BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

•FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y CENTRO DE QUÍMICA-INSTITUTO DE CIENCIAS POSGRADO EN CIENCIAS QUÍIMICAS

“SÍNTESIS DE HIDROTALCITAS CON FTALOCIANINA Y APLICACIÓN EN LA DECOLORACIÓN DE ÍNDIGO CARMÍN”

TESIS

PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS QUÍMICAS

PRESENTADA POR:
NATALIA LUJÁN GARCÍA FIGUEROA

ASESOR:
DR. GEOLAR FETTER

CO-ASESOR:
DR. JOSÉ ÁNGEL RIVERA ORTEGA

Puebla, Pue., enero de 2016

BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

•FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y CENTRO DE QUÍMICA-INSTITUTO DE CIENCIAS POSGRDO EN CIENCIAS QUÍIMICAS

“SÍNTESIS DE HIDROTALCITAS CON FTALOCIANINA Y APLICACIÓN EN LA DECOLORACIÓN DE ÍNDIGO CARMÍN”

TESIS

PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS QUÍMICAS

PRESENTADA POR:
NATALIA LUJÁN GARCÍA FIGUEROA

ASESOR:
DR. GEOLAR FETTER

CO-ASESOR:
DR. JOSÉ ÁNGEL RIVERA ORTEGA

Puebla, Pue., enero 2016

ÍNDICE

RESUMEN 1
INTRODUCCIÓN 2
OBJETIVOS 3
HIPÓTESIS 4
1 GENERALIDADES 5
1.1 Colorantes 5
1.1.1 Clasificación de los colorantes 5
1.1.3 Tratamiento de colorantes 8
1.1.3.1 Adsorción 10
1.1.3.2 Modelos cinéticos de adsorción 10
1.1.3.2.1 Modelo de pseudo-primero orden (Langergen) 10
1.1.3.2.2 Modelo de pseudo-segundo orden (Ho) 11
1.1.3.2.3 Modelo de difusión de intrapartícula 11
1.1.4 Colorante índigo carmín 12
1.2 Ftalocianinas 13
1.3 Las arcillas 16
1.3.1 Arcillas aniónicas 17
1.3.1.1 Estabilidad térmica de las hidrotalcitas 19
1.3.1.2 Diferentes síntesis de hidrotalcitas 19
1.3.1.2.1 Métodos de coprecipitación 19
1.3.1.2.2 Método sol-gel 20
1.3.1.2.3 Método de intercambio 20

1.3.1.2.4 Método de reconstrucción 21
1.3.1.2.5 Método por microondas 21
1.3.1.2.6 Método por ultrasonido 21
1.3.1.3 Aplicaciones de las hidrotalcitas 22
2 Parte Experimental 24
2.1 Síntesis de hidrotalcitas 24
2.2 Síntesis de hidrotalcitas con ftalocianina 25
2.3 Métodos de caracterización 26
2.3.1 Difracción de rayos X 26
2.3.2 Espectroscopía de infrarrojo con trasformada de Fourier 26
2.3.3 Fisisorción de nitrógeno 27
2.3.4 Microscopía electrónica de barrido 27
2.3.5 Espectroscopía ultravioleta-visible 27
2.4 Retención de índigo carmín en las hidrotalcitas 27
3 Resultados y Discusión 29
3.1 Caracterización de hidrotalcitas 29
3.1.1 Difracción de rayos X 29
4.1.2 Espectroscopía de infrarrojo (FTIR) 31
3.1.3 Fisisorción de nitrógeno 33
4.1.4 Microscopía electrónica de barrido 37
3.2 Caracterización de hidrotalcita con ftalocianina 41
3.2.1 Difracción de rayos X 41
3.2.2 Espectroscopía de infrarrojo (FTIR) 43
3.2.3 Fisisorción de nitrógeno 45
3.4 Resultados de decoloración 48

3.4.1 Decoloración de índigo carmín con fuente de luz solar 48
3.4.1.1 Decoloración con muestras MgAl 49
3.4.1.2 Decoloración con muestras CoAl..... 50
3.4.1.3 Decoloración con muestras MgAl-Ftna..... 51
3.4.1.4 Decoloración con muestras CoAl-Ftna 52
3.4.2 Decoloración de índigo carmín en la oscuridad 53
3.4.2.1 Decoloración con muestras MgAl 53
3.4.2.2 Decoloración con muestras CoAl..... 54
3.4.2.3 Decoloración con muestra MgAl-Ftna..... 55
3.4.2.4 Decoloración con muestra CoAl-Ftna 56
3.5.1 Ajustes de las curvas cinéticas de adsorción..... 58
5 Conclusiones 63
Bibliografía..... 64

ÍNDICE DE FIGURAS

1 GENERALIDADES

Figura 1.1. Resumen de métodos para el tratamiento de aguas residuales (Brillas y Martínez-Huitle, 2015). 9
Figura 1.2. Estructura del colorante índigo carmín. 12
Figura 1.3. Estructura del colorante índigo. 12
Figura 1.4. Síntesis de índigo por el método Baeyer-Drewson..... 13
Figura 1.5. Ftalocianina libre de metal..... 14
Figura 1.6. Ftalocianina de cobre, ejemplo de una ftalocianina metálica. 15
Figura 1.7. Síntesis de ftalocianina metálica a partir de ftalonitrilo. 15
Figura 1.8. Esquema de la síntesis de una ftalocianina metálica tetrasulfonada propuesta por Sakamoto y Ohno-Okumura. 16
Figura 1.9. Estructura de una hidrotalcita. 18

Figura 1.10. Espectro infrarrojo de las hidrotalcitas MgAl con relaciones molares 2, 3 y 4……. 32

3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Figura 3.1. Difractogramas de rayos X para hidrotalcitas MgAl con relaciones metálicas molares 2, 3 y 1. 30

Figura 3.2. Difractogramas de rayos X de hidrotalcitas CoAl con relaciones molares metálicas de 2, 3 y 4. 31

Figura 3.3. Espectro infrarrojo de las hidrotalcitas MgAl con relaciones molares 2, 3 y 4…… 32

Figura 3.4. Espectro infrarrojo de hidrotalcitas CoAl con relaciones molares de 2, 3 y 4. 33

Figura 3.5. Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de las muestras MgAl y CoAl con relaciones molares de 2, 3 y 4. 34

Figura 3.6. Distribución de tamaño de poro de las hidrotalcitas MgAl con relaciones molares de 2, 3 y 4..... 35

Figura 3.7. Distribución de tamaño de poro de las hidrotalcitas CoAl con relaciones molares de 2, 3 y 4..... 36

Figura 3.8. Micrografías a 100x MgAl3 y CoAl2. 38

Figura 3.9. Análisis de energía dispersa de rayos X para a) MgAl2 y b) CoAl2…… 39

Figura 3.10. Mapeo de composición para la muestra CoAl2 por energía dispersa de rayos X… 40

Figura 3.11. Difractogramas de rayos X de hidrotalcitas MgAl-Ftna y CoAl-Ftna con relaciones metálicas molares de 2 y 3..... 42

Figura 3.12. Espectros de FTIR de las hidrotalcitas MgAl-Ftna y CoAl-Ftna con relaciones metálicas molares de 2 y 3. 44

Figura 3.13. Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de MgAl-Ftna y CoAl-Ftna con relaciones molares de 2 y 3. 46

Figura 3.14. Distribución de tamaño de poro de las hidrotalcitas MgAl y CoAl con Ftna y relaciones metálicas molares de 2 y 3. 47
Figura 3.15. Curva cinética de adsorción de índigo carmín en MgAl2 y MgAl3 con luz solar… 49
Figura 3.16. Curva cinética de adsorción de índigo carmín en CoAl2 y CoAl3 con luz solar…..... 50
Figura 3.17. Curva cinética de adsorción de índigo carmín con MgAl2-Ftna y MgAl3-Ftna con luz solar. 51
Figura 3.18. Curva cinética de adsorción de índigo carmín en CoAl2-Ftna y CoAl3-Ftna con luz solar. 52
Figura 3.19. Curva cinética de adsorción de índigo carmín con MgAl2 y MgAl3 en oscuridad…..... 54
Figura 3.20. Curva cinética de adsorción de índigo carmín con CoAl2 y CoAl3 en oscuridad…. 55
Figura 3.21. Curva cinética de adsorción de índigo carmín con MgAl2-Ftna y MgAl3-Ftna en oscuridad..... 56
Figura 3.22. Curva cinética de adsorción de índigo carmín con CoAl2-Ftna y CoAl3-Ftna en oscuridad. 57
Figura 3.23. Ajustes de difusión intrapartícula de la adsorción de índigo carmín en hidrotalcitas MgAl con y sin ftalocianina con relaciones metálicas molares de 2 y 3……..... 60
Figura 3.24. Ajustes de difusión intrapartícula de la adsorción de índigo carmín en hidrotalcitas MgAl con y sin ftalocianina con relaciones metálicas molares de 2 y 3……..... 61

ÍNDICE DE TABLAS

1 GENERALIDADES

Tabla 1.1. Algunos ejemplos de clasificación tintórea..... 6
Tabla 1.2. Radios iónicos de algunos cationes (Å) (Cavani y col., 1991). 18

2 PARTE EXPERIMENTAL

Tabla 2.1. Reactivos empleados para la síntesis de hidrotalcitas..... 24
Tabla 2.2. Tabla de condiciones de síntesis de HT MgAl y CoAl..... 25
Tabla 2.3. Condiciones de síntesis para hidrotalcitas con ftalocianina. 26

3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 3.1. Propiedades texturales de las hidrotalcitas MgAl y CoAl con relaciones metálicas molares 2, 3 y 4. 37
Tabla 3.2. Análisis elementales en peso para las muestras MgAl3 y CoAl2 obtenidos por EDS. 40
Tabla 3.3. Propiedades texturales de las muestras MgAl-Ftna y CoAl-Ftna con relaciones molares metálicas de 2 y 3..... 48
Tabla 3.4. Tiempo en el que se alcanza el equilibrio de adsorción para las muestras MgAl y CoAl con y sin ftalocianina de relaciones molares metálicas 2 y 3……..... 53
Tabla 3.5. Parámetros cinéticos y factores de correlación para las hidrotalcitas con y sin ftalocianina. 59
Tabla 3.6. Parámetros de difusión intrapartícula para la adsorción de índigo carmín con hidrotalcitas con y sin ftalocianina..... 62

RESUMEN

Se sintetizaron hidrotalcitas con y sin ftalocianina de cobre por el método de coprecipitación simultánea seguido de un tratamiento de cristalización por irradiación con microondas o irradiación con ultrasonido con una composición de M^{2+} = Mg, Co y M^{3+} = Al con relaciones molares M^{2+}/M^{3+} de 2, 3 y 4.

Las muestras se caracterizaron por difracción de rayos X (DRX), espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR), microscopía electrónica de barrido (MEB), energía dispersiva de rayos x (EDS) y fisisorción de nitrógeno.

Los métodos de síntesis de las hidrotalcitas MgAl y CoAl con o sin ftalocianina con diferentes relaciones molares metálicas resultaron eficientes en la formación de hidrotalcitas puras. Las hidrotalcitas de cobalto con ftalocianina resultaron ser menos cristalinas que las de magnesio.

Las hidrotalcitas sintetizadas a relaciones molares M^{2+}/M^{3+} de 4 presentaron textura diferente de las hidrotalcitas con relación molar de 2 y 3. Las hidrotalcitas con una relación metálica molar de 4 resultan en sólidos con una amplia distribución de tamaño de poros, mientras que para las relaciones 2 y 3 la distribución es estrecha. La inmovilización de la ftalocianina en las hidrotalcitas, provoca áreas superficiales menores de las hidrotalcitas, debido al bloqueo de los poros.

Además, estos materiales se emplearon en la decoloración de una solución estándar de índigo carmín resultando en una completa adsorción del mismo, en las condiciones estudiadas y no en una degradación fotocatalítica. La cinética de adsorción de índigo carmín por parte de la mayoría de las hidrotalcitas se ajusta a un modelo de pseudo-segundo orden, exceptuando a la hidrotalcita CoAl3-Ftna que se ajusta mejor a un modelo de pseudo-primer orden.

INTRODUCCIÓN

Las hidrotalcitas (HT) son materiales porosos de estructura laminar que presentan una gran variedad de aplicaciones, tales como: catalizadores, soportes de catalizadores, intercambiadores iónicos, adsorbentes o agentes transportadores de fármacos. Además, se puede hacer uso de estos materiales para estabilizar moléculas que en condiciones estándar se desnaturalizan, por ejemplo metaloporfirinas sintéticas, la clorofila, la hemoglobina o el ADN. También, las hidrotalcitas pueden actuar como agente promotor en la transferencia de electrones de moléculas fotoactivas como la ftalocianina.

Las ftalocianinas son macrociclos sintéticos semejantes a las porfirinas. Usualmente son empleadas como colorantes y como fotosensibilizadores en fotocatalizadores tales como el TiO_2. Se insertan en los fotocatalizadores para aumentar la sensibilidad de éstos a la luz visible y por lo tanto aumentar su actividad fotocatalítica. Esto se debe a que moléculas de este tipo absorben luz visible para producir un estado singlete o triplete. Después, un electrón se inyecta del singlete o triplete a un estado excitado del colorante a la banda de conducción del fotocatalizador. El electrón inyectado puede reducir el oxígeno quimisorbido en la superficie para generar radicales (agentes oxidantes fuertes) como: O_2•, HO_2•, OH•. Las ftalocianinas metálicas son colorantes orgánicos semiconductores que se han usado ampliamente para la fotosensibilización orgánica por su no toxicidad, bajo costo, estabilidad química y térmica y por su intensa o gran absorción de la luz en la región visible. Estos catalizadores podrían aumentar su actividad cuando son soportados en materiales que presentan también propiedades fotocatalíticas como las hidrotalcitas.

En este trabajo presentamos la síntesis de hidrotalcitas por el método de coprecipitación simultánea seguido de un tratamiento hidrotérmico con microondas o ultrasonido. Se variaron las composiciones de las HT siendo M^{2+} = Mg, Co y M^{3+} = Al con relaciones molares M^{2+}/M^{3+} de 2, 3 y 4. Asimismo, se inmovilizó ftalocianina en hidrotalcitas con las mismas composiciones y relaciones molares que las anteriores. Por último, estos materiales se probaron en la remoción de índigo carmín, en solución acuosa, con y sin una fuente de luz solar.

OBJETIVOS

1) Sintetizar hidrotalcitas por el método de coprecitación simultánea seguido de un tratamiento de cristalización en un reactor de microondas o en un baño con ultrasonido, con una composición de M^{2+} =Mg, Co y M^{3+} = Al con relaciones molares M^{2+}/Al^{3+} de 2, 3 y 4.
2) Inmovilizar ftalocianina en hidrotalcita con los mismos cationes e iguales relaciones molares que las anteriores por el método de coprecipitación.
3) Caracterizar los compuestos obtenidos por diferentes técnicas de análisis: difracción de rayos X (DRX), espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR), microscopía electrónica de barrido (MEB), energía dispersiva de rayos X (EDS) y fisisorción de nitrógeno.
4) Probar los materiales sintetizados en la decoloración de una solución con colorante índigo carmín bajo radiación de luz solar.

HIPÓTESIS

La ftalocianina de cobre se soportará en las hidrotalcitas de diferentes composiciones, ya sea entre las láminas o adsorbida en la superficie porosa de las mismas. Además, estos materiales permitirán la decoloración de una solución de índigo carmín.

1 GENERALIDADES

1.1 Colorantes

Los colorantes son sustancias orgánicas fluorescentes o de color intenso, es decir, que absorben determinadas longitudes de onda del espectro visible (400 a 700 nm) y que además, confieren color a otra sustancia que carece de color. Actualmente, en la industria textil, de papel, farmacéutica, alimentaria, cosmética etc. se hace uso de colorantes sintéticos. Aproximadamente 280,000 toneladas de colorantes textiles son descargadas en efluentes cada año. Los colorantes efluentes son tóxicos, cancerígenos, mutágenicos o teratogénicos (Brillas y Martínez-Huitle, 2015). Además, causan otros efectos en el ecosistema tales como: coloración anormal del agua, absorben la luz solar evitando que penetre en el agua, afecta el crecimiento y actividad de bacterias, consumen el oxígeno del agua, secuestran iones metálicos provocando microtoxicidad para peces y otros organismos (Muñóz y Rodríguez, 2011).

1.1.1 Clasificación de los colorantes

Los colorantes se pueden clasificar de dos formas, una es por la estructura química del grupo cromóforo. Un ejemplo de estos son los colorantes azoicos, triarilmetanos, indigotinas, ftalocianinas, xantenos y quinoleinas.

Los colorantes azoicos son los más abundantes y presentan uno o más dobles enlaces nitrógeno-nitrógeno (grupo azo N=N) unidos a dos o más anillos aromáticos. Estos colorantes tienen colores amarillos, anaranjados, rojos y marrones. Los colorantes con el grupo triarilmetano presentan colores desde verdes hasta azules. El grupo cromóforo de los xantenos le confiere una coloración roja brillante. Los compuestos derivados de la indigotina y quinoleina presentan formas híbridas importantes en la coloración Los colorantes indigoides o indigosoles contienen grupos coromóforos de doble carbonilo unidos a un doble enlace carbono (–CO-C=C-CO-) en una molécula que contiene restos del tipo del indol o del tionafteno que contienen grupos NH o átomos de S como auxocromos (Contento Salcedo, 1997).

La otra clasificación es la tintórea y consiste en el procedimiento para colorear los sustratos. Algunos de estos ejemplos se muestran en la Tabla 1.1 (Zollinger, 2003).

Tabla 1.1. Algunos ejemplos de clasificación tintórea.

Clase	**Sustrato**	**Método de aplicación**	**Estructura Química**
Ácido	Nylon, lana, seda, papel, tintas y piel	Generalmente de baños neutros a ácidos	Azo, antraquinona, trifenilmetano, azina, santeño, nitro y nitroso
Azoico	Algodón, rayón, acetato de celulosa y poliéster	Fibra impregnada con componentes acoplados y tratada con una solución estabilizada de sal de diazonio	Azo
Pigmentos	Pinturas, tintas, plásticos y textiles	Impresión en la fibra con trozos de resina o dispersión en la masa.	Diazoico, básico, indigoide, ftalocianina y quinacridona
Colorantes de tina	Algodón, rayón y lana	Solubilizar colorantes insolubles en agua reduciéndolos con hidrosulfito de sodio	Antraquinona (incluyendo quinonas policíclicas) e indigoides
Básico	Papel, poliacrilonitrilo modificado nylon, poliéster y tinas	Se utilizan baños ácidos	Azina, diazahemicianina, difenilmetano, santeño, triarilmetano, acridina, oxacina y antraquinona

Clase	Sustrato	Método de aplicación	Estructura Química
Directo	Algodón, rayón, papel, piel y nylon	Se utilizan baños neutros o ligeramente alcalinos que contienen electrolitos	Azo, ftalocianina, estilbeno y oxazina
Disperso	Poliéster, poliamida, acetato, acrílico y plásticos	Aplicados a alta temperatura y presión	Azo, antraquinona, estiril, nitro y benzodifuranona
Fluorescentes	Jabones y detergentes, todas las fibras, aceites, pinturas y plásticos	De la solución, disperión, o suspensión en una masa	Estilbeno, pirazoles, cumarina y nagtalimida
Alimentos	Alimentos, medicinas y cosméticos		Azo, antraquinona, carotenoides y triarilmetano
Mordiente	Lana, piel y aluminio	Se aplica en conjunción con quelante de sales de Cr	Azo y antraquinona
Natural	Alimentos	Se aplica como colorante mordiente, de tina, solvente, directo o ácido	Antraquinona, flavonoles, flavonas, indigoide
Bases de oxidación	Cabello, piel y algodón	Aminas aromáticas y fenoles oxidados en el sustrato	Anilina y estructuras indeterminadas
Pigmentos	Pinturas, tintas, plásticos y textiles	Imrpesión en la fibra con trozos de resina o dispersión en la masa	Diazoico, básico, indigoide, ftalocianina y quinacridona
Reactivo	Algodón, lana, seda y nylon	Sitio reactivo reacciona con el grupo funcional de la fibra para enlazarlos covalentemente bajo la influencia de calor y pH (alcalino)	Azoicos, antraquinona, ftalocianina, formazano, oxazina y básico.

Clase	Sustrato	Método de aplicación	Estructura Química
Solvente	Plásticos, gasolina, barniz, laca, tintas, grasas, aceites y ceras	Disolución en el sustrato	Azoicos, trifenilmetano, antraquinona y ftalocianina
Sulfuro	Algodón y rayón	Sustrato aromático con sulfuro de sodio y se re-oxida en la fibra a productos que contienen azufre	Estructuras indeterminadas

1.1.3 Tratamiento de colorantes

El interés para la investigación de tratamientos, prácticos y eficaces, para la decoloración y degradación de colorantes en aguas residuales para disminuir su impacto ambiental, ha incrementado en las últimas dos décadas. La Figura 1.1 resume las principales tecnologías que se emplean para la remoción de estos contaminantes.

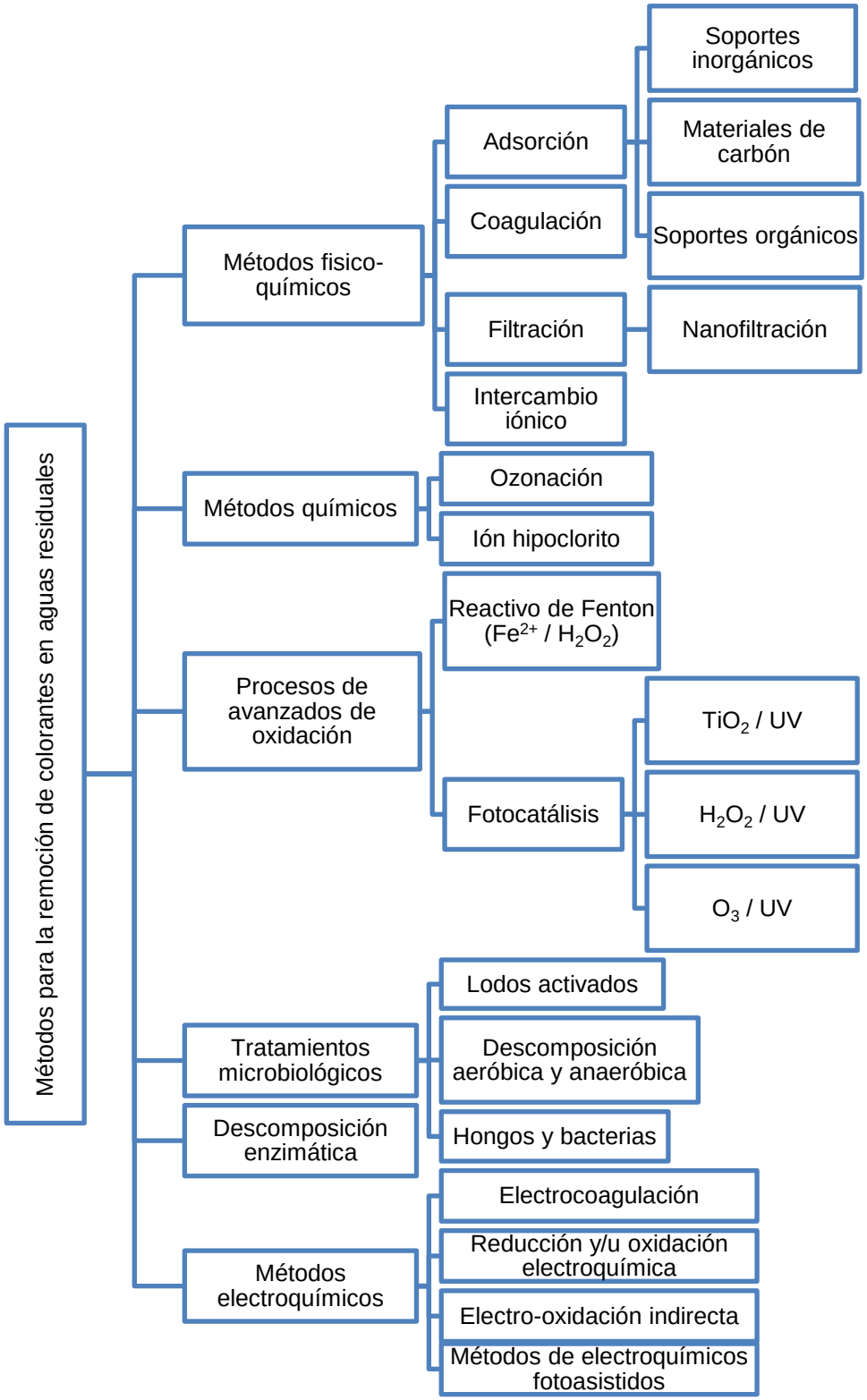


Figura 1.1. Resumen de métodos para el tratamiento de aguas residuales (Brillas y Martínez-Huitle, 2015).

1.1.3.1 Adsorción

La adsorción es el proceso por el cual moléculas de gas o de una solución se unen a una superficie sólida o líquida formando una capa condensada. Las moléculas que se unen a la superficie se conocen como adsorbato y la sustancia que retiene al adsorbato es el adsorbente. El proceso inverso, es decir la remoción de las moléculas de la superficie se conoce como desorción. Existen dos tipos de adsorciones: la adsorción de monocapa y la de multicapa. La de monocapa es aquella en la cual el adsorbato forma una sola capa en la superficie del adsorbente, mientras que en la de multicapa se forman más de una capa (Masel, 1996). Así pues, los materiales que tienen grandes áreas superficiales sirven para remover contaminantes del agua dependiendo de muchos factores, como su composición química, tamaño de partícula, porosidad, entre otros.

1.1.3.2 Modelos cinéticos de adsorción

1.1.3.2.1 Modelo de pseudo-primero orden (Langergen)

Este modelo ha servido para estudiar las cinéticas de adsorción de un adsorbato en solución acuosa. La mayoría de los adsorbatos estudiados son contaminantes como: metales, colorantes y compuestos orgánicos. Asimismo, se han estudiado una gran cantidad de adsorbentes. En su mayoría son carbón activado, pero también se han usado materiales de compuestos orgánicos biológicos, poliacrilamida, óxidos, arcillas, nanotubos de carbono, entre otros.

La ecuación para este modelo es:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_1 - q_t) \qquad (1.1)$$

Integrando esta ecuación con las condiciones frontera de $t = 0$ a $t = t$ y $q_t = 0$ a $q_t = q_t$, resulta:

$$log(q_1 - q_t) = log(q_1) - \frac{k_1}{2.303}t \qquad (1.2)$$

Donde q_1 es la cantidad de adsorbato en el equilibrio, mg g^{-1}, q_t es la cantidad de adsorbato en el tiempo t, mg g^{-1}, k_1 es la constante de velocidad para

la adsorción de pseudo-primer orden, min^{-1}(Ho y Mckay., 1998; Ho, 2004; Miranda y col., 2014).

1.1.3.2.2 Modelo de pseudo-segundo orden (Ho)

La ecuación de este modelo se basa en la capacidad de adsorción del sólido:

$$\frac{dq_1}{dt} = k_2(q_1 - q_t)^2. \quad (1.3)$$

Integrando la ecuación 1.3 con las condiciones frontera de $t = 0$ a $t = t$ y $q_t = 0$ a $q_t = q_t$, resulta:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{q_e} + \frac{1}{K_2 q_e^2} \quad (1.4)$$

Donde K_2 es la constante de velocidad de adsorción de pseudo-segundo orden, g mg^{-1} h^{-1} y

$$h = K_2 q_e^2 \quad (1.5)$$

donde h es la velocidad inicial de adsorción, mg $g^{-1}min^{-1}$(Ho y Mckay., 1998; Ho, 2004; Miranda y col., 2014).

1.1.3.2.3 Modelo de difusión de intrapartícula

La ecuación 1.5 muestra la expresión matemática para este modelo:

$$q_t = K_i t^{0.5}. \quad (1.6)$$

Donde K_i es la constante de difusión intrapartícula (mg/g $min^{0.5}$). En este caso se considera que la adsorción conlleva tres etapas. En la primera etapa se transfiere el adsorbato a la superficie externa del adsorbente, en la segunda etapa se da la difusión de las moléculas hacia los poros internos del adsorbente y en la última etapa se da la adsorción del adsorbato en el sustrato. Para asegurar que la difusión intrapartícula es el paso que controla la velocidad de reacción se grafica q_t contra $t^{0.5}$ dando una línea recta que pasa por el origen (Cheung y col., 2007; Miranda y col., 2014).

1.1.4 Colorante índigo carmín

El índigo carmín (Figura 1.2) también conocido como índigo tinsulfonato, azul ácido 74 o indigotina es un colorante sintético púrpura en forma de polvo cristalino de naturaleza aniónica. Su nombre según IUPAC es 3,3-dioxo-2,2-bi-indolilideno-5,5-disulfonato disódico.

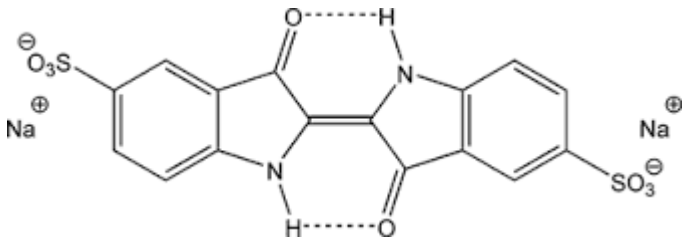


Figura 1.2. Estructura del colorante índigo carmín.

Este colorante es un derivado del índigo azul (Figura 2.3) el cual es uno de los colorantes más antiguos usados por los humanos. Antes de que se desarrollara una ruta sintética para este colorante en el siglo XIX, el índigo azul se obtenía de distintas plantas dependiendo de la región. Por ejemplo, en Europa se cultivaba *Isatis tinctoria* L. para la producción de índigo y en China y Japón se cultivaba *Polygonum tinctorium* (Fernelius y Renfrew, 1983).

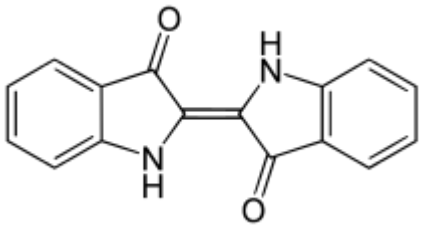


Figura 1.3. Estructura del colorante índigo.

La primera síntesis fue propuesta por Adolph von Baeyer (reacción de Baeyer-Drewson) y consiste en reaccionar o-nitrobenzaldehído, acetona y una mezcla de hidróxido de sodio, de bario y amonio (Figura 1.4). La hidrólisis genera indoxil y por contacto con el aire se oxida a índigo. Posteriormente, el índigo

carmín se puede obtener al reaccionar índigo con ácido sulfúrico (Fernelius y Renfrew, 1983).

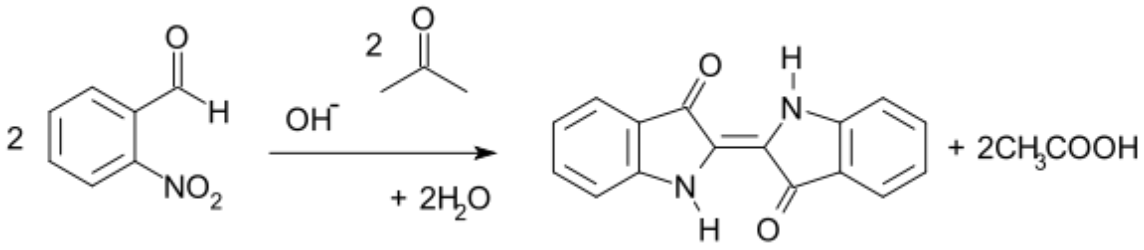


Figura 1.4. Síntesis de índigo por el método Baeyer-Drewson.

El principal uso del índigo carmín es en la industria de teñido de jeans. También, es usado en la industria alimentaria, cosmética, como ayuda de diagnóstico, como indicador redox en química analítica y como una mancha microscópica en biología. Al ser un colorante de tipo tina, en el proceso de teñido permanece sin fijar del 5 al 20% del mismo. Este colorante es altamente tóxico y puede causar irritaciones en piel y ojos de los seres humanos. Asimismo, puede causar daño permanente a la córnea y la conjuntiva, es cancerígeno, afecta al neurodesarrollo, puede generar tumores y causa irritaciones en el tracto gastrointestinal causando náuseas, vómitos y diarrea. El índigo carmín es persistente en el ambiente (luz, calor, etc.) y tanto sus reducciones como oxidaciones parciales generan productos tóxicos (Sood y col., 2015).

1.2 Ftalocianinas

Las ftalocianinas son macrociclos que presentan gran aromaticidad. El anillo central es muy semejante al de las porfirinas naturales. Pueden atrapar un metal volviéndose ftalocianinas metálicas o ftalocianatos. Los derivados de ftalocianinas han sido utilizados en importantes materiales funcionales en muchos campos. Sus propiedades útiles se atribuyen a sus eficientes habilidades de transferencia electrónica. Se sabe que la cavidad central de una ftalocianina puede acomodar 63 diferentes iones elementales, incluyendo hidrógenos (ftalocianina libre de metal, H_2-Ftna, Figura 1.5)

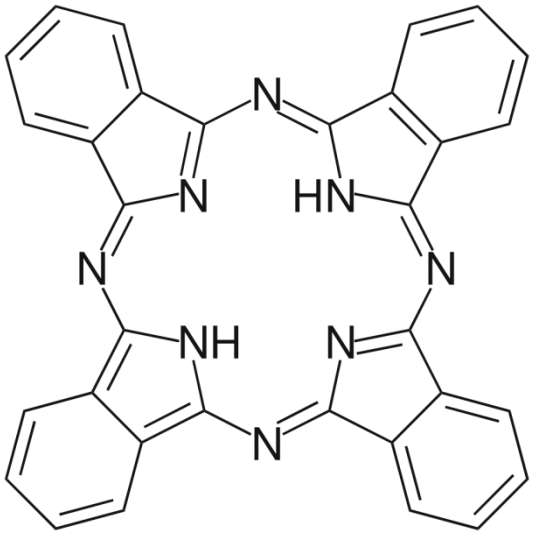


Figura 1.5. Ftalocianina libre de metal.

Una ftalocianina que contiene uno o dos iones metálicos se conoce como una ftalocianina metálica (M-Ftna, Figura 1.6).

En la última década, las M-Ftnas han sido usadas en pigmentos por sus colores azul y verde como ftalocianinas de cobre, como componentes en la electrónica y optoeletrónica (electrónicos moleculares), catalizadores, cristales líquidos, metales sintéticos, sensores electrónicos, celdas solares, entre otros. Las funciones de las M-Ftnas están basadas en reacciones de transferencia electrónica por el sistema anillo conjugado de 18 electrones encontrado en su estructura. Además, se sabe que algunos derivados en particular presentan un potencial para la segunda generación de fotosensibilizadores para la terapia fotodinámica (TFD) del cáncer, porque muestran una gran absorción de la luz roja lejana entre las longitudes de onda de 600 a 850 nm, la cual presenta mejores propiedades de penetración del tejido y una fotosensibilización satisfactoria del oxígeno singlete. La absorción más fuerte de M-Ftnas en la región visible, la banda-Q, se atribuye al orbital más alto ocupado (HOMO) y el orbital más bajo no ocupado (LUMO), es decir una transición π-π* (Sakamoto y Ohno-Okumura, 2009).

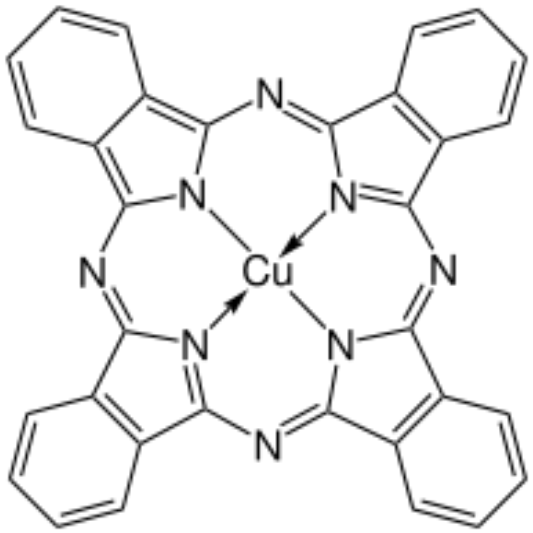
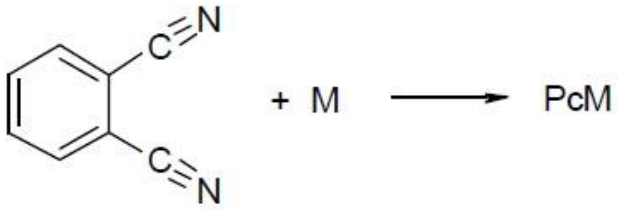


Figura 1.6. Ftalocianina de cobre, ejemplo de una ftalocianina metálica.

Las Ftnas pueden ser sintetizadas por reacciones de hormaje a partir de diferentes precursores, tales como: ftalonitrilo, o-cianobenzamida, 1,3-diiminoisoindolina, ftalimida, ácido ftálico, entre otros. Las reacciones se llevan a cabo generalmente en disolventes orgánicos de alto punto de ebullición a temperaturas (nitrobenceno, o-dicloro- y triclorobenceno, etilenglicol, etc.) muy altas o electroquímicamente a partir de ftalonitrilo. Las ftalocianinas libres de metal pueden formar complejos con metales de transición fuertes (Fe, Cu, Ni) o débiles (Mg, Sb). Estos complejos pueden ser obtenidos: desde sus metales o sus sales o electroquímicamente Figura 1.7 (Kharisov y col., 2004).



M = Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Sn

Figura 1.7. Síntesis de ftalocianina metálica a partir de ftalonitrilo.

Sakamoto y Ohno-Okumura (2009) sintetizaron una ftalocianina de cobre soluble en agua, entre otras ftalocianinas metálicas, a partir de ácido 4-sulfoftálico, el haluro metálico correspondiente, urea, DBU (1,8-diazabiciclo-[5, 4, 0]-undec-7-en) como catalizador Figura 1.8.

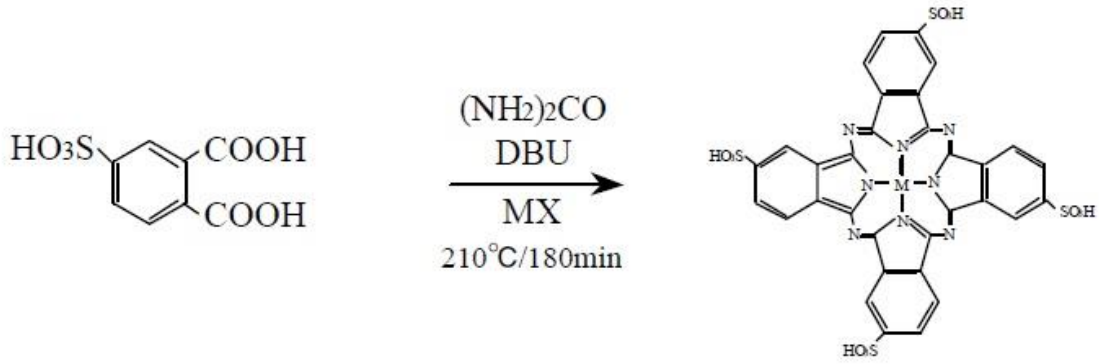


Figura 1.8. Esquema de la síntesis de una ftalocianina metálica tetrasulfonada propuesta por Sakamoto y Ohno-Okumura.

Las ftalocianinas son moléculas fotoactivas en las que se pueden promover su actividad cuando se adsorben en materiales que presentan igualmente propiedades de transferencia electrónica como lo son las arcillas.

1.3 Las arcillas

Las arcillas son minerales inorgánicos que tienen un tamaño de partícula de 2 μm o más. Las arcillas pueden ser de distintas composiciones, formando una estructura laminar. Las láminas se acomodan en forma escalonada, esto permite que presente una unión química fuerte en los ejes cristalográficos a y b, pero sólo cuenta con interacciones débiles en el eje c. Estás características permiten que tengan propiedades físicas y químicas únicas, como la capacidad para adsorber iones en su interfaz. En química las arcillas son silicatos de aluminio o magnesio hidratados, pero también pueden estar compuestas por otros elementos como: hierro, potasio, calcio, sodio, entre otros. Estos materiales cuentan con una gran variedad de propiedades fisicoquímicas tales como una gran capacidad de adsorción, pueden alojar moléculas en su espacio interlaminar, presentan tamaños

de poro seis veces más grandes que el de las zeolitas, tienen un gran capacidad de intercambio iónico, entre otras (Vieira Coelho y Santos, 1988). Las arcillas se pueden clasificar en su capacidad de intercambio iónico y por la carga neta que tienen en las láminas. Las arcillas neutras, no cuentan con capacidad de intercambio iónico y son muy escasas. Las arcillas catiónicas son muy abundantes en la naturaleza y tienen una carga neta superficial negativa en la lámina y por lo tanto se encontrarán cationes en la región interlaminar equilibrando el balance de las cargas.

1.3.1 Arcillas aniónicas

Las arcillas aniónicas o mejor conocida como hidrotalcitas (HT) son minerales naturales de color blanco con un lustre nacarado. La hidrotalcita es un sólido poroso de estructura laminar con propiedades básicas. Estas arcillas no son abundantes en la naturaleza como las arcillas catiónicas. Sin embargo, en 1842 se descubrió este mineral en Suecia. La fórmula exacta para la hidrotalcita y otros minerales isomorfos se presentó por E. Manasse, $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3{\cdot}4H_2O$ (Cavani y col., 1991).

La fórmula general de la HT es $[(M^{2+})_{1-x}(M^{3+})_x(OH)_2]^x+[(A^{m-})_{x/m}nH_2O]^{x-}$ donde: M^{2+} y M^{3+} son metales di y trivalentes, respectivamente; A^{m-} es un anión de carga m; x es la relación metálica molar M^{2+} /(M^{2+} + M^{3+}) y pueden tener valores de 0.20 a 0.33; y n es el número de moléculas de agua de cristalización.

La estructura de la hidrotalcita proviene de la estructura de la brucita, en la cual el catión magnesio se encuentra coordinado hexaédricamente a seis grupos hidroxilo formando estructuras octaédricas. Estos octaedros al compartir sus orillas, forman láminas bidimensionales. Cuando algunos cationes Mg^{2+} se reemplazan por Al^{3+}, se forma la hidrotalcita y el arreglo laminar adquiere carga residual positiva (Figura 1.9). De igual manera, se pueden formar HT con otros metales divalentes (desde Mg^{2+} a Mn^{2+}, el Cu^{2+} requiere de otro catión divalente) y trivalentes que tengan un radio atómico entre 0.5 Å y 0.8 Å, a excepción del V^{3+} y del Ti^{3+} que son inestables al contacto con el aire (Tabla 1.2). Las capas tipo

brucita de las HT pueden ordenarse unas sobre otras con dos simetrías diferentes, romboédrica o hexagonal, esto dependerá de la composición de la capa tipo brucita y del método de síntesis (Cavani y col., 1991).

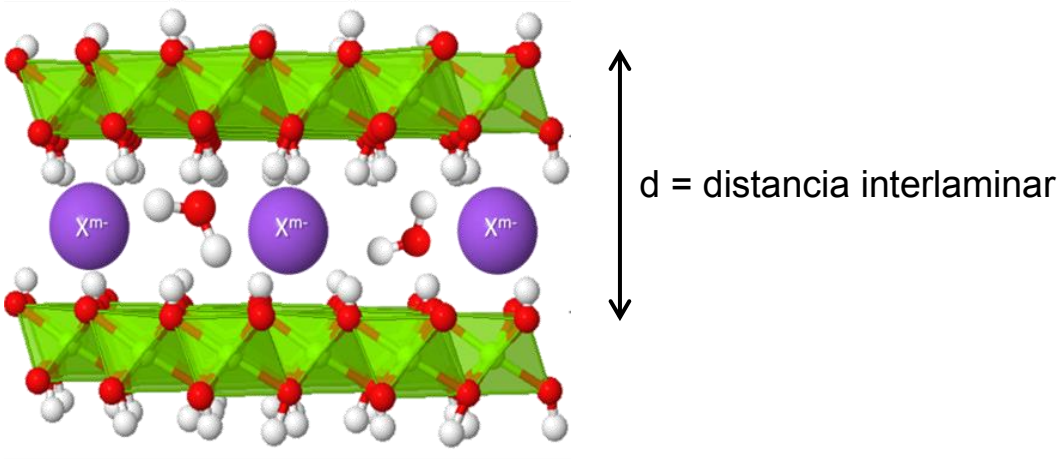


Figura 1.9. Estructura de una hidrotalcita.

Para compensar la carga positiva se requiere un anión que generalmente reside en la zona interlaminar, junto con moléculas de agua. El anión interlaminar presente en las HT naturales es el carbonato y presenta mucha estabilidad, pero se pueden sintetizar HT con otros aniones (F^-, Cl^-, Br^-, I, ClO_4^-, NO_3^-, ClO_3^-, IO_3^-, OH^-, CO_3^{2-}, SO_4^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, WO_4^{2-}, CrO_4^{2-}; $Fe(CN)_6^{3-}$, $Fe(CN)_6^{4-}$, $SiO(OH)_3^-$, ADN, porfirinas, ftalocianinas, pigmentos naturales, entre otros). La distancia interlaminar **d** de estos materiales es determinada por el número, tamaño orientación y fuerza de los enlaces entre los aniones y los grupos hidroxilo de las capas. El espacio interlaminar es igual a la diferencia entre el valor de **d** menos 4.8 Å (longitud del espesor de la capa).

Tabla 1.2. Radios iónicos de algunos cationes (Å) (Cavani y col., 1991).

M^{2+}	Mg	Cu	Ni	Co	Zn	Fe
	0.65	0.69	0.72	0.74	0.74	0.76
M^{3+}	Al	Ni	Co	Fe	Mn	Cr
	0.54	0.62	0.63	0.64	0.66	0.69

1.3.1.1 Estabilidad térmica de las hidrotalcitas

Las hidrotalcitas sufren los siguientes cambios cuando son sometidas a calentamiento (Mascolo y Marino, 1980):

1) Se pierden las moléculas de agua interlaminares cuando se calienta a 150°C, manteniéndose la estructura laminar quedando retenidos los carbonatos.
2) Cuando se realiza una calcinación de 275 a 450 °C se pierden, de manera simultánea, los grupos hidroxilos en forma de agua y los carbonatos como dióxido de carbono.
3) Si la temperatura no excede a los 600°C, la HT tiene la capacidad de regenerarse, es decir que volverá a su estructura original en contacto con una solución que contenga el anión adecuado. A esto se le conoce como efecto memoria y es una de las propiedades más interesantes de la HT (Cavani y col., 1991).
4) A temperaturas superiores a 600°C se forman óxidos de magnesio, de aluminio y de aluminato de magnesio y no se efectuará el efecto memoria. Estos óxidos son amorfos o algunos con estructura espinela ($MgAlO_4$).

1.3.1.2 Diferentes síntesis de hidrotalcitas

1.3.1.2.1 Métodos de coprecipitación

Método para obtener un sólido al añadir un agente precipitante a disoluciones acuosas de los componentes deseados.

a) **Coprecipitación a pH constante**. Este es el que más se emplea para sintetizar HT. Las sales que proporcionarán los cationes di y trivalentes se disuelven en agua, por otro lado se disuelve el agente precipitante ($NaOH$ o $NaCO_3$) también en agua. Posteriormente, el hidrotratamiento se efectúa de manera convencional, es decir, calentando ambas

soluciones entre 60 y 80°C, las cuales se adicionan en un tercer recipiente controlando la adición para mantener un pH en un intervalo de 7 a 13 y manteniendo agitación constante. El precipitado se lava con agua y se recupera por decantación para posteriormente secarse a una temperatura no mayor a 120°C.

b) **Coprecipitación a pH variable o coprecipitación a alta saturación**. Las HT que se obtienen por este método son menos cristalinas que las obtenidas a pH constante. Este método se diferencia del anterior en que la solución de sales se adiciona de forma rápida a la solución con el agente precipitante, bajo una agitación vigorosa. De igual manera, el precipitado se lava y seca a una temperatura no mayor de 120°C (Cavani y col., 1991).

1.3.1.2.2 Método sol-gel

Primero se obtiene un sol dispersando alcóxidos metálicos que contengan los metales di y trivalente en un líquido, éstos forman redes o cadenas de átomos transformando la fase de sol a gel. Posteriormente, este gel se somete a un tratamiento térmico para obtener compuestos cristalinos con áreas específicas mayores que los métodos convencionales de coprecipitación (Paredes y col., 2006).

1.3.1.2.3 Método de intercambio

Este método funciona para obtener HT con aniones diferentes al carbonato. A estas HT se les conoce como hidrotalcitas pilareadas o intercaladas. La selectividad de los aniones divalentes es mayor que la de los aniones monovalentes. Los iones pueden ser inorgánicos u orgánicos (Evans y Slade, 2006). Las HT se pueden pilarear por tres métodos:

a) Coprecipitación directa

b) Intercambio directo
c) Intercambio por reconstrucción de compuestos calcinados

1.3.1.2.4 Método de reconstrucción

Este método consiste en la calcinación de las HT a temperaturas entre 400 y 600°C para generar óxidos mixtos. Después, se ponen en contacto con disoluciones acuosas que contengan al anión que se desea intercalar y por efecto memoria la HT se reconstruirá (Rivera y col., 2007).

1.3.1.2.5 Método por microondas

La coprecipitación de sales de los metales precursores se efectúa a pH constante añadiendo una base y el tratamiento hidrotérmico se hace por irradiación de microondas para obtener cristales con un tamaño controlado. Además se reduce considerablemente el tiempo de síntesis ya que este hidrotratamiento se puede llevar a cabo en 10 min, dando buenos resultados (Rivera y col., 2006).

1.3.1.2.6 Método por ultrasonido

Paredes (2007), reportó la síntesis de hidrotalcita por el método de sol-gel. Como primer paso se dispersan los alcóxidos metálicos que contengan los metales di y trivalente en un líquido irradiando con ultrasonido a una potencia de 2.4 kW, durante 30 min, con una frecuencia de 45 kHz (en modo de pulsos) a una temperatura de 80 °C; para que estos formen redes o cadenas de átomos transformando la fase de sol a gel. Posteriormente, a este gel se le ajusta un pH básico con una base y somete a un tratamiento hidrotérmico irradiando en un baño de ultrasonido con una potencia de 3.8 kW, durante 30 min a una frecuencia de 45 kHZ (en modo de pulsos) y a una temperatura de 80°C. Nuevamente, se reduce el tiempo de síntesis y se obtienen muestras puras y cristalinas.

1.3.1.3 Aplicaciones de las hidrotalcitas

Las aplicaciones que tienen las hidrotalcitas así como los óxidos mixtos formados a partir de su calcinación, son muchas y de gran variedad. Sus usos dependerán de su composición, cristalinidad, estabilidad térmica, etc. Se hace uso de las HT en áreas como la catálisis, la industria, la medicina, tratamiento de agua, entre otras.

En catálisis heterogénea las HT se usan como catalizadores, precursores o como soporte de catalizadores y fotocatalizadores. Tienen importancia en procesos como reacciones de polimerización de olefinas (Cavani y col., 1991) y en la degradación de contaminantes orgánicos como alcoholes (Paredes y col., 2011, Pérez-Bernal y col., 1991), colorantes orgánicos (Parida y col., 2006), entre otros. También, se han usado en reacciones de hidrogenación, por medio de sus óxidos mixtos para la hidrogenación de acetileno (Monzón y col., 1999), nitrilos (Medina y col., 1997), grupos carbonilo (Castignoli y col., 1995), entre otros.

Una de las aplicaciones de mayor repercusión industrial es su uso como componente en los materiales de PVC para hacer que mantengan fuerza y blancura durante más tiempo (Wang y Zhang; 2004, Kaluskova y col., 2004). Otras aplicaciones industriales son como retardante de la combustión y aislante de cables para que tengan resistencia al calentamiento (Camino y col., 2001).

En medicina su aportación es como antiácidos y como soportes de fármacos o materiales de liberación controlada (Parashar y col., 2012).

En el tratamiento de aguas las hidrotalcitas se pueden usar como intercambiadores de aniones, incluso tienen una mayor capacidad de intercambio que las resinas tradicionales y una mayor resistencia al calentamiento (Miyata, 1983, Reichle, 1986, Das y col., 2004). Asimismo, se han empleado como adsorbentes de sustancias tóxicas como arseniato, cromato, selenito o vanadato en aguas residuales (Zhang y col., 2003; Carriazo y col., 2007). También, se han usado sus óxidos mixtos para adsorber contaminantes orgánicos como fenoles, colorantes, entre otros (Ulibarri y col., 1991, El Gaini y col., 2009; Valente, J. S., 2009). Mantilla y col., (2011) usaron una hidrotalcita de MgAl reconstruida por efecto memoria, para la degradación fotoasistida de 4-clorofenol y *p*-Cresol. Parida

y col. (2006) inmovilizaron ftalocianina de cobre en una hidrotalcita ZnAl y la emplearon como fotocatalizador para la decoloración de azul de metileno.

De igual manera, los óxidos mixtos de hidrotalcitas y compósitos de hidrotalcita con semiconductores como titania, óxido de zinc, entre otros se han empleado como fotocatalizadores para degradar contaminantes orgánicos. Los óxidos mixtos de hidrotalcitas ZnGaAl, CuAl se han usado para degradar fenol (Prince y col., 2015; Alejandre y col., 1999), los de CuMgAl para la oxidación de tricloroetileno (Blanch-Raga, y col., 2013), los de CoAl para la de Tolueno, entre otros. De igual manera, se han degradado colorantes como el azul de metileno con óxidos mixtos de hidrtalcitas ZnAlTi (Wang y col., 2014). Asimismo, los compósitos TiO_2/MgAl, ZnTi/nanoPt y M_xO_y/ZnTi (M = Fe, Sn, Ce) se utilizaron para la degradación fotocatalítica de fenol y rhodamine B y rojo ácido 14, respectivamente (Paredes y col., 2011; Chen y col., 2014, Shen-jie y col., 2014).

Además, cuenta con una capacidad para liberar de forma controlada aniones interlaminares por lo que se han utilizado en fertilizantes para la liberación controlada de nutrientes (Sommer y col., 2010).

Recientemente las hidrotalcitas han sido empleadas con éxito como agentes antimicrobianos (Rocha Oliveira y col., 2015).

Sería interesante estudiar las hidrotalcitas sin calcinar y con compuestos con propiedades fotoactivas (fotoantena) con el objetivo de incrementar la actividad adsorptiva o catalítica.

2 PARTE EXPERIMENTAL

En la Tabla 2.1 se muestran los reactivos empleados para la síntesis de hidrotalcitas.

Tabla 2.1. Reactivos empleados para la síntesis de hidrotalcitas.

Reactivo	Masa Molar	Pureza	Marca
$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	375.14 g/mol	98%	Sigma Aldrich
$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	256.41 g/mol	98%	Sigma Aldrich
$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	291.03 g/mol	98%	Sigma Aldrich
NaOH	40 g/mol	99%	Merck
$C_{32}H_{12}CuN_8O_{12}S_4 \cdot 4Na$	984.25 g/mol	85%	Sigma Aldrich

2.1 Síntesis de hidrotalcitas

El procedimiento general de síntesis consistió en la coprecipitación de disoluciones acuosas de nitratos (2.5 M) que contenían los metales M^{2+} y M^{3+}, donde M^{2+} = Mg^{2+} y Co^{2+} y M^{3+} = Al^{3+}, con NaOH (2 M) como base. Las soluciones se prepararon con agua desionizada. Se sintetizaron con relaciones molares de 2:1, 3:1 y 4:1 a pH constante de 10. La mezcla resultante de dicha coprecipitación, se trató en un reactor con microondas a una potencia de 200 W, una temperatura de 80°C por 10 minutos. Los sólidos se decantaron y lavaron con agua desionizada para eliminar impurezas hasta obtener un pH constante. Posteriormente, se secaron a una temperatura de 60°C por aproximadamente un día, se pulverizaron y guardaron en recipientes herméticos. En la Tabla 2.2 se resumen las condiciones empleadas para sintetizar los diferentes tipos de hidrotalcitas.

Tabla 2.2. Tabla de condiciones de síntesis de HT MgAl y CoAl.

Clave	M^{2+}	Relación molar x	Síntesis			
			pH	Microondas		
				T (°C)	t (min)	Potencia (W)
MgAl2	Mg	2	10	80	10	100
MgAl3		3				
MgAl4		4				
CoAl2	Co	2				
CoAl3		3				
CoAl4		4				

2.2 Síntesis de hidrotalcitas con ftalocianina

Al igual que el método anterior, éste consistió en la coprecipitación de disoluciones acuosas de nitratos (2.5 M) que contenían los metales M^{2+} y M^{3+}, donde M^{2+} = Mg^{2+} y Co^{2+} y M^{3+} = Al^{3+}, con NaOH (2 M) como base y con una solución de clorofilina y ftalocianina de cobre (5 mg de Ftna o Clna en 50 mL,) a un pH constante de 10. La mezcla resultante de dicha coprecipitación, se trató en un reactor con microondas a una potencia de 200 W, una temperatura de 80°C por 10 minutos o en un baño de ultrasonido por 30 min a temperatura ambiente. Los sólidos se lavaron con agua desionizada para eliminar impurezas hasta obtener un pH constante. Finalmente, se secaron a una temperatura de 60°C por aproximadamente un día, se pulverizaron y guardaron en recipientes herméticos. En la Tabla 2.3 se resumen las condiciones empleadas para sintetizar los diferentes tipos de hidrotalcitas.

Tabla 2.3. Condiciones de síntesis para hidrotalcitas con ftalocianina.

Clave	M^{2+}	Relación Molar x	Síntesis		
			pH	Ultrasonido	
				T	t
				(°C)	(min)
MgAl2-Ftna	Mg	2	10	Ambiente*	30
MgAl3-Ftna		3			
CoAl2-Ftna	Co	2			
CoAl3-Ftna		3			
CoAl4-Ftna		4			

2.3 Métodos de caracterización

2.3.1 Difracción de rayos X

Los análisis de DRX se realizaron con en un difractómetro para polvos BRUKER modelo D8 DISCOVER con un detector Linx Eye, utilizando como radiación la línea Kα de cobre (λ = 1.54 nm). El tamaño de paso fue de 0.03 con un incremento de 0.3 para un barrido de ángulos 2Θ de 5 a 70°. Este análisis permite calcular el valor de la distancia interlaminar **d** utilizando la ley de Bragg ($n\lambda = 2d\,sen\theta$). Asimismo, los difractogramas se pueden comparar con las tarjetas clasificadas del Joint Committee of Powder Diffraction Standards (JCPDS) que contienen más de 16, 000 difractogramas de rayos X clasificados y ordenados para identificarlos compuestos cristalinos.

2.3.2 Espectroscopía de infrarrojo con trasformada de Fourier

Esta técnica generalmente permite identificar los grupos funcionales que se encuentra en la muestra a analizar. Para el caso de las HT esta técnica permite observar las bandas características de los aniones interlaminares, las uniones de grupos hidroxilo con los cationes metálicos di y trivalentes, etc. Los análisis se llevaron a cabo en un espectrofotómetro Nicolet modelo Magna FT-Infrarrojo 750.

Las muestras se prepararon con KBr puro (99.999%, Merck) y se analizaron en forma de pastilla. El rango de trabajo para la obtención de los espectros fue de 4000 a 400 cm^{-1} con una media de 32 scans.

2.3.3 Fisisorción de nitrógeno

Esta técnica permite la determinación del área superficial específica así como la distribución y los tamaños de poro de un sólido. Para el análisis de las muestras se utilizó un equipo Micromeritics ASAP 2020. Las HT se desgacificaron de la siguiente forma: para la fase de evacuación se calentaron 80°C por 1h y para la fase de calentamiento las HT de magnesio se calentaron a 150°C durante 6 h y las de cobalto a 130°C por 8h. Los datos de tamaño de poro se obtuvieron a partir de la isoterma de desorción por el método BJH (Desorption dV/dD Pore Volume).

2.3.4 Microscopía electrónica de barrido

Esta técnica proporciona información sobre la morfología y el tamaño de partícula. En este análisis se empleó un microscopio electrónico de barrido JSM-6610LV marca JEOL que opera a 20 kV. Al acoplarse con un análisis de espectroscopía de energía dispersiva de rayos X se puede determinar la composición de las HT.

2.3.5 Espectroscopía ultravioleta-visible

Se utilizó un espectrofotómetro Perkín Elmer Lambda 35, corriendo el barrido desde 300 a 700 nm. La velocidad de escaneo fue de 480 nm/min con un ancho de rendija de 1nm.

2.4 Retención de índigo carmín en las hidrotalcitas

En un vaso de precipitado de 250 mL se adicionaron 100 mL de una solución de índigo carmín (50 ppm) y se dispersaron, por agitación, 0.1 g de las HT sintetizadas. La muestra se expuso a luz solar a partir de las 11:00 hasta las 15:00 (4 h) y se tomaron alícuotas, (aproximadamente 1 mL) cada 30 min, se

centrifugaron a 1200 rpm por 3 min y se obtuvieron los espectros de UV-vis de 300 a 700 nm., verificando la disminución de la banda a 610 nm, ya que es la característica del IC. Asimismo, se hicieron experimentos iguales a los anteriores, pero sin exponer las muestras a luz de ningún tipo. También se realizaron pruebas de fotólisis del índigo carmín, es decir, se sometió la solución con el colorante bajo luz solar en las mismas condiciones descritas anteriormente, pero en ausencia de catalizador. Todas las pruebas se realizaron por duplicado de agosto a noviembre. Para obtener la cantidad adsorbida de índigo carmín, Q, se calculó a partir de la diferencia entre la concentración inicial y la de equilibrio (C_i y C_e, respectivamente) multiplicada por la masa del adsorbente (m) en el volumen de la solución, V:

$$Q = (C_i - C_e)V/m \qquad (2.1)$$

3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Caracterización de hidrotalcitas

3.1.1 Difracción de rayos X

En la Figura 3.1 se presentan los difractogramas de HT con composición Mg^{2+}/Al^{3+} y de diferente relación molar Mg^{2+}/Al^{3} x= 2, 3 y 4, sintetizadas por coprecipitación y tratadas con microondas.

Se observa que todas las muestras son puras y presentan los planos característicos de una hidrotalcita cuyos picos aparecen en los ángulos 11, 22, 33° en 2θ con índices de Miller en (003), (006) y (009), respectivamente (JCPDS 41-1428). Los picos de difracción cuyos índices de Miller son 110 y 113 se presentan aproximadamente a 65° en 2θ que corresponde al orden de los cationes presentes en las láminas de hidrotalcita. Las distancias interlaminares obtenidas a partir de d_{003} son de 8.4 Å y 8.0 Å para las HT MgAl2 y MgAl3 respectivamente, esto indica la presencia de nitratos como aniones de intercambio, en la región interlaminar, en mayor proporción en comparación con carbonatos. Para la HT MgAl4, se obtiene un valor de d_{003} de 7.7 Å esto quiere decir que presenta mayor proporción de carbonatos interlaminares que nitratos (Cavani y col., 1991). Se observa también, que al aumentar la relación molar Mg/Al aumenta la cristalinidad e las hidrotalcitas.

En la Figura 3.2 se muestran los difractogramas de hidrotalcitas con composición Co^{2+}/Al^{3+} con diferente relación molar Co^{2+}/Al^{3} x= 2, 3 y 4, sintetizadas por coprecipitación y tratadas con microondas. A diferencia de las HT de magnesio, son menos cristalinas. Además, se observa más ruido en los difractogramas debido a que el cobalto presenta fluorescencia con el ánodo de Cu del equipo.

En el difractograma de la HT CoAl2 se puede observar que el pico (003) presenta dos máximos en 10.0 y 11.2° 2Θ. Los picos con índices de Miller (110) y (113) no están bien definidos, lo que indica un desorden de los cationes en las láminas (Ayala y col. 2011). El ion cobalto tiene un tamaño mayor que el ion de magnesio, ocasionando distorsiones en la red. Además, también se observan

picos armónicos de éstos. Cuando se obtiene el valor de $d_{(003)}$ para el primer pico se obtiene un valor de 8.4 Å y cuando esto se hace para el segundo pico se obtiene un valor de 7.8 Å. Con estos valores se puede interpretar que la hidrotalcita tiene regiones en las que presenta nitratos interlaminares y otras en las que tiene carbonatos interlaminares. Otra interpretación es que esta relación molar Co/Al de 2 se presenta hidrotalcitas cristalinas en el sistema hexagonal y romboédrico.

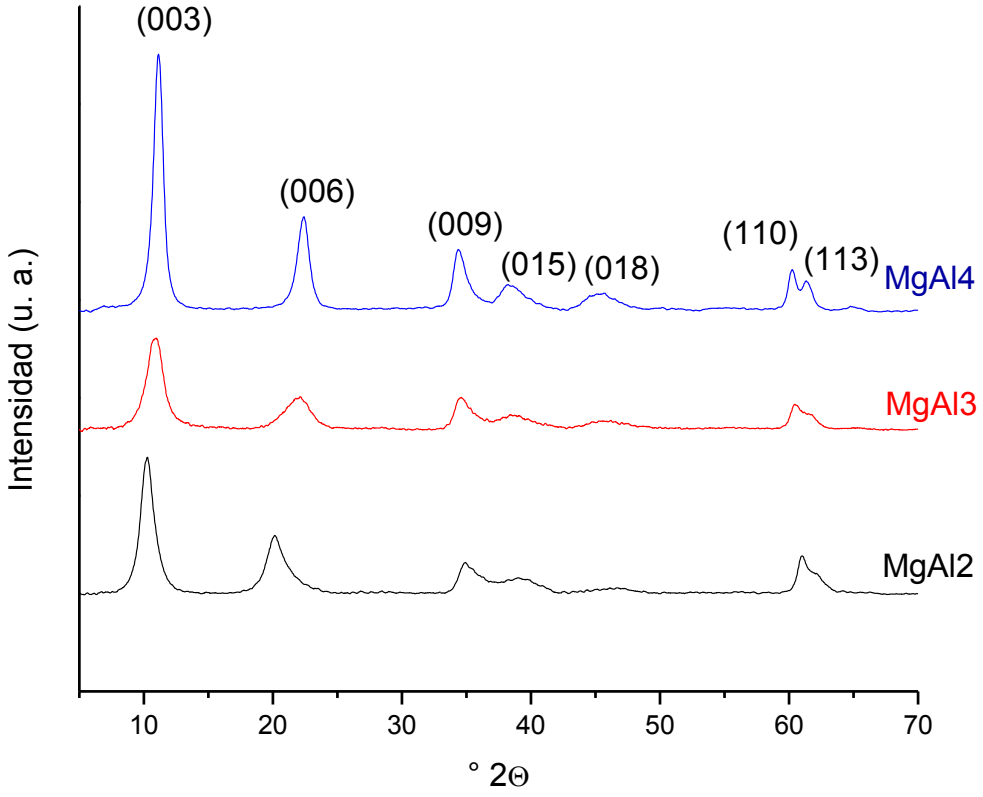


Figura 3.1. Difractogramas de rayos X para hidrotalcitas MgAl con relaciones metálicas molares 2, 3 y 1.

Las distancias interlaminares calculadas con $d_{(003)}$ son 8.4 Å para la HT CoAl3, lo que indica la presencia entre las láminas de iones nitrato en mayor proporción que carbonatos. El valor de d_{003} para la CoAl4 es de 7.7 Å. Al igual que para la hidrotalcita MgAl, al aumentar la relación Co/Al los picos de difracción son

más intensos y más estrecho, indicando que la cristalinidad aumenta. Se hace notar que el método de síntesis de las muestras de hidrotalcita con cobalto resultó efectivo, reduciendo considerablemente el tiempo de síntesis.

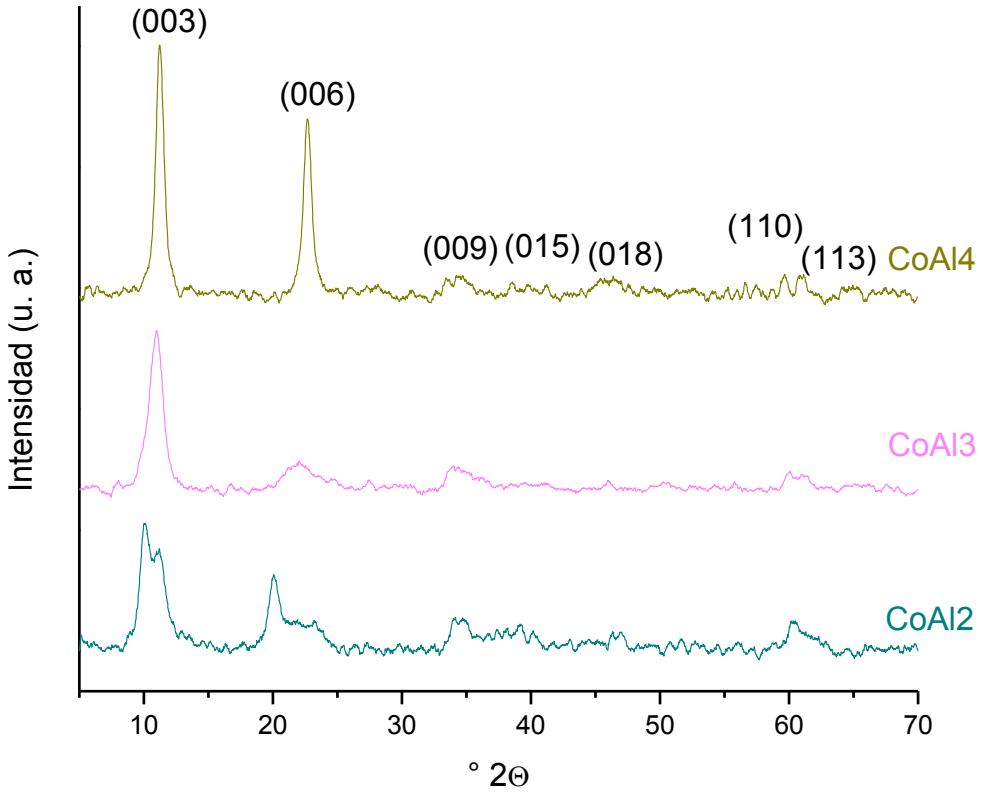


Figura 3.2. Difractogramas de rayos X de hidrotalcitas CoAl con relaciones molares metálicas de 2, 3 y 4.

4.1.2 Espectroscopía de infrarrojo (FTIR)

En la Figuras 3.3. y 3.4 se observan los espectros de infrarrojo para las muestras de MgAl y CoAl, respectivamente, con las tres relaciones metálicas sintetizadas. Según los espectros IR se determinan, en concordancia a los difractogramas de rayos X, que las muestras son hidrotalcitas puras. Las bandas que se encuentran alrededor de 3494 cm^{-1} se atribuyen a vibraciones de

estiramiento de los grupos OH de las láminas de HT. La banda que aparece aproximadamente en 1648 cm^{-1} se debe al modo vibracional de la deformación del agua interlaminar. La banda que aparece a 1385 cm^{-1} se debe al modo de vibración antisimétrica de tensión de los enlaces N-O de los nitratos. Las bandas cerca de 843 y 638 cm^{-1} se deben a los cuatro modos vibracionales v_1, v_2, v_3 y v_4 de nitratos, respectivamente. Las bandas en las regiones 410 - 850 cm^{-1}, se deben a los movimientos traslacionales entre Al-OH, Mg-OH y Co-OH, respectivamente cm^{-1} (Cavani y col., 1991; Rivera y col., 2006).

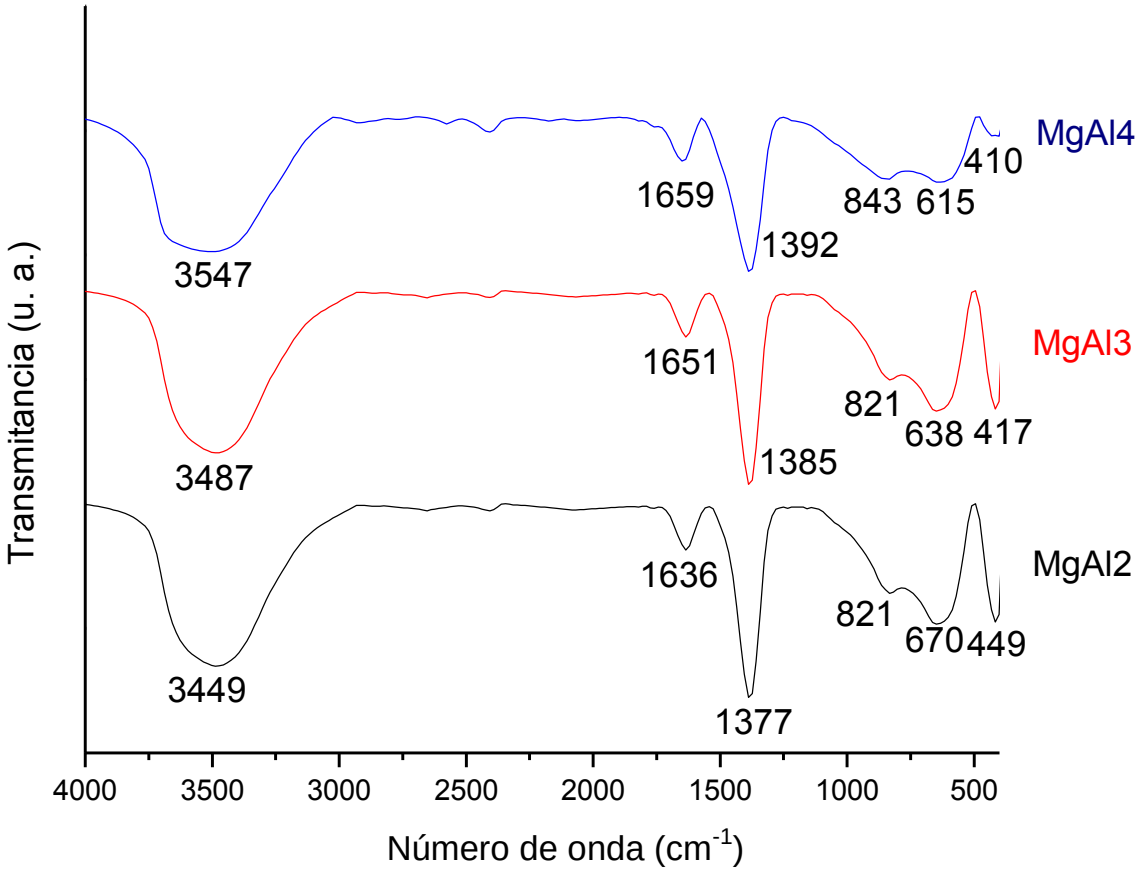


Figura 3.3. Espectro infrarrojo de las hidrotalcitas MgAl con relaciones molares 2, 3 y 4.

Se puede ver que el cobalto no modifica significativamente la composición de las hidrotalcitas, pero sí la estructura como se observó por difracción de rayos X.

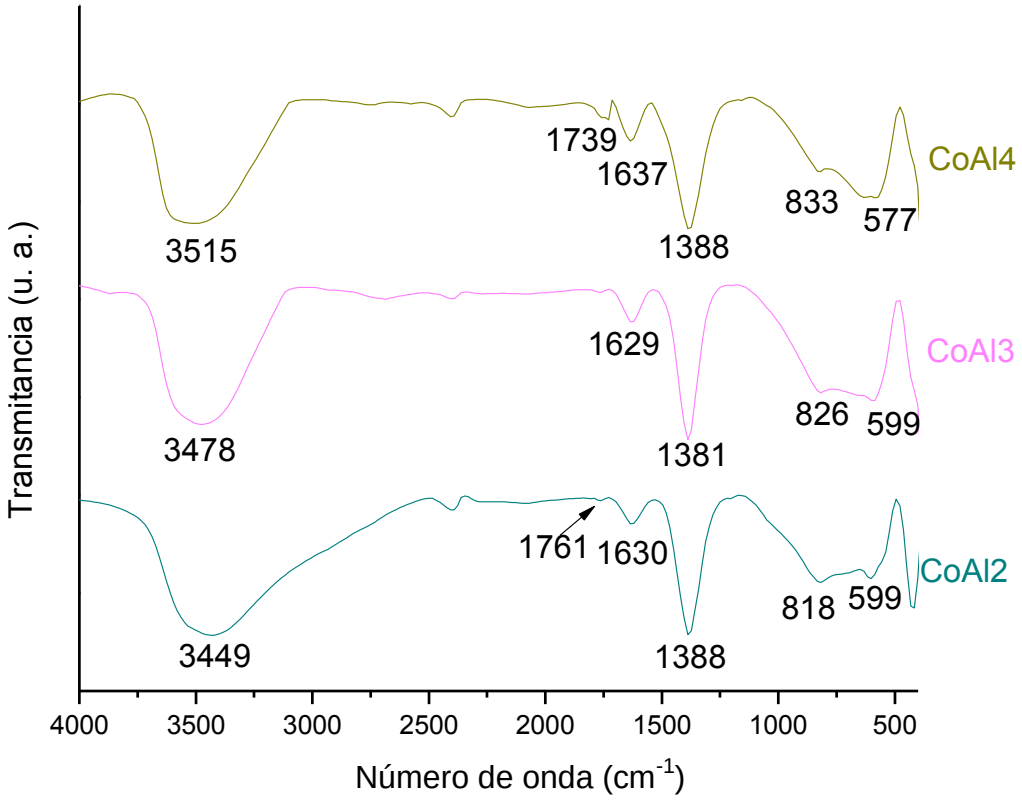


Figura 3.4. Espectro infrarrojo de hidrotalcitas CoAl con relaciones molares de 2, 3 y 4.

3.1.3 Fisisorción de nitrógeno

En la Figura 3.5 se presentan las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de las muestras MgAl y CoAl con relaciones metálicas molares de 2:1, 3:1 y 4:1. Todas las isotermas son del tipo IV según la clasificación IUPAC lo que indica que las hidrotalcitas son sólidos micro y mesoporosos. Las hidrotalcitas de Mg/Al y Co/Al con relación metálica 4:1 muestra un lazo de histéresis tipo H2, lo que indica que es un material mesoporoso con una distribución de tamaño de poro

y morfología no bien definida. Las demás hidrotalcitas muestran un lazo de histéresis H3 que son característicos de materiales laminares con poros tipo rendija. Con el aumento de la relación molar M^{2+}/M^{3+} a un valor de 4, se aprecia un cambio de poro tipo rendija a cuello de botella (Sommer y col., 2013).

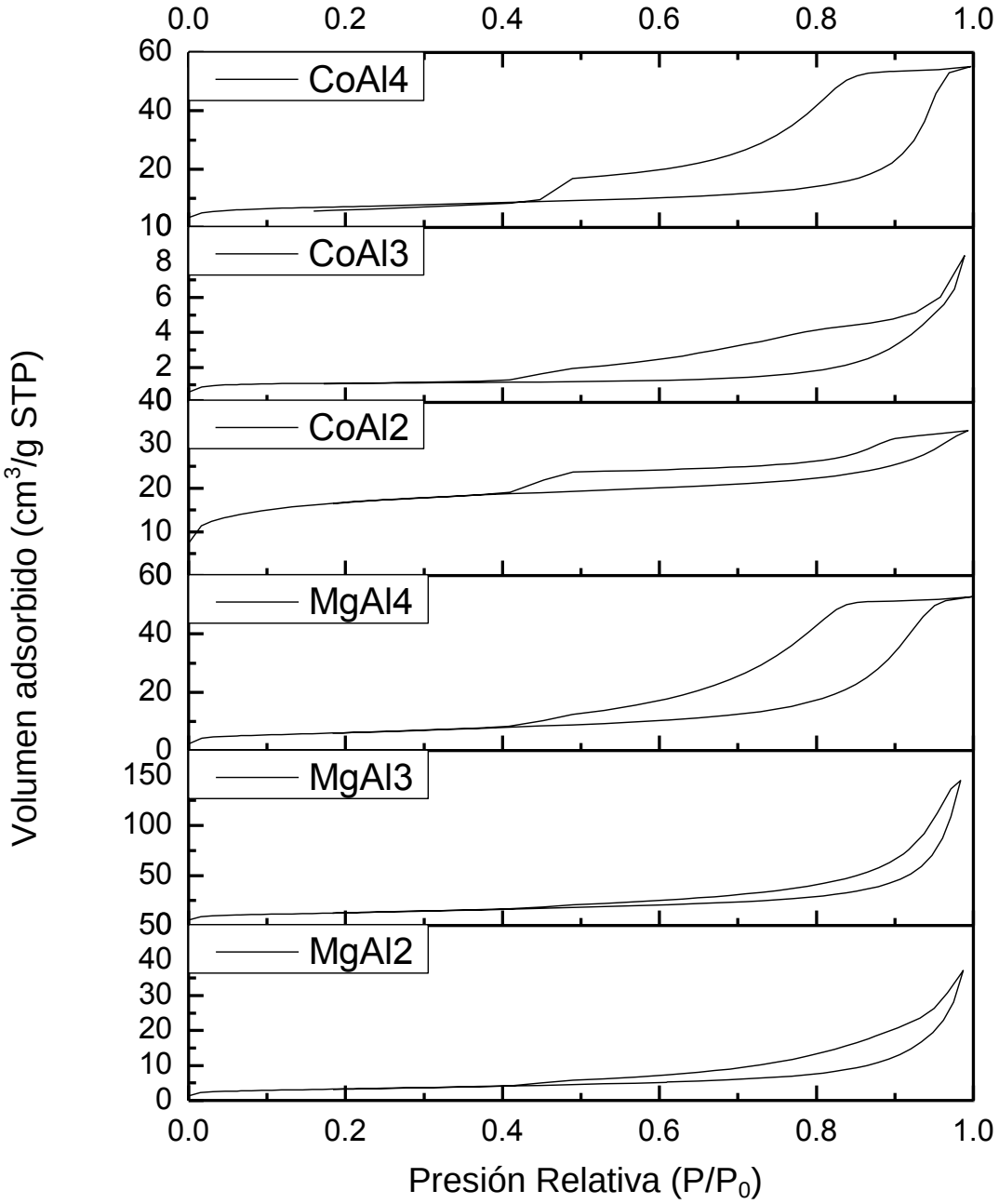


Figura 3.5. Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de las muestras MgAl y CoAl con relaciones molares de 2, 3 y 4.

La distribución de tamaños de poro para las muestras MgAl con relaciones molares de 2, 3 y 4 se puede ver en la Figura 3.6. Para las muestras MgAl2, MgAl3 y MgAl4 se observa un pico cerca de los 35 Å lo que indica la presencia de mesoporos. Además, también presentan un pico ancho que para la muestra MgAl2 va desde los 30 a hasta los 200 Å, para la muestra MgAl4 va desde los 30 a los 140 Å.y para la muestra MgAl3 se presenta una mayor distribución de tamaños de poros que van desde los 30 hasta los 500 Å

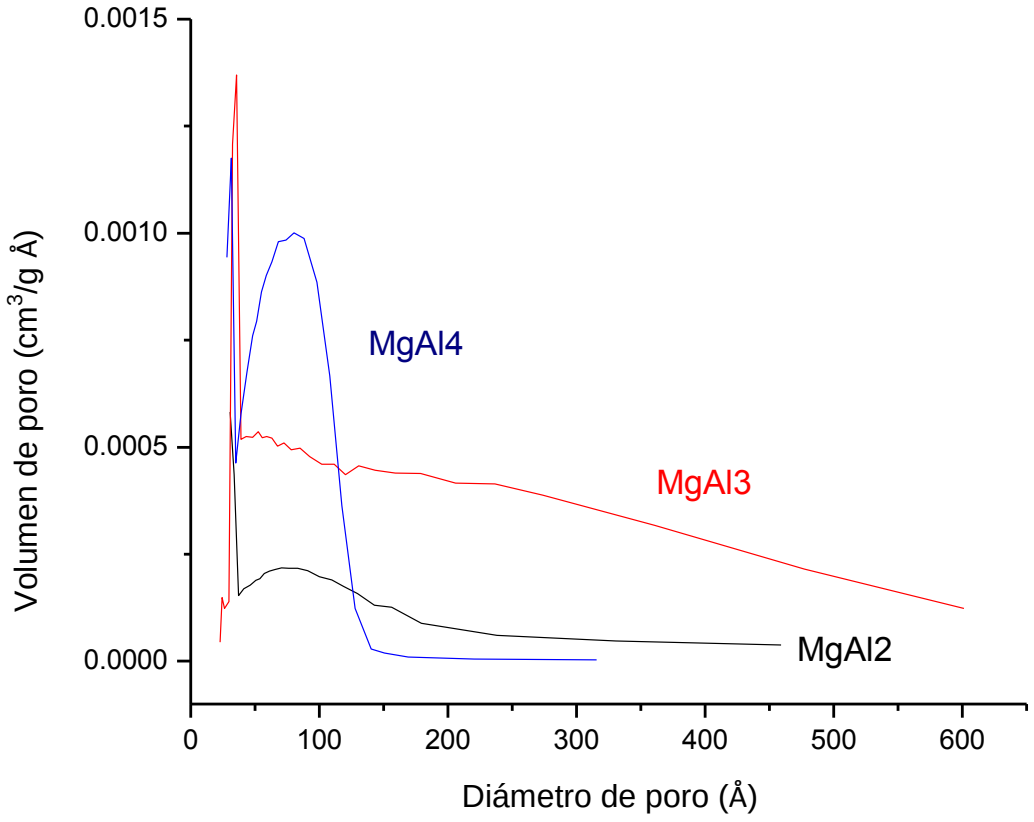


Figura 3.6. Distribución de tamaño de poro de las hidrotalcitas MgAl con relaciones molares de 2, 3 y 4.

Asimismo, en la Figura 3.7 se observa la distribución de tamaño de poro para las muestras de CoAl con las mismas relaciones molares que las anteriores. La muestra CoAl2 tiene un pico con un máximo aproximadamente 30 Å lo que

demuestra la presencia de mesoporos en la muestra. La HT CoAl3 tiene un pico muy pequeño con un máximo en 31 Å mostrando la existencia de pocos mesoporos. Para la muestra CoAl4 se observa una distribución similar que la de MgAl4, pero presenta el máximo del pico a 90 Å. un pico intenso en 32 Å y otro ancho con valores desde 21 a 129 Å lo cual indica la presencia de mesoporos, pero con diferentes tamaños. Esto demuestra que las hidrotalcitas MgAl4 y CoAl4 son muy similares texturalmente, mientras que las demás no.

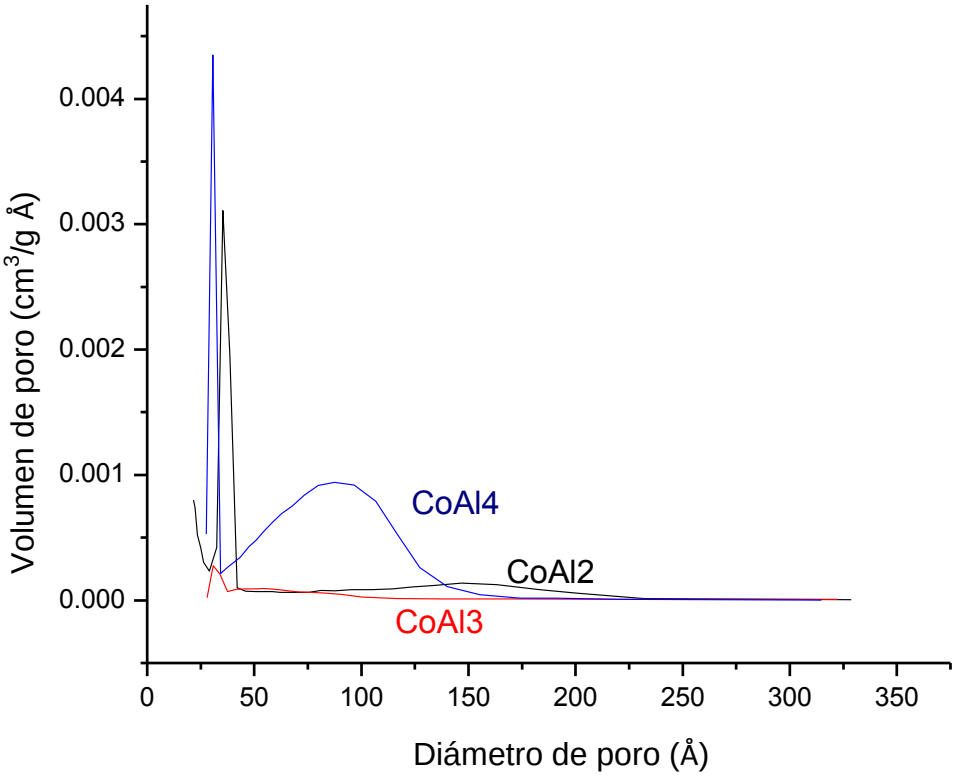


Figura 3.7. Distribución de tamaño de poro de las hidrotalcitas CoAl con relaciones molares de 2, 3 y 4.

En la Tabla 3.1 se puede ver los datos de textura obtenidos a partir de las isotermas de adsorción y desorción de las hidrotalcitas sintetizadas.

Tabla 3.1. Propiedades texturales de las hidrotalcitas MgAl y CoAl con relaciones metálicas molares 2, 3 y 4.

Muestra	S_{BET} (m^2/g)	$S_{Langmuir}$ (m^2/g)	S_{micro} (m^2/g)	$S_{externa}$ (m^2/g)	V_{total} (cm^3/g)	$D_{promedio}$ (Å)
MgAl2	11	15	3	9	0.05	104
MgAl3	44	58	9	35	0.02	144
MgAl4	21	29	4	17	0.08	63
CoAl2	59	77	29	30	0.04	49
CoAl3	4	5	3.4	0.7	0.009	66
CoAl4	25	33	9	16	0.08	60

Para las muestras MgAl se aprecia que a una relación molar de 3 se obtiene un hidrotalcita con mayor área epecífica de 44 m^2/g. A mayores o menores relaciones molares, las áreas resultaron ser menores. Probablemente la muestra MgAl3 esté constituida por cristales de menor tamaño.

Para las muestras CoAl el comportamiento en cuanto al área específica es contrario a las muestras de magnesio. La hidrotalcita con relaciones molares de 2 y 4 resultaron con áreas mayores que a una relación de 3. El aumento del área puede estar relacionado con una mayor presencia de iones nitrato en la región interlaminar (Fetter y col., 2000): Este resultado está en acuerdo con lo observado por difracción de rayos X en la muestra CoAl2 donde el pico (003) se desdobla.

4.1.4 Microscopía electrónica de barrido

En la Figura 3.8 se pueden observar las micrografías de las hidrotalcitas MgAl3 y CoAl2. En el caso de la muestra MgAl3 se observa que el tamaño de partícula es del orden de 4 µm. Las partículas presentan morfología similar y forman aglomerados. Estos resultados están en acuerdo con los reportados en la literatura para hidrotalcitas MgAl.

Para la muestra de CoAl2 se observan partículas pequeñas, del orden de 2 µm, sobrepuestas a aglomerados grandes de hasta 500 µm.

Por el análisis de energía dispersa de rayos X (Figura 3.9) se obtienen las cantidades de Mg, Co o Al de las MgAl3 y CoAl2. También, un pico poco intenso que confirma la presencia de nitrógeno debido a los nitratos. Para la muestra MgAl3 se obtiene 19 % de peso atómico de Mg y 6.2 % de Al, Tabla 3.2. La muestra CoAl2 presenta 16.5 % de Co y 80% de Al.

El método de irradiación por microondas indica que todos los cationes reaccionan para la formación de la hidrotalcita. De hecho, en la Figura 3.10 se puede observar la distribución homogénea de los cationes de cobalto para la muestra CoAl2.

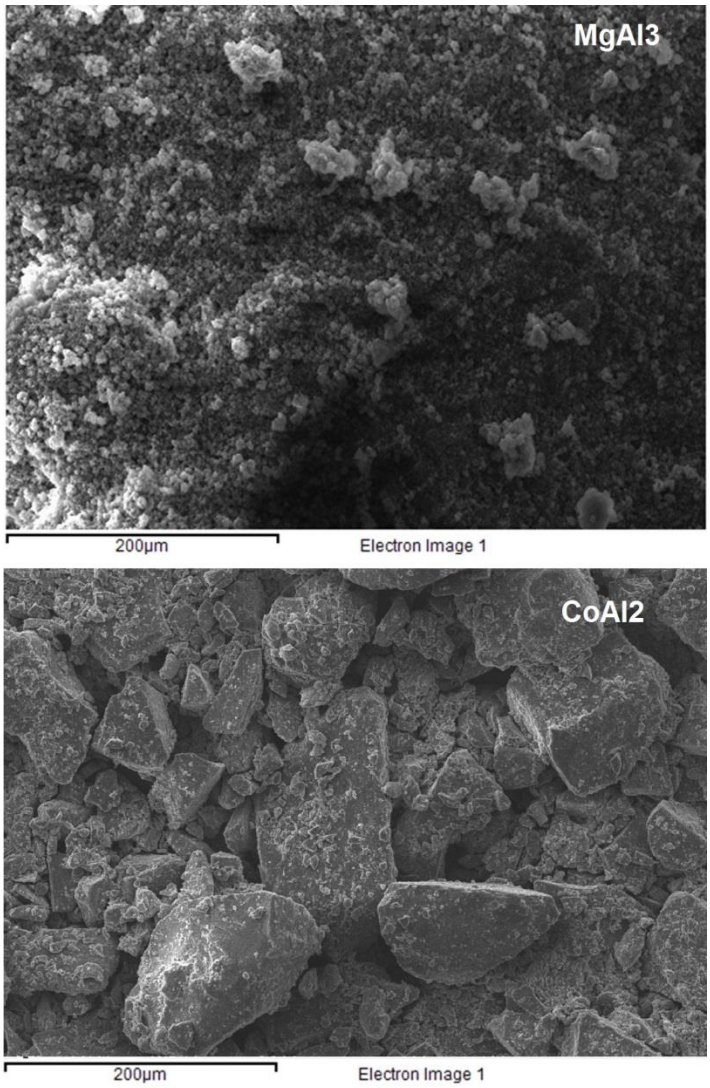


Figura 3.8. Micrografías a 100x MgAl3 y CoAl2.

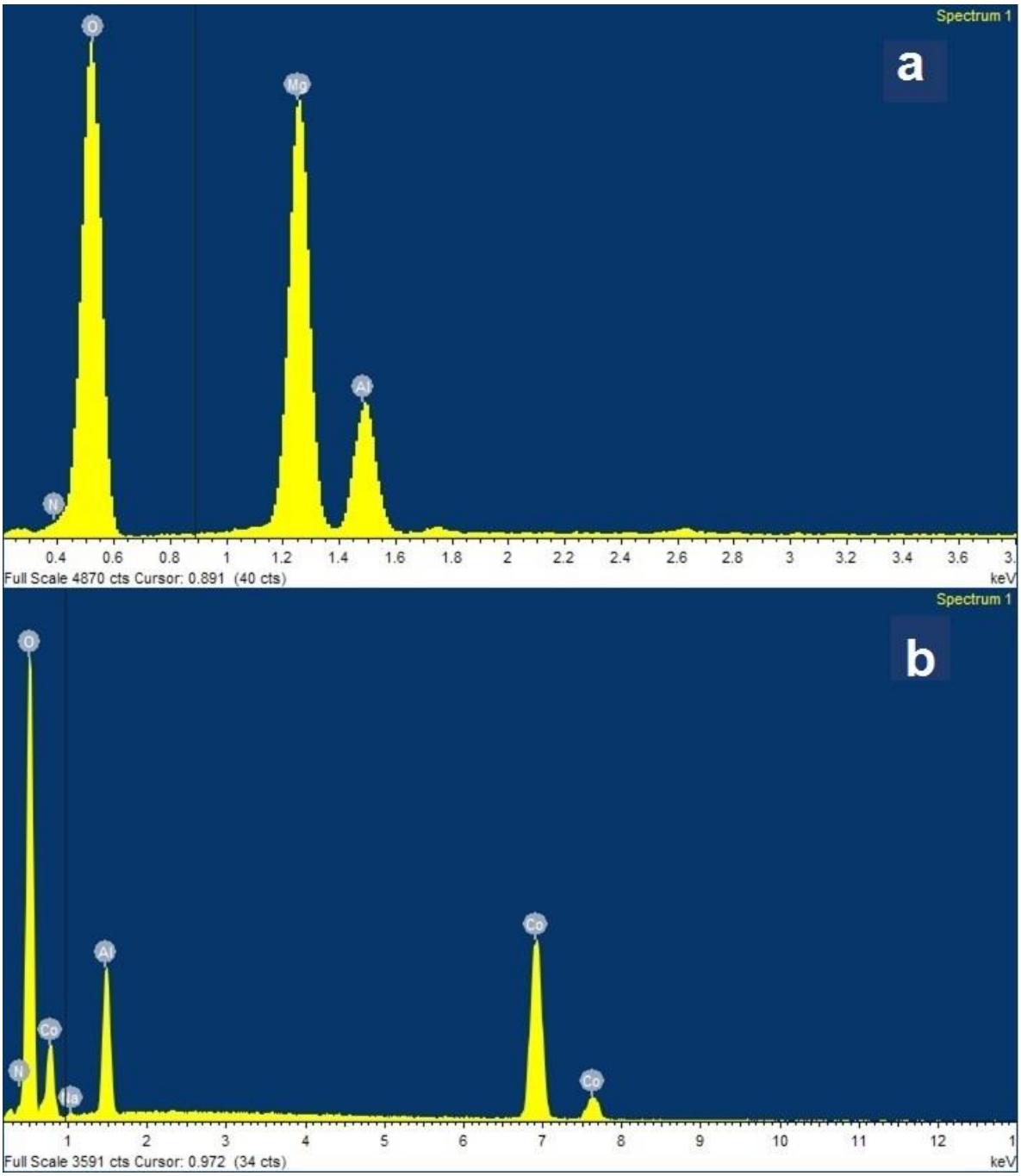


Figura 3.9. Análisis de energía dispersa de rayos X para a) MgAl2 y b) CoAl2.

Tabla 3.2. Análisis elementales en peso para las muestras MgAl3 y CoAl2 obtenidos por EDS.

Muestra	**% Mg**	**% Co**	**% Al**	**Relación molar real**
MgAl3	19.0		6.2	3.1
CoAl2		16.5	8.0	3.1

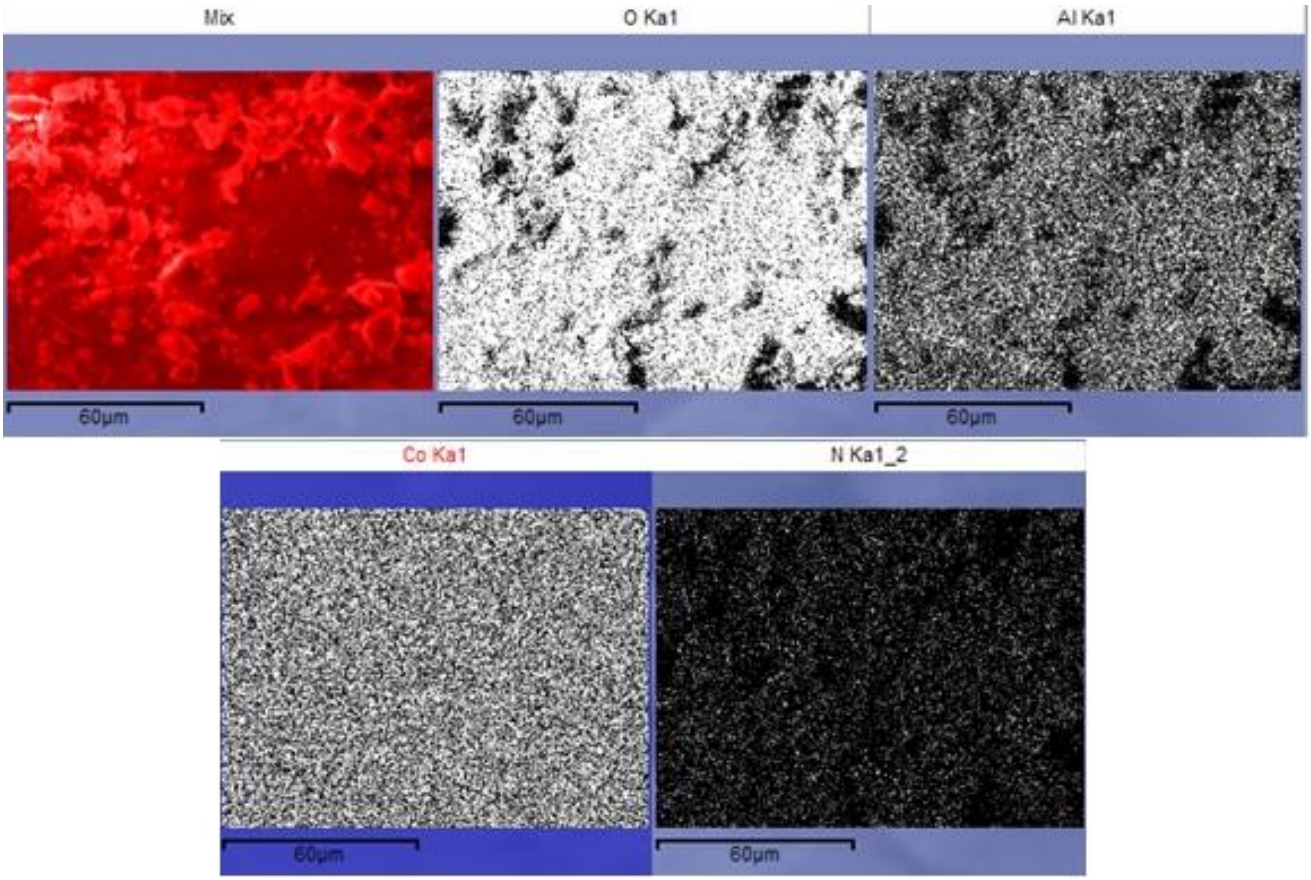


Figura 3.10. Mapeo de composición para la muestra CoAl2 por energía dispersa de rayos X.

3.2 Caracterización de hidrotalcita con ftalocianina

3.2.1 Difracción de rayos X

En la Figura 3.11 se reportan los difractogramas de rayos X de las hidrotalcitas MgAl y CoAl con ftalocianina en relaciones metálicas molares de 2 y 3. La muestra MgAl3-Ftna presenta un pico de difracción a (003) aproximadamente en 11° (2 Θ), con distancia interlaminar del orden de 8 Å. El pico de la muestra MgAl2-Ftna se desdobla teniendo un máximo a 10 y otro 11.6 ° (2 Θ) con distancias interlaminares de 8.6 y 7.6 respectivamente. Esto indica que la ftalocianina puede estar intercalada paralelamente entre las láminas o adsorbida en los borde de las láminas. Se obtienen láminas con cargas a mayor relación molar de 2, lo que puede fijar con más intensidad las moléculas de Ftna. El doblete de los picos (00l) en la muestra MgAl2-Ftna, podría atribuirse a la presencia, en mayor cantidad, de ftalocianina adsorbida. Además, se observa que la Ftna no interfiere en la distribución de los cationes en las láminas de la hidrotalcita dado que los picos de difracción (110) y (113) son intensos y bien definidos.

Las hidrotalcitas CoAl, que contienen ftalocianina, presentan menor cristalinidad que las de MgAl, dado que los picos de difracción son menos intensos y menos definidos. La ftalocianina dificulta la difusión del cobalto para la formación de las láminas por impedimento estérico. Este es el mismo resultado que el reportado por Rocha Oliveira y col. (2015) para la hidrotalcita con cobre y clorofilina.

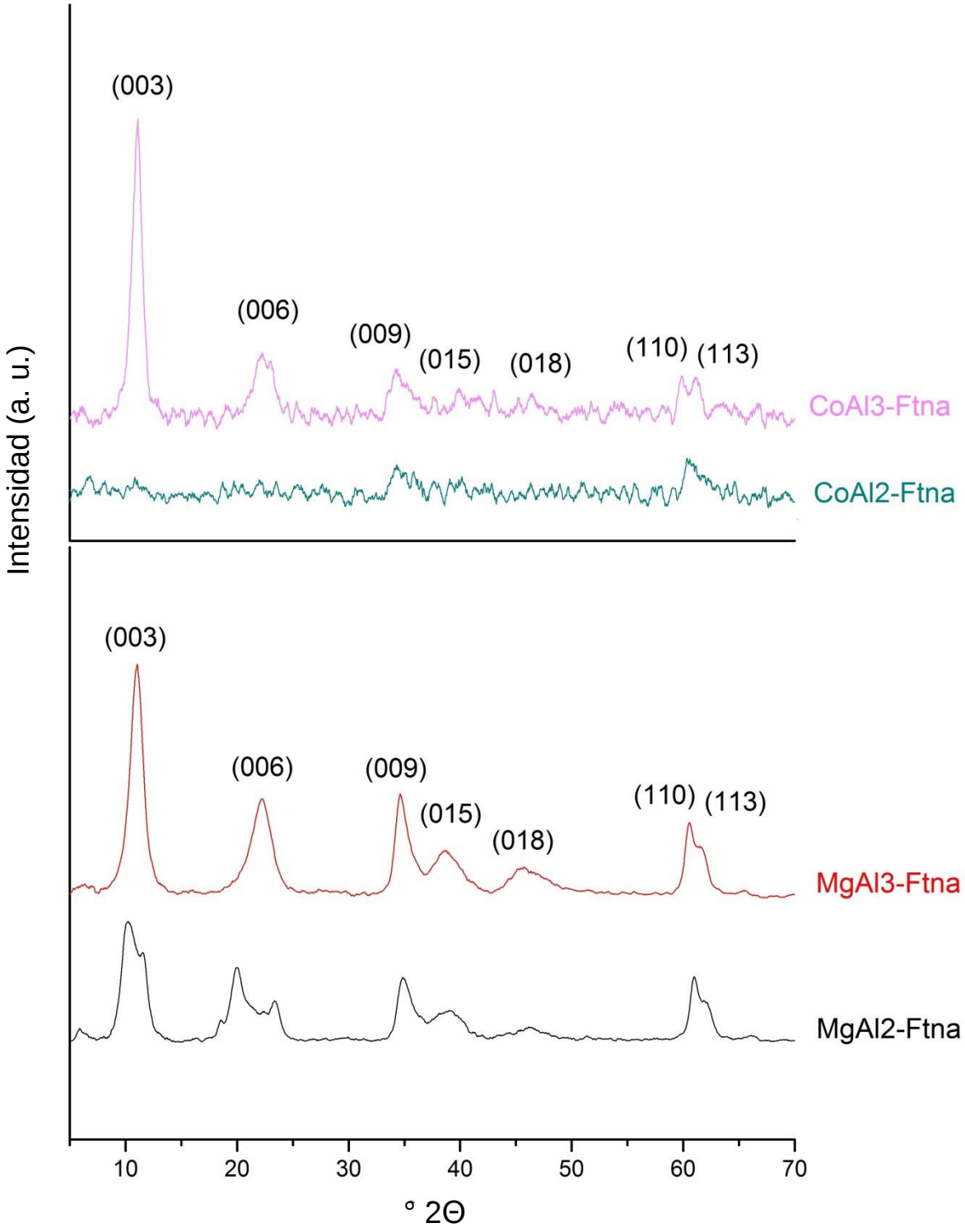


Figura 3.11. Difractogramas de rayos X de hidrotalcitas MgAl-Ftna y CoAl-Ftna con relaciones metálicas molares de 2 y 3

3.2.2 Espectroscopía de infrarrojo (FTIR)

En la Figura 3.12 se presentan los espectros de IR de las muestras MgAl2-Ftna, MgAl3-Ftna, CoAl2-Ftna y CoAl3-Ftna. En todas las curvas, se observan las bandas características de los grupos funcionales presentes en las hidrotalcitas, como se reportaron anteriormente.

Las bandas que se encuentran entre 3500 cm^{-1} se atribuyen a vibraciones de estiramiento de los grupos OH de las láminas de HT. La banda que aparece aproximadamente en 1633 cm^{-1} se debe al modo vibracional de la deformación del agua interlaminar. La banda que aparece a 1384 cm^{-1} se debe al modo de vibración antisimétrica de tensión de los enlaces N-O de los nitratos. Las bandas cerca de 843 y 638 cm^{-1} se deben a los cuatro modos vibracionales v_1, v_2, v_3 y v_4 de nitratos, respectivamente. Las bandas en las regiones 410 - 850 cm^{-1}, se deben a los movimientos traslacionales entre Al-OH, Mg-OH y Co-OH, respectivamente.

Las bandas correspondientes a los grupos funcionales de la ftalocianina se traslapan con la de la hidrotalcita, así que, por esta técnica no se puede apreciar la presencia de la ftalocianina en los sólidos.

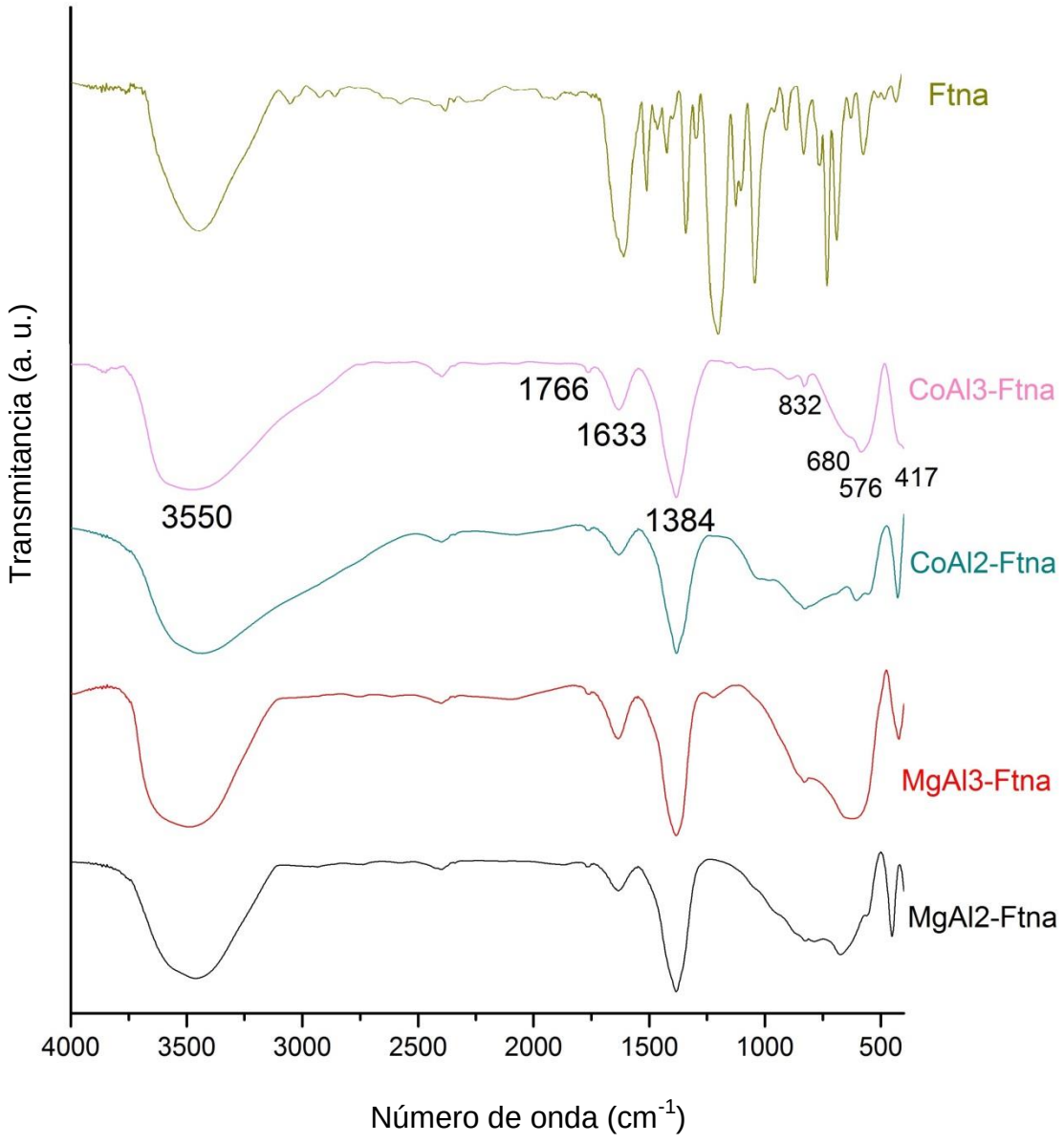


Figura 3.12. Espectros de FTIR de las hidrotalcitas MgAl-Ftna y CoAl-Ftna con relaciones metálicas molares de 2 y 3.

3.2.3 Fisisorción de nitrógeno

En Figura 3.13 se presentan las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de las muestras MgAl y CoAl con relaciones metálicas molares de 2:1 y 3:1. Todas las isotermas son del tipo IV según la clasificación IUPAC lo que indica que las hidrotalcitas son sólidos mesoporosos. La hidrotalcita MgAl3-Ftna presenta un lazo de histéresis tipo H3 característica de poros tipo rendija. Esos poros son característicos de la hidrotalcita con arreglo laminar bien ordenado indicando que las moléculas de ftalocianina se encuentran entre la láminas. Las muestras MgAl2-Ftna, CoAl2-Ftna y CoAl3-Ftna presentan lazos de histéresis de tipo H2, característicos de poros tipo cuello de botella, en este caso la ftalocianina puede estar bloqueando los extremos de espacio interlaminar generando irregularidades en los poros.

Las curvas de distribución de tamaño de poros de las hidrotalcitas CoAl y MgAl a relaciones molares de 2 y 3 se muestran en la Figura 3.14. Las hidrotalcitas MgAl presentan una distribución estrecha de poros a 30 Å y una amplia gama de tamaños que va desde 35 a 140 Å aproximadamente. Esta amplia distribución de tamaños de poros es debida a la presencia de ftalocianina que provoca más espacios entre partículas. Este efecto es más pronunciado para las muestras que contienen cobalto, se observan dos picos uno a 50 Å y otro desde 60 hasta 500 Å. Estos resultados muestran que las moléculas de ftalocianina dificultan la difusión de los átomos de cobalto más que los de magnesio, resultando una red menos cristalina y con tamaños de poro más diversificados.

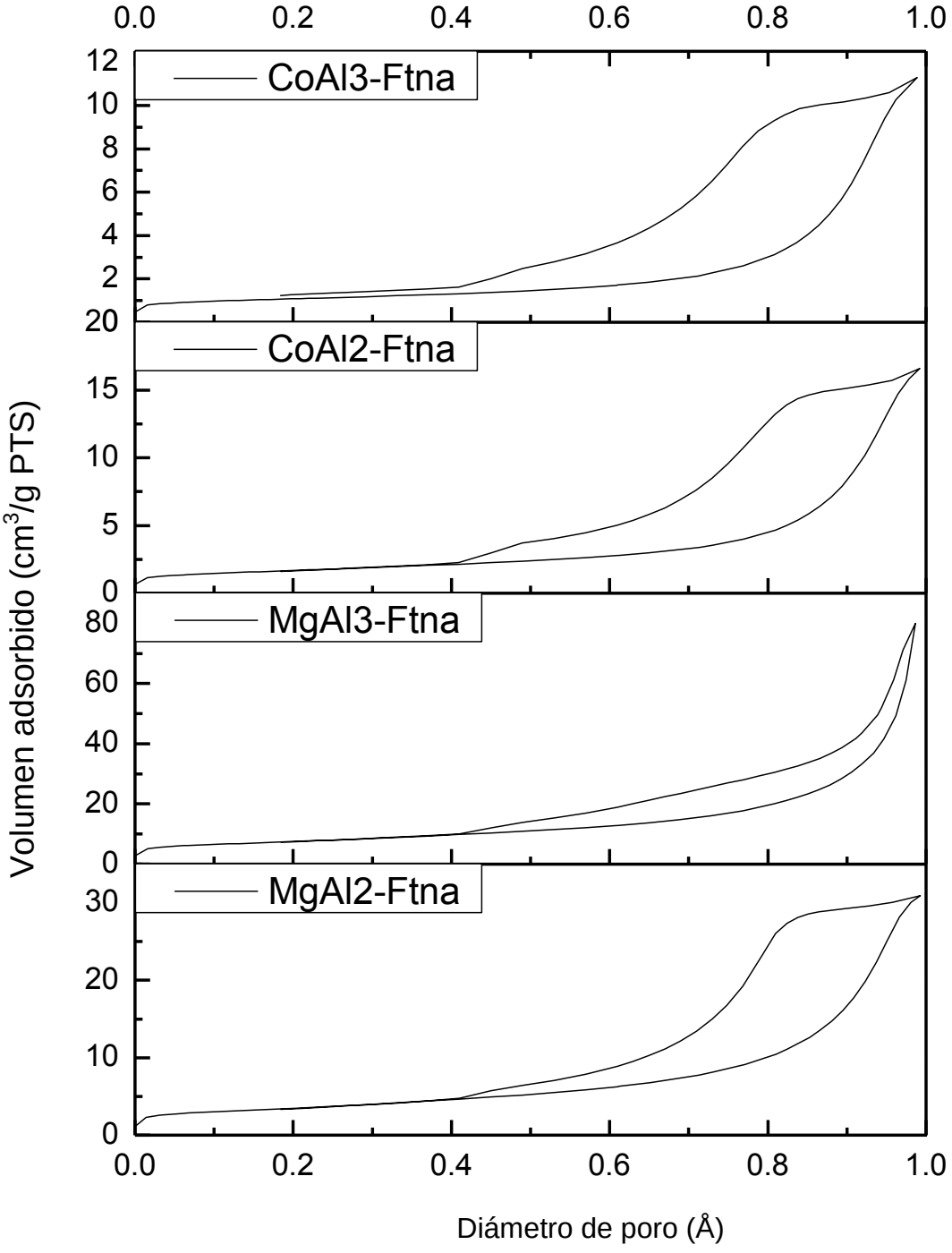


Figura 3.13. Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de MgAl-Ftna y CoAl-Ftna con relaciones molares de 2 y 3.

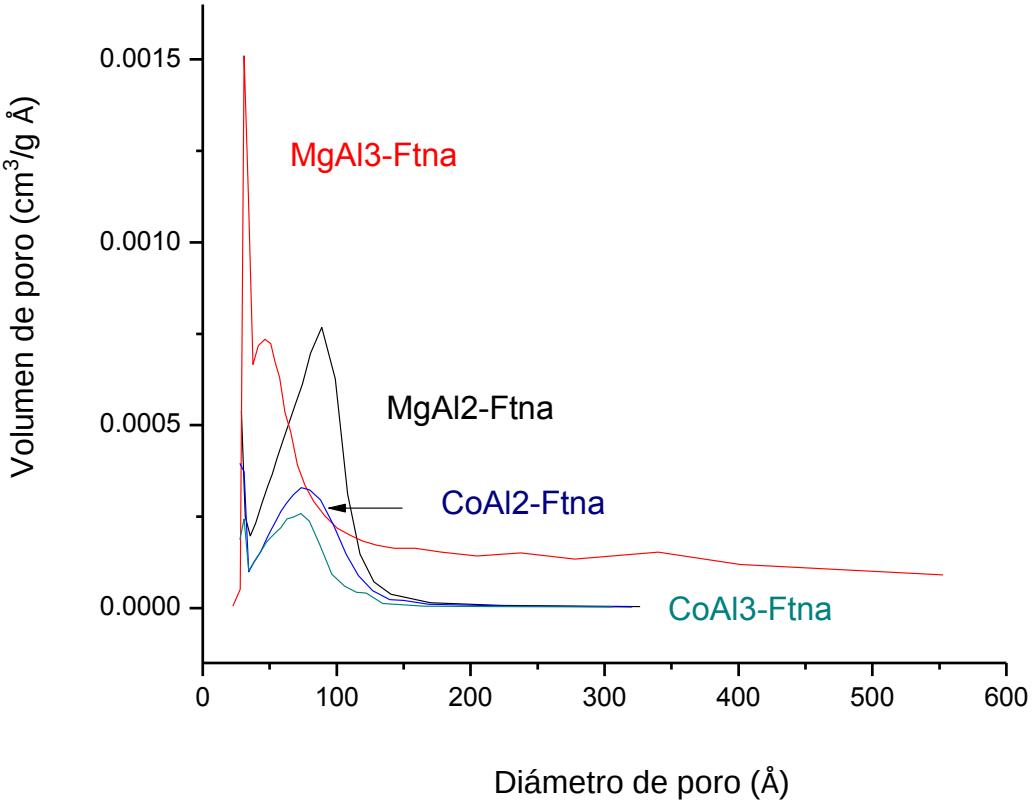


Figura 3.14. Distribución de tamaño de poro de las hidrotalcitas MgAl y CoAl con Ftna y relaciones metálicas molares de 2 y 3.

En la Tabla 3.3 se presentan los valores de los datos para la textura de las hidrotalcitas con ftalocianina.

Tabla 3.3. Propiedades texturales de las muestras MgAl-Ftna y CoAl-Ftna con relaciones molares metálicas de 2 y 3.

Muestra	**S_{BET} (m^2/g)**	**$S_{Langmuir}$ (m^2/g)**	**S_{micro} (m^2/g)**	**$S_{externa}$ (m^2/g)**	**V_{total} (cm^3/g)**	**$D_{promedio}$ (Å)**
MgAl2-Ftna	12	16	1	11	0.05	70
MgAl3-Ftna	26	35	4	22	0.1	103
CoAl2-Ftna	6	8	0.8	5	0.02	64
CoAl3-Ftna	4	5	1	3	0.01	61

El comportamiento de estas hidrotalcitas es similar a las muestras que no contienen ftalocianina. Es decir, las áreas específicas de las hidrotalcitas al aumentar la relación molar, aumenta de 12 a 26 m^2 / g, para el caso de MgAl y disminuye de 6 a 4 m^2 / g, para el caso de CoAl. De modo general, las áreas disminuyen con la presencia de ftalocianina que bloquea parte de los poros de los materiales.

3.4 Resultados de decoloración

Se estudió la decoloración de índigo carmín (IC) de una solución estándar con las muestras de hidrotalcita de diferente composición (Mg^{2+} y Co^{2+} con y sin ftalocianina) y con relaciones metálicas molares de 2 y 3. Las pruebas se realizaron por duplicado.

3.4.1 Decoloración de índigo carmín con fuente de luz solar

3.4.1.1 Decoloración con muestras MgAl

En este caso ambas hidrotalcitas (MgAl2 y MgAl3) retienen alrededor de 40 mg IC / g HT, Figura 3.15. Los tiempos a los que se alcanza el equilibrio varían. Para la muestra MgAl2 se alcanza el equilibrio a 30 min, mientras que para la muestra MgAl3 en 90 min. Por otro lado, en la hidrotalcita MgAl3 se observan tres etapas que podrían estar vinculadas al reacomodo de las moléculas de índigo carmín en los diferentes tipos de poros que presenta esta muestra. En la primera etapa, es decir de 0 a 30 min, se observa la adsorción en los sitios que se encuentran en el área externa de la hidrotalcita; en la segunda etapa, de 30 a 60 min, se da una difusión del índigo carmín hacia los poros más internos de la hidrotalcita y por último se da la adsorción en el los sitios internos. Este comportamiento no se observa en la hidrotalcita MgAl2 debido a que no tiene una variedad de tamaños de poros muy amplia, por lo que se interpretan más como una rugosidad y por ello sólo se adsorbe una monocapa del colorante.

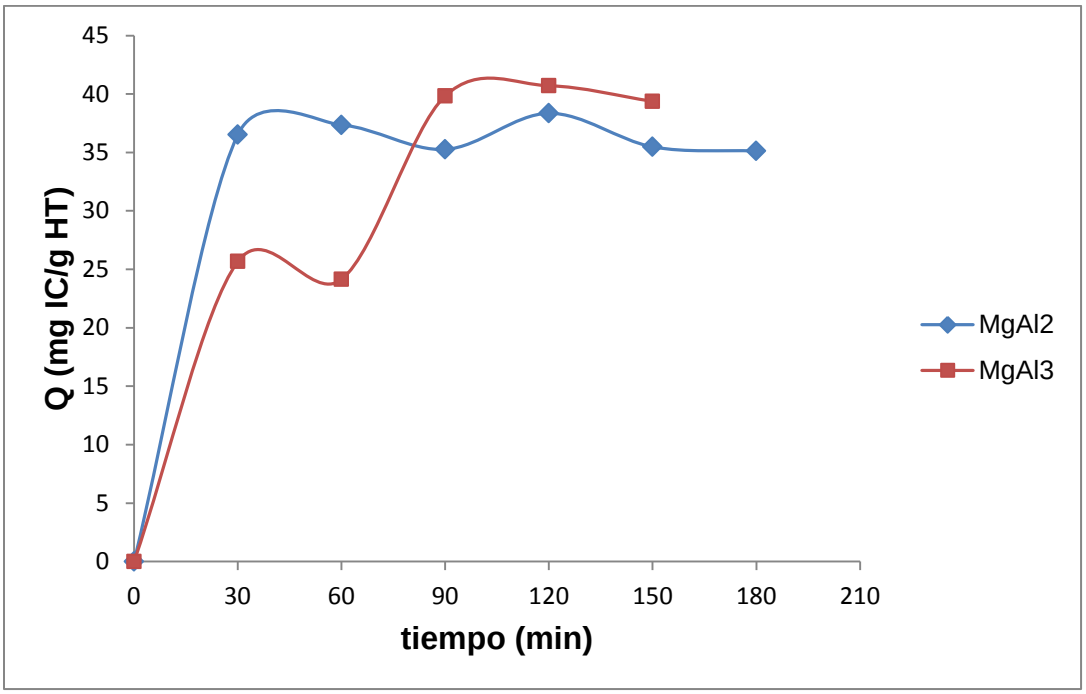


Figura 3.15. Curva cinética de adsorción de índigo carmín en MgAl2 y MgAl3 con luz solar.

3.4.1.2 Decoloración con muestras CoAl

Al igual que las muestras anteriores, éstas también retienen aproximadamente 40 mg IC / g HT, Figura 3.16. Los tiempos a los que se alcanza el equilibrio varían, Figura 3.14. Para la muestra CoAl2 se alcanza el equilibrio antes (30 min), mientras que para CoAl3 (60 min). A pesar de que la muestra CoAl2 tiene la mayor superficie específica (S_{BET} = 77 m^2/g), tanto externa ($S_{externa}$ = 30 m^2/g) como microporosa (S_{micro} = 29 m^2/g) no se observa un comportamiento como el de la hidrotalcita MgAl3. Esto se puede deber a que los poros son más uniformes y se saturan muy rápidamente con las moléculas de índigo carmín. Esto mismo sucede con la muestra CoAl3.

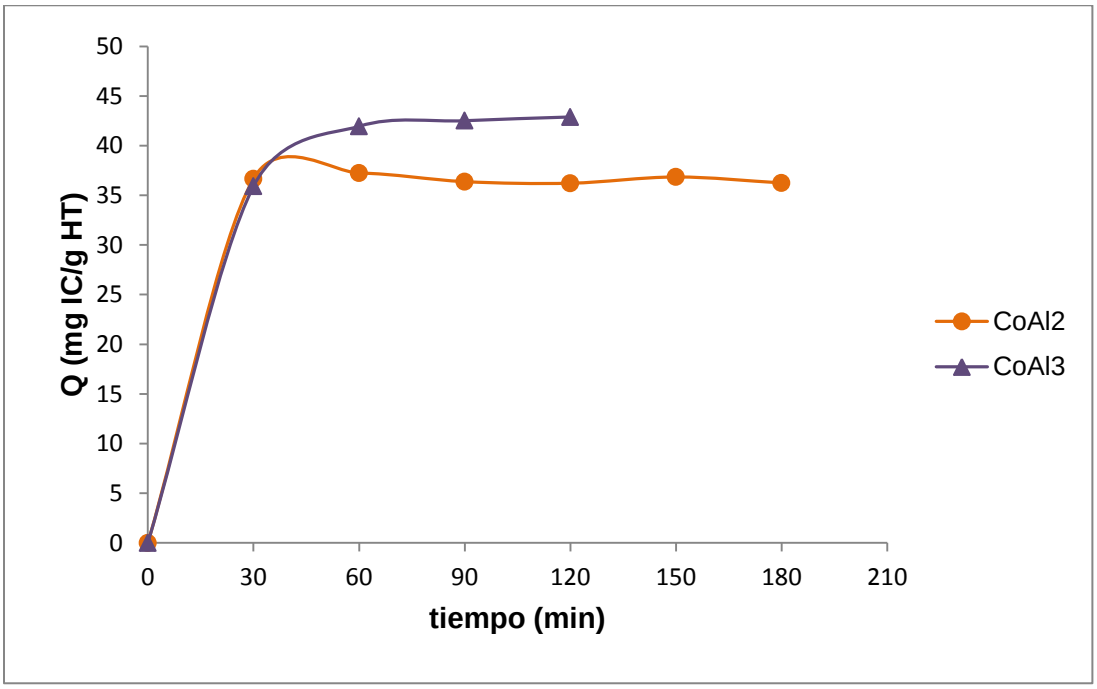


Figura 3.16. Curva cinética de adsorción de índigo carmín en CoAl2 y CoAl3 con luz solar.

3.4.1.3 Decoloración con muestras MgAl-Ftna

En la Figura 3.17 se observa que las muestras MgAl2-Ftna y MgAl3-Ftna, al igual que los casos anteriores adsorben cerca de 40 mg IC / g HT. Además, también varían los tiempos a los que alcanzan el equilibrio. La muestra MgAl3-Ftna alcanza el equilibrio a un tiempo menor de 30 min respecto que MgA2-Ftna lo obtiene a los 60 min. Las dos hidrotalcitas siguen un comportamiento como el anterior, lo que indica que se saturan muy rápido.

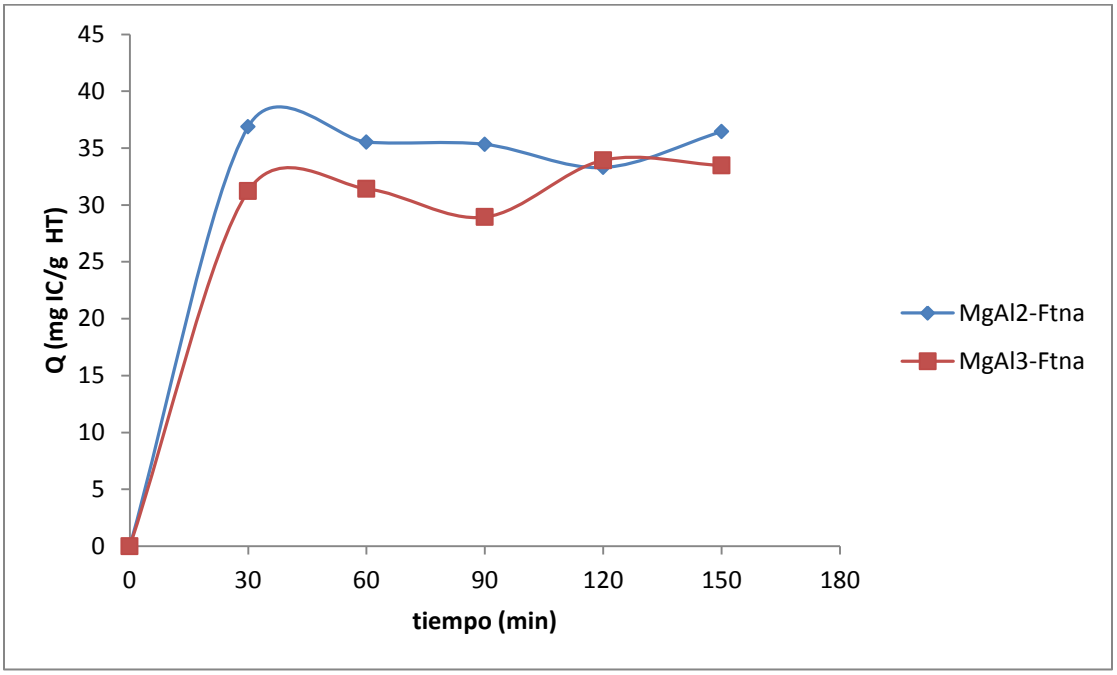


Figura 3.17. Curva cinética de adsorción de índigo carmín con MgAl2-Ftna y MgAl3-Ftna con luz solar.

3.4.1.4 Decoloración con muestras CoAl-Ftna

En la Figura 3.18 se observa que las muestras CoAl2-Ftna y CoAl3-Ftna, al igual que los casos anteriores adsorben 40 mg IC / g HT, pero varían los tiempos a los que alcanzan el equilibrio. La muestra CoAl3-Ftna alcanza el equilibrio en menor tiempo (30 min) respecto que CoAl2-Ftna que lo obtiene a los 90 min. Estas muestras tienen un comportamiento similar al de las muestras sin ftalocianina.

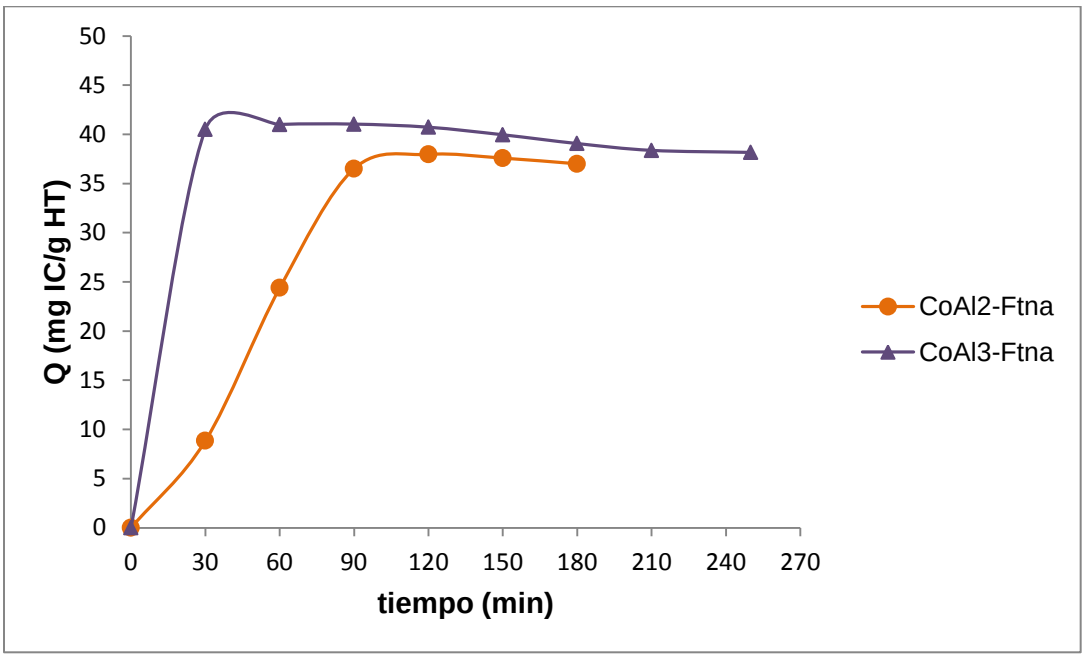


Figura 3.18. Curva cinética de adsorción de índigo carmín en CoAl2-Ftna y CoAl3-Ftna con luz solar.

Cuando comparamos las cantidades adsorbidas de índigo carmín para las hidrotalcitas de diferentes composiciones a una misma relación molar, se observa que no hay influencia del M^{2+}, en la cantidad adsorbida, pero a mayor relación molar la cantidad adsorbida es ligeramente mayor. Al adicionar ftalocianina a las hidrotalcitas no hay modificación respecto a las cantidades adsorbidas.

Asimismo, se ha observado que aunque las cantidades retenidas son similares para todas las muestras, las velocidades de adsorción cambian, Tabla 3.4.

Tabla 3.4. Tiempo en el que se alcanza el equilibrio de adsorción para las muestras MgAl y CoAl con y sin ftalocianina de relaciones molares metálicas 2 y 3.

Muestra	Tiempo de equilibrio
MgAl2	30
MgAl3	90
MgAl2-Ftna	90
MgAl3-Ftna	30
CoAl2	30
CoAl3	60
CoAl2-Ftna	90
CoAl3-Ftna	30

3.4.2 Decoloración de índigo carmín en la oscuridad

3.4.2.1 Decoloración con muestras MgAl

En la Figura 3.19 se muestra la curva de adsorción de índigo carmín en las hidrotalcitas MgAl2 y MgAl3, pero sin estar influenciada por ninguna fuente de luz, es decir, que los experimentos se realizaron en la oscuridad. Se observa que la luz no tiene influencia en la adsorción del colorante ya que se obtuvieron los mismos resultados que cuando se realizó el experimento para la misma muestra bajo luz solar. La muestra retiene aproximadamente 40 mg IC / g HT alcanzando el equilibrio a los 90 min. Al igual que el experimento en la luz, esta muestra presentó un primer equilibrio entre 30 y 60 min. Como ya se mencionó anteriormente, esto indica que se tienen tres etapas, la primera de adsorción externa del colorante, la segunda de difusión hacia el área interna y la última de adsorción en los poros internos de la hidrotalcita.

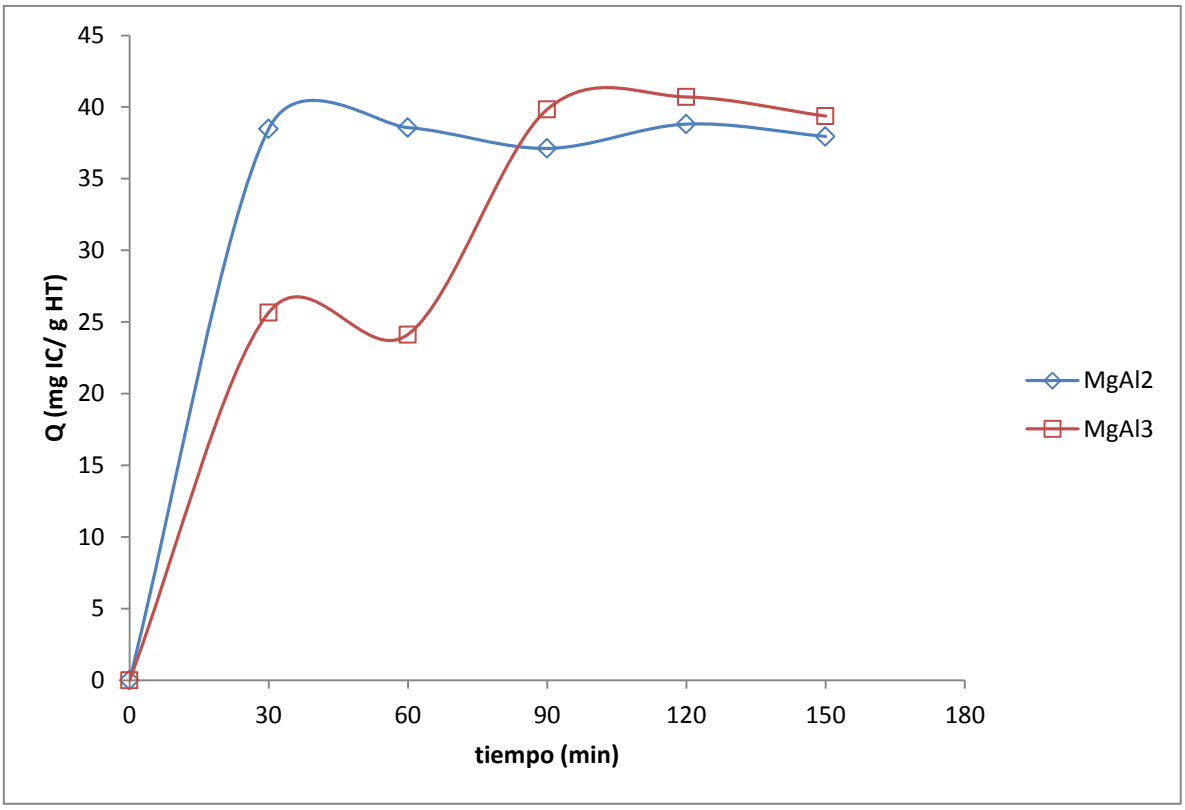


Figura 3.19. Curva cinética de adsorción de índigo carmín con MgAl2 y MgAl3 en oscuridad.

3.4.2.2 Decoloración con muestras CoAl

En la Figura 3.20 se puede observar que las muestras de CoAl2 y CoAl3 tienen el mismo comportamiento en oscuridad y siguen la misma tendencia que tienen en la luz, es decir que adsorben el colorante rápidamente.

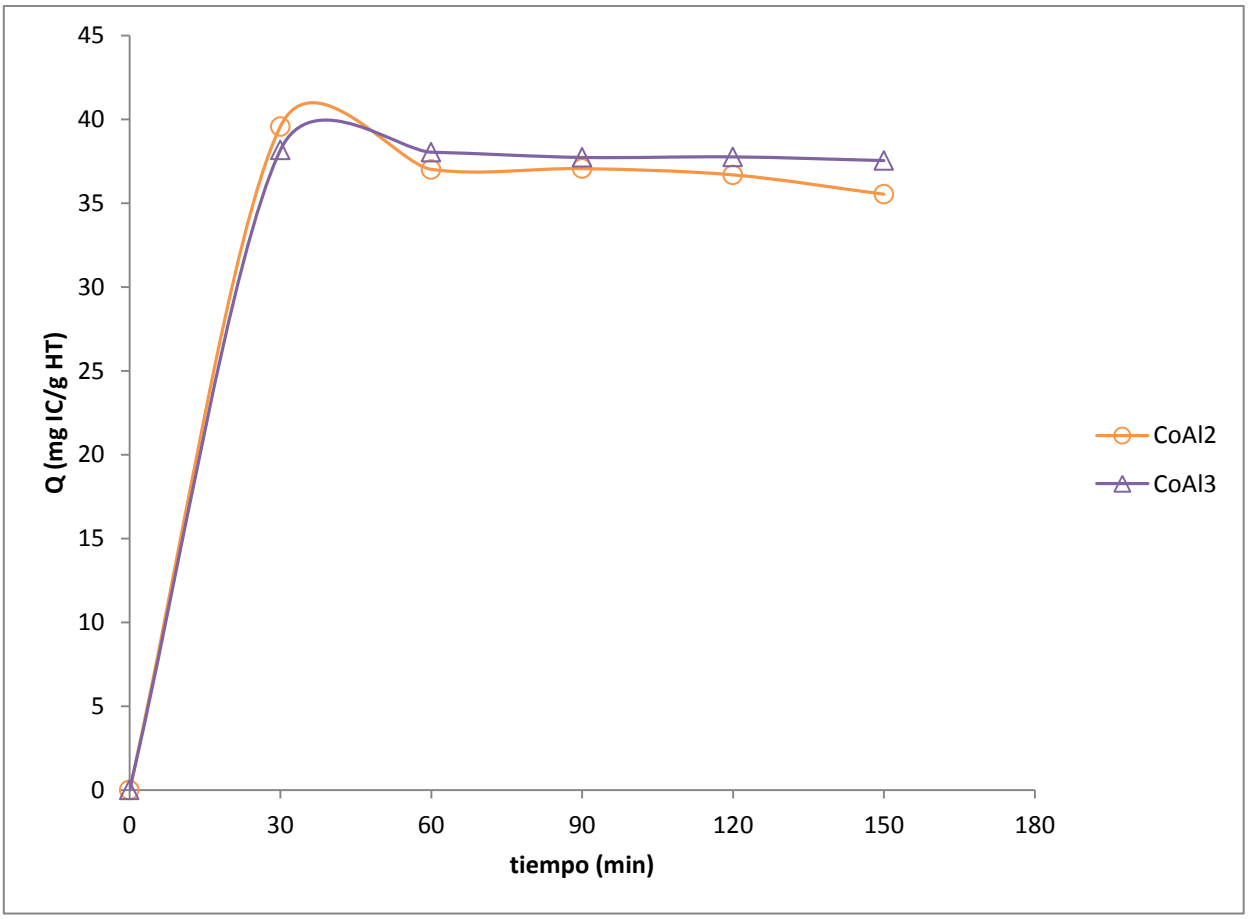


Figura 3.20. Curva cinética de adsorción de índigo carmín con CoAl2 y CoAl3 en oscuridad.

3.4.2.3 Decoloración con muestra MgAl-Ftna

En la Figura 3.20 se observa la curva de retención de índigo carmín por parte de las muestras MgAl2-Ftna y MgAl3-Ftna. La cantidad adsorbida es casi la misma que la observada cuando la muestra se irradió con luz solar (aproximadamente 40 mg IC / g HT), y presenta el mismo comportamiento. Por lo tanto, sólo se considera que ocurre la adsorción del índigo carmín y no una degradación fotocatalítica por parte de la hidrotalcita y/o ftalocianina como se tenía pensado.

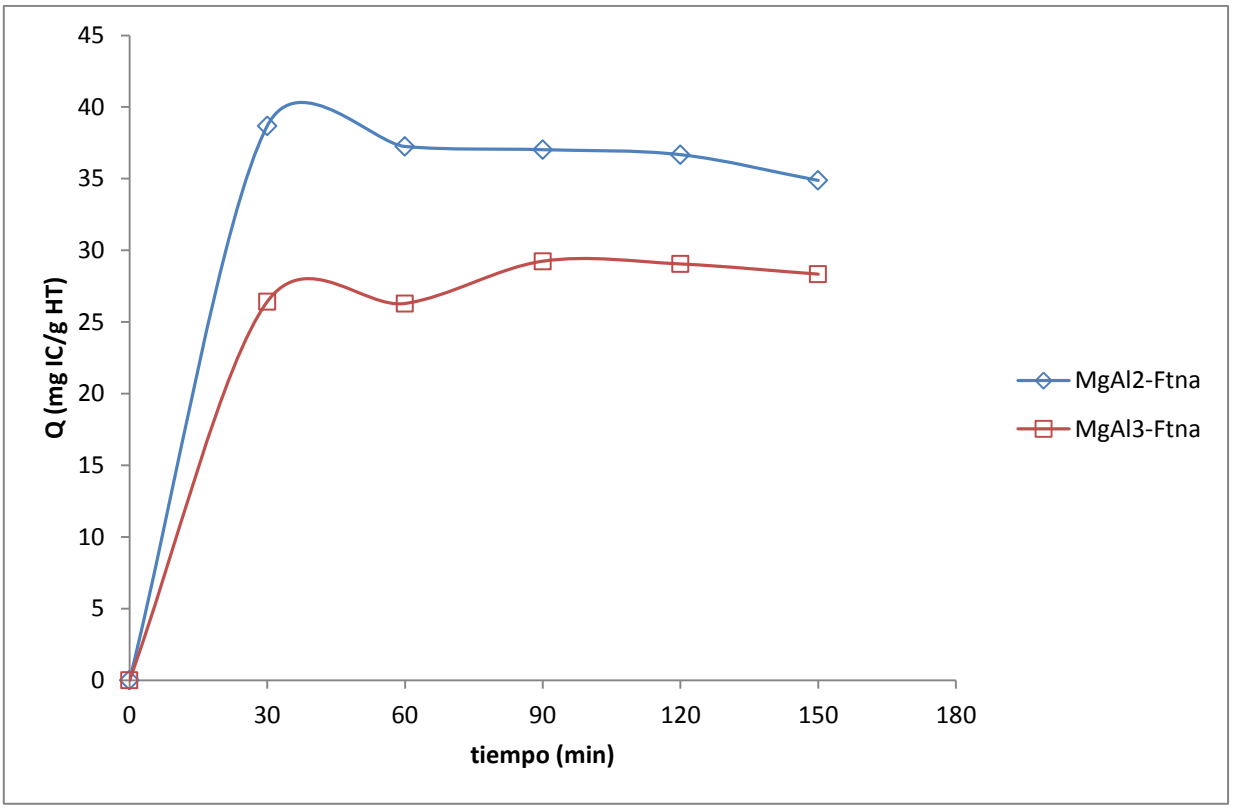


Figura 3.21. Curva cinética de adsorción de índigo carmín con MgAl2-Ftna y MgAl3-Ftna en oscuridad.

3.4.2.4 Decoloración con muestra CoAl-Ftna

En la Figura 3.22 se observa la adsorción de índigo carmín en las muestras CoAl2-Ftna y CoAl3-Ftna en oscuridad. Igual que en el caso de las hidrotalcitas MgAl-Ftna no se observa ningún cambio al no ser irradiadas por luz. Además, las isotermas de adsorción presentan un comportamiento muy similar en la oscuridad que cuando son irradiadas con luz solar.

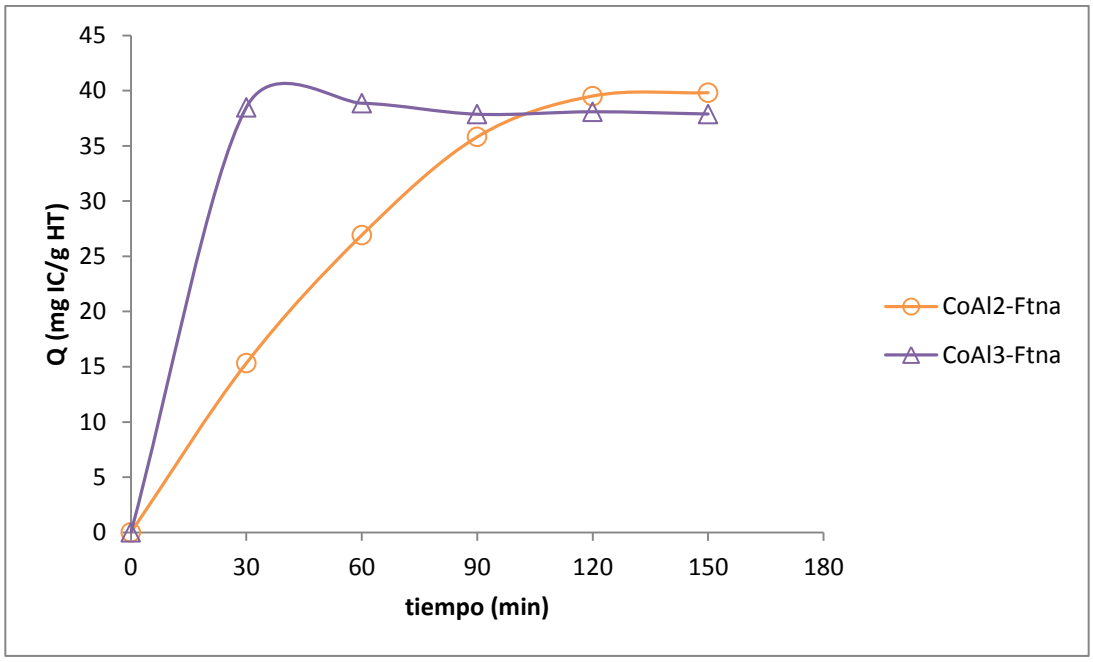


Figura 3.22. Curva cinética de adsorción de índigo carmín con CoAl2-Ftna y CoAl3-Ftna en oscuridad.

La ftalocianina en la hidrotalcita no resultó activa para la degradación de índigo carmín con las condiciones a las que se realizaron estos experimentos. Sin embargo, sí se obtuvo para todos los casos una adsorción casi completa de índigo carmín permitiendo una decoloración de la solución.

Sería interesante probar otras condiciones, como lo son: otras fuentes de radiación, diferentes concentraciones de ftalocianina en la HT, diferentes concentraciones del híbrido hidrotalcita-ftalocianina, mayor tiempo de exposición a la fuente de luz, mayor concentración de índigo carmín, etc.

Lo que se puede notar, es que al incrementar la relación metálica molar de 2 a 3, tanto para las hidrotalcitas de magnesio como las de cobalto, el tiempo de equilibrio aumenta, pasando de 30 a 90 minutos para las hidrotalcitas con magnesio y de 30 a 60 para las de cobalto. Para las muestras con ftalocianina el comportamiento es inverso, es decir, disminuye el tiempo al aumentar las relaciones metálicas molares.

Al aumentar las relaciones metálicas molares, disminuyen las cargas en las láminas de hidrotalcitas, ocasionando que la atracción electrostática sea menor y por lo tanto la velocidad de adsorción disminuye. La adición de ftalocianina a las hidrotalcitas bloquea la interacción de cargas entre el colorante y el sólido ocasionando que el tiempo de equilibrio sea mayor.

Las muestras MgAl3 y MgAl3-Ftna presentan además, un comportamiento diferente en relación a los tiempos de equilibrio, dado que hay un primer periodo de equilibrio entre 30 y 60 min para la muestra MgAl3 y entre 30 y 90 para la muestra MgAl3-Ftna.

Como se comentó anteriormente, referente a las atracciones electrostáticas, parece que el acomodo de las moléculas del colorante sufren un rearreglo difundiendo hacia los poros más internos de la hidrotalcita.

3.5.1 Ajustes de las curvas cinéticas de adsorción

Al no mostrar cambios significativos cuando las muestras se irradiaron con luz, los ajustes para las cinéticas de adsorción se realizaron únicamente para los datos que se obtuvieron irradiando con luz solar. Los datos experimentales de las curvas cinéticas de adsorción se ajustaron a los modelos de pseudo-primer orden, pseudo-segundo orden y difusión intrapartícula. En la Tabla 3.5 se muestran los principales parámetros para los dos primeros modelos. El factor de correlación permite comprobar que los datos experimentales de la adsorción de índigo carmín en todas las muestras se ajustan mejor al modelo cinético de pseudo-segundo orden. Esto se puede ver porque los valores de correlación van desde 0.993 a 0.999 para los valores que sí se ajustan. Asimismo, la cantidad adsorbida calculada por medio de este modelo es muy parecida a la cantidad obtenida experimentalmente en el equilibrio.

Para el caso de la muestra CoAl2-Ftna, se observa que su cinética de adsorción se ajusta de mejor manera a una ecuación de pseudo-primer orden, ya que el valor de correlación es mayor (R^2 = 0.941) para este caso que en el de pseudo-segundo orden (R^2 = 0.766).

Tabla 3.5. Parámetros cinéticos y factores de correlación para las hidrotalcitas con y sin ftalocianina.

Muestra	Q ($mg\ g^{-1}$)	Modelo de Lagergren (Pseudo-primer orden)			Modelo de Ho (Pseudo-segundo orden)		
		q_e ($mg\ g^{-1}$)	k_1 (min^{-1})	R^2	q_e ($mg\ g^{-1}$)	k_2 ($g\ mg^{-1}\ h^{-1}$)	R^2
MgAl2	35.12	5.6	$1.84x10^{-2}$	0.373	35.97	$2.36x10^{-2}$	0.993
MgAl3	39.37	35.51	$2.76x10^{-2}$	0.841	52.36	$4.5x10^{-3}$	0.882
MgAl2-Ftna	36.45	6.17	$1.36x10^{-2}$	0.280	35.21	0.42	0.991
MgAl3-Ftna	33.47	11.73	$1.81x10^{-2}$	0.609	34.60	$4.19x10^{-3}$	0.983
CoAl2	36.84	3.24	$1.43x10^{-2}$	0.190	36.5	0.15	0.999
CoAl3	41.60	33.33	$2.51x10^{-2}$	0.980	47.39	$9.9x10^{-3}$	0.999
CoAl2-Ftna	38.70	47.72	$2.83x10^{-2}$	0.941	84.74	$7.76\ x10^{-5}$	0.766
CoAl3-Ftna	37.64	----	----	----	37.45	$2.18\ x10^{-2}$	0.999

En las Figura 3.23 y 3.24 se observan los gráficos de difusión de índigo carmín en las hidrotalcita con y sin ftalocianina. En estos se deberían observar una, dos o tres regiones lineales, pero se observan de dos a tres regiones. Cuando son tres etapas, en la primera se lleva a cabo la difusión de las moléculas de índigo carmín a la superficie de las hidrotalcitas, en la segunda se da la adsorción del colorante y esta etapa es la determinante de la velocidad de adsorción y por último en la tercera es la etapa en donde se llega al equilibrio y está representada por una meseta horizontal. Cuando el proceso ocurre en dos etapas, la primera (con pendiente mayor) es la fase de adsorción en la superficie externa y la segunda es la fase gradual de adsorción, en la que la difusión intrapartícula es la que controla la velocidad de la adsorción. Sin embargo, para afirmar que la difusión intrapartícula es el paso que controla la velocidad de adsorción el gráfico debe de ser una línea recta que pasa por el origen. Como se puede ver en las Figuras 3.23 y 3.24, la recta que controla la velocidad de difusión intrapartícula no pasa por el origen; esto se debe a las diferencias en la velocidad de transferencia de masa en la etapa inicial y final de adsorción. (Miranda y col., 2014). Por lo tanto, con estos resultados se puede concluir que la difusión intrapartícula no es un mecanismo dominante para la adsorción de índigo carmín en solución acuosa por parte de las hidrotalcitas sintetizadas. Además, en todos los casos uno o más fragmentos lineales están formados únicamente por dos puntos y esto no permite que se haga un ajuste acertado.

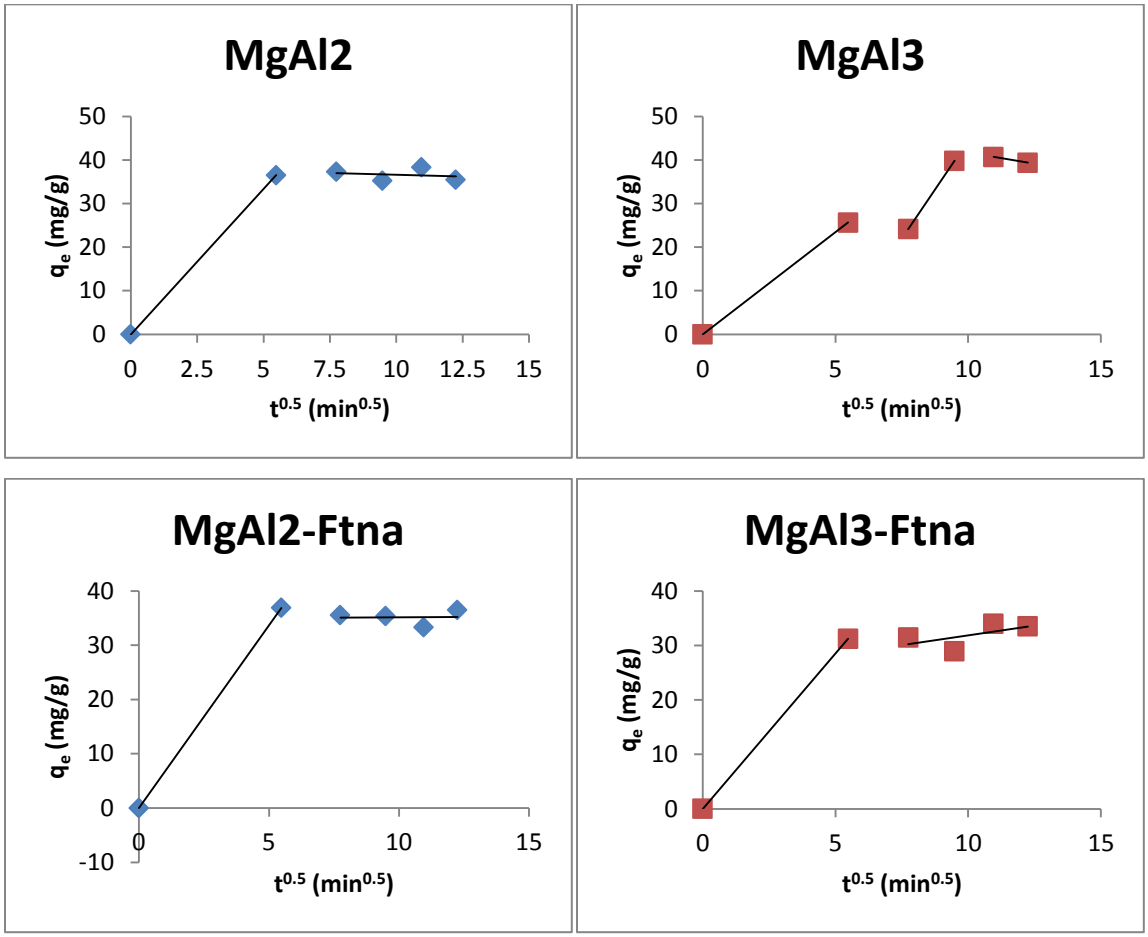


Figura 3.23. Ajustes de difusión intrapartícula de la adsorción de índigo carmín en hidrotalcitas MgAl con y sin ftalocianina con relaciones metálicas molares de 2 y 3.

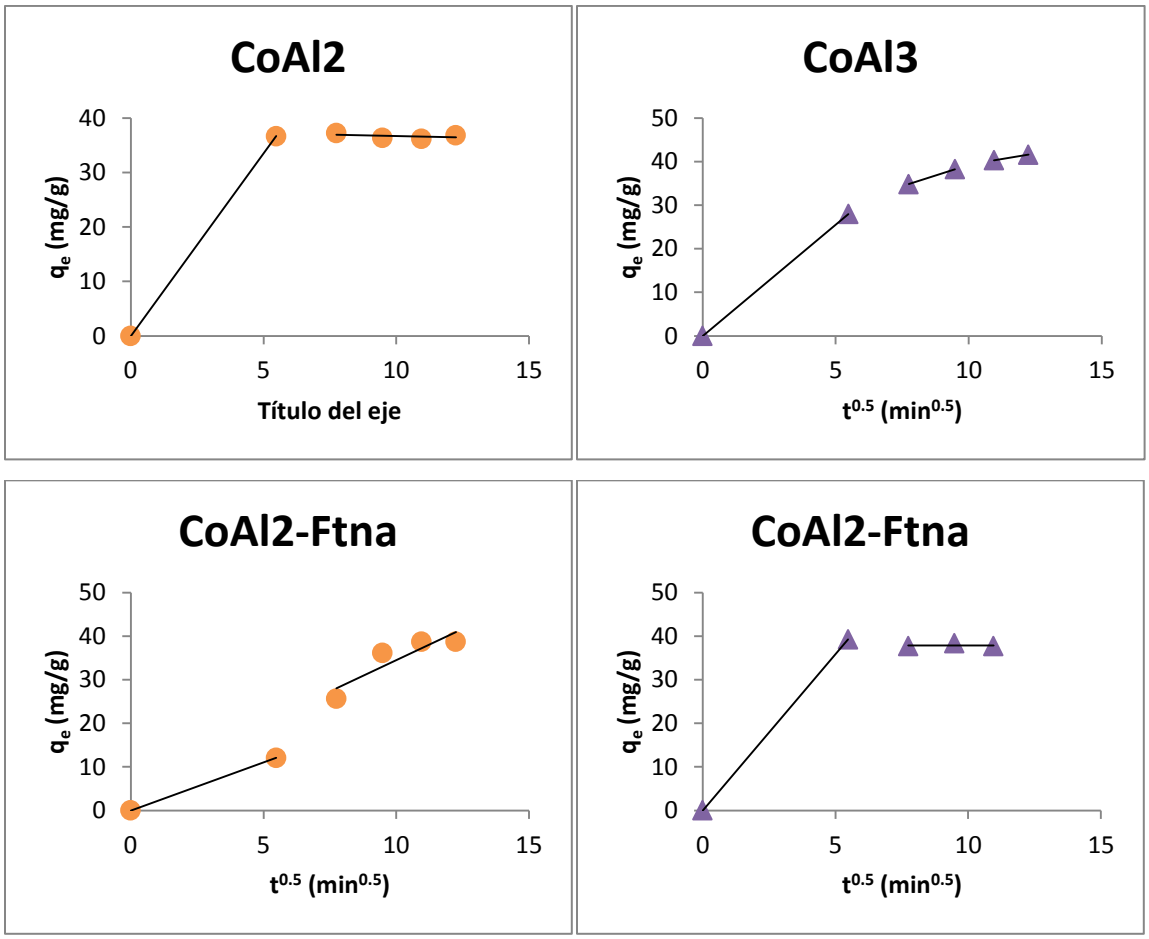


Figura 3.24. Ajustes de difusión intrapartícula de la adsorción de índigo carmín en hidrotalcitas MgAl con y sin ftalocianina con relaciones metálicas molares de 2 y 3.

En la Tabla 3.6 se presentan los parámetros de la difusión intrapartícula y se observa que para casi todos los casos

Tabla 3.6. Parámetros de difusión intrapartícula para la adsorción de índigo carmín con hidrotalcitas con y sin ftalocianina.

Muestra	**K_i (mg/ g min$^{0.5}$)**	**R^2**
MgAl2	6.67	1
MgAl3	4.685	1
MgAl2-Ftna	6.73	1
MgAl3-Ftna	5.70	1
CoAl2	6.7	1
CoAl3	5.1	1
CoAl2-Ftna	2.2	1
CoAl3-Ftna	7.16	1

Se observa que a medida que aumenta la relación metálica molar, disminuye el valor de K_i, indicando que la velocidad de adsorción disminuye. Estos resultados están en acuerdo con los obtenidos experimentalmente, donde las interacciones entre las cargas de las láminas y el adsorbato determinan el proceso de adsorción. Sin embargo, este no es el caso para las muestras CoAl2-Ftna y CoAl3-Ftna.

.

5 CONCLUSIONES

Los métodos de síntesis de las hidrotalcitas MgAl y CoAl con o sin ftalocianina con diferentes relaciones molares metálicas resultan eficientes en la formación de hidrotalcitas puras.

Las hidrotalcitas de cobalto con ftalocianina resultaron ser menos cristalinas que las de magnesio, debido a que la difusión del cobalto es impedida por las moléculas de ftalocianina.

Las hidrotalcitas sintetizadas a relaciones molares M^{2+}/M^{3+} de 4 presentaron textura diferente de las hidrotalcitas con relación molar de 2 y 3.

Una relación metálica molar M^{2+}/M^{3+} de 4 resulta en sólidos con una amplia distribución de tamaño de poros. A relaciones molares metálicas 2 o 3 la distribución es estrecha.

La ftalocianina induce hidrotalcitas con menores áreas superficiales por el bloqueo de los poros.

Las capacidades de adsorción de índigo carmín resultaron ser ligeramente mayores, del orden de 40 mg / g HT, para las muestras con relación molar de 3 con o sin ftalocianina.

El cobalto presente en las hidrotalcitas favorece la velocidad de adsorción de índigo carmín, pero a una misma composición las velocidades disminuyen con el aumento de la relación metálica molar.

La cinética de adsorción de índigo carmín por parte de la mayoría de las hidrotalcitas se ajusta a un modelo de pseudo-segundo orden, exceptuando a la hidrotalcita CoAl3-Ftna que se ajusta mejor a un modelo de pseudo-primer orden.

Las hidrotalcitas con y sin ftalocinina adsorben completamente el colorante índigo carmín en las condiciones estudiadas, por lo que son materiales prometedores para el tratamiento de aguas contaminadas con colorantes.

BIBLIOGRAFÍA

Alejandre, A., Medina, F., Rodriguez, X., Salagre, P., Suiras, J. E. Preparation and Activity of Cu-Al Mixed Oxides via Hydrotalcite-like Precursors for the Oxidation of Phenol Aqueous Solutions. Journal of Catalysis. 188. (1999). 311.

Ayala, A., Fetter, G., Palomares, E., Bosch, P. CuNi/Al hydrotalcites synthesized in presence of microwave irradiation. Materials Letters. 65 (2011). 1663-1665.

Blanch-Raga, N., Palomares, A. E., Martínez-Triguero, J., Fetter, G., Bosch, P. Cu Mixed Oxides Base on Hydrotalcite-Like Compounds for the Oxidation of Trichloroethylene. Indistrial & Engineering Chemistry Research. 52. (2013). 15772.

Brillas, E. y Martínez-Huitle, C. A. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review. Applied Catalysis B: Enviromental. 166-167. (2015). 603-605.

Camino, G., maffezzoli, A., Braglia, M., De Lazzaro, M., Zammarano, M. Effect of hydroxides and hydroxycarbonate structure on fire retardant effectiveness and mechanical properties in ethylene-vinyl acetate copolymer Polymer Degradation and Stability. 74. (2001). 457.

Carriazo, D., Del Arco, M., Martín, D., Rives, V A comparative study between chloride and calcined carbonate hydrotalcites as adsorbents for Cr(VI). Applied Clay Science. 37. (2007). 231.

Castiglioni, G. L., Guercio, A., Vaccari, A., Lancia, R. Porosity-activity relationships in selective vapour phase hydrogenation of maleic anhydride on Al-containing catalysts. Journal of Porous Materials. 2. (1995). 79.

Cavani, F., Trifiró, F., Vaccari, A. Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications. Catalysis Today. 11. (1991). 173.

Chen, G., Qian, S., Tu, X., Wei, X., Zou, J., Leng, L. Enhancement photocatalytic degradation of rhodamine B on nanoPt intercalated Zn-Ti layered doublé hydroxides. Applied Surface Science. 293. (2014). 345.

Cheung, W., Szeto, Y., Mckay, G. Intraparticle diffusion processes during acid dye adsorption onto chitosan. Bioresources Technology. 98. (2007). 2897-2904.

Contento Salcedo, A. M. Nuevos métodos fotométricos y cromatográficos para la determinación de colorantes rojos en alimentos. Universidad de Castilla-La Mancha. (1997). 12.

Das, N. N., Konar, J., ohanta, M. K., Srivastava, S. C. Adsorption of Cr(VI) and Se(IV) from their aqueous solutions onto Zr4+-substituted ZnAl/MgAl-layered double hydroxides: effect of Zr4+ substitution in the layer Journal of Colloid and Interface Science. 270. (2004). 1.

El Gaini, L., Lakraimi, M., Sebbar, E., Meghea, A., Bakasse, M. Removal of indigo carmine dye from water to Mg–Al–CO3-calcined layered double hydroxides. Journal of Hazardous Materials. 161. (2009). 627-63.

Evans, D. G. y Salde, R. C. T. Structural Aspects of Layered Double Hydroxides. Sructure and Bonding. 119. (2006). 1.

Fernelius, W. C. y Renfrew, E. E. Indigo. Journal of Chemical Education. 60. (1983). 633-635.

Ferruzzi, M. G., Failla, M. L. y Schwartz, S. J. Sodium Copper Chlorophyllin: In Vitro Digestive Stability and Accumulation by Caco-2 Human Intestinal CellsJournal of Agricultural and Food Chemistry. 50. (2002). 2173-2174.

Fetter, G., Olguín, M. T., Bosch, P., Bulbulian, S. Surface Areas of Nitrated Hydrotalcites. Journal of Porous Materials. 7. (2000). 469-473.

Garcés Giraldo, L. F., Mejía Franco, E. A. Cinética de degradación y mineralización del colorante Rojo Amaranto por medio de la fotocatálisis con luz solar. Revista Lasallista de investigación. 2. (2005). 19-26.

Genty, E., Brunet, J., Poupin, C., Casale, S., Capelle, S. Co-Al Mixed Oxides Prepared via LDH Route Using Microwaves or Ultrasound: Application for Catalytic Toluene Total Oxidation. 5. (2015). 851-867.

Ho Y. Citation review of Langergren kinetic rate equation on adsorption reactions. Scientometrics. 59. (2004). 171-177.

Ho Y., McKay G. Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood. Process Safety and Environmental Protection. 76. (1998). 183-191.

Kalouskova, R., Novotna, M., Vymazal, Z. Investigation of thermal stabilization of poly(vinyl chloride) by lead stearate and its combination with synthetic hydrotalcite. Polymer Degradation and Stability. 85. (2004). 903.

Kharisov, B. I., Garza Rodríguez, L. A., Blanco, L. M., Méndez Rojas, M. A. Técnicas para la preparación de ftalocianinas. Ingenierías. 7. (2004). 71-8.

Mantilla, A., Jácome-Acatitla, G., Morales-Mendoza, G., Tsopantzi, F., Gómez, R. Photoassisted Degradation of 4-Chlorophenol and p-Cresol Using MgAl Hydrotalcites. 50. (2011). 2762.

Masel, R. I. Principles of adsorption and reaction on solid surfaces. John Wiley & Sons. (1996). 108.

Medina, F., Dutartre, D., Tichit, B., Coq, B., Salagre, P., Suerias, J. E. Characterization and activity of hydrotalcite-type catalysts for acetonitrile hydrogenation. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 119. (1997). 201-203.

Miranda, L. D. L., Bellato, C. R., Fontes, M. P. F., de Aleida, M. F., Milagres, J. L., Minim, L. A. Preparation and evaluation of hydrotalcite-iron oxide magnetic organocomposite intercalated with surfactants for cationic methylene blue dy removal. Chemical Engineering Journal. 254. (2014). 88-9.

Miyata, S. Anion-exchange Properties of Hydrotalcite-Like Compounds. Clays Clay Miner. 31. (1983). 305.

Monzón, A., Romeo, E., Royo, C., Trujillano, F. M.., Labajos, V. Use of hydrotalcites as catalytic precursors of multimetallic mixed oxides. Application in the hydrogenation of acetylene. Rives. Applied Catalysis A:General. 185. (1999). 53.

Muñoz Rábago, E. y Rodríguez Ortíz, V. Cinética de la decoloración de colorantes comerciales en una muestra modelo en presencia de un catalizador y luz UV. Tesis de licenciatura. Universidad Veracruzana. (2011). 2-7.

Parashar, P., Sharma, V., Agarwal, D. D., Richlariya, N. Rapid synthesis of hydrotalcite with high antacid activity. Materials Letters. 74. (2012). 93 - 95.

Paredes, S. P. Compuestos tipo hidrotalcita: síntesis, caracterización y evaluación en fotocatálisis heterogénea y sorción. Tesis de doctorado. Benemérita Universidad Autónoma de Puebla. (2007). 58-59.

Paredes, S. P., Fetter, G., Bosch, P., Bulbulian, S. J. Sol-gel synthesis of hydrotalcite-like compounds. Journal of Material Science. 41. (2006). 3377.

Paredes, S. P., Valenzuela, M. A., Fetter, G., Flores, S. O. TiO_2/MgAl layered double hydroxides mechanical mixtures as efficient photocatalysts in phenol degradation. Journal of Physics and Chemistry of Solids. 72. (2011). 914 - 919.

Parida, K. M., Baliarsingh, N., Sairam Patra B., Das, J. Copperphthalocyanine immobilized Zn/Al LDH as photocatalyst under solar radiation for decolorization of methylene blue. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 267. (2007). 202 - 208.

Prince, J., Tzompantzi, F., Mendoza-Damián, G., Hernández-Betrán, F., Valente, J. S. Photocatalytic degradation of phenol by semiconducting mixed oxides derived from Zn(Ga)Al layered doublé hydroxides. Applied Catalysis B: Environmental. 163. (2015). 352.

Reichle, W. T. Synthesis of anionic clay minerals (mixed metal hydroxides, hydrotalcite). Solid State Ionics. 22. (1986). 135.

Rivera, J. A., Fetter, G. y Bosch, P. Microwave power effect on hydrotalcite synthesis. Microporous and Mesoporous Materials. 89. (2006). 306-314.

Rocha Oliveira, G., Días do Amaral, L. J., Giovanela, M., Crespo, J. da S., Fetter, G., Rivera, J. A., Sampieri, A., Bosch, P. Bactericidal performance of

chlorophyllin-copper hydrotalcite compounds. Water Air & Soil Pollution. 226. (2015). 31. 1-12.

Rodak, F. B. Hematología: fundamentos y aplicaciones clínicas. 2ª ed. (2004). Buenos Aires. 206

Sakamoto, K. y Ohno-Okumura, E. Syntheses and Functional Properties of Phthalocyanines. Materials. 2. (2009). 1127-1179.

Sheng-jie, X., Xiao-bo, Z., Wei, S., Guo-xiang, P. Zhe-ming, Ni. Photocatalytic property and mechanism studies on acid red 14 by M_xO_y/ZnTi-layered double hydroxides (M = Fe, Sn, Ce). Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 392. (2014). 270.

Sommer, A. E., Fetter, G., Bosch, P., Lara, V. H. New template effect in hydrotalcite synthesis. Nodular vs. layered morphologies. Clays Clay Minerals. 58. (2010). 340.

Sommer, A. E., Romero A., Fetter, G., Palomares, E., Bosch, P. Exploring and tuning the anchorage of chlorophyllin molecules on anionic clays. Catalysis Today. 212. (2013). 186-193.

Sood, S., Kumar, S., Umar, A., Kaur, A., Mehta, S. K., Kansal, S. K. Journal of Alloys and Compounds. TiO_2 quantum dots for the photocatalytic degradation of indigo carmine dye. 650. (2015). 193.

Ulibarri, M. A., Pavlovic, I, Hermosin, M. C., Cornejo. Hydrotalcite-like compounds as potential sorbents of phenols from water. Journal of Applied Clay Science. 10. (1995). 131.

Valente, J. S., Tzompantzi, F., Prince, J., Crotez, J. G. H., Gomez, R. Adsorption and photocatalytic degradation of phenol and 2,4-dichloropenoxiacetic acid by Mg-Zn-Al layered double hydroxides. Applied Catalysis B: Environmental. 90. (2009). 330-338.

Vieira Coelho, A. C. y Santos, P. Argilas como catalisadores industriais. Revista Brasileira de Engenharia, Caderno de Engenharia Química. 11. 1988. 26-37.

Wang, X., Wu, P., Huang, Z., Zhu, N., Wu, J., Li, P., Dang, Z. Solar photocatalytic degradation of methylene blue by mixed metal oxide catalysts derived from ZnAlTi layered double hydroxides. Applied Clay Science. 95. (2014). 95.

Wang, X., Zhang, Q. Effect of hydrotalcite on the thermal stability, mechanical properties, rheology and flame retardance of poly(vinyl chloride). Polymer International. 53. (2004). 698.

Zhang, M., Shao, C., Guo, Z., Zhang, Z., Mu, J., Cao, T. y Liu, Y. Hierarchical Nanostructures of Copper(II) Phthalocyanine on Electrospun TiO_2 Nanofibers: Controllable Solvothermal-Fabrication and Enhanced Visible Photocatalytic Properties. Applied Materials & Interfaces. 3. (2011). 369-370.

Zhang, X., Hayward, D. O., Mingos, M. P. Effects of microwave dielectric heating on heterogeneous catalysis. Catalysis Letters. 88. (2003). 33.

Zollinger, H. Color Chemistry, Syntheses, Properties, and Applicatios of Organic Dyes and Pigments. 3a ed. Verlag Hevetica Chimica Acta y Wiley-VCH. Suiza. (2003).