



S.E.P.

S.E.S.

Tec.N.M.

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TOLUCA

**“INFLUENCIA DE LA DQO EN ADSORCIÓN DE FLUORUROS EN
HIDROTALCITAS MgFe y MgAlFe”**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRA EN CIENCIAS
EN INGENIERÍA AMBIENTAL**

PRESENTA:

JESSICA GUADALUPE LÓPEZ CASTILLO

No. CONTROL: 0212M0112

DIRECTOR DE TESIS:

DRA. MARÍA SONIA MIREYA MARTÍNEZ GALLEGOS

CO-DIRECTOR DE TESIS:

DR. EDUARDO ORDOÑEZ REGIL

METEPEC, ESTADO DE MÉXICO, DICIEMBRE 2017



"Año del Centenario de la Promulgación de la Constitución Política de los Estados Unidos Mexicanos"

Metepec, Méx., **15/diciembre/2017**

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
E INVESTIGACIÓN

DEPI-395-1863/2017

ASUNTO: AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN DE TESIS

C. JESSICA GUADALUPE LÓPEZ CASTILLO
CANDIDATA AL GRADO DE MAESTRA
EN CIENCIAS EN INGENIERÍA AMBIENTAL
PRESENTE.

De acuerdo con el Reglamento de Titulación del Sistema Nacional de Educación Superior Tecnológica de la Subsecretaría de Educación Superior de la Secretaría de Educación Pública y habiendo cumplido con todas las indicaciones que la Comisión Revisora realizó con respecto a su Trabajo de Tesis titulado "INFLUENCIA DE LA DQO EN LA ADSORCIÓN DE FLUORUROS EN HIDROTALCITAS Mg/Fe y MgAlFe" la División de Estudios de Posgrado e Investigación concede autorización para que proceda a la impresión del mismo.

Sin más por el momento, quedo de usted.

ATENTAMENTE

Educación, Integridad y Ciencia

DR. JOSÉ LUIS GARCÍA RIVAS
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE
POSGRADO E INVESTIGACIÓN



SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA
TECNOLÓGICO NACIONAL
INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TOLUCA
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE
POSGRADO E INVESTIGACIÓN

JLGR/magj



Av. Tecnológico S/N, Fraccionamiento La Virgen, C.P. 52149,
Metepec, Estado de México. Tels. Dirección (01722) 208 7205, Subd. Académica 208 7207,
Subd. de Planeación 208 7206, Subd. Administrativa 208 7208, Conmut. 208 72 00
e-mail: info@ittoluca.edu.mx, www.ittoluca.edu.mx





"Año del Centenario de la Promulgación de la Constitución Política de los Estados Unidos Mexicanos"

Metepec, Méx., 14/diciembre/2017

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
E INVESTIGACIÓN

DEPI-395-1822/2017

DR. JOSÉ LUIS GARCÍA RIVAS
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
PRESENTE.

Por este medio comunicamos a usted que la Comisión Revisora designada para analizar la tesis denominada **"INFLUENCIA DE LA DQO EN LA ADSORCIÓN DE FLUORUROS EN HIDROTALCITAS Mg/Fe y MgAlFe"**, que como parte de los requisitos para obtener el grado académico de Maestra en Ciencias en Ingeniería Ambiental presenta la C. JESSICA GUADALUPE LÓPEZ CASTILLO, con número de control 0212M0112 para sustentar el acto de Recepción Profesional, ha dictaminado que dicho trabajo reúne las características de contenido y calidad necesario para proceder a la impresión del mismo.

ATENTAMENTE

DRA. MARÍA SONIA MIREYA MARTÍNEZ GALLEGOS
DIRECTORA DE TESIS



DR. EDUARDO ORDOÑEZ REGIL
CO-DIRECTOR DE TESIS

DR. JULIO CÉSAR GONZÁLEZ JUÁREZ
REVISOR

SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA
TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO
INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TOLUCA
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

DR. ALFREDO GARCÍA MENDIETA
REVISOR

DRA. CLAUDIA ROSARIO MORO URISTA
REVISOR



AGRADECIMIENTOS

Primeramente agradezco a Dios por permitirme llegar hasta aquí. Al Instituto Tecnológico de Toluca por permitirme regresar a la vida laboral, al ININ por las facilidades brindadas para la realización de este proyecto. A mis asesores Dra. Sonia Martínez Gallegos por su paciencia, dedicación y conocimientos compartidos. Al Dr. Eduardo Ordoñez Regil, al Dr. Julio César González Juárez, al Dr. Alfredo García Mendieta y Dra. Claudia Rosario Muro Urista, por los conocimientos compartidos.

Agradezco en orden de aparición en mi vida, en primer lugar a mis padres, Guadalupe y Francisco por todo lo que me han y siguen dando, por la educación brindada, los consejos, las largas charlas que me han servido para ser la persona que soy y por siempre estar ahí; a mis hermanos Erika, Francisco y Diana, por ser compañeros, cómplices y amigos. A mi compañero de vida, Javier por siempre apoyarme y hacerme saber que siempre puedo contar con él, por confiar en mi e impulsarme a crecer en todos los aspectos, gracias por ser mi complemento perfecto.

Y a mí motor, Andrea, por formar parte de este proceso y ser la persona por la que día a día busco ser una mejor persona.

A CONACYT por el apoyo financiero para la realización de este proyecto.

Y por último a todos aquellos que directa o indirectamente a influido a lo largo de mi vida, maestros, amigos, familiares, etc.

RESUMEN

La contaminación del agua debe a la presencia de sustancias físicas, químicas y biológicas, uno de los contaminantes frecuentes los iones fluoruro, los cuales provienen de manera natural por el deslave de las rocas minerales y de forma antropogénica por la actividad industrial. Por otro lado, uno de los contaminantes mas comunes es la materia orgánica que puede causar la ausencia parcial o total de oxígeno necesario para los procesos biológicos. Este trabajo propuso el método de adsorción para disminuir la concentración de iones fluoruro en solución acuosa, utilizando como interferente la materia orgánica expresada como DQO. Se sintetizaron dos compuestos tipo hidrotalcita MgFe y MgAlFe (HTMgFe y HTMgAlFe) por método de coprecipitación y sus productos calcinados (HTCMgFe y HTCMgAlFe). La caracterización de los materiales por las técnicas FTIR, DRX, TGA, BET y MEB, confirmaron la estructura laminar correspondiente a las hidrotalcitas y la mezcla de óxidos después de calcinarlas. Debido a la diferencia estructural entre los materiales, se propone que la adsorción se lleva a cabo mediante dos procesos diferentes; en los calcinados por el efecto memoria que permite la reconstrucción del material, y en los no calcinados por desplazamiento debido a la afinidad entre el F^- y el Fe^{2+} . De acuerdo a los resultados del estudio de adsorción, se determinó que la HTCMgFe es el sólido que más adsorbe F^- (1.85 mg de F^-/g), mientras que en la muestra sin calcinar HTMgAlFe alcanzó 1.24 mg de F^-/g . De ambos materiales, la muestra HTCMgFe adsorbe una mayor cantidad de fluoruro debido a que contiene una mayor cantidad de Fe, mientras que la muestra HTMgAlFe tienen menos grupos superficiales FeOH para interactuar con el ión F^- . Las variables que se estudiaron en el proceso de adsorción fueron tiempo y pH, ajustándose a los modelos de Ho y Lagergren, dando como resultados óptimos 10 h de contacto y un pH=9, siendo este el pH de la solución. Finalmente, se realizaron las isotermas de adsorción, en los materiales HTCMgFe y HTMgAlFe con F^- , se ajustan al modelo de Langmuir y Freundlich respectivamente, que promueven una adsorción en monocapa y multicapa en una superficie heterogénea; y las isotermas F^- y DQO como interferente, se ajustaron el modelo de Freundlich es decir a una adsorción multicapa, este cambio en la HTCMgFe se debe

al gran tamaño de las moléculas de la materia orgánica que puede tapar los poros del material limitando la adsorción.

ABSTRACT

Water contamination is caused by the presence of physical, chemical, or biological substances. One frequent contaminant is fluoride ions, which result naturally from the erosion of mineral rocks and anthropogenically due to industrial activity. On the other hand, one of the most common contaminants is the organic material that can cause the partial or total absence of oxygen necessary for biological processes. This work proposed the adsorption method for decreasing the concentration of fluoride ions in an aqueous solution, using as interference the organic material expressed as DQO.

Two hydrotalcite compounds, MgFe and MgAlFe (HTMgFe and HTMgAlFe) were synthesized by the coprecipitation method and the products were calcined (HTCMgFe and HTCMgAlFe). The characterization of the material using FTIR, DRX, TGA, BET and MEB techniques confirmed the laminate structure corresponding to the hydrotalcites and the mixture of oxides after calcination. The adsorption process of the hydrotalcites was carried out by the memory effect of the calcined materials and by the ionic exchange in the non-calcined materials. According to the results of the adsorption study, it was determined that the HTCMgFe is the solid that best adsorbs F^- (1.85 mg of F^- /g), while in the non-calcined sample HTMgAlFe reached 1.24 mg of F^- /g. With both materials, the sample HTCMgFe adsorbs a greater quantity of fluoride as it contains a greater amount of Fe, while the HTMgAlFe sample has fewer surface FeOH groups to interact with the F^- ion. The variables that were studied in the adsorption process were time and pH with optimal results of 10 h of contact and pH=9, this being the pH of the solution. Finally, adsorption isotherms were performed. The materials HTCMgFe and HTMgAlFe and F^- fits the Langmuir model and Freundlich model, respectively, which describes adsorption on heterogeneous material and a monolayer and multilayer adsorption; and the isotherms F^- and DQO as interference. The materials fit the Freundlich model. This change is due to the great size of the molecules of organic material that can block the pores of the material, limiting the adsorption.

CONTENIDO

RESUMEN	
ABSTRACT	
CONTENIDO	i
RELACIÓN DE FIGURAS	iv
RELACIÓN DE TABLAS	vi
INTRODUCCIÓN.....	1
CAPÍTULO 1: GENERALIDADES	
1. Contaminación del agua	3
1.1. Fluoruros	3
1.2. DQO	4
1.3. Métodos de tratamiento.....	5
1.4. Adsorción	6
1.4.1. Hidróxidos dobles láminares	7
1. 4.2. Preparación de hidrotalcitas.....	11
1.4.3. Aplicaciones de los HDL	13
1.4.4. Hidrotalcitas MgFe y MgAlFe	16
1.5. Modelos matemáticos aplicados a adsorción.....	17
1.5.2. Isotermas de adsorción.....	19
1.6. Cinética de hidratación.....	20
1.7. Punto isoeléctrico.....	21
1.8. Técnicas de caracterización.....	21
1.8.1. Difracción de rayos X	21
1.8.2. Espectroscopía IR.....	22
1.8.3. Análisis termogravimétrico	22

1.8.4. Área superficial	23
1.8.5. Microscopía electrónica de barrido	23

CAPÍTULO 2: METODOLOGÍA

2.1. Síntesis de hidrotalcita MgFe y MgAlFe	24
2.1.1. Preparación de la solución	25
2.2. Cinética de hidratación.....	26
2.3. Punto isoelectrico.....	26
2.4 Caracterización de los materiales	26
2.4.1. Difracción de rayos X	27
2.4.2. Espectroscopia IR	27
2.4.3 Análisis Termogravimétrico.....	27
2.4.4. Área superficial.....	28
2.4.5 Microscopía electronica de barrido.....	28
2.5. Estudio de adsorción.....	28
2.5.1. Cinética de adsorción.....	28
2.5.1. Isotermas de adsorción.....	29

CAPITULO 3: RESULTADOS

3.1. Síntesis de hidrotalcitas	31
3.2. Caracterización de materiales.....	33
3.2.1. Difracción de Rayos X.....	33
3.2.2. Espectroscopia IR	36
3.2.4. Analisis Termogravimétrico	39
3.2.3. Área superficial	44
3.2.5. Microscopia electrónica de barrido.....	47

3.3. Cinéticas de adsorción.....	50
3.3.1. Tiempo.....	50
3.3.2. Influencia de pH.....	53
3.4. Isotermas.....	56
CONCLUSIONES	65
BIBLIOGRAFÍA	67

RELACIÓN DE FIGURAS	PÁGINA
1.1 Proceso de adsorción	6
1.2 Estructura de las hidrotalcitas	9
1.3 Algunas aplicaciones de los HLD	13
1.4 Representación esquemática de los posibles mecanismos de remoción de contaminantes en DHL	16
2.1 Metodología de síntesis de la hidrotalcitas	24
3.1 Cinética de hidratación HTCMgFe y HTMgAlFe	32
3.2 Punto isoeléctrico HTCMgFe y HTMgAlFe	33
3.3 Difractogramas de las HTMgFe	34
3.4 Difractogramas de las HTMgAlFe	35
3.5 Espectro IR de las hidrotalcitas MgFe	36
3.6 Espectro IR de las hidrotalcitas MgAlFe	38
3.7 Análisis termogravimétrico HTMgFe	40
3.8 Análisis termogravimétrico HTCMgFe	41
3.9 Análisis termogravimétrico HTCMgFe-F	41
3.10 Análisis termogravimétrico HTMgAlFe	42
3.11 Análisis termogravimétrico HTCMgAlFe	43
3.12 Análisis termogravimétrico HTMgAlFe-F	44
3.13 Isotermas de Adsorción/desorción de HTMgFe, HTCMgFe, HTMgAlFe y HTCMgAlFe	45
3.14 Micrografías para las muestras A) HTMgFe, B) HTCMgFe y C) HTCMgFe-F	48

3.15	Micrografías para las muestras A) HTMgAlFe, B) HTCMgAlFe y C) HTMgAlFe-F	49
3.16	Cinéticas de adsorción para hidrotalcitas	50
3.17	Cinéticas de adsorción para HTCMgFe a diferentes pH	54
3.18	Cinéticas de adsorción para HTMgAlFe a diferentes pH	55
3.19	Isotermas de adsorción Langmuir y Freundlich para adsorción de F ⁻ en HTCMgFe	57
3.20	Isotermas de adsorción Langmuir y Freundlich para adsorción de F ⁻ en HTMgAlFe	59
3.21	Isotermas de adsorción Langmuir y Freundlich para adsorción de F ⁻ en HTCMgFe con DQO	61
3.22	Isotermas de adsorción Langmuir y Freundlich para adsorción de F ⁻ en HTMgAlFe con DQO	63

RELACIÓN DE TABLAS	PÁGINA
1.1 Algunos compuestos tipo hidrotalcita	9
2.1 Características de los reactivos utilizados	24
3.1 Colores de las hidrotalcitas	31
3.2 Número de onda para la hidrotalcita	38
3.3 Resultados de área superficial para hidrotalcitas	47
3.4 Resultados de la cinéticas HTMgFe, HTCMgFe, HTMgAlFe, HTCMgAlFe	51
3.5 Remoción de fluoruros en HTCMgFe y HTMgAlFe	53
3.6 Resultados de la cinéticas HTCMgFe y HTMgAlFe a diferentes pH	56
3.7 Parámetros de adsorción de Freundlich y coeficientes de correlación para la adsorción de F ⁻	60
3.8 Parámetros de adsorción de Langmuir y coeficientes de correlación para la adsorción de F ⁻	60
3.9 Parámetros de adsorción de Freundlich y coeficientes de correlación para la adsorción de F ⁻	62
3.10 Parámetros de adsorción de Freundlich y coeficientes de correlación para la adsorción de F ⁻	64

INTRODUCCIÓN

La contaminación del agua es un problema a nivel mundial, ya que este vital líquido cada vez es más escaso y puede llegar a contaminarse fácilmente por fuentes naturales o antropogénicas (Singh *et al.*, 2016). Uno de estos contaminantes son los fluoruros (F^-), estos suelen estar presentes en el agua destinada al consumo humano, proveniente de la mineralización o deslave del suelo, su origen se asocia a la disolución de fluorita (CaF_2), principalmente; en este mismo sentido, las erupciones volcánicas suelen emitir altas cantidades de fluoruro de hidrógeno (FH gas), el cuál es absorbido por la lluvia, las nubes y la niebla provocando su depósito en la tierra lo que abre la posibilidad de que llegue con mayor facilidad a los cuerpos de agua superficial. La actividad humana también puede liberar fluoruros al medio ambiente en cantidades superiores a las que la naturaleza es capaz de asumir provocando una contaminación que puede tener consecuencias graves. Por este motivo, muchas agencias gubernamentales, como la SEMARNAT y la Secretaría de Salud, que regulan la emisión de fluoruros y diseñan protocolos de actuación frente a estos contaminantes (Ortega, 2009). De la misma forma, otro contaminante que es de los más comunes en los cuerpos de agua es la materia orgánica, la cual suele ser un consumidor activo de oxígeno, elemento indispensable para llevar a cabo los procesos biológicos.

Existen diversos procesos para la remoción de estos contaminantes, dentro de los cuales se encuentra la adsorción, el cual tiene la ventaja de ser de bajo costo, otra de sus ventajas radica en encontrar nuevos materiales que hagan un proceso de adsorción más efectivo y eficiente, por ello este trabajo propone el uso de las hidrotalcitas con hierro para llevar a cabo la adsorción de fluoruros en solución acuosa, y después probar la presencia de DQO como interferente en dicho proceso de adsorción.

El presente trabajo se divide en 3 capítulos: Generalidades, Parte experimental, y Resultados y discusión, a los que suman las conclusiones y referencias utilizadas en el desarrollo del trabajo. En el Capítulo 1 se aborda la contaminación del agua,

métodos de tratamiento, adsorción, caracterización del material. En el Capítulo 2 se desarrolla la metodología empleada en la síntesis y caracterización de los materiales utilizados, así como el proceso de adsorción (cinética e isoterma). En el Capítulo 3 se presentan los resultados y la discusión de los mismos que incluyen el análisis de los resultados de la caracterización, las cinéticas e isotermas con los ajustes a los modelos matemáticos aplicados.

1. Contaminación del agua

Uno de los problemas actuales es sin duda la contaminación del entorno y especialmente la del agua, esta es una consecuencia del rápido desarrollo humano y económico en la sociedad, lo que ha generado un alarmante deterioro en la misma, debido a la adición de sustancias físicas, químicas o biológicas, provenientes de fuentes naturales o antropogénicas. (Singh *et al.*, 2016, Santos *et al.*, 2016). Es común que el agua de pozos se utilice como agua potable y la de los cuerpos de agua para riego, por eso resulta de vital importancia su tratamiento debido a la toxicidad que varios elementos muestran sobre la salud de los seres vivos. Para prevenir dichos efectos causados por elementos tóxicos es importante desarrollar métodos efectivos para descontaminar el agua.

1. 1. Fluoruros

El término fluoruros se refiere a compuestos que contienen el ión F^- unido mediante enlace iónico a otros átomos. Químicamente, se consideran sales del ácido fluorhídrico (o fluoruro de hidrógeno, FH) y pueden ser tanto orgánicas como inorgánicas. De forma natural, prácticamente cualquier ser vivo y el agua corriente, contienen fluoruros (Ekka *et al.*, 2017). Las principales actividades industriales que pueden generar F^- en sus descargas son en la producción de vidrio y cerámica, fabricación de semiconductores, galvanoplastia, estaciones de carbón, plantas de extracción de berilio, ladrilleras y fundición de aluminio. De manera natural el fluoruro se encuentra en el agua subterránea debido a la disolución lenta de rocas minerales que contienen F^- , tales como la fluorita, biotita, granito, basalto y sienita, las cuales liberan el F^- en el agua subterránea, siendo esta la mayor fuente de agua potable para los seres vivos (Bhatnagar *et al.*, 2011). El ser humano contiene F^- en huesos y en el esmalte dental, ambos son completamente necesarios en el cuerpo. Sin embargo, el déficit de flúor

CAPITULO 1 GENERALIDADES

provoca una formación incorrecta de la dentina y la matriz ósea. La ingesta prolongada o muy alta de fluoruros en concentraciones superiores a las recomendadas, acelera los mecanismos de mineralización del diente, produciendo a lo que hoy se conoce como fluorosis dental, esta se caracteriza por un incremento en la porosidad de la superficie del esmalte, causando manchas blancas opacas y estriaciones moteadas; en el sistema óseo genera dolor y daños en los huesos en personas de edad adulta es causante también de osteoporosis, artritis, cáncer, infertilidad, Alzheimer, etc. (Zhang y Jia, 2016).

1. 2. DQO

La materia orgánica de manera general se describe como una mezcla heterogénea de fracciones químicas y está formada por una amplia variedad de compuestos orgánicos los cuales provienen de la descomposición de residuos animales de plantas y animales causando color, aspecto y sabor molestos en el agua (Macedo *et al.*, 2017). El término materia orgánica natural se usa para identificar la materia orgánica en cuerpos de agua natural, está compuesta de proteínas, lípidos, carbohidratos, ácido fúlvico, entre otros. Cantidades altas de materia orgánica causan una ausencia total o parcial de oxígeno en el agua, limitando la vida acuática y los procesos aerobios que son fuente de nutrientes. Uno de los parámetros que se utilizan para medir la materia orgánica contenida en el agua, es la demanda química de oxígeno (DQO), la cual se relaciona con el grado de contaminación del agua y se expresa en mg/L. La demanda química de oxígeno (DQO) se define como la cantidad de oxígeno necesario para oxidar la materia orgánica por medios químicos y convertirla en dióxido de carbono y agua (Serrano y Reina, 2015). Y con ello los procesos de la vida acuática están limitados (Martinez-Gallegos *et al.*, 2017).

Como se ha comentado, dos contaminantes comunes en el agua son F^- y materia orgánica; las altas concentraciones de F^- pueden interferir o interactuar con moléculas

de carbohidratos, lípidos y proteínas, los cuales son componentes de la materia orgánica. Debido a la constante adición y degradación de residuos de plantas y animales, se producen altas concentraciones de DQO, y a la continua degradación de rocas minerales que alimentan de F^- al agua pueden interferir o interactuar con moléculas de carbohidratos, los cuales son un componente de la materia orgánica. El exceso tanto de F^- como de materia orgánica puede causar efectos negativos en la salud de los seres vivos. Por ello este trabajo propone la adsorción de F^- en hidrotalcitas con hierro y como afecta la presencia de un interferente como la DQO en el proceso de adsorción (Bhatnagar y Sillanpää, 2017).

1. 3. Métodos de tratamiento

Se han estudiado diversos métodos para la reducción de la contaminación y en particular para la eliminación de fluoruros en el agua. La precipitación, electrocoagulación, intercambio iónico, nano filtración, ósmosis inversa y adsorción son algunas de las técnicas que se han empleado para disminuir la concentración de F^- , de entre estos métodos la adsorción destaca por su costo, simplicidad, diseño y operación (Tomar *et al.*, 2013).

Los métodos que se han aplicado para la remoción de materia orgánica expresada como DQO son el intercambio iónico, filtración por membranas, coagulación y adsorción en diferentes materiales (Serrano y Reina, 2015). Una de las principales limitaciones para remover la DQO mediante el proceso de adsorción es que las moléculas que conforman la materia orgánica son muy grandes lo que ocasiona que bloqueen los poros del material adsorbente; sin embargo, este método también es de bajo costo, amigable con el ambiente y tiene alta disponibilidad en la remoción de la materia orgánica (Singh *et al.*, 2016).

1. 4. Adsorción

La adsorción es el proceso mediante el cual se extrae materia de una fase y se concentra sobre la superficie de otra fase generalmente sólida (figura 1.1). La sustancia que se concentra en la superficie o se adsorbe se llama "adsorbato" y la fase sólida se llama "adsorbente". Cuanta mayor atracción tiene una sustancia por el disolvente menos posibilidad tiene de trasladarse a la interfase para ser adsorbida. En el tratamiento de aguas, comúnmente, se utiliza la adsorción por ser uno de los procesos más eficaces para la remoción de contaminantes (Zhang y Jia, 2016; Owusu-agyeman *et al.*, 2018).

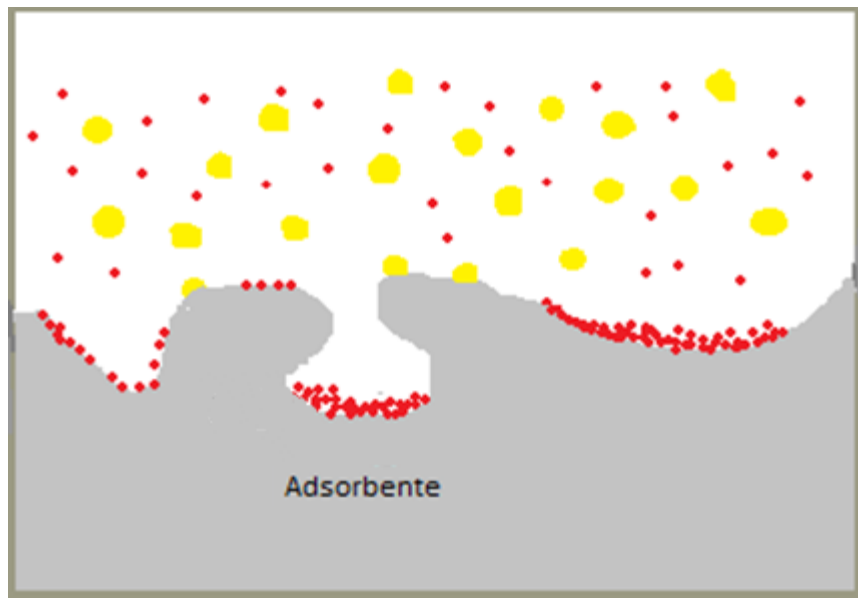


Figura 1.1. Proceso de adsorción (Maroño y Torreiro, 2012).

- a) Adsorción física o fisisorción: es un fenómeno reversible y es el resultado de las fuerzas intermoleculares de atracción entre las moléculas del sólido y la sustancia adsorbida, que no penetra dentro de la red cristalina ni se disuelve en ella, sino que permanece totalmente sobre la superficie. Si el sólido es muy poroso y la sustancia adsorbida lo humedece, esta puede penetrar en los

espacios capilares. La reversibilidad permite la recuperación del compuesto adsorbido, lo que a niveles industriales es muy importante. La adsorción que tiene lugar debido a las fuerzas de Van del Waals y se llama generalmente adsorción física (Otero, 2015).

- b) Adsorción química o quimisorción: es el resultado de la interacción química entre el sólido y la sustancia adsorbida, se caracteriza por la generación de calor y frecuentemente es irreversible para muchos compuestos. Las energías de adsorción son elevadas, del orden de las de un enlace químico, debido a que el adsorbato forma unos enlaces fuertes localizados en los centros activos del adsorbente (Loganathan *et al.*, 2013). Esta adsorción suele estar favorecida a una temperatura elevada. La mayor parte de los fenómenos de adsorción son combinaciones de las dos formas de adsorción mencionadas, y de hecho, no es fácil distinguir entre adsorción física y química (Treybal, 1988).

En particular algunos de los materiales que se han utilizado para adsorber F^- son: óxidos de aluminio, membranas, alúmina, hidróxidos dobles láminares, MgO nano articulado, óxidos de MgAl, tierras diatomáceas modificadas, adsorbentes ricos en calcio o en hierro, carbón, biosorbentes y quitosano, entre otros. Para la materia orgánica o DQO se han utilizado principalmente el carbón o carbón activado como adsorbentes.

1. 4. 1. Hidróxidos dobles láminares

Los hidróxidos dobles láminares (HDL) son llamados comúnmente como compuestos tipo hidrotalcita (HT) por su semejanza en composición, estructura, propiedades, etc. con el mineral hidrotalcita, está es un hidroxicarbonato de MgAl, que fue descubierto en Suecia en el año de 1842. También se conoce a estos materiales con el nombre de

CAPITULO 1 GENERALIDADES

arcillas aniónicas debido a la similitud de algunas propiedades que comparten con estos materiales (Ocadiz, 2015).

A partir del descubrimiento del mineral hidrotalcita, a mediados del siglo XIX, se han obtenido diversos materiales isoestructurales con la hidrotalcita, pero de distinta composición elemental, fueron agrupados bajo el nombre general de “compuestos tipo hidrotalcita”. En la década de los años treinta del siglo pasado dichos compuestos fueron sintetizados por Feitknecht y Fischer (1935) mediante reacción entre disoluciones diluidas de sales metálicas de iones divalentes y trivalentes con bases, y a cuya estructura dio el nombre de “estructura de doble lámina” (Otero *et al.*, 2013).

En la actualidad se han publicado números trabajos sobre la síntesis, estructura y aplicaciones de este tipo de compuestos debido al creciente interés, no solo desde el punto de vista académico, sino también a sus importantes y numerosas aplicaciones, que aumentan de manera constante. En la naturaleza las arcillas aniónicas no son tan frecuentes como las catiónicas, sin embargo son baratas y fáciles de sintetizar (Chaara *et al.*, 2010).

Los HDL, son sólidos básicos bidimensionales de composición $[Mg^{II}_x M^{III}_x (OH)_2]^{X+} A^{n-} x/n \cdot nH_2O$ donde $M^{II} = Mg^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+} \dots$, $M^{III} = Al^{3+}, Fe^{3+}, Cr^{3+} \dots$, $A^{n-} = CO_3^{2-}, NO_3, SO_4^{2-}$ y X varía entre 0.2 y 0.33. Están formados por capas de hidróxidos metálicos cargadas positivamente debido a sustituciones isomorfas de cationes divalentes por cationes trivalentes y con aniones en la región interlaminar, es decir, una situación inversa a la que presentan las arcillas catiónicas cuyas laminas están cargadas negativamente debido a sustituciones de Si^{4+} por Al^{3+} y de Al^{3+} por Mg^{2+} , principalmente, y cuya interlámina contiene especies catiónicas (Wang *et al.*, 2016; Cavani *et al.*, 1991). Algunos compuestos tipo hidrotalcita se muestran en la tabla 1.1.

CAPITULO 1 GENERALIDADES

Tabla 1. 1. Algunos compuestos tipo hidrotalcita (Cavani *et al.*, 1991).

Nombre y composición química	Celda unidad	Parámetros
	a (Å)	c (Å)
Hidrotalcita Mg- Al	3.054	22.81
Piroaurita Mg₆ Fe₂ (OH)₁₆ (CO₃) · 4H₂O	3.109	23.41
Sjögrenite Mg₆ Al₂ (OH)₁₆ (CO₃) · 4H₂O	3.113	15.61

Para describir la estructura de la hidrotalcita, Mg₆Al₂ (OH)₁₆ (CO₃) · 4H₂O, lo más sencillo es partir de la estructura de la brucita. Este compuesto tiene un empaquetamiento hexagonal compacto de iones hidroxilo con iones Mg (II) ocupando la totalidad de los huecos octaédricos en láminas alternadas. Dado que el número de huecos octaédricos generados es igual al de aniones que forman la estructura, mostrada en la figura 1.2 (Hincapié *et al.*, 2017).

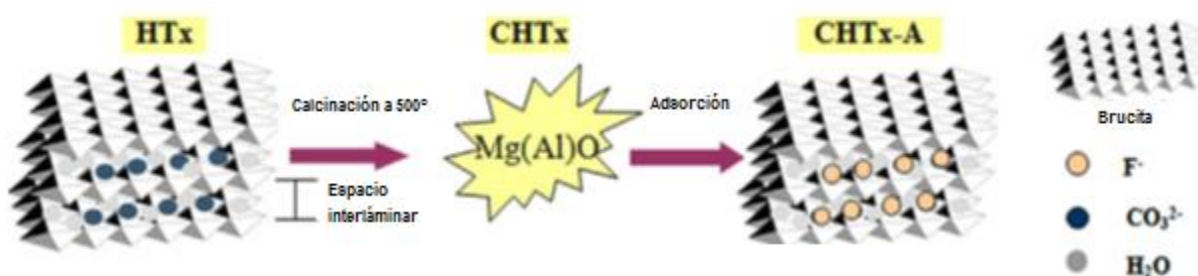


Figura 1.2. Estructura general de la hidrotalcita (Wan *et al.*, 2015)

Si en esta estructura de la brucita se sustituyen algunos iones Mg^{II} por Al^{III}, la lámina Mg-Al-OH resulta cargada positivamente con una unidad de carga positiva por cada ión de Mg^{II} sustituido. Con objeto de recuperar la electroneutralidad, se intercalan aniones en el espacio interlaminar, generando así una hidrotalcita cuando un 25% de

CAPITULO 1 GENERALIDADES

los aniones Mg^{II} han sido sustituidos por Al^{III} y el anión interlaminar es carbonato, algunas moléculas de agua quedan también retenidas en el espacio interlaminar (Valente *et al.*, 2011).

La hidrotalcita es estable hasta los $400^{\circ}C$, temperatura a la cual se descarbonata, formando $Mg_3AlO_4(OH)$. Este proceso es reversible en presencia de agua y aniones, que pueden aprovecharse para utilizar este material como secuestrante de aniones. La selectividad para aniones divalentes (cromato, sulfato,...) es mayor que para iones monovalentes (cloruro, nitrato,...). Por encima de $600^{\circ}C$ se forma irreversiblemente una mezcla de óxidos que pueden evolucionar por calcinación a mayor temperatura hasta las correspondientes espinelas ($MgAl_2O_4$) (Freitas *et al.*, 2017). Los óxidos obtenidos de la calcinación muestran propiedades interesantes tales como: gran área superficial, basicidad, mezclas homogéneas de óxidos con tamaño de partícula pequeño y efecto memoria, que permite la reconstrucción de la estructura original de hidrotalcita a partir de su producto calcinado en presencia de agua y aniones (Cruz, 2015).

A continuación se mencionan algunas de las propiedades más interesantes que caracterizan a los productos calcinados de los HDL, y que les confiere un carácter innovador y versátil para la creación de materiales potencialmente aplicables en los procesos industriales de muy diversa forma (Cavani *et al.*, 1991; Li *et al.*, 2016).

- a) Área superficial específica elevada ($100 - 300 \text{ m}^2/\text{g}$).
- b) “Efecto memoria”, el cual permite la reconstrucción de la estructura laminar original, tras ser calcinada a $500^{\circ}C$, mediante el contacto con disoluciones acuosas en presencia de determinados aniones.

- c) Distribución homogénea de los iones metálicos en los productos de calcinación, térmicamente estables, con formación mediante reducción de metales cristalinos muy pequeños y estables.
- d) Propiedades ácido-base de los HDL ajustables en función de la presencia de diferentes metales en la lámina.
- e) Alta capacidad de intercambio aniónico (Valente *et al.*, 2011; Bruna, 2010).

1. 4. 2. Preparación de hidrotalcitas

La composición y estructura de las arcillas aniónicas depende de un gran número de variables, como pueden ser la naturaleza del anión interlaminar, la relación de los metales láminares, el grado de hidratación, la cristalinidad, etc. Sólo algunas de estas variaciones pueden encontrarse de manera natural (Ogata *et al.*, 2017). Sin embargo, la posibilidad de ser fácilmente sintetizadas en el laboratorio y a escala industrial, a bajo costo, permite la obtención de fases puras de hidrotalcita para estudiar las variables mencionadas y algunas más con el método de síntesis empleado, lo que facilita la obtención de materiales útiles en diversas áreas de la ciencia y tecnología (Contreras-Ruiz *et al.*, 2016)

La preparación de fases sintéticas de los HDL está basada generalmente en la precipitación controlada de disoluciones acuosas que contienen los cationes. Otros métodos de síntesis incluyen las reacciones de intercambio iónico y la reconstrucción de HDL tratados térmicamente.

Las reacciones de intercambio iónico es un procedimiento que se usa también como método de preparación de HDL con diferentes aniones interláminares. Este método de preparación, se basa en que la estructura laminar de los HDL, con especies aniónicas en la interlámina, favorece la difusión de aniones con diferentes características (Mehta *et al.*, 2015).

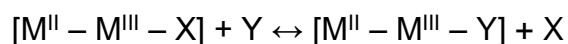
a) Coprecipitación

Este método hace reaccionar disoluciones muy diluidas de Mg^{2+} y Al^{3+} con disoluciones básicas diluidas. Variando las proporciones de los cationes metálicos y el anión interlaminar pueden prepararse una amplia diversidad de materiales. Este método es denominado de “coprecipitación” o síntesis directa. Para mejorar el rendimiento de la reacción y las propiedades del producto obtenido, en un tiempo muy razonable se controlaron parámetros como la concentración de las sales metálicas, el tipo de reactivos, la temperatura de reacción, las condiciones de lavado y secado, el pH, el tiempo de envejecimiento, etc., (Tomar *et al.*, 2013; Sikander *et al.*, 2017). Este método ha sido ampliamente utilizado para la preparación de hidrotalcita con carbonato como anión interlaminar. Sin embargo, para introducir aniones diferentes al CO_3^{2-} , se debe evitar la presencia de CO_2 en la disolución, que provocaría la intercalación del CO_3^{2-} dada la gran afinidad de este anión por el espacio interlaminar de la hidrotalcita (Ma *et al.*, 2017; Conterosito *et al.*, 2017). Para ello, se toman las precauciones de trabajar en atmósfera de nitrógeno y utilizar agua descarbonatada en la preparación de las disoluciones (Sikander *et al.*, 2017).

b) Intercambio iónico

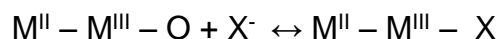
La estructura laminar de la hidrotalcita, basada en el apilamiento de láminas positivas que contienen aniones en el espacio interlaminar, es muy favorable a la difusión de los aniones, por tanto, son buenos intercambiadores iónicos inorgánicos. Esta propiedad

ha sido utilizada para preparar nuevas fases de hidrotalcita con diferentes aniones interlaminares mediante reacciones de cambio iónico (Singh *et al.*, 2016). La reacción puede describirse por el siguiente equilibrio:



c) Reconstrucción

Reichle (1986) propuso la reversibilidad del proceso de descarbonatación, al calcinar la hidrotalcita entre 400 y 600°C y rehidratar el óxido mixto formado, en una disolución acuosa con aniones afines a la interlámina, para dar un nuevo compuesto tipo HDL. Algunos autores han denominado “efecto memoria” de la estructura de los HDL para reconstruirse (Cheng *et al.*, 2010). El proceso de reconstrucción es útil para la incorporación de ciertos aniones en la interlámina. Así, mediante la agitación de una suspensión del óxido mixto, procedente de la calcinación, con una disolución acuosa del anión, se han preparado HDL con aniones orgánicos e inorgánicos sencillos (Freitas y Chmielarz, 2017).



1. 4. 3. Aplicaciones de los HDL

La figura 1.3 muestra algunos de los campos de aplicación de los HDL, que son el resultado de sus particulares propiedades físico-químicas que, junto a la facilidad para ser sintetizados, les otorga una gran flexibilidad para ser aplicadas dentro de campos tan diversos como adsorción, catálisis, medicina, fotoquímica, etc. (Cavani *et al.*, 1991). Dicha versatilidad se debe fundamentalmente al tamaño y estructura de tipo coloidal, de composición química laminar modificable fácilmente en el laboratorio, y a la variabilidad adicional que les proporciona el anión interlaminar.

CAPITULO 1 GENERALIDADES

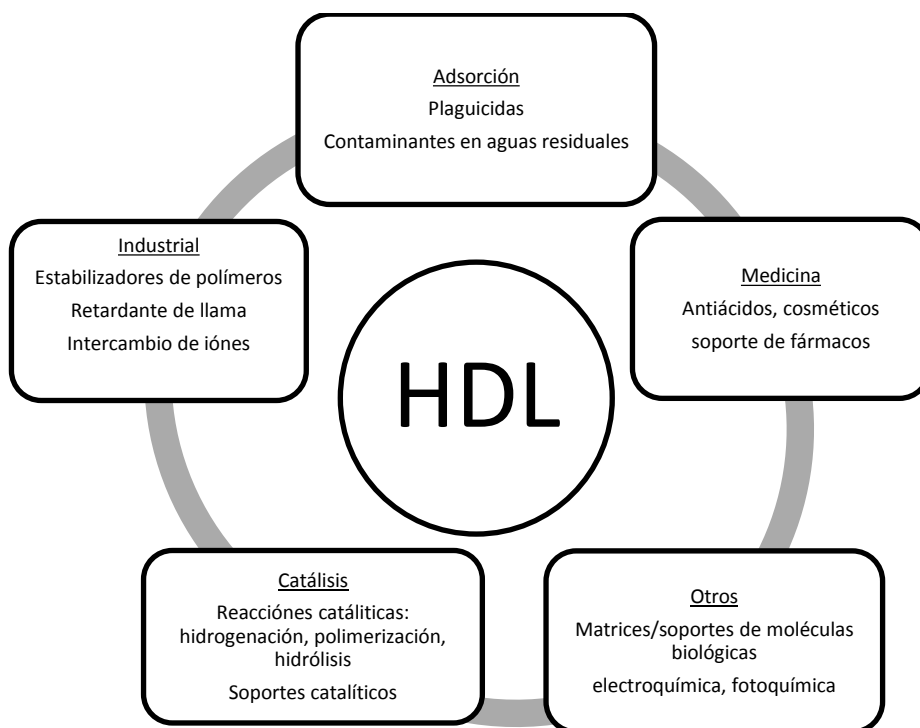


Figura 1. 3. Algunas aplicaciones de los HDL (Chaara *et al.*, 2010)

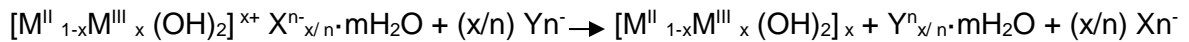
Existe un interés importante en el uso de HDL para la eliminación de diversas especies aniónicas directamente desde los diversos compartimentos ambientales, sobre todo acuáticos. Su elevada capacidad de adsorción de especies aniónicas es consecuencia directa de su alta capacidad de intercambio aniónico y un espacio interlamilar “flexible”, accesible para moléculas polares y una amplia gama de especies aniónicas, sin apenas limitación en la naturaleza del anión acomodado para compensar el exceso de carga positiva de las láminas.

Los principales mecanismos de adsorción de especies aniónicas en las hidrotalcitas son la adsorción y el intercambio iónico, son dos fenómenos distintos que se presentan de acuerdo a la estructura de la hidrotalcita. La rehidratación o efecto memoria es común para los materiales calcinados; el intercambio iónico se propone para la

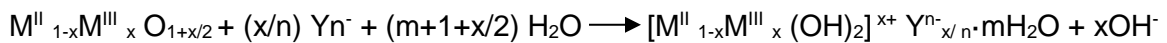
CAPITULO 1 GENERALIDADES

hidrotalcita sin calcinar aunque este no se considera un proceso de adsorción como tal. Ambos procesos pueden ser representados mediante las siguientes ecuaciones:

a) Intercambio aniónico



b) Reconstrucción del producto calcinado



Donde M^{II} es el catión divalente y M^{III} el trivalente, X^{n-} es el anión interlaminar intercalado originalmente en el HDL y Y^{n-} es el anión adsorbido. Aunque las propiedades de adsorción de los HDL se asemejan a las de las arcillas, con un espacio interlaminar dilatado para el acceso de moléculas polares y aniónicas, los HDL presentan una mayor densidad de carga laminar. Como consecuencia, las láminas de brucita interactuarán con los aniones mediante fuerzas electrostáticas fuertes, por lo que la expansión de las láminas estará más impedida en comparación con las esmectitas (Bruna, 2010). Entre otros aspectos, los HDL y su producto calcinado, han sido estudiados en los últimos años como unos prometedores adsorbentes para la descontaminación de aguas (Yang *et al.*, 2014), dada la capacidad de albergar una amplia variedad de especies aniónicas de diversa naturaleza, en la figura 1.4 se expone de manera gráfica el mecanismo de adsorción de especies en los HDL.

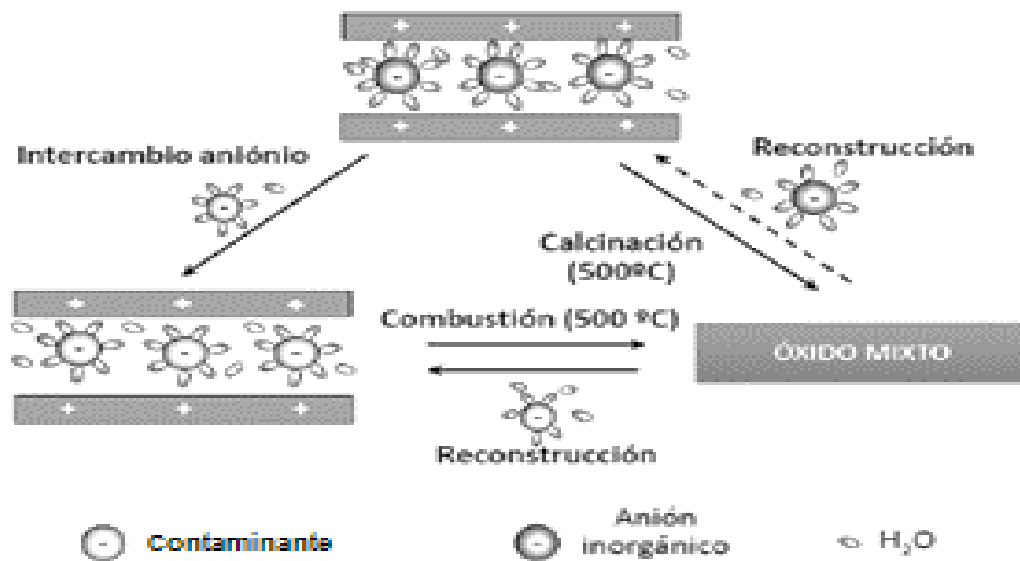


Figura 1. 4. Representación esquemática de los posibles mecanismos de remoción de contaminantes en HDL (Bruna, 2010)

1. 4. 4. Hidrotalcitas MgFe y MgAlFe

Dentro de la gama de HDL este trabajo se propone el uso de un compuesto tipo hidrotalcita Magnesio (MgFe) y (MgAlFe), cuya principal aplicación había sido en catálisis (Kato *et al.*, 2016). La propuesta de usar la hidrotalcita con Fe se debe a que se han probado materiales adsorbentes con hierro, los cuales han demostrado una gran afinidad hacia el fluoruro. En el estudio (Kumar *et al.*, 2014) la interacción entre el fluoruro y grupos superficiales de FeOH, entre los cuales se dio una reacción de intercambio con los iones F⁻ entre los grupos superficiales (Pandi *et al.*, 2017) también observa una coprecipitación entre el FeOH y el fluoruro. Debido a esta característica se espera que la hidrotalcita con Fe favorezca la remoción de iones fluoruro aún en presencia de materia orgánica. Existen pocos reportes acerca del uso de este compuesto tipo hidrotalcita MgFe para remoción de fluoruros. Y tampoco se ha estudiado la interferencia de la DQO o materia orgánica en el proceso de adsorción.

Se tiene reportado que para la hidrotalcita $MgFe$, la mezcla de óxidos que se forma después del proceso de calcinación, se encuentra compuesta por MgO y $MgFe_2O_4$ y como resultado de la reconstrucción de la estructura original de la hidrotalcita, la cristalinidad de la muestra va disminuyendo, cuando el tratamiento térmico de la muestra es superior a $600^\circ C$, tiende a formarse también una fase estable conocida como espinela, la cual es una mezcla de óxidos y tampoco permite la reconstrucción de la estructura original (Cavani *et al.*, 1991).

1. 5. Modelos matemáticos aplicados a adsorción

1. 5. 1. Modelos cinéticos

La cinética es la velocidad de adsorción de un adsorbato o contaminante sobre una superficie activa de un adsorbente. El objetivo de un estudio cinético es determinar el tiempo necesario para que el sistema llegue al equilibrio y la difusión máxima posible del soluto en el adsorbente. Para describir al proceso de adsorción de un adsorbato en un adsorbente se emplean modelos matemáticos, que a continuación se describen.

A. Modelo cinético de pseudo primer orden

El modelo cinético de pseudo primer orden ha sido ampliamente utilizado para predecir la cinética de adsorción. El modelo dado por Langergren es definido como:

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (1)$$

Integrando la ecuación (1) con respecto a las condiciones límites $q_t = 0$ a $t = 0$ y $q_t = q_e$ a $t = t$, se obtiene:

CAPITULO 1 GENERALIDADES

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (2)$$

Donde:

k_1 = constante de velocidad de adsorción de Lagergren (min^{-1})

q_t y q_e = cantidad de fluoruro adsorbido, en tiempo determinado y en equilibrio respectivamente.

B. Modelo cinético de pseudo segundo orden

La ecuación de pseudo segundo orden basado en la adsorción de equilibrio se expresa como:

$$\frac{dq}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (3)$$

Separando las variables de la ecuación (3) se obtiene:

$$\frac{dq}{(q_e - q_t)^2} = k_2 dt \quad (4)$$

Integrando la ecuación (4) con respecto a las condiciones límites $q = 0$, $t = 0$, $q = q_e$ y $t = t$, se obtiene:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (5)$$

Donde:

k_2 = constante de velocidad de pseudo segundo orden (g/mg min)

q_t y q_e = cantidades de fluoruro adsorbido a un tiempo t y en el equilibrio (Wei *et al.*, 2011).

1. 5. 2. Isotermas de adsorción

El análisis del comportamiento de adsorción cuando la relación de las concentraciones no se comportan de manera lineal, se pueden ajustar a modelos empíricos como el de Langmuir, o Freundlich, los cuales tienen consideraciones diferentes para el proceso de adsorción.

El modelo de isoterma Langmuir considera que la adsorción máxima corresponde a una monocapa saturada de adsorbato en la superficie del adsorbente. Este modelo se expresa mediante la ecuación (6) (Ma *et al.*, 2016):

$$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e} \quad (6)$$

Donde:

b = constante de equilibrio del proceso relacionada con la energía de adsorción (L/mg)

C_e = concentración en equilibrio (mg/L)

q_m = capacidad máxima de adsorción (mg/g)

q_e = cantidad de adsorbato adsorbido en equilibrio (mg/g)

La forma linealizada de la ecuación (6) se muestra en la ecuación (7) (Ma *et al.*, 2016):

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{b q_m} \times \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_m} \quad (7)$$

Donde:

q_e = cantidad de soluto adsorbido por unidad de peso del adsorbente (mg/g)

C_e = concentración residual del adsorbato en la fase acuosa (mg/L)

b = constante de equilibrio del proceso relacionada con la energía de adsorción (L/mg)

q_m = capacidad máxima de adsorción (mg/g)

El modelo de isoterma de Freundlich, el cual es aplicable a superficies heterogéneas y considera una adsorción multicapa, descrita en la ecuación (8) (Ma *et al.*, 2016).

$$q_e = k_f C_e^{1/n} \quad (8)$$

Donde:

q_e = cantidad de material adsorbido por unidad de peso de adsorbente (mg/g)

C_e = concentración de fluoruros (adsorbato) en la solución al equilibrio (mg/L)

k_f = capacidad de adsorción (mg/g)

n = representa la intensidad de adsorción en el equilibrio

La forma linealizada de la ecuación (8) se presenta en la ecuación (9):

$$\ln q_e = \ln k_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (9)$$

1. 6. Cinética de hidratación

La hidratación de un material es importante durante el proceso de remoción, debido al proceso de difusión de iones $[H]^+$ y $[OH]^-$. Este proceso de inmigración de iones hacia el material, se ve reflejado en el cambio de pH de la solución, al que se puede denominar hidratación. La cinética hidratación gobierna los procesos fisicoquímicos del material. Los sólidos en contacto con agua tienen carga eléctrica neta electrostática ya sea positiva o negativa y el número equivalente de contraiónes que forman una capa en la fase acuosa. La determinación de las interacciones que ocurren entre los sorbentes y adsorbatos con el medio son fundamentalmente importante para explicar su comportamiento en los procesos de sorción/desorción (Pérez *et al.*, 2015).

1. 7. Punto isoelectrico

Es el valor de pH al cual la carga neta superficial del material es cero, indicando el equilibrio entre las cargas positivas y negativas en la superficie. Representa la frontera antes de la cual, la superficie del material se encuentra cargada positivamente y una vez sobrepasado este valor de pH, la carga neta superficial será negativa. Esta carga, que permite atraer y retener iones y/o moléculas polares, se debe a que dependiendo del pH de la solución, los materiales pueden actuar aceptando protones (base de Bronsted- Lowry), o cediéndolos (ácido de Bronsted- Lowry). Por otro lado, el punto isoelectrico corresponde al valor de pH donde el potencial electrocinético es cero. Si el material se encuentra en un medio donde únicamente puede adsorber iones $[H]^+$ u $[OH]^-$, entonces el punto isoelectrico es el punto de carga cero. Cuando en el medio acuoso existen otros iones, el punto de carga cero y el punto isoelectrico serán diferentes, debido a la adsorción específica de los iones (Maron y Prutton, 2008).

1. 8. Técnicas de caracterización

1. 8. 1. Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X, es una técnica que se basa en el fenómeno óptico conocido como difracción, provocado por la dispersión de la radiación electromagnética al interactuar con la materia. En el caso particular de los rayos X, cuya longitud de onda se encuentra en el orden de nanómetros, su interacción con los materiales revela detalles acerca de su estructura cristalina y al comparar el patrón de difracción obtenido para una muestra en particular con las bases de datos especializadas, es posible identificar sus parámetros de red. Cuando los rayos X atraviesan el material, se puede esperar que un número significativo de partículas estén orientadas de tal

manera que cumplan la ley de Bragg ($n\lambda=2d\text{sen}\theta$), donde se confirma la existencia de partículas reales en la escala atómica, proporcionando una técnica muy eficaz en exploración de la materia, la cual permite estudiar las direcciones en las que la difracción de rayos X, produce interferencias constructivas, dado que permite predecir los ángulos en los que los rayos X son difractados por un material con estructura atómica periódica de los materiales cristalinos (Urquiza, 2013).

1. 8. 2. Espectroscopia IR

La espectrometría en el infrarrojo se aplica a la determinación cualitativa de las especies moleculares de todo tipo. Los espectros de emisión y absorción en el infrarrojo resultan de los distintos cambios energéticos producidos en las transiciones de las moléculas de unos estados de energía vibracional y rotacional a otros. Por ello, esta técnica estructural es útil para conocer información sobre los grupos funcionales, de acuerdo al tipo de vibración que se presenta en los enlaces de una molécula. El principio del funcionamiento del espectrómetro consiste en hacer incidir un haz de luz, la cual es reflejada por varios espejos generando un haz de referencia de la luz infrarroja y otro haz pasa por la muestra, estos son reenfocados a otro espejo y reflejados al difractor, el cual dispersa la luz similar a un prisma, la luz dispersa es enviada a un detector generando una señal eléctrica, produciendo así un espectro de distribución donde se observa la cantidad de energía adsorbida por el material como función de la longitud de onda (Urquiza, 2013).

1. 8. 3. Análisis termogravimétrico (ATG)

Con el ATG se determinan la pérdida de masa a temperaturas específicas, la información que proporciona es cuantitativa y permite conocer las variaciones de la masa de una muestra en atmósfera y temperatura controladas. Esto se lleva a cabo mediante la identificación de las diversas fases formadas en el proceso de

descomposición en función del rango de temperatura en las que tienen lugar. La descomposición gradual de la muestra se puede dar por capas, las más expuestas son las primeras en descomponerse (Li *et al.*, 2016).

2. 8. 4. Área superficial

El área superficial es una propiedad que presentan los materiales sólidos y que tiene una relación entre el área de superficie y el cambio de masa del sólido debido a tratamientos térmicos y permite determinar el área superficial externa e interna, utilizando un gas inerte como el N₂ a 77 K, para así determinar el espacio en el cual se puede llevar a cabo el proceso de adsorción. La cantidad de gas adsorbido, se debe a la afinidad del sólido por retener moléculas de gas bajo ciertas condiciones de presión y temperatura. El volumen del gas adsorbido está en función de la presión, temperatura y propiedades del sólido (Wan *et al.*, 2015).

1. 8. 5. Microscopia electrónica de barrido (MEB)

La microscopia electrónica de barrido (MEB por sus siglas en inglés) permite analizar la morfología y topografía de las superficies de los materiales. En un equipo de MEB se barre con un haz electrónico de energía elevada la superficie del sólido. Como consecuencia de ello se producen una variedad de señales, que incluyen electrones retro-dispersados, secundarios, fotones de rayos X. Para MEB son de interés principalmente las señales de los electrones retro-dispersados y secundarios y la emisión de rayos X, que se utiliza en el análisis elemental con una micro sonda de electrones (Cruz, 2015).

2. 1. Síntesis de hidrotalcita MgFe y MgAlFe

Los reactivos utilizados en este trabajo se enlistan a continuación, en la tabla 2. 1.

Tabla 2.1. Características de los reactivos utilizados

Nombre	Formula química	Pureza (%)	Proveedor
Nitrato de magnesio	$Mg(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	98.00	Meyer
Nitrato de hierro	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	98.00	Meyer
Nitrato de aluminio	$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	100.00	Fermont
Carbonato de sodio	Na_2CO_3	99.90	Fermont
Hidróxido de sodio	$NaOH$	98.90	Fermont

La síntesis de las hidrotalcitas se llevó a cabo por el método de coprecipitación, el cual se describe de manera breve a continuación en la figura 2.1.

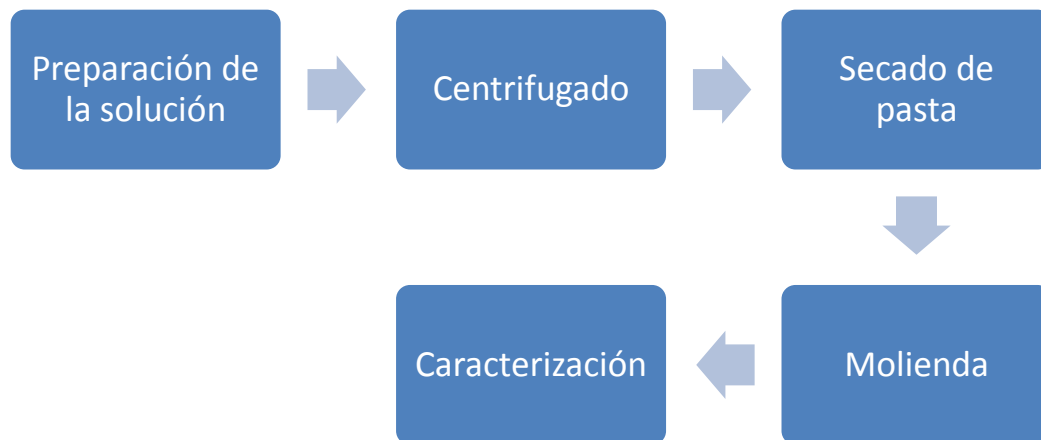


Figura 2.1 Metodología de síntesis de hidrotalcita

2. 1. 1. Preparación de la solución

a) Hidrotalcita Magnesio- Hierro (HTMgFe)

1. Se hierve agua desionizada suficiente para preparar todas las soluciones. Se dejar hervir durante 5 min antes de retirarla del calentamiento y coloca en baño maría para su enfriamiento, se utiliza un flujo de nitrógeno durante el enfriamiento. Este procedimiento se realiza el mismo día de la síntesis.
2. Se pesan 12.82 g de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.05 mol) y 10.1 g de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0.025 mol) y se disuelven en 125 mL en agua desionizada (solución A).
3. Se pesan 4.2 g de Na_2CO_3 (0.05 mol) se disuelven en 200 mL de agua desionizada (solución B).
4. Preparar 250 mL de una solución 2 mol de NaOH, pesando 20 g de reactivo.
5. La solución A se agrega gota a gota a la solución B, manteniendo agitación continua durante toda la adición.
6. Mantener el pH constante a 10 con la solución 2 mol de NaOH.
7. El precipitado obtenido, se envejece durante 24 horas, manteniendo la agitación y si es posible en atmósfera de nitrógeno.
8. El producto se lava repetidamente con agua libre de carbonatos, 2 o 3 veces para eliminar excesos.
9. Para que la hidrotalcita adquiriera cristalinidad se seca a 100°C durante 24 horas.
10. Las hidrotalcitas preparadas por el método anterior se calcinan a 500°C durante 3 horas (HTCMgFe).

b) Hidrotalcita Magnesio- Aluminio- Hierro (HTMgAlFe)

1. Para la HTMgAlFe se pesan 12.82 g de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.05 mol), 4.04 g de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0.025 mol) y 5.62 g de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

2. El proceso continua como se describió paso 3 del inciso a).
3. La hidrotalcita preparada de calcina a 500°C por 3h (HTCMgAlFe)

2. 2. Cinética de hidratación

1. En 15 tubos de polipropileno colocar 0.05 g de HTCMgFe.
2. Adicionar 10 mL de agua desionizada y ponerlos en contacto a diferentes tiempos (5, 10, 20, 30, 40, 60, 120, 180, 240, 300, 360, 480, 960, 1440, 2880 min)
3. Poner en agitación continua a temperatura ambiente.
4. Al finalizar medir el pH de cada muestra.
5. Realizar el mismo procedimiento con la HTMgAlFe.

2. 3. Punto isoeléctrico

1. En 16 tubos de polipropileno colocar diferentes cantidades de HTCMgFe (0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.10, 0.20, 0.40, 0.50 g).
2. Adicionar 10 mL de agua desionizada.
3. Poner en agitación continua por 24 h a temperatura ambiente.
4. Al finalizar el tiempo medir el pH de cada suspensión.
5. Repetir el mismo procedimiento con HTMgAlFe

2. 4. Caracterización de los materiales

La caracterización de los materiales se basa en el estudio e identificación de la estructura, estado químico, propiedades físicas, térmicas entre otras, de los materiales en estudio. De acuerdo al material y aplicaciones a las que este se desea someter, es

importante identificar dicha estructura porque nos ayuda a conocer la capacidad de nuestro material en la aplicación deseada (Pérez *et al.*, 2015).

2. 4. 1. Difracción de rayos X (DRX)

El análisis estructural de las muestras se llevó a cabo en el Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ), en el equipo Bruker Discover D8 (Cu $k\alpha$ $\lambda= 1.54 \text{ \AA}$), intensidad de 20 mA, voltaje de 35 kV, a una velocidad de barrido de $10^\circ (2\theta)/\text{min}$ y en un intervalo de 2θ de 10° a 70° . Los productos se identificaron utilizando el software Diffrc Suite Eva y la base de datos PDF (Powder Difracción File).

2. 4. 2. Espectroscopia de infrarrojo (IR)

Para identificar los grupos funcionales en las hidrotalcitas se llevó a cabo su caracterización por espectroscopia infrarrojo, utilizando un el equipo modelo VARIAN 640-IR con ATR de diamante. Las muestras se analizaron a 16 barridos con una resolución de 4 cm^{-1} y en un rango de 4000 a 500 cm^{-1} .

2. 4. 3. Análisis termogravimétrico (TGA)

El comportamiento térmico de los materiales, también se llevó a cabo en el ININ, en el calorímetro SDT (Simultáneos DSC- TGA) marca TA instruments, modelo Q 600, acoplado a un Espectrómetro de masas TA Instrument modelo Discovery. El análisis se realizó a $10^\circ \text{ C}/\text{min}$, de temperatura ambiente hasta 900° C , en atmosfera de helio UAP (ultra alta pureza) con flujo de $100\text{mL}/\text{min}$.

2. 4. 4. Área superficial

El análisis de área superficial se llevó a cabo en el equipo Belsorp max. Con un pretratamiento de las muestras a 150°C X 5 hrs con N₂ como gas inerte. Este análisis ayuda a determinar la porosidad del material.

2. 4. 5 Microscopia electrónica de barrido (MEB)

Se realizó un análisis MEB para obtener una vista general de la morfología de las HTs antes y después del contacto con fluoruros. Para el análisis se colocó una pequeña cantidad de la muestra en una rejilla de cobre de 300 mesh, recubierta con un baño de oro. La muestra se secó en alto vacío. Para el análisis se utilizó el equipo JEOL modelo JSM7800FEG con resolución de 0.7 nm, del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ).

2. 5. Estudio de adsorción

2. 5. 1. Cinética de adsorción

a) Fluoruros

Para realizar las cinéticas de adsorción para las hidrotalcitas, se siguió la siguiente metodología.

1. En 18 frascos de plástico de polipropileno se colocan 10 mg de sólido (HTMgFe, HTCMgFe, HTMgAlFe o HTCMgAlFe).
2. Se adicionan 10 mL de una solución de fluoruros con una concentración de 20 mg/L.

CAPITULO 2 METODOLOGÍA

3. Cada frasco se deja en contacto 9 diferentes tiempos (0.8, 0.17, 0.5, 1, 2, 5, 10, 24, 48 h).
4. Una vez concluido el tiempo de contacto las muestras se filtran, al líquido resultante se mide pH y concentración de fluoruros, por el método descrito en la Norma Mexicana NMX-AA-077-SCFI-2001.
5. Los resultados obtenidos se tratan en el programa *statistic*, para determinar el factor de correlación y la cantidad adsorbida al equilibrio en el tiempo de contacto, q_e , para los modelos de Ho y Lagergren.

b) Fluoruros- DQO

El procedimiento realizado fue igual al descrito en el inciso a, pero se utilizó una solución de fluoruros de 20 mg /L y 1000 mg/L de DQO. Para preparar la solución con DQO, se siguió el siguiente procedimiento:

1. Se pesaron 0.17004 g de biftalato de potasio y se aforaron a 100 ml en agua desionizada. De esta solución se tomaron 50 ml para combinar con 50 ml de la solución de fluoruros cuya concentración fue de 40 mg/L.

2. 5. 2. Isotermas de adsorción

a) Fluoruros

Para realizar las isotermas de adsorción para las hidrotalcitas, se siguió la siguiente metodología.

1. En 18 frascos de plástico de polipropileno se colocan 9 diferentes cantidades 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.30, 0.40, 0.50, 0.70 y 1.00 mg de sólido (HTCMgFe ó HTMgAlFe).
2. Se adicionan 10 mL de una solución de fluoruros con una concentración de 20 mg/L.

CAPITULO 2 METODOLOGÍA

3. Cada frasco se deja en contacto por 10 h.
4. Una vez concluido el tiempo de contacto las muestras se filtran, al líquido resultante se mide pH y concentración de fluoruros, por el método descrito en la Norma Mexicana NMX-AA-077-SCFI-2001.

Los resultados obtenidos se tratan en el programa *statistic*, para determinar el factor de correlación y la cantidad máxima adsorbida q_m en función de la variación de la cantidad de adsorbente, para los modelos de Freundlich y Langmuir, según sea el caso.

b) Fluoruros- DQO

El procedimiento realizado fue igual al descrito en el inciso a, pero se utilizó una solución de fluoruros de 20 mg /L y 1000 mg/L de DQO, para analizar la interacción entre ambos compuestos.

3. 1. Síntesis de hidrotalcita

El primer parámetro físico que se utilizó para comprobar la síntesis de las hidrotalcitas HTMgFe y HTMgAlFe fue el color, el cual estaba reportado por (Ramos *et al.*, 2015), como marrón. Los resultados de la comparación se presentan en la tabla 3.1.

Tabla 3.1. Color de las hidrotalcitas

Compuesto	Color	Referencia
Mg-Al	Blanco	<i>Ramos et al., 2015</i>
Mg-Fe	Marrón	<i>Ramos et al., 2015</i>
HTMgFe	Marrón	<i>Este trabajo</i>
HTCMgFe	Marrón	<i>Este trabajo</i>
HTMgAlFe	Marrón claro	<i>Este trabajo</i>
HTCMgAlFe	Marrón	<i>Este trabajo</i>
HTCMgFe-F	Marrón	<i>Este trabajo</i>
HTMgAlFe-F	Marrón claro	<i>Este trabajo</i>

El color de los productos obtenido en este trabajo contra el que se encuentra reportado, son coincidentes debido a la presencia del hierro en la estructura de los sólidos.

3. 2. Cinética de hidratación

En la figura 3.1 se presenta el cambio de pH con respecto del tiempo de hidratación para los materiales HTCMgFe y HTMgAlFe, donde se puede observar que para la HTCMgFe se llega al equilibrio de hidratación en pH= 10.6, a partir de los 60 min de contacto hidratación y para HTMgAlFe el equilibrio de hidratación se encuentra en pH= 9.8 a partir de los 30 min de contacto. Los estudios de adsorción se llevaron a cabo a pH=9, como se muestra en esta cinética, valores cercanos a este pH son los puntos

CAPITULO 3 RESULTADOS

de máxima hidratación para los materiales, por lo que el pH utilizado para la adsorción resulta adecuado ya que ambos materiales podrán hidratarse casi al 100% en ese valor de pH y después de 30 min o 1hr como tiempo de contacto.

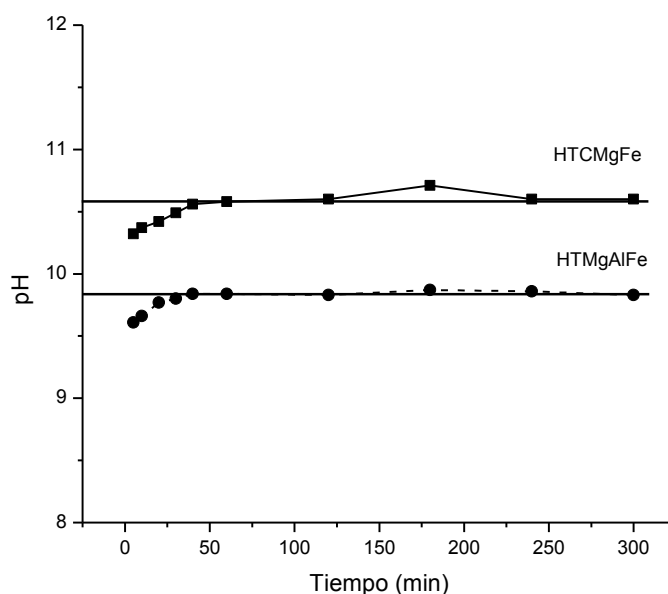


Figura 3.1. Cinética de hidratación HTC MgFe y HT MgAlFe

3. 3. Punto isoeléctrico

En la figura 3.2 se presentan los resultados de punto isoeléctrico para las muestras HTC MgFe y HT MgAlFe. Para HTC MgFe se observa que el punto isoeléctrico se encuentra en $\text{pH} = 12.0$ lo que indica un equilibrio a pH básico y mayor carga de grupos OH^- y para HT MgAlFe se observa el equilibrio en $\text{pH} = 8.6$, lo que representa mayor carga de grupos OH^- . Más adelante, se presentan el estudio de adsorción de fluoruro a diferentes valores de pH, se observa que el pH más adecuado para la adsorción es 9; los resultados del punto isoeléctrico apoyan este valor ya que como se observa, ambos materiales presentan un equilibrio en sus cargas a pH básico.

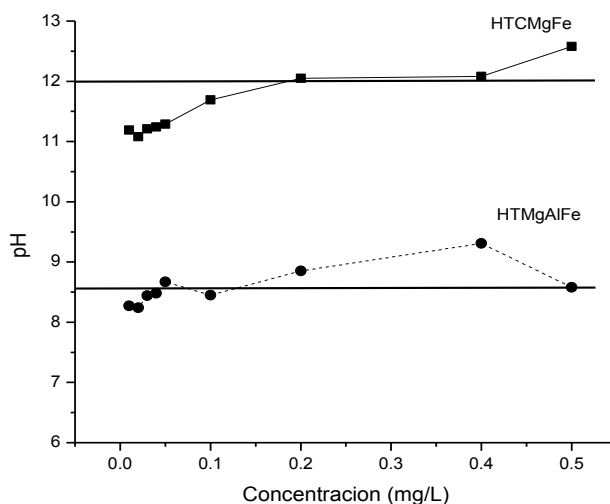


Figura 3.2. Punto isoelectrico HTCMgFe y HTMgAlFe

3. 4. Caracterización de las hidrotalcitas

3. 4. 1. Difracción de Rayos X (DRX)

En la figura 3.3, se presentan los patrones de difracción de HTMgFe, HTCMgFe, HTCMgFe-F en todas ellas se observan los picos característicos de los compuestos tipo hidrotalcita (003, 006, 110, 015, 018). Las muestras HTMgFe y HTCMgFe-F muestran picos con forma y tamaños definidos que corresponden a los planos 003, 006, 110, 015 y 018. Todas estas reflexiones muestran los planos característicos de los compuestos tipo hidrotalcita y muestran que no hay diferencias en cristalinidad o intensidad comparadas con las de la literatura (Cavani *et al.*, 1991; Ocadiz, 2015). En el caso de la muestra calcinada HTCMgFe se observan, 2 picos que se identifican para la mezcla de óxidos formados tras la calcinación (MgO y $MgFe_2O_4$); este material se reconstruyó al entrar en contacto con la solución de fluoruros debido a la propiedad de efecto memoria del material, el material reconstruido corresponde a la estructura romboédrica de la hidrotalcita. Durante la reconstrucción no se observó la formación

CAPITULO 3 RESULTADOS

de estructuras adicionales, este efecto se asocia a la presencia de iones carbonato en el espacio interlaminar.

El espaciado basal d_{003} corresponde al espaciado que hay entre dos láminas consecutivas tipo brucita. Para la muestra HTMgFe se calcula un espaciado de 7.72 Å y para la reconstruida hay un espacio de 7.79, ambos son muy cercanos a los valores reportados por Cavani, 1991 (7.8 Å) para arcillas aniónicas en el rango de 5-70 en 2θ , este espaciado corresponde a la presencia de iones OH^- y CO_3^{2-} en el espacio interlaminar y/o la presencia de fluoruros. La interacción electrostática de las interláminas y los aniones interláminares es la misma en todas las muestras, por lo que la capacidad de reconstrucción y/o adsorción de la hidrotalcita permanece en estos sólidos.

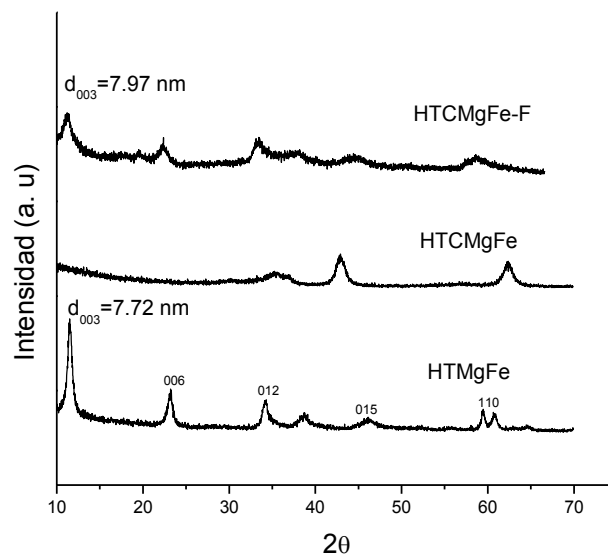


Figura 3.3. Difractogramas de las HTMgFe

En la figura 3.4 se observan los patrones de difracción de las hidrotalcitas HTMgAlFe, HTCMgAlFe y HTMgAlFe-F, todos son similares y corresponden a la estructura laminar de la hidrotalcita (HTMgAlFe y HTMgAlFe-F), observando varios ordenes sucesivos de

CAPITULO 3 RESULTADOS

reflexiones basales. El patrón de difracción del producto (HTCMgAlFe) corresponde a la mezcla de óxidos derivados de la calcinación de la hidrotalcita (Cavani *et al.* 1991). La muestra HTMgAlFe presenta un espaciado basal (7.72\AA), igual que para la muestra HTMgFe, y corresponde más que nada a la estructura laminar de la hidrotalcita con OH^- y CO_3^{2-} en el espacio interlaminar (Cavani *et al.* 1991). Para la muestra HTMgAlFe-F el espaciado basal es de 7.72\AA , el cual es muy similar a la muestra sin fluoruro, esto puede atribuirse a que el fluoruro se adsorbe en un plano molecular paralelo al plano de la lámina tipo brucita. La cantidad de aluminio en esta muestra es mayor a la de hierro, por lo que tiene más presencia en las láminas tipo brucita y aunado a la interacción electrostática entre las láminas dan como resultado que, la capacidad de reconstrucción de estos materiales se mantenga gracias al efecto memoria.

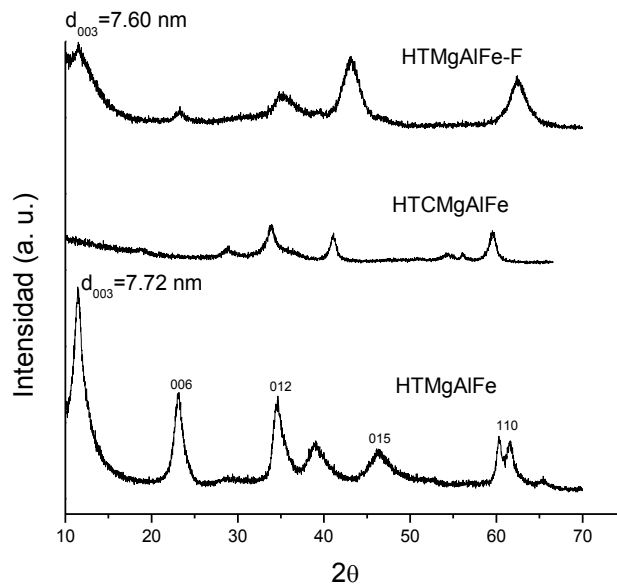


Figura 3.4. Difractogramas de las HTMgAlFe

3. 4. 2. Espectroscopia IR

Los resultados del análisis por FTIR de las HTMgFe, HTC MgFe y HTC MgFe-F se presentan en la figura 3.5. Para la muestra HTMgFe, se observan a 3401 cm^{-1} , las vibraciones de tensión de los grupos OH, que corresponden a moléculas de agua interlaminar y los grupos hidroxilo adheridos a las láminas; en 1694 cm^{-1} se observa la vibración de deformación angular de las moléculas de agua. En cuanto a las vibraciones que se asocian al ión libre de carbonato, estas aparecen en 1360 cm^{-1} que es la tensión asimétrica de la molécula, además en 722 cm^{-1} se encuentra una vibración asociada a los óxidos metálicos. Las vibraciones que se identificaron corresponden a los grupos hidroxilo, moléculas de agua, ión carbonato y otras vibraciones originadas por los enlaces Mg-O, Fe-O o Mg-Fe-O, todas ellas características de los compuestos tipo hidrotalcita, no obstante estos valores pueden cambiar en algunos sólidos debido al entorno en el que se encuentre la molécula. En cuanto a la muestra HTC MgFe-F se observa que la banda asociada a los grupos hidroxilo (4164 cm^{-1}) desaparece casi por completo al igual que la banda en 1360 cm^{-1} que se asocia a la vibración del ión carbonato, esto se debe a la deshidrogenación y descarbonatación de la muestra durante la calcinación, y que no se recupera al reconstruir el material, por el contrario aparece una banda en 1006 cm^{-1} que se puede asociar a la presencia de ión fluoruro en el espacio interlaminar de la hidrotalcita. En la muestra HTC MgFe se observan dos bandas la primera en 2361 cm^{-1} , correspondientes al enlace C-H₂O y la segunda en 839 cm^{-1} atribuida a la formación de óxidos metálicos (Sikander *et al.*, 2017).

CAPITULO 3 RESULTADOS

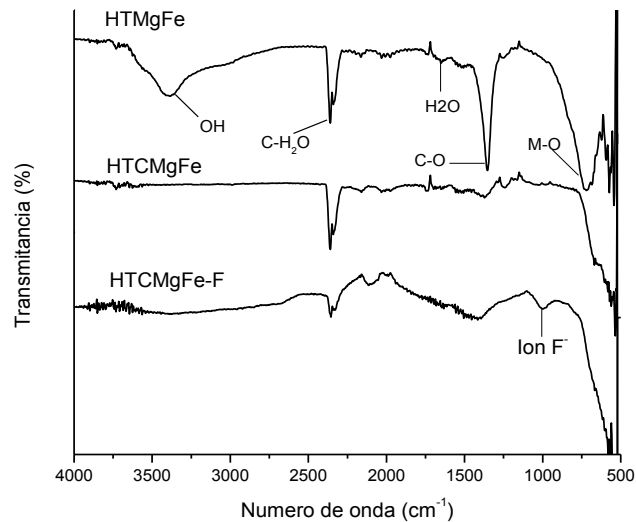


Figura 3.5. Espectro IR de las hidrotalcitas MgFe

En la figura 3.6 se observan los espectros IR de los sólidos HTMgAlFe, HTCMgAlFe y HTMgAlFe-F. Al igual que las muestras anteriores se identifican las bandas características de los materiales tipo hidrotalcitas. En las muestras HTMgAlFe y HTCMgAlFe se observa una banda en 1050 cm^{-1} que corresponde a la vibración inactiva del ión carbonato ($\nu\text{ C-O}$); en el caso de la muestra HTMgAlFe-F la banda que corresponde en los grupos hidroxilo (3400 cm^{-1}) no desaparece por el contrario, se hace muy intensa, y la banda que se asoció a la presencia de fluoruros en el espacio interlaminar se observa muy débil en 1002 cm^{-1} (Bruna, 2010).

CAPITULO 3 RESULTADOS

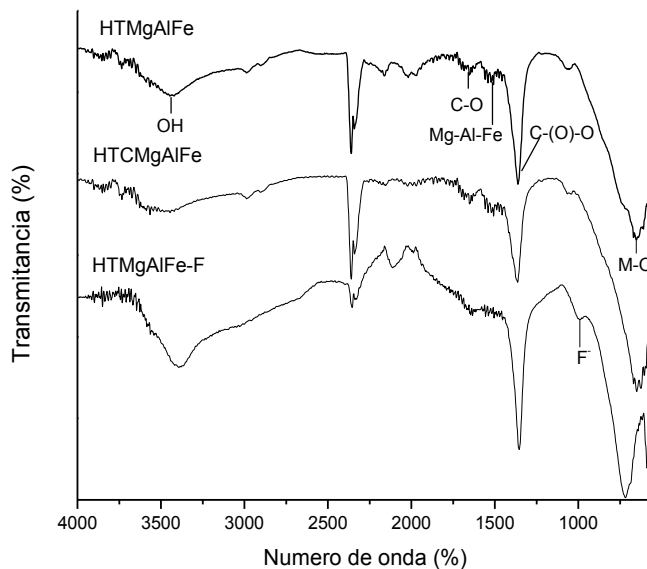


Figura 3.6. Espectro IR de las hidrotalcitas MgAlFe

En la tabla 3.2 se presenta un resumen con las bandas de vibración que corresponden a cada muestra. Algunas de ellas desaparecen (OH^- en HTCMgFe) para formar enlaces con el ión F^- debido a los procesos de calcinación y reconstrucción del material.

Tabla 3.2. Número de onda para las hidrotalcitas

Enlace de vibración	Número de onda (cm^{-1})			Número de onda (cm^{-1})		
	HTMgFe	HTCMgFe	HTCMgFe-F	HTMgAlFe	HTCMgAlFe	HTMgAlFe-F
O-H	3401	-----	-----	3439	3423	3400
O-H interlaminar	1664	-----	1733	1668	1646	1633
Mg- Al- Fe	-----	-----	-----	1523	1506	-----
C-(O)-O	1350	1369	1409	1369	1359	1359
M-O	722	-----	-----	652	597	720
Fluoruro	-----	-----	1006	-----	-----	1002

CAPITULO 3 RESULTADOS

En el rango de 3600- 3200 cm^{-1} se encuentra la vibración OH en las láminas de la brucita (agua interlaminar), y se encuentra relacionada por los puentes de hidrogeno, estas vibraciones se observaron casi en todas las muestras obtenidas en este trabajo salvo en muestras como HTCMgFe y HTCMgFe-F en donde casi desaparece esta banda. En 2900- 2300 cm^{-1} aparece la vibración relacionada a los enlaces carbono y agua presente en el medio ambiente, también observadas para el caso de todas estas muestras. Las vibraciones identificadas entre 1700-1600 cm^{-1} se identifican para las moléculas de agua de la muestra. Las vibraciones en 1500-1415 cm^{-1} se atribuyen al desorden natural de la hidrotalcita, ya que al momento de realizar la síntesis se pierde un poco el orden en la estructura; sin embargo, estas pueden cambiar o desaparecer al momento de la reconstrucción. A 1400-1250 cm^{-1} aparecen las bandas de vibración del ión carbonato [C-(O)-O], presente en el espacio interlaminar (Bruna, 2010). Por último el rango de vibración que se encuentra en 800-400 cm^{-1} corresponde a bandas que se atribuyen a la superposición de las vibraciones características de los óxidos metálicos (M-O).

3. 4. 3. Análisis termogravimétrico

El comportamiento térmico de la muestra HTMgFe, se estudió a través del análisis TG-DT cuyos resultados se presentan en la figura 3.7 se observa que la descomposición térmica presenta dos picos bien definidos, el primero de ellos es un pico endotérmico delgado, lo que representa una reacción rápida, localizado a 157.55°C y representa una pérdida de masa del 2.93% que está asociada a la pérdida de agua interlaminar y fisisorbida en la estructura de la HTMgFe; sin embargo, a esta temperatura la HTMgFe todavía no ha modificado su estructura y es un paso reversible. El segundo pico también es endotérmico y más ancho lo que representa una velocidad de reacción de descomposición más lenta y la máxima temperatura la alcanza en 316.32°C y representa una pérdida del 19.83%, que se asocia a la pérdida de grupos hidroxilo

CAPITULO 3 RESULTADOS

(OH), en las láminas de la brucita y también a la pérdida de aniones carbonato (CO_3) presentes en la interlaminar (Chao *et al.*, 2016).

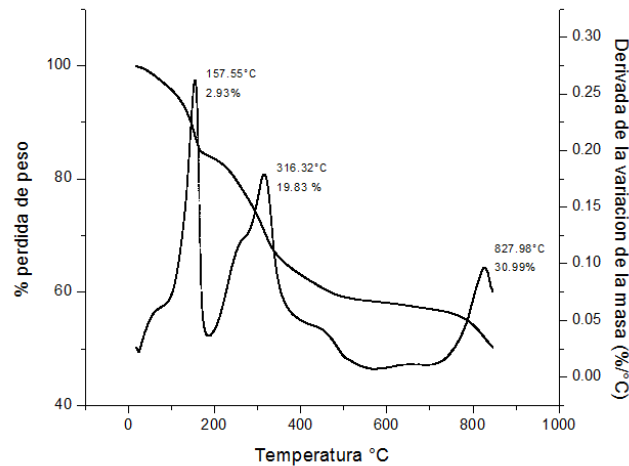


Figura 3.7. Análisis termogravimétrico de HTMgFe

En la figura 3.8, se presenta el análisis termogravimétrico de la muestra HTCMgFe, en el cual se observan dos variaciones de masa (61°C y 322°C) ganando un poco de peso, esto se debe a la formación de gases volátiles que no se liberan porque su temperatura de formación es muy baja. Se observa un tercer pico en 419°C en el cual se tiene una pérdida de masa del 0.11%, esta se atribuye a la descarbonatación de la muestra.

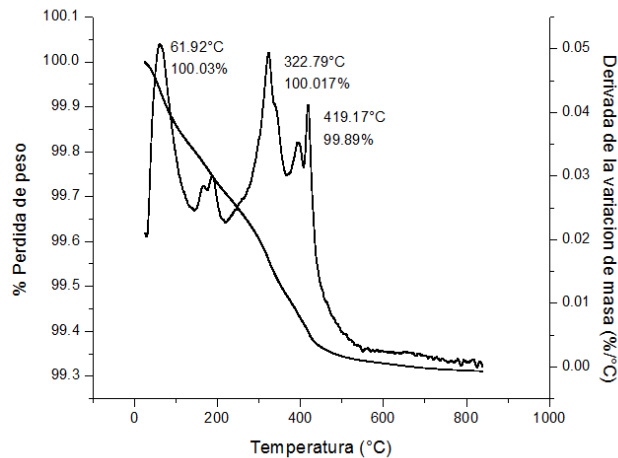


Figura 3.8. Análisis termogravimétrico de HTCMgFe

CAPITULO 3 RESULTADOS

En la figura 3.9 se presenta el análisis térmico de la muestra HTMgFe-F, en la cual se observan 4 picos, el primero en 65.3°C con una pérdida de 0.8%, se asocia a la pérdida de compuestos volátiles formados a bajas temperaturas, en 293°C con una pérdida de 4.86% se asocia a la liberación de agua interlaminar, y dos más con pérdida de 9.54%, el primero en 467°C se debe a la descarbonatación de la muestra y en 673°C se asocia a la pérdida de los iones fluoruro.

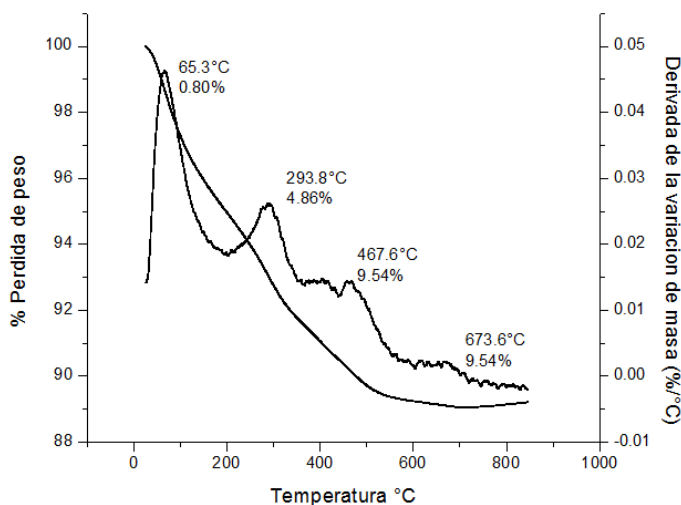


Figura 3.9. Análisis termogravimétrico de HTCMgFe-F

En la figura 3.10 se presenta el resultado de análisis termogravimétrico para la muestra HTMgAlFe. Se observan 3 pérdidas de peso en esta muestra, la primera se detecta a 140°C y se asocia a una pérdida del 17% debida al agua intersticial, en 331°C se localiza la pérdida del 24% asociada a la pérdida de carbonato en la muestra y a 763°C se observa la última pérdida de peso de 56% debida a la descomposición parcial de las láminas de la brucita.

CAPITULO 3 RESULTADOS

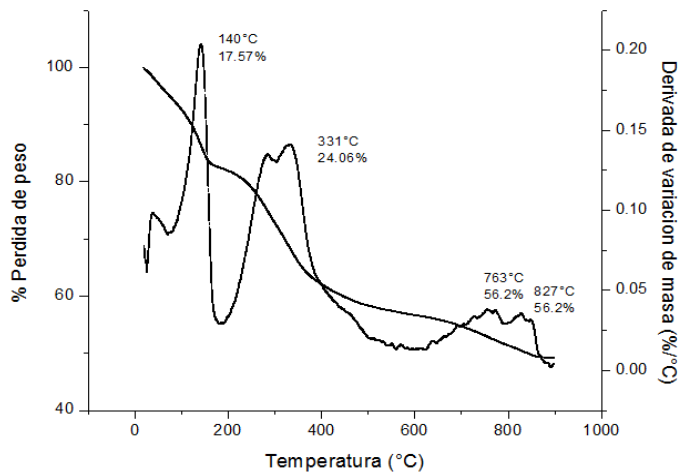


Figura 3.10. Análisis termogravimétrico de HTMgAlFe

En la figura 3.11 se presenta el análisis termogravimétrico para la muestra HTCMgAlFe, esta muestra un comportamiento térmico de hasta 4 pérdidas de peso. Los 4 picos endotérmicos, el primer pico se localiza en 50°C, esta pérdida está asociada al carbonato ambiental atrapado en la muestra; el segundo pico se localiza a 140°C y presenta una pérdida de casi 3% que se debe a la pérdida de agua fuertemente adsorbidas y cuya remoción es mas lenta, la cual se atribuye a los enlaces de puente de hidrógeno; el tercer pico se observa a 255°C y presenta una pérdida de 6.67% lo que se asocia a la etapa de oxidación de los iones carbonato interlaminar a altas temperaturas (Yang *et al.*, 2016). En esta muestra no se observa la estructura del óxido.

La reacción general de descomposición de un compuesto tipo hidrotalcita puede describirse del siguiente modo:



CAPITULO 3 RESULTADOS

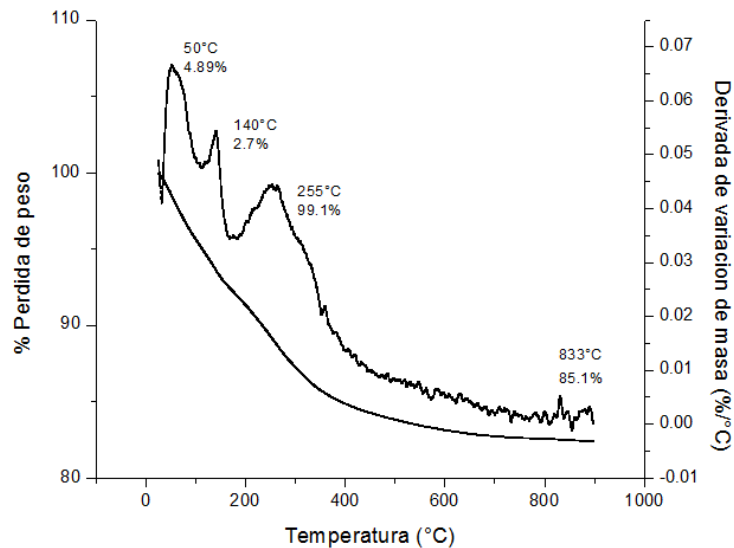


Figura 3.11. Análisis termogravimétrico de HTCMgAlFe

El comportamiento térmico de la HTMgAlFe-F, figura 3.12, es similar al de la HTMgAlFe, lo que confirma que el efecto memoria en la HTCMgAlFe está presente, la importancia de identificar el efecto memoria es que esta propiedad está asociada con la capacidad adsorbtiva de estos materiales (Cavani *et al.*, 1991). El primer pico endotérmico delgado se observa en 166°C con una pérdida de 13.56% y al igual que en la HTMgAlFe-F se asocia a la pérdida de agua interlaminar, el segundo pico delgado se observa 369°C con una pérdida de 21.52% asociada a la pérdida de grupos hidroxilo y carbonato interlaminar. Ambas pérdidas de peso corresponden a la estructura laminar de la hidrotalcita, recuperada por el efecto memoria de la misma a través de la incorporación de iones F^- en su estructura.

CAPITULO 3 RESULTADOS

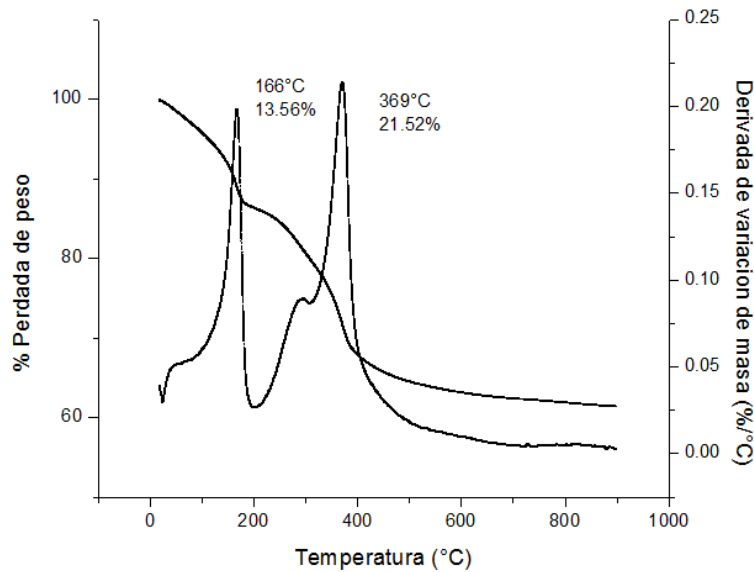
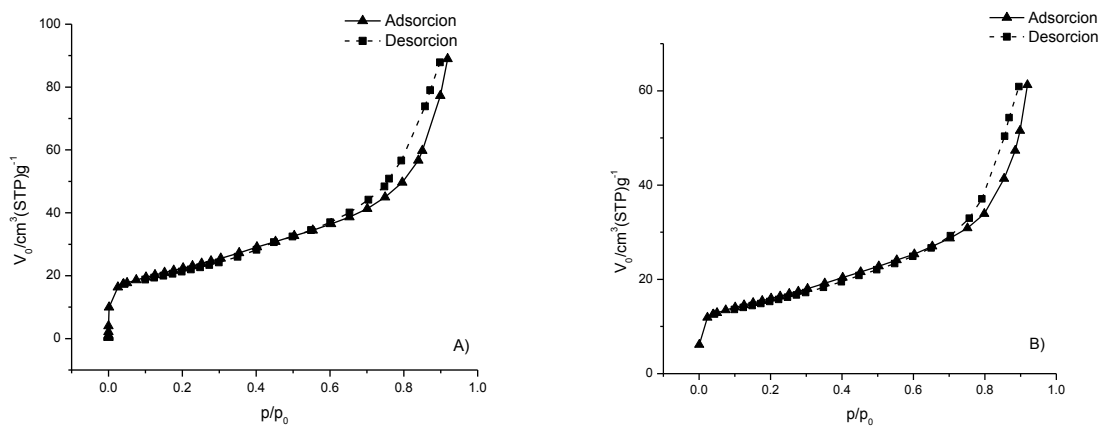


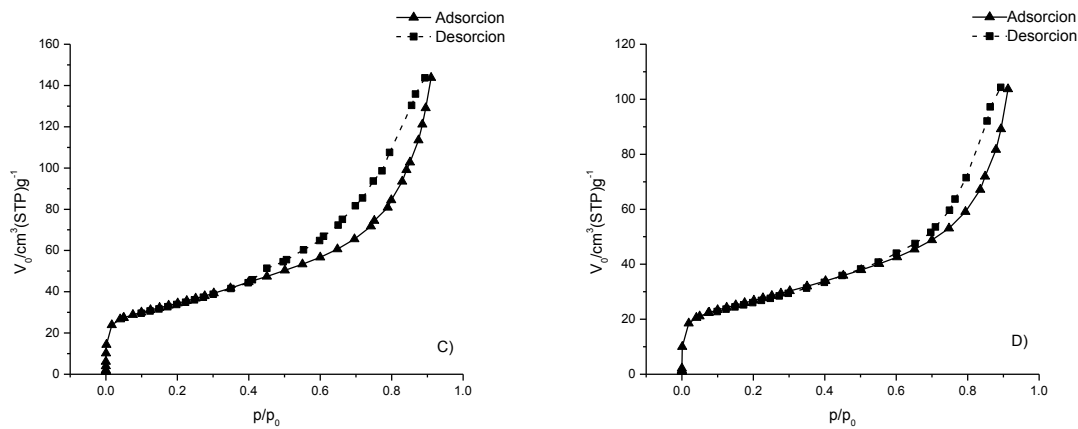
Figura 3.12. Análisis termogravimétrico de HTMgAlFe-F

3. 1. 4. Área superficial

A continuación se presentan las curvas de adsorción/desorción de nitrógeno a 77°K obtenidas para las muestras HTMgFe (Figura 3.13 A), HTCMgFe (Figura 3.13 B), HTMgAlFe (Figura 3.13 C) y HTCMgAlFe (Figura 3.13 D), siguiendo el procedimiento descrito en el capítulo 2. La representación de estas gráficas contiene la relación directa entre la cantidad de gas adsorbido (monocapa) y el área superficial BET.



CAPITULO 3 RESULTADOS



|Figura 3.13. Isothermas de Adsorción/ desorción para A) HTMgFe B) HTCMgFe
C) HTMgAlFe y D) HTCMgAlFe

Las 4 isothermas que se presentan corresponden a la isoterma tipo IV según la clasificación de la IUPAC (Treybal, 1988). Las isothermas tipo IV son características de los sólidos o los materiales mesoporosos (2-50 nm), en los que el proceso de adsorción sucede en multicapas las cuales se pueden observar en la zona central de la isoterma de adsorción manteniendo su comportamiento sobre la superficie de las hidrotalcitas. Cuando la presión de saturación se alcanza la pendiente de la isoterma disminuye hasta que alcanza un equilibrio aparente. También las isothermas tipo IV se caracterizan por la presencia de un bucle de histéresis característico para los materiales porosos. El bucle de histéresis se presenta cuando la condensación sucede en poros irregulares, esto es, cuando el proceso de adsorción, se realiza los poros se llenan por completo hasta cubrir en su totalidad la superficie interna del poro. Sin embargo, cuando ocurre el proceso de desorción el poro se vacía y la presión se reduce hasta el valor que le corresponde al diámetro menor del poro. Estas diferencias entre el proceso de llenado y vaciado del poro producen el bucle de histéresis. Al analizar este bucle dentro de la isoterma de adsorción/desorción para las 4 hidrotalcitas se deduce que corresponde al

CAPITULO 3 RESULTADOS

tipo H3 el cual se debe al proceso de llenado y vaciado por condensación capilar, este tipo de histéresis es característico de materiales que tienden a formar agregados de partículas los cuales generan poros, este tipo es característico de los compuestos tipo hidrotalcitas.

En la tabla 3.3 se muestran los datos de área superficial, tamaño medio de poro y el volumen total de poros, se observa que el tamaño y volumen de poro disminuyen ligeramente después del proceso de calcinación de la hidrotalcita; sin embargo, el diámetro medio del poro se encuentra en el mismo rango de valores para las 4 muestras y no se observa una relación directa de estos 2 parámetros con el área superficial (Ma *et al.*, 2011). El comportamiento de las hidrotalcitas al ser calcinadas, es contrario al reportado por Ramos *et al.* (2015), en donde al calcinar la hidrotalcita el área superficial reportada aumenta con el proceso de calcinación, no obstante el área superficial de las muestras de este trabajo son mayores a las reportadas. En el presente trabajo el área superficial disminuye con el proceso de calcinación. En el caso de la muestra HTMgAlFe, este comportamiento se asocia a que este sólido no perdió por completo su estructura laminar original, como se mostró en los resultados de DRX, aunque si se formó la mezcla de óxidos, una parte del material permaneció como hidrotalcita. De acuerdo a los resultados de esta técnica de análisis, los cuatro materiales se encuentran en el rango de los materiales mesoporosos (2- 50 nm), y el valor de área superficial se encuentra en el mismo rango reportado en la literatura, esto está de acuerdo a lo reportado en la literatura para estos materiales (Cruz, 2015).

Tabla 3. 3. Resultados de área superficial para las hidrotalcitas

Muestra	Este trabajo			Ramos <i>et al.</i> , 2015
	Diámetro de poro (nm)	Área superficial BET (m ² /g)	Volumen de poro (cm ³ /g)	Área superficial BET (m ² /g)
HTMgFe	7.3858	74.535	0.1376	-----

CAPITULO 3 RESULTADOS

HTCMgFe	7.2940	51.961	0.0947	-----
HTMgAlFe	7.7304	115.08	0.2224	70
HTCMgAlFe	7.4014	86.72	0.1605	82

Respecto al área superficial las muestras HTMgFe y su producto calcinado muestran un área superficial menor que las muestras HTMgAlFe y su producto calcinado. Debido a que el método de síntesis empleado y el proceso de calcinación aplicado es el mismo, esta diferencia en esta área superficial se debe a la presencia de aluminio en las muestras HTMgAlFe.

También se destaca que las muestras HTMgAlFe son similares a las reportadas por Ramos (2015) y cuya área superficial es menor a las muestras obtenidas en este trabajo, más adelante se presenta el efecto que tiene el área superficial en las muestras HTMgFe y HTMgAlFe respecto al proceso de adsorción.

3. 1. 5. Microscopia electrónica de barrido

A) HTMgFe

En la figura 3.14 se representan los resultados por el MEB para las muestras HTMgFe, HTCMgFe y HTCMgFe-F con 10 h de contacto. Se observa que la morfología para la HTMgFe es de placas grandes con partículas dispersas en su superficie, al calcinar la muestra dicha morfología cambia a hojuelas de tamaño casi homogéneo, lo que refleja el proceso de destrucción de la estructura de las hidrotalcitas, que favorece el proceso de adsorción al llevar a cabo la reconstrucción del material. En la muestra reconstruida con iones F⁻ la morfología vuelve a cambiar ya que se observa de nueva cuenta una placa grande con partículas dispersas en la superficie, similares a las obtenidas en la HTMgFe.

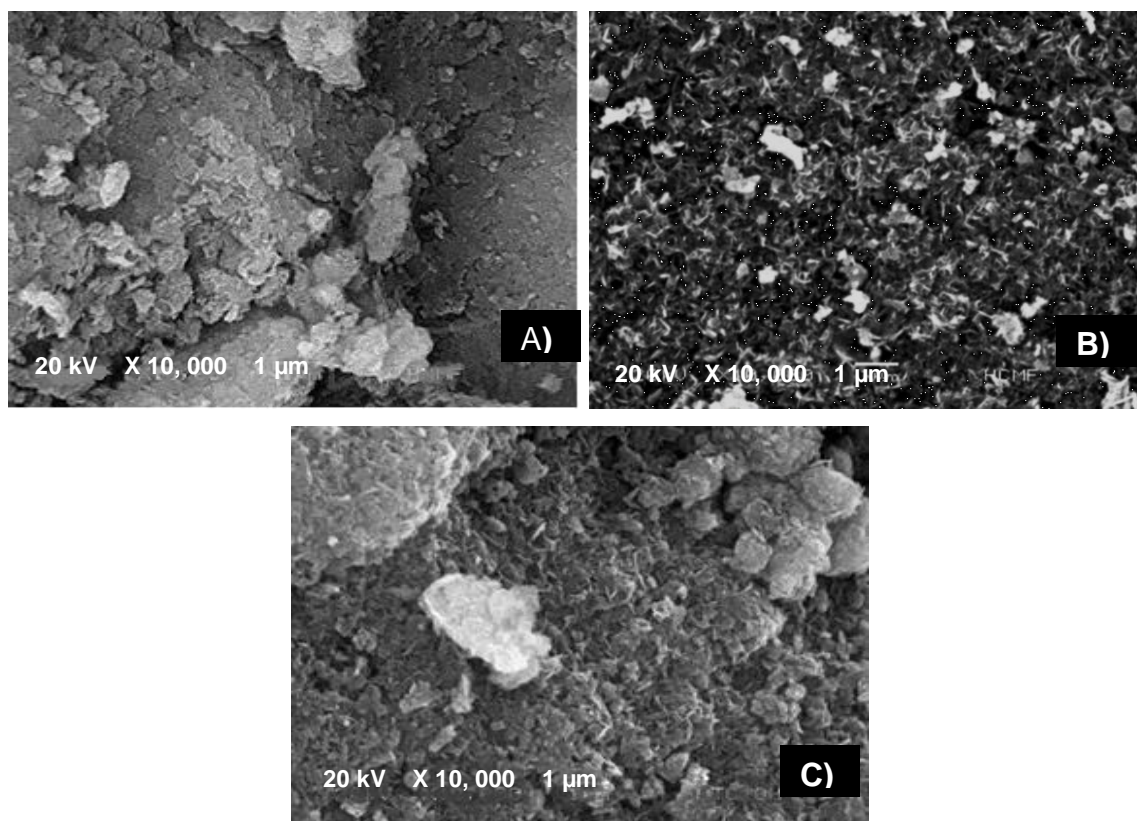


Figura 3.14. Micrografías para las muestras A) HTMgFe B) HTCMgFe
C) HTCMgFe-F

B) HTMgAlFe

En la figura 3.15 se presentan las micrografías para la HTMgAlFe, HTCMgAlFe, HTMgAlFe-F con 10 h de contacto. Estas muestras presentan un comportamiento similar, al de las muestras HTMgFe, una superficie grande con partículas dispersas a lo largo de todo el material en HTMgAlFe, estas disminuyen su tamaño después de calcinar la muestra, HTCMgAlFe y las partículas vuelven a incrementar su tamaño después de reconstruirla en HTCMgAlFe-F. Sin embargo en este material se observan partículas más grandes que en las mostradas en la micrografía de la HTCMgFe, lo que respalda los resultados obtenidos en DRX. (Mrad *et al.*, 2015).

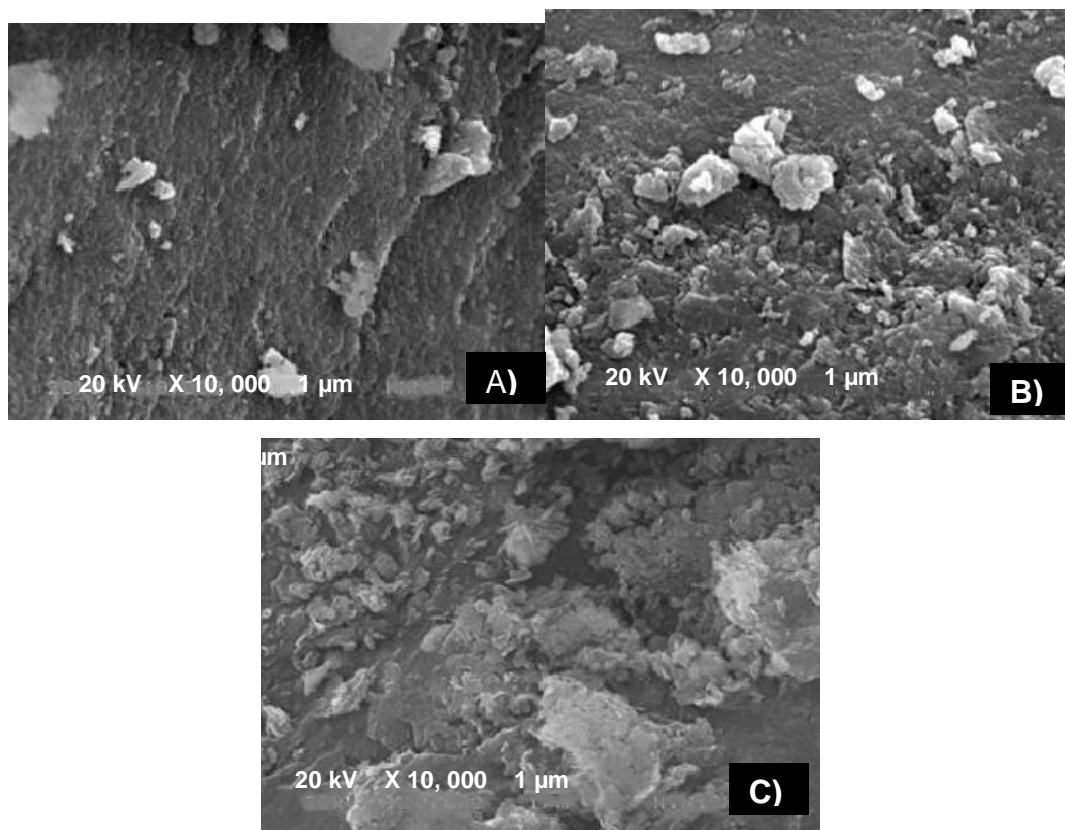


Figura 3.15. Micrografías para las muestras A) HTMgAlFe B) HTCMgAlFe
C) HTMgAlFe-F

3. 3. Cinéticas de adsorción

3. 3. 1. Tiempo

En la figura 3.16 se presentan los resultados obtenidos q_t vs tiempo, de las cinéticas de adsorción para los 4 materiales. Se observa un comportamiento similar para los sólidos HTMgFe, HTMgAlFe y HTCMgAlFe en los que a tiempos cortos la adsorción es rápida y a partir de las 10 h de contacto se alcanza un equilibrio aparente en el

CAPITULO 3 RESULTADOS

proceso. La muestra HTCMgFe muestra un comportamiento similar, una adsorción rápida pero no se alcanza un equilibrio de adsorción debido a que este material puede presentar una capacidad de adsorción mayor que el resto de los materiales, aunque no fue determinada. Debido a que la mayor parte de los materiales alcanzan un equilibrio a las 10 hr de contacto, se tomó este tiempo para los 4 materiales.

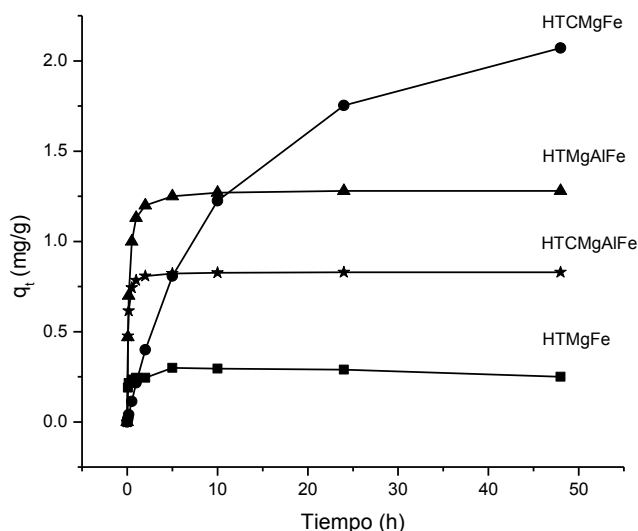


Figura 3.16. Cinética de adsorción para hidrotalcitas

En la tabla 3.4 se presentan los resultados de las cinéticas de adsorción para las muestras HTMgFe y HTMgAlFe y sus productos calcinados. Estas cinéticas se realizaron utilizando un tiempo de 48 horas. En todos los casos se observó una adsorción rápida en la etapa inicial seguida de una disminución a tiempos largos hasta las 48 h, como se describió en el párrafo anterior. Esta disminución puede estar relacionada con la saturación de los sitios de adsorción a través de los grupos OH^- presente en las láminas. A tiempos largos de contacto no hay desorción de material ya que a partir de 10 h la concentración permanece estable en las muestras HTMgFe, HTMgAlFe y HTCMgAlFe. En cuanto a los valores de k se observa que la velocidad de adsorción es rápida en HTMgFe y HTCMgAlFe, mientras que la velocidad es más

CAPITULO 3 RESULTADOS

lenta en las muestras HTCMgFe y HTMgAlFe, esto se ve reflejado en la q_e que para estos dos materiales es mayor lo que refleja una mayor adsorción cuando la constante de velocidad es menor.

Tabla 3.4. Resultados de cinéticas HTMgFe, HTCMgFe, HTMgAlFe, HTCMgAlFe

Material		Experimental	Ho	Lagergren
HT MgFe	q_e (mg/g)	0.300	0.273	0.265
	k	-----	87.63	13.57
	R^2	-----	0.773	0.773
HTC MgFe	q_e (mg/g)	1.850	2.000	1.76
	k	-----	5.60	5.60
	R^2	-----	0.951	0.923
HT MgAlFe	q_e (mg/g)	1.24	1.280	1.212
	K	-----	5.49	5.21
	R^2	-----	0.941	0.962
HTC MgAlFe	q_e (mg/g)	0.801	0.834	0.803
	k	-----	20.13	10.86
	R^2	-----	0.982	0.955

Para establecer el equilibrio de adsorción en los materiales HTMgFe y HTMgAlFe, los iones F^- intercambian lugar con los grupos OH^- , debido a la atracción entre el F^- y el Fe (Kumar *et al.*, 2014), y también son atraídos por la carga positiva de las láminas de la brucita (Teixeira *et al.*, 2018). Otros autores han estudiado la adsorción de aniones en hidrotalcitas y destacan el tamaño y la carga del anión en la interacción del compuesto, siendo más fáciles de intercalar los aniones más grandes y con doble carga (CO_3 , NO_3). En el caso del ión fluoruro, este no compite ni en carga, ni en tamaño, por lo que se propone que para los materiales HTMgFe y HTMgAlFe, el mecanismo de adsorción dominante es el desplazamiento entre los iones F^- y los grupos OH^- . Debido a esto, en el desplazamiento es probable que los iones F^- sean adsorbidos de manera preferencial solo en los sitios superficiales, ya que por su

CAPITULO 3 RESULTADOS

tamaño se dificulta que puedan competir por sitios interláminares y esto resulta en un equilibrio de adsorción. En cuanto a los grupos OH de la solución, no son competitivos con los iones fluoruro debido a su afinidad por la hidrotalcita y el Fe de las láminas (Turk *et al.*, 2009; Kumar *et al.*, 2014).

De acuerdo a los resultados obtenidos en función del tiempo, se observó que los materiales HTCMgFe y HTMgAlFe, fueron los que adsorbieron la mayor una mayor cantidad de fluoruros de la solución, los cuales se muestran en la figura 3.16. Este comportamiento se asocia a la velocidad de la reacción que para estos dos materiales fue más lenta y por lo tanto se incrementó la cantidad de fluoruro adsorbida. En esta misma figura se determina que a las 10 h, se alcanza una remoción del 90% de fluoruros en la HTMgFe y un 45% en la HTMgAlFe y estas tienden incrementar su adsorción de una manera más lenta, por lo que a las 10 h se determina como el tiempo óptimo de remoción.

Tabla 3.5. Remoción de fluoruros en HTCMgFe y HTMgAlFe

Cinéticas de Ho pH 9 HTCMgFe y HTMgAlFe						
Tiempo (h)	HTCMgFe			HTMgAlFe		
	q_t (mg/g)	$\pm DS$	Remoción (%)	q_t (mg/g)	$\pm DS$	Remoción (%)
0.00	0.000	0.000	0.00	0.00	0.000	0.00
0.08	0.019	0.025	1.25	0.47	0.025	22.50

CAPITULO 3 RESULTADOS

0.17	0.040	0.000	8.50	0.70	0.000	35.00
0.50	0.113	0.000	13.00	1.00	0.000	57.00
1.00	0.217	0.000	17.50	1.13	0.000	51.75
2.00	0.400	0.025	16.25	1.20	0.025	53.50
5.00	0.808	0.015	7.75	1.25	0.015	62.00
10.00	1.225	0.000	90.00	1.27	0.000	63.25
24.00	1.752	0.005	90.75	1.28	0.005	66.50
48.00	2.071	0.005	96.25	1.28	0.005	67.75

3. 3. 2. Influencia de pH

En la figura 3.17 se presenta el estudio cinético a diferentes valores de pH para la muestra HTCMgFe. El pH original de la solución de fluoruros es 9. Para este material se observa que el pH favorece a una mayor adsorción de F⁻ es de 9, que es el mismo de la solución y no requiere ajuste. El pH que menos favorece la adsorción es el de 3, debido quizás a la presencia de iones H⁺ que pueden combinarse con facilidad con los iones F⁻ (Gasser *et al.*, 2016). El valor más alto de adsorción fue en promedio 2 mg/L a 48 h de contacto para el resto de los valores de pH el tiempo de contacto es de 24 h, debido a que todos ellos, alcanzaron un equilibrio aparentemente a este tiempo y la cantidad adsorbida fue menor que para el pH de 9.

CAPITULO 3 RESULTADOS

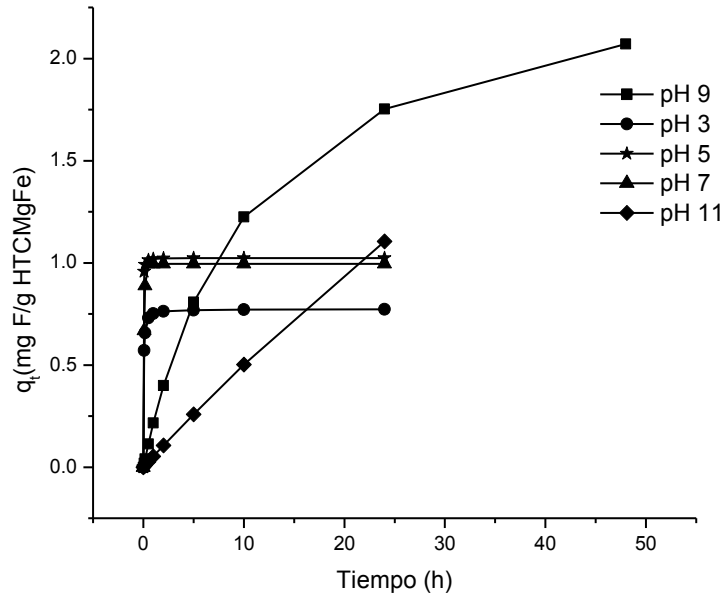


Figura 3.17. Cinética de adsorción para HTC MgFe a diferentes pH

En la figura 3.18 se presenta la cinética de adsorción para la muestra HTC MgAlFe. Para este material los pH 3 y 9 fueron los que reportaron la mejor adsorción, el resto de los pH mostró una adsorción rápida a tiempos cortos seguida de un equilibrio o saturación del material. A pH 3 y 9 la cantidad máxima de F^- adsorbida fue en promedio de 1.3 mg/L y los datos se ajustaron al modelo de Ho. A valores ácidos de pH por un lado, los iones F^- pueden combinarse con los iones H^+ dejando menos F^- disponibles para la adsorción, por otro lado a pH bajos se disuelve parcialmente el Mg de la hidrotalcita, esta muestra no ser hacen patentes ninguno de estos 2 efectos ya que su adsorción es tan alta como el valor de pH de 9.

CAPITULO 3 RESULTADOS

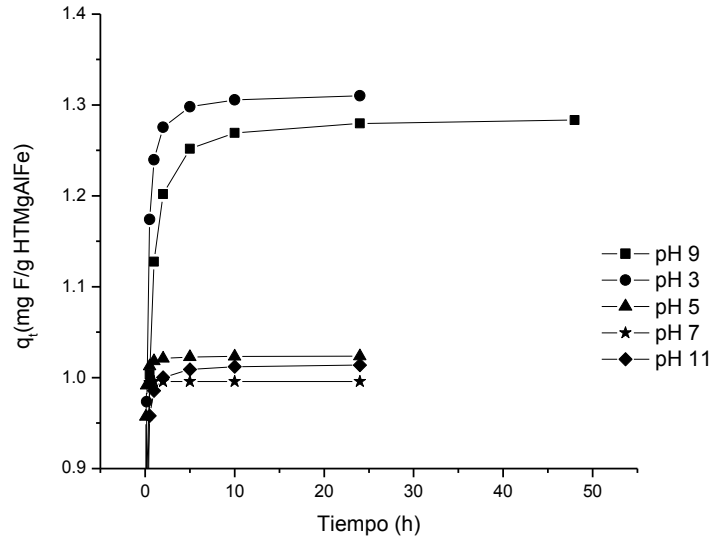


Figura 3.18. Cinética de adsorción para HTMgAlFe a diferentes pH

En la tabla 3.6 se presenta el resumen de los resultados de adsorción de las HTCMgFe y HTMgAlFe, se eligieron estas 2 muestras porque frente al tiempo de adsorción, estos materiales fueron los que adsorbieron la mayor cantidad de iones F⁻. Para ambos materiales se eligió el pH de 9 como el valor de trabajo para los estudios posteriores. Para la muestra HTMgAlFe el pH de 7 muestra una adsorción más alta, pero tiene en contra el ajuste de pH que debe hacerse, mientras que a pH de 9 no requiere este ajuste ya que es el pH de la solución.

CAPITULO 3 RESULTADOS

Tabla 3.6. Resultados de cinéticas HTCMgFe y HTMgAlFe a diferentes pH

HTCMgFe					HTMgAlFe				
pH		Experimental	Ho	Lagergren	pH		Experimental	Ho	Lagergren
3	q_e	0.855	0.773	0.754	3	q_e	0.800	1.313	1.254
	R^2	-----	0.198	0.203		R^2	-----	0.938	0.916
5	q_e	0.800	1.000	1.024	5	q_e	0.800	1.252	1.214
	R^2	-----	0.495	0.495		R^2	-----	0.853	0.831
7	q_e	1.000	1.052	0.996	7	q_e	1.590	1.364	1.289
	R^2	-----	0.690	0.662		R^2	-----	0.754	0.704
9	q_e	1.85	2.530	2.009	9	q_e	1.240	1.287	1.219
	R^2	-----	0.8554	0.870		R^2	-----	0.968	0.950
11	q_e	1.1	7.86	4.001	11	q_e	1.14	1.015	0.982
	R^2	-----	0.136	0.136		R^2	-----	0.808	0.795

Los resultados de la tabla 3.5 confirman que a pH 9 se obtienen valores de q_e más altos para ambos materiales, sin necesidad de realizar un ajuste en la solución.

3. 4. Isotermas

a) Fluoruros

Para este estudio se continuaron utilizando solo los sólidos HTCMgFe y HTMgAlFe, por ser los que adsorbieron una mayor cantidad de fluoruros en un tiempo estándar y sin ajuste de pH.

En la figura 3.19 se presentan los resultados de adsorción para la muestra HTCMgFe aplicado y ajustado a los modelos de Freundlich y Langmuir, para esta isoterma se ajustó la cantidad de adsorbente con el fin de mejorar la cantidad máxima de fluoruro adsorbida en este material. Tomando como criterio de selección el valor de R^2 que se presenta en las tablas 3.7 y 3.8 se observa que para la muestra HTCMgFe los resultados se ajustan al modelo de Langmuir, para esta muestra se propuso que el mecanismo de adsorción es por reconstrucción de la hidrotalcita. Para la muestra HTMgAlFe los resultados se ajustaron mejor al modelo de Freundlich, en este caso el mecanismo de adsorción se lleva a cabo por desplazamiento. Comparando los

CAPITULO 3 RESULTADOS

correspondientes valores para la capacidad de adsorción máxima HTMgAlFe $k_f= 0.312$ (Freundlich); para HTCMgFe la $q_m= 0.82$ (Langmuir). De los dos modelos aplicados se observa que los datos se ajustan mejor al modelo de Freundlich en el caso de la HTMgAlFe, únicamente tomando como criterio R^2 .

Esta adsorción se lleva a cabo en la superficie externa y extremos del espacio interlaminar. Esto es debido a que el CO_3^{2-} tiene mucha mayor afinidad por la interlámina de la hidrotalcita en comparación con los aniones univalentes como el F^- . Por el contrario de la isoterma de Langmuir muestra una capacidad de adsorción por monocapa. Para obtener los valores de q_e se utilizó la ecuación 7, descrita en el capítulo 1.

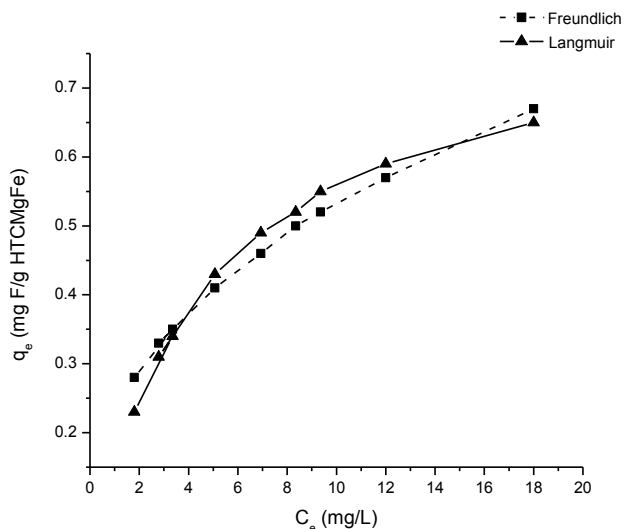


Figura 3.19. Isotermas de adsorción Langmuir y Freundlich para la adsorción de F^- en HTCMgFe

En la figura 3.20 se presentan los resultados de adsorción de F^- en HTMgAlFe, ajustados a los modelos de Langmuir y de Freundlich. Los resultados se ajustan también al modelo de Freundlich, la capacidad de adsorción (k_f) es 0.312, con un coeficiente de correlación de 0.95. Por lo tanto la adsorción se lleva a cabo en la

CAPITULO 3 RESULTADOS

superficie externa y extremos del espacio interlaminar; debido a que el CO_3^{2-} tiene mucha mayor afinidad por la interlámina de la hidrotalcita en comparación con los aniones univalentes como el F^- , esto significa que en la muestra HTMgAlFe el ión fluoruro no desplaza iones carbonato de la interlámina para incorporarse en los sitios disponibles, el desplazamiento lo puede realizar solo con los grupos OH^- debido a la alta afinidad entre el F^- y las moléculas de Fe (Kumar *et al.*, 2014). Mientras que en la muestra HTCMgFe los iones fluoruro no desplazan carbonatos, sino compiten con ellos por los sitios en la interlámina para reconstruir el material, es por ello que esta muestra resultó ser la más eficiente para remover F^- , ya que además de la superficie externa del sólido, algunos iones F^- pudieron quedar localizados en la interlámina removiendo una mayor cantidad de fluoruros a una velocidad más lenta de acuerdo a la constante calculada para este modelo.

Los dos modelos de isotermas descritos en este trabajo, aplican para equilibrios heterogéneos, en este caso la de iones fluoruro en solución acuosa sobre las hidrotalcitas con hierro. El modelo de Langmuir describe una adsorción en monocapa (Ma *et al.*, 2016) y el de Freundlich en multicapas y superficies heterogénea (Monier *et al.*, 2012). Tomando como criterio el ajuste de los resultados a cualquiera de los 2 modelos en los materiales HTCMgFe y HTMgAlFe, se asume que el proceso de adsorción se está llevando a cabo como lo describen los modelos propuestos, es decir, de manera preferencia sobre la superficie de los materiales, en monocapa y multicapas respectivamente.

CAPITULO 3 RESULTADOS

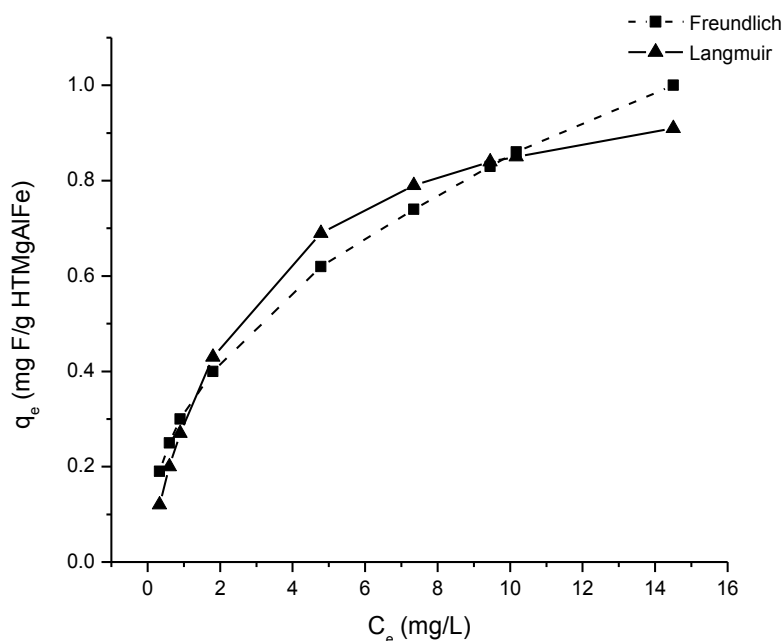


Figura 3.20. Isotermas de adsorción Langmuir y Freundlich para adsorción de F^- en HTMgAlFe

En la tabla 3.7 se muestran los parámetros determinados para la adsorción de fluoruros utilizados aplicando el modelo de Freundlich. Se mencionó antes que para la muestra HTMgAlFe este modelo se ajusta mejor obteniendo una k_f de 0.312; en cuanto al valor de n que para este modelo se refiere a la intensidad de adsorción, el cual al tener un valor cercano a la unidad por la izquierda o por la derecha favorece el proceso de adsorción, resultó similar para los 2 materiales, para ambos n es mayor a 2 por lo que la adsorción no está muy favorecida.

CAPITULO 3 RESULTADOS

Tabla 3.7. Parámetros de adsorción de Freundlich y coeficientes de correlación para la adsorción de F⁻

Muestra	Parámetros			k_f	n	R ²
	pH	Sólido (g)	Solución (mL)			
HTCMgFe	9	0.05-1.0	10	0.22	2.6	0.66
HTMgAlFe	9	0.05-1.0	10	0.312	2.29	0.95

En la tabla 3.8 se presentan las condiciones aplicadas en las isothermas ajustadas al modelo de Langmuir, donde el pH (9), el tiempo (10 h) y la cantidad de solución (10 mL) fueron fijos, la variante utilizada fue la cantidad de sólido (0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.30, 0.40, 0.50, 0.70 y 1.0 g). Se observa un factor de correlación de 0.74 para HTCMgFe y de 0.89 para HTMgAlFe. Para la cantidad adsorbida en la monocapa es mayor en la HTMgAlFe con un valor de 1.07.

Tabla 3.8. Parámetros de adsorción de Langmuir y coeficientes de correlación para la adsorción de F⁻

Muestra	Parámetros			q_m	C_e	R ²
	pH	Sólido (g)	Solución (mL)			
HTCMgFe	9	0.05-1.0	10	0.82	0.22	0.74
HTMgAlFe	9	0.05-1.0	10	1.07	0.37	0.89

b) Fluoruros con DQO

El estudio de adsorción con los materiales HTCMgFe y HTMgAlFe, también se realizó con fluoruros en presencia de DQO (materia orgánica) para determinar la influencia que está tiene en el proceso de adsorción. La DQO se presentó en este estudio de

CAPITULO 3 RESULTADOS

adsorción como un interferente, debido a que la DQO como parámetro que está asociado a la materia orgánica, es una de las formas más comunes de contaminación en los cuerpos de agua. Esta influencia es visible en el ajuste de los datos a los modelos de Freundlich y Langmuir.

En la figura 3.21 se presentan isotermas para la muestra HTCMgFe para fluoruros en presencia de DQO. El comportamiento de ambos ajustes cambia al incorporar la DQO en la solución con F^- , ambas curvas son diferentes a las del ión fluoruro.

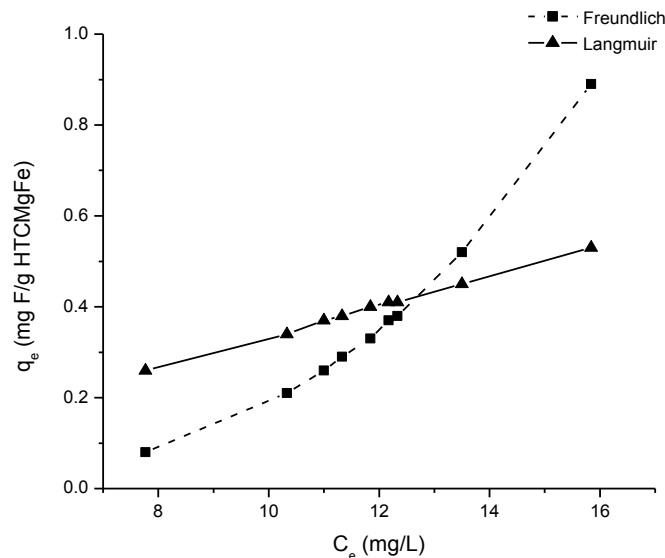


Figura 3.21. Isotermas de adsorción Langmuir y Freundlich para para HTCMgFe con DQO

En ambos ajustes, se observa que ambos se observa que la R^2 se ajusta al modelo de Freundlich para las muestras HTCMgFe y HTMgAlFe, este modelo describe que la adsorción se lleva a cabo en multicapas y en superficie heterogénea. En el caso de la muestra HTMgAlFe el modelo de adsorción no cambia al utilizar una solución con F^- o

CAPITULO 3 RESULTADOS

una con F⁻ y DQO. En el caso de la muestra HTCMgFe la adsorción cambia del modelo de Langmuir a Freundlich. Este cambio se explica por el gran tamaño de las moléculas de la materia orgánica que impiden que los iones fluoruro entren a los sitios de adsorción de la hidrotalcita, por ello, la recuperación de la estructura laminar se produce con los iones fluoruro, grupos OH⁻ y algunas moléculas de carbonato. En la tabla se presenta un resumen con los parámetros calculados para los modelos de Freundlich y Langmuir para la adsorción de F⁻ y DQO como interferente.

Tabla 3.9 Parámetros de Freundlich y Langmuir para la adsorción de F⁻/DQO

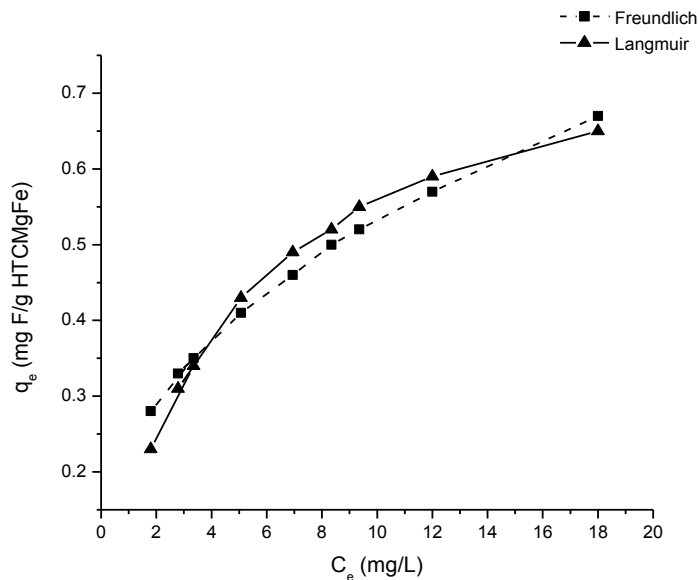
	Freundlich			Langmuir		
	<i>k_f</i>	<i>n</i>	R ²	<i>q_m</i>	<i>b</i>	R ²
HTCMgFe (F⁻/DQO)	0.0075	0.315	0.808	0.00075	-17.45	0.6661
HTMgAlFe (F⁻/DQO)	0.2404	1.651	0.988	0.2050	0.2255	0.9817

En la figura 3.19 se presentan los ajustes a los modelos de Freundlich y Langmuir para la adsorción en HTMgAlFe de fluoruros en presencia de materia orgánica. Se observa que el comportamiento de ambos ajustes es muy similar, lo contrario a la muestra HTCMgFe.

La cantidad de fluoruros adsorbida por ambos materiales es mayor que al utilizar una solución con DQO como interferente. En el caso de la muestra HTCMgFe, la adsorción se lleva a cabo por la reconstrucción de material (efecto memoria). Al utilizar una solución con DQO, las moléculas de gran tamaño que conforman este parámetro, pueden obstruir el proceso de adsorción, pero no compiten con los iones carbonato o fluoruro por los sitios para reconstruir la hidrotalcita. Esta obstrucción disminuye la cantidad de fluoruro que el material puede utilizar para reconstruirse, disminuyendo

CAPITULO 3 RESULTADOS

así la cantidad de fluoruros removida y disminuyendo la capacidad de adsorción del material. En el caso de la muestra HTMgAlFe, el mecanismo de adsorción se da por desplazamiento de iones F^- por OH^- , y al igual que para la reconstrucción, las moléculas de gran tamaño que conforman la DQO obstruyen el desplazamiento entre los iones F^- y los grupos OH^- , disminuyendo también la capacidad de adsorción de este material.



En la figura 3.19 Isotermas de adsorción Langmuir y Freundlich para para HTMgAlFe con DQO

En la tabla 3.10, se presentan los resultados obtenidos de las isotermas aplicadas a los dos materiales estudiados HTCMgFe y HTMgAlFe en solución de F^- y F^-/DQO . En esta tabla se observa que el ajuste de la HTCMgFe al modelo de Langmuir, en el que se describe una adsorción monocapa, con una capacidad máxima de adsorción de 0.82 mg/g, esta misma muestra con DQO como interferente se ajusta al modelo de Freundlich y el k_f de 0.0075, lo que demuestra que la capacidad de adsorción disminuye en presencia de la DQO. Para la muestra HTMgAlFe ajustada al modelo de Freundlich con F^- mostró una k_f de 0.312 y con F^-/DQO k_f de 0.2404 lo que de nueva

CAPITULO 3 RESULTADOS

cuenta demuestra que las moléculas de DQO obstruyen el proceso de adsorción disminuyendo la cantidad de fluoruros adsorbida.

En cuanto a los valores de n calculados para esta muestra, se observa que todos están alejados de la unidad, por la izquierda o la derecha, lo que no favorece la adsorción.

Tabla 3.10. Resultados aplicando los modelos de adsorción

	Freundlich			Langmuir		
	k_f	n	R^2	q_m	b	R^2
HTCMgFe (F ⁻)	0.220	2.600	0.660	0.820	1.780	0.7044
HTCMgFe (F⁻ DQO)	0.0075	0.315	0.808	0.00075	-17.45	0.6661
HTMgAlFe (F ⁻)	0.312	2.290	0.950	1.070	0.370	0.890
HTMgAlFe (F⁻ DQO)	0.2404	1.651	0.988	0.2050	0.2255	0.9817

CONCLUSIONES

Las conclusiones que se obtuvieron de este trabajo son: se prepararon 2 compuestos tipo hidrotalcita HTMgFe y HTMgAlFe, sintetizados por el método de coprecipitación, físicamente, se obtuvieron polvos finos de coloración marrón tanto para las muestras calcinadas y sin calcinar.

La caracterización de las hidrotalcitas permitió confirmar mediante FTIR y DRX las estructuras láminares para las muestras HTMgFe y HTMgAlFe, y la mezcla de óxidos formada tras el proceso de calcinación para las muestras HTCMgFe y HTCMgAlFe. Por otro lado, la caracterización superficial de los materiales, por un lado permitió confirmar un cambio.

De manera general, el estudio de pH en el proceso de adsorción mostró que la adsorción se realiza de una manera más eficiente a un pH de 9, el cual es el pH de la solución, por lo que no fue necesario ajustarlo a un valor en particular. El tiempo en el proceso de adsorción mostró que a tiempos cortos la adsorción es rápida y a tiempos largos se alcanza un equilibrio aparente, siendo el tiempo óptimo de contacto de 10 h.

En cuanto a la capacidad de adsorción determinada de las cinéticas de adsorción, la q_e calculada para HTCMgFe fue de 1.85 mg de F^- /g, para este material la adsorción se llevó a cabo por un lado debido a la propiedad que presentan las hidrotalcitas calcinadas de efecto memoria, el cual permite la reconstrucción del material tomando aniones (fluoruro) de la solución, y por otro debido a la cantidad de Fe en la muestra, es este sólido en el que se asume una mayor cantidad de hierro en la estructura del material.

Para la muestra HTMgAlFe la cantidad adsorbida fue de 1.24 mg de F^- /g, en el caso de esta muestra la adsorción se llevó a cabo por desplazamiento, iones F^- sustituyen

a los grupos OH^- , en esta muestra también influye la presencia del Al en la estructura de la hidrotalcita el cual favorece la retención de iones F^- .

Los resultados experimentales de las isothermas de adsorción se realizaron para las muestras HTCMgFe y HTMgAlFe, variando la masa del adsorbente. Primero se realizó el contacto solo con iones fluoruro y los resultados de la isoterma se ajustaron a los modelos Langmuir y Freundlich respectivamente, que promueven una adsorción en monocapa y multicapa en una superficie heterogénea. Después se realizaron las isothermas utilizando fluoruros con DQO como interferente, en este caso ambas muestras se ajustaron el modelo de Freundlich es decir a una adsorción multicapa. El proceso de adsorción con DQO como interferente se ve influido por el tamaño de las moléculas que conforman la materia orgánica, las cuales disminuyen la cantidad de fluoruro adsorbida en cada material.

BIBLIOGRAFÍA

- Análisis de agua - determinación de la demanda Química de oxígeno en aguas naturales, Residuales y residuales tratadas - método de Prueba - parte 2 - Determinación del índice de la demanda química de oxígeno – método de Tubo sellado a pequeña escala. Norma Mexicana NMX-AA-030-2-SCFI-2011. Diario Oficial de la Federación, 2011
- Análisis de aguas - determinación de fluoruros en aguas naturales, residuales y residuales tratadas. Norma Mexicana NMX-AA-077-SCFI-2001. Diario Oficial de la Federación, 2001
- Bhatnagar, A., Kumar, E., & Sillanpää, M. (2011). Fluoride removal from water by adsorption-A review. *Chemical Engineering Journal*, 171(3), 811–840. <http://doi.org/10.1016/j.cej.2011.05.028>
- Bhatnagar, & Sillanpää, M. (2017). Removal of natural organic matter (NOM) and its constituents from water by adsorption. A review. *Chemical Engineering Journal*, 497-510. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.09.098>
- Bruna, F. (2010). Aplicación de hidrotalcitas como adsorbentes para la reducción de la contaminación por plaguicidas de aguas y suelos. Universidad de Córdoba.
- Cavani, F., Trifiró, F., & Vaccari, A. (1991). Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications. *Catalysis Today*, 11, 173–301. [http://doi.org/10.1016/0920-5861\(91\)80068-K](http://doi.org/10.1016/0920-5861(91)80068-K)
- Chaar, D., Pavlovic, I., Bruna, F., Ulibarri, M. A., Draoui, K., & Barriga, C. (2010). Applied Clay Science Removal of nitrophenol pesticides from aqueous solutions by layered double hydroxides and their calcined products. *Applied Clay Science*, 50(3), 292–298. <http://doi.org/10.1016/j.clay.2010.08.002>
- Chao, M.-R., Hu, C.-W., & Chen, J.-L. (2016). Glass substrates crosslinked with

tetracycline-imprinted polymeric silicate and CdTe quantum dots as fluorescent sensors. *Analytica Chimica Acta*, 925, 61–69. <http://doi.org/10.1016/j.aca.2016.04.037>

Cheng, X., Huang, X., Wang, X., & Sun, D. (2010). Influence of calcination on the adsorptive removal of phosphate by Zn – Al layered double hydroxides from excess sludge liquor. *Journal of Hazardous Materials*, 177(1-3), 516–523. <http://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.12.063>

Conterposito, E., Gianotti, V., Palin, L., Boccaleri, E., & Viterbo, D. (2017). Facile preparation methods of hydrotalcite layered materials and their structural characterization by combined techniques. *Inorganica Chimica Acta*. <http://doi.org/10.1016/j.ica.2017.08.007>

Contreras-Ruiz, J. C., Martínez-Gallegos, M. S., & Ordoñez-Regil, E. (2016). Materials Characterization Surface fractal dimension of composites TiO₂ -hydrotalcite, 121, 17–22. <http://doi.org/10.1016/j.matchar.2016.09.032>

Cruz, G. (2015). Comportamiento de naranja de metilo y naranja 10 (orange G) en presencia de compuestos tipo hidrotalcita de mg / ai y mg / fe " presencia de compuestos tipo hidrotalcita de mg / ai y mg / fe . Universidad Nacional Autónoma de México.

Ekka, B., Dhaka, R. S., Kishore, R., & Dash, P. (2017). Fluoride removal in waters using ionic liquid-functionalized alumina as a novel adsorbent. *Journal of Cleaner Production*, 151, 303–318. <http://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.03.061>

Freitas, O., & Chmielarz, L. (2017). Microporous and Mesoporous Materials Dual-función hydrotalcite-derived adsorbents with sulfur storage properties : Dyes and hydrotalcite fate in adsorption-regeneration cycles ski a , Agnieszka We Wojciech Stawin, 250, 72–87. <http://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.05.017>

-
-
- Gasser, M. S., Mekhamer, H. S., & Rahman, R. O. (2016). Optimización of the utilización of Mg/Fe hydrotalcite like compounds in the removal of Sr(II) from aqueous solución. *Journal of Enviromental Chemical Engineering*, 1–12.
- Hincapié, G., López, D., & Moreno, A. (2017). Infrared analysis of methanol adsorptión on mixed oxides derived from Mg / Al hydrotalcite catalysts for transesteri fi catión reacciones. *Catalysis Today*, (7), 0–1. <http://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.05.052>
- Kato, M., Azimi, M. D., Fayaz, S. H., Shah, M. D., Hoque, M. Z., Hamajima, N., Yoshinaga, M. (2016). Uranium in well drinking water of Kabul, Afghanistan and its effective, low-cost depuración using Mg-Fe based hydrotalcite-like compounds. *Chemosphere*, 165, 27–32. <http://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.08.124>
- Kumar, E., Bhatnagar, A., Hogland, W., Marques, M., & Sillanp, M. (2014). Interacción of aniónic pollutants with Al-based adsorbents in aqueous media - A review. *Chemical Engineering Journal*, 241, 443–456. <http://doi.org/10.1016/j.cej.2013.10.065>
- Li, D., Lu, M., Aragaki, K., Koike, M., Nakagawa, Y., & Tomishige, K. (2016). Characterización and catalytic performance of hydrotalcite-derived Ni-Cu alloy nanoparticles catalysts for steam reforming of 1-methylnaphthalene. *Applied Catalysis B: Environmental*, 192, 171–181. <http://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.03.052>
- Loganathan, P., Vigneswaran, S., Kandasamy, J., & Naidu, R. (2013). Defluoridación of drinking water using adsorptión processes. *Journal of Hazardous Materials*, 248-249, 1–19. <http://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.12.043>
- Ma, W., Chen, Y., Zhang, W., & Zhao, W. (2017). Performance and mechanism of Mg-Ca-Fe hydrotalcite-like compounds for fl uoride removal from aqueous solución. *Journal of Fluorine Chemistry*, 200 (April), 153–161. <http://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2017.06.012>

-
- Ma, W., Zhao, N., Yang, G., Tian, L., & Wang, R. (2011). Removal of fluoride ions from aqueous solution by the calcination product of Mg – Al – Fe hydrotalcite-like compound. 268 (1-3), 20–26. <http://doi.org/10.1016/j.desal.2010.09.045>
- Ma, R., Zhua J., Wua B., Li X. (2016). Adsorptive removal of organic chloride from model jet fuel by Na-LSX zeolite: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. 321–330. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2016.08.028>
- Martínez-Gallegos, G., Rosano-Ortega², J. González-Juárez¹, B. Pérez-Armendáriz, A. Vega-Lebrún, Macedo, Illescas. (2017). A simulated column packed with soil-activated carbon for organic matter removal. *Soil and Tillage Research* (2017), 130–135. <https://doi.org/10.1016/j.still.2017.03.010>
- Maron, S., & Prutton, C. (2008). *Fundamentos de fisicoquímica*. LIMUSA.
- Maroño, M., & Torreiro, Y. (2012). Estudios de captura CO₂ a escala de Laboratorio y selección del adsorbente más prometedor. *Informes Tecnicos Ciemat*, 1–80. Retrieved from http://www.iaea.org/inis/coleccion/NCLCollectionStore/_Public/44/019/44019545.pdf
- Mehta, D., Mazumdar, S., & Singh, S. K. (2015). Journal of Water Process Engineering Magnetic adsorbents for the treatment of water / wastewater — A review. *Journal of Water Process Engineering*, 7, 244–265. <http://doi.org/10.1016/j.jwpe.2015.07.001>
- Monier M., Abdel-Latif D.A., 2012. Preparation of cross-linked magnetic chitosan-phenylthiourea resin for adsorption of Hg(II), Cd(II) and Zn(II) ions from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*. 209–210, 240-249 <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.01.015>
- Mrad, R., Cousin, R., Aoun, N., & Tidahy, L. (2015). Comptes Rendus Chimie Degradation of VOCs and NO₂ over Mg (Cu) AlFe mixed oxides derived from hydrotalcite-like compounds ´ gradation de compose, 18, 351–357.

<http://doi.org/10.1016/j.crci.2014.08.005>

Ocadiz, D. S. (2015). Síntesis y caracterización de compuestos tipo hidrotalcita (mg/al-la) así como la evaluación de óxidos mixtos para la degradación del diclofenaco sódico. Instituto Politécnico Nacional.

Ogata, F., Ueta, E., & Kawasaki, N. (2017). Journal of Industrial and Engineering Chemistry Characteristics of a novel adsorbent Fe – Mg-type hydrotalcite and its adsorption capability of As (III) and Cr (VI) from aqueous solution. Journal of Industrial and Engineering Chemistry. <http://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.10.005>

Otero Izquierdo R. (2015). Mesoporosos ordenados como adsorbentes titulo : Aplicación de hidrotalcitas y sólidos mesoporosos ordenados como adsorbentes de herbicidas.

Otero, R., Fernández, J. M., González, M. A., Pavlovic, I., & Ulibarri, M. A. (2013). Pesticides adsorption – desorption on Mg – Al mixed oxides . Kinetic modeling , competing factors and recyclability. Chemical Engineering Journal, 221, 214–221. <http://doi.org/10.1016/j.cej.2013.02.007>

Owusu-Agyeman, I., Shen, J., & Iris, A. (2018). Science of the Total Environment Renewable energy powered membrane technology : Impact of pH and ionic strength on fluoride and natural organic matter removal. Science of the Total Environment, 621, 138–147. <http://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.11.111>

Pandi, K., Periyasamy, S., & Viswanathan, N. (2017). Remediation of fluoride from drinking water using magnetic iron oxide coated hydrotalcite/chitosan composite. International Journal of Biological Macromolecules. <http://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.02.037>

Pérez, W. A., Echeverri, D. A., & Rios, L. A. (2015). Síntesis y caracterización de catalizadores tipo hidrotalcita dopados con Fe³⁺ para la producción de monoglicéridos y diglicéridos de aceite de soya. Información Tecnológica, 26(2), 79–88. <http://doi.org/10.4067/S0718-07642015000200010>

-
-
- Ramos, k., jiménez, y., & linares, c. (2015). Síntesis y caracterización de óxidos: mgal, mgfe, feal y mgfeal para la degradación de fenol con foto-fenton solar. *Rev. LatinAm. Metal. Mat*, 35(2), 23–6.
- Serrano, J. E., & Reina, E. (2015). Análisis de los efectos de una elevada DQO lentamente biodegradable por medio de la Respirimetría y Bioindicación microscópica en el fango activo de una EDAR urbana, 1–11.
- Sikander, U., Sufian, S., & Salam, M. A. (2017). A review of hydrotalcite based catalysts for hydrogen production systems. *Internatióonal Journal of Hydrogen Energy*, 42(31), 19851–19868. <http://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.06.089>
- Singh, G. M., Kaushik, S. K., & Mukherji, S. (2016). Revelatióons of an overt water contaminatióon. *Medical Journal Armed Forces India*, 8–13. <http://doi.org/10.1016/j.mjafi.2016.08.013>
- Singh, J., Singh, P., & Singh, A. (2016). Fluoride ióons vs removal technologies: A study. *Arabian Journal of Chemistry*, 9, 815–824. <http://doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.06.005>
- Tomar, V., Prasad, S., & Kumar, D. (2013). Adsorptive removal of fl uoride from water samples using Zr – Mn composite material. *Microchemical Journal*, 111, 116–124. <http://doi.org/10.1016/j.microc.2013.04.007>
- Treybal, R. (1988). Operacióones de transferencia de masa (2da Edicióon). McGraw Hill.
- Urquiza, C. I. (2013). Preparacióon de hidrocalcita Cu/Al y su evaluacióon en la reaccióon de Huisgen multicomponente asistida por microondas. Universidad Autóonoma Metropolitana.
- Valente, J. S., Pfeiffer, H., Lima, E., Prince, J., & Flores, J. (2011). Cyanoethylatióon of alcohols by activated Mg – Al layered double hydroxides : Influence of rehydratióon conditióons and Mg/Al molar ratio on Brönsted basicity. *Journal of Catalysis*, 279(1), 196–204. <http://doi.org/10.1016/j.jcat.2011.01.018>
- Wan, D., Liu, Y., Xiao, S., Chen, J., & Zhang, J. (2015). Uptake fluoride from water by

-
-
- caclined Mg-Al-CO₃ hydrotalcite: Mg/Al ratio effect on its structure, electrical affinity and adsorptive property. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 469, 307–314. <http://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2015.01.045>
- Wang, K., Ma, J., Yao, Z., Zhang, W., & Komarneni, S. (2016). Synthesis and photocatalytic properties of new ternary Ni-Fe-Cr hydrotalcite-like compounds. *Ceramics International*, 42.
- Yang, C., Liao, L., Lv, G., Wu, L., Mei, L., & Li, Z. (2016). Synthesis and characterization of Mn intercalated Mg-Al hydrotalcite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 479, 115–120. <http://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.06.057>
- Yang, Z., Fischer, H., & Polder, R. (2014). Synthesis and characterization of modified hydrotalcites and their ion exchange characteristics in chloride-rich simulated concrete pore solution. *Cement and Concrete Composites*, 47, 87–93. <http://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2013.03.008>
- Zhang, Y., & Jia, Y. (2016). Fluoride adsorption onto amorphous aluminum hydroxide: Roles of the surface acetate anions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 483, 295–306. <http://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.08.054>