es ampliamente utilizado en diversas industrias, como la galvanoplastia, el teñido, la fabricación de cuero, etc. [5]; y existe principalmente en dos estados de valencia en las aguas residuales, entre los cuales el Cr (III) es un microelemento esencial para los seres vivos, mientras que el Cr (VI) presenta alta toxicidad, carcinogenicidad y mutagenicidad [6, 7]. La exposición crónica al Cr (VI) puede producir graves problemas de salud [8, 9].

Se ha demostrado que los metales pesados pueden removerse de efluentes contaminados por medio de métodos de adsorción, siendo estos mayormente baratos y de fácil aplicación, llegando a ser también procesos de hasta una sola etapa que garantiza resultados capaces de evitar la formación de contaminantes secundarios [18]. Para lograr una mayor adsorción, la superficie del adsorbente debe de ser sólidos porosos con pequeño diámetro, esto genera una mayor área superficial. La Figura 2.8 ilustra una representación esquemática de los medios de captación y almacenamiento del adsorbente, la cual se puede llevar en sus poros o en la superficie de éstos [37]. Los adsorbentes comúnmente utilizados a nivel industrial, dadas sus propiedades, son el carbón activado, óxido de aluminio, gel de sílice y de sodio o calcio, zeolitas sintéticas (tamices moleculares), etc. [39].

Los HDL son una clase de arcilla aniónica nanoestructura de dos dimensiones [29], su estructura contiene carga positiva tipo brucita (hidróxido de magnesio), donde una fracción de los cationes divalentes coordinados octaédricamente por hidroxilo isomorfos han sido reemplazados por cationes trivalentes. La unión entre capas de los HDL permite que los aniones inorgánicos y las moléculas de agua de la capa intermedia, intercambien aniones acuosos lo que tiene como consecuencia, una excelente capacidad para la captura de aniones orgánicos e inorgánicos [30].

Las arcillas aniónicas poseen una estructura cristalina hexagonal u octaédrica. Constan de láminas de cationes metálicos cargadas positivamente, donde las superficies de las láminas están ocupadas por grupos hidroxilo,

aniones y moléculas de agua. La hidrotalcita es el mineral más representativo entre ellas. En la hidrotalcita, el anión carbonato es el anión predominante. Los hidróxidos dobles laminares (HDLs) son compuestos sintéticos con estructuras análogas a la hidrotalcita, por lo que en la literatura científica se les conoce también como compuestos tipo hidrotalcita, arcillas aniónicas o arcillas sintéticas. Estos HDLs son una de las familias de arcillas más empleadas, gracias a su alta capacidad de adsorción, funcionalización, gran estabilidad química y térmica, de síntesis sencilla y económica, excelente biocompatibilidad, y por ello, con una gran gama de aplicaciones posibles.

El propósito de este trabajo fue revisar el comportamiento de adsorción de Cr (VI) en solución acuosa sobre Hidróxidos Dobles Laminares tipo Hidrotalcita (Mg/Al y Mg/Al/Fe), por el método de lotes. Además de determinar el modelo de adsorción y comparar la capacidad entre ambos materiales híbridos.

Palabras clave: Metales pesados, adsorción, brucita, arcillas aniónicas, hidrotalcita.

ABSTRACT

Chromium (Cr), is widely used in various industries, such as electroplating, dyeing, leather manufacturing, etc. [5]; and it mainly exists in two valence states in wastewater, among which Cr(III) is an essential microelement for living beings, while Cr(VI) exhibits high toxicity, carcinogenicity, and mutagenicity [6, 7]. Chronic exposure to Cr(VI) can cause serious health problems [8, 9].

It has been shown that heavy metals can be removed from polluted effluents by means of adsorption methods, these being mostly cheap and easy to apply, also becoming processes of up to a single stage that guarantees results capable of avoiding the formation of secondary contaminants [18]. To achieve greater adsorption, the surface of the adsorbent must be porous solids with a small diameter, this generates a greater surface area. Figure 2.8 illustrates a schematic representation of the means of capture and storage of the adsorbent, which can be carried in its pores or on their surface [37]. The adsorbents commonly used at an industrial level, given their properties, are activated carbon, aluminum oxide, silica gel and sodium or calcium gel, synthetic zeolites (molecular sieves), etc. [39].

HDLs are a class of two-dimensional nanostructured anionic clay [29], their structure contains a positive charge such as brucite (magnesium hydroxide), where a fraction of the divalent cations coordinated octahedrally by isomorphic hydroxyl have been replaced by trivalent cations. The interlayer binding of HDL allows inorganic anions and water molecules in the intermediate layer to exchange aqueous anions, resulting in an excellent ability to capture organic and inorganic anions [30].

Anionic clays have a hexagonal or octahedral crystal structure. They consist of sheets of positively charged metal cations, where the surfaces of the sheets are occupied by hydroxyl groups, anions, and water molecules. Hydrotalcite is the most representative mineral among them. In hydrotalcite, the carbonate anion is the predominant anion. Lamellar double hydroxides (HDLs) are synthetic compounds with structures analogous to hydrotalcite, which is why in the scientific literature they are also known as hydrotalcite-type compounds, anionic clays or synthetic clays. These HDLs are one of the most widely used families of clays, thanks to their high adsorption capacity, functionalization, great chemical and thermal stability, simple and economical synthesis, excellent biocompatibility, and therefore, with a wide range of possible applications.

The purpose of this work was to review the adsorption behavior of Cr (VI) in aqueous solution on Lamellar Double Hydroxides type Hydrotalcite (Mg/Al and Mg/Al/Fe), by the batch method. In addition to determining the adsorption model and comparing the capacity between both hybrid materials.

GLOSARIO

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

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

Aluminosilicatos: Minerales que contiene óxido de aluminio (Al_2O_3) y sílice (SiO_2).

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

Arcillas: Rocas sedimentarias descompuestas constituidas por agregados de silicatos de aluminio hidratados procedentes de la descomposición de rocas que contienen feldespato.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Hidrotalcita: Es un compuesto químico octaédrico a base de magnesio comercializado con el nombre de Baytalcid y Gastrum e indicado en medicina como medicamento antiácido para el alivio de la acidez estomacal.

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

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

Interfase: Límite entre dos regiones espaciales ocupadas por materia diferente, o por materia en diferentes estados físicos.

Isomórfico: Igualdad de forma.

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

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

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

Analito: Componente de interés a identificar y cuantificar mediante procesos de medición química.

NOTACIÓN

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

1. INTRODUCCIÓN

Los materiales mesoporosos tipo HT, también conocidos como hidróxidos dobles laminares (HDL), tienen un área superficial relativamente grande y una alta capacidad de intercambio aniónico. Los HDL obedecen generalmente a la fórmula: $[M^{II}(1-X)M^{III}X(OH)_2]X+AZ^{-}X/Z \cdot YH_2O$, donde M^{II} y M^{III} son cationes metálicos divalentes y trivalentes, y AZ^{-} es un anión que compensa la carga entre las capas con número y de moléculas de agua [39]. Estos materiales cuentan con capas de sitios octaédricos que pueden ser ocupados por iones trivalentes como Al^{3+} o Fe^{3+} . Estos generan una carga positiva que es compensada por la inclusión de aniones AZ^{-} en el espacio interlaminar. Dadas las características observadas de los materiales mesoporosos tipo HT para la retención de iones en sus espacios interlaminares para este trabajo se eligió a estos para la remoción de cromo en el agua [1].

El cromo es empleado en diversas actividades a nivel industrial. Por ejemplo, el curtido de pieles, conservación de pigmentos, preparación de aleaciones, galvanoplastia y fabricación de pigmentos son algunas de las más importantes, sin embargo, el 90% del cromo mineral se emplea en procesos de la industria metalúrgica [2]. El cromo se encuentra principalmente en dos estados de oxidación, cromo trivalente y cromo hexavalente; se ha comprobado que ingerir de 50 a 100 mg Kg^{-1} de Cr (VI) ó 1900 a 3000 mg Kg^{-1} de Cr (III) provoca la muerte de la mitad de una población de roedores. El Cr (VI) presenta una movilidad y una toxicidad mayor a la que presenta el Cr (III).

Existen varios procesos para remover el Cr (VI) presente en aguas residuales, entre los métodos que se emplean comúnmente se encuentra la reducción del Cr seguido de su precipitación, el proceso de intercambio iónico y la ósmosis inversa, sin embargo, estos procesos presentan ciertas desventajas, principalmente por los costos elevados de operación [4].

El proceso de adsorción de especies aniónicas con contenido de Cr (VI), (CrO_4^{2-} y $Cr_2O_7^{2-}$) en residuos acuosos es considerado un método eficiente en comparación con los anteriores y diversos materiales adsorbentes se han empleado para remover Cr (VI) en soluciones acuosas, entre los cuales podemos encontrar el carbón activado, zeolitas naturales y alúmina activada [3].

Por otra parte, los materiales hidróxidos dobles laminares, también conocidos como materiales tipo hidrotalcita presentan área superficial considerable, lo que los convierte en materiales atractivos para ser empleados en procesos de adsorción. Se han realizado diversos estudios en los que se evaluó la capacidad de adsorción de

metales pesados sobre los materiales HDL, encontrando resultados favorables en procesos de limpieza de efluentes industriales [3].

Los HDLs se han utilizado con éxito en experimentos de remediación ambiental. Aplicaciones concretas se dan en la remoción de organismos, como bacterias (*E. coli*) y virus de cepas indicadoras en aguas sintéticas, así como de carga biológica de aguas eutróficas [3]; aniones, específicamente fluoruros y ioduros [4]; metales pesados, como Cu(II) [5], Pb(II) [6], Cr(VI) [7], As(V) [8] y pesticidas ácidos como el 2,4-D,MCPA y picloram y nitrofenólicos, como DNP y DNOC [9].

Es importante mencionar la alta afinidad de los HDLs por retener el ión carbonato y que esto dificulta las posteriores reacciones de funcionalización e intercalación. Sin embargo, esta característica ha sido explotada para utilizarlos como agentes secuestradores de CO_2 , gas de efecto invernadero. El hidróxido de magnesio e hidróxido de calcio (ambos laminares) y los HDLs derivados de ellos han sido estudiados como secuestradores de CO_2 . Los trabajos pioneros mineralizaron el CO_2 en estas matrices laminares, transformándolo en carbonatos de calcio o magnesio [10,11]. Posteriormente, otros trabajos estudiaron la regeneración de las láminas hidroxiladas y la liberación del CO_2 . Un adsorbente de CO_2 , basado en estos hidróxidos puede retener hasta 3 moles de CO_2 por kg. Los HDL también pueden secuestrar CO_2 y desorberlo a una temperatura de 400°C [12].

Pese a que la capacidad de los HDL de intercambiar aniones es conocida desde hace décadas, pocos son los trabajos que se centran en su estudio, y de todos ellos, solo algunos discuten la aplicación de dichos procesos en algún problema real [14]. Resulta interesante entonces, evaluar los factores que controlan la inmovilización de aniones ecotóxicos en HDLs de Mg-Al sintéticos, y explorar la posible aplicación de estos sólidos como agentes de retención en tratamientos de efluentes o procesos de remediación. El empleo de HDLs como agentes de inmovilización de aniones requiere, además, conocer su estabilidad bajo las condiciones de operación en las que se lo planea usar. Curiosamente, la estabilidad termodinámica y cinética de estas fases es prácticamente desconocida. Si bien se sabe que estas fases pueden prepararse por coprecipitación, lo que implica que, en ciertas condiciones, son más insolubles que los hidróxidos que las componen, sus productos de solubilidad son aún una incógnita. Sólo existe un trabajo en este respecto [15]. Tampoco se conoce nada acerca de su cinética de disolución. Algunos autores sólo mencionan que han observado la lixiviación del catión más soluble [16]. Otros sugieren que este proceso es más lento que la disolución del hidróxido puro [17]. Otros simplemente ignoran esta posibilidad, y someten el HDL a condiciones en las que la disolución puede ser total [18].

2. ANTECEDENTES

2.1 Metales pesados

Existen varias maneras de definir el término “metal pesado”, una de ellas es referida al peso atómico y definiría un metal pesado como un elemento químico comprendido entre 63.55 (Cu) y 200.59 (Hg); otra manera se refiere a los metales de densidad entre 4 g/cm³ hasta 7 g/cm³ y también hay otra clasificación referida al número atómico. No obstante, hay una serie de metales pesados más conocidos por su tendencia a representar serios problemas medioambientales el mercurio (Hg), el plomo (Pb), el cadmio (Cd) y el talio (Tl), así como el cobre (Cu), zinc (Zn) y cromo (Cr). En ocasiones se incluye al hablar de contaminación por metales pesados a otros elementos tóxicos ligeros como el berilio (Be) o el aluminio (Al), o algún semimetal como el arsénico (As).

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

2.2. Metales pesados en el ambiente

Como ya fue anotado, la presencia de metales en el ambiente se da por vía natural y antropogénica. Se movilizan en matrices de agua, suelo y aire. Los metales son persistentes, es decir, no pueden ser creados o degradados, ni mediante procesos biológicos ni antropogénicamente. Una vez que han entrado en los ecosistemas acuáticos, se transforman a través de procesos biogeoquímicos y se distribuyen entre varias especies con distintas características físico-químicas, por ejemplo material particulado (>0.45 µm), coloidal (1 nm-0.45 µm) y especies disueltas (=1 nm). La inhalación y la ingesta de alimentos, son dos de las causas más sobresalientes de contaminación. Los efectos tóxicos dependen del tipo de metal, de la concentración y en algunos casos de la edad de la población expuesta. Algunos estudios que evalúan la contaminación de metales pesados en alimentos, carne y leche, han encontrado que el cadmio, el mercurio, el plomo y el arsénico, son cuatro de los elementos que por su impacto en la salud y concentración deben ser cuidadosamente evaluados y monitoreados.

2.3. Cromo

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

económicamente extraíble es la cromita (FeCr_2O_4). La cromita es un mineral espinela inerte e insoluble en agua [2].

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

2.3.1. Usos industriales del cromo

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

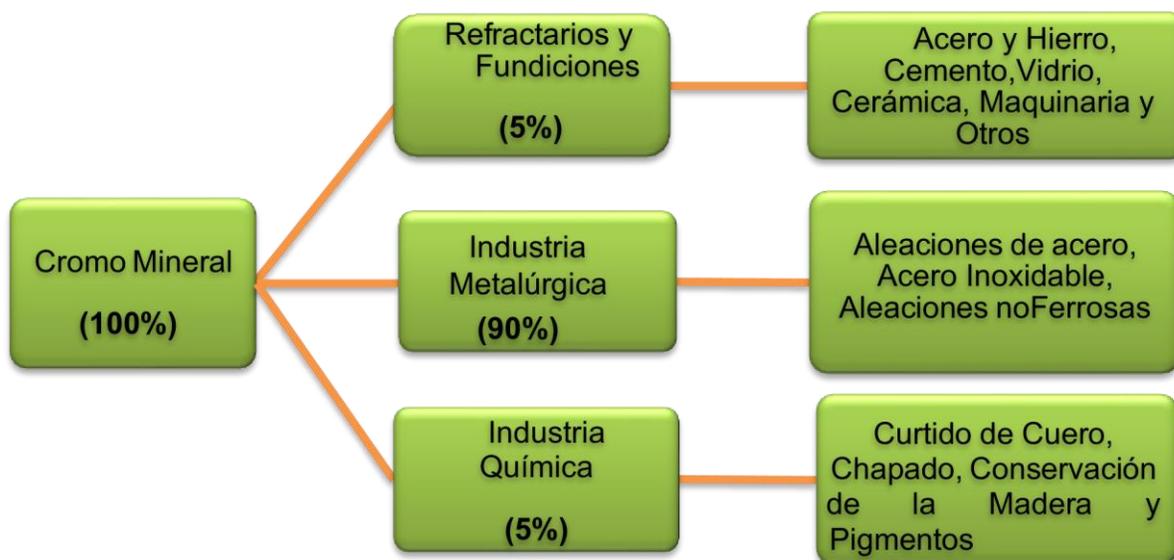


Figura 2.1. Porcentaje de cromo mineral utilizado en la industria.

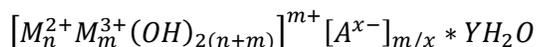
El cromo, al ser resistente a los agentes corrosivos a temperatura ambiente, es utilizado en el proceso de galvanoplastia para dar un recubrimiento de protección. En la industria química, el cromo es utilizado como agente oxidante y en la producción de otros compuestos de cromo, principalmente las aleaciones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

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

2.4. Hidróxidos Dobles Laminares.

Los hidróxidos dobles laminares (HDL) son estructuras sintéticas formadas por láminas de hidróxidos metálicos cargadas positivamente que son estabilizadas con aniones interlaminares (Figura 2.2). La presencia de grupos hidroxilo en las superficies de sus láminas y los aniones intercambiables los hace compuestos ideales para preparar productos de funcionalización o hibridación con moléculas orgánicas permitiendo la obtención de nuevos materiales en escala nanométrica que cubren una gama amplia de aplicaciones.

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



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

El ion divalente puede ser Mg^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , etc., y el ion trivalente puede ser Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , etc.

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

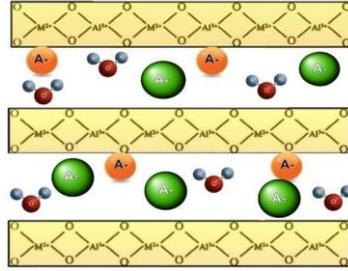


Figura 2.2. Estructura del material tipo hidrotalcita.

Estos HDLs son una de las familias de arcillas más llamativas, gracias a su alta capacidad de adsorción, funcionalización, gran estabilidad química y térmica, de síntesis sencilla y económica, excelente biocompatibilidad, y por ello, con una gran gama de aplicaciones posibles. Desde la perspectiva de la química de materiales, la estructura de los HDLs se describe a partir de la estructura del hidróxido de magnesio, $Mg(OH)_2$, comúnmente llamado brucita (Figura 2.3).

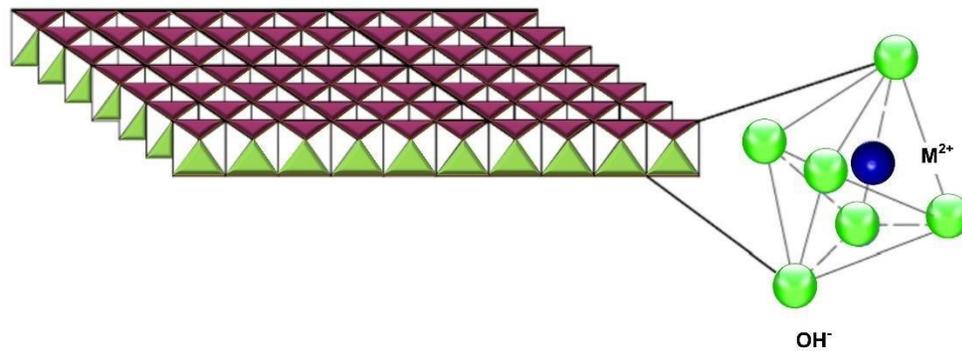


Figura 2.3. Representación de un octaedro y una lámina de brucita.

En la brucita las unidades básicas son láminas con cationes Mg^{2+} localizados en el centro y coordinados octaédricamente por seis grupos OH^- (Figura 2.4). De acuerdo con el segundo postulado de Pauling [27], cada catione Mg^{2+} comparte sus cargas con seis aniones por los que aporta $+2/6 = +1/3$ de carga; mientras que cada OH^- coordinado con tres centros de magnesio aportaría $-1/3 = -1/3$, lo que resulta en una carga electrostática total $(+1/3 - 1/3 = 0)$ neutra [28]. Los HDLs son el resultado de la sustitución isomórfica de una fracción de los cationes magnesio por un catione trivalente (M^{3+}), generando así un residuo de carga positiva en las láminas, la cual se compensa con la presencia adicional de aniones interlaminares. La fórmula general de los HDL es $[M^{2+}_{1-x} M^{3+}_x (OH)_2]^{x+} (An^-)_{x/n} \cdot mH_2O$, donde M^{2+} es un catione divalente (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+}), M^{3+} es un catione trivalente (Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Ni^{3+} , Mn^{3+}), ante un anión (Cl^- , NO_3^- , ClO_4^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-}). Los cationes utilizados para la síntesis de HDLs no están limitados a cationes di y trivalentes. También

es posible utilizar cationes monovalentes [28], como el caso del Li^+ y tetravalentes [29,30], como Ti^{4+} , Zr^{4+} y Si^{4+} , pero se obtienen estructuras con láminas menos gruesas comparadas con un HDL conteniendo Mg/Al [23,33]. Incluso, se ha reportado el uso de Mo^{6+} como reemplazo del catión trivalente. La fracción x del catión trivalente determina la carga electrostática de las láminas. Algunos minerales naturales contienen un valor fijo de $x= 0.33$, aunque la estructura puede ser estable en rangos que varían de 0.2 a 0.33. Aun cuando es posible sintetizar HDLs con valores de x fuera de este rango, es más probable que se encuentren arreglos diferentes y la cristalinidad disminuya [34]. El valor de x también influye en la dimensión del espacio interlaminar y en la capacidad de intercambio iónico. El tamaño de los radios catiónicos M^{2+} y M^{3+} es un parámetro importante en la síntesis de los HDLs. Generalmente, las sustituciones isomórficas son regidas por consideraciones del tamaño iónico y contienen metales con radios catiónicos semejantes [35], aunque esto no es necesariamente una regla. La estructura de los HDLs es lo suficientemente flexible para permitir cualquier catión M^{3+} con una variación en radio iónico de 0.67\AA (Al^{3+}) a 0.93\AA (In^{3+}) 16 y se tornan inestables cuando el radio iónico de M^{2+} es menor a 0.6\AA [17]. Para M^{2+} , un catión grande como Ca^{2+} transforma el arreglo tipo hidrotalcita en hidrocalumita (aluminato de calcio).

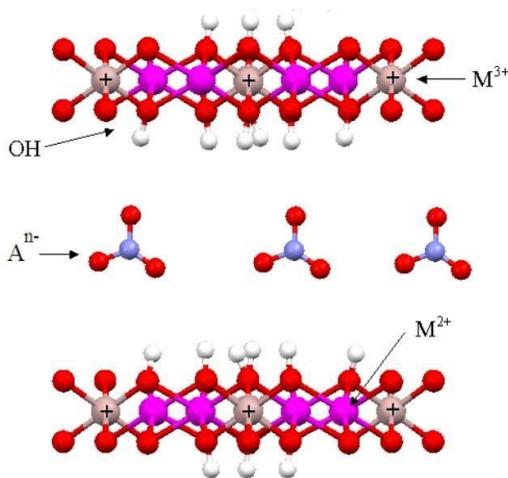


Figura 2.4. Representación estructural de HDLs.

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



Figura 2.5. Aplicaciones de los HDL.

2.4.1 Método de coprecipitación a baja saturación de sales metálicas.

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

En general, este método de baja sobresaturación da lugar a precipitados con mayor cristalinidad que los obtenidos en condiciones de alta sobresaturación, ya que en este caso la velocidad de crecimiento del cristal es superior a su velocidad de nucleación [28]

2.4.2 Método de coprecipitación a alta sobresaturación de sales metálicas.

Se parte de dos soluciones; una que contiene los cationes M^{2+} y M^{3+} y otra, de características alcalinas, que también contiene a los aniones que se desean tener en el espacio interlaminar. La solución que contiene los cationes se agrega sobre la solución básica o viceversa. En este caso la velocidad de nucleación de los cristales es mayor a su velocidad de crecimiento por lo que se producen materiales con menor cristalinidad. De igual forma, debido a que se observa un cambio continuo en el pH de la

solución, la formación de impurezas de tipo $M(OH)_2$ o $M(OH)_3$ es común. En este método no hay control de pH [12]

2.4.3 Método de coprecipitación homogénea con urea.

Los cationes Zn^{2+} y Al^{3+} precipitan en forma de HDL gracias a la hidrólisis de urea a $90\text{ }^\circ\text{C}$ a partir de una solución de nitratos de Zn y Al durante 10 h. Para evitar la intercalación del CO_3^{2-} que proviene de la hidrólisis de la urea se introduce un exceso de NH_4NO_3 que proporciona iones NO_3^- en la solución (Figura 2.6).

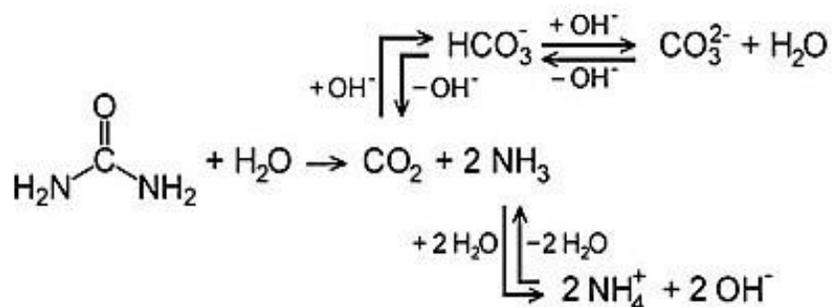


Figura 2.6. Esquema para la descomposición de la urea en solución acuosa.

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

2.5. Efecto memoria de los HDL

La evolución estructural de un HDL en función de la temperatura del tratamiento térmico es la siguiente:

A temperaturas menores a $150\text{ }^\circ\text{C}$ se observa una pérdida de moléculas de agua adsorbidas físicamente sin que exista modificación de la estructura laminar.

Entre 300 y $500\text{ }^\circ\text{C}$ tiene lugar la deshidroxilación de las láminas que trae consigo el colapso del arreglo laminar.

En todos los estados, excepto cuando el HDL se somete a temperaturas superiores a $600\text{ }^\circ\text{C}$ y se ha formado la fase perovskita, si el sólido se pone en contacto con una solución que contenga aniones, éste recobrará su estructura laminar original. La capacidad de reconstruir la estructura laminar recibe

el nombre de efecto memoria. Esta propiedad es muy útil cuando se quiere intercalar un anión diferente al original, sobre todo en el caso de aniones orgánicos de gran tamaño.

2.6. Intercambio iónico

Los aniones divalentes son más afines con el espacio interlaminar que los cationes monovalentes; es decir, es fácil reemplazar aniones monovalentes inicialmente presentes en la región interlaminar por aniones divalentes. De igual forma, es más fácil intercambiar aniones NO_3^- que aniones Cl^- .

Aniones divalentes: $\text{CO}_3^{2-} > \text{SO}_4^{2-}$

Aniones monovalentes: $\text{OH}^- > \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{NO}_3^- > \text{I}^-$

De esta forma, en muchos procesos de intercambio aniónico se utilizan HDL en su forma HDL- NO_3^- y se evita la presencia del CO_2 atmosférico porque este se absorbe fácilmente y forma iones CO_3^{2-} , por su gran afinidad con los HDL.

Intercambio iónico es el método más común para modificar los aniones interlaminares en las estructuras de los HDLs con aniones interlaminares diferentes al presente en la sal utilizada en la síntesis. El proceso que ocurre en este método es una sustitución isomórfica del contenido interlaminar (la estructura laminar de los HDLs se mantiene inalterada y únicamente se modifica la dimensión del espacio interlaminar de acuerdo con el tamaño del nuevo anión) y puede ser reversible mediante tratamientos químicos o térmicos apropiados [42]. Las propiedades de intercambio iónico para aniones inorgánicos simples están bien documentadas. El orden de preferencia por aniones inorgánicos sencillos (o capacidad para ser retenidos entre las láminas) en orden creciente es el siguiente [43]: $\text{NO}_3^- < \text{Br}^- < \text{Cl}^- < \text{F}^- < \text{OH}^- < \text{MoO}_4^{2-} < \text{SO}_4^{2-} < \text{CrO}_4^{2-} < \text{HAsO}_4^{2-} < \text{HPO}_4^{2-} < \text{CO}_3^{2-}$. Entonces, el utilizar HDLs con nitrato como anión precursor otorga mejores resultados de intercambio, gracias a la facilidad con la que puede ser desplazado de la región interlaminar. Por ejemplo, el ion nitrato de un HDL Mg/Al en relación molar 2:1 se puede intercambiar al 100% por iones cloruro o sulfato en una cantidad correspondiente a 46mg de nitrato por gramo de HDL o 46mg SO_4^{2-} por gramo de HDL [44]. Esta capacidad de intercambio se ha explotado para aplicaciones ambientales, como la remoción de iones fosfato con HDL con Mg/Fe en relación molar 3:1 que es capaz de retener 0.17mg PO_4^{2-} por gramo de HDL [45]. Los HDLs tienen mayor afinidad por aniones multivalentes o con mayor densidad de carga, gracias a la presencia de interacciones electrostáticas fuertes [46]. Debido a esto, un anión como el carbonato es retenido con mayor fuerza por las láminas de un HDL que el ión nitrato y, de la misma forma, el ion cloruro puede ser reemplazado fácilmente por un anión orgánico como los ácidos

carboxílicos (Figura 2.6). Por esta razón, es común utilizar cloruros y nitratos, ya que presentan poca atracción hacia las láminas [47] y facilitan el intercambio, especialmente de moléculas o iones orgánicos. Ambas técnicas (co-precipitación e intercambio iónico) son muy sencillas y presentan gran eficiencia en la incorporación de especies interlaminares. La capacidad de intercambio iónico es afectada por las especies iónicas en la interfase, la carga laminar y el radio catiónico. Sin embargo, no se ha encontrado dependencia en la composición de las especies iónicas, cristalinidad, morfología o tamaño de partícula sobre esta propiedad [48]. Las reacciones de intercambio iónico son sencillas y consisten en poner en contacto al HDL en una solución concentrada del nuevo anión. Para hacer más exitoso el proceso, es necesario que el anión a intercalar en la región interlaminar presente una mayor afinidad (en términos de cargas electrostáticas) hacia las láminas metálicas que los aniones de las sales metálicas precursores, ya que generan competencia y son fuente de contaminación si se incorporan a la estructura. Un problema común en la síntesis de HDLs por cualquier método, es la contaminación con el ión carbonato [47], aun cuando no se utilicen sales metálicas conteniendo dicho anión. Este ión proviene de la disolución del CO_2 gaseoso encontrado naturalmente en la atmósfera, el cual se oxida y produce CO_3^{2-} . El carbonato genera una gran competencia con los demás aniones o moléculas en la región interlaminar, por ello es común la utilización de agua decarbonatada, así como la realización de las síntesis con la menor exposición al ambiente, llegando a ser útiles los sistemas cerrados con atmósferas inertes.

La intercalación y funcionalización de HDLs son términos que con frecuencia se utilizan para hacer referencia a la introducción (principalmente) de especies orgánicas entre las láminas. Un proceso de intercalación consiste en la introducción de iones o moléculas sin carga [49] entre las láminas de un HDL. Para el caso de la intercalación de iones mediante desplazamiento de iones pre-existentes como el ejemplificado en la (Figura 2.7), el proceso se denomina intercambio iónico. El método práctico para obtener productos de intercalación en un solo paso es la coprecipitación, ya que esta síntesis permite el intercalado de moléculas orgánicas en un solo paso, disminuyendo el tiempo experimental, además de que aumenta la posibilidad de retener moléculas de gran tamaño entre las láminas, como las poliméricas. Por el contrario, para lograr la intercalación de moléculas grandes por el método de intercambio iónico es necesario mantener en contacto el HDL y la solución por largos periodos (más de 2 días), considerando que en algunos casos la intercalación puede ser de muy bajo rendimiento o nulo.

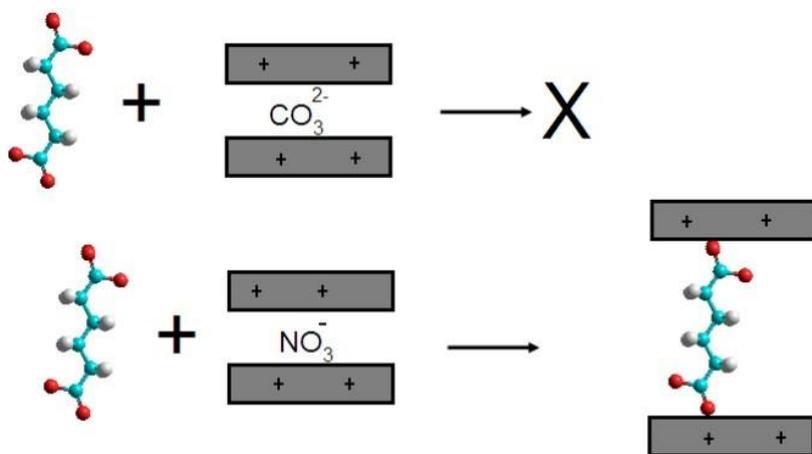


Figura 2.7. *Los aniones polivalentes.*

Aniones monovalentes como el nitrato son fácilmente retirados del espacio interlamilar respecto a los aniones hidratados del espacio interlamilar, éstos se pueden intercambiar para formar HDL con nuevas composiciones y consecuentemente, con diferentes propiedades. Los nuevos aniones pueden ser orgánicos o inorgánicos y su selección dependerá de la propiedad requerida. De esta manera, para aplicaciones biomédicas, se pueden colocar aniones que sean fármacos anticancerígenos, antibióticos, antiinflamatorios, anticoagulantes y antihipertensivos [50-53]; para aplicaciones catalíticas u optoelectrónicas se pueden insertar iones organometálicos [54,55]; o en la síntesis de nuevos materiales, se pueden intercalar monómeros que posteriormente se polimericen en el nanométrico espacio interlamilar [56]. La propiedad de intercambio también puede ser aplicada bidireccionalmente para que el anión interlamilar sea liberado a un medio específico o para que un anión en el medio sea capturado por las partículas de HDL.

2.7. Adsorción de los materiales HDL

Debido a la alta densidad de carga de las láminas y la capacidad para intercambiar aniones, los materiales HDL se han empleado en varios estudios para remover aniones en solución. Los materiales HDL pueden captar aniones de una solución mediante tres mecanismos diferentes: Adsorción, intercambio aniónico e intercalación de iones empleando la reconstrucción de la estructura (efecto memoria) [28]. Por lo cual, estos materiales son una opción atractiva y efectiva para la remoción de aniones en solución, dicha remoción se realiza mediante el proceso de adsorción. Sin embargo, varios factores juegan un papel importante en el proceso de adsorción, tales como el pH, los aniones competitivos, la temperatura, tamaño de partícula HDL, etc. [32].

2.7.1. Efecto de la temperatura en la adsorción en HDL

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

En los materiales HDL, el efecto de la temperatura durante el proceso de adsorción es variable, se puede presentar una adsorción endotérmica o exotérmica. En la Tabla 2.1 se muestra un resumen sobre el tipo de proceso de adsorción que se genera en la interacción de los materiales HDL con diferentes aniones.

Tabla 2.1. Proceso de adsorción del compuesto HDL [32].

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

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

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

2.7.2. Adsorción

La adsorción explota la capacidad de ciertos sólidos para hacer que sustancias específicas de una solución se concentren en la superficie del sólido, de esta forma, se pueden separar componentes de soluciones líquidas y gaseosas [37]. Dicha separación se realiza al poner en contacto un sólido con un fluido (gas o líquido). Uno o más de los componentes del fluido son atraídos a la superficie del sólido, los componentes adsorbidos reciben el nombre de adsorbatos, mientras que el material sólido recibe el

nombre de adsorbente. La unión del adsorbato con el adsorbente se genera por medio de las fuerzas intermoleculares débiles, así como también de la difusión que el adsorbato tenga sobre el adsorbente [38].

Para lograr una mayor adsorción, la superficie del adsorbente debe de ser sólidos porosos con pequeño diámetro, esto genera una mayor área superficial. La Figura 2.8 ilustra una representación esquemática de los medios de captación y almacenamiento del adsorbente, la cual se puede llevar en sus poros o en la superficie de éstos [37].

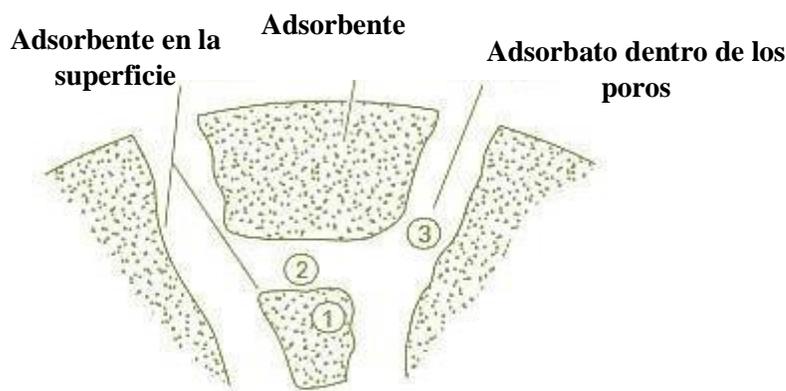


Figura 2.8. Características de un adsorbente.

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

Las primeras aplicaciones de la adsorción involucran solamente purificación. La adsorción con madera carbonizada para mejorar el sabor del agua es conocida desde hace siglos. La decoloración de líquidos mediante adsorción con carbón de hueso y otros materiales se ha practicado durante al menos cinco siglos [38]. Con el paso del tiempo, los usos y aplicaciones de la adsorción han aumentado. Se debe distinguir que existen dos tipos de fenómenos de adsorción: físicos y químicos [37].

La quimisorción es el resultado de la interacción química entre el adsorbente y el adsorbato. El calor liberado durante la quimisorción es comúnmente grande, es parecido al calor de una reacción química. El proceso generalmente es irreversible [37]. La energía utilizada en una quimisorción se encuentra por encima de 200 kJ/mol, dado que generalmente se emplea una alta energía, la quimisorción es un

proceso irreversible debido a que una desorción puede generar daños o cambios en la superficie del adsorbente [39].

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

2.7.3. Adsorbentes

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

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

2.7.4. Características de los adsorbentes

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

- Alta selectividad para permitir separaciones de afines.
- Alta capacidad para minimizar la cantidad de adsorbente.
- Favorables para una adsorción rápida.
- Estabilidad química y térmica, incluyendo muy baja solubilidad en el fluido con el que está puesto en contacto para conservar la cantidad de adsorbente y sus propiedades de dureza y la resistencia mecánica para evitar el aplastamiento.
- Alta resistencia a la suciedad para una larga vida.
- Sin tendencia a promover reacciones químicas no deseadas.
- Capacidad de regenerarse.
- Bajo costo.

2.8. Equilibrio de adsorción

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

Las isotermas de adsorción fueron clasificadas por Brunauer atendiendo a seis tipos (Figura 2.9) y es la que recomienda la IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) en la actualidad.

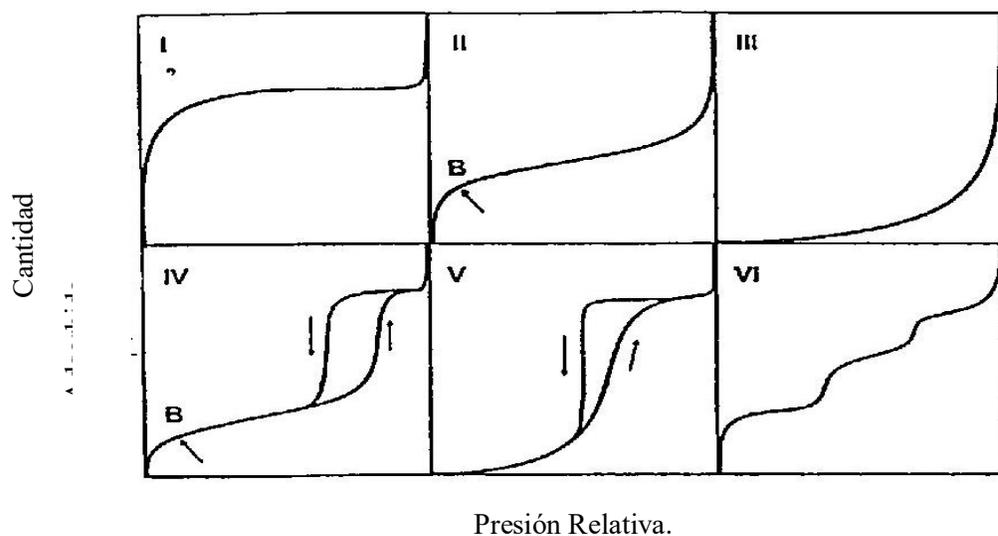


Figura 2.9. Tipos representativos de isotermas de adsorción.

- La isoterma de tipo I es cóncava hacia el eje de abscisas, y la cantidad adsorbida se aproxima a un valor constante al aumentar la presión relativa. Se corresponde con una adsorción en monocapa, de manera que cuando el adsorbato cubre al adsorbente el proceso se detiene. Las isotermas de este tipo están asociadas a materiales microporosos. El límite de adsorción está determinado por el volumen accesible de material y no por el tamaño de poro.
- La isoterma de tipo II representa una adsorción en monocapa y multicapa. El punto B señalado en la Figura 2.9, indicado el valor de presión relativa para el cual el recubrimiento de la monocapa se ha completado, indicando así el principio de adsorción por multicapa. Para que se produzca este tipo de adsorción es necesario que la afinidad del adsorbato por el adsorbente sea algo mayor que la afinidad del adsorbato por sí mismo.
- La isoterma de tipo III es convexa hacia el eje de abscisas para todo el intervalo de presión relativa. Este tipo de isoterma se observa en materiales macroporosos o no porosos cuando existe poca afinidad entre adsorbato y adsorbente. Por ello, al ser las interacciones adsorbato – adsorbente menores la adsorción es sólo relevante a altas presiones.
- La isoterma de tipo IV presenta un ciclo de histéresis que se suele dar si los poros son muy pequeños, de manera que se pueden llenar antes de adsorber todo lo que se podría. Este tipo se da cuando esta limitación ocurre con sistemas del tipo II, y como se observa la parte inicial de la isoterma de tipo IV coincide con la primera zona de la de tipo II.
- La isoterma de tipo V al igual que la isoterma de tipo III es característica de interacciones adsorbato – adsorbente débiles.
- La isoterma de tipo VI representa adsorción de forma escalonada en multicapa sobre una superficie uniforme no porosa. Cada uno de los escalones se asocia a una capa adsorbida. Es poco frecuente.
- Las curvas que son cóncavas y en toda la longitud de la curva (tipo I) se designan como “favorables” para la captación del soluto. Por el contrario, las que son convexas en toda su longitud como la de tipo III son “desfavorables” para la captación de soluto.

3. JUSTIFICACIÓN

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

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

4. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

En los últimos años ha aumentado la contaminación del agua, especialmente por procesos químicos en actividades industriales que generan vertimientos con altas concentraciones de metales pesados, que en ocasiones superan los valores permisibles de la norma y afectan no solo el recurso hídrico sino también la flora, la fauna y la salud del ser humano.

Los metales pesados son contaminantes tóxicos y algunos son mutagénicos, que no pueden ser eliminados química ni biológicamente y además se propagan con mayor velocidad y facilidad debido al medio en el que son descargados.

El Cr es uno de los metales pesados que se puede encontrar en los vertimientos (agua residual) generados por distintos procesos industriales. Su toxicidad obedece al estado de oxidación y a la concentración en la que se encuentre, siendo el cromo hexavalente el de mayor importancia para su eliminación debida a que es altamente cancerígeno.

Las arcillas aniónicas poseen una estructura cristalina hexagonal u octaédrica. Constan de láminas de cationes metálicos cargadas positivamente, donde las superficies de las láminas están ocupadas por grupos hidroxilo, aniones y moléculas de agua. La hidrotalcita es el mineral más representativo entre ellas. En la hidrotalcita, el anión carbonato es el anión predominante. Los hidróxidos dobles laminares (HDLs) son compuestos sintéticos con estructuras análogas a la hidrotalcita, por lo que en la literatura científica se les conoce también como compuestos tipo hidrotalcita, arcillas aniónicas o arcillas sintéticas. Estos HDLs son una de las familias de arcillas más empleadas, gracias a su alta capacidad de adsorción, funcionalización, gran estabilidad química y térmica, de síntesis sencilla y económica, excelente biocompatibilidad, y por ello, con una gran gama de aplicaciones posibles.

El propósito de este trabajo fue revisar el comportamiento de adsorción de Cr (VI) en solución acuosa sobre Hidróxidos Dobles Laminares tipo Hidrotalcita, por el método de lotes.

5. HIPÓTESIS

Los hidróxidos dobles laminares sintetizados a partir de óxidos de Zn, Mg y Al, son capaces de retener Cr (VI) mediante adsorción.

6. OBJETIVO GENERAL

Sintetizar y caracterizar materiales hidróxidos dobles laminares de ZnAl y MgAl para remover Cr (VI) en soluciones acuosas empleando un proceso de adsorción aprovechando la propiedad de intercambio aniónico de estos materiales.

6.1 *Objetivos específicos*

- a. Sintetizar hidróxidos dobles laminares a partir de óxidos de Zn, Mg y Al, por el método de coprecipitación de sales metálicas a baja sobresaturación.
- b. Caracterizar las propiedades fisicoquímicas de los sólidos mediante técnicas de caracterización como la difracción de rayos-X y espectroscopia de infrarrojo.
- c. Determinar a qué modelo de adsorción que se ajustan los valores obtenidos en la experimentación.
- d. Comparar la capacidad de adsorción de Cr (VI) entre los dos materiales híbridos.

7. METODOLOGÍA

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

Primeramente, se sintetizaron materiales tipo hidrotalcita ZnAl y MgAl y en este capítulo se describe la metodología de síntesis y caracterización.

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

7.1. Materiales tipo hidrotalcita

Para la síntesis de los materiales se utilizó el método de coprecipitación a pH constante, considerando una relación molar de 3 entre los cationes divalentes y trivalentes. Para el material tipo hidrotalcita ZnAl se consideró una relación molar de 2 entre cationes MgAl y se mantuvo constante la relación de 3 entre los cationes divalentes y trivalentes. Para la síntesis se mantuvo un pH constante a temperatura ambiente.

7.2. Procedimiento para la síntesis de los materiales tipo hidrotalcita

Para comenzar el proceso de coprecipitación, las sales inorgánicas se disolvieron con agua desmineralizada, esta solución contiene los cationes metálicos del material HDL con la relación molar correspondiente. Esta solución se adiciona por goteo lento a un vaso de precipitados. Para el caso exclusivo del material MgAl se utilizó una solución con carbonato de sodio (Na_2CO_3) 0.1M para recibir el goteo de las sales inorgánicas. El pH de la suspensión debe mantenerse constante, para conseguir esto se empleó una solución de NaOH 2M como agente precipitante de los cationes presentes. Para conseguir la precipitación de los cationes presentes en los materiales ZnAl y MgAl es necesario un pH de 10, con un pH menor o mayor es posible que no se obtenga un material tipo hidrotalcita. Esta etapa de la síntesis se realizó a temperatura ambiente con agitación constante, el pH se mantiene constante a una velocidad de goteo determinada.

Cuando finalmente se adicionan las sales inorgánicas, se presenta un precipitado el cual es sometido a un proceso de añejamiento, este proceso consiste en calentar a una temperatura de 80°C durante 15 horas con agitación constante. Una vez terminado el añejamiento se deben eliminar los subproductos que se forman durante la síntesis, estos subproductos se conforman principalmente por nitrato de sodio (NaNO₃), remover este compuesto es sencillo debido a su alta solubilidad en agua y basta con realizar lavados con agua desmineralizada para eliminarlo.

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

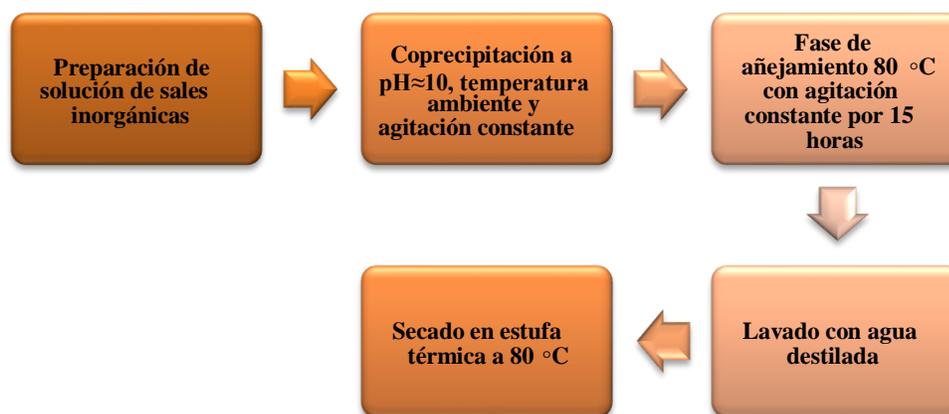


Figura 7.1. Síntesis de los materiales HDL

7.3. Caracterización

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

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

7.4. Técnicas de análisis

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

Para analizar el funcionamiento de los materiales tipo hidrotalcita como adsorbentes se debe monitorear el comportamiento de los materiales. En este trabajo se utilizará dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$) para realizar la evaluación del material. Debido a que el $K_2Cr_2O_7$ presenta dobles enlaces en su estructura y por naturaleza es un compuesto que presenta un color amarillento es posible emplear la espectrofotometría UV-visible para conocer la cantidad adsorbida de $K_2Cr_2O_7$ y así determinar su comportamiento durante el proceso de adsorción.

7.5. Proceso de adsorción

Los materiales HDL son empleados en los procesos de tratamiento de aguas residuales debido a su eficiencia para adsorber ciertos metales, sin embargo, la capacidad de adsorción que presentan los materiales HDL se ve modificada por las combinaciones de los cationes metálicos presentes en la estructura del material, la relación atómica de los cationes y la distancia que esta entre ellos puede inferir en la capacidad de adsorción. Considerando lo anterior se evaluó la capacidad de adsorción de dos materiales HDL. Las muestras sintetizadas ZnAl y MgAl presentan una relación estequiometría entre los cationes divalentes y trivalentes.

Una vez confirmada la estructura característica de los materiales HDL en ambas muestras se realizará el proceso de adsorción colocando cada muestra en contacto con diferentes concentraciones de solución de $K_2Cr_2O_7$ por 24 horas, observando así que tanto el material ZnAl como el material MgAl adsorben la especie de Cr (VI).

Una vez que se determine qué material presentará mayor eficiencia para adsorber $Cr_2O_7^{2-}$, se evaluará la influencia de la temperatura y el pH en el proceso de adsorción.

7.5.1. Efecto del pH

Para la evaluación del efecto que presenta el pH durante el proceso de adsorción se utilizó una temperatura de 25°C. Estas pruebas se realizaron utilizando una solución de $K_2Cr_2O_7$ a una

concentración de 16 mg/L, agregando 0.1 g de ZnAl o MgAl, con agitación constante y muestreando a las 24 horas.

8. ANALISIS Y DISCUSION DE RESULTADOS

8.1 Caracterización de los HDL ZnAl y MgAl

La Figura 8.1. muestra los patrones XRD de los dos HDL. 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 la misma comparación, se pueden observar claramente las reflexiones de los planos 003, 006, 012, 015, 018, 110 y 113, indexados con una simetría romboédrica R3m.

Para el caso de ZnAl, muestra coincidencia con los datos JCPDS No. 48-1024; y la fase de la muestra MgAl coincide con JCPDS No. 51-1525. Además, el pico de difracción más alto del HDL ZnAl sugiere que la cristalinidad fue relativamente mayor.

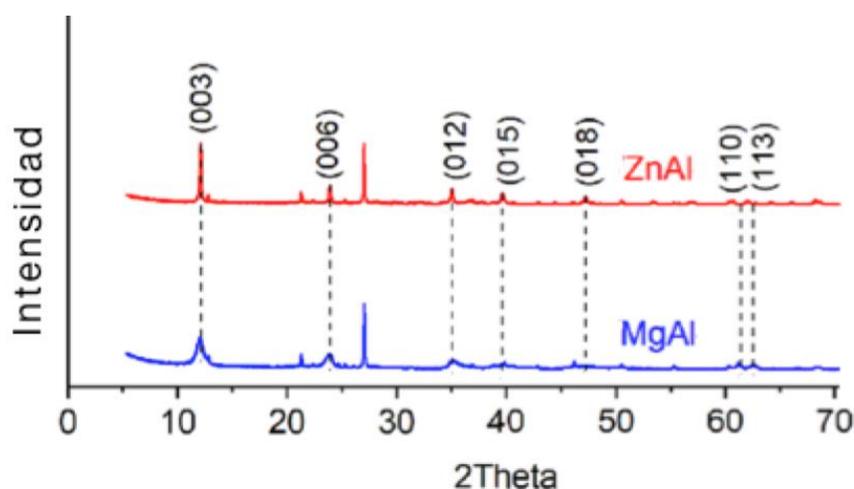


Figura 8.1. Patrones XRD de los HDL antes del proceso de adsorción de cromo.

Las distancias interplanares d_{003} observadas en la serie ZnAl-X, así como los correspondientes parámetros de red c , calculados a partir de $c = 3d_{003}$ (Tabla 8.1), obedecen a la tendencia esperada según el tamaño de cada anión presente en la región interlamina.

En la Tabla 8.1 se muestran la distancia interlamina y el parámetro de red c para los sólidos ZnAl y MgAl, obtenidos por DRX.

Tabla 8.1. Parámetro de red c de los HDL ZnAl-X.

| Sólido | 2θ | d_{003} | Parámetro c |
|--------|-----------|-----------|---------------|
| ZnAl | 9.86 | 8.96 | 26.88 |
| MgAl | 11.62 | 7.61 | 22.83 |

Los grupos funcionales ácidos y básicos presentes en la superficie de los HDL activados desempeñan un papel importante en la adsorción de contaminantes orgánicos e inorgánicos. Ellos le confieren a los HDL propiedades hidrofílicas porque incrementan la interacción específica ion - dipolo y dipolo - dipolo [57].

En la Figura 8.2 se muestra los espectros FTIR de los HDL ZnAl y MgAl. El espectro del precursor presenta una banda ancha y muy intensa a 3433 cm^{-1} que es atribuida a la frecuencia de vibración de los grupos hidroxílicos (OH⁻) que forman las láminas tipo brucita. Además, una señal a 1622 cm^{-1} debido al CO_3^{2-} , así como una señal intensa en 1362 cm^{-1} debido a la vibración de tensión y flexión en el plano debido a la presencia de $-\text{CH}_3$, estos son congruentes con lo reportado en la literatura.

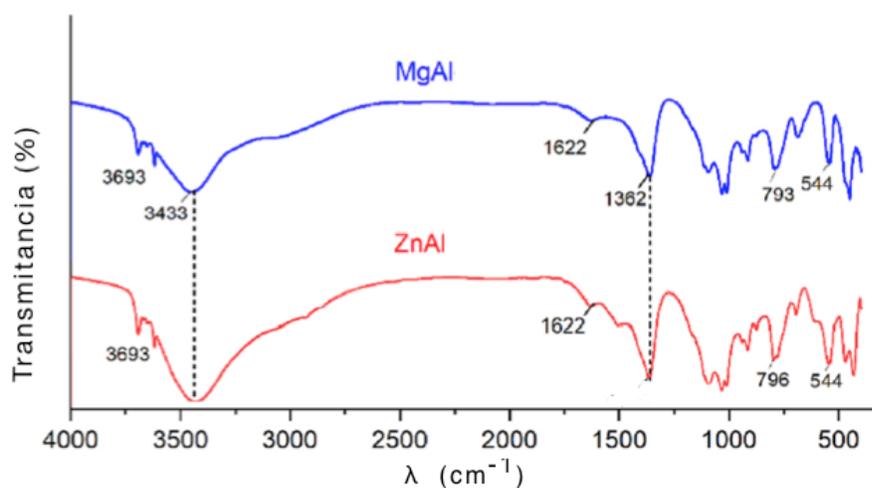


Figura 8.2 Análisis FTIR de los HDL antes del proceso de adsorción de cromo.

La región del IR que se encuentra por debajo de 1000 cm^{-1} contiene bandas que se 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 796 cm^{-1} para el sólido ZnAl y de la banda a 793 cm^{-1} para el sólido MgAl. Ambas bandas provienen de los modos de vibración de los aniones que residen en el espacio interlamilar. De esta forma, por espectroscopia de FTIR se corrobora lo observado mediante el análisis de DRX, por lo que se puede afirmar que hasta aquí se dispone de dos diferentes tipos de sólidos que se usaron como materiales de adsorción de Cr (VI).

Después poner a prueba los materiales en la adsorción de cromo, se puede observar que todas las bandas se mantienen, pero con una reducción de su intensidad. Teniendo en cuenta la reducción de la mayoría de las señales del espectro al llevarse a cabo el proceso de adsorción, se puede inferir que esto

ocurre sobre los distintos grupos funcionales presentes en los HDL. Los espectros FTIR de los HDL mostraron cambios de los grupos funcionales donde se aprecia un incremento significativo asociado con las bandas de estiramiento de hidroxilo con enlaces de hidrógeno y H₂O en la superficie y en la capa intermedia. Esto puede apreciarse en la Figura 8.3.

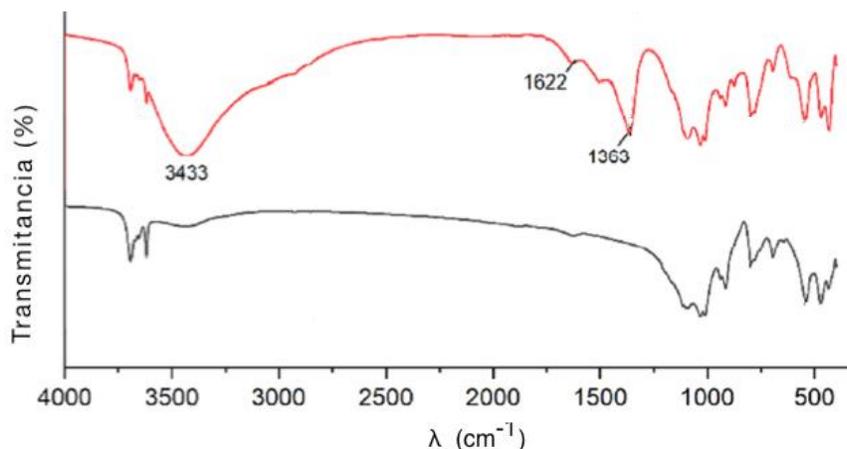


Figura 8.3 Análisis FTIR del HDL ZnAl antes (rojo) y después (negro) del proceso de adsorción de cromo.

8.2. Pruebas de adsorción isotérmica

Las pruebas realizadas en modo discontinuo con ambos HDL en Cr (VI), se llevaron a cabo con concentraciones iniciales de 0, 0.5, 1, 2, 4, 8, 16 y 32 mg/L que se mezclaron individualmente con 0.1 g de ZnAl o MgAl como adsorbentes en matraces cónicos durante 8 horas a 25°C y con agitación de 150 rpm. Las concentraciones de Cr (VI) en las soluciones se determinaron mediante espectrofotometría ultravioleta basadas en el cambio de concentración y la capacidad de adsorción (mg kg⁻¹), de acuerdo con la ecuación (8.1).

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) V}{m} \quad (8.1)$$

Donde:

C_0 y C_e son las concentraciones iniciales y de equilibrio (mg L⁻¹), respectivamente,

V es el volumen de la solución (L), y

m es la masa de adsorbente seco (kg).

La interacción entre adsorbentes y adsorbatos en equilibrio y la máxima capacidad de adsorción de los HDL, se estudiaron ajustando los datos a los modelos de Langmuir, ecuación (8.2) y Freundlich, ecuación (8.3).

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (8.2)$$

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (8.3)$$

Donde:

- q_e es la capacidad de adsorción en equilibrio (mg kg^{-1}),
- q_m es la capacidad de adsorción máxima teórica (mg kg^{-1}),
- C_e es la concentración de Cr (VI) en el equilibrio (mg L^{-1}),
- K_L es la constante de adsorción de equilibrio (L mg^{-1}),
- K_F es el indicador aproximado de la capacidad de adsorción,
- n es el factor heterogéneo.

Los parámetros para los dos modelos de isotermas de adsorción se muestran en la Tabla 8.2 y las gráficas en la Figura 8.4. [79]. El resultado referente a las isotermas de Langmuir y Freundlich mostro que la adsorción en los HDL se dio en monocapa a través de la superficie homogénea [89].

Tabla 8.2. Parámetros de las isotermas de equilibrio para la adsorción de Cr (VI) en los HDL ZnAl y MgAl

| Adsorbente. | Langmuir. | | |
|-------------|-------------------------------|--------|--------|
| | q_m (mg kg^{-1}) | K_L | R^2 |
| ZnAl | 272.17 | 0.0844 | 0.9985 |
| MgAl | 121.85 | 0.0763 | 0.9990 |
| Adsorbente. | Freundlich | | |
| | K_F | $1/n$ | R^2 |
| ZnAl | 14.32 | 0.5559 | 0.9868 |
| MgAl | 6.43 | 0.3982 | 0.9863 |

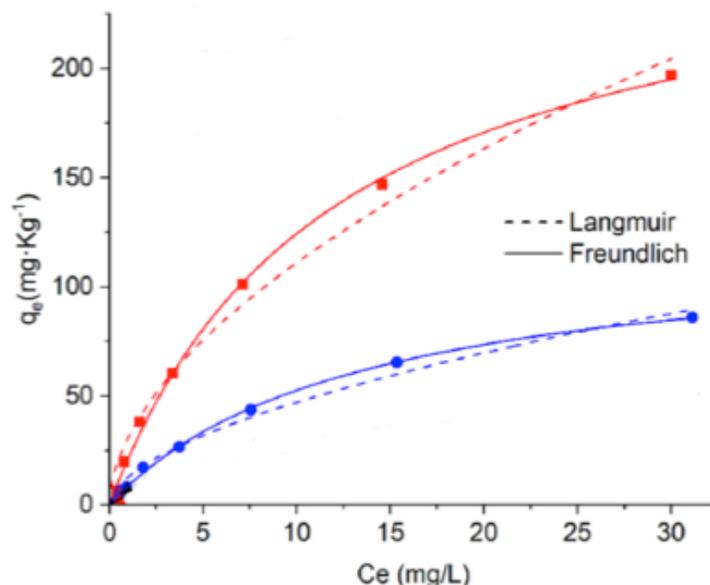


Figura 8.4 Isotermas de Langmuir y Freundlich para los HDL ZnAl (■) y MgAl (●)

8.3 Efectos del pH

El pH se puede considerar el parámetro más importante que influye en la capacidad de adsorción de un adsorbato sobre la superficie de los HDL, ya que influye grandemente en las interacciones electrostáticas superficiales entre los HDLs y las diferentes especies químicas puestas en contacto [58]. En este estudio el adsorbato fue el cromo, el cual existe en diferentes estados de oxidación y su estabilidad depende del pH del sistema [58,59].

Los valores de pH de las soluciones de Cr (VI) se variaron en el rango de 3 a 10, mientras que las concentraciones iniciales se fijaron en 16 mg/L; las ocho soluciones con diferente pH se mezclaron cada una con 0.1 g del HDL ZnAl en agitación de 150 rpm en agitadores termostáticos a 25 °C durante 8 horas.

Los estudios de pH probaron que la eficiencia de eliminación de Cr (VI) es cuando el pH está a 5. Este comportamiento puede comprobarse en la Figura 8.5.

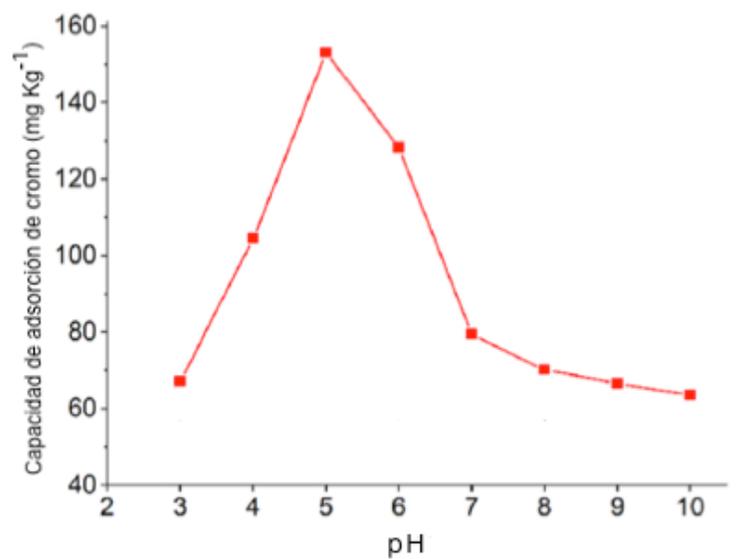


Figura 8.5 Capacidad de adsorción del HDL ZnAl en función del pH.

9. CONCLUSIONES

A lo largo de la presente investigación se han obtenido una serie de resultados que permiten afirmar y completar las conclusiones extraídas en los trabajos anteriores sobre los Hidróxidos Dobles Laminares. Se explican a continuación las conclusiones obtenidas tanto en la síntesis del HDL, como en su análisis y en su posterior aplicación en los equilibrios de adsorción para eliminar cromo (VI) de disoluciones acuosas:

- Se logró obtener HDLs activados con buenas capacidades adsorbentes de Cr (VI) a partir de óxidos metálicos de Al, Zn y Mg.
- Los resultados de la caracterización por DRX indicaron que los HDL preparados presentaron cristalinidad en su estructura. Por FTIR se identificó la presencia de los grupos funcionales hidroxilos y iones carbonatos.
- La variable de mayor influencia sobre la capacidad de adsorción de Cr (VI) fue el pH. Se obtuvo la máxima remoción a un pH de 5.
- El proceso de adsorción se dio por interacción electrostática entre el adsorbato y superficie del HDL, esto se puede deducir por los espectros FTIR de los HDL, donde se aprecia que una vez probados con soluciones de Cr (VI), se mostraron cambios de los grupos funcionales donde se aprecia un incremento significativo asociado con las bandas de estiramiento de hidroxilo con enlaces de hidrógeno y H₂O en la superficie y en la capa intermedia.
- Teniendo en cuenta la reducción de la mayoría de las señales del espectro al llevarse a cabo el proceso de adsorción de Cr (IV), se puede inferir que esto ocurre sobre los distintos grupos funcionales presentes en los HDL
- Los resultados experimentales de las isothermas se correlacionaron mejor con el modelo de Langmuir, el cual representa una adsorción en monocapa, y permite establecer que el proceso de adsorción del Cr (VI) se realiza en centros activos, energéticamente homogéneos.
- Desde el punto de vista económico, el procedimiento de adsorción mediante hidrotalcitas como método de eliminación de cromo (VI) no presenta un impacto negativo, pues el HDL es sencillo de sintetizar y de bajo coste, además, debido a sus propiedades se puede regenerar para su reutilización como adsorbente.

10. SUGERENCIAS PARA TRABAJO FUTURO

A modo de enriquecer la información sobre el proceso de remoción de cromo (VI) mediante el uso de Hidróxidos Dobles Laminares, una etapa experimental posterior implica la determinación de propiedades texturales, el área específica de los materiales adsorbentes, y un estudio de propiedades ácido-básicas. Además de hacer la determinación si el proceso de remoción se da por simple adsorción o si tiene lugar algún fenómeno de intercambio iónico por medio de la valoración del potencial zeta.

Los posibles desarrollos futuros de esta investigación están enfocados en la mejora del presente trabajo y el estudio de nuevas variables no estudiadas en el mismo ni en los trabajos anteriores.

En lo que a la síntesis del HDL se refiere, se pueden presentar distintas alternativas y variables de estudio, a continuación, se enumeran algunas de ellas:

1. Búsqueda de un nuevo método de síntesis de Hidróxidos Dobles Laminares como pueden ser: precipitación a pH variable, intercambio aniónico, reconstrucción de la estructura, reacciones de hidrólisis, etc. que permitan optimizar el tiempo empleado en la síntesis, es decir, que se obtengan mayores cantidades de masa en tiempos relativamente cortos.
2. Estudio de las propiedades adsorbentes del HDL variando el anión localizado en la zona interlaminar de su estructura.
3. Estudio de la influencia de la variación de las condiciones del método de síntesis empleado (coprecipitación) en las características y propiedades de la hidrotalcita resultante como puede ser: la velocidad de adición de los reactivos, el pH del medio, la temperatura a la que se lleva a cabo la síntesis, la velocidad de agitación, etc.
4. Sería recomendable el uso de nuevas técnicas de caracterización a parte de la Termogravimetría, para poder conocer la composición y las características estructurales de los HDLs con mayor nivel de profundidad, así como para observar las diferencias existentes en la estructura de los HDLs antes y después de ser calcinados o, antes y después de ser utilizados en el proceso de adsorción. Algunas de estas técnicas son: Difracción de rayos X, Espectroscopia infrarroja (IR), Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), etc.
5. Por último, con respecto a los ensayos de adsorción, se podrían realizar nuevos experimentos que incluyesen algunas de las siguientes alternativas:

- Llevar a cabo diferentes ensayos de adsorción donde las concentraciones iniciales del elemento que se quiere eliminar tengan un valor mayor al del presente trabajo, con el objetivo de aproximar los resultados del laboratorio a los resultados que se obtendrían en la industria.
- Verificar las propiedades adsorbentes de los Hidróxidos Dobles Laminares en otras sustancias que también sean contaminantes del agua.

11. REFERENCIAS

- 1) Brown, J.P., McGarraugh, G.V., Parkinson, T.M., Wingard, R.E., Onderdonk, A.B., *J. Med. Chem.*, 26, 1300 (1983). Gardner, C.R. en “Drug Delivery Systems: Fundamentals and Techniques”, Johnson P. y Lloyd-Jones, J.G. (editores.), VCH Publishers, Nueva York, pag. 12 (1988).
- 2) Saez Virginia, Estibaliz Hernández, Lucio Sanz Angulo. Sistema de liberación controlada de medicamentos. *Revista iberoamericana*. 2002; 3(3): 1-16
- 3) S Jin, P Fallgren, J Morris, Q Chen. Removal of bacteria and viruses from waters using layered double hydroxide nanocomposites. *Sci. Tech. Adv. Mat.*, 8, 67-70 (2007).
- 4) L Lv, J He, M Wei, X Duan. Kinetic studies on fluoride removal by calcined layered double hydroxides. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45, 8623-8628 (2006).
- 5) M Park, C Choi, Y Seo, S Yeo, J Choi, S Komarneni, J Lee. Reactions of Cu²⁺ and Pb²⁺ with Mg/Al layered double hydroxide. *Appl. Clay Sci.*, 37, 143-148 (2007).
- 6) L Hsu, S Wang, Y Tzou, C Lin, J Chen. The removal and recovery of Cr(VI) by Li/Al layered double hydroxide (LDH). *J. Hazard. Mater.*, 142, 242-249 (2007).
- 7) K Goh, T Lim, Z Dong. Enhanced arsenic removal by hydrothermally treated nanocrystalline Mg/Al layered double hydroxide with nitrate intercalation. *Environ. Sci. Technol.*, 43, 2537–2543 (2009).
- 8) L Cardoso, J Valim. Study of acids herbicides removal by calcined Mg-AlCO₃LDH. *J. Phys. Chem. Sol.*, 67, 987- 993 (2006).
- 9) D Chaaara, I Pavlovic, F Bruna, M Ulibarri, C Barriga. Removal of nitrophenol pesticides from aqueous solutions by layered double hydroxides and their calcined products. *Appl. Clay Sci.*, 50, 292-298 (2010).
- 10) M McKelvy, Developing an atomic-level understanding to enhance CO₂ mineral sequestration reaction processes via materials and reaction engineering *Proceedings. Annual International Pittsburgh Coal Conference*, 17, 1161- 1173 (2000).
- 11) D Dziedzic, K Gross, R Gorski, J Johnson. Feasibility study of using brine for carbon dioxide capture and storage from fixed sources. *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 56, 1631- 1641 (2006).
- 12) M Reddy, Z Xu, G Lu. Layered double hydroxides for CO₂ capture: Structure evolution and regeneration. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45, 7504-7509 (2006)
- 13) Stadler M., Schindler P.W., *Clay Clays Miner.*, 1993, 41, 3, 288.
- 14) Ookubo A., Ooi K., Hayashi H., *Langmuir*, 1993, 9, 1418.
- 15) Allada R.K., Navrotsky A., Berbeco H.T., Casey W. H., *Science*, 2002, 296, 721.

- 16) Tichit D., Bennani M.N., Figueras F., Ruiz J.R., Langmuir, 1998, 14, 2086.
- 17) Scheckel K.G., Scheinost A.C., Ford R.G., Sparks D., Geochim. Cosmochim. Acta, 2000, 64, 16, 2727.
- 18) Legrouri A., Badreddine M., Barroug A., de Roy A., Besse J.P, J. Mat. Sci. Letters, 1999, 18, 1077
- 19) Ministerio de Sanidad y Consumo. Real Farmacopea Española. 5a ed. Madrid; 2015.
- 20) Servicio Navarro de Salud. Formas farmacéuticas de liberación modificada y estereoisómeros. ¿Nos aportan algo en la práctica clínica? Boletín de Información Farmacoterapéutica de Navarra 2005;13:1–10.
- 21) Suñé J. Nuevas Aportaciones Galénicas a las Formas de Administración. En: Formación continuada para farmacéuticos de hospital. Libro 3. 1ª ed. Barcelona: Fundación Promoción Médica; 28–65.
- 22) Fernández M. Sistemas de liberación controlada. Conceptos fundamentales. Universidad de Sevilla 2007. Disponible en: http://personal.us.es/mfarevalo/recursos/master/med_lib_ctr/introduccion.pdf [Consulta:11 de noviembre de 2015]
- 23) M Ruiz. Mineralogía y aplicaciones de las arcillas. Málaga (AN) Servicio de Publicaciones e intercambio Científico de la Universidad de Málaga, 87-93 (2001).
- 24) F Bergaya. Layered clay minerals. Basic research and innovative composite applications. Micropor. Mesopor. Mater., 107, 141-148 (2008).
- 25) J Bringley, C Morris. Doped anionic clays. U.S. Patent No. 7,312,252. New York (US) (2004).
- 26) S Bravo, M Páez, S Oyama. Review of the synthesis of layered double hydroxides: A thermodynamic approach. Quim. Nova, 27, 601-614 (2004).
- 27) L Pauling. The principles determining the structure of complex ionic crystals. J. Am. Chem. Soc., 51, 1010–1026 (1929).
- 28) C Klein, J Hurlbut. Manual of mineralogy. USA, John Wiley& Sons (1993).
- 29) Mercury 2.4 (Build RC5). Copyright CCDC 2001-2010. Consultado el 12 de septiembre del 2011. Disponible en <http://www.ccdc.cam.ac.uk/mercury/> D Martínez, G Carbajal /Avances en Química 7 (1), 87-99 (2012)
- 30) W Zhang, X Guo, Z Qian. Preparation of Ni(II)/Ti(IV) layered double hydroxide at high supersaturation. J. Eur. Ceram. Soc., 28, 1623-1629 (2007).
- 31) O Saber. Preparation and characterization of a new layered double hydroxide, Co-Zr-Si. J. Colloid Interface Sci., 297, 182-189 (2006).

- 32) K Muramatsu, O Saber, H Tagaya. Preparation of new layered double hydroxide, Zn-Mo-LDH. *J. Porous Mater.*, 14, 481-484 (2007).
- 33) O Saber, H Tagaya. Preparation of new nano-layered materials and organicinorganic nano-hybrid materials, ZnSi-LDH. *J. Porous Mater.*, 16, 81-89 (2009).
- 34) X Duan, D Evans (editores). *Layered double hydroxides: Structure and Bonding*. Berlín: Springer, p. 1-87 (2006).
- 35) G Carbajal, K Satyanarayana, F Wypych. *Layered Hydroxide Salts: Synthesis, Properties and Potential Applications*. *Solid State Ionics*, 178, 1143-1162 (2007).
- 36) A Ford, D O'Hare. Study of the intercalation of lithium salt in gibbsite using timeresolved in situ X-ray diffraction. *Chem. Mater.*, 11, 1771-1775 (1999).
- 37) B Shaw, Y Deng, F Strillacci, K Carrado, M Fessehaie. Electrochemical surface analysis of nonconducting solids: ferricyanide and phenol as electrochemical probes on the surfaces of layered double hydroxide anion-exchanging clays. *J. Electrochem. Soc.*, 137, 3136-3143 (1990).
- 38) F Kovanda, E Jindova, B Dousova, D Kolousek, J Plestil, Z Sedláková. Layered double hydroxides intercalated with organic anions and their application in preparation of LDH (polymer nanocomposites). *Acta Geodyn. Geomater.* 6, 11119 (2009).
- 39) T Stanimirova, T Hibino, V Balek. Thermal Behaviour of Mg-Al-Co₃ layered double hydroxide characterized by emanation thermal analysis. *J. Therm. Anal. Calor.*, 84, 473-478 (2006).
- 40) J Valente, F Figueras, M Gravelle, P Kumbhar, J López, J Besse. Basic properties of the mixed oxides obtained by thermal decomposition of hydrotalcites containing different metallic compositions. *J Catal.*, 189, 370-381 (2000).
- 41) Z Xu, H Zeng. Decomposition pathways of hydrotalcite-like compounds Mg_{1-x}Al_x(OH)₂(NO₃)_x*nH₂O as a continuous function of nitrate anions. *Chem. Mater.*, 13, 4564-4572 (2001).
- 42) L McIntyre. Synthesis and characterization of layered double hydroxyl anion exchange materials. Tesis de doctorado, University of Liverpool. p. 1-41 (2009).
- 43) S Miyata. Anion exchange properties of hydrotalcite-like compounds. *Clays Clay Miner.*, 31, 305-311 (1983).
- 44) H Olf, L Torres-Dorante, R Eckelt, H Kosslick. Comparison of different synthesis routes for Mg-Al layered double hydroxides (LDH): Characterization of the structural phases and anion exchange properties. *Appl. Clay Sci.*, 3, 459-464 (2009).
- 45) Y Seida, Y Nakano, Removal of phosphate by layered double hydroxides containing iron. *Water Res.*, 36, 1306-1312 (2002).

- 46) 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).
- 47) S Newman, W Jones. Synthesis, characterization and applications of layered double hydroxides containing organic guests. *New J. Chem.*, 22, 105-115 (1998).
- 48) M Kang, H Lim, S Lee, S Lee, K Kim. Layered double hydroxide and its anion exchange capacity. *J. Azo. Mater.*, 1, 1-13 (2005)
- 49) S Carlino. The intercalation of carboxylic acids into layered double hydroxides: A critical evaluation and review of different methods. *Solid State Ionics*, 98, 7384 (1997).
- 50) 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).
- 51) U Costantino, V Ambrogi, M Nocchetti, L Perioli. Hydrotalcitelike compounds: Versatile layered hosts of molecular anions with biological activity. *Microporous Mesoporous Mater.*, 107, 149–160 (2008).
- 52) C Del Hoyo, C. Layered double hydroxides and human health: An overview. *Appl. Clay Sci.*, 36, 103–121 (2007).
- 53) R Rojas, YG Linck, SL Cuffini, G Monti, CE Giacomelli. Structural and physicochemical aspects of drug release from layered double hydroxides and layered hydroxide salts. *Appl. Clay Sci.*, 109-110, 119–126 (2015).
- 54) S Nakagaki, M Halma, A Bail, GGC Arízaga, F Wypych. First insight into catalytic activity of anionic iron porphyrins immobilized on exfoliated layered double hydroxides. *J. Colloid Interface Sci.*, 281, 417–423 (2005).
- 55) L Sarakha, C Forano, P Boutinaud. Intercalation of luminescent Europium(III) complexes in layered double hydroxides. *Opt. Mater. (Amst.)*, 31, 562–566 (2009).
- 56) RMAQ Jamhour. Preparation and characterization of hybrid organic-inorganic composite material: polymerization of maminobenzoic acid-intercalated into Zn/Al-layered double hydroxides. *Am. J. Appl. Sci.*, 2, 1028–1031 (2005).
- 57) Puziy, A.M.; Poddubnaya, O.I.; Martínez Alonzo, A.; Suarez García, F.; Tascón, J. Surface chemistry of phosphorus-containing carbons of lignocellulosic origin. *Carbon* 2005, 43, 2857-2868.
- 58) Kaustubha, M.; Mousam J.; Meikap, B.; Biswas, M. Removal of chromium(VI) from dilute aqueous solutions by activated carbon developed from Terminalia arjuna nuts activated with zinc chloride. *Chemical Engineering Science*. 2005, 60, 3049- 3059

- 59) Selomuya, C.; Meeyoo, V.; Amal, R. Mechanismes of of Cr(VI) removal from water by various types of activated carbons various. J Chem Techn & Biotechn, 1999, 74, 904-910.



**UNIVERSIDAD MICHOACANA
DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO**



FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

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

Tesis para obtener el título de Ingeniero Químico

Presenta:

ROBERTO ADÁN CHÁVEZ ALDERETE

Pasante de Ingeniería Química

1415787j@umich.mx

Asesor de Tesis:

DR. ROBERTO GUERRA GONZÁLEZ

roberto.guerra@umich.mx

Co-asesor de Tesis:

I.Q. ALFONSO LEMUS SOLORIO

1209689x@umich.mx

Morelia, Michoacán, Julio de 2022.