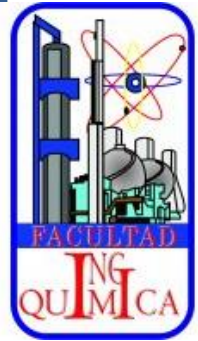




**BENEMÉRITA UNIVERSIDAD
AUTÓNOMA DE PUEBLA**
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA
COLEGIO DE INGENIERÍA AMBIENTAL



**Modificación estructural de compuestos tipo hidrocalumita
(CaAl-LDHs) sintetizados mediante un método sencillo,
económico y amigable con el medio ambiente.**

TESIS

Presentada para obtener el título de:

Licenciatura en Ingeniería Ambiental

Presenta:

Clara Barcelos Santiago

Asesor:

Dr. Manuel Sánchez Cantú

Co-Asesor:

Dra. Lydia María Pérez Díaz



Noviembre 2015



BUAP

Oficio No. FIQ/AC/460/2015
Asunto: Registro de Tema de Tesis

**C. CLARA BARCELOS SANTIAGO
PASANTE DE LA LICENCIATURA
EN INGENIERÍA AMBIENTAL
P R E S E N T E:**

Por medio del presente me permito informarle, de la aprobación del Registro de Tema de Tesis de la Licenciatura en Ingeniería Ambiental cuyo título es el siguiente:

**“MODIFICACIÓN ESTRUCTURAL DE COMPUESTOS TIPO HIDROCALUMITA ($CaAl-LDHs$)
SINTETIZADOS MEDIANTE UN MÉTODO SENCILLO, ECONÓMICO Y AMIGABLE CON EL
MEDIO AMBIENTE”**

Con el siguiente contenido:

INTRODUCCIÓN

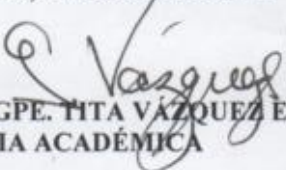
CAPÍTULO 1	ANTECEDENTES
CAPÍTULO 2	METODOLOGÍA
CAPÍTULO 3	RESULTADOS Y DISCUSIÓN

**CONCLUSIONES
BIBLIOGRAFÍA**

Director de Tesis: Dr. Manuel Sánchez Cantú
Co-Director de Tesis: Dra. Lydia María Pérez Díaz

Lo cual me permito comunicarle para su conocimiento y fines consiguientes aclarando que la vigencia de este tema será **ÚNICAMENTE POR UN AÑO.**

ATENTAMENTE
“Pensar Bien, Para Vivir Mejor”
H. Puebla de Z., 17 de abril del 2015


M.I.C. MA. GPE. HITA VÁZQUEZ E. DE LOS MONTEROS
SECRETARIA ACADÉMICA



C.c.p. Director de Tesis: Dr. Manuel Sánchez Cantú
Co-Director de Tesis: Dra. Lydia María Pérez Díaz
Minutario Facultad de Ingeniería Química



**Benemérita Universidad
Autónoma de Puebla
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA**



CIUDAD UNIVERSITARIA

**ASUNTO: AUTORIZACIÓN
IMPRESIÓN DE TESIS**

**C.P. José Juan Morales Rodríguez
Director de la Administración Escolar
De la BUAP.
Presente**

Por este conducto me permito presentar a Ud. al C. pasante de la carrera de Ingeniería Ambiental

Clara Barcelos Santiago

Quién presenta como tema de tesis:

**Modificación estructural de compuestos tipo hidrocalumita
(CaAl-LDHs) sintetizados mediante un método sencillo,
económico y amigable con el medio ambiente**

La cual ha sido debidamente revisada y se autoriza para su impresión correspondiente.
Sin otro particular y para los fines que se estimen conducentes reitero mi distinción.

ATENTAMENTE

“Pensar Bien, para Vivir Mejor”
H. Puebla de Z., a 17 de noviembre del 2015

Director de Tesis
Dr. Manuel Sánchez Cantú

Índice temático

Resumen	1
Introducción	2
Objetivo	4
Objetivo general.....	5
Objetivos específicos.....	5
Capítulo I. Antecedentes	6
1.1. Antecedentes históricos.....	7
1.2. Estructura de los compuestos tipo hidrocalumita.....	9
1.2.1. Tipos de aniones incorporados en los Hidróxidos Dobles Laminares.....	12
1.2.1.1. El anión acetato.....	14
1.3. Aplicaciones de los Hidróxidos Dobles Laminares.....	16
1.3.1. Aplicaciones de los compuestos tipo hidrocalumita.....	17
1.4. Métodos de síntesis de los Hidróxidos Dobles Laminares.....	17
1.4.1. Método de coprecipitación.....	18
1.4.1.1. Coprecipitación a baja supersaturación.....	19
1.4.1.1. Coprecipitación a alta supersaturación.....	20
1.4.2. Método de hidrólisis de UREA.....	21
1.4.3. Método de intercambio iónico.....	21
1.4.4. Método hidrotermal.....	22
1.4.5. Método sol-gel.....	23
1.4.6. Método de óxidos.....	23
1.4.7. Métodos de preparación de compuestos de tipo hidrocalumita.....	24
1.5. Modificación de las propiedades de Hidróxidos Dobles Laminares.....	25
Referencias.....	27
Capítulo II. Metodología	33
2.1. Reactivos, materiales y equipos usados en la síntesis de HCLCs.....	34
2.2. Síntesis de los compuestos tipo hidrocalumita.....	35
2.3. Técnicas de caracterización.....	37
2.3.1. Difracción de Rayos X.....	37
2.3.2. Microscopía Electrónica de Barrido.....	38

2.3.3. Análisis Termogravimétrico.....	39
2.3.4. Adsorción-desorción de nitrógeno a -196°C.....	40
2.3.5. Desorción de CO ₂ a Temperatura Programada.....	41
Referencias.....	42
Capítulo III. Resultados y discusión.....	43
3.1. Difracción de Rayos X.....	44
3.1.1. Muestras frescas.....	44
3.1.2. Muestras calcinadas.....	53
3.2. Análisis Termogravimétrico.....	56
3.3. Microscopía Electrónica de Barrido.....	61
3.3.1 Muestras frescas.....	61
3.3.2. Muestras calcinadas.....	63
3.4. Área específica.....	65
3.5. Desorción de CO ₂ a temperatura programada.....	66
3.6. Ventajas del método de síntesis.....	69
3.7 Perspectivas de uso.....	72
Referencias.....	75
Conclusiones.....	81
Anexos.....	84
Anexo A.1. Técnicas de caracterización.....	85
A.1.1. Difracción de Rayos X.....	85
A.1.2. Análisis Termogravimétrico.....	87
A.1.3. Microscopía Electrónica de Barrido.....	87
A.1.4. Adsorción-desorción de nitrógeno a -196°C.....	88
A.1.5. Desorción de CO ₂ a Temperatura Programada.....	89
Anexo A.2. Método BET de un solo punto.....	90
Anexo A.3. Curva de calibración de CaCO ₃	92
Anexo A.4. Cotización de reactivos.....	95
Anexo A.5. The first example of hydrocalumite-like compounds as catalyst precursors in photocatalysis: Degradation of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid.....	96
Referencias.....	98

Índice de Figuras

Capítulo I

Figura 1.1. Estructura Tipo Brucita.....	11
Figura 1.2. Representación esquemática de la hidrotalcita en estructura tridimensional..	12
Figura 1.3. Disociación del ácido acético.....	16
Figura 1.3. Estructura del anión acetato.....	17
Figura 1.5. Esquema del curso de una reacción de intercambio iónico.....	24

Capítulo II

Figura 2.1. Preparación de agua descarbonatada.....	36
Figura 2.2. Diagrama general del procedimiento del método de óxidos.....	39
Figura 2.3Difractómetro de Rayos X.....	40
Figura 2.4 Equipo usado para recubrir la muestra de oro.....	40
Figura 2.5. Microscopio Electrónico de Barrido empleado.....	41
Figura 2.6. TGA i1000 usado para el análisis.....	41
Figura 2.7. Chemisorb 2750, Micromeritics.....	42
Figura 2.8. Uso de nitrógeno líquido para la obtención del volumen de N ₂ fisisorbido en la superficie del material.....	42
Figura 2.9. MicromeriticsChemisorb 2750(lado izquierdo), TPx (Lado derecho).....	43

Capítulo III

Figura 3.1. PDRX de las muestras con aniones nitrato en su región interlaminar.....	49
Figura 3.2. PDRX de las muestras preparadas con ácido acético.....	51
Figura 3.3. PDRX de productos residuales colectados en diferentes tiempos provenientes de material denominado ZHA	52
Figura 3.4 Tres modelos estructurales de acuerdo a aniones nitrato: (1) Modelo plano acostado, (2) Modelo inclinado, (3) Modelo alternado.....	55
Figura 3.5. Arreglo monocapa y bicapa de aniones carboxilato en la región interlaminar de un LDH.....	56
Figura 3.6. Reflexiones analizadas del plano 002 de la muestra 50-50	57
Figura 3.7. PDRX de las muestras calcinadas a 700°C.....	59
Figura 3.8. Reflexiones características de a) CaO y b) Ca _{11.3} Al ₁₄ O _{32.3}	60
Figura 3.9. Análisis Termogravimétrico de la muestra HC NO ₃	62

Figura 3.10. Análisis termogravimétrico de las muestras 50-50, 100A, 130A, 150A y 200A.....	64
Figura 3.11. Primera derivada de los termogramas de la figura 3.12.....	64
Figura 3.12. Evolución térmica de un HCLC en función de la temperatura.....	65
Figura 3.13. Micrograffías de las muestras frescas: a) 100N, b) 50-50, c) 100A, d) 130A, e) 150A y f) 200A.....	66
Figura 3.14. Efecto del anión acetato en la morfología del material sintetizado.....	68
Figura 3.15. Micrograffías de tres muestras calcinadas a 700°C: a) 100N, b) 200A y c) 200A.....	69
Figura 3.16. Perfiles de TPD-CO ₂	62
Figura 3.17. Representación esquemática de irregularidades superficiales.....	73

Índice de tablas

Capítulo I

Tabla 1.1. Radios iónicos de algunos cationes con número de coordinación 6.....	16
Tabla 1.2. Valores de d para HTLCs tras la incorporación de aniones.....	18
Tabla 1.3. Valores de pH para la precipitación de algunos hidróxidos M ²⁺ y M ³⁺	24

Capítulo II

Tabla 2.1. Nomenclatura y fórmula teórica de los compuestos a sintetizar.....	41
---	----

Capítulo III

Tabla 3.1. Parámetros de red de las muestras frescas.....	54
Tabla 3.2. Tamaño promedio de cristal de las muestras calcinadas.....	58
Tabla 3.3. Valores de d y parámetro de red a de las muestras calcinadas.....	61
Tabla 3.4. Intervalos de transiciones térmicas y porcentaje de pérdidas de masa.....	63
Tabla 3.5. Área específica de las muestras frescas y calcinadas a 700°C.....	70
Tabla 3.6. Distribución de sitios básicos y adsorción total de CO ₂	74
Tabla 3.7. Precio de las materias primas para el método de coprecipitación.....	76
Tabla 3.8. Precio de las materias primas para el método de óxidos.....	77
Tabla 3.9. Investigaciones reportadas sobre HCLCs.....	78

Resumen

En el presente trabajo se realizó la síntesis de compuestos del tipo hidrocalumita (HCLCs, por sus siglas en inglés) de Ca/Al con relación molar de 2 mediante el método de óxidos, empleando ácido nítrico y acético (en diferentes concentraciones) como fuente de aniones, con el fin de estudiar los efectos que tienen sobre el material obtenido.

Las técnicas de caracterización usadas para evaluar el efecto de la adición de ácido acético en la síntesis fueron: Difracción de Rayos X, Análisis Termogravimétrico, Microscopía Electrónica de Barrido, adsorción-desorción de N₂ a -196°C y Desorción de CO₂ a Temperatura Programada.

Mediante Difracción de Rayos X (DRX) se identificó la formación de la hidrocalumita como fase principal en todas las muestras siendo calcita la fase secundaria. Se comprobó la incorporación de los aniones acetato mediante al cálculo de la distancia interlamina d empleando las reflexiones generadas por el plano (002). Los patrones de DRX de las muestras calcinadas a 700°C evidenciaron la formación de óxido de calcio y mayenita, misma que fue identificada como fase cristalina principal en la muestra con mayor concentración de aniones acetato.

Con las micrografías obtenidas por Microscopía Electrónica de Barrido se pudo observar el cambio en la morfología de los materiales, comprobándose la modificación estructural que propició la adición del ácido acético en las muestras frescas, transformando el hábito hexagonal típico de los HCLCs a láminas plegadas y apiladas una sobre otra. Por otro lado, las imágenes obtenidas de las muestras calcinadas evidenciaron la formación de partículas de forma esférica que se sinterizaron debido al tratamiento térmico. El área específica de los materiales frescos preparados con ácido acético registró un aumento a mayor cantidad de ácido empleado; sin embargo, el área específica obtenida de los materiales calcinados disminuyó debido a la formación de mayenita y la sinterización de las partículas con el tratamiento térmico.

Por último, del análisis Desorción de CO₂ a Temperatura Programada se pudo verificar que la densidad de sitios básicos disminuyó en las muestras sintetizadas con ácido acético a diferencia de la muestra sintetizada con ácido nítrico. Sin embargo, se obtuvo un mayor porcentaje de sitios básicos fuertes y superbásicos en todas las muestras.

Introducción

La creciente investigación sobre materiales y su amplio uso en diversas actividades humanas ha dado como resultado la creación de nuevos métodos para su síntesis. Sin embargo, dada la problemática ambiental actual, se hace necesario el empleo de procesos de síntesis que sean, además de económicos y eficientes, amigables con el medio ambiente. El método empleado para la síntesis de materiales es de vital importancia, ya que le brindará propiedades específicas que pueden ser usadas en aplicaciones determinadas, beneficiando, de esta manera, el progreso de diversas tecnologías ambientales, petroquímicas, médicas, procesos de adsorción y catálisis, entre otras.

Entre los materiales antes mencionados se encuentran los compuestos del tipo hidrotalcita (HTLCs por sus siglas en inglés) que son arcillas aniónicas pertenecientes a la familia de los Hidróxidos Dobles Laminares (LDHs, por sus siglas en inglés). A pesar que los compuestos del tipo hidrotalcita (que también pertenecen a la familia de los LDHs) han sido estudiados ampliamente por mayor tiempo, se ha registrado un interés creciente en la investigación de los HCLCs. La hidrocalumita fue descubierta por C. E. Tilley *et al.* en la década de los 1930's mientras buscaba portlandita en Scawt Hill, Co. y su composición se propuso como un aluminato de calcio hidratado de fórmula $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Dado el creciente interés en el estudio de estos materiales y debido a que no se encuentran en grandes cantidades en la naturaleza, se han obtenido de manera sintética mediante el empleo de diversos métodos como el de coprecipitación, sol-gel y de intercambio iónico, entre otros. La versatilidad de su composición ha traído como consecuencia el creciente interés en la investigación de la modificación de sus propiedades mediante la elección del método de síntesis, el uso de aditivos durante el proceso de síntesis, así como métodos de post-preparación.

Hasta ahora, el método de síntesis empleado en mayor medida es el de coprecipitación, que emplea sales metálicas en presencia de un agente precipitante para la formación de los cristales. Sin embargo, presenta una serie de inconvenientes como el uso de grandes cantidades de agua para la preparación de las soluciones metálicas como de lavado, gradientes de pH que generan un pobre control de calidad sobre el producto final además del riesgo al que se expone quien realice la síntesis, altos precios de los materiales precursores ya que deben ser de alto grado de pureza; además, el agua de proceso

generalmente es vertida al drenaje sin ningún tratamiento previo, lo cual genera problemas ambientales puesto que lleva consigo productos indeseables como nitratos, cloruros, entre otros.

Como se ha mencionado anteriormente, la eficiencia de un proceso radica no solo en proporcionar un producto de alta calidad, sino que debe ser económico y amigable con el medio ambiente. En este contexto, otras rutas alternativas o modificaciones de las ya existentes han sido recientemente exploradas con el fin de tener un mejor control sobre la estructura y propiedades de los materiales obtenidos.

Uno de los métodos recientemente desarrollados es el método de mezcla de óxidos propuesto por Valente *et al.* que se caracteriza por el uso de óxidos metálicos, una fuente metálica nitrada y la ausencia de aniones indeseables durante el proceso de síntesis, con lo que se descarta la necesidad de lavados posteriores, eliminando así los problemas ambientales y de control de calidad asociados, convirtiéndolo en un método sencillo y económicamente viable para la producción a gran escala de estos compuestos.

A su vez, una de las formas más empleadas para la modificación de estos compuestos está dada por la incorporación de un anión diferente al comúnmente encontrado en la región interlaminar del material, que puede provenir de sustancias como disolvente o aditivos usados durante la síntesis. La naturaleza del anión incorporado modificará las propiedades del material obtenido, tales como la morfología y textura, el tamaño de partícula y volumen de poro, área superficial, estabilidad térmica, así como la basicidad de sus productos de calcinación, entre otras. La modificación de estos parámetros, que influyen en los procesos de adsorción y catálisis, ha permitido su uso como catalizador en reacciones de la química orgánica, como la transesterificación para la obtención de biodiesel o la condensación aldólica, etc.

Objetivos



“Debe evitarse hablar a los jóvenes del éxito como si se tratase del principal objetivo en la vida. La razón más importante para trabajar en la escuela y en la vida es el placer de trabajar, el placer de su resultado y el conocimiento del valor del resultado para la comunidad.”

Albert Einstein

Objetivo general

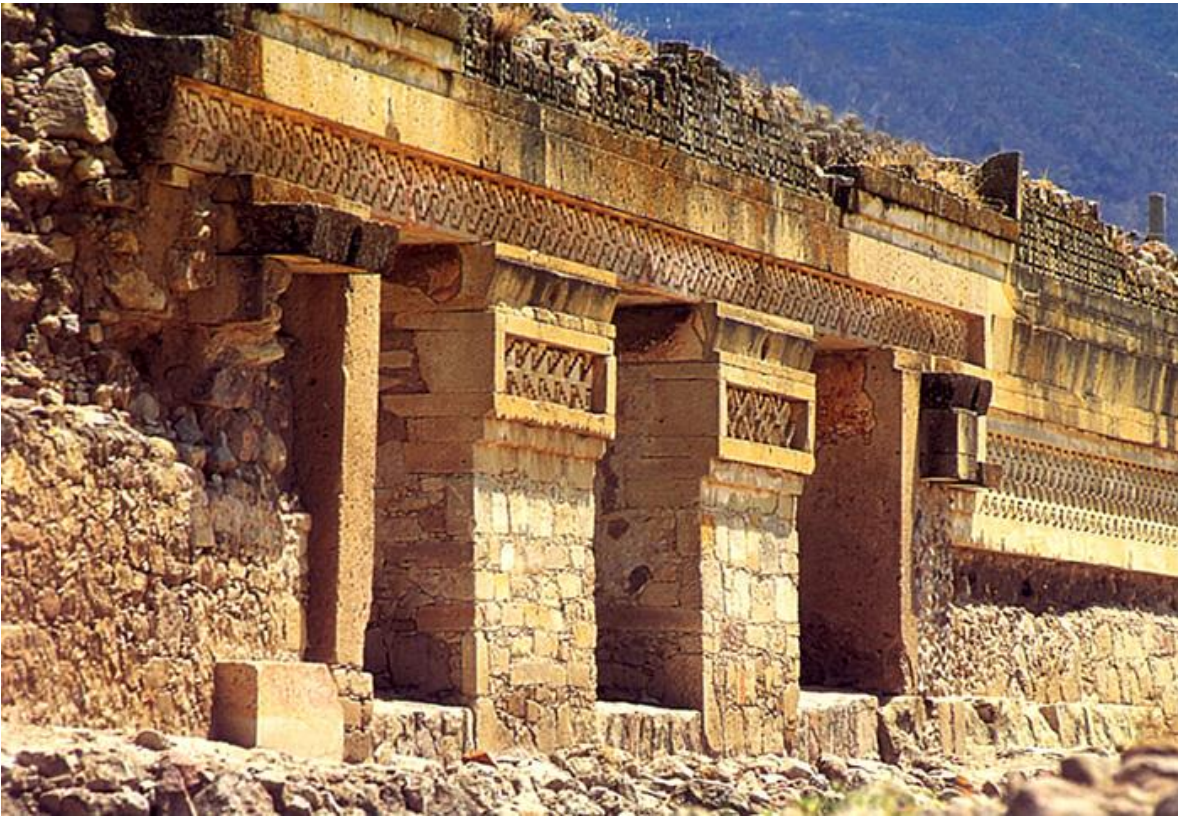
Analizar el efecto de la incorporación de CH_3COOH sobre las propiedades fisicoquímicas de compuestos tipo hidrocalumita Ca/Al con relación molar nominal ($\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$) de 2 obtenida por medio del Método de Óxidos.

Objetivos específicos

1. Sintetizar compuestos tipo hidrocalumita Ca/Al con relación molar de 2 mediante el método de óxidos variando la cantidad de ácido acético con respecto al metal trivalente.
2. Caracterizar las muestras mediante Difracción de Rayos X (DRX) para comprobar la incorporación del anión acetato en la región interlaminar mediante el cálculo de la distancia interlaminar mediante la Ley de Bragg y obtener los parámetros de red de las fases cristalinas formadas, en las muestras frescas y calcinadas a 700°C .
3. Determinar la morfología de las muestras mediante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).
4. Estudiar la estabilidad térmica de los materiales obtenidos mediante análisis termogravimétrico (TGA, por sus siglas en inglés).
5. Observar el efecto de la adición de ácido acético en el área superficial del material obtenido mediante la adsorción-desorción de N_2 a -196°C y el método BET de un solo punto, en las muestras frescas y calcinadas a 700°C .
6. Determinar la fuerza de los sitios básicos de los materiales obtenidos mediante Desorción de CO_2 a Temperatura Programada (TPD- CO_2 , por sus siglas en inglés).

Capítulo I

Antecedentes



“Si tienes una pasión, si realmente crees en algo, esfuérzate y podrás hacer posibles las cosas con las que has soñado.”

Norman Foster

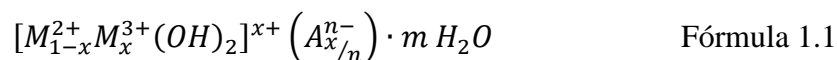
1.1. Antecedentes históricos

Las arcillas representan a los minerales más comunes en la superficie de la tierra y han sido utilizadas por el hombre durante siglos. Estas pueden dividirse en dos grupos en función de su naturaleza iónica: Las arcillas catiónicas y las aniónicas [1].

A diferencia de las arcillas catiónicas a base de silicato, de las cuales la mayoría se producen de forma natural en la Tierra, sólo unas pocas arcillas aniónicas se han encontrado en la naturaleza; sin embargo, la mayoría se pueden sintetizar fácilmente en el laboratorio. Este grupo de materiales de arcilla ha llamado mucho la atención en todo el mundo porque encuentran una amplia gama de posibles aplicaciones en su forma incipiente o derivados [2]. En este contexto, los Hidróxidos Dobles Laminares (LDHs, por sus siglas en inglés) son materiales arcillosos aniónicos [3].

Estos materiales consisten en láminas, que contienen hidróxidos de dos (en ocasiones más) diferentes tipos de cationes metálicos y poseen una carga total positiva, que es neutralizada por la incorporación de aniones intercambiables. En general, los materiales también contienen diversas cantidades de agua unida por puentes de hidrógeno a las láminas de hidróxido y/o aniones interlaminares para neutralizar la carga positiva de las láminas formadas [2].

Los LDHs pueden describirse a partir de su fórmula general (Fórmula 1.1), la cual indica que es posible obtener estos compuestos con diferentes estequiometrías. Aunque se informa que existen valores de x que van de 0.1 a 0.5, muchos resultados experimentales indican que es más habitual obtener compuestos puros entre valores de 0.2 y 0.33, correspondiente a relaciones molares de 2 a 3. Para valores de x fuera de este intervalo, se pueden formar hidróxidos u otros compuestos [3].



En donde:

M^{2+} : cationes divalentes

M^{3+} : cationes trivalentes

A^n : aniones de naturaleza variable.

m : cantidad variable de agua de hidratación

Feitknecht a finales de los años 1930 y 1940 publicó ampliamente acerca de la formación de estos materiales mediante la adición de álcalis a soluciones que contenían iones M^{2+} y M^{3+} , pero los consideraba como materiales de doble capa alternada, es decir, una lámina enriquecida con magnesio y otra enriquecida con aluminio estaban alternadas una sobre otra, lo cual es un error. Describió que los materiales tienen una estructura de doble capa (Doppelschichtenstruktur), y la expresión *Hidróxidos Dobles Laminares* es posiblemente una mala interpretación acertada de este término [3].

Sin embargo, alrededor de 1967 varios grupos identificaron correctamente la estructura laminar como una que contenía ambos tipos de iones metálicos y, entre ellos, se dieron cuenta de la relación esencial entre los materiales minerales y de laboratorio. La controversia sobre el grado de ordenamiento de los iones metálicos dentro de las capas se remonta a este período y sigue siendo un tema de interés. Aunado a esto, Miyata publicó su innovadora propuesta de la gama de la formación y el intercambio de aniones en LDHs en 1973, desde ese momento a la fecha el interés en la síntesis y uso de estos compuestos ha crecido exponencialmente, dando lugar a la aplicación en innumerables ámbitos como la medicina, la remediación ambiental y la catálisis [3].

Uno de los compuestos pertenecientes a la familia de los LDHs es la hidrocalumita que tiene por fórmula $[Ca_2Al(OH)_6]Cl_2 \cdot H_2O$, también conocida como la Sal de Friedel [4]. Este compuesto fue mencionado por primera vez en 1897 por Friedel, quien estudió la reactividad de la cal con cloruro de aluminio [5]. Éste compuesto fue encontrado en la naturaleza por primera vez en 1934 en Scawt Hill, al norte de Irlanda, y fue asociado con la portlandita, afwillita y etringita. Se registraron otros hallazgos en Boisséjour, Francia; Belleberg, en Alemania; Daba Marbles, en Jordania y Montalto di Castro, en Italia [6].

La familia de los LDHs, la hidrocalumita incluida, ha llamado mucho la atención en todo el mundo porque encuentran una amplia gama de posibles aplicaciones en forma incipiente o derivados, como muchos catalizadores en las industrias farmacéuticas y de la síntesis orgánica, eliminadores de aniones en los tratamientos de aguas residuales, la medicina y la salud. En particular, estos materiales se han investigado intensamente en los últimos años como catalizadores y soportes de catalizadores en muchos aspectos, tales como la síntesis orgánica, la fotodegradación de desechos orgánicos, control de emisión de

gases de efecto invernadero y de producción de H_2 , tomando ventajas de sus características físico-químicas específicas [2].

1.2. Estructura de los compuestos tipo hidrocalumita

La estructura laminar de los LDHs está estrechamente relacionada con la de brucita, $Mg(OH)_2$. En una lámina de brucita, cada ion Mg^{2+} está octaédricamente rodeado por seis iones hidroxilo (Figura 1.1). Estas unidades octaédricas comparten aristas para formar una capa bidimensional que después de apilamientos sucesivos de las mismas, crean una estructura tridimensional (Figura 1.1) [3].

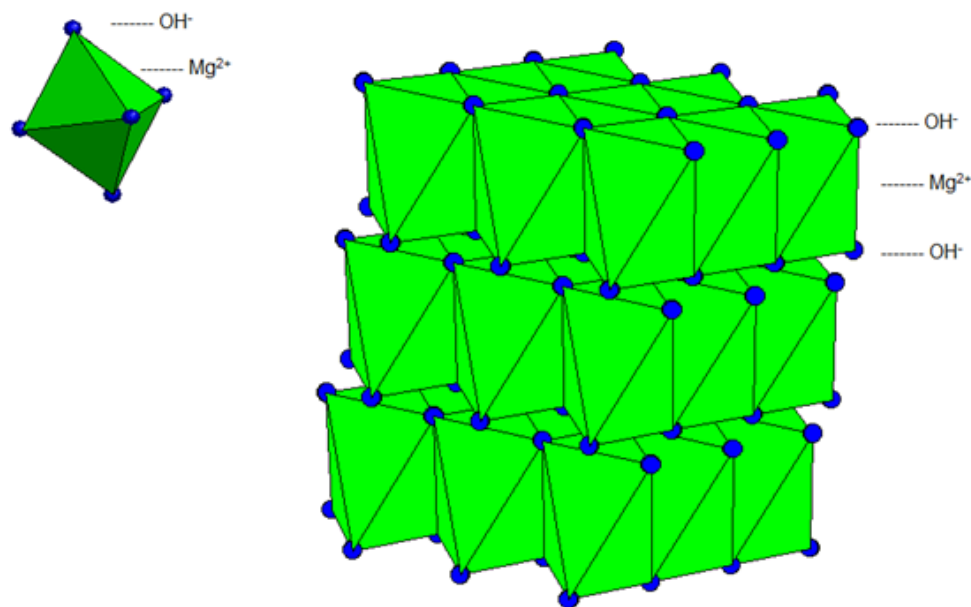


Figura 1.1. Estructura tipo brucita.

El octaedro está ligeramente aplanado, con una distancia entre OH^- vecinos del mismo lado de la lámina de 0.314 nm (indicado como AB en la figura 1.2). Sin embargo, la distancia entre OH^- vecinos en lados opuestos de la lámina es sólo 0.270 nm, es decir, indicada como la longitud CD en la Figura 1.2. La longitud del enlace de Mg-O es de 0.207 nm, y la distancia de repetición, o espesor de la lámina, es 0.478 nm, ya que las láminas se apilan una encima de otra.

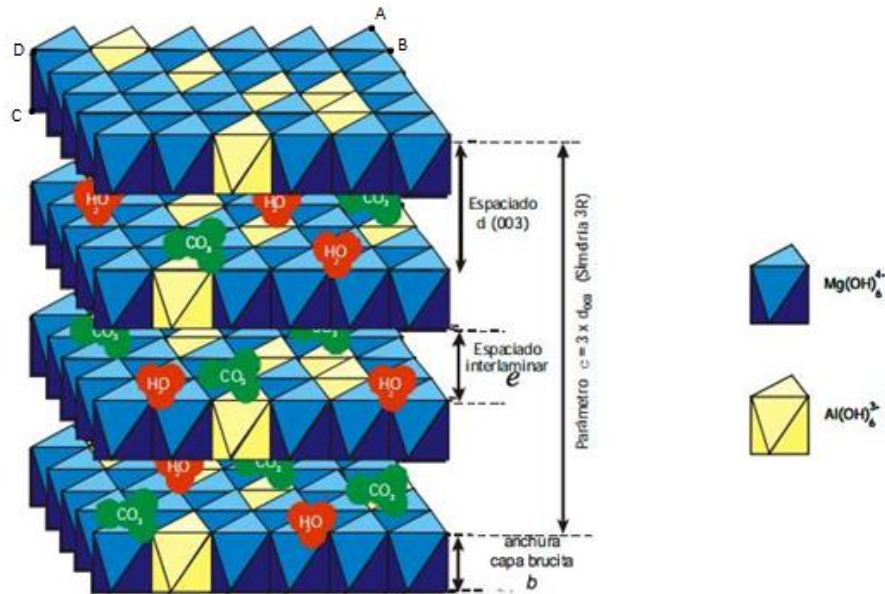


Figura 1.2. Representación esquemática de la hidrotalcita en estructura tridimensional.

La sustitución parcial de iones Mg^{2+} por Al^{3+} proporciona a las láminas del tipo brucita una carga positiva. En este sentido, hay un gran número de combinaciones de cationes divalentes y trivalentes que pueden formar LDHs siendo el único requisito es que sus radios iónicos no sean demasiado diferentes de los de Mg^{2+} y Al^{3+} , pues de otra forma se obtendrían otro tipo de estructuras [7].

La Tabla 1.1 lista los datos de los radios iónicos de algunos cationes divalentes y trivalentes que se han incorporado con éxito en las láminas tipo brucita. Como se puede observar, los iones más grandes, como Mn^{2+} , Pd^{2+} , Cd^{2+} , Ca^{2+} , Y^{3+} y La^{3+} , se pueden incorporar en la lámina de brucita mediante la distorsión de la configuración de apilamiento, lo que causa una disminución en la cristalinidad del material sintetizado [3, 8,9].

La carga positiva que se genera por la sustitución de cationes comúnmente se equilibra con la incorporación de aniones de diversa naturaleza (como el carbonato), que se ubican en la región interlaminares (entre las dos láminas tipo brucita) (ver figura 1.2). Esta región también contiene moléculas de agua unidas por puentes de hidrógeno a la lámina y/o a los aniones interlaminares.

Los aniones se encuentran distribuidos al azar y libres de moverse para romper sus enlaces y formar nuevos. Los aniones carbonato se encuentran situados paralelamente a las

láminas y los grupos OH^- se ubican perpendiculares al plano de las láminas. Las interacciones electrostáticas y enlaces de hidrógeno entre las capas y el contenido de la región interlaminar son capaces de mantener las láminas juntas, formando la estructura tridimensional, que se muestra en la Figura 1.2 [3].

Tabla 1.1. Radios iónicos de algunos cationes con número de coordinación 6 [3].

M^{2+}	Radio (Å)	M^{3+}	Radio (Å)
Fe	0.61	Al	0.54
Co	0.65	Co	0.55
Ni	0.69	Fe	0.55
Mg	0.72	Mn	0.58
Cu	0.73	Ga	0.62
Zn	0.74	Rh	0.67
Mn	0.83	Ru	0.68
Pd	0.86	Cr	0.69
Ti	0.86	V	0.74
Cd	0.95	In	0.80
Ca	1	Y	0.90
		La	1.03
V^{4+}	0.58		
Ti^{4+}	0.61	Li^+	0.76
Sn^{4+}	0.69	Na^+	1.02
Zr^{4+}	0.72		

Los compuestos tipo hidrocalumita derivan de la estructura de la portlandita, Ca(OH)_2 , mediante la sustitución de uno de cada tres cationes Ca^{2+} por un catión trivalente (por ejemplo Al^{3+}) [10]. A diferencia del Mg^{2+} de los HTLCs, los cationes de Ca^{2+} tienden a obtener un número de coordinación más alto mediante la coordinación de una molécula de agua adicional proveniente de la región interlaminar, lo que resulta en una coordinación heptaédrica. Esto fue demostrado por Allman con un refinamiento Rietveld llevado a cabo en el prototipo hidrocalumita Ca-Al con anión SO_4^{2-} . El mostró que los iones de Ca^{2+} se

desplazan del centro de su octaedro y así se acercan a una molécula de agua de la región interlaminar ($d_{CaO} = 2,49 \text{ \AA}$) [11].

En algunos casos, es posible la formación de estos compuestos puros cuando se incluye un exceso de Al^{2+} . Sin embargo, la probabilidad de formar la fase $Al(OH)_3$ es mayor [10]. Debido a la repulsión electrostática entre las cargas positivas, los iones Al^{3+} idealmente no deben ser adyacentes en la lámina tipo brucita, esto requiere a x ser no más de $1/3$. Está reportado que para valores menores a 0.33 , los octaedros de Al no son vecinos, en cambio, cuando los valores de x son mayores a 0.33 , incrementa el número de octaedros de aluminio cercanos, generando así la formación hidróxido de aluminio [7]. Por otra parte, los valores de x menores conllevan a la formación de $Ca(OH)_2$. Pues la densidad de octaedros de Ca es mayor en las láminas tipo brucita y la cantidad de aniones presentes es mínima, disminuyendo de esta forma la barrera que impide la formación de este hidróxido.

En este sentido, el parámetro de red a , del cual se obtiene información directa acerca de la distancia promedio entre los cationes que forman la lámina, se encuentra en función de x [3]. El parámetro de red a disminuye linealmente con el incremento de x en el intervalo de 0.2 a 0.33 [11].

1.2.1. Tipos de aniones incorporados en los Hidróxidos Dobles Laminares

En cuanto a los aniones situados en la región interlaminar, la elección es mucho más versátil. No hay casi ninguna limitación a la naturaleza de los aniones a incorporar, siempre y cuando los aniones tengan una densidad de carga suficiente y no abstraigan los iones metálicos de la lámina de hidróxido. Hasta ahora, se han descrito muchos tipos de aniones incorporados, en la literatura se encuentran los siguientes[3, 11]:

- ◆ Aniones inorgánicos
- ◆ Aniones orgánicos
- ◆ Aniones poliméricos
- ◆ Aniones complejos
- ◆ Ligandos macrocíclicos y sus complejos metálicos
- ◆ Aniones bioquímicos

Los diversos aniones son muy diferentes en su estructura, dimensiones y cargas. Sin embargo, todos ellos se alojan entre las láminas tipo brucita [3]. Esta característica se refleja generalmente en el espaciamiento de la región interlaminar d , que se ve influenciada por el contenido de agua asociada a los aniones, así como por la cantidad, tamaño, orientación carga y fuerza de los aniones ubicados en las láminas tipo brucita [11].

En la tabla 1.2 se presentan algunos valores de d después de la incorporación de diversos aniones inorgánicos en compuestos tipo hidrotalcita (HTLCs por sus siglas en inglés) que han sido los LDHs más ampliamente estudiados. A pesar de que el objeto de estudio de este trabajo son los compuestos del tipo hidrocalumita, la información referente a los HTLCs resulta de interés debido a las similitudes estructurales que tienen entre sí, como la incorporación de aniones en la región interlaminar para la neutralización de cargas.

Tabla 1.2. Valores de d para HTLCs tras la incorporación de aniones [11].

Anión	Distancia interlaminar $d_{(003)}(\text{Å})$
$(\text{OH})^-$	7.55
$(\text{CO}_3)^{2-}$	7.65
F^-	7.66
Cl^-	7.86
Br^-	7.95
I^-	8.16
$(\text{NO}_3)^-$	8.79
$(\text{SO}_4)^-$	8.58
$(\text{ClO}_4)^-$	9.20

Los aniones mostrados en la tabla 1.2 son los que comúnmente se incorporan en la región interlaminar de los LDH en general. Sin embargo, los montajes híbridos orgánicos-inorgánicos han recibido recientemente mucha atención debido a las variaciones en sus estructuras y sus interacciones moleculares. Estas variaciones traen como consecuencia la modificación de propiedades fisicoquímicas de los materiales potencialmente aplicables en

procesos como la síntesis de nanocompuestos híbridos, biomateriales, materiales puros nuevos, entre otros [12].

El espaciamiento interlaminar y la estructura del LDH híbrido orgánico-inorgánico puede ser controlado por la elección del anión. En la estructura resultante, los aniones orgánicos se acomodan juntos en la región interlaminar de modo que los polos hidrofílicos se unen a la lámina de tipo brucita, mientras que las cadenas hidrofóbicas forman una lámina cuya altura es controlada por la longitud y el ángulo de inclinación del anión incorporado. La capa hidrófoba y la capa de hidróxido (capa hidrófila) se apilan una encima de la otra, y esta disposición alterna genera materiales híbridos orgánicos-inorgánicos. Es importante mencionar que los aniones orgánicos adsorbidos en la superficie de los cristales del material hacen que la superficie sea hidrofóbica, ya que la parte hidrofílica del anión se une a la lámina tipo brucita del material y la parte hidrófoba del mismo queda expuesta, es por ello que los cristales del material pueden ser ensamblados por medio de atracciones hidrofóbicas, permitiendo morfologías inusuales [13].

1.2.1.1. El anión acetato

El ácido acético es un ácido orgánico de dos átomos de carbono que se puede encontrar en forma de ion acetato. Su fórmula es CH_3COOH y de acuerdo con la IUPAC se denomina sistemáticamente ácido etanoico. En disolución acuosa, el ácido acético puede perder el protón del grupo carboxilo para dar su base conjugada, el acetato (CH_3COO^-) (Figura 1.3).

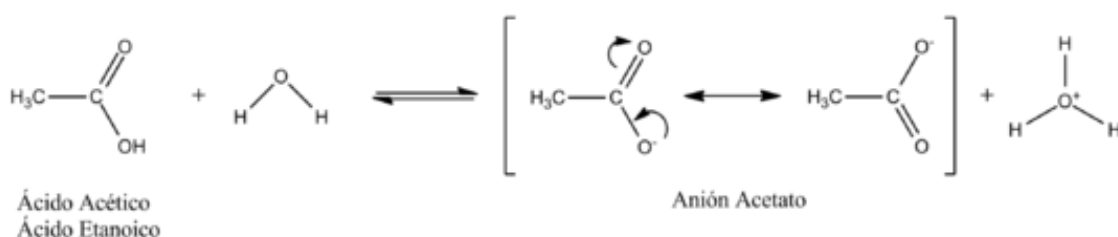


Figura 1.3.Disociación del ácido acético

El anión acetato estabiliza por resonancia la carga negativa formada, la cual es repartida por igual entre los dos átomos de oxígeno, por ello el anión acetato puede visualizarse como un híbrido de resonancia (Figura 1.3). El átomo de carbono del grupo carboxilo tienen hibridación sp^2 con un ángulo de enlace de 120° y corresponde a una geometría trigonal plana, (Figura 1.4), por otro lado, el carbono del radica CH_3 tiene hibridación sp^3 ,

una geometría tetrahédrica y un ángulo de enlace de 109.5° . El anión acetato es de cadena corta, por lo cual su incorporación en la región interlaminar de un HCLC es más sencilla que otros iones carboxilatos de cadena larga. [14].

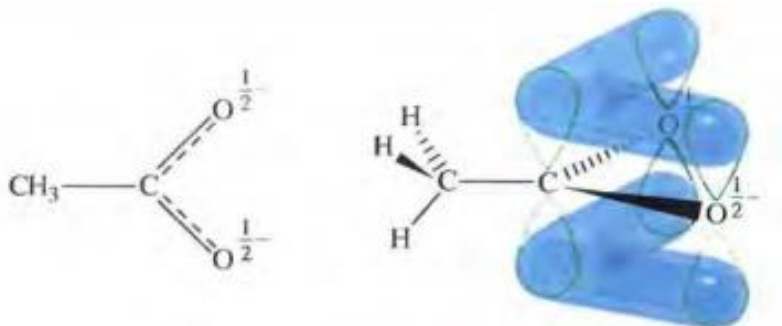


Figura 1.4. Estructura del anión acetato

Además de ser una fuente de aniones, el ácido acético permite la modificación directa del pH de las soluciones empleadas, por lo cual no se requeriría ningún otro aditivo para realizar un ajuste de pH de la reacción. Aunado a esto, los aniones acetato incorporados en la región interlaminar de estos materiales podrían fungir como un agente de combustión, lo que favorecería que el material adquiriera nuevas propiedades después de tratarlas térmicamente.

En este sentido, se han reportado investigaciones sobre la incorporación del anión acetato en LDHs, tal es el caso de Prevot, *et al.* que incorporaron éste anión en LDHs de Ni-Al con el objetivo de observar los cambios estructurales y de unión de las matrices híbridas LDH-acetato asociados a un proceso de deshidratación tras el tratamiento térmico moderado por medio de técnicas experimentales in-situ [15]. Así mismo Kandare y Hossenlop reportaron la intercalación de éste anión en LDHs y el estudio térmico que realizaron sobre los materiales obtenidos con la finalidad de observar la estabilidad térmica de las muestras y los compuestos formados durante el tratamiento térmico realizado [16].

Otra investigación fue realizada por Manohara, *et al.*, para ella se obtuvieron LDHs de Ni y Al con aniones acetato incorporados en la región interlaminar, estos materiales fueron sometidos a hidratación reversible en estado sólido para obtener su respuesta a la humedad ambiental, los resultados obtenidos evidenciaron la formación de una fase interestratificada ordenada en el material, constituida por laminas hidratadas y deshidratadas apiladas alternativamente una sobre otra. Es importante mencionar después

de la hidratación se realizó sobre los materiales una exfoliación acuosa, dada la alta sensibilidad a la hidratación de los aniones acetato intercalados en este sistema de LDHs la exfoliación acuosa resultó ser un proceso fácil [17]. A pesar de que la intercalación de aniones acetato en compuestos pertenecientes a la familia de los LDHs no ha sido ampliamente reportada las investigaciones antes mencionadas no solo permiten afirmar que es posible sino que podrían ser un punto de referencia para próximos trabajos realizados en esta área.

1.3. Aplicaciones de los Hidróxidos Dobles Laminares

En las últimas décadas, los LDHs han atraído una considerable atención de la industria y el mundo académico ya que son relativamente simples de sintetizar. Los LDHs tienen una relativa débil unión interlaminar y, como consecuencia, presentan una excelente capacidad para capturar aniones orgánicos e inorgánicos. Sus propiedades más interesantes, son la alta capacidad de intercambio de aniones (2-3 meq/g), que es comparable a la de las resinas de intercambio aniónico, y su buena estabilidad térmica [3].

Para aplicaciones en la fotoquímica, fotodimerización y fotoisomerización los aniones interlaminares los LDHs podrían ser materiales fotosensibles útiles [3]. En aplicaciones médicas, han sido usados potencialmente en formulaciones farmacéuticas [18, 19]. Por otra parte, se han utilizado como aditivos de retención de calor en películas plásticas, retardantes de flama [20], agentes estabilizantes para polímeros, y precursores de materiales magnéticos [12].

También existe un interés considerable en el uso de LDHs para eliminar los contaminantes ambientales. Se han logrado avances significativos en la investigación y desarrollo de su aplicación en la protección del medio ambiente, tal es el caso de su uso como catalizadores ambientales en la eliminación de residuos orgánicos e inorgánicos. De hecho, recientemente se tiene un creciente interés en la evaluación de la capacidad de diversos compuestos pertenecientes a la familia de los LDHs, en la eliminación de contaminantes de diversa naturaleza presentes en soluciones acuosas [21, 22, 23].

1.3.1. Aplicaciones de los compuestos tipo hidrocalumita

El uso de los HCLCs en diversos campos de la investigación ha ido creciendo de manera exponencial en años recientes. Se han estudiado para su uso potencial en una amplia gama de áreas importantes, como la catálisis, la polimerización, la ciencia biomédica y en el medio ambiente [24].

Se han usado como catalizadores después de someterlos a tratamiento térmico en reacciones de diversa naturaleza. Tal es el caso de la reacción Meerwein-Ponndorf-Verley de benzaldehído y ciclohexanona con 2-propanol [25], en la condensación aldólica de benzaldehído y acetona para obtener bencilideneacetona [26], en la reacción de transesterificación para la obtención de biodiesel de aceites provenientes de semilla de girasol [27], de cocina [28], de colza [29] y de *n*-etil butirato [30].

Sin embargo, se encuentra reportado su uso creciente en la remediación ambiental debido a la gran capacidad de adsorción y remoción de compuestos presentes principalmente en agua que tienen estos materiales. En este contexto, se puede mencionar su uso en la remoción de dodecilsulfato de sodio [31], La remoción de selenato de solución acuosa [20], de Zinc [32], de B, Cr, Mo, y Se de aguas residuales [21], de Cd^{2+} de agua [33], de fluoruro y arsenato de solución acuosa [22], de cromato y fosfato [34], entre otros. Aunado a esto se han usado en la remoción de colorantes como naranja de metilo y escarlata ácido [35], verde ácido [36].

Es debido al amplio campo de aplicación que tienen estos materiales que se hace muy importante sintetizarlos, estudiarlos y usarlos en nuevas y diversas áreas del conocimiento.

1.4. Métodos de síntesis de los Hidróxidos Dobles Laminares

Es importante mencionar que, la aplicación de estos materiales en ciertas áreas como la catálisis o la remediación ambiental, demanda la obtención de materiales con ciertas propiedades de acuerdo a las necesidades del proceso, entre las que se puede mencionar la resistencia mecánica, estabilidad térmica, regenerabilidad, selectividad, entre otras. En estas áreas, factores como el costo del proceso y la reproducibilidad del mismo juegan un papel muy importante dentro de la producción y aplicación de este tipo de materiales. La reproducibilidad es un factor que importa tanto o más que el material en sí y concierne tanto al investigador como al ingeniero preocuparse por desarrollar una

metodología adecuada para producirlo en grandes cantidades y que, además, tenga un costo accesible, pues de lo contrario incrementará directamente el costo del proceso para el que será utilizado [37].

Los compuestos pertenecientes a la familia de los LDHs son materiales altamente insolubles en agua, por lo menos al pH relativamente alto utilizado en su preparación. Además, el orden de estabilidad de los LDHs que contienen diferentes aniones es bien conocido, y la diferencia entre aniones en este sentido es grande. Por lo tanto, parece que todo lo necesario es mezclar sales precursoras solubles al mismo tiempo y, si es conveniente, reemplazar el anión incorporado inicialmente con la sal deseada. La realidad es mucho más complicada. Sin embargo, casi todos los métodos de preparación utilizados son variantes de la precipitación por una base y el desplazamiento selectivo de aniones a partir de los precursores. La forma exacta del producto, incluyendo características importantes como tamaño de partícula y cristalinidad y la fuerza básica del material, se espera que sea extremadamente sensible a los detalles precisos de preparación [3].

Distintas técnicas sintéticas se han empleado con éxito en la preparación de los HTLCs. Los más utilizados son los métodos de coprecipitación simples y el intercambio iónico. Además, se han descrito algunos otros métodos, tales como la síntesis sol-gel utilizando soluciones de etanol y acetona [1].

1.4.1. Método de coprecipitación

La preparación de arcillas aniónicas sintéticas inicia con este método hacia el año de 1942 con los trabajos de Feitknecht y Gerber [38]. El método de coprecipitación es el más usado para la preparación para estos compuestos. Este método involucra procesos de nucleación y crecimiento mediante la preparación de soluciones acuosas de M^{2+} (o mezclas de especies de M^{2+}) y M^{3+} (o mezclas) que contienen el anión que se va a incorporar en el material se utilizan como precursoras en presencia de una base.

Otra característica interesante de este método de preparación es que una amplia variedad de especies aniónicas puede ser intercalado directamente entre las láminas hidroxiladas. Esta ruta de síntesis es a menudo el método de elección para la preparación de HCLCs que contienen aniones orgánicos que son difíciles de obtener de otras maneras.

Con el fin de asegurar la precipitación simultánea de dos o más cationes, es necesario llevar a cabo la síntesis en condiciones de sobresaturación. Generalmente, las condiciones de sobresaturación se alcanzan mediante el control del pH de la solución. En particular, es necesario precipitar a un pH mayor o igual a aquella en la que se precipita el hidróxido más soluble. La Tabla 1.3 muestra el pH adecuado para la precipitación de los hidróxidos de los metales más comunes que forman LDHs. Las variaciones de este método incluyen la precipitación a baja supersaturación y la precipitación a alta supersaturación.

Tabla 1.3 Valores de pH para la precipitación de algunos hidróxidos M^{2+} y M^{3+} [3].

Catión	pH a 10^{-2} M	pH a 10^{-4} M	pH de redisolución
Al^{3+}	3.9	8.0	9.0-12.0
Cr^{3+}	5.0	9.5	12.5
Cu^{2+}	5.0	6.5	
Zn^{2+}	6.5	8.0	14
Ni^{2+}	7.0	8.5	
Fe^{2+}	7.5	9.0	
Co^{2+}	7.5	9.0	
Mn^{2+}	8.5	10.0	

1.4.1.1. Coprecipitación a baja supersaturación

En general, la coprecipitación a baja supersaturación se lleva a cabo por la adición lenta de soluciones mixtas de sales metálicas divalentes y trivalentes, como nitrato de calcio y nitrato de aluminio, en la relación elegida en un reactor que contiene una solución acuosa del anión interlamilar deseado.

Una segunda solución de un álcali, por ejemplo KOH, se añade en el reactor simultáneamente a una velocidad tal como para mantener el pH a un valor seleccionado que conduce a la coprecipitación de las dos sales metálicas. La velocidad de adición puede ser controlada mediante el control manual del pH, pero los mejores resultados se logran mediante el uso de un dispositivo de valoración automática.

El anión que se ha de introducir debe tener una alta afinidad por las láminas tipo brucita del material y estar presente en exceso, de lo contrario los aniones de las sales metálicas se pueden incorporar por reacciones en competencia.

En consecuencia, las sales metálicas de nitrato y cloruro se utilizan comúnmente debido a la baja selectividad de los LDHs hacia estos aniones. Además, tienen una alta afinidad por los aniones carbonato y, por tanto, a menos que este sea el anión objetivo, las reacciones se llevan a cabo en general bajo nitrógeno con el fin de evitar la absorción de dióxido de carbono atmosférico que generaría iones de carbonato in situ.

Una ventaja de este método es que en muchos casos permite el control cuidadoso de la densidad de carga (M^{2+}/M^{3+}) de las capas de hidróxido del material resultante por medio de un control preciso del pH de la solución. La segunda ventaja es que las condiciones de supersaturación bajas generalmente dan lugar a precipitados con mayor cristalinidad que los obtenidos en condiciones de alta supersaturación, porque en la primera situación la tasa de crecimiento del cristal es superior a la velocidad de nucleación [3].

1.4.1.1. Coprecipitación a alta supersaturación

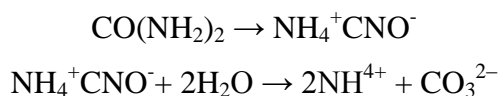
Este método requiere la adición de una solución mixta de sales M^{2+}/M^{3+} a una solución alcalina que contiene el anión interlamina deseado. Los materiales formados por este método se encuentran inicialmente en forma de agregados de baja cristalinidad y, presumiblemente, surgen de la adherencia del metal divalente e iones hidroxilo adicionales del precipitado de $Al(OH)_3$, seguido de un reordenamiento, heteronucleación del material y disolución del precipitado de $Al(OH)_3$ inicial. Las preparaciones en condiciones de alta supersaturación generalmente dan lugar a materiales menos cristalinos, debido a la alta cantidad de núcleos de cristalización.

Debido a que este método conduce a un cambio continuo en el pH de la solución, trayendo consigo la formación de fases secundarias $M(OH)_2$ y/o $M(OH)_3$, y, en consecuencia un producto con una relación molar no deseada. El tratamiento térmico después de la coprecipitación puede ayudar a aumentar la cristalinidad de los materiales amorfos o mal cristalizados [3].

1.4.2. Método de hidrólisis de UREA

La urea exhibe una serie de propiedades que hace muy atractivo su uso como un agente para la precipitación de una solución "homogénea", y que ha sido utilizado en el análisis gravimétrico para precipitar varios iones metálicos como hidróxidos o sales insolubles en presencia de un anión adecuado [39].

La hidrólisis de la urea procede en dos etapas, la formación de cianato de amonio ($\text{NH}_4^+\text{CNO}^-$), que es la etapa determinante de la reacción, con la posterior hidrólisis rápida del cianato a carbonato de amonio:



Las reacciones de hidrólisis de los iones de amonio en un pH de aproximadamente 9 propicia la precipitación de una gran cantidad de hidróxidos metálicos.

El método de urea no es adecuado para la preparación de M^{2+} -Al LDHs con baja densidad de carga, pero permite la preparación de compuestos con alta densidad de carga que no son fácilmente obtenible usando otros procedimientos.

Dado que la tasa de descomposición de la urea en solución acuosa depende de la temperatura, la distribución del tamaño de partícula es controlada mediante la alteración de la temperatura de reacción. Las partículas más grandes se forman a temperaturas más bajas debido a la velocidad de nucleación inferior. Un mayor tamaño de partícula se obtiene por otros métodos debido a que la hidrólisis de la urea procede muy lentamente, lo que conduce a un bajo grado de supersaturación durante la precipitación. Así, los materiales de resultantes generalmente dan patrones de difracción de rayos X que tienen reflexiones intensas y estrechas [39].

1.4.3. Método de intercambio iónico

El método de intercambio iónico es especialmente útil cuando el método de coprecipitación es inaplicable, por ejemplo, cuando los cationes metálicos divalentes o trivalentes o los aniones involucrados son inestables en solución alcalina, o la reacción directa entre los iones metálicos y aniones huéspedes es más favorable. En este método, los huéspedes se intercambian con los aniones presentes en las regiones interlaminares de los LDHs preformados, como se muestra en la figura 1.5.

Normalmente, el método de intercambio iónico se lleva a cabo en dos procesos que se muestran esquemáticamente como sigue:

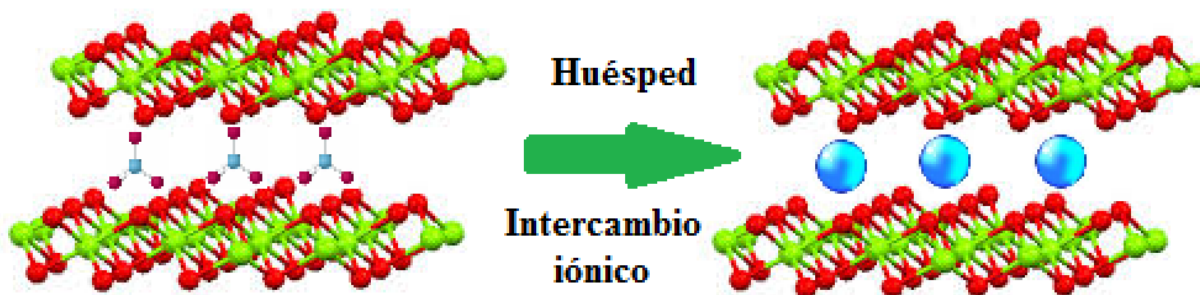
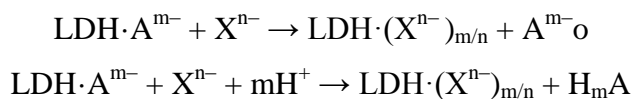


Figura 1.5. Esquema del curso de una reacción de intercambio iónico

En el primer proceso, el precursor contiene aniones monovalentes, tales como cloruro, nitrato o perclorato, que tienen una interacción electrostática débil con las láminas. En el segundo proceso, el precursor contiene aniones susceptibles al ataque ácido, tales como carbonato o carboxilatos, por ejemplo, tereftalato. Este método fue propuesto por primera vez por Bish, que demostró el intercambio de aniones de carbonato por cloruro, nitrato, bromuro y sulfato [3].

1.4.4. Método hidrotermal

Este procedimiento consiste en el tratamiento de hidróxidos mixtos recién precipitados o mezclas mecánicas de óxidos con agua. Esto con el fin de sintetizar los HCLCs y transformar los precipitados amorfos o los cristales pequeños en cristales más largos a través del mejoramiento del proceso de cristalización. La síntesis hidrotérmica ha demostrado ser eficaz en tales casos porque los hidróxidos insolubles, por ejemplo hidróxidos de magnesio y aluminio, se pueden utilizar como fuentes inorgánicas que garanticen que los aniones deseados ocuparán el espacio interlaminar ya que no están presentes otros aniones competidores (aparte de hidróxido, que tiene una muy baja afinidad).

Su metodología consiste en calentar una suspensión de óxido de magnesio y alúmina-gel, en un recipiente cerrado durante una semana. Sin embargo, el producto final contiene fases de brucita, gibbsita y en algunos casos bohemita, dependiendo de la temperatura de calentamiento y de la relación molar M^{2+}/Al de la suspensión inicial. La síntesis hidrotérmica se ha utilizado para controlar el tamaño de partícula. Se encontró que la temperatura hidrotermal influye en la estructura cristalina del material resultante [1].

1.4.5. Método sol-gel

En adición a los métodos de preparación anteriormente mencionados, una variedad de otros métodos han sido empleados para la preparación de LDHs. Tal es el caso del método Sol-Gel. Esta técnica involucra la formación de una suspensión coloidal que luego gelifica. Los materiales preparados mediante esta técnica exhiben buena homogeneidad, relativamente buen control de la estequiometría, dimensiones de cristales más bajas y áreas de superficie mayores en comparación con las muestras de preparadas por coprecipitación a partir de una solución acuosa de nitratos de níquel y aluminio.

El material obtenido es el resultado de la hidrólisis y polimerización de una solución de alcóxidos metálicos, los cuales se disuelven en un solvente, a esta solución se le adiciona agua lentamente causando su reticulación. Posterior al proceso de formación del gel, siguen las etapas de envejecimiento del gel, remoción del solvente y tratamiento térmico. Este método es una forma simple de obtener partículas nanométricas y la elaboración de películas delgadas y membranas selectivas.

Mediante esta técnica es posible controlar las características físicas como la distribución de tamaño de poro y volumen de poro, mantener un alto grado de pureza y sin necesidad de utilizar altas temperaturas. Como se hizo notable, el método a usar para la síntesis de los materiales depende principalmente del fin con que se prepara el material, ya que el método empleado brindará características específicas al HCLC [40].

1.4.6. Método de óxidos

Recientemente, el método de óxidos (MO_x) ha sido planteado como un método amigable y económicamente viable para la preparación de arcillas aniónicas multimetálicas a gran escala. Las materias primas necesarias son óxidos metálicos insolubles de bajo costo

y una fuente metálica nitrada para alcanzar los pHs de formación de los LDHs, evitando de esta manera los problemas asociados con el uso de hidróxidos o carbonatos de metales alcalinos [41].

El método está basado en un proceso de disociación, hidrólisis y reacciones de peptización. El proceso involucra la dispersión de los precursores que aportarán los metales divalentes y trivalentes en un medio acuoso. Debido a su flexibilidad, este método permite la obtención de una gran variedad de arcillas aniónicas con diversos tipos de aniones interlaminares. Las arcillas aniónicas son obtenidas bajo condiciones suaves y tiempos de síntesis cortos, usando una cantidad mínima de agua para su preparación, además de que no se necesita lavar el producto final, evitando con esto los problemas asociados con el desecho de grandes cantidades de agua contaminadas.

Adicionalmente, el uso de este método permite el control del tiempo y la velocidad de agitación para la obtención de los materiales influyendo directamente en la cristalinidad de los productos obtenidos. El MOx da como resultado materiales con características morfológicas, estructurales, químicas y texturales similares a los materiales obtenidos por el método de coprecipitación. [42]

1.4.7. Métodos de preparación de compuestos de tipo hidrocalumita

Es importante mencionar que la síntesis de compuestos de tipo hidrocalumita se ha llevado a cabo por medio de diversos métodos como el de coprecipitación para la obtención de un HCLC de Ca-Al y aniones cloruro incorporados [23], se ha usado el método Sol-Gel y la precipitación homogénea de Urea para la obtención de compuestos de Ca-Al de relación molar 3 a 1 con aniones carbonato intercalados para observar las diferencias entre los materiales obtenidos con estos métodos [24], métodos de rehidratación para la obtención de un HCLC con aniones cloruro para la posterior intercalación de dodecilsulfonato de sodio [30], el método de Mezcla de Óxidos [43], entre otros. Sin embargo, el método más empleado sigue siendo el de coprecipitación.

A pesar de que con éste método se obtienen materiales más cristalinos, las grandes cantidades de agua de desecho generadas lo vuelven un método poco amigable con el medio ambiente, ya que para sintetizar una tonelada de éstos materiales se requieren aproximadamente 12 m³ de agua que serían utilizados para la disolución de las sales

metálicas, además de 15m³ para la solución alcalina, y aproximadamente 120m³ para lavar el precipitado [41]. Aunado a esto, las gradientes de pH durante el proceso de síntesis provocan que el grado de nucleación y de crecimiento del cristal varíe generando un pobre control de calidad sobre el producto final. Es por ello que el método de mezcla de óxidos se muestra como una alternativa viable y amigable con el medio ambiente para la síntesis de estos materiales.

1.5. Modificación de las propiedades de Hidróxidos Dobles Laminares

Como se ha mencionado anteriormente, el interés en los LDH ha incrementado en años recientes y con ello su aplicación en diversas áreas. Debido a esto, investigaciones recientes se han enfocado en la modificación de sus propiedades mediante la variación de los parámetros durante y después de la síntesis, con el fin de obtener un material para una aplicación en particular [44].

La variación de parámetros como: temperatura, pH, tiempo de añejamiento, materiales precursores, anión incorporado, concentración de las soluciones, composición de las láminas, uso de aditivos, solventes, así como la temperatura de calcinación y/o activación una vez que se ha sintetizado el compuesto modifica propiedades como la fase obtenida, composición química, propiedades texturales, morfología, homogeneidad, cristalinidad, pureza y tamaño de partícula [45].

Es importante mencionar que las propiedades fisicoquímicas de los LDHs que más se han estudiado o modificado son las propiedades morfológicas y texturales como el tamaño de poro, volumen de poro y área superficial puesto que influyen de manera importante la eficiencia de un LDH en procesos de adsorción y catálisis [46].

En este sentido, diversas investigaciones con respecto a la modificación de la morfología se han llevado a cabo utilizando sustancias como polímeros o emulsiones que funcionan como plantillas orgánicas para la formación de HTLCs en forma de roseta, coral nanoplacas, nanorodillos o en forma de cinturón [5]. Así mismo, algunos autores han explicado el efecto en el grado de mesoporosidad de estos materiales tras la adición de sustancias como surfactantes [47].

A su vez, se ha estudiado el efecto que produce el uso de mezclas de solventes orgánicos y agua, tanto como en el volumen de poro como en el área superficial de los

productos obtenidos, alterando el valor del área hasta en un 81% cuando se utiliza etilenglicol [48]. En cuanto a la composición aniónica, los aniones inorgánicos pequeños (carbonatos, nitratos, cloruros, etc.), no tienen un efecto significativo en las propiedades antes citadas, aunque en algunos casos, se ha reportado que los parámetros texturales de la hidrotalcita calcinada, dependen del tipo de anión interlaminar presente en la estructura [49].

Schutz *et al.* propusieron la modificación de la morfología de los LDHs mediante la adición de ácidos mono y dicarboxílicos durante la síntesis comprobándose también que la distancia entre las láminas tipo brucita del material depende del tamaño del anión incorporado. La importancia de dicha modificación radica en la obtención de agentes aglomerantes o “binders” y que además conserven su fuerza mecánica aún después de un proceso de calcinación a altas temperaturas [50].

Otra investigación importante en este ámbito es la desarrollada por Kelkar *et al.*, que estudiaron los efectos de la adición de distintos ácidos durante la síntesis de HTLCs, puesto que observaron un cambio en la morfología paso de una estructura hexagonal a una en forma de láminas en hidrotalcitas, característica que le confiere distintas propiedades mecánicas, aptas para usos industriales [51].

Aunado a esto, Eloina Cadena reportó también el cambio en la morfología de compuestos tipo hidrotalcita usando ácido acético durante la síntesis. Esta modificación al igual que la reportado por Kelkar *et al.*, pasó de una morfología hexagonal a una de láminas plegadas, mismas que se presentaron una mayor deformación conforme aumentaba la cantidad de ácido acético empleado [44].

En base a las fuentes estudiadas, no hay hasta el momento investigaciones reportadas sobre la modificación de las propiedades de Compuestos Tipo Hidrocalumita, es por ello que se hace necesario su estudio, porque a pesar de ser un LDH como los HTLCs, hay un sinnúmero de variables que pueden modificar un material así como las aplicaciones que se les puede dar.

Referencias

- [1] A. Vaccari. Preparation and catalytic properties of cationic and anionic clays, *Catalysis Today*, **1998**, 41, 53-57.
- [2] Z. Ping, J. Zhang, M. O. Adebajo, H. Zhang, C. Zhou. Catalytic applications of layered double hydroxides and derivatives, *Applied Clay Science*, **2011**, 53, 139-150.
- [3] P. S. Braterman, Z. P. Xu, F. Yarberrry. *Handbook of Layered Materials*, **2004**, Capítulo 8, Marcel Dekker, USA.
- [4] A. G. Kalinichev, J. Wang, J. Kirkpatrick. Molecular modeling of the structure and dynamics of the interlayer and surface species of mixed-metal layered hydroxides: Chloride and water Hydrocalumite, Department of Geology, University of Illinois, **2000**, 85, 1046-1052.
- [5] G. Renaudin, F. Kubel, J.P. Rivera, M. Francois. Structural phase transition and high temperature phase structure of Friedel salt, *Cement and concrete research*, **1999**, 29, 1937-1942.
- [6] E. Passaglia, M. Sacerdoti. Hydrocalumite from Montalto di Castro, Viterbo, Italy, **1988**, H. 10, 454-461.
- [7] F. Cavani, F. Trifiro, A. Vaccari. Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications, *Catalysis Today*, **1991**, 11, 173-301.
- [8] S. Velu, D. P. Sabde, N. Shah, S. Sivasanker. New hydrotalcite-like anionic clays containig Zr^{4+} in the layers: Synthesis and physicochemical properties, *Chemistry of Materials*, **1998**, 10, 3451-3458.
- [9] J. M. Fernández, C. Barriga, M. A. Ulibarri, F. M. Labajos, V. Rives. New hydrotalcite-like Compounds containig Yttrium, *Chemistry of Materials*, **1997**, 9, 312-318.
- [10] F.G. Buttler, L.S. Dent, H.F. Taylor. Studies on $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 13H_2O$ and the related natural mineral hydrocalumite. *Journal of American Ceramic Society*, **1959**, 42, 121-126.

- [11] Z. P. Xu, H. C. Zeng. Abrupt structural transformation in hydrotalcite-like compounds $Mg_{1-x}Al_x(OH)_2(NO_3)\cdot nH_2O$ as a continuous function of nitrate anions, *Journal of Physical Chemistry B*, **2001**, 105, 1743-1749.
- [12] M. Mora, M.I. López, C. Jiménez-Sanchidrián, J.R. Ruiz. Ca/Al Mixed Oxides a Catalysts for the Meerwein–Ponndorf–Verley Reaction, *Catalysis Letters*, **2010**, 136, 192–198.
- [13] Z. P. Xu, P. S. Braterman. High affinity of dodecylbenzenesulfonate for layered double hydroxide and resulting morphological changes, *Journal of Materials Chemistry*, **2003**, 13, 268-273.
- [14] L. G. Wade, Jr. *Química orgánica*, Capítulo 20: ácidos carboxílicos, 5ª Edición, **2004**, 906-907, Madrid.
- [15] V. Prevot, V. Briois, J. Cellier, C. Forano, F. Leroux. An in-situ investigation of LDH–acetate prepared in polyol, under moderate thermal treatment, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **2008**, 69, 1091-1094.
- [16] E. Kandare, J. M. Hossenlopp. Thermal Degradation of Acetate-Intercalated Hydroxy Double and Layered Hydroxy Salts, *American Chemical Society: Inorganic Chemistry*, **2006**, 35, 3766-3773.
- [17] G. V. Manohara, P. Vishnu, W. Milius. Reversible hydration and aqueous exfoliation of the acetate-intercalated layered double hydroxide of Ni and Al: Observation of an ordered interstratified phase, *Journal of Solid State Chemistry*, **2012**, 196, 356-361-
- [18] F. Kovanda, Z. Marysková, P. Kovár. Intercalation of paracetamol into the hydrotalcite-like host, *Journal of Solis State Chemistry*, **2011**, 184, 3329-3335.
- [19] U. Constantino, V. Ambrogi, M. Nocchetti, L. Perioli. Hydrotalcite-like Compounds: Versatile layered host of molecular anions with biological activity, *MicroporusMesoporous Materials*, **2008**, 107, 149-160.
- [20] C. Nyambo, P. Songtipya, E. Manias, M. Jimenez-Gasco, C. A. Wilkie. Effect of MgAl-Layered Double Hydroxide exchanged with linear alkyl carboxilates on

- fireretardancy of PMMA and PS, *Journal of Materials Chemistry*, **2008**, 18, 4827-4838.
- [21] Y.Wu, Y. Chi, H. Bai, G. Quian, Y. Cao, J. Zhou, Y. Xu, Q. Liu, Z. Ping, S. Qiao. Effective removal of selenate from aqueous solutions by the Friedel phase, *Journal of Hazardous Materials*, **2010**, 176, 193-198.
- [22] M. Zhang, E. J. Reardon. Removal of B, Cr, Mo and Se from wastewater by incorporation into hydrocalumite and ettringite, *Environmental Science Technology*, **2003**, 37, 2947-2952.
- [23] Q. Guo, J. Tian. Removal of fluoride and arsenate from aqueous solution by hydrocalumite via precipitation and anion exchange, *Chemical Engineering Journal*, **2013**, 231, 121-131.
- [24] L. Vieille, E. M. Moujahid, C. Taviot, J. Cellier, J. Besse, F. Leroux. In situ polymerization of interleaved monomers: a comparative study between hydrotalcite and hydrocalumite host structures, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **2004**, 65, 385-393.
- [25] M. Mora, M. I. López, C. Jiménez, J. R. Ruiz. Near- and mid-infrared spectroscopy study of synthetic hydrocalumites, *Solid State Sciences*, **2011**, 13, 101-105.
- [26] I. Cota, E. Ramírez, F. Medina, J. E. Sueiras, G. Layrac, D. Tichit. New synthesis route of hydrocalumite-type materials and their application as basic catalysists for aldol condensation, *Applied Clay Science*, **2010**, 50, 498-502.
- [27] M. J. Campos, J. Santamaría, J. Mérida, R. Moreno, M. Albuquerque, S. Bruque, E. Rodríguez, A. Jiménez, P. Maireles. Base catalysts derived from hydrocalumite for the transesterification of sunflower oil, *Energy and Fuels*, **2010**, 24, 979-984.
- [28] S. Sankaranarayanan, C. A. Antonyraj, S. Kannan. Transesterification of edible, non-edible and used cooking oils for biodiesel production using calcined layered double hydroxides as reusable base catalysts, *Bioresourse Technology*, **2012**, 109, 57-62.

- [29] M. Yong-Lu, T. Song-Jiang, L. Shu-Fen, W. Bo-Yang, Z. Min-Hua. Transesterification of rapeseed oil for biodiesel production in trickle-bed reactors packed with heterogeneous Ca/Al composite oxide-based alkaline catalyst, *Bioresource Technology*, **2013**, 136, 730-734.
- [30] Y. Kuwahara, K. Tsuji, T. Ohmichi, T. Kamegawa, K. Mori, H. Yamashita. Transesterification using a hydrocalumite synthesized from waste slag: an economical and ecological route for biofuel production, *Catalysis Science and Technology*, **2012**, 2, 1842-1851.
- [31] P. Zhang, G. Quian, Z. P. Xu, H. Shi, X. Ruan, J. Yang, R. L. Frost. Effective adsorption of sodium dodecylsulfate (SDS) by hydrocalumite (CaAl-LDH-Cl) induced by self-dissolution and re-precipitation mechanism, *Journal of Colloid and Interface Science*, **2012**, 367, 264-271.
- [32] Q. Liu, Y. Li, J. Zhang, Y. Chi, X. Ruan, J. Liu, G. Qian. Effective removal of zinc from aqueous solution by hydrocalumite, *Chemical Engineering Journal*, **2011**, 175, 33-38.
- [33] J. Zhang, H. Zhao, H. Cao, H. Li, Z. Li. Removal of Cd^{2+} from water by Friedel's salt: Sorption characteristics and mechanisms, *Journal of Environmental Sciences*, **2013**, 25(9), 1719-1725.
- [34] G. Quian, L. Feng, J. Zhi, Y. Xu, J. Liu, J. Zhang, Z. P. Xu. Solubility product (K_{sp})-controlled removal of chromate and phosphate by hydrocalumite, *Chemical Engineering Journal*, **2012**, 181-182, 251-258.
- [35] P. Zhang, G. Quian, H. Shi, X. Ruan, J. Yang, R. L. Frost. Mechanism of interaction of hydrocalumites (Ca/Al-LDH) with methyl orange and acidic scarlet GR, *Journal of Colloid and Interface Science*, **2012**, 365, 110-116.
- [36] R. M. Menezes, R. G. Lima, V. R. Leopoldo, L. Marciano, L. H. Mendes, J. Tronto, F. García. Removal of *Acid Green 68:1* from aqueous solutions by calcined and uncalcined layered double hydroxides, *Applied Clay Science*, **2013**, 80-81, 189-195.

- [37] G. Ertl, H. Knozinger, J. Weitkamp. Preparation of solid catalysis, Wiley-Verlag, GmbH, **1999**, 61-75.
- [38] W. Feiknecht. Uber die Bildung von Doppelhydroxidenswischenzwei-und dreiwertigenmetallen, Helvetica ChimicaActa, **1942**, 25, 131-137.
- [39] D. G. Evans, R. C. T. Slade. Structural aspects of Layered Double Hydroxides, **2006**, DOI: 101007/430_005.
- [40] X. Duan, D. G. Evans. Layered Double Hydroxides; Springer-Verlag: Berlin Heidelberg, Germany, **2006**.
- [41] J.S. Valente, E. Salinas, M.S. Cantú. Method for preparation multimetallic anionic clays and resulting product, 2008, WO2008120964(A1).
- [42] J. Sánchez, M. Sánchez, E. Lima, F. Figueras. Method for large-scale production of multimetallic Layered Double Hydroxides: Formation mechanism discernment, Chemistry of Materials, **2009**, 21, 5809-5818.
- [43] T. Caamaño. Obtención de la Hidrocalumita por el método de óxidos (MOx). Tesis de licenciatura, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, **2001**, Puebla, México
- [44] E. Cadena. Modificación estructural de compuestos tipo hidrotalcita (HTLCs) Mg/Al sintetizados mediante el método de óxidos. Tesis de licenciatura, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, **2013**, Puebla, México.
- [45] Y. Kuang, L. Zhao, S. Zhang, F. Zhang, M. Dong, A. Xu. Morphologies, Preparations and Applications of Layered Double Hydroxide Micro-Nanostructures, Journal of Materials, **2010**, 3, 5220-5235.
- [46] T. J. Pinnavia, L. J. Michot. Improved synthesis of Alumina-pillared Montmorillonite by surfactant modification, Chemistry of Materials, **1992**, 4, 1433-1437.
- [47] M. M. Ortiz, V. Lara, J. M. Vivar. Structural and textural evolution during folding of Layered Double Hydroxides, Lagmuir, **2008**, 24, 8904-8911.

- [48] F. Malherbe, C. Forano, J. P. Besse. Use of organic media to modify the surface and porosity properties of hydrotalcite-like compounds, *Microporous Materials*, **1997**, 10, 67-84.
- [49] J. J. B. Suárez, E. A. P. Mozo, S. T. Oyama. Microtextural properties of layered double hydroxides: a theoretical and structural model. *Microporous Mesoporous Materials*, **2004**, 67, 1-17.
- [50] A. Schutz, L.A. Cullo, C. P. Kelkar. Hydrotalcite-like materials having a sheet-like morphology and process for production thereof, **1995**, U.S 5399329.
- [51] C. P. Kelkar, A. A. Schutz. Ni, Mg and Co containing hydrotalcite-like materials with a sheet-like morphology: synthesis and characterization, *Microporous Materials*, **1997**, 10, 163-172.

Capítulo II

Metodología



“Siempre he dicho que el ocio ablanda el espíritu. Hay que mantener el cerebro ocupado. Y si no se tiene cerebro, al menos las manos.”

Carlos Ruiz Zafón

En este capítulo se presentará la metodología seguida en este trabajo experimental. En primer lugar se presentan los reactivos, materiales y equipo usados en la síntesis de los compuestos tipo hidrocalumita, así como el procedimiento seguido para la obtención de los mismos, que es el método de óxidos, para posteriormente describir las técnicas de caracterización utilizadas para el estudio de las propiedades físico-químicas de los materiales obtenidos (información breve sobre cada técnica se presenta en el anexo 1).

2.1. Reactivos, materiales y equipos usados en la síntesis de HCLCs

Para la síntesis de los materiales se usaron como materiales precursores cal hidratada (Cal Santa Emilia S.A de C. V.) y bohemita (Engelhard, 86.14%), HNO_3 (J.T. Baker, 66.1%) y CH_3COOH glacial (Karal, 99.7%). Además se usó agua decarbonatada, misma que se preparó mediante un proceso de ebullición-condensación de agua desionizada, donde se hizo pasar flujo de nitrógeno con el fin de eliminar CO_2 presente en el agua desionizada, el nitrógeno utilizado era grado industrial suministrado por INFRA S.A. de C.V. [1] (Figura 2.1).



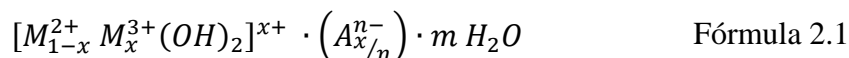
Figura 2.1. Preparación de agua decarbonatada.

Para monitorizar el pH durante la síntesis se empleó el potenciómetro marca DENVER modelo UP-25. La dispersión de las suspensiones coloidales se realizó con el equipo de mezclado/dispersión/emulsificación marca ROSS modelo HSM-100LCI. La agitación se reguló mediante el uso de un motor marca Heidolph modelo RZR 2021. Se controló la temperatura de añejamiento mediante un recirculador marca SEV modelo FC 10 y para evitar la pérdida de agua se empleó un recirculador de la misma marca modelo ECO 10. La filtración se realizó con un embudo Büchner, un matraz kitazato y una bomba de vacío marca Büchi modelo V-700. Se usó una estufa marca Binder para secado y una mufla marca Terlab modelo TE-M12D para la calcinación de los materiales.

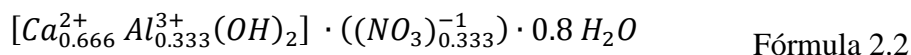
2.2. Síntesis de los compuestos tipo hidrocalumita

La síntesis de 6 muestras de CaAl-LDH con relación molar (Ca/Al) de 2, usando como precursores óxido de calcio (CaO, proveniente de cal) y bohemita se realizó por medio del método de Mezcla de Óxidos descrito por Sánchez Cantú, *et al*[2].

La cantidad de reactivos precursores empleados se calculó en base a la fórmula general de un LDH (Fórmula 2.1).



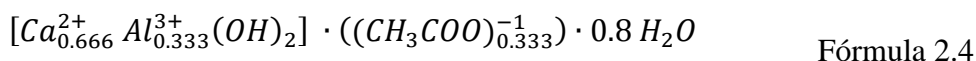
La fórmula teórica para la hidrocalumita sintetizada únicamente con ácido nítrico se muestra a continuación:



El material sintetizado con 50% de ácido acético y 50% de ácido nítrico, que cumpliera con la cantidad de aniones necesarios, tendría por fórmula teórica la siguiente:



Mientras que la fórmula teórica del material obtenido de la síntesis en que solo se usó ácido acético es la siguiente.



La concentración de aniones nitrato y acetato presentes se varió en las diferentes síntesis realizadas. La primera muestra sintetizada contuvo únicamente aniones nitrato y en

las síntesis subsecuentes se varió la cantidad de los aniones nitrato y acetato para cumplir con la cantidad de aniones totales necesarios (0.333). En tres de las síntesis se agregó ácido acético en diferentes porcentajes de exceso con respecto al metal trivalente de la fórmula general (Fórmula 2.1), dichos porcentajes que se muestran en la tabla 2.1.

Tabla 2.1. Nomenclatura y fórmula teórica de los compuestos a sintetizar

Cantidad de aniones	Nomenclatura	Nota
0.333 NO ₃ ⁻	100N	$[Ca_{0.666}Al_{0.333}(OH)_2]((NO_3)_{0.333}) \cdot mH_2O$
0.165 NO ₃ ⁻ -0.165 CH ₃ COO ⁻	50-50	$[Ca_{0.666}Al_{0.333}(OH)_2]((NO_3)_{0.165}(CH_3COO)_{0.165}) \cdot mH_2O$
0.333 CH ₃ COO ⁻	100A	$[Ca_{0.666}Al_{0.333}(OH)_2]((CH_3COO)_{0.333}) \cdot mH_2O$
0.429 CH ₃ COO ⁻	130A	Exceso del 30%, con respecto a la relación estequiométrica
0.498 CH ₃ COO ⁻	150A	Exceso del 50%, con respecto a la relación estequiométrica
0.666 CH ₃ COO ⁻	200A	Exceso del 100%, con respecto a la relación estequiométrica

El método de Mezcla de Óxidos, propuesto por Sánchez-Cantú y colaboradores [2], consiste en preparar inicialmente 2 suspensiones. La suspensión A estaba conformada por 11.87g de cal y 250mL de una solución agua-ácido y la suspensión B, contenía 5.44 g de bohemita y 300mL de la solución agua-ácido. La solución antes mencionada se preparó con agua decarbonatada y ácido nítrico y/o acético, de los cuales se varió la cantidad para aportar los aniones nitrato y/o acetato necesarios.

Posteriormente, las suspensiones se dispersaron por separado a una velocidad de 5000rpm durante 30 minutos. Después de la dispersión, el producto resultante de la suspensión B se añadió al producto de la suspensión A, y la mezcla obtenida se dispersó a 8000rpm durante 30 minutos.

Finalmente, el material resultante se añejó durante 3 horas bajo una atmósfera de nitrógeno, agitación a 300 rpm y temperatura de 80°C. Después de este tiempo, el material se filtró y secó a 60°C durante 3 horas para eliminar el exceso de agua, obteniendo aproximadamente 15 g de cada una de las muestras. El procedimiento seguido, así como los parámetros de síntesis controlados se pueden observar en la Figura 2.2.

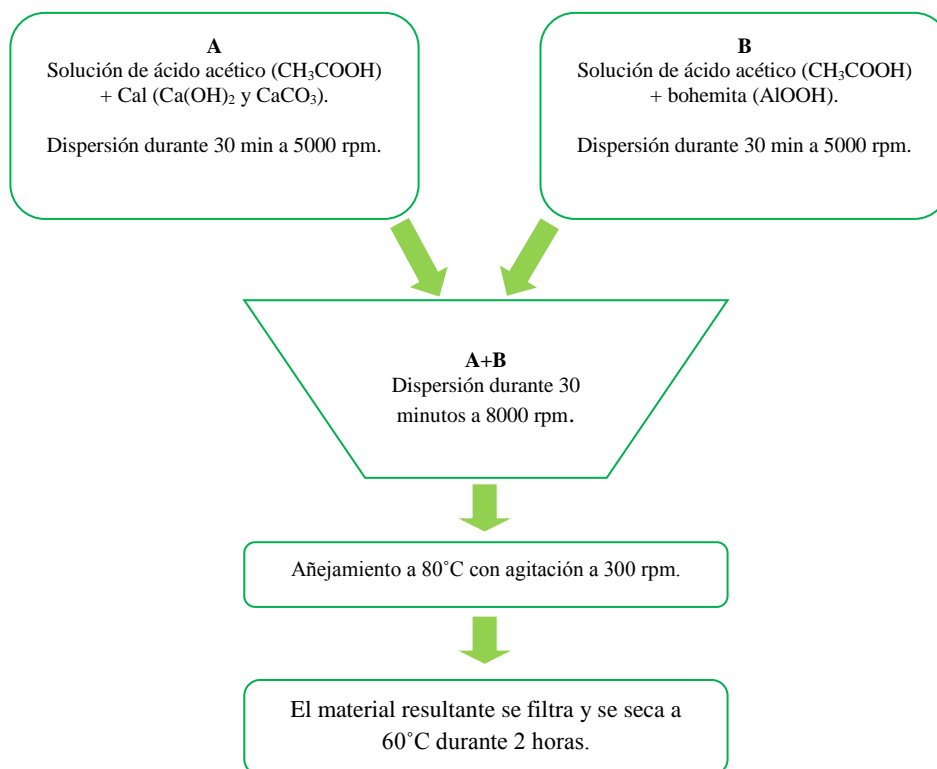


Figura 2.2. Diagrama general del procedimiento del método de óxidos.

2.3. Técnicas de caracterización

2.3.1. Difracción de Rayos X

Por medio de esta técnica se comprobó la formación de hidocalumita como fase principal en las muestras frescas, así mismo, se realizó la identificación de las fases obtenidas después de la calcinación del material. Este análisis se realizó en el Centro Universitario de Vinculación y Transferencia de Tecnología (CUVyTT) en un difractómetro de Rayos X marca Bruker D8 Discover (Figura 2.3), el cual cuenta con un haz de electrones provenientes de un filamento de cobre con una longitud de onda de 1.5418 Å.

Las muestras se analizaron en un intervalo de 5 a 70° de 2θ , con un tamaño de paso de 0.04° y un tiempo de paso 0.6 segundos. La identificación de las fases cristalinas se realizó mediante indexación utilizando fichas JCPDS (JointComitee of Power Diffraction Standards), que ofrecen patrones de difracción de polvos de compuestos orgánicos e inorgánicos.



Figura 2.3 Difractómetro de Rayos X.

2.3.2. Microscopía Electrónica de Barrido

La Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), se utilizó para determinar la morfología de las muestras frescas y calcinadas. Para realizar el análisis, las muestras se montaron en un porta muestras sobre una cinta de carbono de doble cara y fueron recubiertas con una capa de oro en un equipo marca Denton vacuum modelo desk V- Standard (figura 2.4), con el fin de mejorar la conductividad eléctrica y, por ende, la calidad de las micrografías [3].

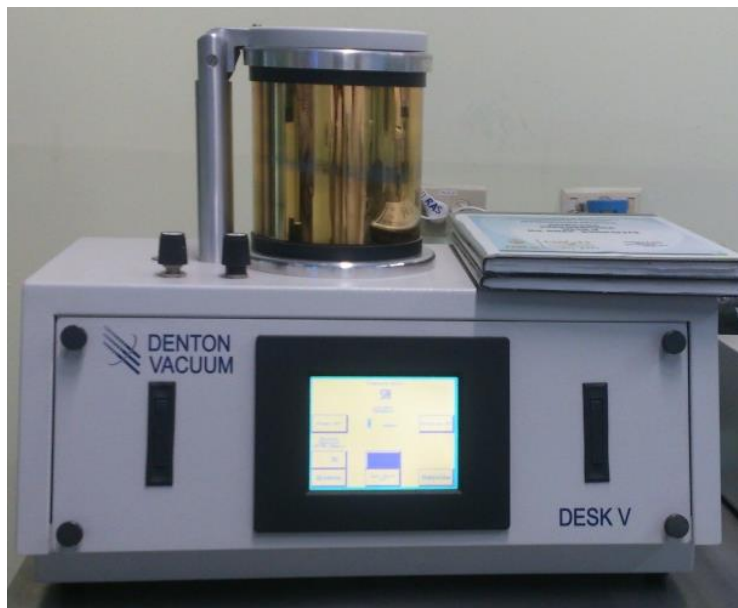


Figura 2.4 Equipo usado para recubrir la muestra de oro.

Posteriormente, se realizó el análisis de las muestras en un microscopio marca JEOL modelo JSM-6610 LV (Figura 2.5), equipado con un filamento de tungsteno y con un voltaje de aceleración de 20KeV.



Figura 2.5. Microscopio Electrónico de Barrido empleado.

A pesar que durante el análisis de las muestras se emplearon las señales correspondientes a electrones secundarios y retrodispersados, en este trabajo se mostrarán las imágenes obtenidas con electrones secundarios.

2.3.3. Análisis Termogravimétrico

Se realizó un análisis termogravimétrico (TGA, por sus siglas en inglés) a los materiales obtenidos para observar la estabilidad térmica de los mismos. Éste análisis fue realizado en un equipo TGA i1000 (Figura 2.6), en un intervalo de temperatura de 25 a 1000°C, con una rampa de calentamiento de 20°C/min, empleando un flujo de nitrógeno de 20mL/min.



Figura 2.6. TGA i1000 usado para el análisis.

2.3.4. Adsorción-desorción de nitrógeno a -196°C

Para evaluar las áreas superficiales de los materiales obtenidos se empleó un equipo modelo Chemisorb 2750 marca Micromeritics (Figura 2.7).



Figura2.7. Chemisorb 2750, Micromeritics.

Para el análisis de las muestras frescas se procedió a secarlas por separado durante 12 horas a 100°C para eliminar el exceso de humedad. Acto seguido, se colocó la muestra en una celda de cuarzo en el equipo y se desgasificó con un flujo de nitrógeno de $20\text{mL}/\text{min}$ a 100°C durante una hora. Las muestras previamente calcinadas a 700°C , se trataron a 350°C con el mismo flujo de gas, por una hora, para su posterior análisis.



Figura2.8. Uso de nitrógeno líquido para la obtención del volumen de N_2 fisisorbido en la superficie del material.

Después del tratamiento antes mencionado, se obtuvo el valor de volumen de nitrógeno fisisorbido en la superficie del material usando nitrógeno líquido (que se encuentra a una temperatura aproximada de -196°C), el cual permite la adsorción de la molécula de nitrógeno en la superficie del sólido (Figura 2.8).

2.3.5. Desorción de CO_2 a Temperatura Programada

Para emplear esta técnica, las muestras fueron calcinadas previamente a 700°C durante dos horas. A continuación, la muestra se desgaseó mediante un incremento de temperatura a 700°C bajo un flujo de gas 80% nitrógeno y 20% helio de $20\text{mL}/\text{min}$ [4]. Se mantuvo a dicha temperatura por una hora, después se enfrió la muestra hasta 25°C y se cambió el flujo de Ni-He por CO_2 , mismo que se mantuvo por 1 hora, para después desgasear nuevamente con la mezcla de gases Ni-He por una hora. Pasado este tiempo se procedió a iniciar el análisis para registrar la desorción del CO_2 en un intervalo de temperaturas de 25 a 700°C , el análisis fue efectuado en un equipo marca Micromeritics modelo Chemisorb 2750. La temperatura se controló mediante un detector marca Micromeritics modelo TPx (Figura 2.9).



Figura 2.9. Micromeritics Chemisorb 2750 (lado izquierdo), TPx (Lado derecho).

Referencias

- [1] T. Caamaño. Obtención de la Hidrocalumita por el método de óxidos (MOx). Tesis de licenciatura, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, **2001**, Puebla, México.
- [2] M. Sánchez, L. M. Pérez, M. E. Hernández, D. González, N. Tepale. MOx, un método sencillo y económicamente viable para la obtención de la hidrotalcita, *Superficies y vacío*, **2009**, 22, 1-5.
- [3] J. Goldstein, D. Newbury, P. Echlin, D. Joy, C. Lyman, E. Lifshin, L. Sawyer, J. Michael. *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, Kluwer Academy Plenum Publishers, **2003**, New York, Kluwer Academy Plenum Publishers.
- [4] E. Cadena. Modificación estructural de compuestos tipo hidrotalcita (HTLCs) Mg/Al sintetizados mediante el método de óxidos. Tesis de licenciatura, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, **2013**, Puebla, México.

Capítulo III

Resultados y discusión



“Todos estamos de visita en este momento y lugar.
Solo estamos de paso. Hemos venido a observar, aprender,
crecer, amar y volver a casa.”

Dicho aborigen australiano

En el presente capítulo se presentarán y discutirán los resultados obtenidos de la investigación realizada. Para ello se muestran los gráficos obtenidos del análisis de las muestras por DRX, Análisis Termogravimétrico (TGA) y desorción de CO₂ a temperatura programada (TPD), así como las imágenes que se obtuvieron al realizar la Microscopía Electrónica de Barrido sobre las muestras y las áreas superficiales de los materiales, obtenidas por medio del método BET

3.1. Difracción de Rayos X

3.1.1. Muestras frescas

En esta sección se presentan los Patrones de Difracción de Rayos X (PDRX) que se obtuvieron de las seis muestras sintetizadas. En la figura 3.1, se muestran los difractogramas de los materiales que se sintetizaron con ácido nítrico.

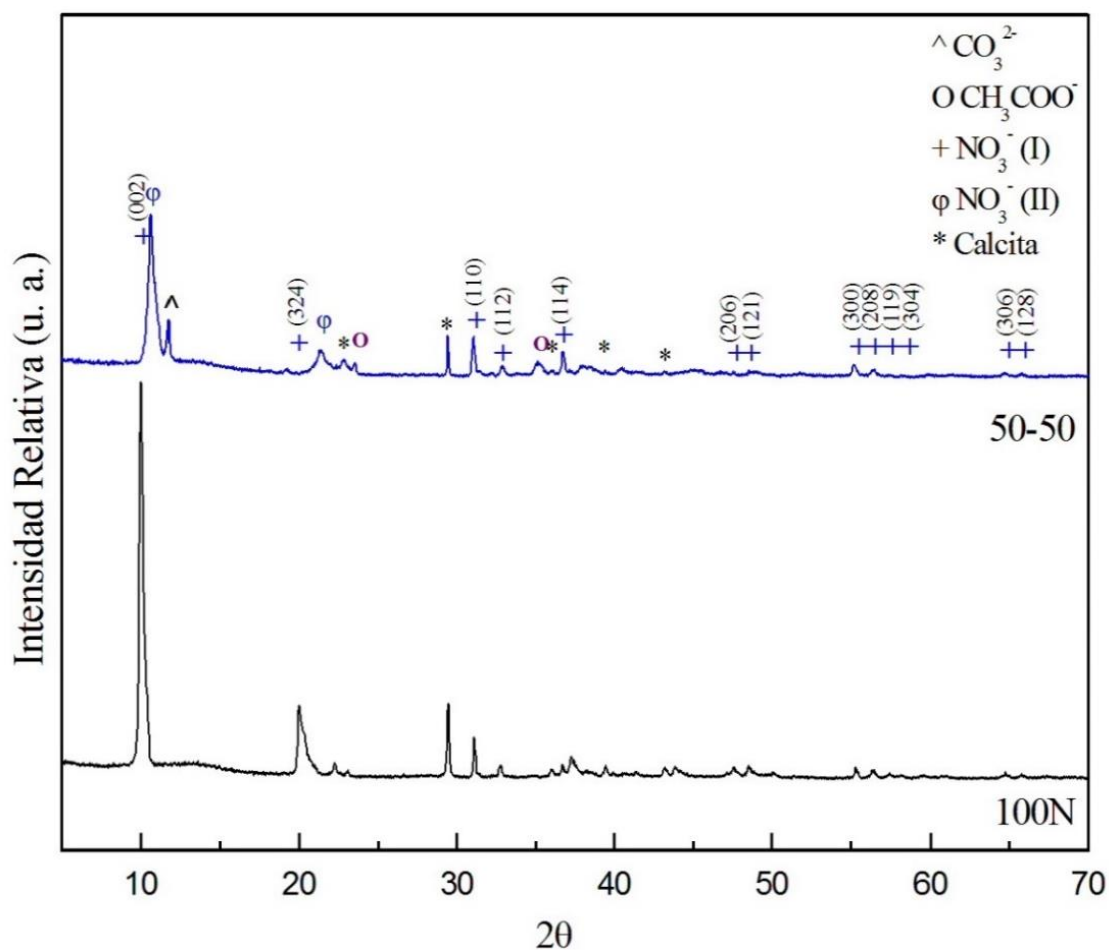


Figura 3.1. PDRX de las muestras con aniones nitrato en su región interlamilar.

En la figura 3.1 se puede observar la identificación que se realizó de las reflexiones obtenidas. Se identificó la incorporación de aniones carbonato (^), aniones acetato (o), nitratos (+ y φ) y calcita (*).

Con base en la ficha JCPDS 00-089-6723, se confirmó la formación de la fase hidrocalumita en el material que se sintetizó únicamente con ácido nítrico como fuente de aniones (100N); mientras que con la ficha JCPDS 88-1807 se verificó la formación de calcita (CaCO₃) como fase secundaria en ambas muestras. Cabe mencionar que no se hallaron reflexiones correspondientes a hidróxido de calcio ni bohemita.

La identificación de los aniones incorporados se realizó mediante el cálculo de sus distancias interlaminares $d_{(hkl)}$ empleando la ley de Bragg (Fórmula 3.1.).

$$d_{hkl} = \frac{n\lambda}{2\text{sen}\theta} \quad \text{Fórmula 3.1}$$

En donde $d_{(hkl)}$ es la distancia interlaminar, n es una constante aproximada a 1, λ es la longitud de onda del haz de electrones (1.5406Å) y θ es el ángulo de Bragg.

En este sentido, la reflexión ubicada en 11.72° de 2θ de las muestras sintetizadas con ácido acético y, que presenta una distancia interlaminar de 7.54 Å se identificó en primer lugar mediante la tabla 1.2, propuesta por Cavani *et al*, donde se reporta que tras la incorporación de aniones OH en la región interlaminar de compuestos tipo hidrotalcita la distancia interlaminar del compuesto se aproxima a 7.55Å [1]. Sin embargo, Michel Francois *etal*. reportan que un valor de d igual a 7.55Å corresponde a la presencia de aniones CO₃²⁻ en la región interlaminar de compuestos tipo hidrocalumita [2].

Esta discrepancia podría deberse a las diferencias de electronegatividad entre el Mg²⁺ y el Ca²⁺ (catión metálico presente en las láminas de los compuestos del tipo hidrotalcita e hidrocalumita, respectivamente), ya que el calcio, que tiene un radio atómico mayor que el magnesio, es más electropositivo y por ello el anión presente en la región interlaminar se enlaza con mayor fuerza a cationes de calcio que a cationes de magnesio haciendo que las láminas tipo brucita se encuentren más cerca una de la otra debido a la fuerza del enlace dando como resultado una disminución en el espaciamiento interlaminar del material.

Es importante mencionar que a pesar del empleo de agua decarbonatada y la realización de la síntesis de los materiales bajo atmósfera de nitrógeno los aniones

carbonato podrían haberse incorporado al material durante el filtrado o secado del mismo, ya que dichos aniones, provenientes del CO_2 , se encuentran presentes en la atmósfera, con lo cual su incorporación en la región interlaminar sería, hasta cierto punto, sencilla.

Cabe mencionar que en los difractogramas de las muestras 100N y 50-50 presentados en la figura 3.1 se identificó la incorporación de aniones nitrato de dos maneras (identificados como +, en la muestra 100N, y ϕ , en la muestra 50-50) ya que el valor de la distancia interlaminar $d_{(hkl)}$ es muy cercano al valor reportado por Cavani *et al* (8.79 Å) [1].

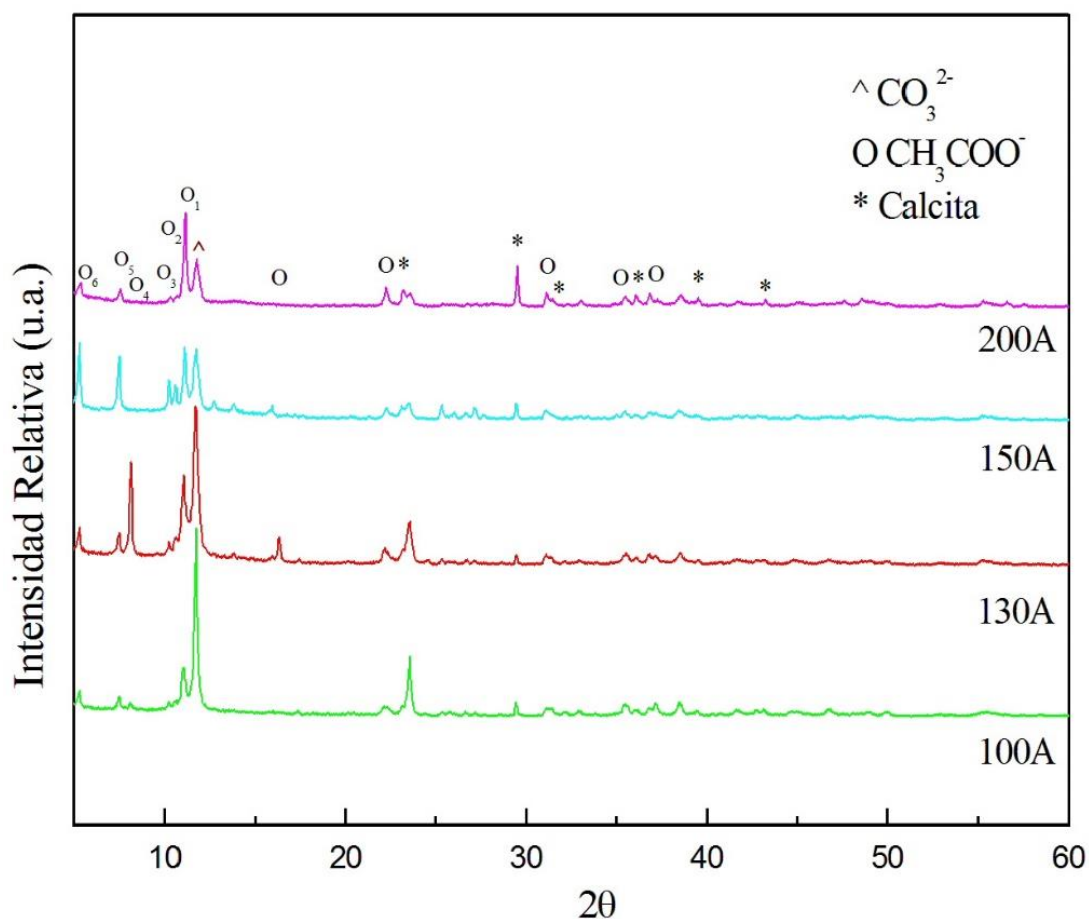


Figura 3.2. PDRX de las muestras preparadas con ácido acético.

Por otro lado, en la figura 3.2 se pueden observar los PDRX de las muestras que se sintetizaron con diferentes porcentajes de ácido acético. Con base en éstos patrones se confirmó la incorporación de aniones carbonato (^) y la formación de calcita (*) como fase secundaria. Por su parte, las reflexiones ubicadas entre 5 y 11° de 2θ se atribuyeron a la presencia de aniones acetato (o) en la muestra, ya que debido a las condiciones de síntesis

los aniones que se podían incorporar en el material podían ser CH_3COO^- . Aunado a esto, Kandare y Hossenlop reportaron los PDRX de un LDH con aniones acetato incorporados y, como puede observarse en la Figura 3.3, se presentó una reflexión definida en valores menores de 2θ , que confirma la presencia de éstos aniones en el material analizado, con base en esto se podría aseverar que la incorporación de aniones acetato en la región interlaminar de LDHs presenta reflexiones en valores menores de 2θ [3].

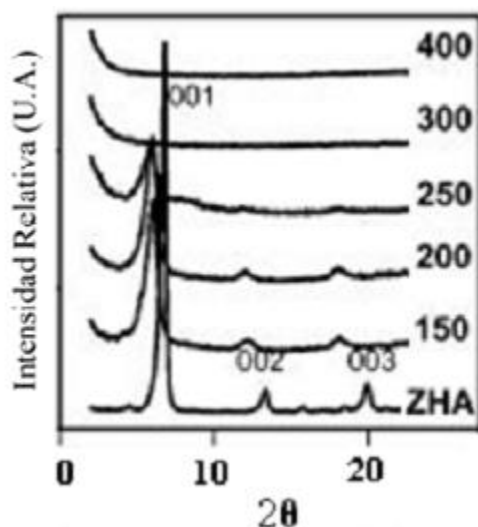


Figura 3.3. PDRX de productos residuales colectados en diferentes tiempos provenientes de material denominado ZHA [3].

Es importante mencionar que se identificó a las reflexiones ubicadas entre 5 y 11° de 2θ con diferentes subíndices ($0_1, 0_2, 0_3, 0_4, 0_5$ y 0_6) ya a que, a pesar de ser resultado de aniones de la misma naturaleza, al incorporarse adquirieron un empaquetamiento diferente en la región interlaminar del material.

Como puede observarse en las figuras 3.1 y 3.2, los PDRX presentan diferencias entre sí, por ejemplo, la muestra 100N presentó un menor número de reflexiones en comparación con los materiales sintetizados con ácido acético, mismas que se deben a un interstratificación ordenada de la fase presente en la región interlaminar del material, lo cual produce una distancia de repetición que se evidencia con la aparición de reflexiones con valores mayores de $d_{(002)}$ [4, 5].

La reflexión del plano 002 de la muestra denominada 50-50, presenta un desplazamiento hacia la derecha con respecto a su posición en los valores de 2θ , mientras que las muestras preparadas con ácido acético exhiben reflexiones en valores menores de

20. Este fenómeno se debe a las diferencias que existen entre los aniones incorporados y la orientación que éstos adquieren en la región interlaminar, en éste caso, la diferencia de tamaño entre los aniones incorporados, provoca éste corrimiento hacia valores menores de 20 como consecuencia de la expansión de la red tras la incorporación de aniones de mayor tamaño en la región interlaminar.

En este sentido, la incorporación de aniones nitrato en la región interlaminar de un HTLCs el valor de d_{002} es 8.79Å [1] y la incorporación del anión acetato presenta valores que van desde 8.5-13.3Å [6]. Éstas diferencias en la distancia interlaminar de las muestras pueden explicarse por la gran fuerza de atracción Coulómbica existente entre la carga positiva de la lámina tipo brucita y la carga negativa de la región interlaminar, además de la repulsión entre aniones incorporados [7, 8].

Por otro lado, de acuerdo a la ficha JCPDS se sabe que la Hidrocalumita cristaliza en un sistema hexagonal, por lo que se procedió a calcular los parámetros de red a y c . Para el cálculo de estos parámetros en las muestras analizadas se emplearon las reflexiones indexadas a los planos (002) y (110), puesto que son las que permiten realizar con sencillez los cálculos pertinentes utilizando la ecuación reportada para el sistema hexagonal (Fórmula 3.2).

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad \text{Fórmula 3.2}$$

En donde c es el espesor de una lámina formada por una lámina tipo brucita y la región interlaminar [1], por lo cual este parámetro se encuentra directamente relacionado con la distancia interlaminar (d_{002}), misma que se ve influenciada directamente por la presencia de diversos aniones, tamaño, carga y orientación de los mismos, así como moléculas de agua.

El parámetro de red a proporciona información de la composición química de las láminas tipo brucita puesto que es posible determinar la distancia promedio entre cationes incorporados a las láminas tipo brucita. Corresponde a la distancia entre dos iones OH⁻ vecinos en el mismo lado de una lámina o entre dos cationes metálicos vecinos [9].

Empleando las reflexiones de los planos (110) y (002), la fórmula para la obtención de los parámetros de red a y c es la siguiente $a = 2d_{(110)}$ y $c = 2d_{(002)}$, respectivamente.

En la tabla 3.1 se presentan los valores de los parámetros de red a y c de las muestras frescas. El valor de a reportado en la ficha JCPDS para estos compuestos es de 5.74\AA y, como puede observarse, los valores obtenidos de la reflexión del plano 110 son iguales o muy cercanos a este valor, lo cual indica que la relación molar de las muestras sintetizadas es igual o muy similar al establecido durante la síntesis (relación molar de 2). Con base en esto se puede mencionar que no hay una diferencia significativa en la composición química de las láminas que componen a los materiales.

Tabla 3.1. Parámetros de red de las muestras frescas.

Muestra	$a_{(1,1,0)}$ (Å)	$c_{1(0,0,2)}$ (Å)	$c_{2(0,0,2)}$ (Å)	$c_{3(0,0,2)}$ (Å)	$c_{4(0,0,2)}$ (Å)	$c_{5(0,0,2)}$ (Å)	$c_{6(0,0,2)}$ (Å)
100N	5.74	17.59	-	-	-	-	-
50-50	5.75	16.59	-	-	-	-	-
100A	5.74	16.02	16.69	17.21	21.71	23.53	33.29
130A	5.75	16.01	16.68	17.20	21.67	23.55	33.32
150A	5.74	15.93	16.64	17.19	-	23.54	33.26
200A	5.73	15.91	16.65	17.08	-	23.39	32.83

Los valores del parámetro de red c se obtuvieron de la reflexión del plano (002) de todas las muestras. Dado que las muestras 100A, 130A, 150A y 200A presentaron un mayor número de reflexiones correspondientes al plano (002), se diferenció a cada una de estas reflexiones mediante los subíndices indicados en la figura 3.2.

El valor del parámetro de red c reportado previamente es 17.23\AA , como puede observarse los valores presentados en la tabla 3.1 oscilan entre 15.91\AA y 33.32\AA . Puesto que el valor de este parámetro corresponde al espesor de una capa formada por una lámina tipo brucita y la región interlamina, la variación encontrada entre los valores obtenidos de cada reflexión se debe a la manera en que el anión se orientó al ser incorporado en la región interlamina del material.

En este sentido, Xu y Zeng reportaron que valores del parámetro de red c mayores a los usualmente reportados pueden atribuirse principalmente a un cambio de orientación de los aniones presentes en la región interlamina [2]. En general, los aniones están orientados hasta cierto punto con el fin de maximizar su interacción con los alrededores [9]. Aunado a

esto, se han reportado investigaciones acerca del empaquetamiento de los aniones en la región interlaminar. Para los aniones nitrato se han propuesto tres modelos (Figura 3.4):

- i. Plano acostado: los aniones están localizados de igual manera en el medio de la región interlaminar y sus planos moleculares son paralelos a las láminas tipo brucita.
- ii. Inclinado: Se da cuando el espacio en la galería es insuficiente para que todos los aniones monovalentes se acomoden en plano-acostado debido a la fuerza de repulsión entre los aniones y por lo tanto ajustan su orientación.
- iii. Alternado: Los aniones se encuentran encayados alternativamente en los planos superior e inferior de la misma región interlaminar [10].

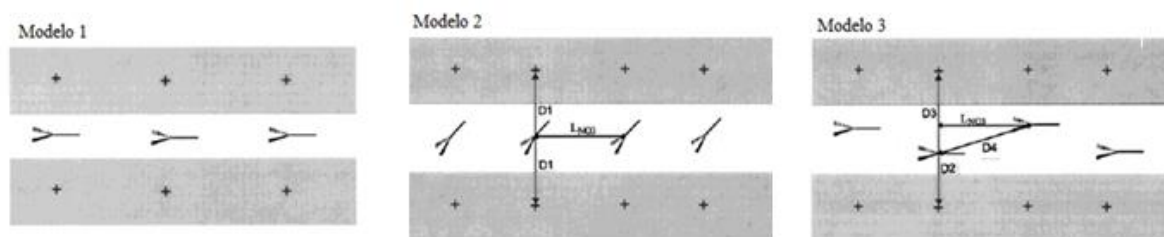


Figura 3.4 Tres modelos estructurales de acuerdo a aniones nitrato: (1) Modelo plano acostado, (2) Modelo inclinado, (3) Modelo alternado.

Por otro lado, se han propuesto varios modelos de empacamiento para las cadenas de hidrocarburos orgánicos en la región interlaminar, incluyendo monocapa y bicapa o empaquetamiento antiparalelo (con un ángulo de inclinación con respecto a la lámina tipo brucita) (Figura 3.5). En general, el modelo de empacamiento de aniones orgánicos en la región interlaminar está determinado principalmente por la estructura de la cadena, es decir, la longitud de la cadena y la sección transversal de la misma, y está poco afectada por la densidad de carga en la capa de hidróxido [11-13].

Aunado a esto, si la concentración de aniones es suficientemente alta, se observan nuevas reflexiones [14]. Esto indica que existe un nuevo arreglo de las cadenas carbonatadas en la región interlaminar, generando un acomodo bicapa [15,16], como se observa en la figura 3.5.

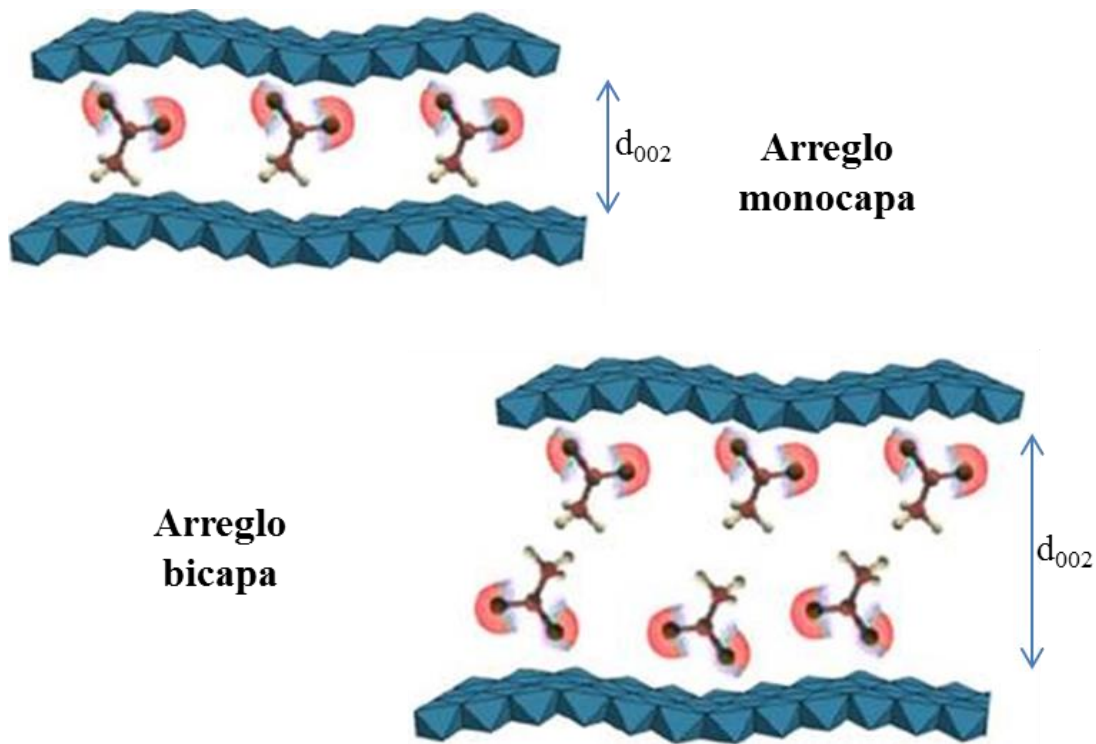


Figura 3.5 Arreglo monocapa y bicapa de los aniones carboxilato en la región interlaminar de un LDH.

Ya que se propone un arreglo bicapa para los materiales obtenidos, es importante mencionar que tanto en los arreglos en forma de monocapa o bicapa las interacciones de carácter hidrofóbico juegan un papel fundamental, puesto que para el caso de los aniones orgánicos las interacciones hidrofóbicas entre los aniones anfífilicos pueden hacer una contribución esencial. Pues para este tipo de aniones, los polos hidrofílicos son atraídos por la lámina tipo brucita, mientras que los polos hidrofóbicos forman una capa cuya altura está controlada por la longitud de la cadena carbonatada y el ángulo de inclinación de la misma, este ángulo depende de diversos factores tales como el ángulo de unión de oxígeno del grupo carbonilo y la hibridación que presenta cada carbono del anión acetato, es decir, el carbono enlazado a la lámina tipo brucita (COO^-) tiene un ángulo de enlace igual 120° mientras que el ángulo de enlace del carbono del radical CH_3 es 109.5° , dando como resultado una afectación directa a la estructura del material resultante [14].

Por otro lado, el cálculo del tamaño promedio de cristal (L) de las reflexiones en los planos previamente mencionados se realizó mediante la ecuación de Scherrer (Fórmula 3.3).

$$L = \frac{\kappa\lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{Fórmula 3.3}$$

En donde L es el tamaño promedio de cristal en Å , λ es la longitud de onda de la radiación utilizada, β representa el ensanchamiento de la reflexión por efecto del tamaño de partícula, también conocido como la anchura de la reflexión a media altura (Full Width at Half Maximum, FWHM) y θ es el ángulo de Bragg.

Para el cálculo de L de las reflexiones ubicadas en posiciones entre 10 y 12 grados de 2θ se realizó una deconvolución sobre ese intervalo en todos los PDRX obtenidos, debido a que las reflexiones se hallaron muy cerca una de la otra y la obtención de β podría ser errónea. Además, con ello se pudo realizar un cálculo más acertado de la distancia interplanar de cada una de las reflexiones, ya que se identifica la posición exacta de la reflexión estudiada.

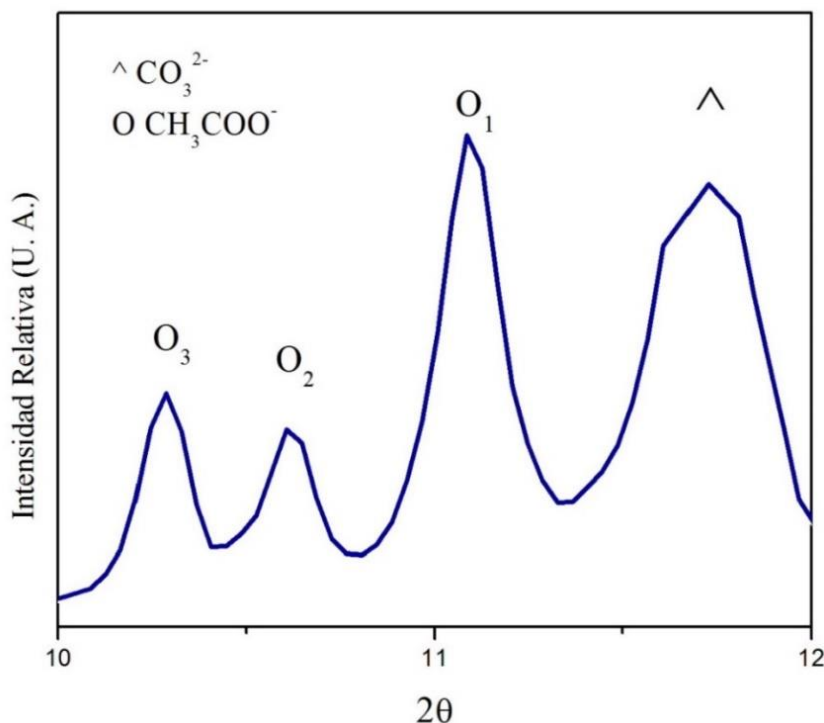


Figura 3.6. Reflexiones analizadas del plano 002 de la muestra 50-50.

En la figura 3.6 se pueden observar las cuatro reflexiones pertenecientes a aniones acetato (o_1 , o_2 , o_3) y carbonato (\wedge) de la muestra 50-50 ubicadas entre 10 y 12° de 2θ . Mediante el análisis de estas reflexiones se obtuvieron las posiciones de 2θ de las reflexiones y las distancias interplanares de las mismas.

Como se mencionó anteriormente, la reflexión ubicada en 11.71° de 2θ tiene un valor de d_{002} de 7.55\AA , el cual corresponde a la variación de la distancia interplanar tras la incorporación de aniones CO_3^{2-} . Las reflexiones restantes se atribuyeron a la incorporación de aniones acetato en la región interlaminar, dado que en esta muestra no había otra fuente de aniones y dichas reflexiones no pertenecen ni a la calcita ni a otro anión reportado en literatura.

En la tabla 3.2 se presentan los valores obtenidos del tamaño promedio de cristal de las muestras analizadas en este trabajo. Las seis reflexiones correspondientes al plano (002) se diferenciaron entre sí con los subíndices correspondientes a la identificación de fases de la figura 3.2.

Tabla 3.2. Tamaño promedio de cristal de las muestras calcinadas.

Muestra	$L_{(1,1,0)}$ (nm)	$L_{1(0,0,2)}$ (nm)	$L_{2(0,0,2)}$ (nm)	$L_{3(0,0,2)}$ (nm)	$L_{4(0,0,2)}$ (nm)	$L_{5(0,0,2)}$ (nm)	$L_{6(0,0,2)}$ (nm)
100N	53.7	27.9	-	-	-	-	-
50-50	52.9	26.6	-	-	-	-	-
100A	47.2	36.8	48.0	47.7	58.4	48.4	49.7
130A	40.9	30.9	49.0	48.7	62.3	51.3	55.3
150A	38.7	44.3	52.2	52.6	-	51.6	56.5
200A	37.3	48.5	54.6	58.5	-	55.3	59.6

Como puede observarse, las muestras 100N y 50-50 presentaron cristales que crecieron preferencialmente en el plano (110), sin embargo, los cristales de las muestras 100A, 130A, 150A y 200A presentan un crecimiento preferencial en el plano (002), lo cual se puede atribuir a que el exceso de ácido acético presente en las muestras obstaculiza el crecimiento de los cristales en el plano (110).

3.1.2. Muestras calcinadas

Se realizó Difracción de Rayos X sobre las muestras con el objetivo de identificar la fase cristalina formada posterior al tratamiento térmico de los materiales, la calcinación se realizó durante 4 horas a 700°C , esta temperatura se eligió con base en lo reportado acerca del uso de estos materiales después de este tratamiento térmico como buenos catalizadores

en la reacción de transesterificación [16, 31, 36]. Los difractogramas obtenidos se muestran en la figura 3.7.

Como puede observarse las fases cristalinas formadas fueron solo dos, óxido de calcio (CaO) y mayenita ($\text{Ca}_{11.3}\text{Al}_{14}\text{O}_{32.3}$), las reflexiones características se indexaron de acuerdo a las fichas JCPDS 780649 y 780910, respectivamente (Figura 3.8).

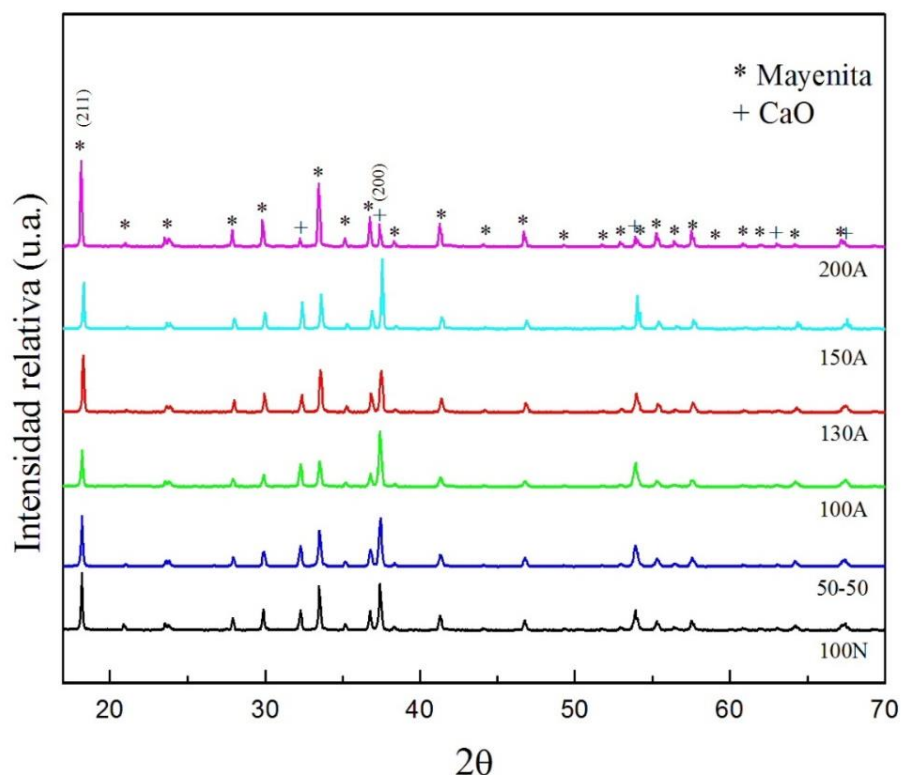


Figura 3.7. PDRX de las muestras calcinadas a 700°C.

A pesar de que en la literatura se reporta que se obtiene CaO como fase cristalina principal para los HCLCs calcinados [17], se puede observar en la figura 3.7 que la señal correspondiente a la mayenita en la muestra 100A es más pronunciada que la del óxido de calcio, por lo cual se sabe que se encuentra en mayor proporción. Es importante mencionar que la mayenita pura se obtiene a 1350°C [18], que es casi el doble de la temperatura que se usó en este trabajo.

Este resultado se atribuyó al exceso de aniones acetato presentes en la región interlaminar de la muestra 200A fresca, los cuales fungieron como agente de combustión, de la misma manera que los reportados en el método de combustión para la síntesis de materiales cerámicos que se basa en el principio de la descomposición explosiva de la

mezcla de reactivos y combustibles, utilizando el calor instantáneo generado por la reacción química entre el combustible y el precursor metálico para convertir los iones metálicos en el material cerámico objetivo [19, 20].

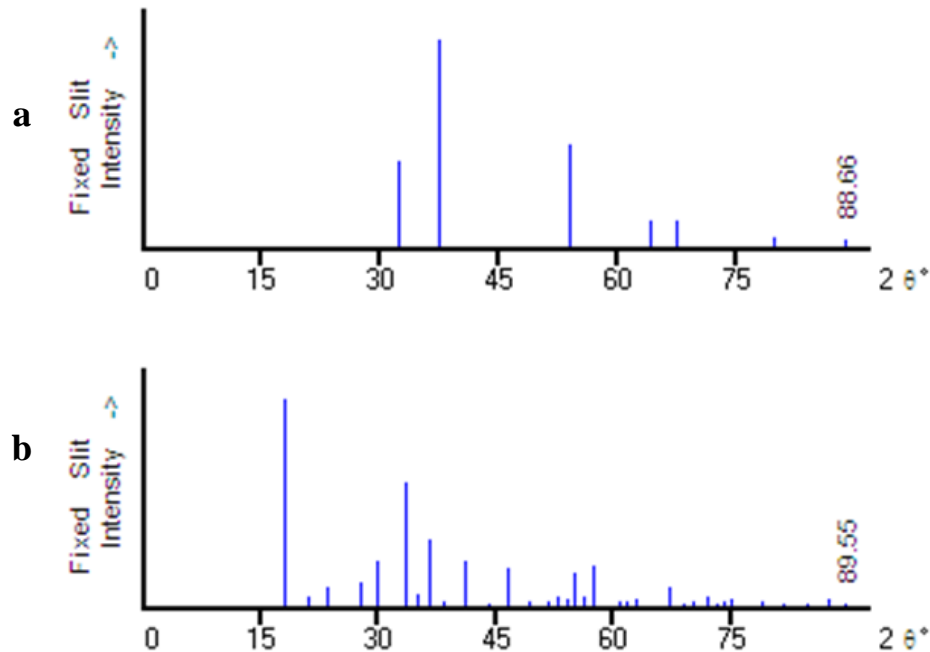


Figura 3.8. Reflexiones características de a) CaO y b) $\text{Ca}_{11.3}\text{Al}_{14}\text{O}_{32.3}$.

Por otro lado, de acuerdo a las fichas JCPDS se sabe que las dos fases presentes en las muestras calcinadas cristalizan en un sistema cúbico, por ello el parámetro de red a se calculó con la fórmula 3.4.

$$a = d(\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}) \quad \text{Fórmula 3.4}$$

Donde d es el valor de la distancia interlamilar, y h , k y l son los valores del plano a estudiar. En este caso, se empleó la señal ubicada en aproximadamente 18.12° de 2θ , perteneciente al plano (211) para la mayenita y la señal ubicada en 37.4° de 2θ del plano (200) para el CaO, respectivamente. Los resultados obtenidos de este cálculo se presentan en la tabla 3.3.

Los valores del parámetro de red a reportados para la mayenita y el óxido de calcio son 11.98 y 4.805 \AA , respectivamente. Como puede observarse en la tabla 3.3, los valores obtenidos para la mayenita varían ligeramente del valor mencionado anteriormente, esto puede atribuirse a una deficiencia de cationes de calcio en las láminas tipo brucita generada por la formación del óxido de calcio en mayor proporción.

Tabla 3.3. Valores de d y parámetro de red a de las muestras calcinadas.

Muestra	Ca _{11.3} Al ₁₄ O _{32.3}		CaO	
	$d_{(211)}$	$a_{(211)}(\text{Å})$	$d_{(211)}$	$a_{(200)}(\text{Å})$
100N	4.880	11.95	2.404	4.807
50-50	4.877	11.94	2.394	4.788
100A	4.846	11.90	2.396	4.791
130A	4.867	11.92	2.400	4.801
150A	4.863	11.91	2.400	4.799
200A	4.877	11.95	2.400	4.801

Aunado a esto, los valores obtenidos para el óxido de calcio, se encuentran cercanos al valor reportado en la ficha JCPDS. En principio, los parámetros de red pueden utilizarse como indicador de la composición. Así, la diferencia entre el parámetro de red del CaO de las muestras calcinadas y el CaO puro se debe a la formación de una solución sólida [21]. Una solución sólida presenta una fase cristalina con composición química variable, puesto que los átomos de Al y Ca se encuentran disueltos en la red. Generalmente, la celda unitaria sufre una pequeña contracción o expansión que depende de la variación en la composición de la solución sólida, esta variación afecta directamente el valor de $d_{(211)}$ lo cual modifica el parámetro de red del CaO [4].

3.2. Análisis Termogravimétrico

Debido a que la mayoría de las aplicaciones para los HCLCs se han reportado principalmente después del tratamiento térmico, se llevó a cabo el Análisis Termogravimétrico (TGA, por sus siglas en inglés), para determinar la estabilidad térmica de los materiales obtenidos. De esta manera, se pueden cuantificar las pérdidas significativas de masa en diferentes intervalos de temperatura, lo cual servirá para determinar la cantidad de material que sería necesario calcinar a determinada temperatura previo a su uso.

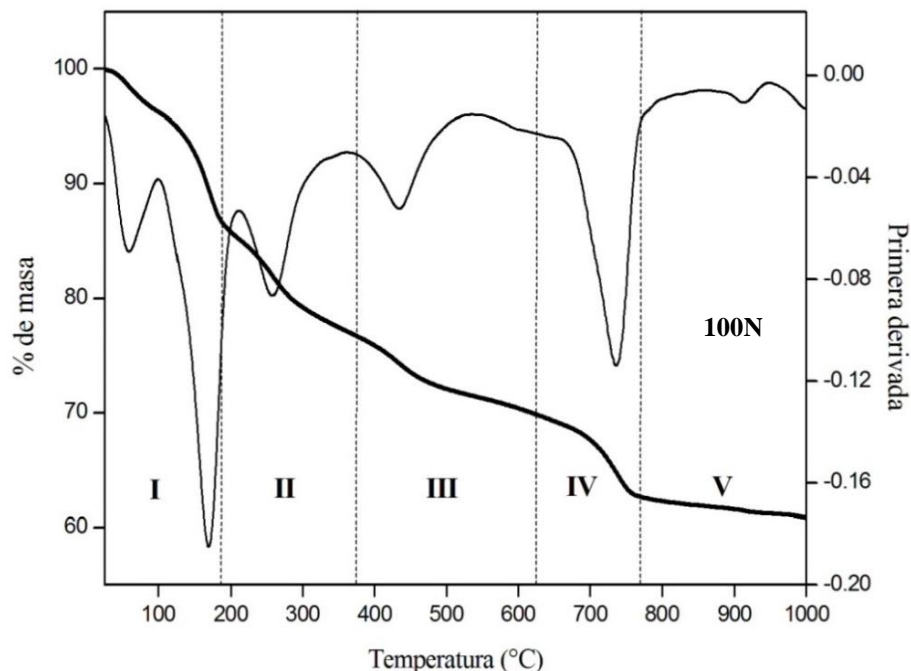


Figura 3.9. Análisis Termogravimétrico de la muestra 100N.

En la Figura 3.9 se presenta el TGA de la muestra 100N así como su primera derivada, ésta se incluyó para distinguir los eventos térmicos por los que pasa el material. En el gráfico se pueden observar cinco intervalos de pérdida de masa debidas al tratamiento térmico.

La primera pérdida en masa (**I**), ubicada en un intervalo de 25 a 190°C, se atribuye a la pérdida de agua adsorbida en la superficie externa del material y la contenida en los poros del material (superficie interna) [22]. Una primera deshidratación tiene lugar a aproximadamente 60°C, seguida de una segunda deshidratación en aproximadamente 165°C. En este intervalo, la muestra 100N pierde un 13.5% de masa (Tabla 3.4).

En la segunda transición térmica (**II**), de 190 a 375°C, se perdió un 9.8% de la masa del material, misma que se atribuyó a la eliminación del agua de la región interlaminar y la unida al calcio de las láminas tipo brucita, a la remoción de aniones fisisorbidos y a la reducción de aniones nitrato en nitrito en aproximadamente 250°C [22].

En el intervalo de temperaturas de 375 a 625°C (**III**), tiene lugar la pérdida de los iones OH^- unidos al Al^{3+} y la pérdida de los aniones nitrito en aproximadamente 520°C, lo que conlleva al colapso de la estructura laminar [23]. En este intervalo se perdió un 6.8% de la masa del material.

Las últimas transiciones térmicas (**IV** y **V**), en donde se pierde un 7.3 y un 1.9% de la masa del material, respectivamente; se atribuyeron a la expulsión de los aniones que aún podrían estar en la estructura y a la deshidroxilación total de las láminas tipo brucita [23].

Tabla 3.4. Intervalos de transiciones térmicas y porcentaje de pérdidas de masa.

Muestra	% Pérdida I	% Pérdida II	% Pérdida III	% Pérdida IV	% Pérdida V	% Pérdida total
100N	13.51	9.83	6.84	7.32	1.97	39.35
50-50	14.74	12.56	5.8	5.53	4.04	42.67
100A	14.54	12.47	5.43	6.29	3.96	42.69
130A	13.61	11.73	4.93	8.54	4.28	43.09
150A	12.57	11.61	5.92	7.77	4.21	42.08
200A	12.84	9.98	6.72	7.52	2.08	39.14

En la Figura 3.10, se presentan los TGA obtenidos de las muestras 50-50, 100A, 130A, 150A y 200A, así mismo se presenta la primera derivada de cada uno de los termogramas en la figura 3.11. Como puede observarse, al igual que la muestra 100N, se identificaron cinco pérdidas de masa; sin embargo, estos intervalos de temperatura varían ligeramente de una muestra a otra.

En el caso de estas muestras, preparadas con ácido acético, las transiciones térmicas se pueden explicar de la siguiente manera. La primera pérdida de masa (**I**), de 25°C a aproximadamente 205°C, se atribuyó también a la pérdida de agua fisisorbida, pero el incremento del intervalo de pérdida comparado con la muestra 100N, indica que estos materiales tienen una interacción más fuerte con el agua adsorbida por la superficie a comparación de la muestra 100N, donde el intervalo de pérdida se ubicó de 25 a 190°C.

La segunda y tercera transición térmica (**II** y **III**), de aproximadamente 205 a 600°C, se atribuye al colapso de la estructura interlamilar, donde se liberan una variedad de productos, los cuales pueden incluir agua, que puede ser generada por deshidroxilación de las láminas tipo brucita, ácido acético, acetona y CO₂. En esta etapa hay una termo-oxidación de las especies orgánicas y comienza la descomposición de los grupos acetato [24].

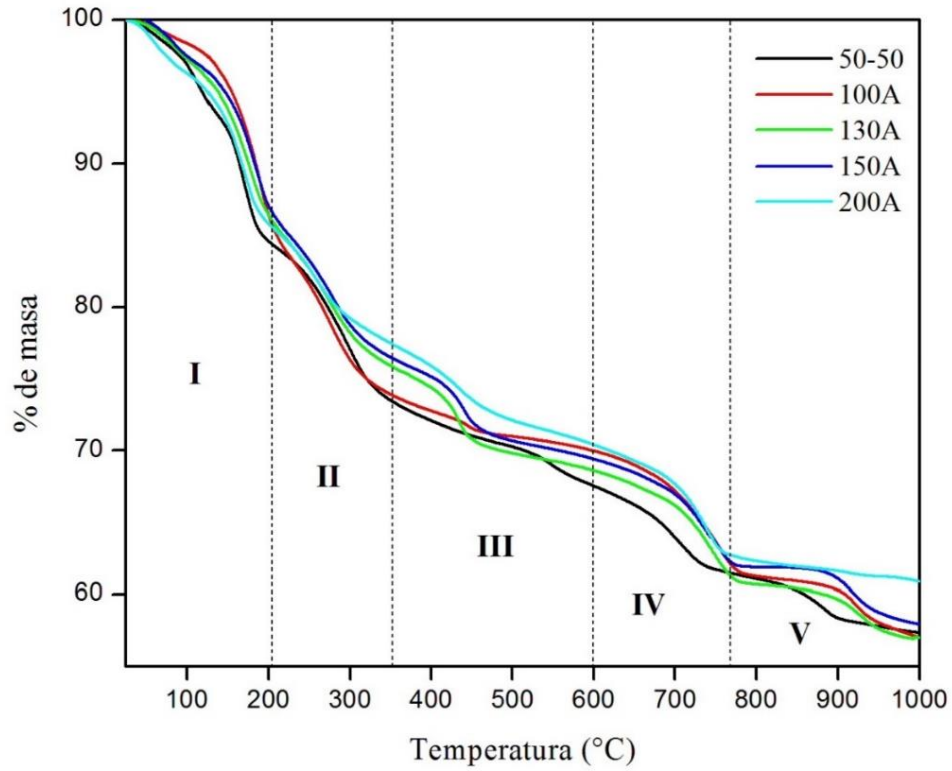


Figura 3.10. Análisis termogravimétrico de las muestras 50-50, 100A, 130A, 150A y 200A.

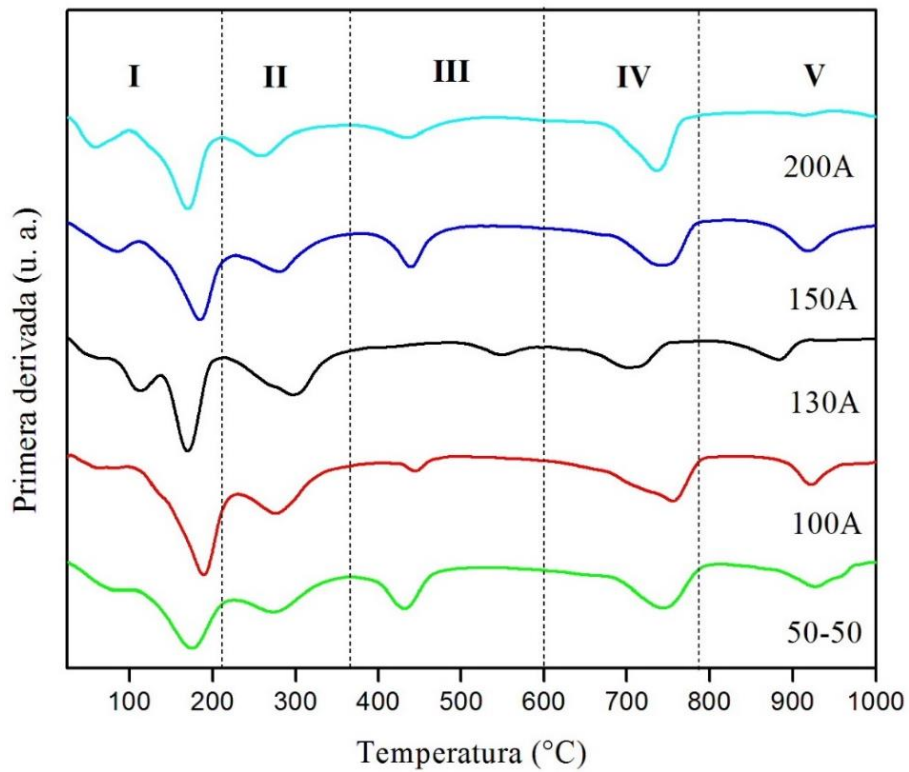


Figura 3.11. Primera derivada de los termogramas de la figura 3.12.

Las últimas dos etapas de transición térmica (IV y V) se originan por la deshidroxilación total de las láminas tipo brucita y la descomposición de los aniones que aún permanecen en la estructura. Este intervalo de temperatura oscila entre 600 y 1000°C.

En las Figuras 3.10 y 3.11 puede observarse que las transiciones térmicas de las muestras se presentan a temperaturas menores conforme aumenta la cantidad de aniones acetato presentes en las muestras. Además, en la Tabla 3.4, puede observarse que el porcentaje de pérdida de masa disminuye conforme aumenta la concentración de ácido acético utilizada en la preparación de los materiales.

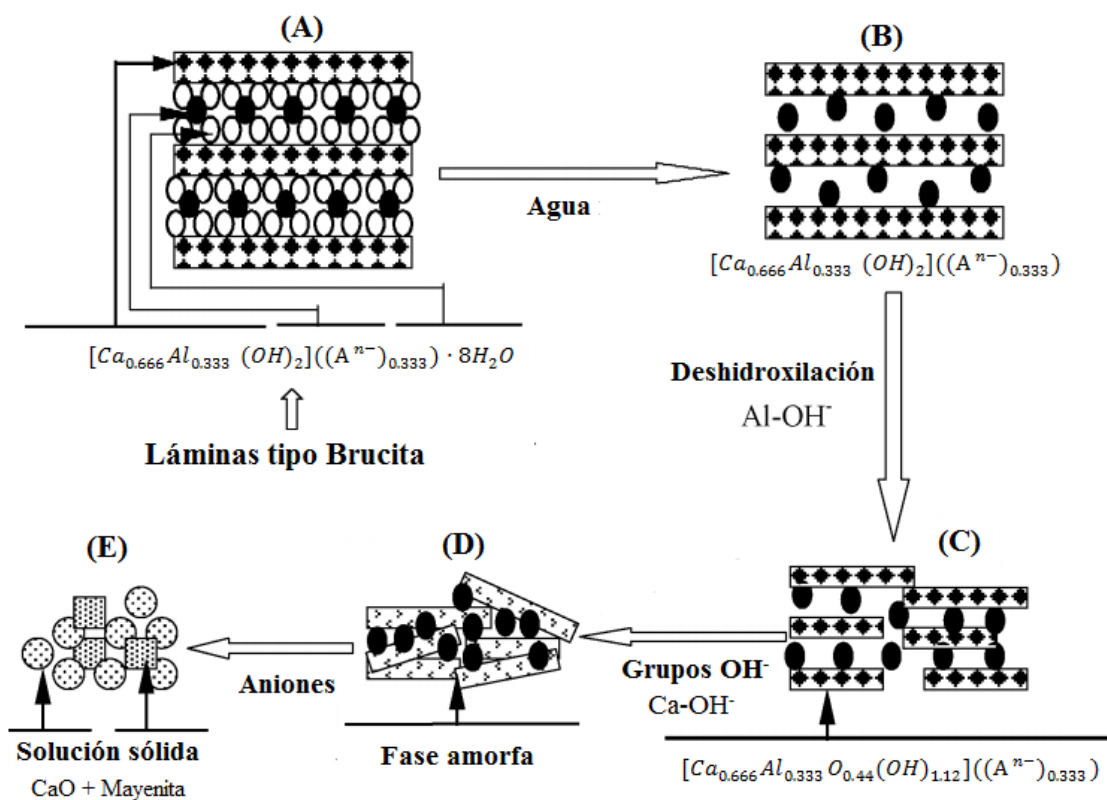


Figura 3.12. Evolución térmica de un HCLC en función de la temperatura.

En la Figura 3.12, se presenta un diagrama de la evolución de la estructura de los HCLCs en función de la temperatura descrito por Yang *et al.* En él se muestran las transformaciones que caracterizan a cada transición térmica. Puede observarse que el HCLC original (A) se transforma en B por la eliminación de moléculas de agua fisisorbida y la presente en la región interlaminar. Posteriormente, B se transforma en C por la pérdida de los aniones OH⁻ unidos al Al³⁺, con ello se produce un colapso de la estructura laminar (C). Con la pérdida de los aniones OH⁻ unidos al Ca²⁺, C se transforma en D que es una

fase amorfa. Finalmente, ocurre la expulsión de los aniones que permanecen en la estructura para dar lugar a una solución sólida de CaO y mayenita (E) [24].

3.3. Microscopía Electrónica de Barrido

3.3.1 Muestras frescas

Las imágenes obtenidas por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) mediante la incidencia de electrones secundarios sobre las muestras se presentan en la Figura 3.13. En todas las muestras analizadas pudo observarse la formación de aglomerados, con diferentes características morfológicas entre sí.

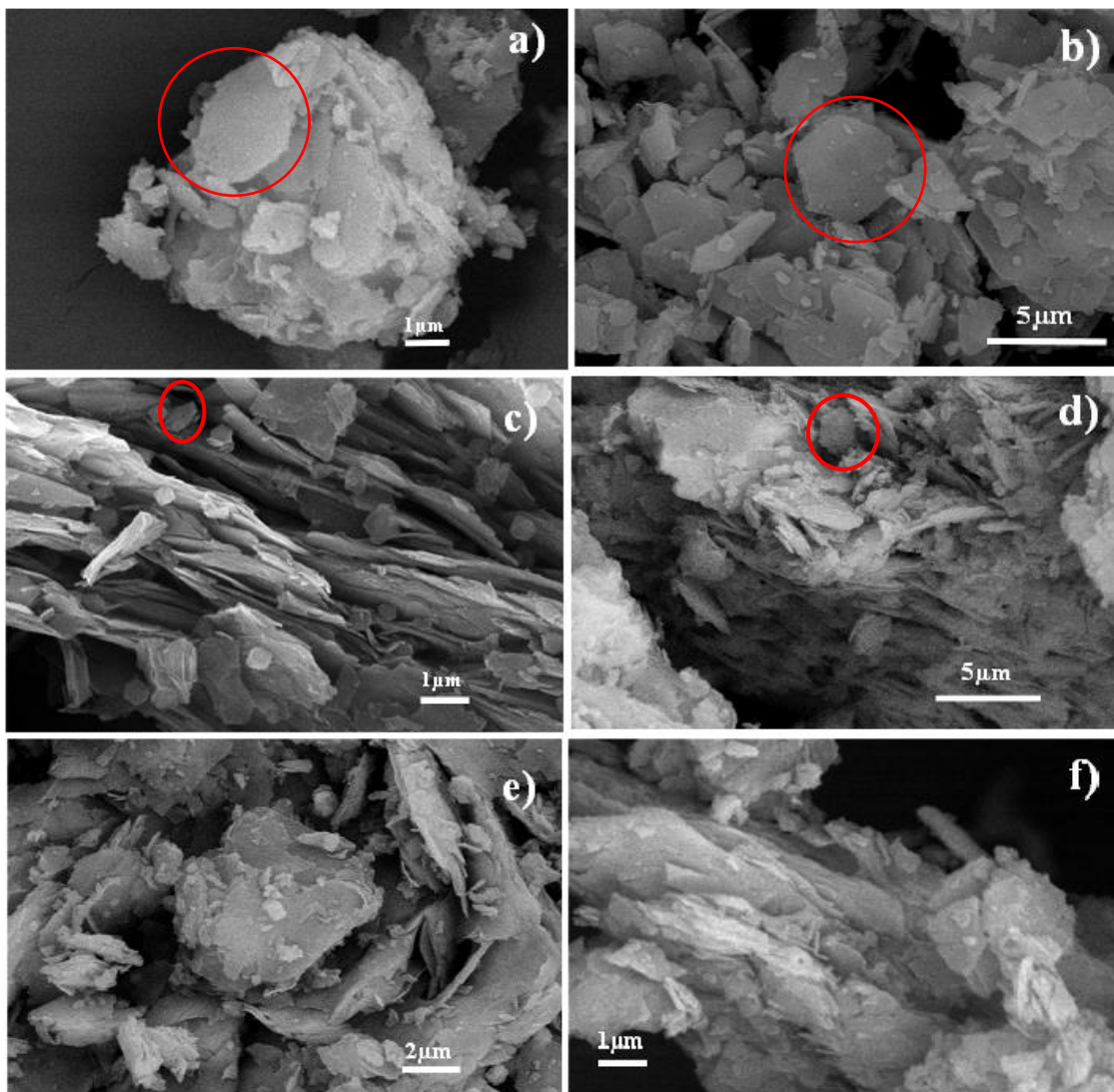


Figura 3.13. Micrografías de las muestras frescas: a) 100N, b) 50-50, c) 100A, d) 130A, e) 150A y f) 200A.

En el inciso a) de la Figura 3.13, se muestra la micrografía de la muestra 100N, en ella puede observarse que la muestra consiste en agregados de partículas de placas sin forma definida de tamaños menores a $1\mu\text{m}$. En el inciso b) se presenta a la muestra 50-50, en donde a comparación de la muestra 100N se puede observar una menor compactación entre los cristales que conforman el material.

Del inciso c) al f) se presentan las micrografías obtenidas de las muestras sintetizadas con ácido acético. Las imágenes de los LDHs evidencian la modificación de la morfología del material a causa de la adición del CH_3COOH , puede observarse que las placas sin forma definida pasan a formar láminas plegadas de tamaño mucho mayor al presentado por aquellas con aniones nitrato y a medida que aumenta la cantidad de ácido acético usado en la síntesis presentan un menor espaciamiento entre ellas. Cabe mencionar que el tamaño promedio no pudo calcularse debido al grado de compactación de la muestra.

Es importante mencionar que se ha reportado que estos compuestos presentan comúnmente un hábito cristalino hexagonal en muestras con periodos de añejamientos largos u obtenidos mediante métodos como el de microondas o hidrotérmico [21]. No obstante, puede observarse la formación de placas con forma hexagonal en las muestras 100N, 50-50, 100A y 130A, fenómeno que se atribuye a las fuerzas de enlace debidas al arreglo que adquieren los aniones en la región interlaminar de la muestra, éstas fuerzas promueven el apilamiento de miles de láminas y benefician la formación del hábito hexagonal [21]. Sin embargo, las muestras 100A y 130A presentan la forma de láminas delgadas y plegadas entre sí, lo que demuestra que la concentración de ácido acético utilizada en la preparación de las muestras influye de manera directa en la morfología del material obtenido, puesto que en las muestras 150A y 200A no se observó la formación del hábito hexagonal.

La morfología de las muestras sintetizadas con ácido acético se explica por el arreglo que adquieren los aniones en la región interlaminar, la parte hidrofílica del anión (COO^-) se adhiere a los hidroxilos de la lámina tipo brucita, dejando libre la parte hidrofóbica (CH_3), generando así la formación de una capa hidrofóbica de alta tensión superficial, la cual solo puede ser minimizada mediante la atracción de la parte hidrofóbica de una segunda capa de aniones en forma inter-penetrante, dejando la parte aniónica de esta segunda capa expuesta a la fase acuosa de la otra lámina tipo brucita [21]. Esto disminuye

las fuerzas de enlace de las láminas que componen el material, cambiando así el plano de crecimiento de la partícula en dirección al plano de la lámina dando lugar a una distorsión de la morfología que se muestra en la figura 3.14 [11], obteniéndose así los hábitos en forma de hojas plegadas y delgadas observados en las muestras 100A, 130A, 150A y 200A.

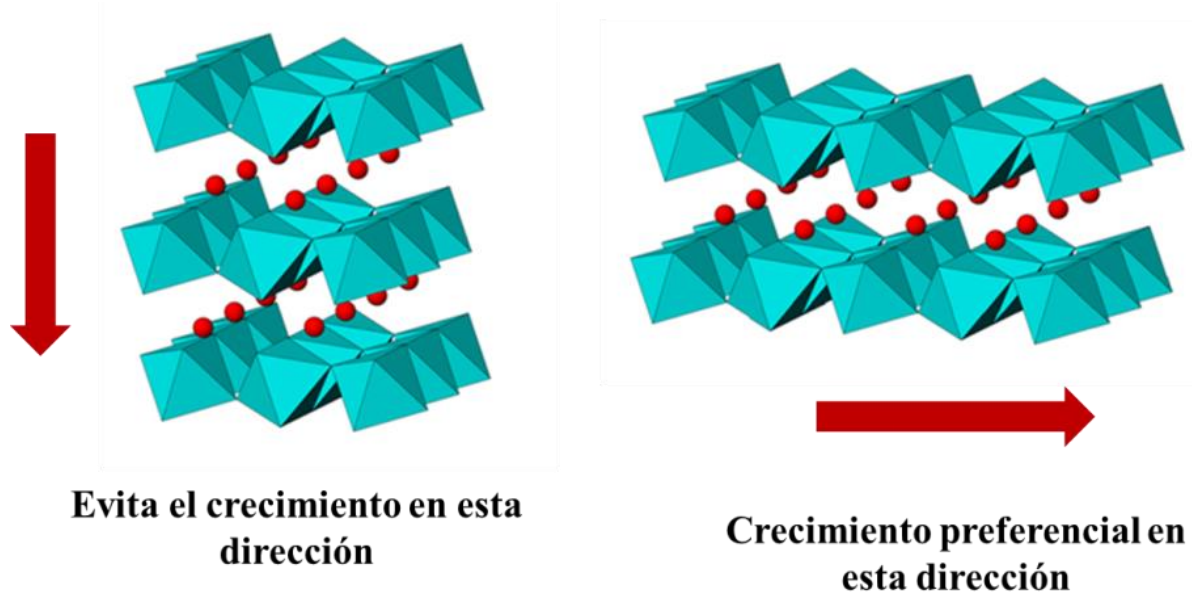


Figura 3.14. Efecto del anión acetato en la morfología del material sintetizado.

3.3.2. Muestras calcinadas

Además de las imágenes de las muestras frescas, se obtuvieron también micrografías de tres muestras calcinadas a 700°C con el objetivo de observar la modificación de la morfología con el tratamiento térmico. En la Figura 3.15 se pueden observar diferencias entre las tres muestras antes mencionadas (100N, 100A y 200A), sin embargo en todas ellas se identificó la formación de partículas con forma esférica.

Comparando las micrografías de los materiales calcinados se hace notorio que la composición del material precursor tiene una influencia significativa en la morfología de los óxidos resultantes [16], ya que a pesar de que las muestras frescas presentan las mismas fases cristalinas en diferentes porcentajes, las morfología de los materiales calcinados son diferentes entre sí. Se puede ver que el aumento en la adición de ácido acético provoca que el material se sinterice en mayor medida debido al tratamiento térmico, lo cual podría deberse a que el ácido acético se combustiona a las temperaturas de tratamiento. Además de

ello, puede observarse que después del tratamiento térmico las muestras presentan partículas de forma esférica, muy similares a las reportadas para el óxido de calcio [25] y mayenita [26], que fueron las fases cristalinas identificadas por medio de DRX de las muestras calcinadas.

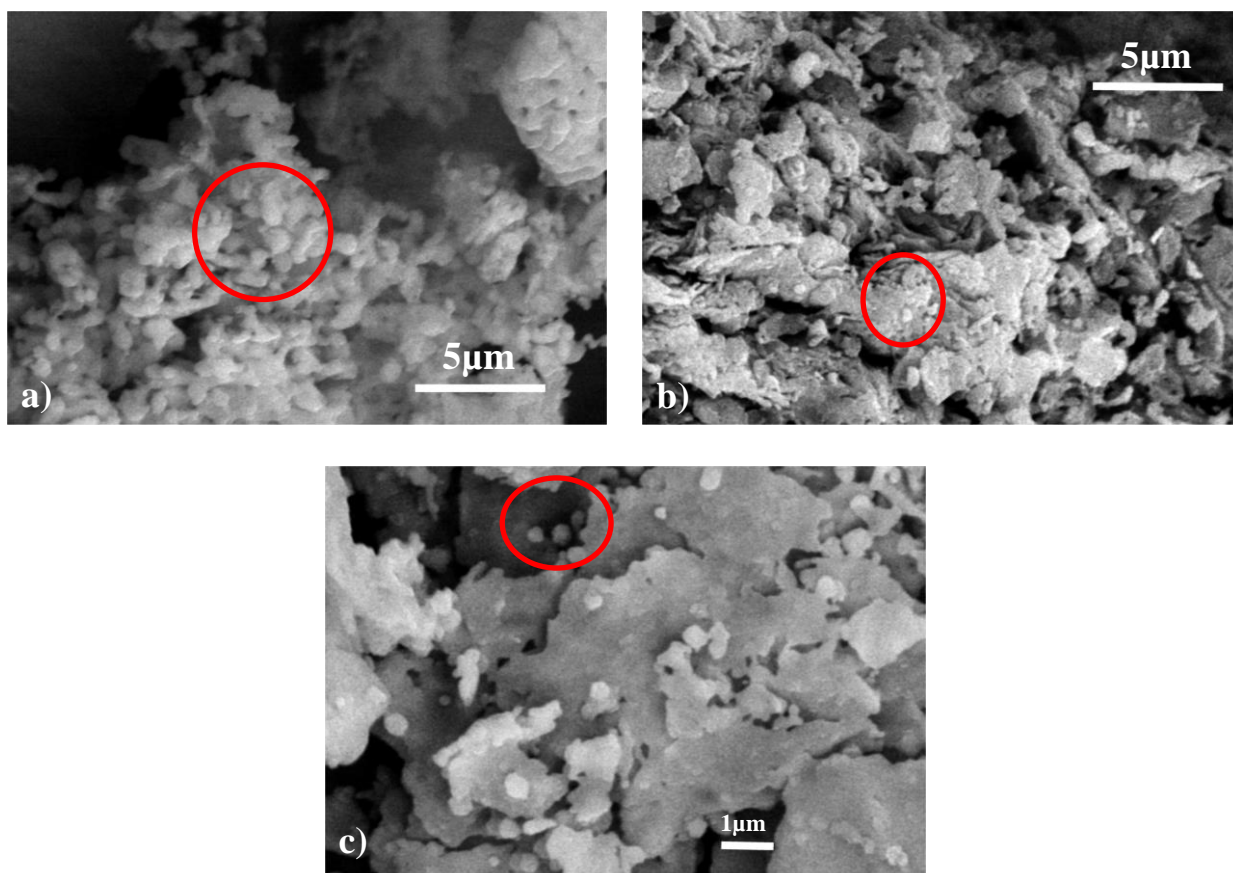


Figura 3.15. Micrografías de tres muestras calcinadas a 700°C: a) 100N, b) 200A y c) 200A.

Es conveniente mencionar que se observó mayor sinterización de las partículas acorde al incremento de la cantidad de ácido acético empleado en la síntesis de las muestras. A pesar de que la sinterización da como resultado una menor área específica, es importante evaluar al material posterior a un tratamiento térmico, ya que se ha reportado el uso de estos materiales después de su calcinación como catalizador en reacciones orgánicas como la de transesterificación para la obtención de biodiesel o la remoción de contaminantes de soluciones acuosas [27-30].

3.4. Área específica

Además de la identificación de los HCLCs obtenidos por medio del análisis de los PDRX y de la observación de la morfología de los mismos por medio de MEB, la determinación del área específica resulta de interés debido a las posibles aplicaciones que podrían tener, ya que el uso efectivo de estos materiales como adsorbentes de sustancias como Dodecilsulfato de Sodio, de colorantes, Cd^{2+} , entre otros, está estrechamente relacionado con el área superficial del material [27-30].

Tabla 3.5. Área específica de las muestras frescas y calcinadas a 700°C.

Muestra	Fresca	Calcinada
	Área Específica (m^2/g)	Área Específica (m^2/g)
100N	30.49	1.33
50-50	8.00	1.09
100A	8.59	2.75
130A	9.52	2.53
150A	10.78	1.77
200A	50.85	1.20

En la tabla 3.5 se muestran las áreas específicas obtenidas de las muestras frescas y calcinadas a 700°C, estos resultados fueron calculados mediante el método BET en un solo punto (el procedimiento para su determinación se presenta en el anexo 2). Como puede observarse en los resultados de las muestras frescas, el material denominado 100N tiene un área superficial de 30.5 m^2/g , mientras que la muestra 50-50 presentó una disminución en el área específica a comparación de la muestra que únicamente contiene aniones NO_3^- , lo que se atribuye al mayor tamaño de las partículas (observado en la figura 3.13) que componen a dicho material, disminuyendo así el área superficial del mismo.

Sin embargo, se hace evidente que el aumento de la cantidad de ácido acético empleado en la síntesis provoca un aumento en el área superficial del material, ya que la muestra fresca 100A presentó un área de 8.59 m^2/g , mientras que la 200A tiene el área más grande todos los HCLCs preparados. Esto podría ser provocado por la disminución del tamaño de partícula de los materiales obtenidos o por la formación de un mayor número de láminas más delgadas y pequeñas, tal y como puede apreciarse en las micrografías de la

figura 3.13. En este sentido, está reportado que existe una relación inversa entre el tamaño de partícula y el área superficial [31].

Por su parte, la disminución del área superficial de las muestras calcinadas puede atribuirse a la sinterización de las partículas del material por efecto de la temperatura, esto provoca un aumento en el tamaño de partícula con lo que disminuye el área superficial del material. Las diferencias entre las áreas superficiales de las muestras calcinadas están dadas por la forma de las partículas presentes en la muestra, ya que se puede observar en la figura 3.14 los materiales presentan morfologías diferentes entre sí que explican la disminución en el área superficial al aumentar el tamaño de las partículas debido a la sinterización.

3.5. Desorción de CO₂ a temperatura programada

Se empleó la Desorción de CO₂ a temperatura programada (TPD- CO₂, por sus siglas en inglés) para la identificación de la fuerza de los sitios básicos y la cantidad de los mismos presentes en las muestras. Este método fue descrito por Amenomiya y Cvetanovic por primera vez en 1963 y está basado en el fenómeno de adsorción de un gas sobre la superficie de un sólido bajo condiciones bien definidas y el sometimiento a un incremento de temperatura [32]. Se realizó este análisis sobre las muestras tratadas térmicamente a 700°C siguiendo el procedimiento descrito en el capítulo II, los perfiles de desorción de los datos obtenidos de TPD-CO₂ se presenta en la Figura 3.16.

La naturaleza de los sitios básicos se determinó mediante la integración de las curvas de desorción, la cantidad de CO₂ adsorbido se determinó mediante el empleo de una curva de calibración del equipo con una cantidad conocida de CaCO₃ (ver anexo 3).

Los perfiles de desorción mostrados en la Figura 3.16 están relacionados con la presencia de sitios básicos de diferentes fuerzas. Para todas las muestras, los perfiles consisten en:

- I. Un pico a baja temperatura con un máximo de desorción a temperaturas cercanas a 100°C, que puede ser atribuido a la interacción del CO₂ con sitios básicos débiles [33].
- II. Un área que cubre un intervalo de 100 a 200°C causada por la desorción del CO₂ de sitios de mediana basicidad [33].

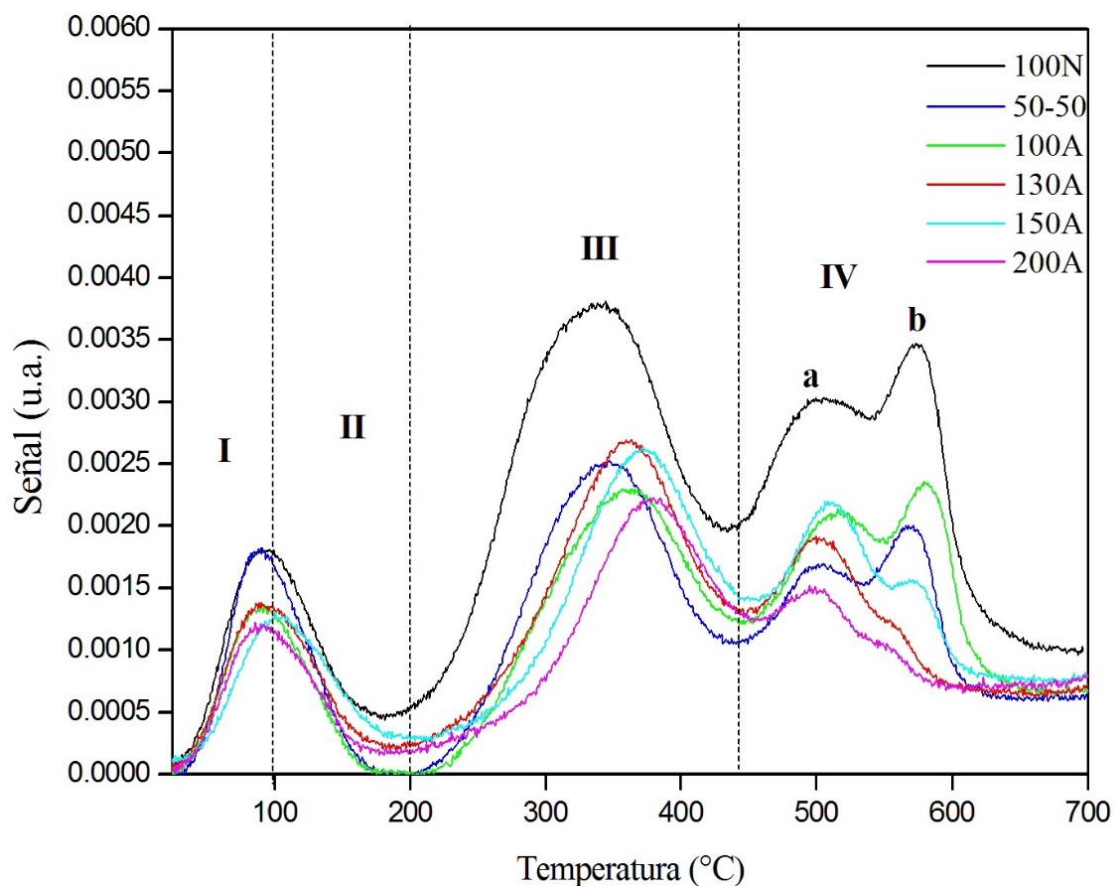


Figura 3.16. Perfiles de TPD-CO₂.

- III. Un pico que cubre un intervalo de temperatura de 200 a 450°C, con un máximo de desorción entre 340 y 378°C. Este pico se atribuye a la interacción de CO₂ con los sitios básicos fuertes correspondientes a aniones O²⁻ aislados [33].
- IV. Finalmente, la desorción a temperaturas mayores a 450°C. Estas altas temperaturas de desorción pueden deberse a la presencia de sitios básicos más fuertes, denominados superbásicos, que se asignan a aniones O²⁻ aislados, pero localizados en una posición particular de la superficie [34].

La fuerza de los sitios básicos depende de la basicidad de los iones O²⁻ de baja coordinación, esta basicidad incrementa cuando la coordinación de los iones decrece. Che y Tench propusieron un modelo para la superficie del MgO, que por sus similitudes con el CaO puede ser usado para identificar la posible ubicación de los iones O²⁻ presentes en las muestras obtenidas en este trabajo. El modelo antes mencionado es presentado en la Figura 3.17, en donde se exhibe a los iones de baja coordinación (identificados como LC, Low-

coordinated), refiriéndose a ellos como O_{LC}^{2-} . Su número de coordinación depende de su ubicación en la superficie del material (L=3, esquinas; L=4, bordes; L=5, terrazas) [35]. Chizallet *et al.*, mencionaron en 2006 que la energía de adsorción incrementa tanto como la coordinación de ion O^{2-} adsorbente decrece. Es por ello que el siguiente orden de habilidad de desorción se propuso: $O_{5C}^{2-} < O_{4C}^{2-} < O_{3C}^{2-}$ [36].

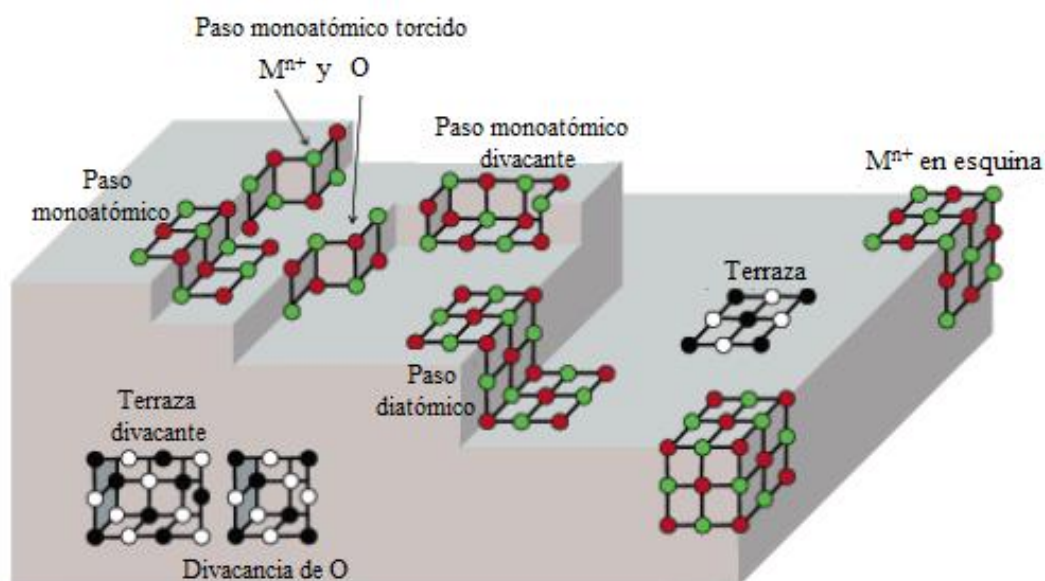


Figura 3.17. Representación esquemática de irregularidades superficiales.

Basado en esto, se puede mencionar que los sitios básicos débiles son producidos por iones O^{2-} ubicados en las terrazas del material, los sitios de mediana basicidad por los iones O^{2-} localizados en los bordes y los sitios básicos fuertes por los iones O^{2-} presentes en las esquinas superficiales del material. Por su parte los sitios superbásicos se atribuyen a iones O^{2-} localizados en vacancias de la red cristalina.

Los datos obtenidos a partir de los perfiles de desorción se encuentran registrados en la tabla 3.5, en donde se presentan los valores de sitios básicos débiles, de mediana basicidad, fuertes y superbásicos expresados en μ moles de CO_2/g además de los moles totales de CO_2/g y la densidad de sitios básicos resultante. Dichos datos fueron calculados mediante la integración de las curvas en los intervalos establecidos y el empleo de la curva de calibración mostrada en el anexo de éste trabajo. Como puede observarse, la muestra 100N tiene la mayor cantidad de sitios básicos por cantidad de muestra (expresada por la

densidad de sitios básicos) seguida por la muestra 50-50. Por otro lado, con los valores de la densidad de sitios básicos se puede aseverar que el incorporar aniones acetato en la región interlaminar del material disminuye el total de sitios básicos presentes en cada muestra comparado con la muestra 100N.

Tabla 3.6. Distribución de sitios básicos y adsorción total de CO₂.

Muestra	Sitios básicos débiles (0-100°C) (μmoles de CO₂/g)	Sitios básicos de mediana basicidad (100-200°C) (μmoles de CO₂/g)	Sitios básicos fuertes (300-450°C) (μmoles de CO₂/g)	Sitios superbásicos (450-700°C) (μmoles de CO₂/g)	μmoles totales de CO₂/g de muestra	Densidad de sitios básicos (μmoles·m²)
100N	5.81	4.66	59.12	52.15	117.54	9.17
50-50	3.97	2.33	31.80	27.66	62.18	6.02
100A	2.63	1.25	34.24	29.26	65.01	2.64
130A	3.05	2.85	34.17	25.45	62.96	2.40
150A	4.13	1.64	32.18	31.64	68.12	5.48
200A	2.08	1.93	25.92	22.09	50.15	3.06

Así mismo, la tabla 3.6 evidencia que hay una cantidad mayor de sitios básicos fuertes en todas las muestras preparadas, teniendo un porcentaje aproximado al 50% del total de los sitios básicos presentes en cada una de las muestras, la cantidad de sitios superbásicos es de cerca del 40% y los sitios básicos débiles y de mediana basicidad suman aproximadamente el 10% de los sitios básicos de cada muestra, siendo estos últimos los de menor presencia en cada una de las muestras.

3.6. Ventajas del método de síntesis

Una vez cumplidos los objetivos de este trabajo se procedió a demostrar que el método de mezcla de óxidos es efectivamente un método sencillo, económico y amigable con el medio ambiente.

En el contexto ambiental, Valente *et al.* realizaron el cálculo de la cantidad de residuos que se generarían al preparar este material por el método de coprecipitación. Tal es

el caso, de las enormes cantidades de agua para lavar los productos finales (que se usan con la finalidad de eliminar iones indeseables tales como K^+ , Na^+ , Cl^- , NO_3^- , etc.). En este sentido, para 1 tonelada de un LDH por este método, se utilizarían aproximadamente 12 m^3 de agua para la disolución de las sales metálicas, además de 15 m^3 para la solución alcalina, y alrededor de 120 m^3 para lavar el precipitado. Por otra parte, si se usaran sales de nitrato como precursores metálicos y $KOH-K_2CO_3$ para la solución alcalina, las aguas residuales llevarían 1.7 ton de NO_3^- , 1.17 ton de K^+ y 0.60 ton de CO_3^{2-} [37].

En este sentido, la toxicidad de nitratos y nitritos se conoce desde finales del siglo pasado [38]. La contaminación por nitratos es un problema generalizado y creciente que afecta tanto a la calidad de las aguas superficiales como a las subterráneas. La máxima preocupación en torno a la contaminación del agua por nitratos radica en el efecto que podría tener sobre la salud humana la ingesta de los mismos, ya sea disueltos en agua o en los alimentos. El consumo de agua con elevadas concentraciones de nitratos en agua representa un riesgo para la salud, provocando metahemoglobinemia. Así mismo, los nitratos pueden formar nitrosaminas o nitrosamidas, compuestos potencialmente cancerígenos [39].

Por otro lado, los aniones carbonato se relacionan con la dureza temporal del agua del agua, lo cual afecta la formación de espuma de detergentes en contacto con ella y representa una serie de problemas de incrustación en equipo industrial y doméstico, además de resultar nociva para consumo humano [40]. Los cationes de potasio podrían no representar un problema para el medio ambiente y la salud humana, sin embargo, elevados niveles de potasio soluble en agua pueden causar daños a la semilla en germinación, inhibiendo la toma de otros minerales y reduciendo la calidad del cultivo [41].

En contraposición, en la síntesis de una tonelada de hidrocálumita por medio del método de óxidos se emplearían únicamente 36.7 m^3 de agua. Como puede notarse, el agua utilizada en la síntesis de 1 ton de material por el método de coprecipitación sería tres veces mayor a la usada en el método MO_x , aunado a esto, el agua empleada en el método de coprecipitación llevaría consigo una concentración mayor de aniones contaminantes por lo cual su tratamiento sería aún más complicado.

Con respecto a la sencillez del método, para sintetizar LDHs mediante el método de coprecipitación el pH debe mantenerse entre 11 y 13.5, por lo cual se debe monitorear

constantemente la mezcla de reacción para mantener el pH óptimo. En este sentido, se requiere especial cuidado para el manejo de las soluciones altamente ácidas y básicas, ya que la manipulación incorrecta de estas sustancias podría generar un accidente y por consiguiente quemaduras graves a quien las manipule o se encuentre cerca de ellas. Además, el método de coprecipitación requiere tiempos de añejamiento de hasta 18 horas, con el gasto energético que esto involucra se aumenta también el costo de preparación, ya que el proceso se realiza a temperaturas superiores a los 60°C.

Por otro lado, para la obtención de los compuestos tipo hidrocalumita por medio del método de mezcla de óxidos se realiza únicamente un ajuste de pH al iniciar la reacción por lo cual quien se encuentre a cargo de la síntesis se expone a un riesgo menor al no tener que manipular una solución alcalina. Además de ello el tiempo de añejamiento fue únicamente de 3 horas.

En el contexto del costo, el efecto es evidente, ya que para la síntesis de un Kg de de hidrocalumita, con aniones nitrato incorporados, se emplearon 1.67 Kg de KOH y 15 L de agua para la solución básica, 0.98 kg de nitrato de calcio, 0.79 Kg de nitrato de aluminio y 12 L de agua para la preparación de las disoluciones precursoras y 120 L de agua para el lavado del material resultante [42]. Para el cálculo del costo de 1 Kg de este material, en la tabla 3.7 se presenta el precio de las materias primas proporcionado por un proveedor (ver anexo 4).

Tabla 3.7. Precio de las materias primas para el método de coprecipitación y costo del material obtenido.

Reactivo	Masa/volumen	Precio
Hidróxido de potasio	500 g	\$ 296.00
Nitrato de calcio	500 g	\$ 314.00
Nitrato de aluminio	500 g	\$ 520.00
Agua	20 L	\$ 70.00
Hidrocalumita coprecipitación	1 Kg	\$ 2817.26

Para la síntesis de 1 Kg de hidrocalumita por medio del método de óxidos, las materias primas fueron 0.36 kg de bohemia, 0.79 kg de cal hidratada, 36.7 L de agua para

la preparación de las suspensiones y 0.47 L de ácido nítrico que se empleó como fuente de aniones y para el ajuste de pH inicial. Los precios de las materias primas (ver anexo 4) y el costo del material resultante se muestran en la tabla 3.8.

Tabla 3.8. Precio de las materias primas para el método de óxidos y costo del material obtenido.

Reactivo	Masa/volumen	Precio
Bohemita	24.95 Kg	\$ 9,151.31
Cal	25 Kg	\$ 45.00
Ácido nítrico	2.5 L	\$ 791.00
Hidrocalumita MOx	1 Kg	\$ 410.45

El valor económico del kilogramo de material obtenido por ambos métodos se calculó únicamente considerando las materias primas, es decir, no se consideró la energía empleada durante el proceso. Sin embargo, el costo por la preparación de 1 Kg de material por el método de coprecipitación es casi siete veces mayor al costo de obtenerla por el método MOx.

Habiendo planteado lo anterior, el costo del material, la menor cantidad de residuos y agua empleada durante el proceso, la facilidad del manejo de los reactivos y el corto tiempo de añejamiento del método MOx confirman que este es un método sencillo, económicamente viable y amigable con el medio ambiente.

3.7 Perspectivas de uso

En distintos reportes bibliográficos [30,41] se reconoce que a pesar de que las arcillas aniónicas presentan características importantes que les han llevado a ser usadas en distintas aplicaciones, lo que les impide ser usadas industrialmente es el costo de producción, la complejidad del proceso de obtención, el riesgo que representa la manipulación de las soluciones ácidas y básicas y el impacto ambiental que podría llegar a provocar el proceso. Sin embargo, a partir de lo reportado en este trabajo y lo mostrado en la tabla 3.9 su utilización en procesos industriales podría ser posible.

Tabla 3.9. Investigaciones reportadas sobre HCLCs

Aplicación	Autor	año	Método de síntesis
Inmovilización de metales pesados [43]	Maria Chrysochoou, et al	2006	Coprecipitación
Remoción de selenato de solución acuosa [44]	Yueying Wua, et al	2009	coprecipitación
Transesterificación de aceite de semilla de girasol para la producción de biodiesel [45]	María José Campos-Molina, et al	2009	coprecipitación
Catalizador para la reacción Meerwein-Ponndorf-Verley [46]	Manuel Mora, et al	2010	coprecipitación, sol-gel y precipitación homogénea con urea.
Catalizador para la condensación aldólica [47]	Iuliana Cota, et al	2010	Sol-gel
Transesterificación de aceites comestibles, no comestibles y usados para cocinar para la producción de biodiesel [48]	Sivashunmugam Sankaranarayanan, et al	2012	Coprecipitación
Adsorción de dodecilsulfato sódico (SDS) [27]	Ping Zhang, et al	2011	Rehidratación
Remoción de Zinc de solución acuosa [49]	Qiang Liu, et al	2011	coprecipitación
Adsorción de naranja de metilo y Acidic Scarlet GR [50]	Ping Zhang, et al	2011	Sol-gel
Remoción de B, Cr, Mo, y Se de agua de desecho [51]	Min Zhang, et al	2013	Coprecipitación
Remoción de Cd ²⁺ de agua [29]	Juanjuan Zhang, et al	2013	coprecipitación
Transesterificación del aceite de colza para la producción de biodiesel [30]	Yong-Lu Meng, et al	2013	coprecipitación
Remoción de Acid Green 68:1 de solución acuosa [28]	Rodrigo Morais Menezes Dos Santos, et al	2013	Coprecipitación

Por dar un ejemplo, los autores que usaron hidrocalumita para la producción de biodiesel se muestran de acuerdo en que la reacción de transesterificación es acelerada con el uso de catalizadores básicos heterogéneos que presentan sitios básicos fuertes, por ello los HCLCs sintetizados en este trabajo son potencialmente utilizables en ella debido a la distribución y fuerza de los sitios básicos activos hallados en ellos [30, 45, 48]. También,

los materiales presentaron una mayor distribución de sitios básicos fuertes por lo cual pueden ser usados para catalizar otras reacciones como la condensación aldólica o Meerwein–Ponndorf–Verley [46].

Por otro lado, a pesar que en este trabajo se reportaron áreas relativamente bajas, Ping Zhang y colaboradores utilizaron un HCLC en la adsorción efectiva de dodecilsulfato sódico de medio acuoso con un área igual a $6.26 \text{ m}^2/\text{g}$, valor menor al obtenido en los materiales estudiados en este trabajo lo cual favorece su utilización como adsorbente de este tipo de sustancias [27]. En este contexto, la modificación estructural de estos compuestos a través del incremento en la distancia interlaminar $d_{(hkl)}$ potencializa su uso en la remoción de contaminantes de agua como selenatos, Cd^{2+} , zinc, Cr, Mo, entre otros, ya que las moléculas puede fácilmente intercalarse en la región interlaminar de estos compuestos. Además, la hidrofobicidad de estos materiales favorece la adsorción de colorantes que se encuentren en solución acuosa [29-28, 43-44, 49-51].

Finalmente, aunque no pudo ser incorporado en esta investigación los materiales obtenidos fueron evaluados en la fotodegradación del ácido 2,4 diclorofenoxiacético (40 ppm). El estudio y la aplicación de la fotocatalisis heterogénea para resolución de problemas ambientales es ya un tema de interés mundial, dado que la descontaminación del aire y de las aguas puede hacerse, dentro de ciertos límites operacionales, con un alto grado de purificación, a bajo costo y sin producir resultados indeseables, como nuevas fases orgánicas enriquecidas con los contaminantes retirados del agua, por ejemplo [52].

El uso de los materiales calcinados a 700°C en la fotodegradación del ácido 2,4-diclorofenoxiacético (Anexo 5), dio como resultado que al cabo de 150 minutos de reacción se logró un 57% de degradación y un porcentaje de mineralización del 60%. Con base en los resultados de esta investigación y las mencionadas anteriormente se puede aseverar que la síntesis y estudio de estos materiales es realmente importante ya que su uso potencial en el área ambiental podría contribuir en gran medida a la reducción de problemas medioambientales.

Referencias

- [1] F. Cavani, F. Trifiro, A. Vaccari. Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications, *Catalysis Today*, **1991**, 11, 173-301.
- [2] M. Francois, G. Renaudin, O. Evrard. A cementitious compound with composition $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCO}_3\cdot 11\text{H}_2\text{O}$, *Acta Crystallographica*, **1998**, C54, 1214-1217.
- [3] E. Kandare, J. Hossenlopp. Thermal degradation of acetate-intercalated Hydroxy Double and Layered Hydroxy Salts, *Inorganic Chemistry*, **2006**, xx, 8-16
- [4] A. R. West. *Solid State Chemistry*, Capítulo 10, 2ª edición, John Wiley & Sons, Londres, **1987**, 318-354.
- [5] M. Chakraborty, S. Dasgupta, C. Soundrapandian, J. Chakraborty, S. Ghosh, M. K. Mitra, D. Basu. Methotrexate intercalated ZnAl-layered double hydroxide, *Journal of Solid Chemistry*, **2001**, 184, 2439-2445.
- [6] Y. Wang, Y. Zhou, T. Zhang, M. He, X. Bu, X. Yang. Acetate-intercalated Ni-In layered double hydroxides with low infrared emissivity: Synthesis, delamination and restacked to form the multilayers films, *Applied Surface Science*, **2014**, 288, 710-717.
- [7] G. Brown, M. C. Gastuche. Mixed Magnesium Aluminium Hydroxides: II. Structure and structural chemistry of synthetic hydroxycarbonates and related minerals and compounds, *Clay minerals*, **1967**, 7, 193-201.
- [8] S. Miyata. Anion-exchange properties of hydrotalcite-like compounds, *Clays and Clay Minerals*, **1983**, 31(4), 305-311.
- [9] Braterman P. S., Xu Z. P., Yarberry F. *Handbook of Layered Materials*, Capítulo 8: Layered Double Hydroxides and derivatives, Marcel Dekker, USA, **2004**, 373-474.
- [10] Z. P. Xu, H. C. Zeng. Abrupt structural transformation in hydrotalcite-like compounds $\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x(\text{OH})_2(\text{NO}_3)\cdot n\text{H}_2\text{O}$ as a continuous function of nitrate anions, *Journal of Physical Chemistry B*, **2001**, 105, 1743-1749.

- [11] Z. P. Xu, P. S. Braterman. Synthesis, structure and morphology of organic layered double hydroxide (LDH) hybrids: Comparison between aliphatic anions and their oxygenated analogs, *Applied Clay Science*, **2010**, 48, 235-242.
- [12] S. Carlino. The intercalation of carboxylic acids into layered double hydroxides: a critical evaluation and review of the different methods, *Solid State Ionics*, **1997**, 98, 73-84.
- [13] Z. P. Xu, P.S. Braterman. Multiple phases and self-assembly in layered double hydroxides, **2004**, Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, pp. 3387–3398.
- [14] Z. P. Xu, P. S. Braterman. High affinity of dodecylbenzenesulfonate for layered double hydroxide and resulting morphological changes, *Journal of Materials Chemistry*, **2003**, 13, 268-273.
- [15] M. Meyn, K. Beneke, G. Lagaly. Anion-exchange reactions of Layered Double Hydroxides, *Inorganic Chemistry*, **1990**, 29, 5201-5207.
- [16] F. Kooly, I. C. Chisem, M. Vucelic, W. Jones. Synthesis and properties of terephthalate and benzoate intercalates of Mg Al Layered Double Hydroxides possessing varying layer charge, *Chemistry of Materials*, **1996**, 8, 1969-1977.
- [17] M. J. Campos-Molina, J. Santamaría-González, J. Mérida-Robles, R. Moreno-Tost, M. Albuquerque, S. Bruque-Gámez, E. Rodríguez-Castellón, A. Jiménez-López, P. Maireles-Torres. Base Catalysts Derived from Hydrocalumite for the Transesterification of Sunflower Oil, *Energy Fuels*, **2010**, 24, 979–984.
- [18] Luis Palacios, Angeles G. De La Torre, Sebastian Bruque, Jose L. García-Muñoz, Santiago García-Granda, Denis Sheptyakov, Miguel A. G. Aranda. Crystal Structures and in-Situ Formation Study of MayeniteElectrides, *Inorganic Chemistry*, **2007**, 46, 4167-4176.
- [19] D. Cruz, H. Pfeiffer, S. Bulbulian. Synthesis of Li_2MO_3 (M = Ti or Zr) by the combustion method, *Solid State Sciences*, **2006**, 8(5), 470–475.

- [20] U. Zavyalova, B. Nigrovski, K. Pollok, F. Langenhorst, B. Müller, P. Scholz, B. Ondruschka. Gel-combustion synthesis of nanocrystalline spinel catalysts for VOCs elimination, *Applied Catalysis B: Environmental*, **2008**, 83, 221–228.
- [21] E. Cadena. Modificación de la estructura y morfología de compuestos tipo hidrotalcita, **2012**, Tesis de licenciatura, Facultad de Ingeniería Química, Puebla, México.
- [22] G. Renaudin, J-P.Rapin, B. Humbert, M. Francois. Thermal behavior of the nitrated AFm phase $\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, *Cement and Concrete Research*, **2000**, 30, 307-314.
- [23] S. J. Ahmed, L. S. Dent Glasser, H. F. W. Taylor. Crystal structures and reactions of C_4AH_{12} and derivated basic salts, 5th International Symposium on the Chemistry of Cement, **1968**, Supp. Paper II-77, Tokyo.
- [24] W. Yang, Y. Kim, P. K. T- Liu, M. Sahimi, T. T. Tsotsis. A study in situ techniques of thermal evolution of the structure of Mg-Al- CO_3 layered double hydroxide, *Chemical Engineering Science*, **2002**, 57, 2945-2953.
- [25] C.R. Milne, G.D. Silcox, D.W. Pershing, D.A. Kirchgessner. Calcination and sintering models for application to high-temperature, short-time sulfation of calcium-based sorbents *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 1990, 29(2), 139-149.
- [26] C. Li, D. Hirabayashi, K. Suzuki. Synthesis of higher Surface area mayenite by hidrothermal method, *Materials Research Bulletin*, **2011**, 46, 1307-1310
- [27] P. Zhang, G. Qian, Z. P. Xu, H. Shi, X. Ruan, J. Yang, R. L. Frost. Effective adsorption of sodium dodecylsulfate (SDS) by hydrocalumite (CaAl-LDH-Cl) induced by self-dissolution and re-precipitation mechanism, *Journal of colloid and interface science*, **2012**, 367, 264-271.
- [28] R. M. Menezes, R. G. Lima, V. R. Leopoldo, L. Marciano, L. H. Mendes, J. Toronto, F. García. Removal of *Acid Green 68:1* from aqueous solutions by calcined und uncalcined layered double hydroxides, *Applied Clay Science*, **2013**, 80-81, 189-195.

- [29] J. Zhang, H. Zhao, H. Cao, H. Li, Z. Li. Removal of Cd²⁺ from water by Friedel's salt (FS: 3CaO·Al₂O₃·CaCl₂·10H₂O): sorption characteristics and mechanisms, *Journal of Environmental Sciences*, **2013**, 25(9), 1719-1725.
- [30] Y. Meng, S. Tian, S. Li, B. Wang, M. Zhang. Transesterification of rapeseed oil for biodiesel production in trickle-bed reactors packed with heterogeneous Ca/Al composite oxide-based alkaline catalyst, *Bioresource Technology*, **2013**, 136, 730-734.
- [31] P. A. Webb, C. Orr. Analytical methods in fine particle technology, **1997**, Capítulo 1 y 6, Micromeritics, segunda impresión, USA.
- [32] S. J. Gregg. The surface chemistry of solids, **1965**, 2a edición, ix, Chapman & Hall LTD, Londres.
- [33] M. Bolognini, F. Cavani, D. Scagliarini, C. Flego, C. Perego, M. Saba. Heterogeneous basic catalysis as alternatives to homogeneous catalysis: reactivity of Mg/Al mixed oxides in the alkylation of m-cresol with methanol, *Catalysis Today*, **2002**, 75, 103-111.
- [34] M. Di Serio, M. Ledda, M. Cozzolino, G. Minutillo, R. Tesser, E. Santacesaria. Transesterification of soybean oil to biodiesel by using heterogeneous basic catalysis, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2006**, 45, 3009-3014.
- [35] M. Che, A. J. Tench. Characterization and reactivity of mononuclear oxygen species on oxide surfaces, *Advances in catalysis*, **1982**, 31, 77-133.
- [36] C. Chizallet, G. Costentin, M. Che. F. Delbecq, P. Sautet. Revisiting Acid-basicity of the MgO surface by periodic density functional theory calculations: Role of surface topology and Ions coordination on water dissociation, *The Journal of Physical Chemistry B*, **2006**, 110, 15878-15886.
- [37] J.S. Valente, E. Salinas, M.S. Cantú. Method for preparation multimetallic anionic clays and resulting product, 2008, WO2008120964(A1).
- [38] S. E. Manahan. Introducción a la química ambiental. **2007**, Capítulo 4, Primera edición, Reverté Ediciones, México.

- [39] A. Kapoor, T. Viraraghavan. Nitrate removal from drinking water, *Journal of Environment Engineering*, **1997**, 123, 371-380.
- [40] C. Baird. *Química Ambiental*, **2001**, Capítulo 8, pp 468-469, segunda edición, Reverté Ediciones, New York.
- [41] N. N. Greenwood, A. Earnshaw. *Química de los elementos*, **1997**, Capítulo 4, segunda edición, Elsevier, India.
- [42] S. Camargo. Efecto de la fuente de calcio en la pureza de materiales del tipo hidrocalumita y su evaluación en una reacción de transesterificación, **2015**, Tesis de licenciatura, Facultad de Ingeniería Química, Puebla, México.
- [43] Segni R., Vieille L., Leroux F., Taviot-Guého C. Hydrocalumite-type materials: 1. Interest in hazardous waste immobilization. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2006**, 67, 1037-1042
- [44] Y.Wu, Y. Chi, H. Bai, G. Quian, Y. Cao, J. Zhou, Y. Xu, Q. Liu, Z. Ping, S. Qiao. Effective removal of selenate from aqueous solutions by the Friedel phase, *Journal of Hazardous Materials*, **2010**, 176, 193-198.
- [45] M. J. Campos, J. Santamaría, J. Mérida, R. Moreno, M. Albuquerque, S. Bruque, E. Rodríguez, A. Jiménez, P. Maireles. Base catalysts derived from hydrocalumite for the transesterification of sunflower oil, *Energy and Fuels*, **2010**, 24, 979-984.
- [45] M. Mora, M. I. López, C. Jiménez-Sanchidrián, J. R. Ruiz. Ca/Al Mixed Oxides as Catalysts for the Meerwein–Ponndorf–Verley Reaction, *Catalysis Letter*, **2010**, DOI 10.1007/s10562-010-0329-9.
- [47] I. Cota, E. Ramírez, F. Medina, J. E. Sueiras, G. Layrac, D. Tichit. New synthesis route of Hydrocalumite-type materials and their application as basic catalysis for aldol condensation. *Applied Clay Science*, **2010**, doi: 10.1016/j.clay.2010.09.019.
- [48] S. Sankaranarayanan, C. A. Antonyraj, S. Kannan. Transesterification of edible, non-edible and used cooking oils for biodiesel production using calcined layered double hydroxides as reusable base catalysts, *Bioresource Technology*, **2012**, 109, 57-62.

- [49] Q. Liu, Y. Li, J. Zhang, Y. Chi, X. Ruan, J. Liu, G. Qian. Effective removal of zinc from aqueous solution by hydrocalumite, *Chemical Engineering Journal*, **2011**, 175, 33-38.
- [50] P. Zhang, G. Quian, H. Shi, X. Ruan, J. Yang, R. L. Frost. Mechanism of interaction of hydrocalumites (Ca/Al-LDH) with methyl orange and acidic scarlet GR, *Journal of Colloid and Interface Science*, **2012**, 365, 110-116.
- [51] M. Zhang, E. J. Reardon. Removal of B, Cr, Mo and Se from wastewater by incorporation into hydrocalumite and ettringite, *Environmental Science Technology*, **2003**, 37, 2947-2952.
- [52] H. Lachheb. Photocatalytic degradation of various types of dyes (Alizarin S, Crocein Orange G, Methyl Red, Congo Red, Methylene Blue) in water by UV-irradiated titania. *Applied Catalysis B: Environmental*, **2002**, 39, 75-79

Conclusiones



“En tiempos de cambio, quienes estén abiertos al aprendizaje se adueñarán del futuro mientras que aquellos que creen saberlo todo estarán bien equipados para un mundo que ya no existe.”

Eric Hoffer

Con base en los resultados obtenidos se presentan las siguientes conclusiones:

1. Se sintetizaron Compuestos Tipo Hidrocalumita empleando el método de óxidos, identificando al HCLC como fase principal y como fase secundaria CaCO_3 mediante Difracción de Rayos X.
2. La incorporación de aniones acetato en la región interlaminar de los materiales se identificó con el cálculo de la distancia interlaminar de las reflexiones en posiciones de 2θ menores a 11° .
3. Los aniones incorporados se orientan en la región interlaminar para maximizar su interacción con los alrededores generando diversos modos de empacamiento.
4. La alta densidad de carga de las láminas tipo brucita propició la incorporación de aniones CO_3^{2-} a pesar de haberse tomado las medidas necesarias para evitarlo.
5. Después del tratamiento térmico a 700°C se obtuvo en todas las muestras óxido de calcio y mayenita, misma que se obtiene a temperaturas superiores a los 1300°C .
6. El exceso de aniones acetato presentes en las muestras, fungieron como un agente de combustión, lo que propicia la formación de la mayenita como fase principal.
7. De acuerdo al TGA Los materiales obtenidos presentan cinco intervalos de descomposición térmica importantes, mismos que son característicos de este tipo de compuestos, observándose un porcentaje menor de pérdida total a mayor cantidad de ácido acético empleado.
8. Las imágenes obtenidas con MEB evidencian el cambio en la morfología de los materiales con la adición de ácido acético, propiciando la formación de láminas plegadas formadas con partículas de menor tamaño a diferencia de los materiales sintetizados con ácido nítrico.

9. Después del tratamiento térmico las muestras presentan partículas de forma esférica, mismas que se sinterizan y dan lugar a las diferentes morfologías presentes en cada muestra.
10. Comparando las micrografías de los materiales calcinados se hace notorio que la composición del material precursor tiene una influencia significativa en la morfología resultante. El aumento en la cantidad de ácido acético adicionada provoca que el material se sinterice en mayor medida.
11. El aumento del área superficial con la adición de ácido acético en las muestras frescas coincide con la morfología de las mismas. Por otro lado, la disminución del área específica de las muestras calcinadas se esperaba debido la formación de mayenita y a la sinterización observada en las micrografías.
12. En los datos obtenidos de TPD-CO₂ se puede observar que la densidad de sitios básicos disminuye en las muestras sintetizadas con ácido acético a diferencia de la muestra 100N. Sin embargo, se obtuvo un mayor porcentaje de sitios básicos fuertes y superbásicos en todas las muestras.

Anexos



“Nada en este mundo es un regalo. Todo debe ser adquirido mediante el aprendizaje y el trabajo duro.”

Platón

Anexo A.1. Técnicas de caracterización

A.1.1. Difracción de Rayos X

La cristalografía de rayos X [1] es una técnica experimental para el estudio y análisis de materiales, basada en el fenómeno de difracción de los rayos X por sólidos en estado cristalino. Los rayos X son difractados por los electrones que rodean los átomos por ser su longitud de onda del mismo orden de magnitud que el radio atómico. El haz de rayos X emergente tras esta interacción contiene información sobre la posición y tipo de átomos encontrados en su camino. Los cristales, gracias a su estructura periódica, dispersan elásticamente los haces de rayos X en ciertas direcciones y los amplifican por interferencia constructiva, originando un patrón de difracción. Existen varios tipos de detectores especiales para observar y medir la intensidad y posición de los rayos X difractados, y su análisis posterior por medios matemáticos permite obtener una representación a escala atómica de los átomos y moléculas del material estudiado.

Los rayos X son un tipo de radiación electromagnética con longitudes de onda entre $10 \text{ y } 10^{-2} \text{ nm}$ o energías entre $0,1 \text{ y } 100 \text{ keV}$.¹⁵ Para los experimentos de difracción cristalina se suelen usar rayos X de energía relativamente alta, del orden de 10 keV , correspondiente a longitudes de onda del orden de $0,1 \text{ nm}$.

El fenómeno de difracción cristalina tiene su origen en la dispersión elástica o *scattering* elástico del haz de rayos X por los átomos del cristal. En este tipo de interacción, el electrón desvía los rayos X, que toman exactamente la misma trayectoria que un rayo de luz visible reflejado en un espejo, es decir, los rayos dispersados emergen a un ángulo 2θ con respecto a la dirección de los rayos incidentes. Tanto el electrón como los rayos X conservan su energía inicial durante esta interacción.

La difracción en una dirección dada se debe esencialmente a la relación entre las fases de todas las ondas reflejadas por cada celda unitaria del cristal en esa dirección. Los rayos que han atravesado distintos puntos del cristal siguen caminos ópticos de diferente longitud y esta diferencia da lugar a un cambio en la amplitud de la onda resultante; cuando la diferencia de fase es de 180 grados, las ondas se anulan entre sí. Por el contrario, cuando las ondas están en fase, la amplitud de la onda final es la suma de las amplitudes para cada onda. Puesto que un cristal está compuesto de un gran número celdas unitarias, la

interferencia constructiva entre todas ellas resulta en un haz lo suficientemente intenso para poder ser medido con un detector de rayos X. La condición para que las ondas estén en fase es que la diferencia de sus caminos ópticos sea cero o un múltiplo entero n de la longitud de onda. En un cristal, la diferencia en el camino óptico entre átomos situados en posiciones equivalentes en distintas celdas unidad es $2d\sin(\theta)$ donde d es la distancia entre los planos imaginarios que unen los puntos equivalentes de la red cristalina. Es decir, para que se observe interferencia constructiva de rayos X a un ángulo de observación 2θ , se debe cumplir la expresión conocida como Ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

Como en el caso de la dispersión elástica por un átomo, la difracción cristalina se puede interpretar como la reflexión especular de los rayos X por todos los planos del cristal a un ángulo θ del haz incidente y separados entre sí por la distancia d que cumple la ley de Bragg. Por este motivo, los puntos del patrón de difracción se denominan «reflexiones».

Para obtener datos de difracción de un cristal, este debe cumplir ciertos requisitos en cuanto a tamaño, pureza y regularidad de la red cristalina. Aunque a veces es posible utilizar cristales de metales o minerales inorgánicos formados por medios naturales, a menudo es necesario prepararlos mediante recristalización o precipitación del material en una solución líquida sobresaturada en condiciones controladas de concentración y temperatura.

En la obtención de la información que nos proporciona la difracción de rayos X pueden distinguirse dos aspectos claramente diferenciados y complementarios: por una parte, la geometría de las direcciones de difracción, que está condicionada únicamente por el tamaño y la forma de la celda unitaria del cristal. Conociendo estas direcciones será posible averiguar el sistema cristalino y las dimensiones de la celda. El otro aspecto viene dado por las intensidades de estos rayos difractados, que están íntimamente relacionadas con la naturaleza de los átomos y con las posiciones que éstos ocupan en la red cristalina, de forma que su medida constituye un procedimiento para obtener información tridimensional acerca de la estructura interna del cristal.

A.1.2. Análisis Termogravimétrico

El análisis termogravimétrico (TGA, por sus siglas en inglés) [2] es una técnica en la que la masa de una sustancia se controla como una función de la temperatura o el tiempo en que el espécimen muestra se somete a un aumento programado de temperatura controlado en una atmósfera controlada.

Un equipo de TGA consiste en un plato de muestra que se apoya en una balanza de precisión, misma que reside en un horno y se calienta o se enfría durante el experimento. La masa de la muestra se controla durante el experimento. Una bomba de gas de purga controla el medio ambiente de la muestra, este gas puede ser inerte o un gas reactivo que fluye sobre la muestra y sale a través de un tubo de escape.

Una característica fundamental de la termogravimetría es que sólo permite detectar procesos en los que se produce una variación de peso tales como descomposiciones, sublimaciones, reducción, desorción, absorción, etc. y no permite estudiar procesos tales como fusiones o transiciones de fase. El resultado de un análisis termogravimétrico se suele presentar en forma de gráfica conocida como termograma o curva termogravimétrica.

En ella se presenta el peso en el eje y (en valor absoluto o en porcentaje) frente a la temperatura o al tiempo en el eje x. Al mismo tiempo se suele representar la curva de la primera derivada frente al tiempo o a la temperatura, es decir la velocidad de pérdida o ganancia de peso. Ésta curva ayuda a identificar con mayor claridad las temperaturas inicial y final de los procesos, además de permitir la detección de la presencia de procesos solapados.

A.1.3. Microscopía Electrónica de Barrido

La Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) [3] permite la observación y caracterización de materiales orgánicos e inorgánicos heterogéneos en una escala nanométrica a micrométrica. La popularidad de MEB radica en su capacidad de obtener imágenes en tres dimensiones de las superficies de una amplia variedad de materiales. La muestra, salvo que sea conductora, se recubre con una capa muy fina de oro, lo que le otorga propiedades conductoras. La técnica de preparación de las muestras se denomina “sputtering” o pulverización catódica.

En la MEB, el área a ser examinada o el microvolumen a analizar se irradia con un haz de electrones finamente enfocado, que puede ser barrido en una trama a través de la superficie de la muestra para formar imágenes o puede ser estático para obtener un análisis en una posición. Los tipos de señales producidas a partir de la interacción del haz de electrones con la muestra incluyen los electrones secundarios, electrones retrodispersados, rayos X característicos y otros fotones de varias energías. Estas señales se obtienen a partir de los volúmenes de emisión específicos dentro de la muestra y se pueden utilizar para examinar muchas de las características de la muestra (topografía de la superficie, la cristalografía, la composición, etc.).

Las señales de imagen de mayor interés son las obtenidas de los electrones secundarios y retrodispersados porque éstas varían principalmente como resultado de diferencias en la topografía de la superficie. La emisión de electrones secundarios, confinada a un volumen muy pequeño cerca de la zona de impacto del haz para ciertas elecciones de la energía del haz, permite que las imágenes se obtengan con una resolución que se aproxima el tamaño del haz de electrones enfocado. El aspecto tridimensional de las imágenes se debe a la gran profundidad de campo del microscopio electrónico de barrido, así como a la sombra de efecto de relieve el contraste de electrones secundarios y retrodispersados.

En esta técnica, rayos X característicos también son emitidos como resultado de bombardeo de electrones. El análisis de la radiación X característica emitida a partir de muestras puede producir tanto la identificación cualitativa y la información cualitativa elemental de regiones de un espécimen nominalmente 1 micrómetro de diámetro y 1 micrómetro de profundidad en condiciones de funcionamiento normales.

A.1.4. Adsorción-desorción de nitrógeno a -196°C

La fisisorción de nitrógeno [4] es la forma más universalmente conocida, validada y aceptada para la determinación de la superficie específica de las partículas que forman parte de un material. Además, en función de la naturaleza físico-química del material y del rango de tamaños de la porosidad presente, esta técnica permite detectar los poros, evaluar su morfología, conectividad y distribución de tamaños, dentro del rango de validez del método,

determinado por la existencia o no de los fenómenos físico-químicos en los que se basa el cálculo asociado a ella.

Las técnicas de adsorción para la determinación de la superficie (área BET), volumen y distribución de tamaño de poros de un material sólido se basa en los fenómenos de adsorción de gases y líquidos en la interfase entre el sólido objeto de estudio o adsorbente y el fluido que se adsorbe o adsorbato. El fluido se deposita sobre el sólido como una monocapa, cuyo grosor se va incrementando con los sucesivos aumentos de presión de equilibrio hacia la presión de saturación del fluido. Dicha adsorción es el resultado de las fuerzas de atracción entre las moléculas individuales del gas y los átomos o iones que componen al sólido estudiado.

La información obtenida a partir del volumen adsorbido permite determinar mediante el análisis de área BET el valor del área superficial calculado por el método Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett, and Edward Teller.

A.1.5. Desorción de CO₂ a Temperatura Programada

Para entender cómo funciona un catalizador, por qué una muestra proporciona mejor rendimiento que otras o por qué la actividad decae por el tiempo, el conocimiento sobre el número y la naturaleza o de los sitios activos es indispensable. Uno de los análisis empleados para ello es el análisis por Desorción de CO₂ a Temperatura Programada (TPD, por sus siglas en inglés).

En los estudios de TPD [5] una muestra del material previamente equilibrado con un adsorbato bajo condiciones bien definidas es sometida a un incremento de temperatura programada. El aumento de la energía térmica supera las energías de adsorción de las especies previamente adsorbidos con el fin de aumentar la energía de adsorción. Cuando las moléculas son desorbidas de la superficie son barridas por un gas portador a un detector donde son cuantificadas.

Existe una relación directa entre la temperatura a la cual un gas es desorbido bajo una velocidad de incremento lineal de calentamiento y su energía de activación (calor) de desorción. Con base en estas diferencias se determina la naturaleza de los sitios activos de una muestra en débiles, intermedios, fuertes y superbásicos.

Anexo A.2. Método BET de un solo punto.

El área específica es una propiedad extensiva de la materia que expresa la relación de la interacción de la superficie de un sólido con fluidos (normalmente) estas interacciones de la superficie son expresadas en unidades de: m^2/g de material.

Las interacciones con fluidos están expresadas por la ecuación (ecuación 1) desarrollada Brunauer, Emmett y Teller en 1938 la cual nos relaciona la cantidad volumen de adsorbato que puede retener un sólido en función de la presión relativa del sistema.

$$\frac{V}{V_m} = \frac{C \left(\frac{P}{P_0} \right)}{\left(1 - \frac{P}{P_0} \right) \left(1 - \frac{P}{P_0} + C \left(\frac{P}{P_0} \right) \right)} \quad \text{Fórmula 1}$$

Donde C es la constante de BET, la cual varía de sólido a sólido. Los valores bajos representan adsorción débil del gas típico por sólidos de baja área superficial, orgánicos y metales en particular.

El análisis de datos se realiza de acuerdo a la ecuación BET 1, donde los parámetros de la ecuación se deben ajustar con el tipo de la isoterma que presente el material. Idealmente cinco mediciones de presión relativa en el rango de 0.05 a 0.3 deben ser suficientes para determinar la superficie específica.

Normalmente se requerirían al menos cinco medidas experimentales para determinar el área específica del material. Sin embargo, es aceptable para el cálculo del área específica realizar únicamente una medición de volumen adsorbido a condiciones ambiente con sólo un valor recogido. Suponiendo que $C > 1$ se puede proceder al cálculo del área superficial a un solo punto

Para poder realizar el cálculo del área superficial BET de los materiales sintetizados se realizó en primer lugar la metodología descrita en el capítulo 2. Una vez obtenido el valor de gas adsorbido bajo condiciones ambientales se emplearon las siguientes ecuaciones:

$$V_{STP} = \frac{V_a}{SM} \times \left(\frac{273.15 K}{273.15 K + T_a} \right) \times \left(\frac{P_a}{760 mmHg} \right) \quad \text{Fórmula 2}$$

$$V_m = V_{STP} \left(1 - \frac{P}{P_0}\right) \quad \text{Fórmula 3}$$

$$SA = \frac{V_m}{22414} \times (6.023 \times 10^{23}) \times A_{N_2} \quad \text{Fórmula 4}$$

V_a = Volumen adsorbido bajo condiciones ambientales, en mL

V_{STP} = Volumen adsorbido a Presión y Temperatura Estandar, en mL/g de muestra

V_m = Volumen de la monocapa, en mL/g de muestra

T_a = Temperatura ambiente, en K

P_a = Presión atmosférica, en mmHg

P = Presión absoluta de N_2 (estimada por $(\% N_2/100) \times P_a$)

SA = Área superficial, en m^2/g

A_{N_2} = Área superficial de la molécula de N_2 , en $m^2/molécula$

SM = Masa de muestra, en g

P_0 = Presión de saturación de N_2 (estimado por $N_2 + 15$ mmHg)

Los datos empleados para el cálculo del área superficial de los materiales sintetizados por medio del método BET son los siguientes:

- El valor usado por defecto de área superficial de la molécula de N_2 es de $16.2 \times 10^{-20} m^2$.
- El valor de temperatura ambiente usado fue de 296.15 K
- La presión atmosférica de la Cd. de Puebla es de 600 mmHg.
- El porcentaje de N_2/He es de 30%
- V_a es el valor numérico que se obtiene del equipo de cada muestra.
- El valor 22414 se refiere al volumen ocupado por un mol de adsorbato expresado en mL/mol y 6.023×10^{23} es el número de Avogadro en moléculas/mol.

Anexo A.3. Curva de calibración de CaCO₃

Para elaborar la curva de calibración con CaCO₃ se realizó un estudio de desorción a temperatura programada de CO₂ de distintas cantidades de CaCO₃. El estudio consideró la pérdida de humedad del carbonato de calcio, por lo tanto se necesitó un Análisis Termogravimétrico (Figura 1) para considerar esa pérdida.

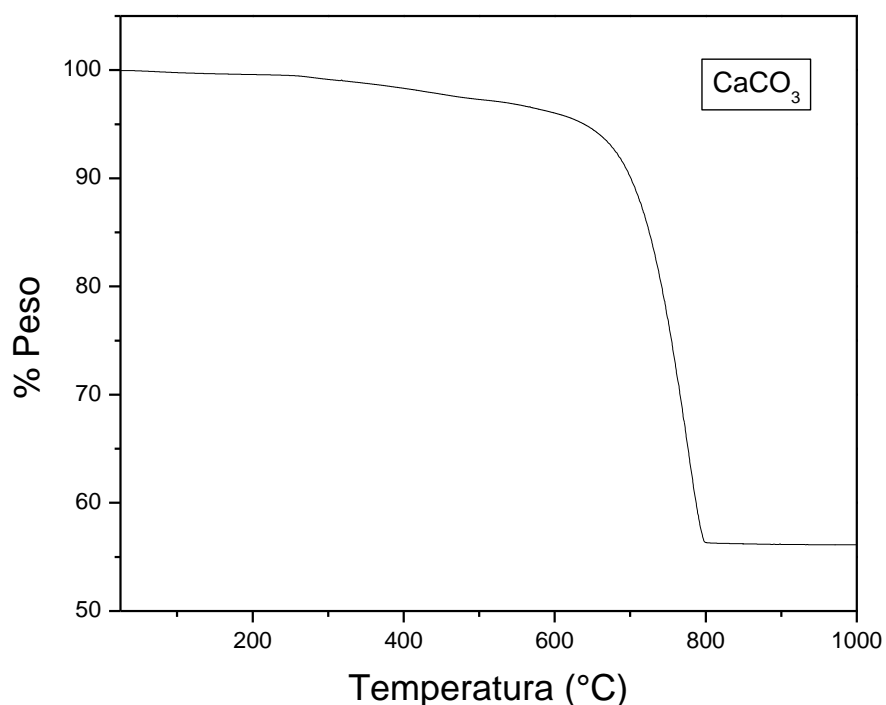
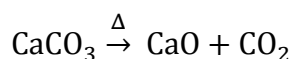


Figura 1. Análisis Termogravimétrico del CaCO₃.

Para ello, las muestras fueron desgasificadas in situ a 120 °C en el equipo Micromeritics durante 1 hora con flujo de Helio a 20 mL/min. Posteriormente, se procedió a realizar el análisis de desorción a temperatura programada en un intervalo de temperatura de 25 a 800 °C. Las curvas presentaron el mismo comportamiento sin importar la cantidad de masa y de moles esperados de CO₂, un ejemplo de las curvas adquiridas se muestra a continuación.

Así se procedió a realizar el balance de moles tomando en cuenta la siguiente reacción del carbonato de calcio.



Con base en ella se sabe que por cada mol de carbonato de calcio se obtiene un mol de CO₂, por lo tanto se procedió a realizar el cálculo de los moles esperados de CO₂, en

función de la cantidad de masa sometida al análisis y el peso molecular del carbonato de calcio. Posterior a ello, se procedió a estipular cantidades de masa dentro del rango de 40 y 10 μmol de CO_2 esperado (Figura 2).

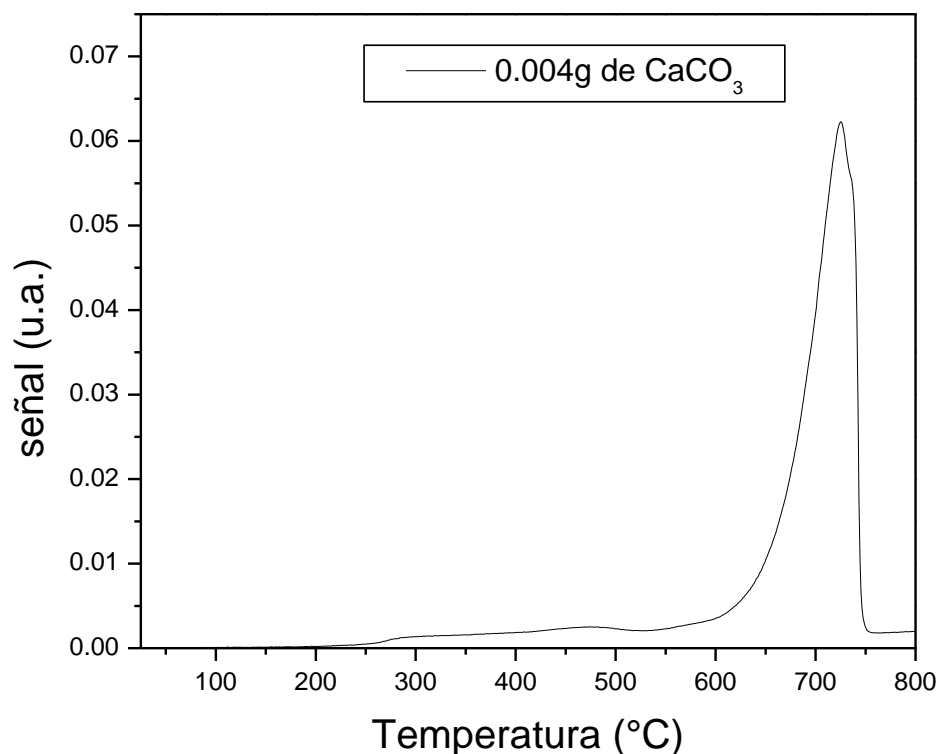


Figura 2. Curva de desorción de CO_2 de 0.004 g de CaCO_3

De las curvas obtenidas, se calculó el área bajo la curva mediante el uso del software Origin 6. Así, se obtuvieron los datos presentados en la tabla 1.

Tabla 1. Datos adquiridos de las curvas de desorción de CO_2 .

Masa CaCO_3 (g)	CO_2 desorbido (μmol)	Área bajo la curva
0.0040	39.97	3.98
0.0032	31.97	3.18
0.0010	9.99	1.11
0.0005	5	0.49
0	0	0

Empleando los resultados de la tabla 1, se obtuvo la gráfica de la figura 3, a la cual se realizó un ajuste lineal para obtener la correspondencia integral y μmol de CO_2 .

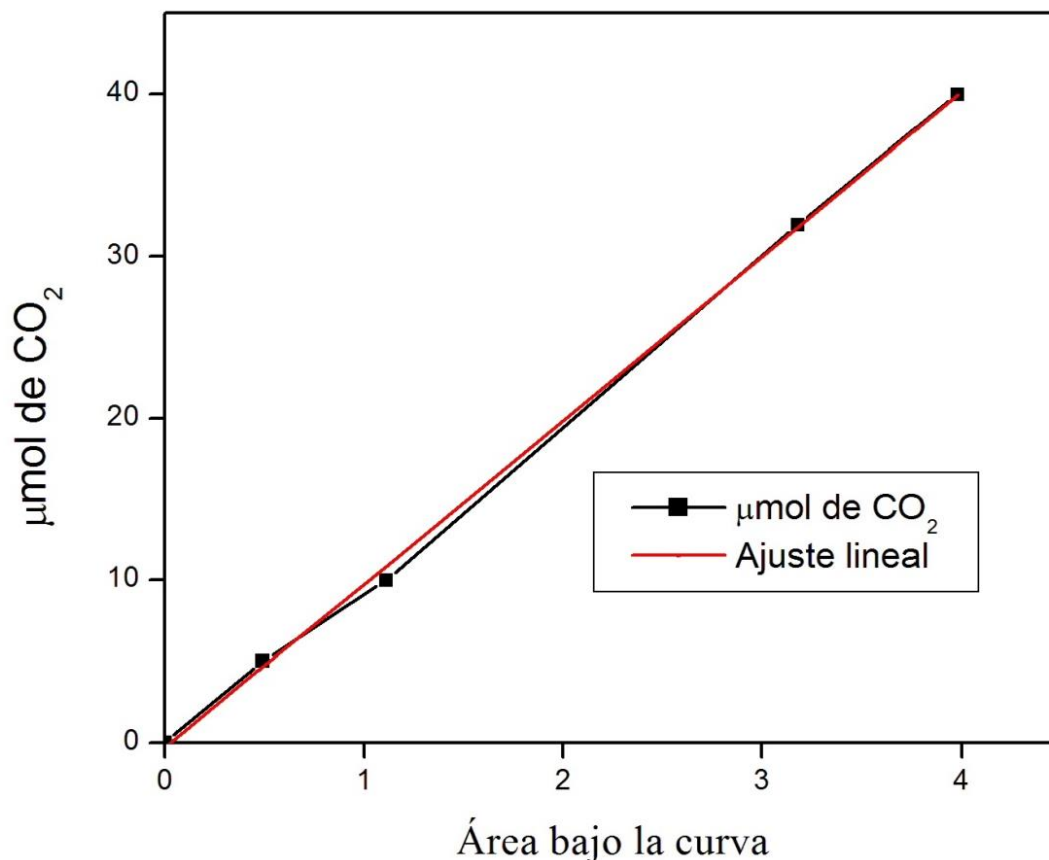


Figura 3. Curva de calibración de CaCO_3 .

Como puede observarse, se realizó una regresión lineal de los puntos a considerar por los moles esperados de CO_2 , logrando un ajuste lineal de $r^2=0.9992$. Una vez obtenida la ecuación correspondiente a la relación de μmoles de CO_2 y la integral, se procedió a calcular el número de moles de CO_2 que adsorbieron las muestras sintetizadas en este trabajo mediante la obtención de las integrales de cada muestra en los gráficos CO_2 -TPD.

$$y = 10.096x - 0.2998 \quad \text{Fórmula 5}$$

Posteriormente, se incluyeron estos en la ecuación de la curva de calibración y así se obtuvo la cantidad de CO_2 liberado para 0.1 g de muestra analizada.

Anexo A.4. Cotización de reactivos



Distribuidora Arpequim S.A. de C.V.

Lo mejor en material, vidrio, equipo y reactivos para su laboratorio

Calidad y servicio oportuno

COTIZACIÓN No. 351 -2015

ATENCION DRA. LYDIA PEREZ
CORREO lydia_perez@live.com.mx
TEL

14 DE MAYO 2015

CATALOGO	DESCRIPCION	CANTIDAD	S/UNITARIO	TOTAL	TIEMPO DE ENTREGA
26895	Nitrato de Calcio, A.C.S. GODEL BELL 500G	1	\$ 314.00	\$ 314.00	1-2 SEMANAS
41012	NITRATO DE ALUMINIO A.C.S. 500GR FERMONT	1	\$ 520.00	\$ 520.00	15-20 DIAS
2065-500	POTASIO HIDROXIDO ESCAMAS REACTIVO 500GR MEYER	1	\$ 177.00	\$ 177.00	8-15 DIAS
2070-500	POTASIO HIDROXIDO LENTEJAS A.C.S. 500GR MEYER	1	\$ 296.00	\$ 296.00	8-15 DIAS
9621-05	ACIDO NITRICO RA. 2.5 LTS. BAKER	1	\$ 791.00	\$ 791.00	INMEDIATA
1000-2500	ACIDO ACETICO GLACIAL R.A. libre de aldehídos 2.5L KARAL	1	\$ 665.00	\$ 665.00	3-5 DIAS HABILES
				\$ -	
			SUB TOTAL	\$ 2,763.00	
			IVA	\$ 442.08	
			TOTAL	\$ 3,205.08	

Bohemia



METROQUIM S.A. DE C.V.

MET910416U58

PICO DE ORIZABA No. 33-2 COL. LOMAS DE OCCIPACO
NAUCALPAN DE JUAREZ, 53247 EDO. DE MEXICO
TELS. 5363 8365 TEL/FAX 5363 8324
e-mail ventas@metroquim.com

Naucalpan de Juárez a 07 de Octubre, 2014
REF. COT MEQ14360

BENEMERITA UNIVERSIDAD AUTONOMA DE PUEBLA

4 SUR 104 CENTRO HISTORICO
PUEBLA, PUEBLA C.P. 72000

ATN: DRA. CLAUDIA GOMEZ

Estimada Dra. Gomez

Agradecemos su amable solicitud de cotización la cual sometemos a su consideración:

PART	CANT.	UNIDAD	CATALOGO	DESCRIPCION	PRECIO UNITARIO	EXTENSION M.N.
01	1	55lbs	CATAPAL B		9,151.31	9,151.31

Anexo A.5. The first example of hydrocalumite-like compounds as catalyst precursors in photocatalysis: Degradation of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid.

Manuel Sánchez-Cantú^{‡}, Clara Barcelos-Santiago[‡], Claudia M. Gomez^ψ, Esthela Ramos-Ramírez^ψ, A. Mantilla^δ, Francisco Tzompantzi^{**†}*

[‡] Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Facultad de Ingeniería Química, Avenida San Claudio y 18 Sur, C.P. 72570 Puebla, Puebla, México;

^ψ Universidad de Guanajuato, Col. Noria Alta SIN, C.P. 36050, Guanajuato, Gto., México.

^δ Instituto Politécnico Nacional, CICATA Legaria. Legaria 694, Col. Irrigación, México 11500, D.F.

[†] UAM-Iztapalapa, Departamento de Química, Av. San Rafael Atlixco # 186, C.P. 09340, México, DF, México.

*Corresponding author: + (5255) 2295500 Ext. 7265

** Corresponding author: Tel.: +(5255) 57296300 Ext. 67752.

E-mail addresses: manuel.sanchez@correo.buap.mx (M. Sánchez-Cantú), fjtz@xanum.uam.mx (F. Tzompantzi).

[‡] Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

^ψ Universidad de Guanajuato

^δ Instituto Politécnico Nacional

[†] UAM-Iztapalapa

Abstract

Three hydrocalumite-like compounds in a Ca/Al ratio of 2 containing nitrate and acetate anions in the interlaminal region were prepared by a simple, economic and environmentally-friendly method. The solids were characterized by X-ray powder diffraction (XRD), thermogravimetric (TG), nitrogen adsorption-desorption at -196°C, scanning electron microscopy (SEM), infrared spectroscopy (FTIR) and UV-vis Diffuse Reflectance Spectroscopy (DRS). The catalytic activity of the calcined solids at 700°C was tested in the photodegradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D). 57% degradation of 2,4-D (40 ppm) and a mineralization percentage of 60% was accomplished within 150

minutes. The photocatalytic properties were attributed to mayenite hydration, since the oxide ions in the cages are capable of reacting with water to form hydroxide anions capable of breaking down the 2,4-D molecules.

KEYWORDS: photocatalysis, hydrocalumite, mayenite, layered double hydroxide, semiconductor.

A.5.1. Acuse de recibo Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry

Dear Miss. Barcelos,

You have been listed as a Co-Author of the following submission:

Journal: Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry

Title: Evaluation of hydrocalumite-like compounds as catalyst precursors in the photodegradation of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid

Corresponding Author: Manuel Sánchez-Cantú

Co-Authors: Dr, Angeles Mantilla, Dr, Francisco Tzompantzi, Miss, Clara Barcelos, Dr, Esthela Ramos, Dr, Claudia Gomez

Manuel Sánchez-Cantú submitted this manuscript via Elsevier's online submission system, EVISE®. If you are not already registered in EVISE®, please take a moment to set up an author account by navigating to http://www.evise.com/evise/faces/pages/navigation/NavController.jspx?JRNL_ACR=JPHOTOCHEM

If you already have an ORCID, we invite you to link it to this submission. If the submission is accepted, your ORCID will be transferred to ScienceDirect and CrossRef and published with the manuscript.

To link an existing ORCID to this submission, or sign up for an ORCID if you do not already have one, please click the following link: [Link ORCID](#)

What is ORCID?

ORCID is an open, non-profit, community-based effort to create and maintain a registry of unique researcher identifiers and a transparent method of linking research activities and outputs to these identifiers.

More information on ORCID can be found on the ORCID website, <http://www.ORCID.org>, or on our ORCID help page: http://help.elsevier.com/app/answers/detail/a_id/2210/p/7923

If you did not co-author this submission, please contact the Corresponding Author directly at manuel.sanchez@correo.buap.mx.

Thank you,
Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry

A.5.2. Estatus del artículo en Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry

Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry

Welcome to EVISE, Elsevier's new journal editorial system. Our support team is standing by to offer help as you become familiar with EVISE. Click the 'Help' link above to contact the support team by phone, chat or email.

Start New Submission

My Submissions (1)

Show:	Sorted on:	Go
JPHOTOCHEM_2015_236 [Full length article]	Regional Editor: Jayaraman Sivaguru	Current Status: Reviewer Invited Status Date: 08Nov2015 Initial Submission Date: 21Oct2015
Revision: Original Version: V0 Evaluation of hydrocalumite-like compounds as catalyst precursors in the photodegradation of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid		

Referencias

- [1] Hammond, C. "Introduction to Crystallography". Royal Microscopical Society Microscopy Handbooks 19. Oxford Science Publications. Oxford, 1990.
- [2] Wesley Wm. Wendlandt. Thermal Analysis. 1986, Wiley, Third Edition, ISBN 0-471- 88477-4.
- [3] J. I. Goldstein, C. E. Lyman, D. E. Newbury, E. Lifshin, P. Echlin, L. Sawyer, D. C. Joy, J. R. Michael. Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis, 2003, Capítulo 1, Plenum Publishers, New York.
- [4] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing. Adsorption by powders and porous solids: Principles, methodology and applications, **1999**, capítulo 1, Academic Press, Francia
- [5] P. A. Webb, C. Orr. Analytical methods in fine particle technology, **1997**, Capítulo 1 y 6, Micromeritics, segunda impresión, USA.

