



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE  
MÉXICO  
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES  
CUAUTITLÁN**

**SÍNTESIS DE HIDRÓXIDOS DE DOBLE LÁMINA (HDL) A  
PARTIR DE Mg/Al/NO<sub>3</sub>/NaOH Y SU APLICACIÓN EN LA  
ADSORCIÓN DE FOSFATOS EN SISTEMAS ACUÍFEROS.**

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:**

**INGENIERO QUÍMICO**

**PRESENTA:**

**JERÓNIMO JAVIER HERNÁNDEZ SCHLESKE**

**ASESOR: DR. JOSÉ FRANCO PÉREZ ARÉVALO**

**CUAUTITLÁN IZCALLI, EDO. DE MEX.**

**2010**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN  
UNIDAD DE LA ADMINISTRACION ESCOLAR  
DEPARTAMENTO DE EXAMENES PROFESIONALES

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS

FACULTAD DE ESTUDIOS  
SUPERIORES CUAUTITLAN



DEPARTAMENTO DE

ATN: L. A. ARACELI HERRERA HERNANDEZ  
Jefe del Departamento de Exámenes  
Profesionales de la FES Cuautitlán

DRA. SUEMI RODRIGUEZ ROMO  
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLAN  
PRESENTE

Con base en el art. 28 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos la Tesis :

Síntesis de hidróxidos de doble lámina (HDL) a partir de Mg/Al/NO<sub>3</sub>  
NaOH y su aplicación en la adsorción de fosfatos en sistemas  
acuíferos.

que presenta el pasante: Jerónimo Javier Hernández Schleske  
con número de cuenta: 30302389-2 para obtener el título de :  
Ingeniero Químico

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

ATENTAMENTE  
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"

Cuautitlán Izcalli, Méx. a 06 de septiembre de 2010.

PRESIDENTE Dr. José Franco Pérez Arévalo José Franco

VOCAL Dra. Ana Leticia Fernández Ugarrío Ana Leticia Fernández Ugarrío

SECRETARIO Q. María Eugenia Carbajal Arenas María Eugenia Carbajal Arenas

PRIMER SUPLENTE Dr. Cesar Soto Figueroa Cesar Soto

SEGUNDO SUPLENTE MC. Gilberto Atilano Amaya Ventura Gilberto Atilano

## Dedicatoria:

No solo esta tesis si no toda mi carrera profesional se la quiero dedicar a mis padres, Javier y Genoveva a ellos que me enseñaron tantas cosas que ahora quiero agradecerles y decirles:

*“Los amo y agradezco a Dios infinitamente por haberme otorgado los mejores padres. Ustedes que me dieron consejos tan sabios que a lo largo de mi vida me han ayudado, regaños tan severos que me hicieron regresar al camino del bien y sobretodo ese gran amor a manos llenas que me hizo ser el hombre que ahora soy”*

*“Mamá jamás podría terminar de agradecerte la paciencia, el amor, la comprensión que me diste a lo largo de mi vida. Que a pesar de mi mal humor siempre estuviste ahí en los malos y buenos momentos de mi vida. Te amo”*

*“Papá gracias de todo corazón por esos consejos que me diste a lo largo de mi vida, los cuales me han hecho entender la vida y sobretodo madurar, además no tengo como agradecer ese amor que raras veces expresabas pero con un abrazo o hasta un regaño sabias dar. Te amo”*

También quisiera dedicar esta tesis a personas importantes de mi familia.

- A mi hermana Katya que durante toda mi infancia vivimos cosas buenas y malas, que a pesar de nuestros enojos y peleas siempre terminamos por reconciliarnos y disfrutar de la vida juntos “te quiero”
- A mi sobrino Joshua, que con sus risas y ocurrencias, me hacen olvidar mis problemas
- A mi abuela Isabel que desde niño me enseñó que en la vida hay que luchar y saber apreciar las cosas que uno tiene “dundi dri jamodi”
- A mis abuelos Alfredo y Berta Alicia (mi mamá) que desde el cielo me han acompañado a lo largo de mi vida.
- A mi tía abuela, mi padrino Mario y mi tía Nirva (Tillita), que me han hecho pasar las mejores vacaciones y también los mejores momentos de mi vida “ los quiero muchísimo”
- A mi tía Calena (q.e.d), mi tía Juanita, mi tía Viky, mi tía Nirva Schleske y sobre todo a mi abuela Jovita que siempre creyeron en mi.

# Agradecimientos:

Existen tantas personas a las cuales quiero agradecer que nunca terminaría por enumerarlas así es que trataré de que vallan la mayor cantidad.

- Gracias de todo corazón al Dr. Franco por su apoyo, paciencia y motivación a lo largo de mi servicio social y mi trabajo de tesis, ya que sin su ayuda, este trabajo no hubiera sido concluido.
- A la Universidad Nacional Autónoma de México ya que desde el CCH-Naucalpan hasta la FES-Cuautitlán, sus académicos me otorgaron herramientas con las cuales he enfrentado problemas de diversas índoles.
- A la Dra. Ana Leticia, que siempre estuvo dispuesta a ayudarme en la obtención de los difractogramas de todos los materiales sintetizados así como en las revisiones del presente trabajo
- A la profesora María Eugenia, al Dr. Cesar Soto y al Maestro Gilberto Amaya por las revisiones a este trabajo
- Al hermano Jerónimo de Jesús, mi guía espiritual, que me ha sabido guiar a lo largo de toda mi vida me ha llevado por el camino del bien.
- A una persona muy especial en mi vida Adriana y mis amigos Daniel, Nayelli, Christian, Nayeli, Jonathan por su cariño y esos momentos tan gratos que me hicieron pasar nunca los olvidaré y espero nunca dejarlos de ver.

# Prólogo

Actualmente los materiales nanoestructurados han llamado la atención de los investigadores a nivel mundial, debido a sus propiedades y características novedosas, que pueden ser empleadas, entre otras cosas, para el control ambiental. Uno de estos materiales son los hidróxidos de doble lámina (HDL), los cuales, son compuestos laminares que consisten en hojas de hidróxidos metálicos cargadas positivamente, que son neutralizadas por aniones y moléculas de agua en la región interlaminar. Estos materiales presentan entre otras ventajas; un método de preparación relativamente simple y de bajo costo; además, por si fuera poco, es posible sintetizar hidróxidos de doble lámina con diferentes características, ya que al variar factores, que van desde la selección de los cationes divalentes y trivalentes, las concentraciones molares de los mismos, la relación molar entre ellos, la variedad de aniones que pueden ser intercalados en la región interlaminar, hasta el método de síntesis, etc., hace que se obtengan HDL con características diferentes. Debido a la diversidad de HDL que se pueden sintetizar, estos materiales pueden ser empleados en diferentes áreas, por ejemplo en: catálisis, adsorción, intercambio iónico, electroquímica, etc.

Por otro lado, se sabe que el aumento de fosfato en sistemas acuíferos, ocasiona el crecimiento de algas en la superficie, lo cual provoca la anoxia del medio, lo que conlleva a que el sistema acuífero presente una apariencia, olor y sabor desagradables; esto lleva consigo el deterioro de la fauna acuática.

En el presente trabajo de tesis se sintetizaron diferentes hidróxidos de doble lámina a partir de los precursores: Mg/Al/NO<sub>3</sub>/NaOH, variando la relación molar de aluminio  $x$  ( $x = \text{moles Al}^{3+} / (\text{moles Al}^{3+} + \text{moles Mg}^{2+})$ ) y el pH de síntesis; cada material sintetizado fue caracterizado mediante la técnica de difracción de rayos-X; seleccionando así, los mejores materiales para aplicarlos en la adsorción de fosfatos en sistemas acuosos y acuíferos.

### **Objetivo General.**

El objetivo general del presente trabajo de tesis consistió en establecer las condiciones de síntesis de hidróxidos de doble lámina a partir de los precursores: Mg/Al/NO<sub>3</sub>/NaOH, al variar la relación molar de aluminio (x) y el pH de síntesis, para posteriormente determinar sus propiedades estructurales mediante la técnica de difracción de rayos-X y elegir con base en estos resultados y a pruebas empíricas de adsorción de fosfatos en agua, al “mejor” hidróxido de doble lámina, el cual fue aplicado en la adsorción de fosfatos de sistemas acuíferos reales.

### **Objetivos particulares.**

- Establecer las condiciones de síntesis de hidróxidos de doble lámina a partir de los precursores: Mg/Al/NO<sub>3</sub>/NaOH, la relación molar de aluminio x ( $x = \text{moles Al}^{3+} / (\text{moles Al}^{3+} + \text{moles Mg}^{2+})$ ) y el pH del sistema de reacción.
- Determinar la estructura cristalina de los materiales sintetizados mediante la difracción de rayos-X de sólidos, para poder así, seleccionar aquellos materiales que efectivamente correspondan a hidróxidos de doble lámina.
- Cuantificar fosfato grado reactivo analítico a partir de valoraciones ácido-base.
- Adaptar e implementar la técnica de “azul de molibdeno” en la cuantificación de fosfatos en agua a nivel de partes por millón (ppm).
- Utilizar los materiales sintetizados en la adsorción de fosfatos en sistemas acuosos, con el fin de determinar su capacidad de adsorción; y con base en esta capacidad y en su estructura, seleccionar el “mejor hidróxido de doble lámina”.
- Utilizar el “mejor hidróxido de doble lámina” para trazar la isoterma de adsorción de fosfatos en agua a 30° C y conocer su capacidad de máxima adsorción y su afinidad por el fosfato.
- Utilizar el “mejor hidróxido de doble lámina” en la adsorción de fosfatos de sistemas acuíferos reales, como es el caso de una muestra del “Lago de los Lirios” ubicado en el municipio de C. Izcalli Edo. De Méx., así como una muestra de agua de una toma común del laboratorio.

# Índice

## Capítulo I

Hidróxidos de doble lámina.....	9
1.1 Hidróxidos de doble lámina.....	10
1.2 Síntesis de los hidróxidos de doble lámina.....	13
1.3 Estructura de los hidróxidos de doble lámina.....	14
1.4 Aplicación de los hidróxidos de doble lámina.....	16

## Capítulo II

Fosfatos.....	17
2.1 Protección ambiental.....	18
2.2 Efectos y problemática ambiental del fosfato en agua. ....	19
2.3 Remoción de fosfatos.....	19
2.3.1 Tratamiento químico (coagulantes).....	19
2.3.2 Tratamiento biológico.....	20
2.4 Cuantificación de fosfatos en agua.....	20
2.4.1 Valoración de fosfato de sodio dibásico (RA) en agua.....	20
2.4.2 Cuantificación de fosfatos a nivel de partes por millón (ppm).....	22
2.4.2.1 Técnica de azul de molibdeno.....	22
2.4.2.2 Técnica del ácido vanadomolibdofosfórico .....	23
2.4.2.3 Técnica de cloruro estañoso.....	23

## Capítulo III

Fundamento de las técnicas instrumentales empleadas.....	25
3.1 Valoraciones ácido-base.....	26
3.2 Espectrofotometría.....	30
3.3 Difracción de rayos-X.....	33
3.4 Adsorción.....	36



## Capítulo IV

Metodología Experimental.....	39
4.1 Introducción.....	40
4.2 Reactivos.....	40
4.3 Equipo.....	40
4.4 Síntesis de los hidróxidos de doble lámina.....	41
4.5 Caracterización de los hidróxidos de doble lámina.....	42
4.6 Cuantificación de fosfatos.....	42
4.6.1 Estandarización de una solución de fosfato de sodio dibásico anhidro.....	42
4.6.2 Cuantificación del orden de ppm.....	42
4.7 Capacidad de adsorción de los materiales sintetizados.....	44
4.8 Isotherma de adsorción de fosfatos en agua a 30° C utilizando el material LDHx0.31pH12.....	44
4.9 Adsorción de fosfatos en muestras reales.....	45

## Capítulo V

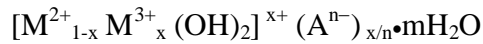
Resultados y discusión.....	48
5.1 Estructura de los sólidos sintetizados.....	49
5.2 Estandarización de la solución de fosfato de sodio dibásico.....	58
5.3 Cuantificación de fosfatos del orden de ppm.....	61
5.4 Capacidad de adsorción de los materiales sintetizados.....	64
5.5 Isotherma de adsorción de fosfatos en agua a 30° C del material LDHx0.31pH12.....	68
5.6 Adsorción de fosfatos en sistemas reales.....	72
Conclusiones y Perspectivas.....	78
Referencias.....	81

# Capítulo I

## Hidróxidos de doble lámina

### 1.1 Hidróxidos de doble lámina.

Los hidróxidos de doble lámina (HDL, o LDH por sus siglas en inglés) también conocidos como arcillas aniónicas o compuestos del tipo hidrotalcita, son materiales que consisten en láminas cargadas positivamente de hidróxidos mixtos de cationes divalentes y trivalentes; estas cargas son neutralizadas mediante aniones en la región interlaminaar junto con moléculas de agua. La fórmula general de los hidróxidos de doble lámina es [1]:



En donde:

$M^{2+}$  es el ion divalente que puede ser  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  o  $Ni^{2+}$ .

$M^{3+}$  es el ion trivalente que puede ser  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Mn^{3+}$ ,  $Ga^{3+}$  o  $Cr^{3+}$ .

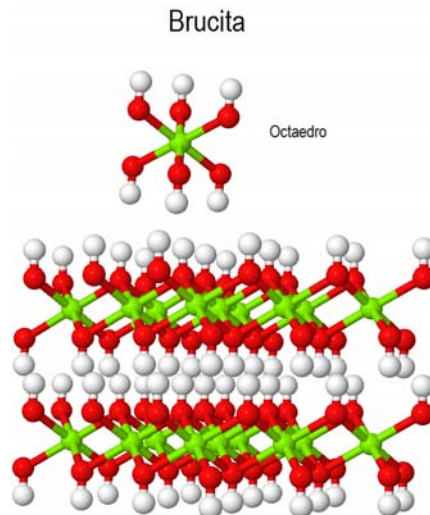
$x$  = moles de  $M^{3+}$  / (moles de  $M^{3+}$  + moles de  $M^{2+}$ ).

A es el anión de compensación, que podría ser  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $CO_3^{2-}$  o  $SO_4^{2-}$ .

n es la carga del anión de compensación.

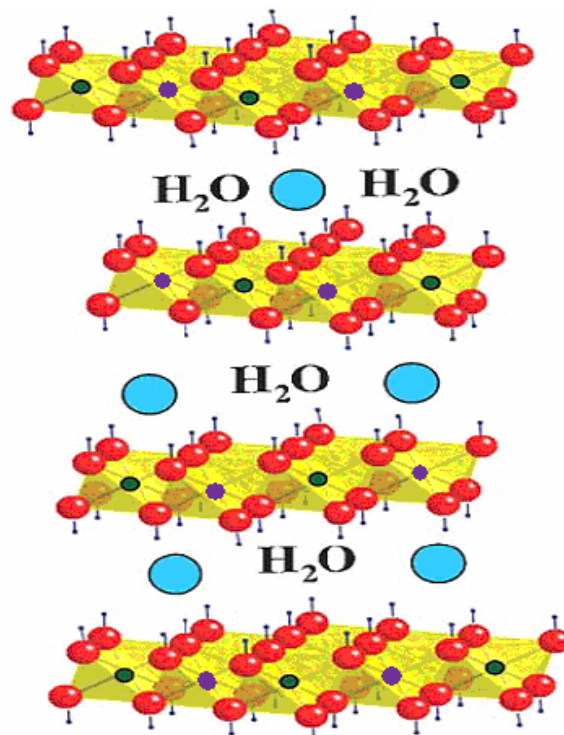
$m = (1-3x)/2$ .

Para comprender la estructura de los HDL se debe entender primero la estructura de la Brucita ( $Mg(OH)_2$ ), el cual tiene un empaquetamiento hexagonal compacto de iones hidroxilo con iones  $Mg^{2+}$ . El  $Mg^{2+}$  se encuentra coordinado octaédricamente por 6 iones  $OH^-$ , estos octaedros al compartir sus vértices forman láminas, las cuales se apilan y unen por medio de puentes de hidrógeno [2], como se muestra en la Figura 1.1.1.



*Figura 1.1.1. Estructura de la brucita ( $Mg(OH)_2$ ). Las esferas verdes corresponden a los iones  $Mg^{2+}$ , las rojas a los oxígenos y las blancas a los hidrógenos.*

Si en la brucita se intercambiase alternadamente en la red cristalina, uno de los iones  $\text{Mg}^{2+}$  por uno de  $\text{Al}^{3+}$ , esto propiciaría la formación de una carga neta positiva entre las láminas, la cual deberá ser balanceada con los aniones, que se encontrarán intercalados en la región interlaminar junto con moléculas de agua, como se muestra en la Figura 1.1.2. Este intercambio del catión  $\text{Mg}^{2+}$  por el  $\text{Al}^{3+}$  es factible ya que el radio atómico del  $\text{Al}^{3+}$  (1.43 Å), es muy parecido al del  $\text{Mg}^{2+}$  (1.6 Å) [3].



*Figura. 1.1.2. Estructura del hidróxido de doble lámina. Las esferas rojas corresponden a los oxígenos, los círculos verdes a  $\text{Mg}^{2+}$ , los círculos morados a  $\text{Al}^{3+}$  y los círculos más grandes a los aniones de compensación.*

Como se puede apreciar en la figura 1.1.1, el espaciado interlaminar de la brucita es mucho menor que el del HDL (figura 1.1.2), ya que en la brucita las láminas están unidas por puentes de hidrógeno, por lo que el espaciado interlaminar es relativamente pequeño; sin embargo, al intercambiar alternadamente los iones magnesio por iones aluminio, tal como se muestra en la figura 1.1.2, se formará una carga neta positiva entre las láminas, la cual es balanceada por aniones y moléculas de agua entre las láminas, provocando que la distancia interlaminar aumente de acuerdo al tamaño del anión. Por tanto, la distancia interlaminar

dependerá directamente de la fuerza entre los aniones y los grupos hidroxilos. Entonces si se desease una mayor distancia entre las láminas, se deberán utilizar aniones de mayor tamaño. Debido a la estructura laminar (tipo emparedado) del HDL, los aniones presentes en la región interlaminar, tendrán una potencial movilidad, por lo que en solución, los aniones originales del HDL podrían ser intercambiados (o removidos) por otros, ya sean de mayor o menor tamaño; consecuentemente este mecanismo llevaría a la formación de nuevos HDL con otros aniones en la región interlaminar [4].

Los hidróxidos de doble lámina pueden ser sintetizados en diferentes relaciones molares de aluminio,  $x$  ( $x = \text{moles Al}^{3+} / (\text{moles Al}^{3+} + \text{moles Mg}^{2+})$ ). Donde la estructura laminar, que es la característica principal de estos compuestos, generalmente prevalece en el intervalo  $0.1 \leq x \leq 0.5$ . Sin embargo, en el intervalo  $0.2 \leq x \leq 0.33$ , se ha observado una estructura laminar mejor definida. Esto se debe a que para valores de  $x$  superiores a 0.33 se favorece también la formación de la fase  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , mientras que para valores menores que 0.2 se favorece la formación de la fase  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  [6].

Una hidrotalcita es un mineral que se encuentra en la naturaleza con fórmula química  $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}]\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , cuya estructura hexagonal y parámetros de red  $a = b = 3.102 \text{ \AA}$  y  $c = 23.404 \text{ \AA}$  son muy similares al de la Brucita ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ). En pocas palabras, la hidrotalcita es un hidróxido de doble lámina natural; es por esto que los HDL son conocidos también como compuestos del tipo hidrotalcita [5,6].

Debido a las características de los HDL, antes mencionadas, se ha mostrado, que éstos pueden ser usados en diversas aplicaciones, por ejemplo: como adsorbentes, intercambiadores de aniones, catalizadores, pseudocapacitores electroquímicos, precursores cerámicos, nanoreactores bidimensionales de estado sólido, etc. [7,8].

## 1.2 Síntesis de los hidróxidos de doble lámina.

Existen varios métodos para la síntesis de los HDL, uno de ellos, el más comúnmente usado, es el denominado “método de coprecipitación”, el cual consiste en precipitar de forma simultánea (coprecipitación) los hidróxidos de los iones metálicos divalentes y trivalentes; para esto, se mezclan soluciones provenientes de las sales de  $M^{2+}$  y  $M^{3+}$  con una solución de hidróxido de sodio a una temperatura determinada [4]. Las características de los HDL sintetizados tales como la cristalinidad, la pureza y el tamaño de partícula, se ven directamente afectados por el pH, la temperatura, la concentración de las soluciones, el tiempo de reacción, etc. [2].

Otro método de síntesis, consiste en efectuar un contacto gas-líquido, el cual se realiza colocando una solución de las sales metálicas (divalentes y trivalentes) dentro de un desecador, que en el fondo contenga carbonato de amonio [9].

Una vez sintetizados los HDL, es posible cambiar todavía sus propiedades al realizar el intercambio de los aniones originales de la región interlaminar por otros nuevos; para esto, se utiliza la técnica denominada intercambio iónico, la cual consiste en el intercambio de aniones en solución [4].

Otra manera de cambiar las propiedades de los HDL consiste en un tratamiento térmico posterior a la formación de los materiales, ya que si el HDL es tratado a temperaturas menores de 150 °C, provoca la expulsión de las moléculas de agua alojadas en la región interlaminar sin alterar la estructura laminar. Sin embargo si se lleva a temperaturas de entre 300 y 500 °C, tiene lugar la deshidroxilación de las láminas y la descomposición del carbonato, que trae consigo el colapso del arreglo laminar (Figura 1.2.1). Los productos de la calcinación de los HDL tienen la capacidad de reconstruir la estructura laminar inicial (efecto memoria), cuando se ponen en contacto con soluciones acuosas que contengan al anión inicial, u otro diferente [6, 4,10].

Cabe señalar que en la actualidad se han logrado síntesis de HDL utilizando cationes del tipo  $M^{2+}$  y  $M^{4+}$  [11],  $Li^+/Al^{3+}$  [12], y la mezcla de diversos cationes divalentes y trivalentes [4].

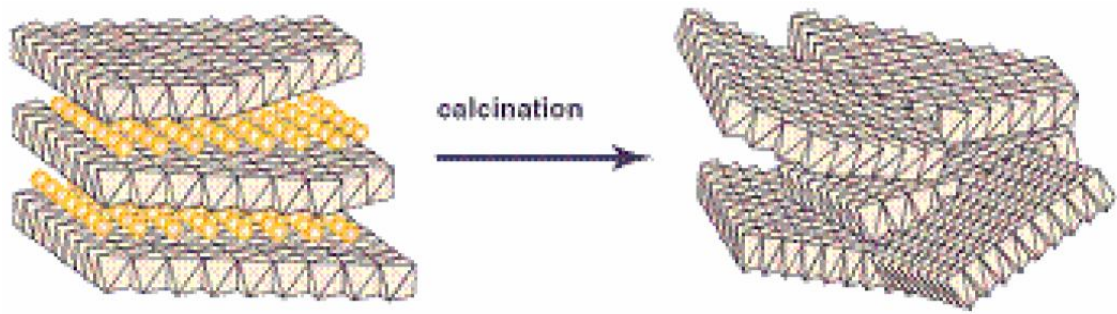


Figura 1.2.1. Colapso de las láminas de los HDL debido a la calcinación

### 1.3 Estructura de los hidróxidos de doble lámina.

Para establecer la estructura laminar de los HDL, se utiliza la técnica de difracción de rayos-X, la cual consiste en hacer incidir un haz de rayos-X en la red cristalina de un HDL, dichas emisiones, serán difractadas en una forma característica denominada patrón de difracción, el cual es representado gráficamente por medio de un difractograma. Al obtener el difractograma de los hidróxidos de doble lámina es posible conocer su estructura, ya que a valores bajos de  $2\theta$  ( $2\theta < 30^\circ$ ) se presenta un pico (o reflexión) estrecho, simétrico e intenso. Y a valores mas altos de  $2\theta$  ( $2\theta > 30^\circ$ ) presenta picos (o reflexiones) asimétricos, los cuales se pueden vincular con la estructura laminar característica de los HDL [2]. En la figura 1.3.1, se muestra el difractograma de un compuesto tipo hidrotalcita, con fórmula química  $Mg_{0.75}Al_{0.25}(OH)_2(CO_3)_{0.160} \cdot 0.72H_2O$  e identificado con la tarjeta 22-700 del JCPDS [4].

A partir de los difractogramas es posible obtener información diversa de los HDL. Por ejemplo, la distancia interlaminar, que está directamente relacionada con el plano (003) y para obtenerla se emplea la ley de Bragg (1.3.1).

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad 1.3.1$$

En donde:  $d$  es la distancia interplanar o (para nuestro caso distancia interlaminar),  $\theta$  es el ángulo de difracción,  $n$  es un número entero que por lo regular es 1 y  $\lambda$  es la longitud de onda de rayos-X que en este caso es  $K_\alpha Cu = 1.5406 \text{ \AA}$  [2].

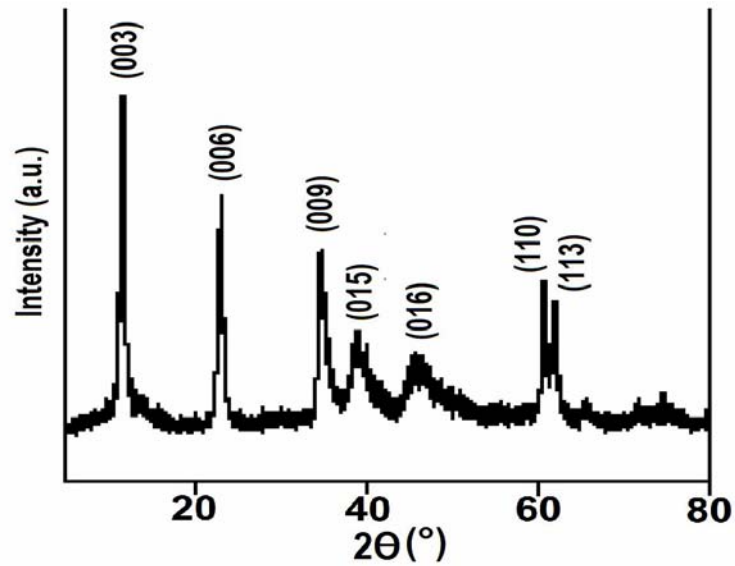


Figura 1.3.1 Difractograma de un hidróxido de doble lámina de fórmula química  $Mg_{0.75}Al_{0.25}(OH)_2(CO_3)_{0.160} \cdot 0.72H_2O$ .

Por otro lado, otras características de los HDL que pueden ser obtenidas a partir de los difractogramas son [13]:

- La distancia entre cationes metálicos ( $a_0$ ) la cual corresponde al doble de la distancia interlaminar ( $d$ ) en el plano (110).
- El espesor de una lámina ( $c$ ) que es:

$$c = nd$$

En donde:  $d$  es la distancia interplanar correspondiente a los planos (003), (006) o (009) y  $n$  es el vector  $l$  de los índices de Miller de los planos (003), (006) o (009).

- El tamaño de partícula ( $t$ ), el cual es determinado mediante la ecuación de Debye Scherrer (1.3.2):

$$t = \frac{K\lambda}{B \cos\theta} \quad 1.3.2$$

En donde  $t$  es el diámetro de partícula,  $\lambda$  es la longitud de onda de rayos-X,  $B$  la mitad de la anchura de la altura media del pico (o reflexión),  $K$  es la constante de Scherrer que va desde 0.87-1 y  $\theta$  es el ángulo de difracción [13].



#### **1.4 Aplicación de los hidróxidos de doble lámina:**

Debido a las características antes mencionadas de los HDL, los investigadores han estudiado a nivel mundial, las posibles aplicaciones de dichos materiales en varias áreas de la ciencia, a continuación se mencionan algunas de ellas:

- En Catálisis: se han empleado los HDL como catalizadores en la polimerización de olefinas, la oxidación-deshidrogenación de n-butano, inmovilización de enzimas, condensación de alcoholes, etc. [14-19].
- En Medicina: se han empleado los HDL como agentes antiácidos además que se encuentra en estudio su posible aplicación en la intercalación y liberación controlada de fármacos, etc. [20-22].
- En Bioquímica: se han empleado los HDL para estabilizar compuestos como el DNA, ATP, aminoácidos, enzimas y vitaminas. [23-28].
- En Fotoquímica: se ha reportado que se han utilizado los HDL para el control de la fotodimerización de una variedad de especies de carboxilatos insaturados [29].
- En Polímeros: se han empleado los HDL como retardantes de flama en PVC y otros polímeros. [30]
- En Control Ambiental: se han estudiado a nivel laboratorio para la adsorción de contaminantes en sistemas acuosos, como es el caso de arseniatos, fosfatos, cianuros, fluoruros, cloruro, yoduros, etc. [31-33]

En particular por la cualidad que tienen los hidróxidos de doble lámina de intercambiar aniones, fue que en el presente trabajo se decidió establecer las condiciones de síntesis de dichos materiales para aplicarlos en la adsorción de fosfatos en sistemas acuosos, debido a que altas concentraciones de fosfato en sistemas acuíferos provoca la anoxia del medio.

# Capítulo II

# Fosfatos

## **2.1 Protección ambiental**

Antes de la existencia de los seres humanos, el medio ambiente vivía en un equilibrio perfectamente establecido entre flora, fauna y ecosistema. Desgraciadamente este equilibrio ha sido alterado con el paso del tiempo debido a las acciones del ser humano. Estas acciones, como todo principio de acción y reacción, han llevado consigo al deterioro del medio ambiente, como son, por ejemplo: la deforestación, la formación excesiva de emisiones contaminantes, la matanza desmedida de animales, la sobreexplotación de las tierras de cultivo, el uso desmedido de recursos naturales tales como el caso del agua. Además, el agua ha sido contaminada gravemente debido a fertilizantes, desechos municipales e industriales, que contienen compuestos sumamente peligrosos para el ser humano y la fauna acuática, tal es el caso de cianuro, arsénico, fosfato, fluoruro, entre otros.

Debido al deterioro del medio ambiente, es que después de muchos años el ser humano ha puesto atención a todos estos asuntos, por lo que ha implementado leyes sobre cómo proteger al medio ambiente y ha tratado de frenar y controlar los efectos de la contaminación.

Un recurso en que se ha puesto principal atención es el agua, ya que el consumo de este líquido, es vital para la supervivencia del ser humano, y la cantidad de agua que puede ser consumida en la tierra es alrededor del 4% del agua total y ha ido disminuyendo tan drásticamente, que los expertos predicen que en un futuro no muy lejano, que la obtención del agua podría desatar la tercera guerra mundial. Además del consumo humano, este vital líquido es de gran importancia tanto para las industrias así como para el ecosistema que nos rodea. Por lo que si no se toman medidas correctivas y preventivas en el cuidado del agua, la subsistencia de la humanidad correría un grave peligro.

## **2.2 Efectos y problemática ambiental del fosfato en agua.**

El fósforo generalmente está presente en aguas naturales en forma de compuestos inorgánicos (ortofosfatos, metafosfatos o polifosfatos) y orgánicos (fosfonatos, fosfolípidos, azúcares, etc), dichos compuestos fosfatados son esenciales para el crecimiento de los organismos. Sin embargo, cuando la concentración de fosfatos se incrementa por agentes externos al medio, se ve incrementada la concentración de micro y macroorganismos acuáticos fotosintéticos, los cuales a su vez, producen un incremento en la población de algas. Estas algas degradan la calidad del sistema ya que consumen el oxígeno del medio (anoxia), ocasionando un daño a la fauna acuática, lo que trae consigo una apariencia, olor y sabor desagradables.

Por otro lado, la contaminación del fosfato en sistemas acuíferos se ve ocasionada por desechos industriales, drenados agrícolas ricos en fertilizantes, así como desechos domésticos en donde existen una gran cantidad de detergentes, que en el pasado contenían complejos polifosfatados (ortofosfatos, fosfatos condensados y otros polifosfatos ligados orgánicamente) [34-37].

La ley mexicana sobre los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales (NOM-001-SEMARNAT-1996) establece que el intervalo de concentración de fosfatos es de: 30.66 - 92 ppm de  $\text{PO}_4^{3-}$  [50].

## **2.3 Remoción fosfatos.**

Para disminuir la concentración de fosfatos en lagos, ríos, etc. no existe una técnica directamente sobre los acuíferos, sino que es necesario llevarlos a plantas de tratamientos de agua donde se remuevan los fosfatos. Las formas más comunes de remover los fosfatos en las plantas de tratamiento de aguas, así como en las industrias, son dos, mediante un tratamiento químico y/o mediante un tratamiento biológico

### **2.3.1 Tratamiento químico (coagulantes).**

La precipitación química es el tratamiento de remoción de fosfatos que consiste en la adición de productos químicos con la finalidad de alterar el estado físico de los sólidos disueltos y en suspensión; esto para facilitar así su eliminación por sedimentación o filtración, ya que se induce la formación de aglomerados de fosfatos [18]. Los productos químicos que se

utilizan son sales inorgánicas como, cloruro férrico, cal hidratada y sulfato de aluminio, siendo este último el más utilizado a nivel industrial [34, 38].

### 2.3.2 Tratamiento biológico.

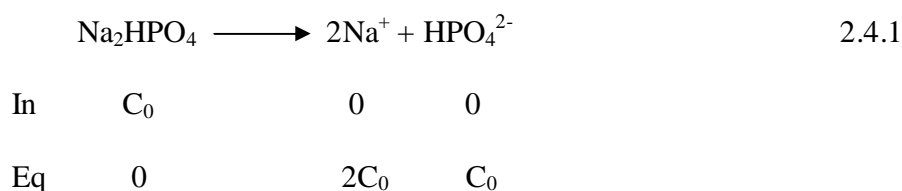
El tratamiento biológico consiste en el uso de bacterias que eliminan de forma biológica el fósforo. Para lograr esto, las bacterias deben estar bajo condiciones anaerobias, ya que en estas condiciones liberan los fosfatos de la materia orgánica y al cambiar a una condición aerobia, se lleva a cabo la captura de fosfato quedando incorporado en el material celular, el cual es eliminado como lodos de purga [39].

## 2.4 Cuantificación de fosfatos en agua

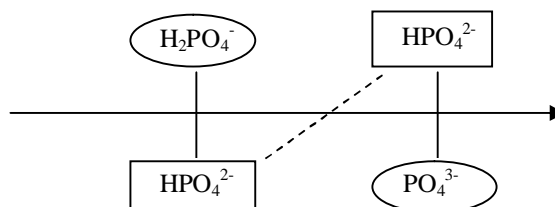
### 2.4.1 Valoración de fosfato de sodio dibásico (RA) en agua

Debido a las propiedades ácido-base que presentan los fosfatos, es posible cuantificarlos por medio de valoraciones ácido-base.

El fosfato de sodio dibásico se comporta como un electrolito fuerte en agua, esto significa que esta sal en agua se disocia completamente en forma iónica según la ecuación 2.4.1

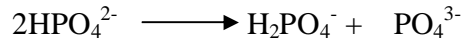


En donde la especie  $\text{HPO}_4^{2-}$  se comporta desde el punto de vista ácido-base como un anfótero como se puede observar en la siguiente escala de pH.



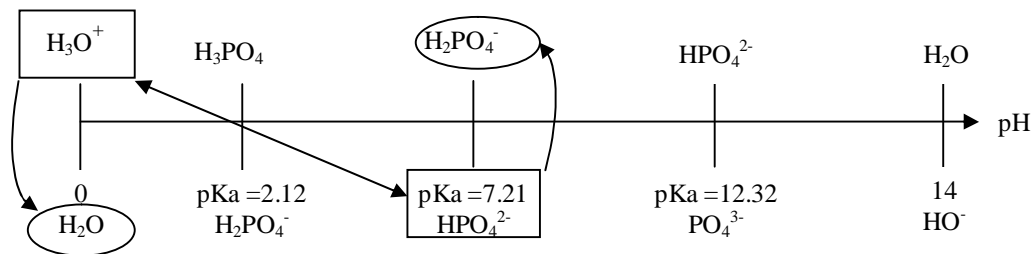
Esto significa que puede actuar como ácido o como base (en forma simultánea) según el siguiente equilibrio de dismutación en donde el valor de la constante de dismutación ( $K_{DM}$ )

es  $10^{-5.11}$  esto significa que este anfolito es estable (o que su grado de dismutación tiende a cero).

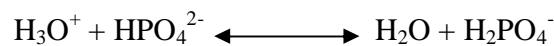


$$K_{DM} = \frac{K_{A3}}{K_{A2}} = \frac{10^{-12.32}}{10^{-7.21}} = 10^{-5.11}$$

Por consiguiente, esta especie puede reaccionar en forma espontánea con un grado de conversión alto con un ácido fuerte (como pudiera ser el HCl). Esta reacción puede visualizarse mediante la siguiente escala de pH



En donde la ecuación química de la reacción de valoración entre el anfolito del fosfato monoácido y el ácido clorhídrico se puede predecir a partir de la escala de pH presentada anteriormente, quedando la siguiente ecuación:



Como se aprecia en la ecuación anterior, la estequiometría de la reacción es 1 a 1 por lo que para calcular la concentración de fosfatos se aplica la siguiente ecuación:

$$[\text{HPO}_4^{2-}] = \frac{[\text{HCl}] * V_{PE}}{V_{\text{alícuota}}}$$

Donde:

$V_{PE}$ , es el volumen del punto de equivalencia (mL)

$V_{\text{alícuota}}$ , es el volumen de la alícuota tomada del fosfato monoácido (mL)

## 2.4.2 Cuantificación de fosfatos en agua a nivel de partes por millón (ppm).

Las técnicas para la cuantificación de fosfatos de concentración del orden de ppm en sistemas acuosos, son las siguientes: Técnica de azul de molibdeno, técnica del ácido vanadomolibdofosfórico y técnica del cloruro estañoso.

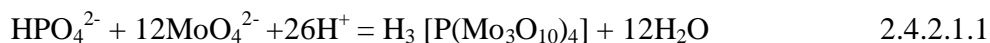
Debido a que el fósforo en la naturaleza puede estar presente en combinación con materia orgánica, se deben degradar todos los polifosfatos a ortofosfatos, ya que de no hacerlo las técnicas espectrofotométricas presentadas en las secciones 2.4.2.1, 2.4.2.2 y 2.4.2.3 podrían arrojar resultados incorrectos.

La degradación de las muestras de agua proveniente de los sistemas acuíferos, se efectúa utilizando ya sea ácido perclórico (el método más drástico y prolongado), persulfato (la técnica más simple) o una mezcla de ácido nítrico y ácido sulfúrico (este método es el más recomendado para la mayoría de las muestras) [35].

### 2.4.2.1 Técnica de azul de molibdeno.

La técnica espectrofotométrica más usada para la cuantificación de fosfatos es la denominada “método de azul de molibdeno”, la cual se basa en la formación del complejo fosfomolibdato (abreviado PMB (phosphomolybdate blue)), el cual es de color azul, y se forma a partir de la reacción de tetraoxofosfato o formas protonadas del mismo ( $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) con molibdato en medio ácido y su reducción hasta la formación de un compuesto heteropolio azul.

La reacción ocurre en dos etapas. En la primera etapa se forma el ácido 12-molibdofosfórico, abreviado 12-(MPA) y en la segunda etapa se reduce el 12-(MPA) al heteropolio azul. La estequiometría de esta reacción, se puede presentar mediante la siguiente ecuación iónica.



Donde  $\text{MoO}_4^{2-}$  es la abreviación utilizada para el heptamolibdato, proveniente de la sal heptamolibdato de amonio. En medio fuertemente ácido, se forma el ácido  $\text{H}_3 [\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4]$  abreviado como 12-(MPA), el cual es reducido al complejo azul fosfomolibdato (PMB), mediante la siguiente reacción.



2.4.2.1.2.

Donde  $n$ , es la cantidad de moles requeridas del agente reductor (Red), para reducir un mol de 12-(MPA) a azul de fosfomolibdato (la longitud de onda de máxima absorción de este complejo se encuentra aproximadamente en 870 nm). Si se utilizara ácido ascórbico como agente reductor, entonces:  $n = 1$ . El método de azul de molibdeno es aplicable cuando el contenido de fósforo en las muestras se encuentra en el intervalo:  $0.01 \text{ ppm} \leq [\text{PO}_4^{3-}] \leq 18.4 \text{ ppm}$  [40].

Sin embargo, a lo largo de los años, se han propuesto varias modificaciones a la técnica del azul de molibdeno. La más frecuentemente usada, se basa en la adición al sistema previamente mencionado, de antimonio trivalente, lo que provoca el desarrollo de un color azul más intenso, debido al complejo fosfoantimonilmolibdeno [41].

#### **2.4.2.2 Técnica del ácido vanadomolibdofosfórico.**

En soluciones ácidas los vanadatos y molibdatos, forman isopoliácidos como el hexamolíbico y tetravanádico, que en presencia de iones fosfatos se agrupan en torno al fósforo como átomo central, obteniéndose un heteropoliácido estable de color amarillo (la longitud de onda de máxima absorción de este complejo es de 440 nm). La intensidad del color amarillo en la solución, se incrementa conforme el grado de agregación aumenta, lo que provoca que la longitud de onda de máxima absorción se desplace hacia longitudes de onda más largas.

La formación del cromóforo amarillo sirve de base para un método de análisis simple y poco afectado por la presencia de iones distintos al fosfato. Sin embargo, la principal limitación del método es su baja sensibilidad, ya que mediante esta técnica se detectan concentraciones superiores a 1 ppm de  $\text{PO}_4^{3-}$  lo cual constituye apenas la décima parte de la sensibilidad respecto de la del método de azul de molibdeno [42].

#### **2.4.2.3 Técnica de cloruro estañoso.**

Este método se basa en la reacción del fósforo contenido en la muestra como ortofosfato con el ácido molíbico para formar el ácido 12-molibdofosfórico. El ácido 12-molibdofosfórico es reducido por el cloruro de estaño a azul de molibdeno, compuesto de composición desconocida que contiene una mezcla de Mo (VI) y Mo (V), que absorbe a 690



nm. La intensidad del color azul formado, depende de la concentración de fosfatos adicionados al heteropoliácido [43]. Esta técnica es buena para la cuantificación de fosfatos y su rango de detección mínimo es de alrededor de 0.03 ppm de  $\text{PO}_4^{3-}$ .

En este trabajo se utilizó una adaptación de la técnica de “azul de molibdeno” para la cuantificación de fosfatos en agua del orden de ppm.

# Capítulo III

## Fundamentos de las técnicas instrumentales empleadas

### 3.1 Valoraciones ácido-base

La técnica de valoración ácido-base, se empleó en este trabajo de tesis para determinar la concentración de una solución de fosfato de sodio dibásico anhidro (reactivo analítico). La valoración química es una técnica de análisis químico cuantitativo cuyo propósito es la cuantificación de una especie de interés mediante el uso de reacciones químicas y la detección del punto de equivalencia.

Una valoración química consiste en la adición controlada de una solución de una especie (reactivo titulante) en general de concentración conocida (solución estándar), a un volumen conocido de otra solución que contiene a la especie (reactivo por titular) cuya concentración se requiere determinar; entre estas especies ocurre una reacción química rápida denominada “reacción de valoración” (o reacción de titulación). La finalidad de la valoración (o titulación) consiste en determinar la concentración exacta de la especie que se encuentra en la solución valorada mediante la determinación del volumen en el punto estequiométrico de la reacción de valoración denominado “volumen de punto de equivalencia”.

Para ilustrar la técnica de “titulación” (valoración) considérese el caso de la valoración de un ácido fuerte con una base fuerte, por ejemplo, 10 mL de una solución de ácido clorhídrico valorada con una solución de estandarizada de hidróxido de sodio de concentración 0.03992 M.

En la valoración de un ácido fuerte con una base fuerte, la reacción que sucede es del tipo ácido-base, esta reacción química ocurre entre los iones  $\text{OH}^-$  y  $\text{H}_3\text{O}^+$  para la formación de agua tal como se muestra en la siguiente ecuación:



Para determinar el volumen del punto de equivalencia de esta valoración existen dos formas, una visual y la otra instrumental. Para la forma visual, es necesario el uso de indicadores químicos, los cuales son sustancias naturales o sintéticas que al ser añadidos en el sistema de valoración, producen una coloración inicial, y al ir adicionando la solución estándar cambian nuevamente de color, indicando así, que se ha llegado al volumen del punto de equivalencia. Ejemplos de indicadores químicos son: fenolftaleína, azul de bromotimol, rojo

de fenol, verde de bromocresol, naranja de metilo, etc. Para este ejemplo el indicador químico más común que se usaría, sería la fenolftaleína, la cual produciría un cambio de color de incoloro a rosa [44].

La otra forma de determinar el volumen del punto de equivalencia, es mediante la medición de una propiedad fisicoquímica del sistema, por ejemplo el pH durante el proceso de titulación; obteniéndose así una “curva de valoración”, la cual corresponde a graficar el pH de la solución valorada en función del volumen adicionado del reactivo titulante. El pH es medido mediante un potenciómetro (o pH-metro) utilizando un electrodo de vidrio [45].

A continuación en la figura 3.1.1, se muestra la curva de valoración obtenida a partir de la valoración ácido-base del HCl con NaOH 0.03922 M. Como se puede ver en la figura 3.1.1 la gráfica tiene un comportamiento logarítmico característico de las curvas de valoración ácido-base, ya que conforme se va aumentando el volumen adicionado de la solución estandarizada (en este caso de NaOH) el valor del pH va cambiando progresivamente, hasta llegar a un cambio abrupto, este cambio se efectúa en la vecindad del volumen del punto de equivalencia. Pero ¿cómo saber exactamente donde queda el volumen del punto de equivalencia en la curva de valoración?, para esto los datos obtenidos se tratan de diferentes maneras, una es utilizando el método de las tangentes, en esta técnica, se trazan dos rectas paralelas justo donde empieza y termina el cambio abrupto de pH, después se coloca una tercera recta paralela en medio de estas dos, tal como se muestra en la figura 3.1.1. El valor del volumen del punto de equivalencia, corresponde al volumen de la intersección con la línea trazada de en medio.

Otra forma de obtener el volumen de punto de equivalencia es a partir de la técnica de la “primera derivada”, en este método, se obtiene el volumen promedio y el pH promedio en cada punto de la titulación, después se grafican estas dos variables (Figura 3.1.2) y donde se encuentre el máximo, corresponde con el volumen del punto de equivalencia.

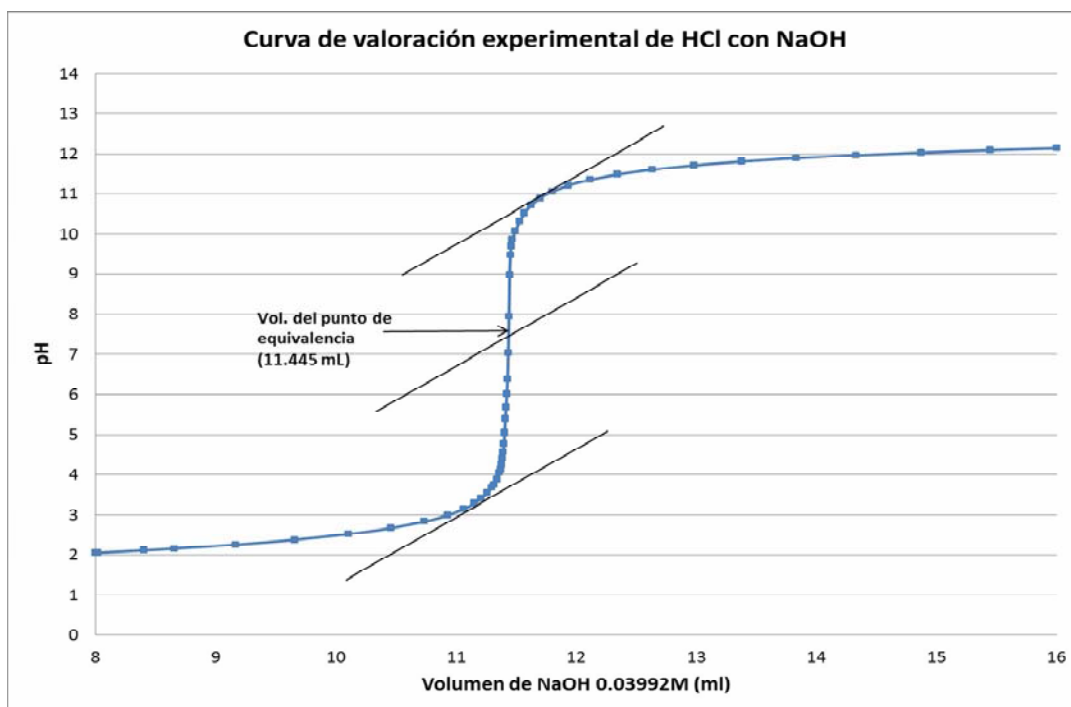


Figura 3.1.1 Curva de valoración experimental de un ácido fuerte (HCl) con una base fuerte (NaOH)

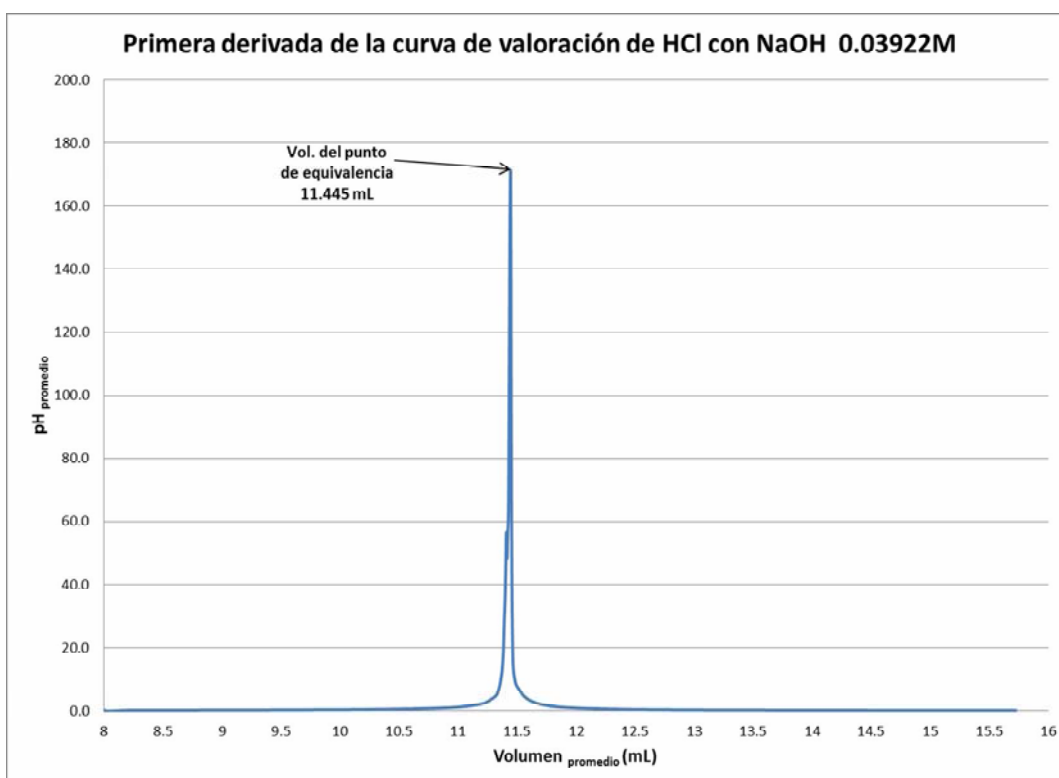


Figura 3.1.2 Primera derivada de la curva de valoración de HCl con NaOH 0.03922M

La última manera de encontrar el volumen del punto de equivalencia, es aplicando el método de la “segunda derivada”, aquí se obtiene el volumen promedio y el pH promedio de los valores obtenidos en la primera derivada, y de igual forma se grafican ambos valores. Los valores obtenidos cambian de positivos a negativos (o viceversa), y el valor del volumen del punto de equivalencia, se encuentra en el cruce con el eje x; esto es cuando la curva cambia de concavidad, entonces la segunda derivada es cero. En la figura 3.1.3, se muestra la segunda derivada de los datos de la valoración ácido-base del HCl con NaOH.

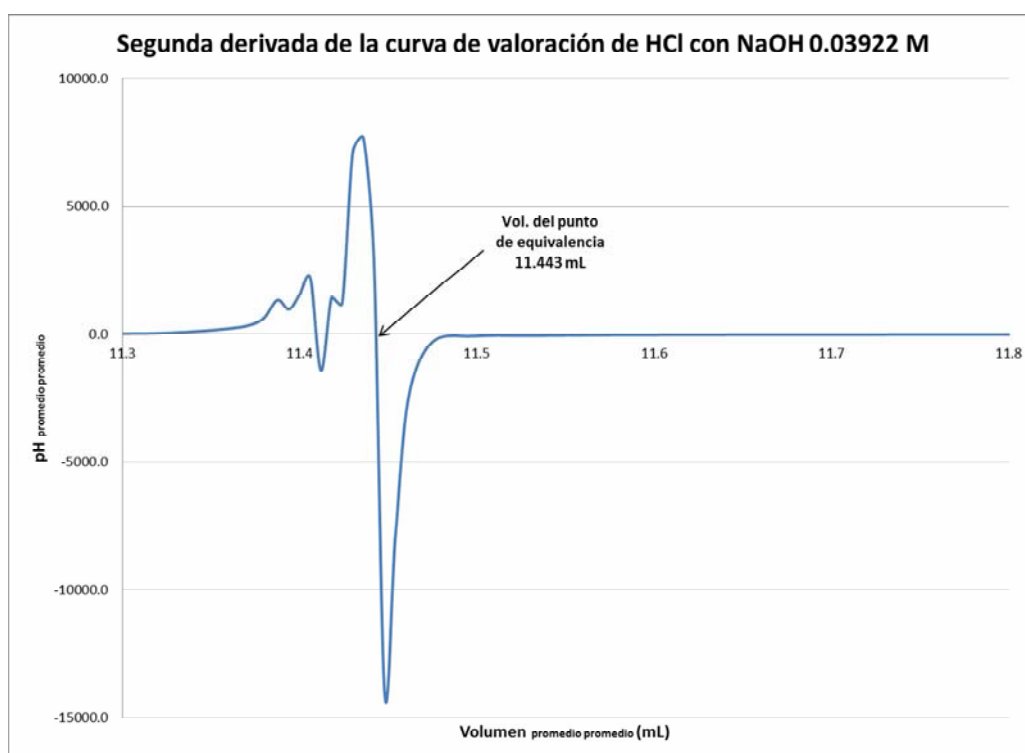


Figura 3.1.3 Segunda derivada de la curva de valoración de HCl con NaOH 0.03922M

Finalmente, al obtener los volúmenes del punto de equivalencia por los tres métodos (método de las tangentes, primera derivada y segunda derivada) se calcula el valor promedio del volumen del punto de equivalencia ( $V_{PE \text{ prom}}$ ), que en este ejemplo es de 11.444 mL. Con el valor del  $V_{PE \text{ prom}}$ , el volumen de la alícuota de HCl ( $V_{\text{alícuota}}$ ) y la concentración del NaOH se obtiene la concentración del ácido clorhídrico de la siguiente manera:

$$[HCl] = \frac{[NaOH] * V_{PE_{prom}}}{V_{aliquota}} = \frac{0.03922 M * 11.444 mL}{10 mL} = 0.04488 M$$

Esto debido a que la reacción de valoración presenta una estequiometría uno a uno.

### 3.2 Espectrofotometría

Para este trabajo de tesis se usó la técnica de espectrofotometría, para realizar una curva de calibración de fosfatos en agua en el intervalo de concentración de ppm, la cual fue empleada para conocer la concentración de fosfatos de diferentes sistemas a partir de la medición de sus absorbancias.

La espectrofotometría es un método instrumental de análisis químico cuantitativo que permite determinar concentraciones de especies químicas de interés mediante la obtención de “curvas de calibración”. El principio fundamental de esta técnica se basa en el fenómeno de absorción de radiación UV, visible o infrarroja por parte de las moléculas en solución. Dichas absorbancias son medidas en un espectrofotómetro, el cual es un instrumento que permite comparar la radiación absorbida o transmitida (UV, visible), por una solución que contiene una cantidad de soluto respecto a una disolución denominada “blanco”.

Todas las sustancias pueden absorber energía radiante. La absorción de las radiaciones ultravioletas, visibles e infrarrojas depende de la estructura de las moléculas y es característica para cada sustancia química. Cuando la luz atraviesa a una sustancia, parte de la energía es absorbida. La espectrofotometría de UV-Visible usa radiación del espectro electromagnético en los siguientes intervalos: de 80 a 400 nm para la región UV y de 400 a 800 nm para la visible [46].

El espectro de absorción de una sustancia es como su “huella digital” y sirve para encontrar la longitud de onda de la radiación que absorbe en mayor proporción. Para esto se hace incidir radiaciones electromagnéticas del rango de UV-visible y con un espectrofotómetro se registra la radiación absorbida por la sustancia.

Por otro lado, la espectrofotometría se basa en la medición de la absorbancia ( $A$ ), de disoluciones que se encuentran en celdas transparentes que proporcionan un camino óptico.

Normalmente, la concentración ( $C$ ) de un analito absorbente, está relacionada linealmente con la absorbancia, siempre y cuando la especie absorbente cumpla con la ley de Beer (3.2.1), esto es:

$$A = \epsilon bC \quad 3.2.1.$$

En donde  $A$  es la absorbancia medida a la longitud de onda de máxima absorción (adimensional),  $\epsilon$  es el coeficiente de absortividad molar ( $\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ),  $b$  es el camino óptico por donde pasa la luz (cm) y  $C$  es la concentración (en molaridad) del analito.

Sin embargo, aunque la ley de Beer describe de forma correcta el comportamiento de absorción de Luz (UV, visible) de un medio que contiene concentraciones de analito relativamente bajas, en este sentido es una limitante, ya que a concentraciones altas (generalmente  $>0.01 \text{ M}$ ), la distancia media entre las moléculas responsables de la absorción disminuye hasta el punto en que cada molécula altera la distribución de carga de las moléculas vecinas. Esta interacción a su vez, puede alterar la capacidad de las moléculas para absorber la radiación de una determinada longitud de onda, lo que conlleva a una desviación de la ley de Beer [47].

La curva de calibración es un método empleado para medir la concentración de una sustancia absorbente en una muestra, mediante su comparación con una serie de soluciones estándar (de dicha sustancia) de concentración conocida. La curva de calibración más simple se basa en la existencia de una relación lineal entre la absorbancia y la concentración. Para establecer el comportamiento experimental de la curva de calibración se elaboran una serie de soluciones de concentración conocida y se miden sus absorbancias a la longitud de onda de máxima absorción ( $\lambda_{\text{max}}$ ), las cuales, al graficarlas en función de la concentración presentan una tendencia lineal (esto significaría que la curva de calibración verifica ley de Beer). La curva de calibración podría ser usada para obtener la concentración (desconocida) de una solución que contiene a la especie de interés, a partir de la medición de la absorbancia cuyo valor quede dentro del intervalo en el cual se obtuvo la “curva de calibración”, esto es, mediante una interpolación.



A continuación se muestra como trazar una curva de calibración de arseniatos en agua. A una solución de arseniatos de concentración 0.00016 M, se le aplica la misma técnica de cuantificación de fosfatos en agua, denominada método de azul de molibdeno (sección 2.4.2.1), después se le traza su espectro de absorción (Figura 3.2.1) debido a que desarrolla un complejo de color azul particular para arseniatos que absorbe a una longitud de onda de 884 nm.

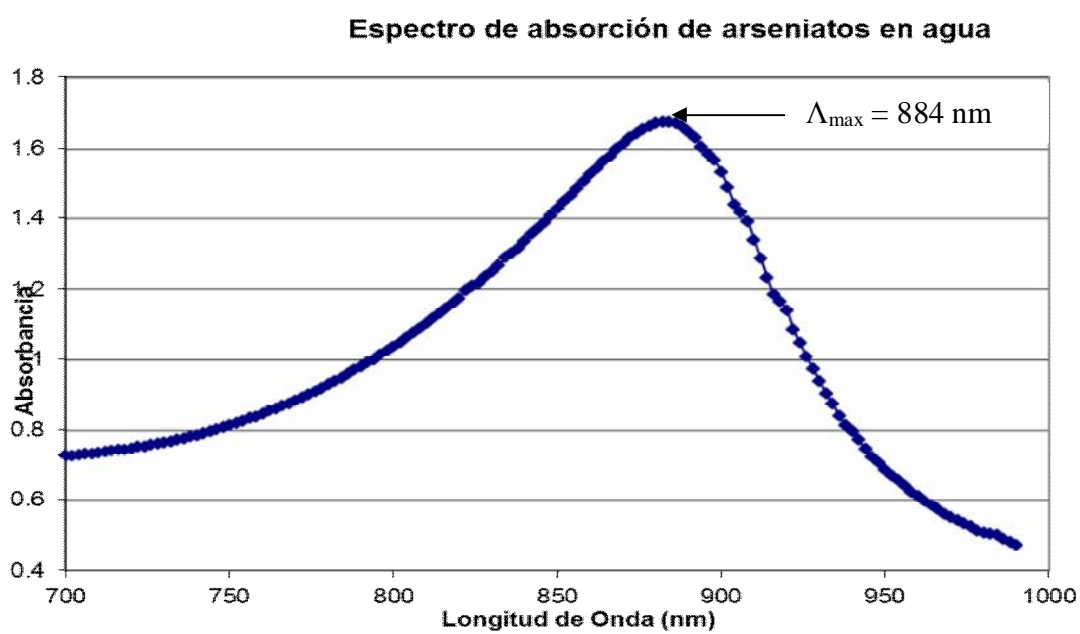


Figura 3.2.1. Espectro de absorción de arseniatos en agua de concentración 0.00016 M ( $\lambda_{\max} = 884 \text{ nm}$ )

Como se aprecia en el espectro de absorción que se muestra en la figura 3.2.1, la longitud de onda de máxima absorción ( $\lambda_{\max}$ ) es 884 nm. En esta longitud de onda, se medirán las absorbancias de los sistemas en función de la concentración para corroborar si la especie absorbente (el complejo de color azul) cumple con la ley de Beer. Para esto se preparan soluciones a partir de  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4$  de concentración conocida, después se miden sus absorbancias al valor de  $\lambda_{\max}$  y se traza la curva de calibración como se muestra en la figura 3.2.2.

En la figura 3.2.2, la curva de calibración trazada en la  $\lambda_{\max}$  verifica la ley de Beer, ya que existe una relación lineal ( $R^2=0.9997$ ), por lo que es posible conocer la ecuación de la recta y con dicha ecuación conocer la concentración de arseniatos a partir de la medición de

absorbancia y una interpolación. Por ejemplo si se tuviera una absorbancia de 0.4 la concentración de la solución sería alrededor de  $2 \times 10^{-4}$  M.

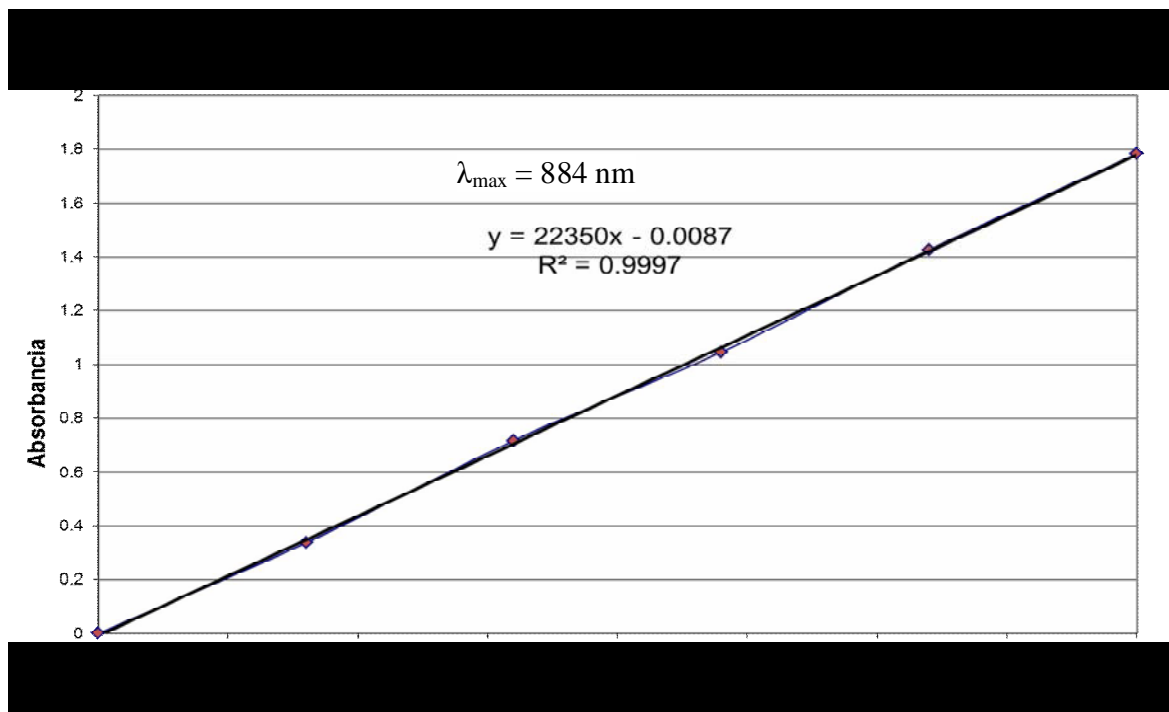
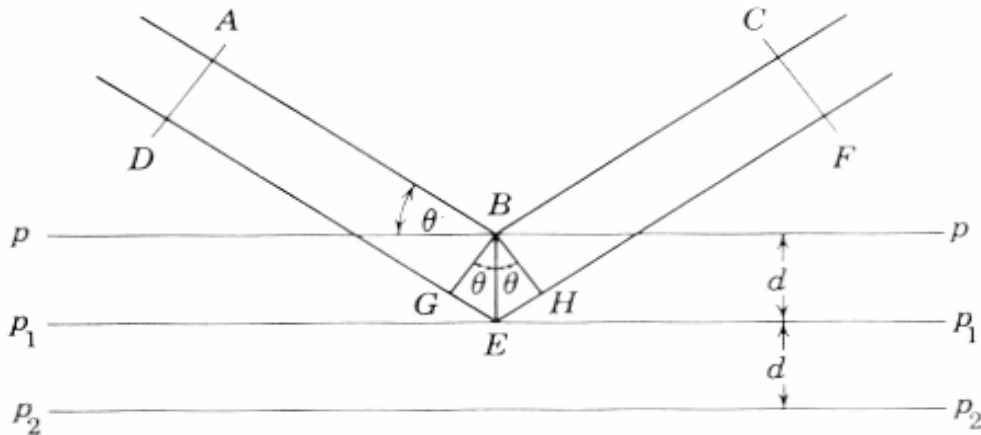


Figura 3.2.2 Curva de calibración de arseniatos en agua a una longitud de onda de 884 nm

### 3.3 Difracción de rayos-X.

En el presente trabajo de tesis, se empleará la técnica de difracción de rayos-X para determinar la estructura de los materiales sintetizados, y poder así establecer cuáles presentan una estructura del tipo HDL.

La difracción de rayos-X es una técnica instrumental con la cual es posible conocer la estructura de un sólido cristalino. Esta técnica se fundamenta en los fenómenos que aparecen cuando un haz de rayos-X de una determinada longitud de onda  $\lambda$ , incide en una estructura cristalina (Figura 3.3.1.). En efecto, al incidir los rayos-X sobre los átomos del cristal provoca que estos emitan una radiación electromagnética de la misma longitud de onda  $\lambda$ , pero con un ángulo de salida diferente al inicial (efecto de difracción). Con la dirección e intensidad de cada rayo difractado, es posible determinar la estructura molecular del cristal [2].

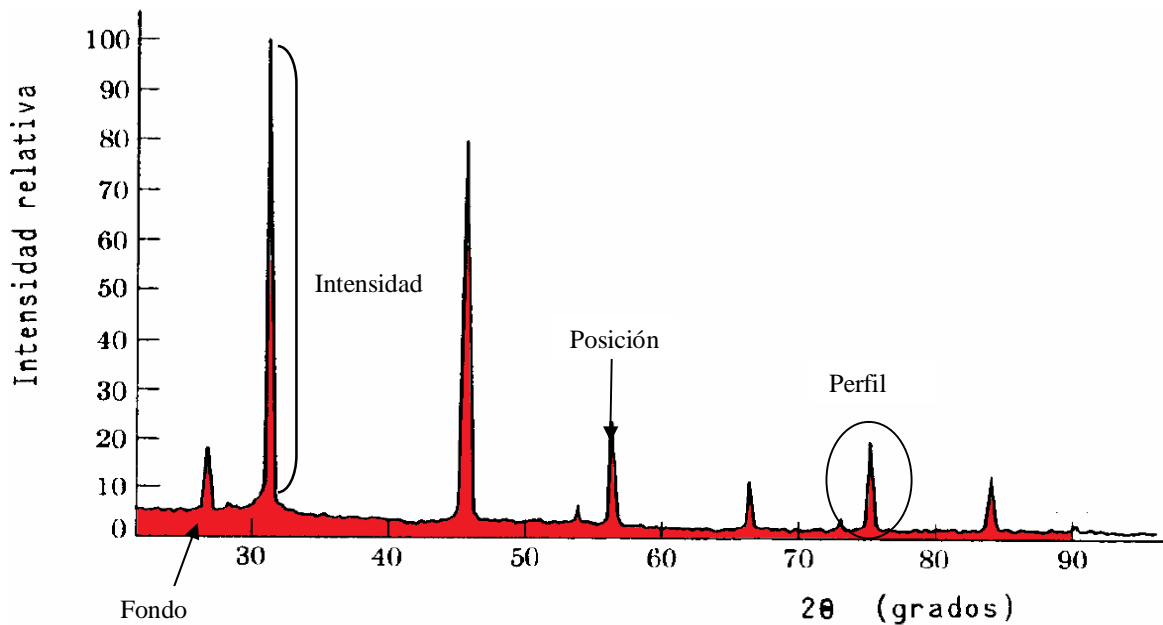


*Figura 3.3.1. Haz de rayos-X sobre un material cristalino*

Por otro lado, los difractogramas son representaciones gráficas de las señales emitidas después de la difracción de los rayos-X. En los difractogramas se pueden distinguir varias características que aportan información sobre la estructura del cristal, dichas características son las siguientes:

- La posición de las reflexiones o picos de difracción: estas revelan en primer lugar, la geometría de la red cristalina (parámetros de celda y sistema cristalino). Es la principal fuente de información cualitativa. Si se trabaja con muestras y medidas adecuadas, la variación en la posición de una reflexión incluye información sobre las tensiones en el material.
- Los picos o reflexiones: estos contienen la información estructural, como el contenido de la celda unitaria y posiciones atómicas, además la intensidad de las reflexiones se relacionan directamente con la composición cuantitativa de la muestra.
- El perfil (la forma de los picos y su anchura) contiene la información sobre la microestructura de la muestra: microdistorsiones de la red y tamaño del cristal, que se calcula a partir de la ecuación Debye Scherrer (1.3.2).
- Fondo: incluso el fondo, al que a menudo no se presta atención, contiene información útil, ya que dentro de él, incluye información sobre las fracciones amorfas de la muestra. [50]

Un ejemplo de un difractograma es el que muestra en la figura 3.3.2. Este corresponde a un cristal de cloruro de sodio, el cual tiene una estructura fcc (cúbico centrado en las caras).



*Figura 3.3.2 Difractograma del NaCl.*

Cada material cristalino tiene un difractograma de rayos-X característico, algo así como su “huella digital”, la cual es única e irreplicable. Algunas sustancias han sido estudiadas exhaustivamente, lo que ha permitido conocer e identificar los difractogramas característicos de estos materiales, los cuales han sido almacenados en fichas, libros y bases de datos del Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS), que a su vez han sido agrupados en índices de compuestos orgánicos, inorgánicos y minerales. Por consiguiente si fuese necesario identificar una o varias fases de un material, se requeriría comparar el difractograma del material de interés, con los difractogramas ya coleccionados en el JCPDS, para encontrar así el que más se asemeje a éste [2].

### 3.4 Adsorción

En el presente trabajo de tesis se estudió el fenómeno de adsorción de fosfatos en agua de los materiales sintetizados, además se trazó la isoterma de adsorción de fosfatos en agua a 30° C utilizando el “mejor” hidróxido de doble lámina sintetizado.

El fenómeno de adsorción es empleado para disminuir la concentración de moléculas no deseadas en fluidos, con la ayuda de adsorbentes.

El proceso de adsorción se realiza mediante el uso de un sólido poroso a nivel nanoscópico (adsorbente) para retener partículas de gas o de líquidos (adsorbato) en la superficie, tras entrar en contacto con éste. El adsorbente dispone de nanoporos, lo que se conoce como centros activos, en los que las fuerzas de enlace entre los átomos no están saturadas, es por esto que estos centros activos admiten que se instalen moléculas de naturaleza distinta a la suya, procedentes de un fluido que se encuentra en contacto con el adsorbente.

La temperatura, la presión, la concentración del adsorbato, el área superficial del adsorbente, y algunos parámetros de la superficie, tales como; cristalinidad, porosidad, entre otros, son factores que afectan el proceso de adsorción. Debido a que pueden existir diferentes interacciones en la superficie del adsorbente, es que existen dos tipos de adsorción, una física (fisorción) y una química (quimisorción).

La fisorción es la forma más simple de adsorción, esta se debe a fuerzas atractivas débiles, generalmente fuerzas del tipo Van der Waals. Es por esto que se pueden formar monocapas y multicapas en la superficie del adsorbente. Por otro lado las moléculas que son fisorbidas conservan su identidad durante la adsorción y durante la desorción regresan al fluido en su forma original. Otro aspecto importante en la fisorción es que la velocidad de activación así como su equilibrio son muy rápidos.

La quimisorción ocurre cuando se forma un enlace químico, el cual está definido, en este caso, mediante un intercambio de electrones. En este tipo de adsorción, se forman únicamente monocapas en la superficie del adsorbente. Además, las moléculas que son quimisorbidas reaccionan o se disocian, logrando así, que pierdan su identidad. En la quimisorción, alcanzar

el equilibrio lleva más tiempo comparado con la fisisorción y su velocidad de activación es más lenta.

La herramienta útil en el estudio de la adsorción son las isotermas de adsorción, las cuales muestran la fracción cubierta de una superficie sólida ( $C_s$ ) en función de la concentración de equilibrio del adsorbato en el líquido (o por la presión ejercida en caso de un gas) ( $C_m$ ), a una temperatura constante. [2,49]. Las isotermas obtenidas son comparadas con modelos ya establecidos. Los modelos más usados son: la isoterma de Freundlich y Langmuir.

En el caso de la isoterma de Freundlich, la forma que tiene la gráfica es como la que se muestra en la figura 3.4.1, y está regida por la siguiente ecuación:

$$C_s = K C_m^n \quad 3.4.1$$

Donde:

$K$  es la constante de adsorción.

$n$  una constante cuyo valor varía entre 0 y 1.

$C_s$  es la fracción cubierta de una superficie sólida. (mg adsorbato / g adsorbente).

$C_m$  es la concentración del fluido al equilibrio ( $\text{mol L}^{-1}$ ).

Como se puede apreciar en la figura 3.4.1, el comportamiento característico de la isoterma de Freundlich es que conforme se va aumentando la concentración del adsorbato, el material continúa adsorbiendo, debido a que se forman multicapas sobre el adsorbente.

La isoterma de Langmuir, su gráfica también se presenta en la figura 3.4.1, y esta a su vez está regida por la ecuación 3.4.2 [50].

$$C_s = \frac{\beta K_L \cdot C_m}{1 + K_L C_m} \quad 3.4.2$$

Donde:

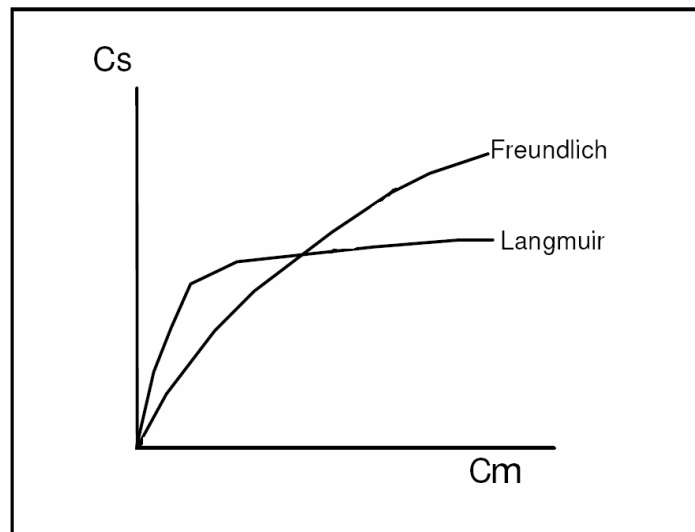
$\beta$  es la máxima capacidad de adsorción expresada en (mg adsorbato/g adsorbente).

$K_L$  se refiere a la afinidad por el anión (L/mg adsorbato).

$C_s$  es la fracción cubierta de una superficie sólida (mg adsorbato / g adsorbente).

$C_m$  es la concentración del fluido al equilibrio ( $\text{mol L}^{-1}$ ).

Como se puede ver en la figura 3.4.1, la isoterma de Langmuir tiene un comportamiento peculiar, ya que los primeros puntos tienen una pendiente muy pronunciada, en esta área no se ha llegado a la capacidad de máxima adsorción del material, sin embargo cuando el material se va saturando, llega al punto en el que alcanza su límite de adsorción (capacidad de máxima adsorción) y por más adsorbato que se le ponga no lo adsorberá, es ahí donde en la isoterma de adsorción se forma una especie de meseta.



*Figura 3.4.1. Isotherma de Freundlich e isoterma de Langmuir*

# Capítulo IV

## Metodología experimental



#### 4.1 Introducción.

En el presente capítulo se realiza la descripción detallada de la metodología empleada en el trabajo experimental, desde la síntesis de los sólidos obtenidos y su caracterización por medio de la difracción de rayos-X, la elaboración de la isoterma de adsorción de  $\text{PO}_4^{3-}$  en agua, el estudio y elaboración de la curva de calibración para la cuantificación de  $\text{PO}_4^{3-}$  en agua, hasta la obtención de la capacidad de adsorción de los materiales sintetizados y finalmente la descripción de las pruebas de adsorción en sistemas reales.

#### 4.2 Reactivos.

- ❖ Hidróxido de sodio (NaOH, Reasol, 96% puro y Beaker 97% puro).
- ❖ Nitrato de aluminio ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , J.T. Baker, 100.6% puro).
- ❖ Nitrato de magnesio ( $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , High Purity, 98.9-102.0% puro).
- ❖ Ácido ascórbico ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ , SIGMA de México, S.A. grado reactivo).
- ❖ Heptamolibdato de amonio ( $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , J.T. Baker, 81.51% puro).
- ❖ Ácido clorhídrico (HCl, Reasol, 36.5-38% puro y Beaker 36.8% puro).
- ❖ Fosfato de sodio dibásico anhidro ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , J.T. Baker, 99.3% puro).
- ❖ Ácido acético ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ , J.T. Baker, 99.3% puro).
- ❖ Ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$  Reasol 71% puro).
- ❖ Ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  J.T. Baker, 98.0% puro).
- ❖ Solución estandarizada de HCl de concentración 0.08259 M.

#### 4.3 Equipo.

- ❖ Titulador automático 785 DMP Titrimetro Metrohm con un electrodo (Solitrodo) Metrohm 6.0228.00.
- ❖ Balanza Mettler H72.
- ❖ Estufa Blue M.
- ❖ Espectrofotómetro GENESYS 10uv scanning.
- ❖ Difractómetro D5000 Siemens
- ❖ pH-metro Orion modelo 420a.
- ❖ Agitador magnético Biomega.
- ❖ Baño térmico MGW lauda.

#### 4.4 Síntesis de los hidróxidos de doble lámina.

En la síntesis de los materiales se utilizó el método de coprecipitación (ver sección 1.2), para ello, se pesaron diferentes cantidades de nitrato de aluminio y nitrato de magnesio (reactivos analíticos), las cuales fueron disueltas en 25 mL de agua desionizada y mezcladas entre sí; a las mezclas obtenidas se les agregó una solución de NaOH al 50% en peso hasta alcanzar un valor de pH específico esto a una temperatura de 60° C, tal como que se muestra en la tabla 4.4.1, observándose en cada sistema de reacción la formación de un precipitado blanco.

La tabla 4.4.1 muestra la relación molar de aluminio (x), las cantidades de las sales pesadas tanto de magnesio como de aluminio, el pH de reacción y el nombre establecido para cada uno de los materiales sintetizados. Cabe señalar que en el nombre de cada material va implícito el valor de x y el pH de síntesis.

<b>Tabla 4.4.1 Nombre y condiciones de síntesis para cada material sintetizado</b>				
<b>x = Al/(Al+Mg)</b>	<b>Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (g)</b>	<b>Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (g)</b>	<b>pH</b>	<b>Nombre</b>
<b>0.0</b>	4.8077	0.0000	10.80	<b>Mg(OH)<sub>2</sub></b>
<b>0.1</b>	4.8077	0.7737	10.80	<b>LDHx0.1pH10.80</b>
<b>0.2</b>	4.8077	1.7492	10.80	<b>LDHx0.2pH10.80</b>
<b>0.31</b>	4.8077	3.2077	9.50	<b>LDHx0.31pH9.50</b>
<b>0.31</b>	4.8077	3.2077	10.80	<b>LDHx0.31pH10.80</b>
<b>0.31</b>	4.8077	3.2077	12.00	<b>LDHx0.31pH12</b>
<b>0.4</b>	4.8077	4.6611	10.80	<b>LDHx0.4pH10.80</b>
<b>1.0</b>	0.0000	6.9969	10.80	<b>Al(OH)<sub>3</sub></b>

Una vez alcanzado el pH, cada sistema fue llevado hasta una temperatura de 80° C, manteniéndose así durante 8 hrs, bajo una agitación constante, al transcurrir la primera hora, los sistemas permanecieron sin cambio respecto a su apariencia original, es decir se observaba el mismo tipo de precipitado blanco en cada uno de ellos. Una vez transcurrido el tiempo de reacción, se dejó de calentar y se mantuvieron en agitación los sistemas durante 12 hrs más, con lo que alcanzaron la temperatura ambiente. Después de este tiempo los sólidos, mostraban una apariencia de tipo gel.

Finalmente, los sistemas fueron filtrados y durante este proceso, lavados con agua caliente hasta en tres ocasiones, luego, se llevaron a la estufa para su secado durante 3 horas a 80° C, obteniéndose así, sólidos cristalinos, los cuales se trituraron, pesaron y etiquetaron tal como se muestra en la tabla 4.4.1.

#### **4.5 Caracterización de los hidróxidos de doble lámina.**

La estructura de los materiales sintetizados fue establecida por medio de la difracción de rayos-X, obteniéndose los difractogramas en un difractómetro Siemens D5000, realizando un barrido de 2-70° en 2 $\theta$ . Los difractogramas obtenidos fueron comparados con la base de datos JCPDS-ICDD Copyright © 1989 para poder así identificar aquellos materiales que resultaron ser HDL.

#### **4.6 Cuantificación de fosfatos**

##### **4.6.1 Estandarización de una solución de fosfato de sodio dibásico anhidro.**

Con el objetivo de obtener la concentración exacta de una solución de fosfatos, se preparó una solución de fosfato de sodio dibásico anhidro (reactivo analítico) de concentración aproximada 0.05 M (solución por valorar), de la cual se tomaron 10 mL y se valoraron con HCl estandarizado de concentración 0.08259 M. La valoración se realizó utilizando un titulador automático (marca Metrohm). Con los resultados obtenidos, se determinó el volumen (promedio) del punto de equivalencia utilizando los métodos; de las tangentes, primera y segunda derivada, esto para poder determinar la concentración exacta de la solución valorada.

##### **4.6.2 Cuantificación del orden de ppm**

Con el propósito de tener un método de cuantificación de fosfatos del orden de partes por millón (mg/L), se adaptó el método espectrofotométrico “azul de molibdeno” descrito en la sección 2.4.2.1 realizándose lo siguiente:

Por un lado se prepararon soluciones de: ácido ascórbico 0.1 M, heptamolibdato de amonio 0.032 M y buffer acético-acetato 5 M de pH = 4.35. Por otro lado, se preparó una solución de concentración 0.0004 M (38 ppm de PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>) a partir de la solución estandarizada de fosfato, a dicha solución se le nombró “solución primaria”.

A continuación se mezclaron, 2 mL de ácido ascórbico, 1 mL de molibdato de amonio, 5 mL de buffer, 10 mL de la solución primaria y se aforó con agua desionizada a 25 mL (sistema prueba). En cuanto se adicionaron el ácido ascórbico y el molibdato, la mezcla se tornó amarilla y cuando se adicionó la solución de fosfatos, ésta se tornó azul. El sistema de prueba se dejó bajo agitación constante a temperatura ambiente y se le determinó su espectro de absorción, para diferentes tiempos (1, 2, 3 y 4hrs.), en el siguiente intervalo de longitudes de onda  $\lambda$  de:  $600 < \lambda < 990$  nm.

Por medio de los espectros de absorción se obtuvo la longitud de onda de máxima absorción ( $\lambda_{\max}$ ), la cual resultó:  $\lambda_{\max} = 870$  nm; este resultado es relevante ya que en esta  $\lambda$  se espera que el sistema tienda a verificar la ley de Beer (ver sección 3.2) y por tanto la conveniencia de trazar la curva de calibración en esta longitud de onda.

Una vez obtenida la  $\lambda_{\max}$  del complejo formado a partir de la técnica de “azul de molibdeno” (ver sección 2.4.2.1) se realizaron las mediciones de absorbancia de los sistemas que componen la curva de calibración, para esto, primero se prepararon las soluciones enumeradas en la tabla 4.6.2:

<b>Tabla 4.6.2 Sistemas para realizar la curva de calibración</b>					
	<b>mL de Molibdato 0.032 M</b>	<b>mL de ácido ascórbico 0.1 M</b>	<b>mL de Buffer Ac/Acet pH 4.35</b>	<b>mL de solución primaria</b>	<b>Volumen de aforo (mL)</b>
<b>Sistema 1</b>	1	2	5	2	25
<b>Sistema 2</b>	1	2	5	4	25
<b>Sistema 3</b>	1	2	5	6	25
<b>Sistema 4</b>	1	2	5	8	25
<b>Sistema 5</b>	1	2	5	10	25
<b>Blanco</b>	1	2	5	0	25

Después a cada sistema se le midió su absorbancia a la longitud de onda de máxima absorción (870 nm) a 30° C durante los tiempos de 1, 2 y 3 horas, obteniéndose así, las curvas de calibración respectivas, las cuales en general, muestran una tendencia lineal (esto significa que los sistemas verifican la ley de Beer, ver sección 3.2), lo que permite tener una técnica válida para cuantificar fosfatos en sistemas acuosos en el intervalo  $3.2 \times 10^{-5}$  M (3 ppm) <  $[\text{PO}_4^{3-}] < 1.6 \times 10^{-4}$  M (15.20 ppm).

#### **4.7 Capacidad de adsorción de los materiales sintetizados.**

Con la finalidad de saber si los sólidos sintetizados son capaces de adsorber fosfatos, y de ser así, conocer su capacidad de adsorción, se realizó lo siguiente: se prepararon dos soluciones de la misma concentración, una que sirve como testigo y la otra de prueba, de la siguiente manera; se midieron 1.5 mL de la solución estandarizada de fosfato y se mezcló con agua desionizada aforándose a 25 mL. Posteriormente, a la solución prueba se le ajustó el pH a 12.8 con una solución de NaOH al 50% en peso y se le adicionaron 70 mg de uno de los materiales sintetizados, enseguida el sistema se dejó bajo agitación constante durante 15 horas a temperatura ambiente.

Una vez transcurrido este tiempo, se efectuó una filtración y a la solución filtrada se le aplicó la adaptación de la técnica de “azul de molibdeno”, la cual consistió en adicionar 5 mL de buffer acético-acetato, 1 mL de molibdato de amonio, 2 mL de ácido ascórbico, dejar agitando a 30° C durante una hora y medir la absorbancia a una longitud de onda de 870 nm.

Por otro lado, a 1 mL de la solución testigo, se le aplicó la técnica modificada de “azul de molibdeno”, con la diferencia de que el sistema se aforó a 25 mL con agua desionizada. Todo lo anterior se realizó para cada material sintetizado, excepto para los hidróxidos de aluminio y de magnesio ya que al momento de cambiar el pH de la solución y adicionar los sólidos, estos se disolvieron.

Todos los materiales sintetizados presentaron una capacidad de adsorber fosfatos en agua, sin embargo, dichos valores son diferentes para cada material. Los valores obtenidos de las capacidades de adsorción de fosfatos en agua, junto con los difractogramas aportaron información para decidir cuál es el mejor hidróxido de doble lámina sintetizado.

#### **4.8 Isoterma de adsorción de fosfatos en agua a 30° C utilizando el material LDHx0.31pH12.**

El material que presentó una mejor capacidad de adsorción y una estructura de doble lámina mejor definida fue el denominado LDHx0.31pH12 (esto es en las condiciones  $x=0.31$  y  $pH=12$ ), dicho material fue seleccionado para obtener la isoterma de adsorción de fosfatos en agua a 30° C. Para esto se prepararon por duplicado soluciones de fosfato en el intervalo de

concentración  $1.2 \times 10^{-3}$  M (113 ppm)  $< [\text{PO}_4^{3-}] < (3.3 \times 10^{-2}$  M (315 ppm) (una de estas soluciones se utilizó para determinar los mg de  $\text{PO}_4^{3-}$  iniciales (solución testigo) y la otra fue utilizada para las pruebas de adsorción).

A cada sistema (excepto a los testigos) se le ajustó el pH=12.8, con una solución de NaOH 50% en peso, se le adicionó 70 mg del sólido “LDHx0.31pH12” y se dejó bajo agitación constante durante 15 horas a 30° C, transcurrido este tiempo se filtró, y a la solución filtrada, se le aplicó la técnica modificada de “azul de molibdeno” (ver sección 4.7).

Por otro lado, a cada uno de los testigos, se le aplicó la misma metodología que se presentó en la sección 4.7 (en donde se explica la metodología empleada para los testigos).

Finalmente para obtener la isoterma de adsorción, se utilizaron las absorbancias medidas de los sistemas después de la adsorción y las de los testigos correspondientes, después, se procedió a calcular, la cantidad adsorbida de fosfatos a partir de las absorbancias medidas de los testigo y los sistemas de prueba, por otro lado se determinó la concentración al equilibrio utilizando la absorbancia del sistema después de la adsorción y la curva de calibración.

#### **4.9 Adsorción de fosfatos en una muestra real.**

El material que presentó una mayor capacidad de adsorción y una estructura de doble lámina mejor definida “LDHx0.31pH12” se utilizó para adsorber o remover fosfatos de dos muestras reales a 30° C. Las muestras reales fueron, por un lado, una muestra de agua obtenida directamente de una toma común del laboratorio 11 de la Unidad de Investigación Multidisciplinaria ubicada en Campo 4 de la FES-Cuautitlán (sistema real 1); y por otra parte, una muestra de agua del Lago de los Lirios, que se encuentra en el municipio de Cuautitlán Izcalli en el Estado de México (sistema real 2).

A 3 mL del sistema real 1, se les aplicó la técnica adaptada de “azul de molibdeno” (ver sección 4.7) con la variación únicamente de que el sistema se aforó a 25 mL. Una vez obtenidas las absorbancias del sistema real 1, se calculó la concentración inicial de fosfatos con la curva de calibración. Posteriormente, se midieron 125 mL del sistema real 1, se le ajustó el pH a 12.8 con una solución de NaOH al 50% en peso, se le adicionó 0.1g del material “LDHx0.31pH12” y se mantuvo en agitación constante durante 15 hrs a 30° C. Transcurrido

este tiempo, el sistema se filtró y a la solución filtrada se le aplicó la técnica adaptada de “azul de molibdeno” (ver sección 4.7). Una vez obtenidas las absorbancias del sistema real 1 después de la adsorción y conociendo la concentración inicial de fosfatos, se calculó el porcentaje de remoción de fosfatos, comparando la concentración inicial de fosfatos contra la concentración final de fosfatos después de la adsorción.

Para cuantificar los fosfatos del sistema acuífero del Lago de los Lirios (sistema real 2), primeramente se realizó una digestión [51], la cual consistió en tomar 5 mL del sistema real 2, adicionarle 5 mL de ácido nítrico concentrado y 1 mL de ácido sulfúrico concentrado, posteriormente se dejó enfriar en la campana de extracción y se dejó el sistema en reposo durante 20 min, 15 hrs y 2 días (en estos dos últimos tiempos, el sistema se mantuvo en refrigeración). Una vez transcurrido los tiempos de “digestión”, se midió 1 mL de la solución digerida, se le adicionaron 20 mL de agua desionizada y una gota de fenolftaleína. A continuación se agregó gota a gota una solución de NaOH al 50% en peso, hasta que el sistema tomó un color rosa pálido, después, a esta solución, se le agregaron 5 mL de buffer acético-acetato, 3 mL de molibdato de amonio, 2 mL de ácido ascórbico y se aforó (con agua desionizada) a 50 mL. Posteriormente la mezcla anterior se dejó bajo agitación constante a 30° C durante una hora, transcurrido este tiempo se midió su absorbancia a una longitud de onda de 870 nm, esto se realizó para cada tiempo de espera después de la digestión. Una vez obtenidas las absorbancias del sistema real 2, se calculó la concentración inicial de fosfatos empleando la curva de calibración. Para las pruebas de adsorción de fosfatos del sistema real 2, se midieron 50 mL de la muestra, se le adicionaron 10 mL de ácido nítrico concentrado y 2 mL de ácido sulfúrico concentrado, posteriormente la mezcla se llevó al refrigerador donde se dejó en reposar durante 3 días. Pasado el tiempo de reposo, se le adicionaron al sistema 50 mL de agua desionizada y se le ajustó el pH con NaOH sólido hasta alcanzar un valor: pH=12.8. Una vez alcanzado este pH, se le agregaron 0.09 g del material LDHx0.31pH12 y se dejó bajo una agitación constante durante 15 hrs a 30° C. Transcurrido el tiempo de adsorción, el sistema se filtró y a la solución resultante se le adicionaron 15 mL de HCl concentrado, 10 mL de buffer acético-acetato, 6 mL de molibdato de amonio y 4 mL de ácido ascórbico. Finalmente, la mezcla anterior se dejó bajo agitación durante 1 hr a 30° C y se midió su absorbancia a una longitud de onda de 870 nm. Una vez obtenidas las absorbancias del sistema real 2 después de la adsorción y conociendo la concentración inicial de fosfatos, se calculó el

porcentaje de remoción de fosfatos, comparando la concentración inicial de fosfatos contra la concentración final de fosfatos después de la adsorción.

Debido a que no se sabe cual es el efecto de la digestión sobre los valores de absorbancia en la curva de calibración (la cual fue obtenida sin el efecto de la digestión), se decidió realizar el siguiente experimento para saber si los reactivos usados para la digestión, afectaban en las mediciones de las absorbancias, para esto, se preparó una solución de fosfatos, a partir de la solución estandarizada de fosfatos, que tuviese aproximadamente la misma concentración obtenida del sistema real 2, a esta solución (solución correctiva) se le aplicó la misma técnica de digestión y cuantificación de fosfatos que al sistema real 2, pero cambiando únicamente los tiempos de espera, a recién digerido y 21 horas después de la digestión. Una vez obtenido las absorbancias experimentales de la solución correctiva, se calculó la concentración a partir de las absorbancias medidas y empleando la curva de calibración. Posteriormente la concentración obtenida experimentalmente se comparó con la concentración de la solución correctiva antes de la digestión, esto para saber si la digestión afectaba o no la medición de las absorbancias, y en el caso de afectarla, poder calcular el porcentaje de desviación que existe entre ellas.

La experimentación detallada en esta sección tuvo como objetivo implementar una técnica para la cuantificación de fosfatos de sistemas reales; además de probar la capacidad de adsorción de fosfatos que tiene el material LDHx0.31pH12 en sistemas reales.



# Capítulo V

## Resultados y discusión

## 5.1 Estructura de los sólidos sintetizados

- Efecto de la relación molar de aluminio x (a pH=10.80).

Las condiciones de síntesis de los materiales obtenidos se presentan en la tabla 4.4.1 de la sección 4.4. En donde se puede observar que la única variable que se modifica es la relación molar de aluminio x (de 0, 0.1, 0.2, 0.31, 0.4 hasta 1), dichos materiales fueron caracterizados por medio de la técnica de difracción de rayos-X.

Primero los difractogramas de los materiales que corresponden a  $x = 0$  ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ) y a  $x = 1$  ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) se presentan en las Figuras 5.1.1 y 5.1.2 respectivamente. En el primer difractograma (figura 5.1.1), la base de datos con las que cuenta el software de identificación del difractómetro, muestra que este material, es un hidróxido de magnesio de estructura tipo brucita.

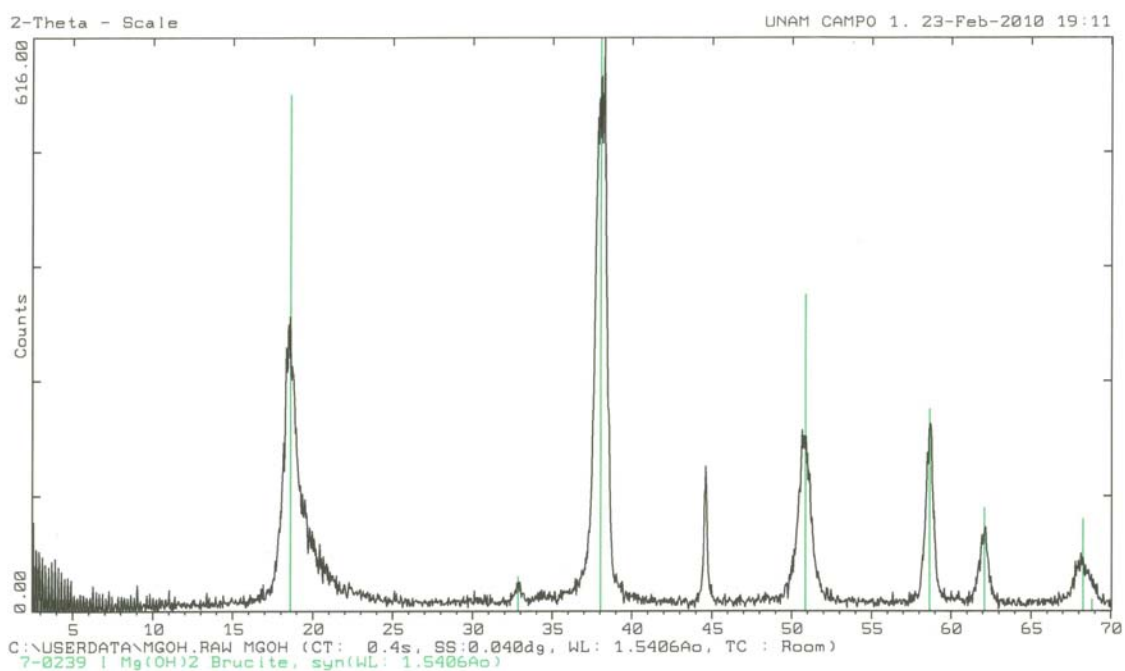
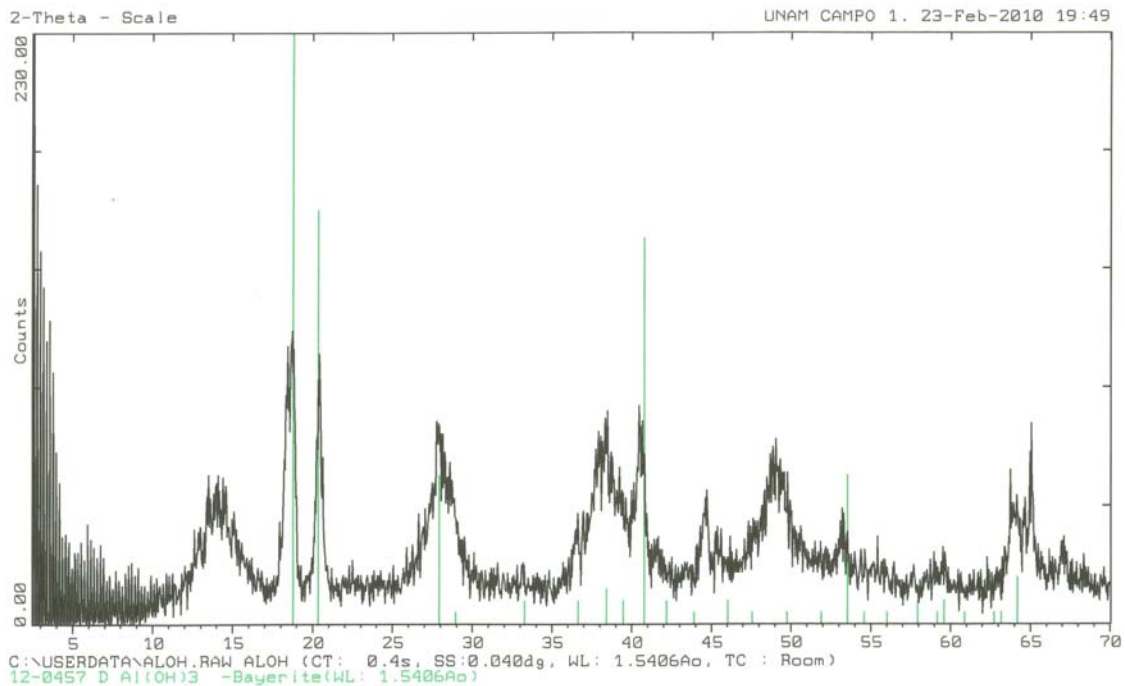


Figura 5.1.1 Difractograma del hidróxido de magnesio.

Por otro lado el difractograma del material  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , se muestra en la figura 5.1.2., y de igual forma el programa de identificación arroja como primera opción al compuesto de fórmula  $\text{Al}(\text{OH})_3$  con estructura tipo bayerita. Sin embargo, existen reflexiones (picos de difracción) que no están asociadas a la bayerita; esto se debe a que el hidróxido de aluminio es

difícil de sintetizar en una sola fase, y pueden coexistir en diferentes formas como por ejemplo bayerita ( $\alpha$  y  $\beta$ ), alúmina ( $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$ ), óxido de aluminio, etc.



*Figura 5.1.2 Difractograma del hidróxido aluminio.*

Los difractogramas obtenidos de los materiales sintetizados bajo las condiciones de x: 0.1 (LDHx0.1pH10.80), 0.2 (LDHx0.2pH10.80), 0.31 (LDHx0.31pH10.80) y 0.4 (LDHx0.4pH10.80) se muestran en las figuras 5.1.3, 5.1.4, 5.1.5, 5.1.6 respectivamente. Como podemos ver en todos los difractogramas, se identifica la formación de un compuesto del tipo hidrotalcita de fórmula química  $Mg_6Al_2CO_3(OH)_{16} \cdot 4H_2O$ , cuya celda unitaria es hexagonal y sus parámetros de red, según la tarjeta 22-700 del JCPDS son  $a = 3.102 \text{ \AA}$  y  $c = 23.404 \text{ \AA}$ ; por lo que los materiales LDHx0.1pH10.80, LDHx0.2pH10.80, LDHx0.31pH10.80 y LDHx0.4pH10.80 presentan la formación de hidróxidos de doble lámina.

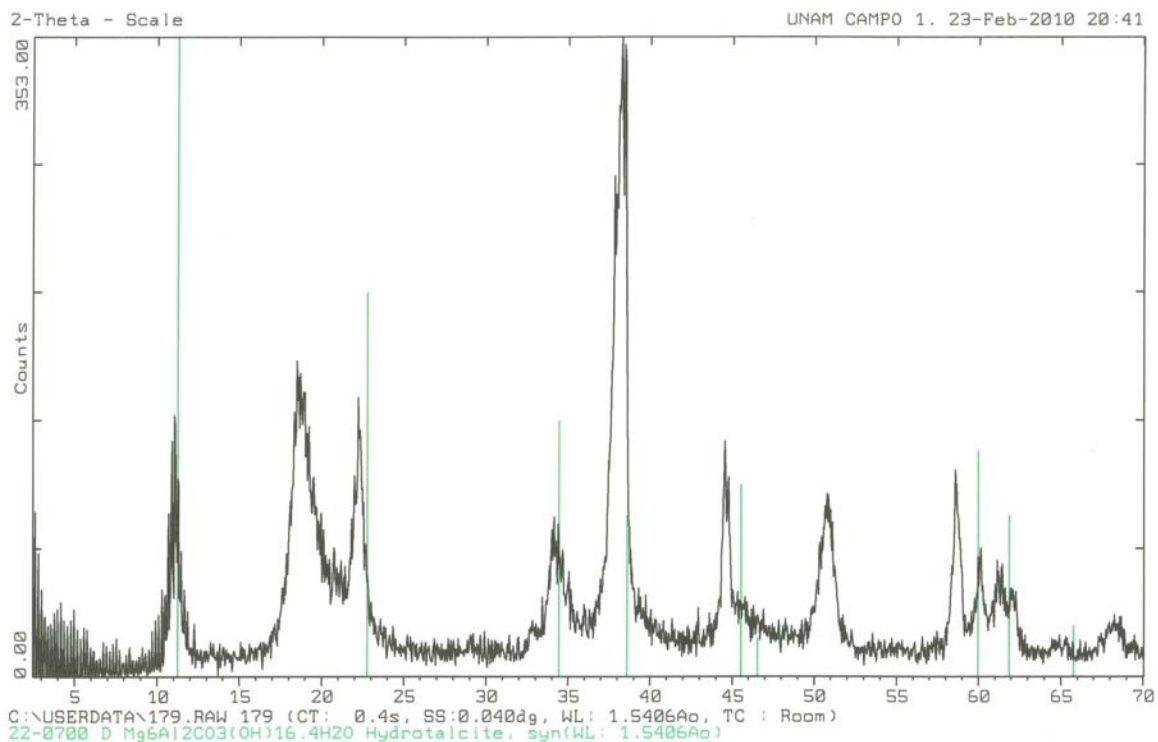


Figura 5.1.3 Difractograma del material LDHx0.1pH10.80

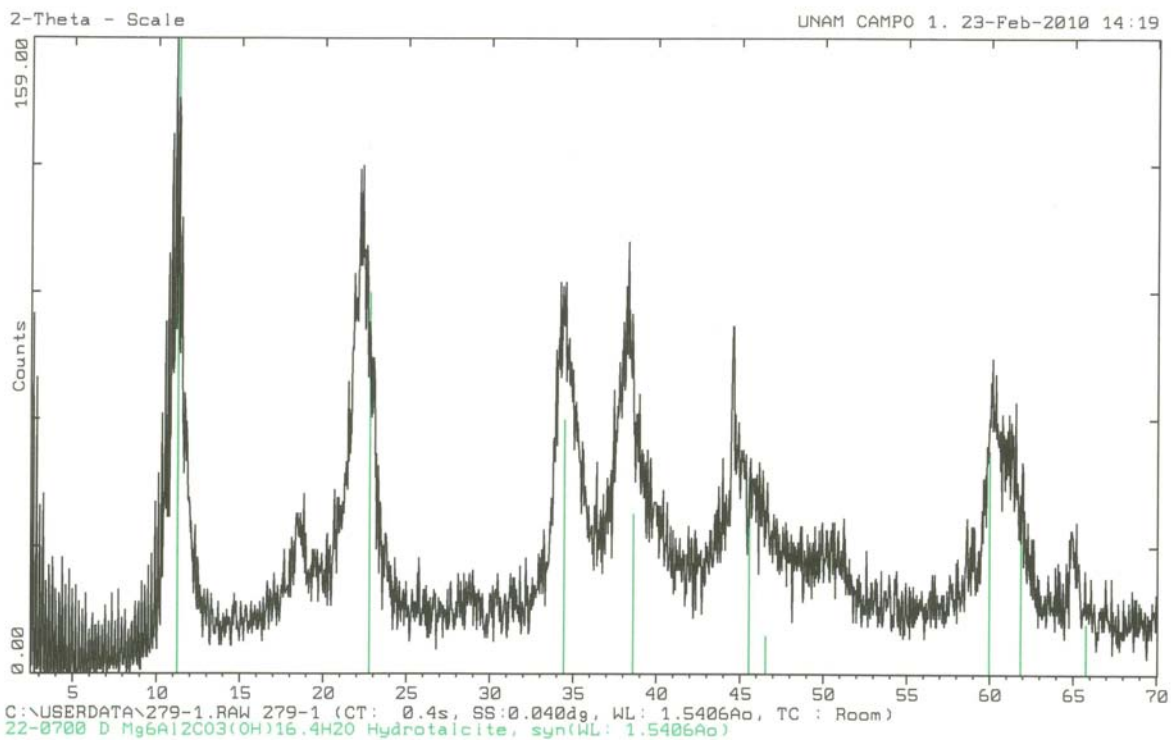


Figura 5.1.4 Difractograma del material LDHx0.2pH10.80

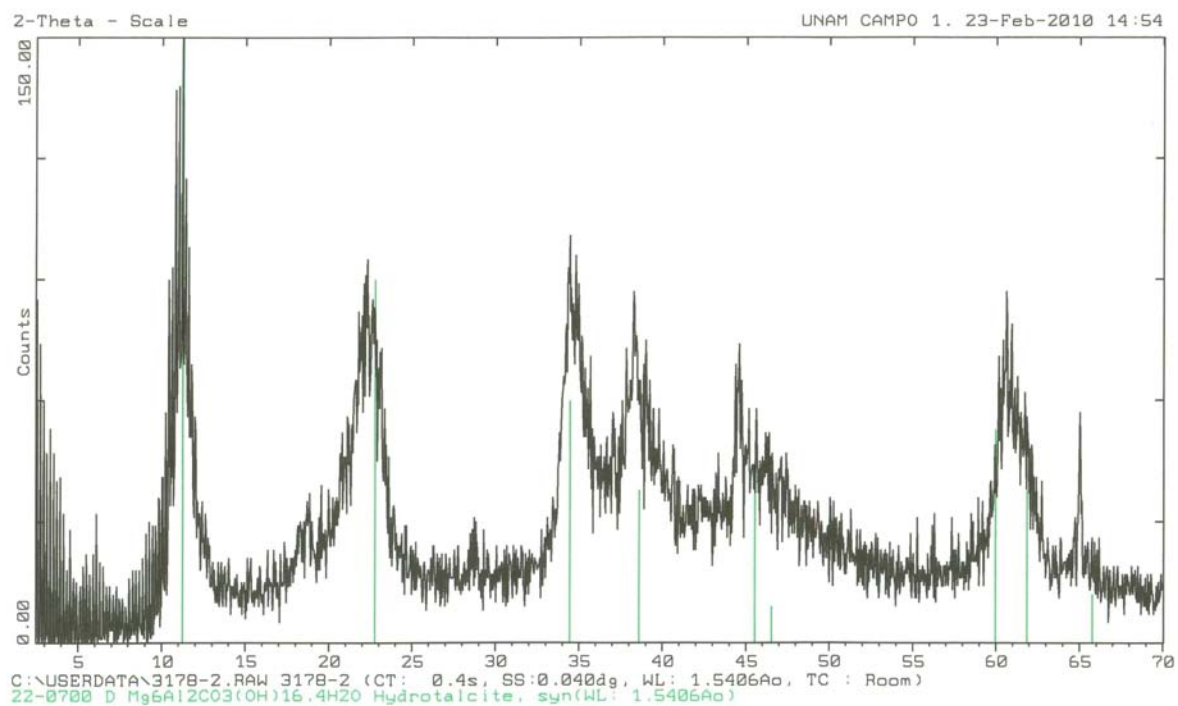


Figura 5.1.5 Difractograma del material LDHx0.31pH10.80

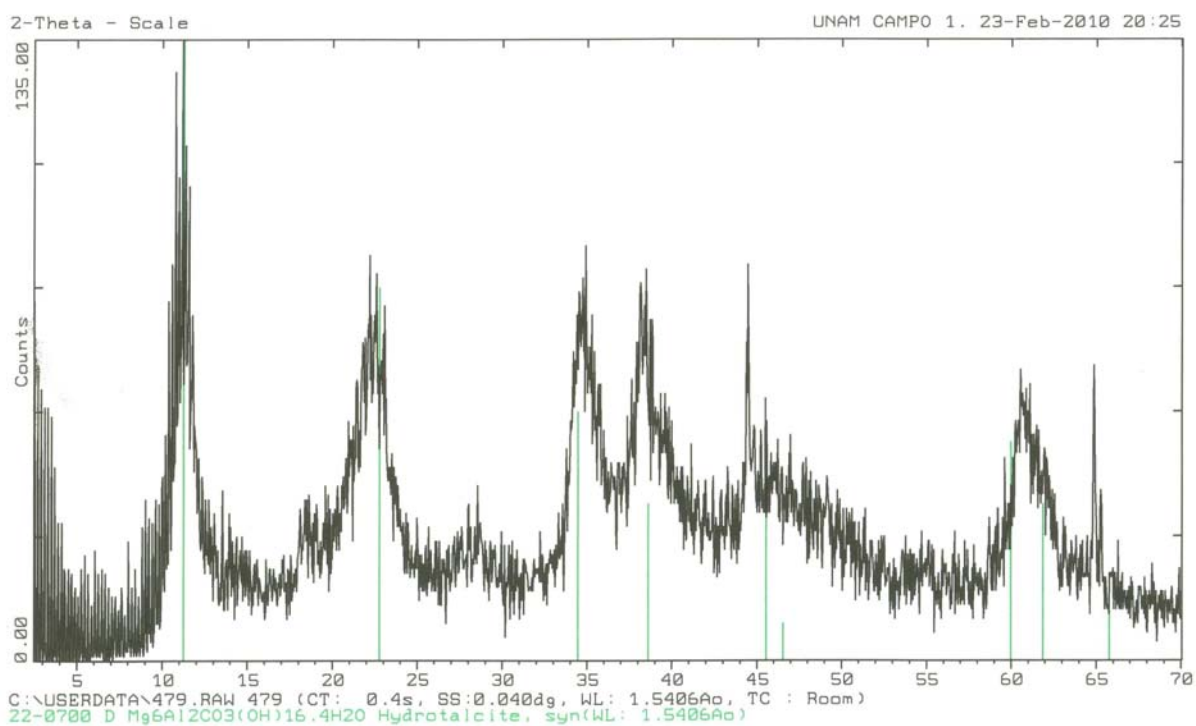


Figura 5.1.6 Difractograma del material LDHx0.4pH10.80

Sin embargo, existen diferencias entre los difractogramas que permiten elucidar a qué valor de  $x$  se obtiene el hidróxido de doble lámina en mayor proporción (sin la presencia de otras fases). Para esto en la tabla 5.1.1 se muestran características obtenidas a partir de los difractogramas como son, número de fases, ambiente de coordinación, distancia interlamina ( $d$ ), tamaño de partícula ( $t$ ), distancia entre cationes ( $a_0$ ) y espesor de la lámina ( $c$ )

<b>Tabla 5.1.1. Características de los sólidos sintetizados a diferentes valores de <math>x</math> (a pH=10.80)</b>						
<b>Material</b>	<b>Número de Fases presentes</b>	<b>Ambiente de coordinación</b>	<b><math>d</math> (nm)</b>	<b><math>a_0</math> (nm)</b>	<b><math>c</math> (nm)</b>	<b><math>t</math> (nm)</b>
LDHx0.1pH10.80	2	Trigonal plano	0.785	0.309	2.41	20.43
LDHx0.2pH10.80	2	Octaédrico	0.785	0.304	2.35	15.42
LDHx0.31pH10.80	1	Octaédrico	0.785	0.303	2.35	11.66
LDHx0.4pH10.80	2	Octaédrico	0.785	0.304	2.35	14.66

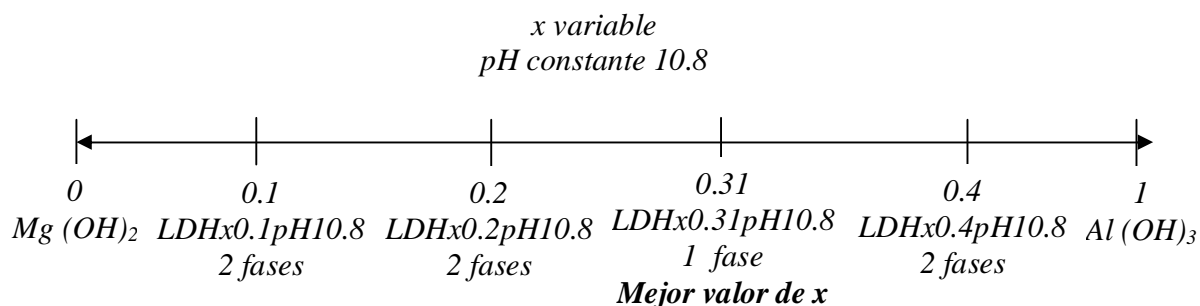
En la tabla anterior así como en los difractogramas, se puede apreciar que existen diferencias entre todos los HDL. Primero, en el material LDHx0.1pH10.80 existe la presencia de otra fase, la cual es hidróxido de magnesio, esto se sabe ya que existen reflexiones no identificadas en  $2\theta = 18^\circ$  y  $51^\circ$ , las cuales si se comparan con los patrones de difracción del  $Mg(OH)_2$  (figura 5.1.1) coinciden con las reflexiones características del mismo; esto refuerza la teoría de que a valores de  $x < 0.2$  se forma una mezcla de fases entre el HDL y el hidróxido de magnesio (ver sección 1.1). Por otro lado, el pico que se presenta en  $2\theta = 28^\circ$  es mayor que el primero que se encuentra en  $11^\circ$  (siendo el primer pico, el que se reporta en la literatura como el más importante y el más intenso [2]), lo que sugiere según lo reportado por los investigadores Evans y Slade [13], que el ambiente de coordinación de los cationes no es octaédrico sino trigonal plano, por lo que la distancia entre los cationes es mayor en comparación a todos los HDL sintetizados en este trabajo, esto ya que tiene un acomodo tal

que los cationes metálicos están más separados entre ellos. Por otra parte, este material es el que tiene el mayor tamaño de partícula, por lo que su área superficial con el medio es menor que todos los demás.

Por otro lado, los materiales LDHx0.2pH10.80 y LDHx0.4pH10.80, ambos presentan un ambiente de coordinación octaédrico característico de los HDL (ver sección 1.1) pero, existe la presencia de otra fase en ambos materiales. En el caso del material LDHx0.2pH10.80 se muestra la presencia de la fase perteneciente al hidróxido de magnesio, esto se sabe ya que se presenta un pico en  $2\theta = 18^\circ$  el cual, coincide perfectamente con el patrón de difracción del  $Mg(OH)_2$  (Figura 5.1.1). En el material LDHx0.4pH10.80 existe la presencia de la fase de  $Al(OH)_3$ , ya que el pico en  $2\theta = 28^\circ$ , corresponde a uno de los patrones de difracción que presenta el  $Al(OH)_3$  (Figura 5.1.2.). Esto ahora refuerza la teoría de que a valores de  $x > 0.35$ , se fomenta la formación tanto del HDL como del hidróxido de aluminio (ver sección 1.1).

Finalmente el material LDHx0.31pH10.80 presenta un ambiente de coordinación octaédrico, una sola fase, y un tamaño de partícula más pequeño, logrando así tener una mayor área superficial que todos los demás.

En conclusión, en estas primeras síntesis de materiales, se varió la relación molar de aluminio desde 0 hasta 1 (ver figura 5.1.7) y encontramos que bajo las condiciones de  $x$  0.1, 0.2, 0.31 y 0.4, se logran obtener HDL en diferentes proporciones y con diferentes características estructurales entre ellos, sin embargo, la mejor relación molar de aluminio a la cual es posible sintetizar un HDL con las mejores características estructurales (tamaño de partícula, distancia interlaminar, etc) y sin presencia de otras fases es:  $x = 0.31$ .

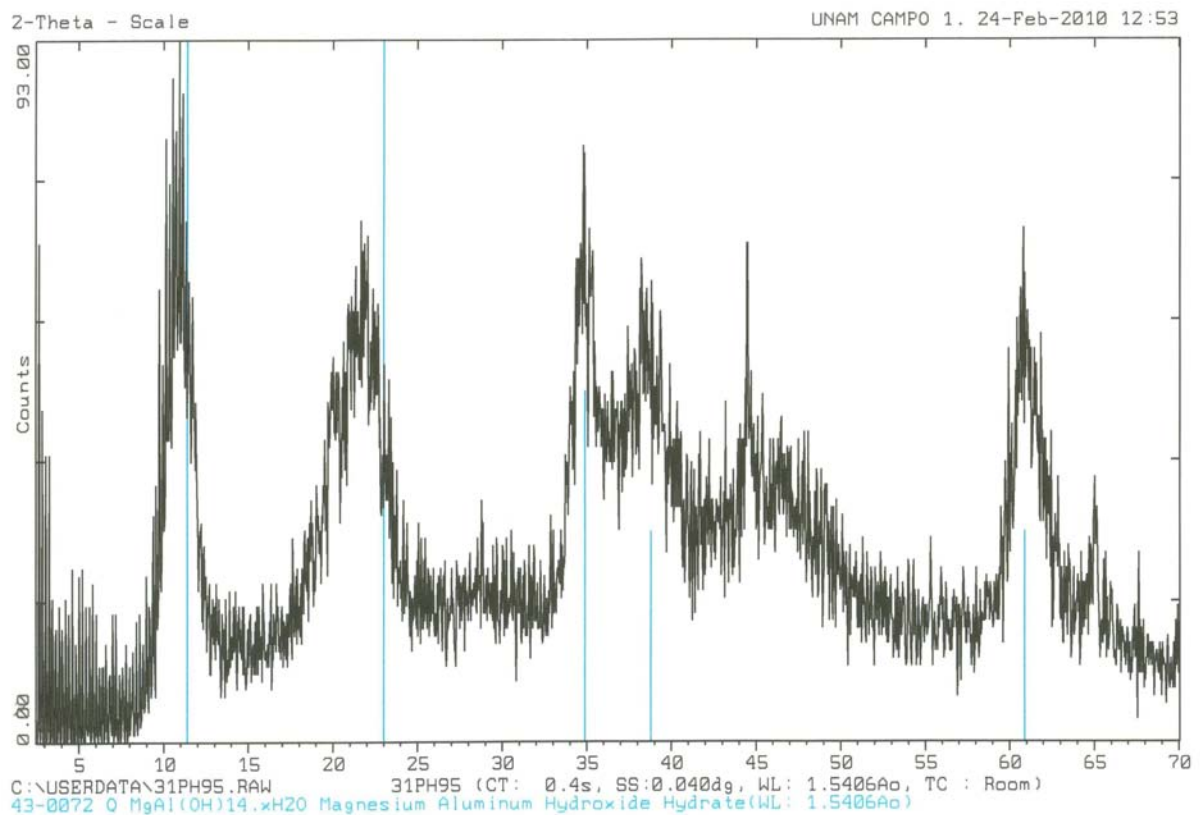


*Figura 5.1.7. Variación en la relación molar de aluminio ( $x$ ) de todos los materiales sintetizados.*

- Efecto del pH (a  $x=0.31$ )

Conociendo la relación molar de aluminio ( $x = 0.31$ ) en la cual se forma preferentemente una sola fase del tipo HDL, fue que se prosiguió a variar el pH de síntesis a 9.5, 10.80 y 12.

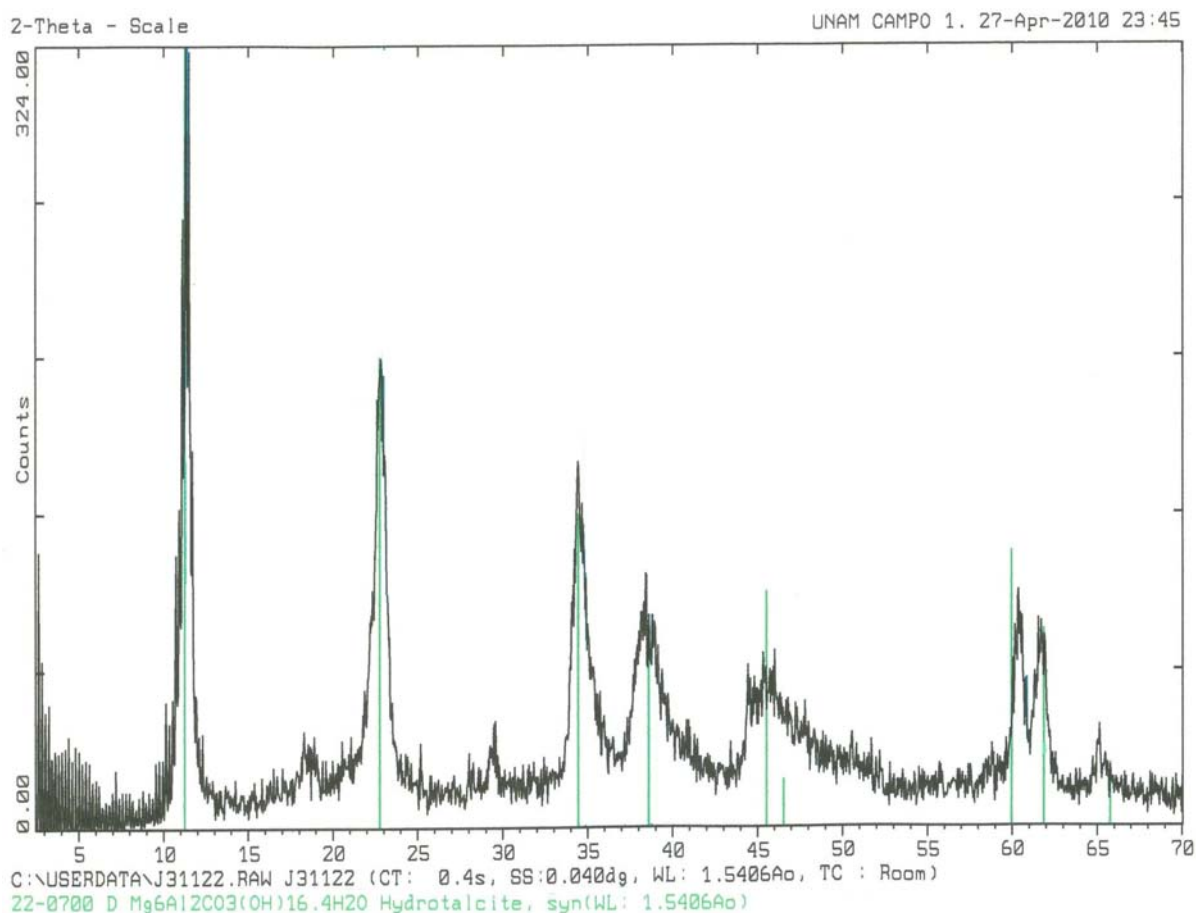
A continuación se muestran los difractogramas de los materiales LDHx0.31pH9.50 (Figura 5.1.8), LDHx0.31pH12 (Figura 5.1.9) y anteriormente el difractograma del material LDHx0.31pH10.80 (Figura 5.1.5).



*Figura 5.1.8 Difractograma del material LDHx0.31pH9.5*

A partir del difractograma que se presenta en la figura 5.1.8, se puede deducir que no es un HDL, ya que no presenta los picos característicos de estos materiales (ver sección 1.3), además esto es confirmado por el programa de identificación del difractómetro, ya que indica que es un compuesto de hidróxido de magnesio aluminio hidratado de fórmula química  $MgAl(OH)_{14}.xH_2O$ , por lo que a estas condiciones de pH, se inhibe la formación de los HDL.





*Figura 5.1.9 Difractograma del material LDHx0.31pH12*

Por otro lado, los materiales LDHx0.31pH12 y el LDHx0.31pH10.80, ambos presentan los patrones de difracción característicos de los compuesto tipo hidrotalcita (ver sección 1.3), esto se reitera ya que son identificados por el programa del difractor como hidrotalcitas de fórmula química  $Mg_6Al_2CO_3(OH)_{16.4}H_2O$ , estructura hexagonal y parámetros de red  $a = b = 3.102 \text{ \AA}$  y  $c = 23.404 \text{ \AA}$ ; además, en ambos difractogramas se mantiene una sola fase que corresponde a HDL.

Sin embargo el material LDHx0.31pH12 a comparación con todos los materiales sintetizados que resultaron ser HDL, muestra picos mejor definidos además de que tiene mejores características estructurales como distancia interlaminar, tamaño de partícula etc. Dichas características son comparadas en la tabla 5.1.2.

<b>Tabla 5.1.2. Características de los materiales que resultaron ser HDL</b>						
<b>Material</b>	<b>Número de Fases</b>	<b>Ambiente de coordinación</b>	<b><i>d</i> (nm)</b>	<b><i>a</i><sub>0</sub> (nm)</b>	<b><i>c</i> (nm)</b>	<b><i>t</i> (nm)</b>
LDHx0.1pH10.80	2	Trigonal plano	0.785	0.307	2.411	20.43
LDHx0.2pH10.80	2	Octaédrico	0.785	0.307	2.357	15.42
LDHx0.31pH10.80	1	Octaédrico	0.785	0.303	2.357	11.66
LDHx0.31pH12	1	Octaédrico	0.790	0.305	2.306	10.63
LDHx0.4pH10.80	2	Octaédrico	0.785	0.304	2.357	14.66

Finalmente a partir de la tabla anterior, se aprecia que el material LDHx0.31pH12, es el que cuenta con el espaciado interlaminar más grande, esto indica que es el que puede adsorber una mayor cantidad de aniones, debido a que tiene una mayor área donde pueden depositarse los aniones. También, éste material fue el que presentó un tamaño de partícula menor que todos los demás, lo cual es una ventaja ya que tiene una mayor área superficial con el medio, logrando así una mejor capacidad de adsorción. Y finalmente este material no cuenta con la presencia de otras fases por lo que es el “mejor” HDL sintetizado en este trabajo de tesis.

En conclusión, se encontraron las condiciones óptimas de: relación molar de aluminio ( $x$ ) y pH ( $x=0.31$  y  $pH=12$ ) en las cuales se sintetizan los HDL con las mejores características estructurales (tamaño de partícula, distancia interlaminar, picos mejor definidos, etc.).

## 5.2 Estandarización de una solución de fosfato de sodio dibásico.

Se valoró una solución acuosa de fosfato de sodio dibásico (reactivo analítico) con una solución estandarizada de HCl (sección 4.6.1); la curva de  $\text{pH} = f(v)$  de la valoración obtenida se muestra en la figura 5.2.1.

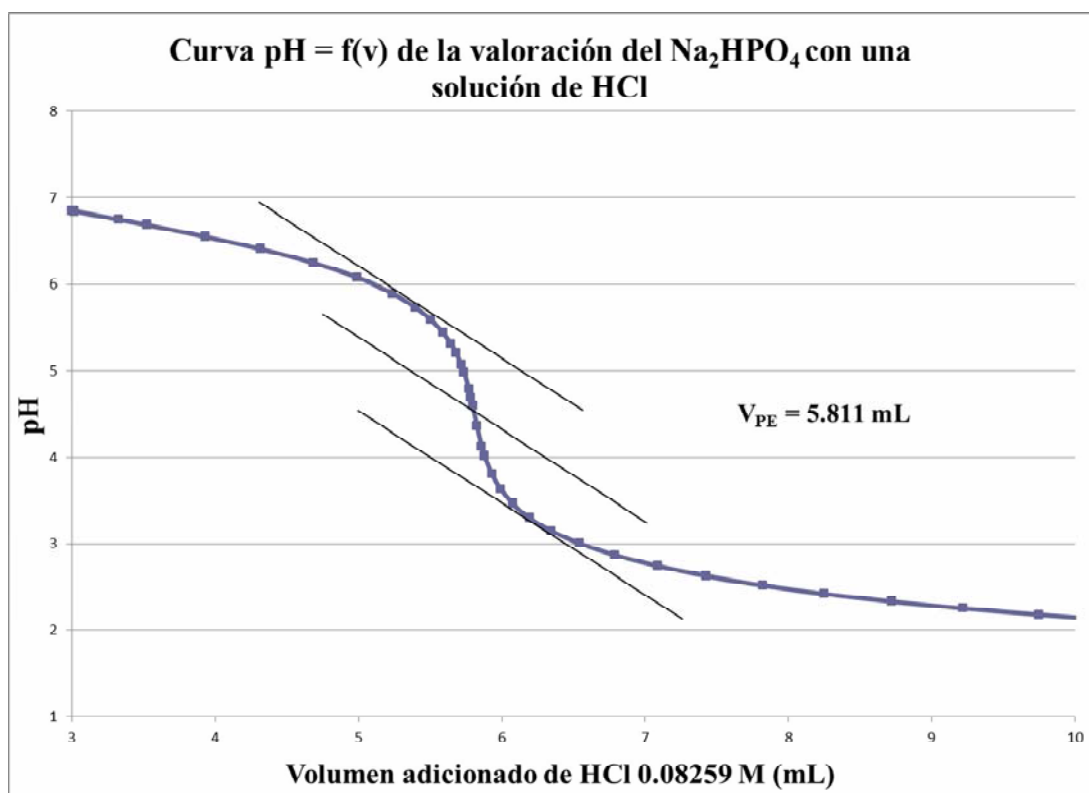
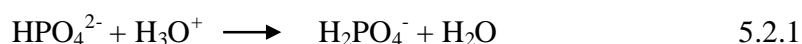


Figura 5.2.1 Curva  $\text{pH} = f(v)$  de la valoración del  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  con HCl estandarizado de concentración 0.08259M.

En la figura 5.2.1 se muestra que la curva de valoración obtenida, tiene una forma logarítmica, la cual es característica de este tipo de valoraciones, ya que muestra un cambio brusco en la vecindad del punto de equivalencia (ver sección 3.1). También, es posible apreciar en la figura anterior, que el pH inicial de la valoración es alrededor de 7, esto debido a que la especie inicial corresponde al anfolito  $\text{HPO}_4^{2-}$  por lo que al adicionarle  $\text{H}_3\text{O}^+$  proveniente del HCl se forma el anfolito  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  tal como se muestra en la siguiente ecuación química (5.2.1).



A partir de la ecuación anterior, se puede determinar que la estequiometría de la reacción es uno a uno, por lo que para calcular la concentración de la solución de fosfato se usa la siguiente ecuación algebraica (5.2.2).

$$V_{\text{alícuota}} C_{\text{Na}_2\text{HPO}_4} = V_{\text{PE}} C_{\text{HCl}} \quad 5.2.2$$

En donde es necesario sustituir el volumen de la alícuota, la concentración del HCl y el volumen del punto de equivalencia, el cual se obtiene por medio del método de las tangentes (figura 5.2.1), primera derivada (figura 5.2.2) y segunda derivada (figura 5.2.3) tal como se describió en la sección 3.1.

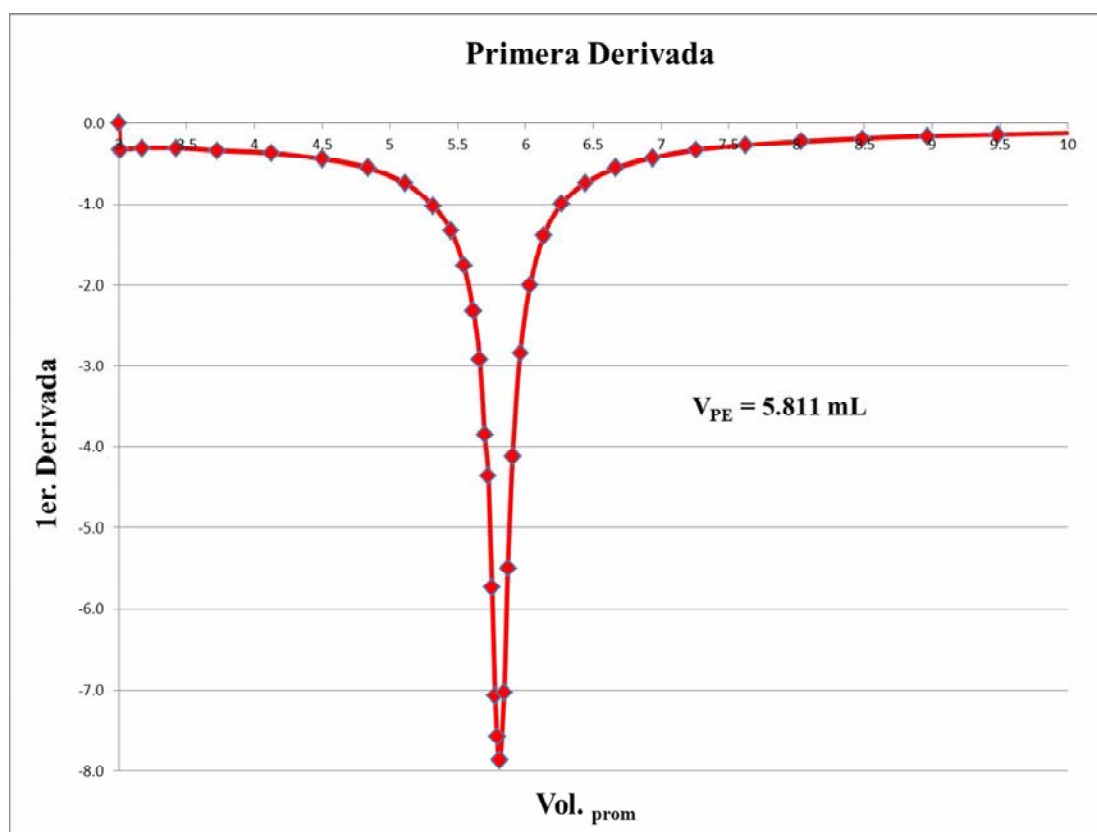


Figura 5.2.2 Método de la primera derivada

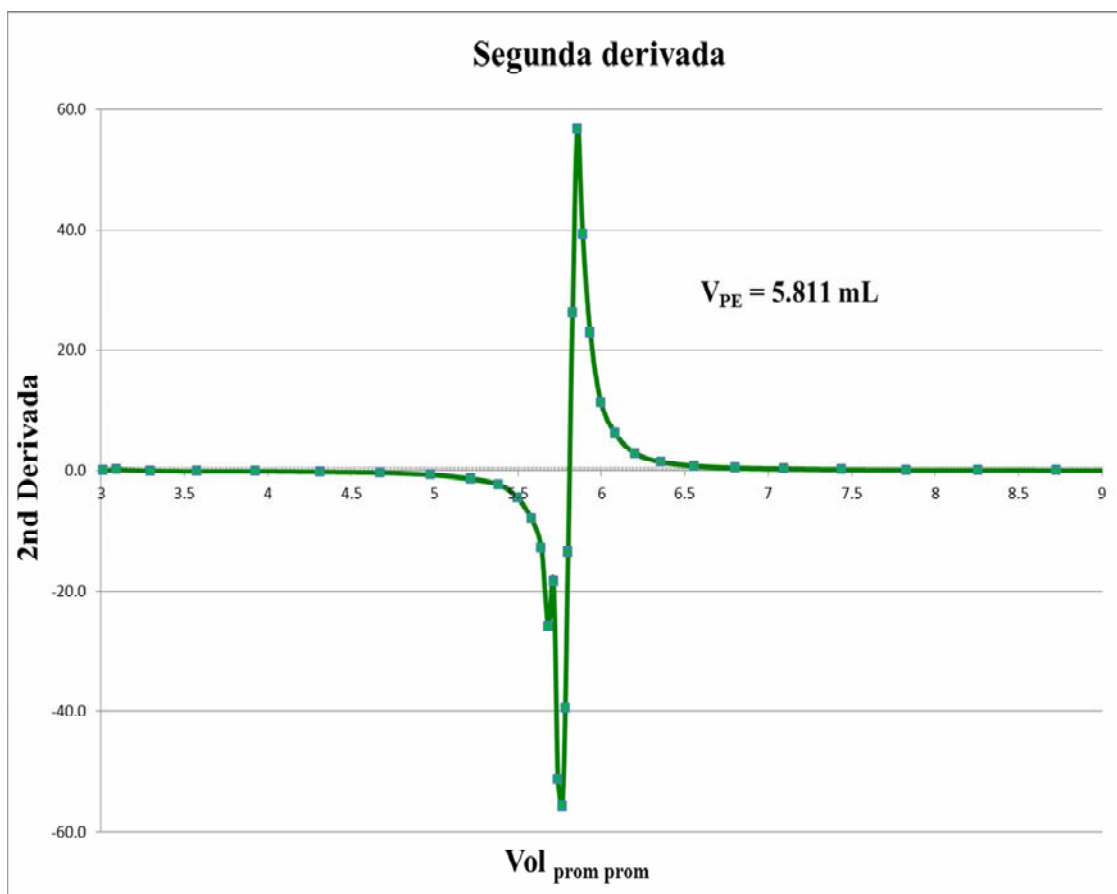


Figura 5.2.3. Método de la segunda derivada.

Como se puede apreciar en las figuras 5.2.1, 5.2.2. y 5.2.3 los valores del volumen del punto de equivalencia coinciden al utilizar cualquiera de los métodos (antes señalados). Esto es debido a que la reacción de valoración es cuantitativa, es decir, presenta un grado de conversión mayor del 99 % esto se refleja en el cambio brusco de pH lo que permite que sea fácilmente detectable. Por consiguiente el volumen promedio del punto de equivalencia resultó ser de 5.811 mL, por lo que la concentración de la solución de “fosfato” es:

$$[Na_2HPO_4] = \frac{V_{PE}[HCl]}{V_{Alicuota}} = \frac{(5.811 \text{ mL})(0.08259 \text{ M})}{10 \text{ mL}} = 0.04799 \text{ M} \approx 0.048 \text{ M}$$

En conclusión se observó que la técnica de valoración ácido-base para la estandarización de la solución de fosfato de sodio dibásico es una técnica confiable, precisa y fácil de utilizar.

### 5.3 Cuantificación de fosfatos del orden de ppm.

Los espectros de absorción obtenidos del complejo formado en la técnica de azul de molibdeno (ver sección 4.6.2) a diferentes tiempos (1hr, 2hrs, 3hrs y 4hrs) se presentan en la figura 5.3.1.

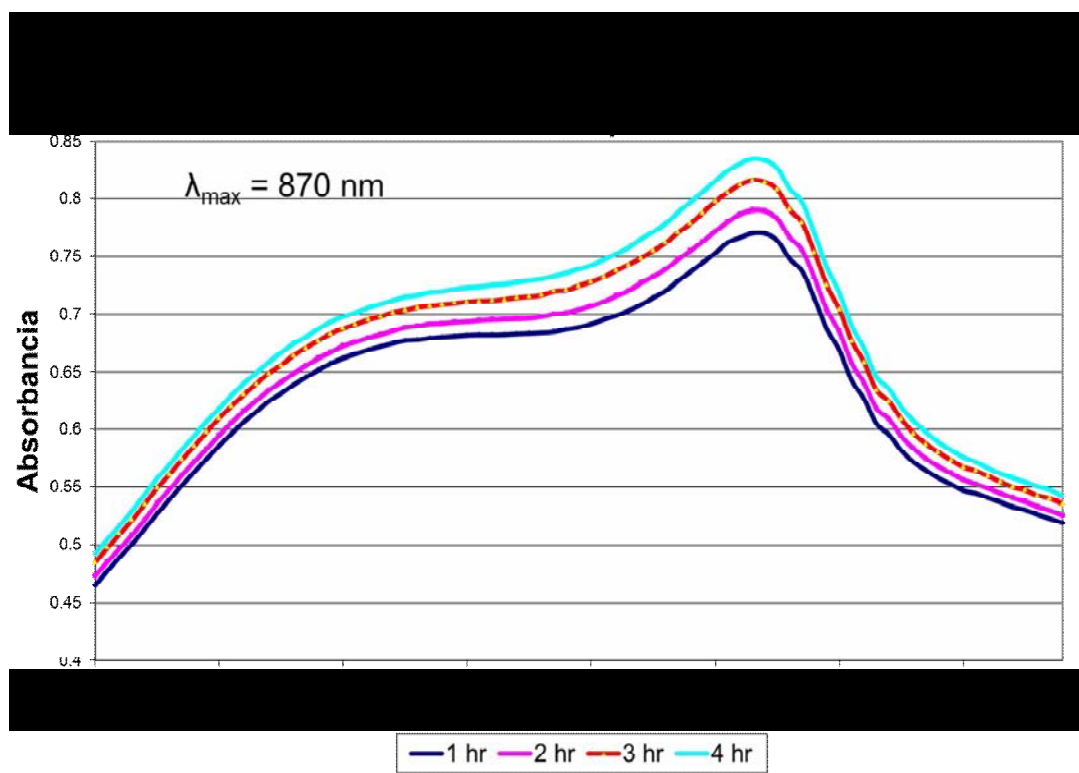


Figura 5.3.1. Espectros de absorción del complejo desarrollado a partir de la técnica de azul de molibdeno a diferentes tiempos.

En la Figura 5.3.1, se muestra que la longitud de onda de máxima absorción ( $\lambda_{\text{max}}$ ) del complejo de azul de molibdeno es: 870 nm. Con el valor anterior de  $\lambda_{\text{max}}$ , fue posible saber la longitud de onda a la cual se tiene la mayor sensibilidad en la detección del azul de molibdeno y además a esta longitud de onda, se trazaron las curvas de calibración para ver si el complejo desarrollado en la técnica verifica la ley de Beer (sección 3.2). Por otro lado, en la figura 5.3.1, se puede también observar el incremento de la absorbancia del complejo de azul de molibdeno con respecto al tiempo, lo que indica que la cinética de reacción de este complejo es lenta, por consiguiente, en este intervalo de tiempo de 1 hasta 4 horas, el complejo varía la intensidad de su coloración.

Después de haber obtenido la longitud de onda de máxima absorción del complejo de azul de molibdeno, fue que se procedió a elaborar las curvas de calibración tal como se indica en la sección 4.7. En la figura 5.3.2 se muestran las curvas de calibración para la cuantificación de fosfatos del orden de ppm, a partir de la técnica adaptada de azul de molibdeno.

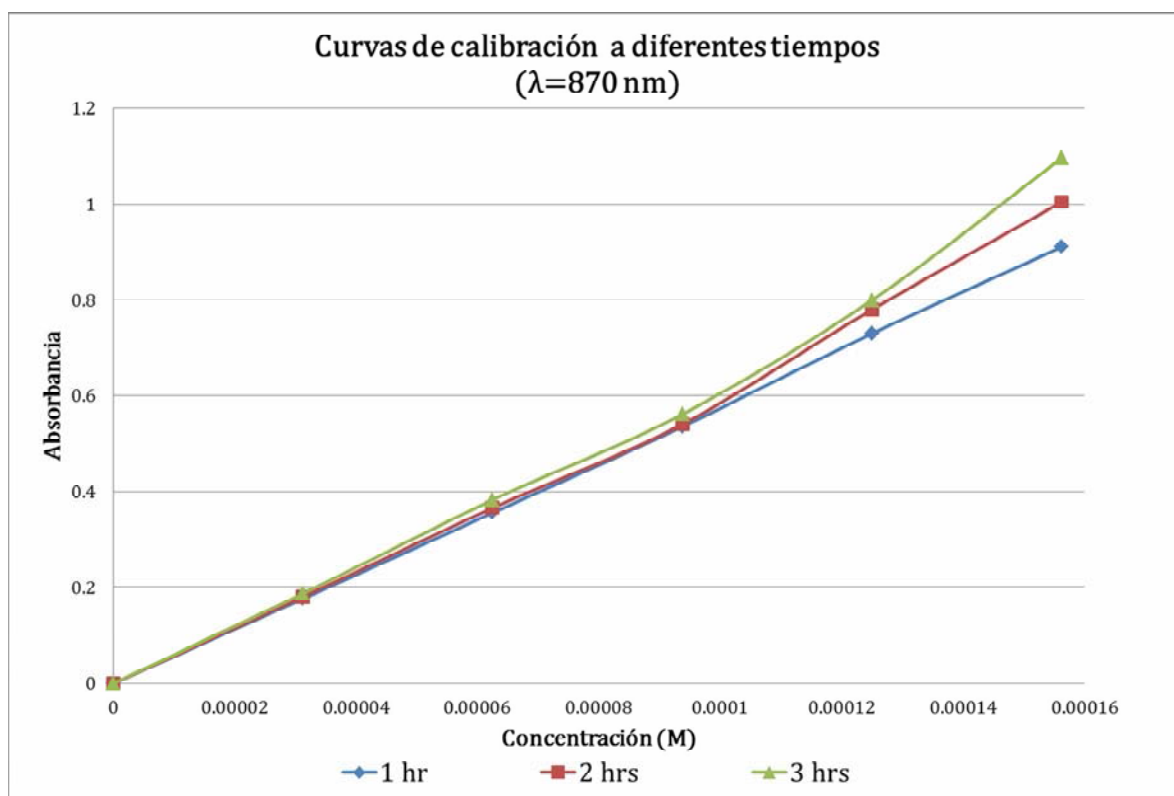


Figura 5.3.2. Curvas de calibración obtenidas a diferentes tiempos.

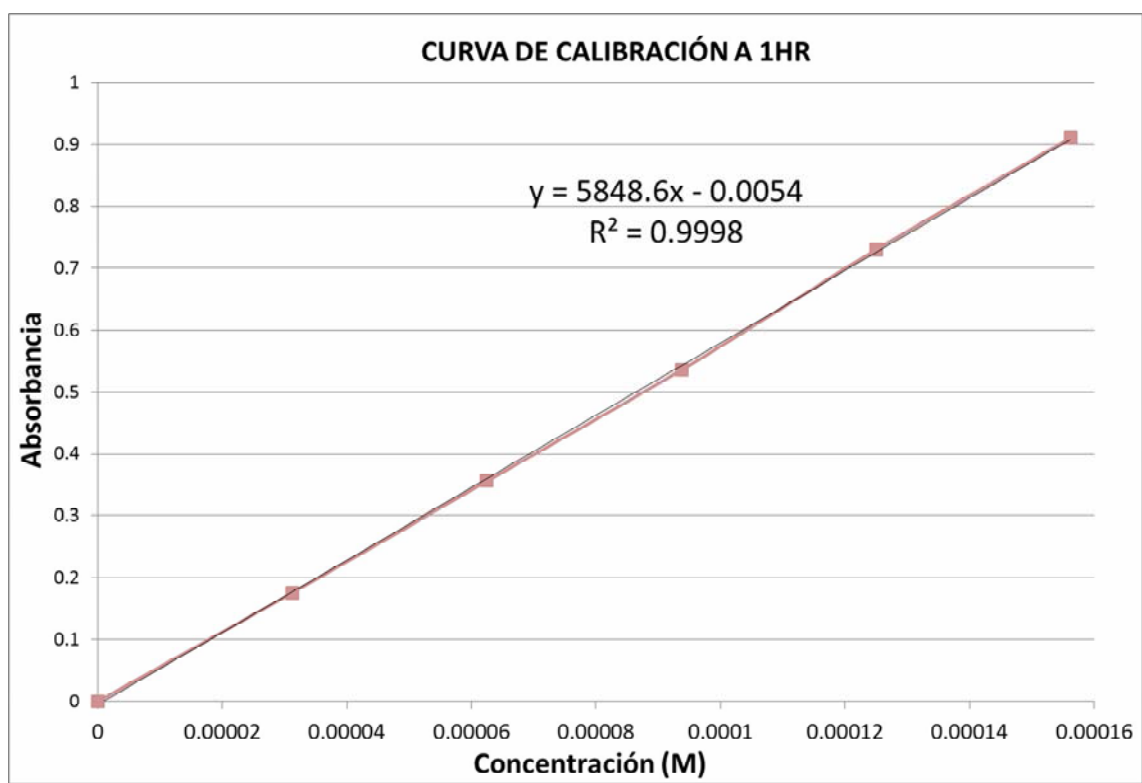
En la figura anterior, se pudo apreciar que todas las curvas de calibración presentan una cierta linealidad; sin embargo, se nota una ligera desviación en los dos últimos puntos de las curvas de calibración trazadas a 2 y 3 horas.

En la tabla 5.3.1. se encuentran los valores de  $R^2$ , pendiente, ordenada al origen y coeficiente de absortividad molar, de las curvas de calibración trazadas.

**Tabla 5.3.1. Tabla comparativa de las curvas de calibración. (El ancho de la celda es de 1cm)**

CC	1 hr	2 hr	3 hr
<b>R<sup>2</sup></b>	0.9998	0.9961	0.9907
<b>m</b>	5848.6	6399.9	6859.8
<b>b</b>	-0.0054	-0.0213	-0.0311
<b>€</b>	5848.6	6399.9	6859.8

La tabla anterior, muestra que la curva de calibración trazada al transcurrir una hora (figura 5.3.3), es la que mejor verifica le ley de Beer, debido a que es la que tiene un coeficiente de correlación más cercano a uno, por consiguiente es la que se usó para determinar la concentración de fosfatos en agua, a partir de las absorbancias medidas.



*Figura 5.3.3 Curva de calibración que empleada para la cuantificación de  $PO_4^{3-}$  en sistemas acuosos.*



En conclusión se implementó una técnica fácil, precisa y confiable para la cuantificación de fosfatos en agua, usando una curva de calibración que permite conocer la concentración de un sistema a partir de la absorbancia desarrollada, gracias al complejo colorido que se forma al aplicar la técnica adaptada de azul de molibdeno. El intervalo de concentraciones de la curva de calibración obtenida es de  $2 \times 10^{-5}$  M (2.37 ppm de  $\text{PO}_4^{3-}$ ) hasta  $1.6 \times 10^{-4}$  M (15.2 ppm de  $\text{PO}_4^{3-}$ ).

#### 5.4 Capacidad de adsorción de fosfatos en agua de los materiales sintetizados

La metodología experimental que se usó para la determinación de las capacidades de adsorción de los materiales sintetizados (sección 4.8), da como resultados las siguientes absorbancias que se presentan en la tabla 5.4.1.

<b>Tabla 5.4.1 Resultados experimentales de las pruebas de capacidad de adsorción</b>		
<b>Material</b>	<b>Absorbancia Testigo (diluyendo 1:25)</b>	<b>Absorbancia después de la adsorción.</b>
<b>LDHx0.1pH10.80</b>	0.631	1.063
<b>LDHx0.2pH10.80</b>	0.638	0.2
<b>LDHx0.31pH9.5</b>	0.667	0.477 (se realizó una dilución más de 1:25)
<b>LDHx0.31pH10.80</b>	0.666	0.667
<b>LDHx0.31pH12</b>	0.681	0.000
<b>LDHx0.4pH10.80</b>	0.669	0.900

En la tabla anterior se muestran los resultados de las absorbancias de los sistemas después de la adsorción (fosfatos finales) y de los sistemas testigo (fosfatos iniciales), los cuales, estos últimos tienen un factor de dilución de 1:25 (ver sección 4.8), ya que de no haber aplicado la dilución, la absorbancia esperada superaría ampliamente el intervalo de absorbancias a la cual se trazó la curva de calibración. Por ejemplo el sistema 1, donde se utilizó el material LDHx0.1pH10.80, la concentración inicial de fosfatos a partir de la absorbancia del sistema testigo, medida experimentalmente y aplicando el inverso del factor de dilución nos da una concentración de fosfatos de 0.0027 M, ahora, si a esta concentración le calculamos su absorbancia a partir de la ecuación de la recta de la curva de calibración obtenida (Figura

5.3.3), la absorbancia esperada sería de 15.904, dicho valor supera ampliamente el valor máximo de la curva de calibración que es de 0.9. En la tabla 5.4.2, se muestran las absorbancias de los sistemas testigo sin aplicar y aplicando la dilución, así como las absorbancias de los sistemas después de la adsorción (fosfatos finales), esto para poder apreciar cuales materiales adsorbieron fosfatos y cuales no.

<b>Tabla 5.4. Resultados experimentales de las pruebas de capacidad de adsorción y absorbancias de los sistemas testigo sin aplicar la dilución de 1:25</b>			
<b>Material</b>	<b>Absorbancia Testigo (sin dilución)</b>	<b>Absorbancia Testigo (diluyendo 1:25)</b>	<b>Absorbancia después de la adsorción.</b>
<b>LDHx0.1pH10.80</b>	15.904	0.631	1.063
<b>LDHx0.2pH10.80</b>	16.079	0.638	0.2
<b>LDHx0.31pH9.5</b>	16.804	0.667	0.477 (se realizó una dilución más de 1:25)
<b>LDHx0.31pH10.80</b>	16.779	0.666	0.667
<b>LDHx0.31pH12</b>	17.154	0.681	0.000
<b>LDHx0.4pH10.80</b>	16.854	0.669	0.900

En la tabla anterior se aprecia que todos los materiales presentaron la capacidad de adsorber fosfatos en agua, esto se observa comparando a simple vista, las absorbancias de los sistemas testigo sin dilución (fosfatos iniciales) contra las absorbancias de los sistemas después de la adsorción (fosfatos finales). Por otro lado, en la tabla anterior también se puede ver, que el valor de la absorbancia del sistema después de la adsorción para el material LDHx0.31pH9.5 lleva una dilución más, esto debido, a que cuando se intentó medir la absorbancia del sistema, el espectrofotómetro arrojaba absorbancias muy altas, por lo que se tuvo que diluir una vez más.

Sin embargo, todos los materiales tuvieron la capacidad de adsorber fosfatos en agua, pero para saber en qué cantidad y cual fue el que más adsorbió fosfatos, se calcula la capacidad de adsorción de fosfatos de cada material, para esto se emplea la siguiente formula:

$$\text{Capacidad de adsorción} = \frac{\text{mg PO}_4^{3-} \text{ adsorbidos}}{\text{g de HDL}} \quad 5.4.1$$

La ecuación anterior (5.4.1), puede ser expresada en función de las absorbancias medias y los factores de dilución aplicados a cada sistema (ver sección 4.8), quedando la siguiente ecuación (5.4.2).

$$\text{Capacidad de adsorción} = \frac{\text{PM}}{\epsilon b} \left[ \frac{V_{\text{sis}} V_{\text{dil}} A_{\text{tes}}}{V'} - V_{\text{total}} * A_{\text{ads}} \right] \quad 5.4.2$$

Donde:

- $V_{\text{total}}$  es el volumen total del sistema, después de haber adicionado los reactivos de técnica adaptada de azul de molibdeno (ver sección 4.8) (mL)
- $A_{\text{ads}}$  es la absorbancia medida de los sistemas después de la adsorción (adimensional)
- $\epsilon$  es el coeficiente de absortividad molar de la curva de calibración empleada (5848.6 mLmmol<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>)
- $b$  es la longitud del paso óptico (1cm)
- $V_{\text{sis}}$  es el volumen inicial de la solución testigo ( mL)
- $V_{\text{dil}}$  es el volumen final de la dilución aplicada a la solución testigo ( mL)
- $A_{\text{tes}}$  es la absorbancia medida de los sistemas testigo después de la dilución (adimensional)
- $V'$  es el volumen que se toma de la solución testigo para realizar la dilución ( mL)
- $PM$  es el peso molecular del fosfato (94.97126)
- **g de HDL** son los gramos del material usado en las pruebas de adsorción (g)

Utilizando la ecuación anterior y los valores de las absorbancias de la tabla 5.4.2, se calculó la capacidad de adsorción de fosfatos de los materiales sintetizados, la cual se muestra en la tabla 5.4.3.

<b>Tabla 5.4.3. Capacidades de adsorción de fosfatos de los materiales sintetizados.</b>	
<b>Material</b>	<b>Capacidad de adsorción (mg PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>ads/g de HDL)</b>
LDHx0.1pH10.80	90.53
LDHx0.2pH10.80	90.97
LDHx0.31pH9.5	5.42
LDHx0.31pH10.80	91.45
LDHx0.31pH12	98.73
LDHx0.4pH10.80	90.11

Como se observa en la tabla anterior, todos los materiales sintetizados fueron capaces de adsorber fosfatos en agua, sin embargo los materiales que presentaron una mejor capacidad de adsorción fueron los denominados hidróxidos de doble lámina (ver sección 5.1). Esto se debe, a que si se recuerda la estructura de los HDL, son láminas de hidróxidos metálicos cargadas positivamente, en las cuales en su región interlaminar existe una movilidad de aniones y moléculas de agua, lo que permite que se intercalen una mayor cantidad de fosfatos en la región interlaminar. Sin embargo, el sólido que presentó una mejor capacidad de adsorción fue el material LDHx0.31pH12, debido a que es el que tiene una mayor distancia interlaminar, un tamaño de partícula menor y se presenta en una sola fase (ver sección 5.1), ocasionando que tenga una mejor capacidad de adsorción de fosfatos en agua, ya que al tener la región interlaminar más grande permite un mayor intercambio de fosfatos; además al tener un tamaño de partícula menor, tiene una mayor área superficial con el medio.

Finalmente en esta sección se concluye y se reitera que el material LDHx0.31pH12 fue “mejor hidróxido de doble lámina” ya que presentó la estructura de doble lámina mejor definida y una mejor capacidad de adsorción de fosfatos en agua en comparación con todos los demás sólidos sintetizados. Es por esto que este material fue seleccionado para realizar las pruebas de la isoterma de adsorción y de adsorción en sistemas reales.

### 5.5 Isotherma de adsorción de fosfatos en agua a 30° C del material LDHx0.31pH12

Debido a que el material LDHx0.31pH12, fue el que presentó las mejores características estructurales y una mayor capacidad de adsorción, fue el seleccionado para realizar las pruebas de la isoterma de adsorción de fosfatos en agua a 30° C, para esto se empleó la metodología planteada en la sección 4.9, la cual dio como resultados las siguientes absorbancias presentadas en la tabla 5.5.1.

<b>Sistema</b>	<b>Absorbancia de la solución testigo</b>	<b>Absorbancia después de la adsorción</b>
1	0.273	0
2	0.469	0.007
3	0.516	0.01
4	0.567	0.019
5	0.599	0.035
6	0.652	0.039
7	0.683	0.089
8	0.732	0.27
9	0.771	0.8

La tabla anterior muestra las absorbancias tanto de las soluciones testigo (fosfatos iniciales) así como los sistemas después de la adsorción (fosfatos finales), por lo que para trazar la isoterma de adsorción, se necesitan obtener por un lado la capacidad de adsorción del material en cada punto y por otro lado la concentración de fosfatos al equilibrio. Así es que para obtener la capacidad de adsorción del material en cada punto, se sigue la metodología implementada en la sección 5.4., y para obtener la concentración al equilibrio en ppm se utiliza la siguiente ecuación 5.5.1.

$$[PO_4^{3-}](ppm) = 1000PM \left( \frac{Abs + 0.0054}{5848.6} \right) \left( \frac{V_2}{V_1} \right) \quad 5.5.1$$

Donde:

- PM es el peso molecular del fosfato (94.97126)
- Abs es la absorbancia del sistema prueba después de la adsorción (adimensional)
- $V_2$  es el volumen final, después de haber aplicado la técnica adaptada de azul de molibdeno (mL)
- $V_1$  es el volumen inicial del sistema prueba (mL)

Con los datos mostrados en la tabla 5.5.1 y la metodología planteada, se obtuvieron los siguientes valores de concentración al equilibrio y capacidad de adsorción, los cuales se presentan en la tabla 5.5.2. y graficándose para obtener la figura 5.5.1.

<b>Sistema</b>	<b>[PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>] equilibrio en ppm de PO<sub>4</sub><sup>3-</sup></b>	<b>Capacidad de adsorción (mg de PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> ads / g de HDL)</b>
1	0.090	40.32
2	0.207	68.68
3	0.258	75.47
4	0.408	82.80
5	0.676	87.31
6	0.743	94.96
7	1.579	99.06
8	4.608	104.74
9	13.475	106.21

En la figura 5.5.1 se muestra la isoterma de adsorción de fosfatos en agua del material LDHx0.31pH12 a 30° C, la cual, presenta una tendencia al modelo propuesto por Langmuir (sección 3.4), en donde los primeros puntos muestran una pendiente pronunciada, debido a que el material no ha sido completamente saturado, pero conforme se va llegando a la capacidad de máxima adsorción, los valores en el eje “y” no cambian entre ellos, formando una meseta, en la cual, en ese valor se encuentra la capacidad de máxima adsorción.

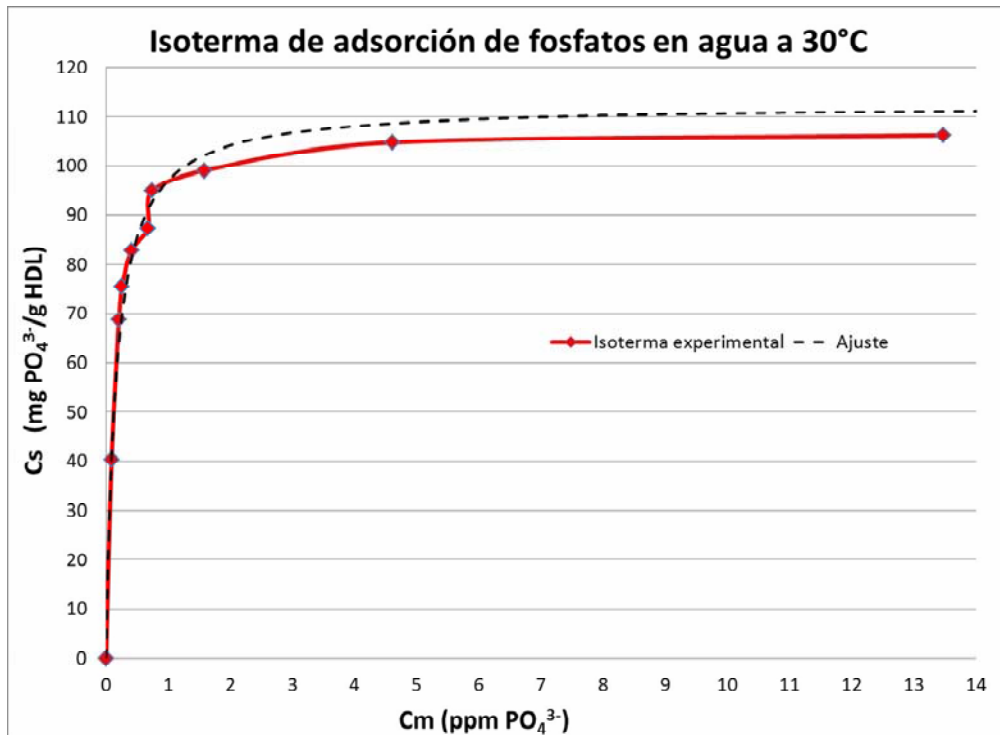


Figura 5.5.1. Isoterma de adsorción de fosfatos en agua a 30° C del LDHx0.31pH12

A partir de la isoterma de adsorción obtenida, es posible calcular la capacidad de máxima adsorción del material y la afinidad por el anión fosfato, para esto se utiliza la forma lineal de la ecuación de Langmuir (ecuación 5.5.2.)

$$\frac{1}{C_s} = \frac{1}{\beta K_L} \frac{1}{C_m} + \frac{1}{\beta} \quad 5.5.2.$$

Al graficar los inversos de la capacidad de adsorción contra los inversos de la concentración de fosfatos al equilibrio, se obtiene la gráfica que se presenta en la figura 5.5.2, la cual como se puede apreciar, sigue una tendencia lineal ( $R^2 = 0.9967$ ) y por consiguiente es posible obtener la capacidad de máxima adsorción ( $\beta$ ) del HDL ya que es el inverso de la ordenada al origen ( $\beta = 109.89$  mg de  $PO_4^{3-}$  / g HDL) y la afinidad del material por el fosfato ( $K_L$ ) a partir de la pendiente y la  $\beta$  ( $K_L = 6.5$  L / mg)

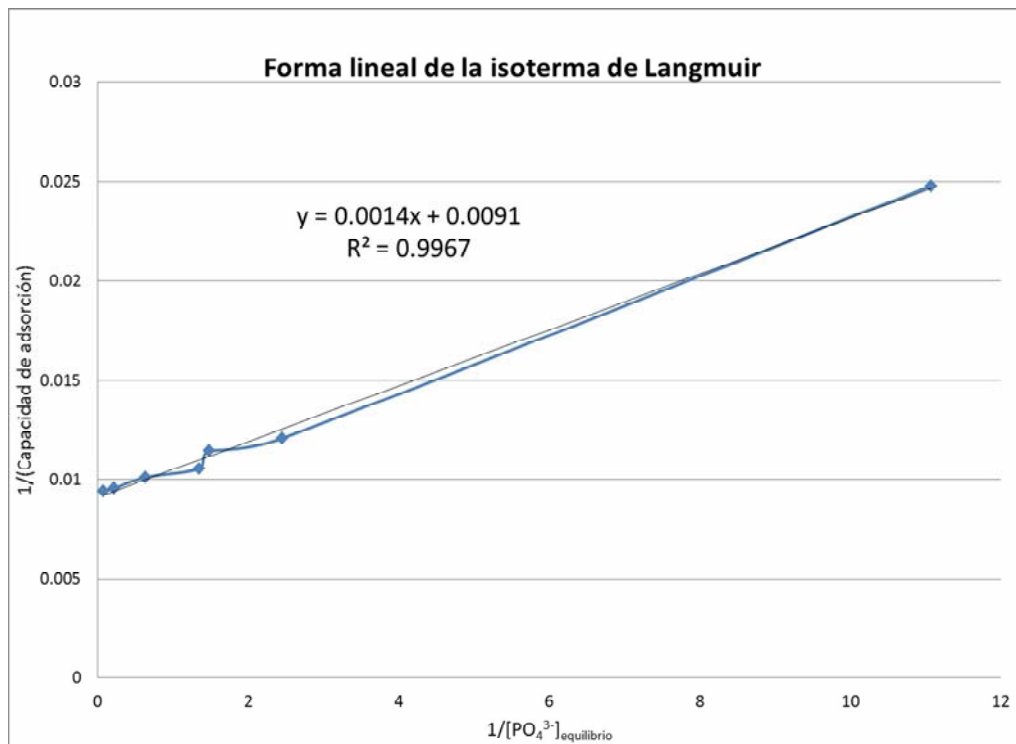


Figura 5.5.2. Ajuste lineal de la isoterma de Langmuir del material LDHx0.31pH12

Posteriormente con los valores de  $\beta$  y  $K_L$ , fue posible trazar la isoterma de Langmuir ajustada, la cual se muestra en la figura 5.5.1 en líneas punteadas, y como podemos ver, la isoterma experimental se asemeja a la ajustada.

En conclusión a partir de la isoterma de adsorción de fosfatos en agua a 30°C del material LDHx0.31pH1, se demostró que:

El material tiene una capacidad de máxima adsorción de 109.89 mg de  $PO_4^{3-}$  / g HDL.

El material tiene una afinidad por el anión fosfato de 6.5 L / mg.

La isoterma de adsorción sigue el modelo propuesto por Langmuir.



## 5.6 Adsorción de fosfatos en sistemas reales

### Sistema real 1 (agua de una toma común del laboratorio)

La metodología empleada para la cuantificación y adsorción de fosfatos de una muestra de agua, obtenida de una toma común del laboratorio (sistema real 1), se presenta en la sección 4.9.

A continuación en la tabla 5.6.1, se muestran las absorbancias medidas y la concentración calculada a partir de la ecuación 5.5.1 (sección 5.5) para obtener la concentración inicial de fosfatos del sistema real 1.

<b>Tabla 5.6.1 Absorbancias medidas y concentraciones calculadas a partir de la cuantificación de fosfatos iniciales del sistema real 1</b>		
<b>Prueba</b>	<b>Absorbancia</b>	<b>[PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>] (ppm)</b>
Prueba 1	0.460	62.97
Prueba 2	0.445	60.94
Prueba 3	0.450	61.62
<b>[PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>]<sub>Promedio</sub></b>		<b>62</b>

De acuerdo a la tabla anterior la concentración promedio de fosfato inicial en el sistema real 1 es de 62 ppm de PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>.

Por otro lado, los resultados y el cálculo de las concentraciones de los sistemas después del proceso de adsorción se presentan en la tabla 5.6.2.

<b>Tabla 5.6.2 Absorbancias obtenidas a partir de la cuantificación de fosfatos después de las pruebas de adsorción del sistema real 1</b>		
<b>Prueba</b>	<b>Absorbancia</b>	<b>[PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>] (ppm)</b>
Prueba 1	0.153	2.73
Prueba 2	0.168	2.99
Prueba 3	0.122	2.20
<b>[PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>]<sub>Promedio</sub></b>		<b>2.64</b>

En la tabla anterior se observa que la concentración promedio de fosfatos en el sistema real 1 después de la adsorción al sistema con el material LDHx0.31pH12, fue 2.64 ppm de  $\text{PO}_4^{3-}$ .

Con estos resultados se demostró que:

- Se cuantificó la concentración inicial de fosfatos del agua de la toma común del laboratorio la cual resultó ser de 62 ppm aproximadamente.
- El material adsorbió fosfatos de la muestra real 1, disminuyendo la concentración inicial aproximadamente 96 %.
- La concentración obtenida después de la adsorción, cumplió con la norma mexicana NOM-001-SEMARNAT-1996 la cual exige valores de 30.66 - 92 ppm de  $\text{PO}_4^{3-}$ .

#### Sistema real 2 (agua del Lago de los Lirios)

Para la cuantificación de fosfatos contenidos en el sistema real 2 (una muestra de agua del Lago de los Lirios, el cual se ubica en el municipio de Cuautitlán Izcalli en el Estado de México), se siguió la metodología experimental presentada en la sección 4.9. Por consiguiente los resultados obtenidos son los que se presentan en la tabla 5.6.3

<b>Tabla 5.6.3. Absorbancias medidas para la cuantificación inicial de fosfatos del sistema real 2</b>		
<b>Sistema</b>	<b>Tiempo de espera después de la digestión</b>	<b>Absorbancias</b>
<b>1</b>	20 minutos	0.058
		0.057
		0.058
<b>2</b>	15 horas	0.171
		0.170
		0.169
<b>3</b>	2 días	0.166
		0.164
		0.169

A partir de los datos presentados en la tabla anterior, se calculan las concentraciones a partir de la ecuación 5.5.1 (sección 5.5), pero con la única diferencia de que existen dos factores de dilución (ver sección 4.9). Los resultados de las concentraciones se presentan en la tabla 5.6.4.

<b>Tabla 5.6.4 Concentraciones de fosfatos a partir de los cálculos realizados con las absorbancias de la tabla 5.6.3.</b>		
<b>Sistema</b>	<b>Tiempo de espera después de la digestión</b>	<b>Concentración promedio de fosfatos (ppm de PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>.)</b>
1	20 minutos	113
2	15 horas	313
3	2 días	307

Analizando la tabla 5.6.4., podemos percatarnos de datos interesantes, como por ejemplo: el valor de la concentración de fosfatos del sistema, cuando se dejó en reposo durante 20 minutos después de la digestión, es alrededor de un 50% más bajo que las concentraciones obtenidas cuando se dejó en reposo el sistema después de la digestión, durante 15 horas y 2 días, esto sugiere, que 20 minutos no es un tiempo adecuado para que toda los fosfatos de la materia orgánica se degraden a ortofosfatos. Por otro lado, los valores de las concentraciones de fosfatos del sistema cuando se dejó reposar después de la digestión durante 15 horas y 2 días, son casi las mismas, esto indica que a partir de 15 horas, es un tiempo adecuado para efectuar el proceso de digestión y hacer que todos los compuestos orgánicos con fósforo pasen a ortofosfatos, logrando así ser cuantificarlos confiablemente en su totalidad, empleando la técnica adaptada de azul de molibdeno.

Con base a los argumentos planteados en el párrafo anterior para calcular la concentración del sistema real 2, se usaron los valores de las concentraciones para los tiempos de espera de 15 horas y 2 días, arrojando un resultado de 310 ppm de PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>.

Por otro lado, cuando se obtuvo la concentración promedio de fosfatos en el sistema real 2, se realizó una solución de concentración aproximadamente igual a partir de la solución valorada de fosfato de sodio dibásico y se le aplicó el mismo proceso de digestión (pero con tiempos de espera después de la digestión diferentes a recién digerida y 21 hrs después de la digestión) y cuantificación que al sistema real 2, esto con el propósito de saber si los reactivos

usados para la digestión, afectaban en las mediciones de las absorbancias, ya que los valores medidos de absorbancias de la curva de calibración, no fueron influenciados por la digestión. A continuación se muestra en la tabla 5.6.5, las absorbancias de la solución correctiva antes de la digestión y después de la digestión (las concentraciones se calcularon con la ecuación 5.5.1 presentada en la sección 5.5).

<b>Tabla 5.6.5. Resultados de concentraciones del sistema controlado antes de la digestión y después de la digestión.</b>		
<b>Solución correctiva</b>	<b>Absorbancias</b>	<b>[PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>] (ppm)</b>
<b>Antes de la digestión</b>	0.153	284
<b>Después de la digestión</b>	0.232 (recién digerida)	424
	0.234 (21 hrs después de la digestión)	428

De acuerdo a la tabla anterior, las concentraciones obtenidas experimentalmente tanto para el sistema recién digerido como después de 21 hrs después de la digestión son casi las mismas, esto era de esperarse ya que al ser un sistema controlado, no existen formas orgánicas con fósforo, por lo que no aumenta la concentración de fosfatos conforme pasa el tiempo. Por otro lado, se observa claramente que existe una desviación significativa entre la concentración antes de la digestión y la concentración obtenida después de la digestión, por lo que para calcular el porcentaje de desviación y así obtener el factor de corrección se aplica la fórmula 5.6.1.

$$\% \text{Desviación} = \left( \frac{C_{DD} - C_{AD}}{C_{AD}} \right) * 100 \quad 5.6.1$$

Donde:

C<sub>DD</sub> es la concentración después de la digestión (ppm)

C<sub>AD</sub> es la concentración antes de la digestión (ppm)

Al calcular el porcentaje de desviación que existe entre la concentración de la solución correctiva antes y después de la digestión, nos damos cuenta de que existe una desviación del 49.90%. Esto nos indica que efectivamente el proceso de digestión afecta directamente la

medición de las absorbancias para cuantificar la concentración de fosfatos del sistema real 2, por lo que la concentración real del sistema real 2 después de aplicar el factor de desviación sería de 207 ppm de  $\text{PO}_4^{3-}$

Por otro lado en la tabla 5.6.6 se muestra los resultados de la prueba de adsorción de fosfatos del sistema real 2 aplicando el material LDHx0.31pH12 (ver sección 4.9) así como los cálculos de concentración de fosfatos (aplicando el factor de corrección del 50%) y la capacidad de adsorción del material.

<b>Tabla 5.6.6. Resultados obtenidos después de la adsorción de fosfatos del sistema real 2 utilizando el material LDHx0.31pH12</b>			
<b><math>[\text{PO}_4^{3-}]_{\text{inicial}}</math> (ppm)</b>	<b>Abs después de la adsorción</b>	<b><math>[\text{PO}_4^{3-}]_{\text{final}}</math> (ppm)</b>	<b>Capacidad de adsorción (mg <math>\text{PO}_4^{3-}</math> ad/ g de HDL)</b>
207	0.602	29	98.79

Con los datos anteriores, se puede ver que la capacidad de adsorción obtenida, es baja en comparación a la calculada con la isoterma de adsorción (ver sección 5.5) esto debido a que si recordamos en el sistema real 2 existe la presencia de otros aniones que podrían ser intercalados en la región interlaminar, provenientes tanto del sistema en si, como los que aportan los ácidos(nítrico y sulfúrico) utilizados en la digestión, por lo que la capacidad de adsorber fosfatos en agua del material LDHx0.31pH12 se vería mermada por los otros aniones que compiten con el fosfato por alojarse en la región interlaminar.

Sin embargo, un dato muy interesante, es que la concentración después de la adsorción disminuyó alrededor de un 86% logrando así obtener una concentración que queda por debajo de la requerida por la norma mexicana NOM-001-SEMARNAT-1996, la cual exige valores de concentración de 30.66 - 92 ppm de  $\text{PO}_4^{3-}$ , demostrando así, el gran potencial que tienen los hidróxidos de doble lámina para la remoción de fosfato en sistemas reales.

Por lo expuesto en los párrafos anteriores se puede establecer:

1.- El material LDHx0.31pH12, fue capaz de adsorber fosfatos en grandes cantidades tanto para una muestra de agua de una toma común del laboratorio, así como en una muestra del Lago de los Lirios, ambas concentraciones quedaron por debajo de los requerimientos de la norma mexicana NOM-001-SEMARNAT-1996 (30.66 - 92 ppm de  $\text{PO}_4^{3-}$ ). Este dato es el

más relevante ya que muestra el gran potencial que tienen estos materiales para limpiar sistemas reales de contaminantes tales como fosfatos y posiblemente de otros aniones como el cianuro, arsénico, fluoruro, etc.

2.- Se empleó una técnica de digestión para degradar toda la materia orgánica que contuviera fosfatos a ortofosfatos, esto para poder así estar seguro de que al momento de aplicar la técnica adaptada de azul de molibdeno, se cuantificarían todos los fosfatos del sistema real 2. Además también se demostró que la técnica de digestión debería ser considerada en la obtención de la “curva de calibración” ya que se comprobó experimentalmente, que el proceso de digestión altera la medición de la absorbancia, esto debido posiblemente a que la fuerza iónica se ve alterada drásticamente por las altas concentraciones de ácidos usados en la digestión.

# Conclusiones y Perspectivas

## *Conclusiones*

En el presente trabajo de tesis se lograron establecer las condiciones de síntesis de hidróxidos de doble lámina (HDL) a partir de los precursores Mg/Al/NO<sub>3</sub>/NaOH, variando la relación molar de aluminio (x) y el pH de síntesis, encontrándose que a intervalos de  $0.1 \leq x \leq 0.4$  y  $10.8 \leq \text{pH} \leq 12$  se forman HDL.

De los HDL sintetizados, el HDL que presentó las mejores características estructurales como tamaño de partícula, espaciado interlamina, etc. (las cuales fueron identificadas por medio de la difracción de rayos-X de sólidos) fue el sintetizado bajo las condiciones de  $x = 0.31$  y  $\text{pH} = 12$ .

Por otro lado se realizaron pruebas de adsorción de fosfatos en agua con todos los materiales sintetizados, en estas pruebas se encontró que todos los materiales adsorbieron fosfatos en diferentes cantidades, el que menos adsorbió fue el etiquetado como LDHx0.31pH9.5 (5.42 mgPO<sub>4</sub><sup>3-</sup>/ g HDL) y el que presentó una mayor capacidad de adsorción de fosfatos fue el material LDHx0.31pH12 (98.73 mgPO<sub>4</sub><sup>3-</sup>/ g HDL).

Los resultados de adsorción de fosfatos en agua, reiteraron y confirmaron que el material sintetizado bajo las condiciones de  $x=0.31$  y  $\text{pH}=12$  es el mejor hidróxido de doble lámina sintetizado en este trabajo de tesis, por lo que en conclusión se hallaron las condiciones óptimas para sintetizar hidróxidos de doble lámina.

Al mejor HDL se le determinó experimentalmente su isoterma de adsorción de fosfatos en agua a 30° C, encontrándose que la isoterma de adsorción sigue el modelo propuesto por Langmuir. A partir del modelo de Langmuir se puede calcular: la afinidad por el anión fosfato (6.5 L / mg) y la capacidad de máxima adsorción del material (109.89 mg PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> / g HDL), este último valor es relevante ya que muestra el potencial que tiene este material, por lo que se decidió aplicar en la adsorción de fosfatos de sistemas reales.

El material LDHx.31pH12 fue usado para remover fosfatos de dos sistemas reales; por un lado, se logró disminuir la concentración de fosfatos un 96% aproximadamente, de agua obtenida de una toma común del laboratorio, la cual tenía una concentración inicial de alrededor de 62 ppm de PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> y se logró disminuir la concentración hasta 3 ppm de PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> y por otro lado, se logró disminuir exitosamente la concentración de fosfatos de una muestra de agua

del Lago de los Lirios que se ubica en el municipio de Cuautitlán Izcalli, un 89% aproximadamente, ya que la concentración inicial de fosfatos era de aproximadamente 206 ppm de  $\text{PO}_4^{3-}$  logrando disminuir su concentración hasta 29 ppm de  $\text{PO}_4^{3-}$ .

Ambas concentraciones caen dentro de los requerimientos presentados por la norma mexicana NOM-001-SEMARNAT-1996, la cual exige valores de concentración de 30.66 - 92 ppm de  $\text{PO}_4^{3-}$ , demostrando así, el gran potencial que tienen los hidróxidos de doble lámina en la remoción de fosfatos en sistemas reales y por qué no, de otros aniones perjudiciales para el medio ambiente y el ser humano como son; cianuro, arsénico, fluoruro, etc.

Además se logró implementar y adaptar la técnica de azul de molibdeno, la cual ayudó a la cuantificación de fosfatos de concentración del orden de partes por millón (ppm). También se empleó exitosamente, las valoraciones ácido-base para la cuantificación de fosfatos de una solución realizada a partir de fosfato de sodio dibásico (RA). Finalmente, se implementó una técnica para la digestión de materia orgánica proveniente de un sistema acuífero, como fue el Lago de los Lirios, ya que de no hacerlo los fosfatos que se encontraban complejados con materia orgánica no eran degradados a ortofosfatos y por consiguiente no pueden ser cuantificados con la técnica de azul de molibdeno.



### *Perspectivas*

Al iniciar este trabajo de Investigación durante mi servicio social así como durante mi trabajo de tesis (2009-2010), los objetivos fundamentales se centraron en encontrar las condiciones de síntesis para la obtención de hidróxidos de doble lámina y aplicarlos en la adsorción de fosfatos primero de sistemas controlados y después de sistemas acuíferos. Sin embargo, durante la investigación surgieron nuevas interrogantes cuyo análisis y estudio se fue posponiendo para no desviarse de los objetivos fundamentales, además de que el tiempo invertido tanto en el servicio social así como en la elaboración de la tesis, no fue suficiente. A continuación se mencionan algunas interrogantes que podrían dar paso a más investigaciones en esta área:

- Efecto memoria en los HDL después de su calcinación.
- Efectos que tiene el pH del medio sobre los HDL.
- La recuperación de los fosfatos adsorbidos por los HDL
- Síntesis de HDL a partir de otros cationes y aniones.
- El diseño de una torre de adsorción para el uso de los HDL desde un punto de vista más ingenieril.
- El uso de los HDL en la adsorción de otros aniones.
- Realizar una curva de calibración de fosfatos en agua, tomando en cuenta la digestión.

# Referencias

- [1] Z. Gu, A. Thomas, et al; Anal. Chem. Mater., 20, 3715-3722(2008)
- [2] Espinoza, L. “Síntesis de sólidos tipo hidrotalcita (Hidróxidos de doble lámina (HDL)) y su aplicación en la adsorción de flúor en gasolina de alquilación”. FES-Cuautitlán (UNAM) (2008)
- [3] Bizi, M. Delorme y F.; Searon, A.; “Effect of time on the reconstruction of the  $Mg_4Al_2(OH)_{12}CO_3 \cdot 3H_2O$  layered double hydroxide in a  $Na_2CO_3$  solution.” J Mater Sc. 4876-4882 (2006)
- [4] Evans, D.; Jing, H.; Li. B.; “Preparation of Layered Double Hydroxides”. Struct Bond 89-119 (2006)
- [5] Chanakya M. y Plum B. Synthetic Hydrotalcite. United States Patent Misra. Patent Number 4, 904,457 (1990)
- [6] López E. y Pedraza F. Hidrotalcitas: Precursores de materiales adsorbentes de  $SO_x$  IMP México (1991)
- [7] Rives, V. “Layered Double Hydroxides, present and Future”; Nova Science Ed.: New York, (2002)
- [8] Sampieri, A.; Lima, E.; 25, 3634-3639 Langmuir (2009)
- [9] Lei, X.; Yang, L.; Zhang, F. “A novel gas-liquid contacting route for the síntesis of layered double hydroxides by decomposition of ammonium carbonate”. Chemical Engineering Science. 2730-2735 (2005)
- [10] Pfeiffer H.; Martínez, L.; Lima, E.; Valente, J. “Influence of Mg/Al Ratio on the thermokinetic rehydration of calcined Mg.Al layered double hydroxides”. J. Phys. Chem. México (2010)
- [11] Taylor R.M, J. Chem. Soc. Chem. Commun. (1997)

- [12] Serna C.; Rendón, J.; Clay Miner. 10 (1982)
- [13] Evans D y Slade R. “Structural Aspects of Layered Double Hydroxides”, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2005)
- [14] Müller-Tamm H, Frielingsdorf H, Schweier G, Reuter L German Pat. 2,163,851 to BASF AG (1971).
- [15] Blasco T, López Nieto JM, Dejoz A, Váquea MI; J Catal (1995).
- [16] López Nieto JM, Dejoz A, Váquea MI; Appl Catal A 132:41. (1995).
- [17] Ren L, He J, Zhang S, Evans DG, Duan X; J Mol Catal B: Enzym 18:11(2002).
- [18] Ren L, He J, et. Al.; J Mol Catal B: Enzym 16:65 (2001).
- [19] Rahman MBA, et.al.; Appl. Biochem. Biotech. 118:313 (2004).
- [20] Miyata S; US Patent 5, 514,389 (1985).
- [21] Jettka W, Gajdos B, Benedikt MD; Eur. Patent EP 715846, to Rhone-Poulenc Rorer GmbH, Germany (1996).
- [22] Gardner CR Biomaterials 6:153(1985).
- [23] Choy J.H.; J Am Chem Soc 121:1399 (1999).
- [24] Choy J.H. ; J Mater Chem 11:1671 (2001).
- [25] Aisawa S, et. Al.; J Solid State Chem (2001).
- [26] Nakayama H, Wada N, Tsuhako M; Int J Pharm 269:469 (2004).
- [27] Hwang SH, Han YS, Choy JH; Bull Korean Chem Soc 22:1019 (2001).
- [28] Choy JH; Angew Chem Int Ed 39:4042(2000).
- [29] Takagi K, Shichi T, Usami H, Sawaki Y; J Am Chem Soc 115:4339 (1993).
- [30] Wang XD, Zhang Q; Polym Int 53:698 (2004).

- [31] Ulibarri M. y Herмосín M. “Layered double hydroxide in wáter decontamination” Nova Science Publishers (2006)
- [32] Cheng X; “Phosphate adsorption from sewage sludge filtrate using zinc-aluminum layer double hydroxides” Journal of Hazardous Materials. (2009)
- [33] Nomura R.; “Removal of phosphate in wáter to layered double hydroxide” World Scientific. (2002)
- [34] Wiltson H.; “Determinación del coagulante que permita la máxima remoción de fosfatos en agua cruda del río otún”. Scientia et Technica Año XIII, No 34, Universidad Tecnológica de Pereira. ISSN 0122-1701 Mayo de (2007)
- [35] República de Colombia. Ministerio del Medio Ambiente IDEAM. “Temas Ambientales, Fósforo Total, Método del Ácido Ascórbico”. Colombia (1997)
- [36] American Public Health Association American Water Works Association. “Standard methods for the examination of water and wastewater”. Water Pollution Control Federation 19ed. New York (1995)
- [37] Boughton W.; “Biological Uptake of Phosphorus by Activated Sludge” Applied Microbiology, p. 145-150 American Society for Microbiology July (1970)
- [38] Oyarzo M. “Precipitación química del fósforo mediante la adición de sulfato de aluminio en plantas de tratamiento de aguas residuales” Escuela Tecnológica Universidad de Magallanes Chile.
- [39] Bernal M. “Acumulación de fosfatos en los lodos de purga en un reactor discontinuo” Instituto de Ingeniería-UNAM. México
- [40] Segura J. “Optimización del módulo químico en un sistema de análisis mediante flujo continuo segmentado por aire y su aplicación a la determinación de fósforo a niveles de ppb en los suelos tratados con agua ácida, plantas y aguas”

- [41] Ander S. and Blomqvist S. "Influence of phosphate concentration and reaction temperature when using the molybdenum blue method for determination of phosphate in water". Res. Vol 31, No. 7. pp. 1818-1823, (1997)
- [42] Carrasquero A. "Estudio del complejo amarillo vanadomolibdosfosfórico para el análisis de fósforo en suelos"(1993)
- [43] Norma Mexicana NMX-AA-029-SCFI-2001, "Análisis de aguas- determinación de fósforo total en aguas naturales, residuales y residuales tratadas- método de prueba." (2001)
- [44] Petrucci "Química General" 8ª edición. Editorial Prentice Hall. España (2003).
- [45] Harris D.; "Análisis Químico Cuantitativo" 2nd edición Editorial Reverté S.A. España (2001)
- [46] Pecsok R y Donal L. "Métodos modernos de análisis químicos", Editorial limusa (1973)
- [47] Skoog. Et. Al. "Principios de análisis instrumental". 5ª Edición Editorial McGrawHill España (2001)
- [48] R.E. Dinnebier & S.J.L. Billinge "Powder Diffraction. Theory and Practice" RSC Publishing (2008)
- [49] Alan L. Myers, "Thermodynamics of Adsorption". Chemical Thermodynamics for Industry Ed. T.M. Letcher, (2004)
- [50] Chuang Y.; Miun Y.; "Removal of 2-Chlorophenol from Aqueous Solution by Mg/Al Layered Double Hydroxide (LDH) and Modified LDH". Ind. Eng. Chem. Res 3813-3819 (2008)
- [51] APHA "Métodos Normalizados para el análisis de aguas potables y residuales". Ed Díaz de Santos (1992)
- [50] Norma Mexicana NOM-001-SEMARNAT-1996, "Límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales" (2006).