



## **UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

### **“HIDRÓXIDOS DOBLES LAMINARES ALTAMENTE POLARES COMO ADSORBENTES EFICIENTES DE TRIHALOMETANOS PRESENTES EN AGUA A BAJA CONCENTRACIÓN.”**

TESIS QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:  
DOCTORA EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

#### **PRESENTA:**

María Alejandra Morales Ayala

#### **TUTOR PRINCIPAL:**

Dr. Enrique Jaime Lima Muñoz

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES, UNAM

#### **CO TUTOR:**

Dr. Geolar Fetter

BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA, BUAP

#### **COMITÉ TUTOR:**

Dra. Julia Aguilar Pliego

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA, AZCAPOTZALCO

Dr. Diego Solís Ibarra

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES, UNAM

**Ciudad Universitaria, Cd. México, Octubre 2018**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**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.

# Agradecimientos

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT), por la beca otorgada con el número de becario 446520.

Al Dr. Enrique Jaime Lima Muñoz, por su excelente asesoría y dirección, sobre todo por su paciencia y ayuda incondicional.

Al Dr. Geolar Fetter, por sus valiosos comentarios y dirección.

A los miembros del comité tutorial: Dra. Julia Aguilar Pliego y Dr. Diego Solís Ibarra por su colaboración en el desarrollo de este proyecto.

Al Dr. Pedro Bosh Giral, por ser quién dio origen a este proyecto.

A los miembros del jurado: Dra. Elizabeth Chavira Martínez, Dr. Ariel Vargas Guzmán, Dra. Issis Claudette Romero Ibarra y Dr. Jorge Luis Flores Moreno por sus valiosas recomendaciones para enriquecer este manuscrito.

A los técnicos Académicos, Dra. Adriana Tejeda Cruz, M. en C. Gerardo Cedillo Valverde por su ayuda técnica durante el desarrollo de este proyecto.

A mis compañeros: M. en C. Magali E. Hernández Morales, M. en C. Mariana Lizeth Díaz Ramírez y Dr. Erik Pérez Ramírez por su apoyo incondicional y sus palabras de aliento.

La presente tesis se realizó en el marco de los proyectos CONACYT (220436) y PAPIIT-IN106517.

# Dedicatoria

A mis hijas Ilse y Valeria León por ser siempre el motor que da sentido a mi vida.

A Fernando León Santos por brindarme sus sabios consejos y por hacer crecer mis alas.

A mi madre Eva Ayala Aguilar por ser una fuente de inspiración inagotable.

*"Crystals are like people- it is the defects in them that make them interesting"*

**F.C. Frank**

# RESUMEN

Una alternativa para adsorber trihalometanos (THM) del agua para consumo humano se plantea en esta investigación, donde se proponen compuestos tipo hidróxidos dobles laminares (HDL). Se exploró la sustitución de iones  $(\text{Al}(\text{OH})_6)^{3-}$  por  $(\text{AlF}_6)^{3-}$  como una estrategia para modificar la dipolaridad de HDL. La presencia de flúor aumenta la polaridad y la polarizabilidad de los HDL. Los hidróxidos dobles laminares se caracterizaron estructural y texturalmente con las técnicas de difracción de rayos X (DRX), análisis termogravimétrico (TGA), espectroscopia de infrarrojo (IR), resonancia magnética nuclear (RMN), microscopía electrónica de barrido (SEM) y fisisorción de nitrógeno. Los HDL se probaron como adsorbentes de los trihalometanos de  $\text{CHCl}_3$  y  $\text{CHBr}_3$  presentes a baja concentración en agua. Los HDL fluorados fueron significativamente más eficientes en comparación con los que no contienen flúor. Los HDL fluorados tratados térmicamente pueden remover el 95% y 90% de  $\text{CHCl}_3$  y  $\text{CHBr}_3$ , respectivamente, presentes en soluciones acuosas a baja concentración. Se exploró el efecto de la concentración de trihalometanos, el tiempo de contacto y la estructura del adsorbente. Se obtuvieron isothermas lineales cuando se usaron adsorbentes no fluorados, pero cuando el adsorbente contiene flúor las isothermas se ajustan al modelo de Freundlich.

# ABSTRACT

An alternative to eliminate trihalomethanes (THM) from water so that human consumption is presented in this research, where layered double hydroxides (LDHs) are proposed. Replacement of  $(\text{Al}(\text{OH})_6)^{3-}$  blocks by  $(\text{AlF}_6)^{3-}$  was explored as a strategy to modify the dipolarity of LDHs. The presence of fluorine augments the dipolarity/polarizability of LDHs. Layered double hydroxides are characterized structurally and texturally by X-ray diffraction techniques (XRD), thermogravimetric analysis (TGA), infrared spectroscopy (FTIR), nuclear magnetic resonance (NMR), scanning electron microscopy (SEM) and nitrogen adsorption. LDHs were tested as adsorbents of the trihalomethanes  $\text{CHCl}_3$  and  $\text{CHBr}_3$  that are present low concentrated in water. Fluorinated LDHs were significantly more efficient compared to that without fluorine. Thermal treated fluorinated LDHs are able to remove 95% and 90% of  $\text{CHCl}_3$  and  $\text{CHBr}_3$ , respectively, present in low concentrated aqueous solutions. The effect of concentration of trihalomethanes, time of contact and structure of adsorbent were explored. Linear isotherms were obtained when unfluorinated adsorbents were used but the isotherm turns to match that of Freundlich-type when adsorbent contains fluorine.

# Índice

<b>1</b>	<b>Antecedentes</b>	<b>1</b>
<b>1.1</b>	<b>Contaminación del agua</b>	<b>1</b>
1.1.1	Contaminación con trihalometanos	2
1.1.2	Química de los trihalometanos	7
<b>1.2</b>	<b>Métodos para eliminar contaminantes del agua</b>	<b>8</b>
1.2.1	Químicos	9
1.2.2	Físicos	9
1.2.2.1	Filtración	10
1.2.2.2	Sedimentación	11
1.2.2.3	Adsorción	11
<b>1.3</b>	<b>Adsorbentes</b>	<b>13</b>
1.3.1	Carbón Activado	13
1.3.2	Alúmina	14
1.3.3	Sílice	14
1.3.4	Hidróxidos dobles laminares	15
1.3.4.1	Estructura	15
1.3.4.2	Métodos de síntesis	18
1.3.4.3	Aplicaciones	23
	<b>Delimitación del problema</b>	<b>25</b>

<b>Hipótesis</b>	<b>26</b>
<b>Objetivos</b>	<b>26</b>
Objetivo General	26
Objetivos Particulares	26
<b>2 Experimentación</b>	<b>27</b>
<b>2.1 Síntesis de HDL</b>	<b>27</b>
<b>2.2 Caracterización</b>	<b>29</b>
2.2.1 Estructural	29
2.2.1.1 Espectroscopía de Infrarrojo	29
2.2.1.2 Difracción de rayos X (DRX)	30
2.2.2 Caracterización morfológica y textural	30
2.2.2.1 Fisorción de N <sub>2</sub>	30
2.2.2.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	30
2.2.3 Propiedades térmicas	30
2.2.3.1 Análisis Termogavimétrico (TGA)	30
2.2.4 Polaridad de la superficie	31
<b>2.3 Adsorción de THM en HDL</b>	<b>31</b>
2.3.1 Activación neutrónica	31
2.3.2 Resonancia magnética nuclear	32
<b>3 Resultados y análisis</b>	<b>40</b>
<b>3.1 Fluoración de HDL</b>	<b>40</b>



3.1.1	Estructura	40
3.1.2	Morfología y textura	44
3.1.2.1	Microscopía electrónica de barrido	44
3.1.2.2	Fisorción de N <sub>2</sub>	45
<b>3.2</b>	<b>Estabilidad térmica</b>	<b>46</b>
3.2.1	Análisis termogravimétrico (TGA)	46
3.2.2	Dipolaridad de la superficie	48
<b>3.3</b>	<b>Adsorción trihalometanos</b>	<b>49</b>
3.3.1	Tiempo de equilibrio	49
3.3.2	Efecto de la composición y estructura del adsorbente.	51
3.3.3	Efecto de la concentración inicial de la solución de THM.	53
3.3.4	Isoterma de adsorción	58
	<b>Conclusiones</b>	<b>60</b>
	<b>Bibliografía</b>	<b>62</b>
	<b>Anexos</b>	<b>76</b>
	<b>Caracterización estructural</b>	<b>76</b>
	Difracción de rayos (DRX)	76
	Técnica de Espectroscopía de Infrarrojo (IR)	77
	Técnica de Resonancia Magnética Nuclear (RMN)	79
	<b>Caracterización Morfológica y Estructural</b>	<b>83</b>
	Técnica Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	83

Técnica Fisisorción de Nitrógeno	84
<b>Caracterización Térmica</b>	<b>89</b>
Análisis Termogavimétrico (TGA)	89
<b>Índice de figuras</b>	<b>91</b>
<b>Índice de tablas</b>	<b>93</b>

# Introducción

La utilización del cloro para la desinfección del agua sigue predominando alrededor del mundo, por su efectividad, fácil manipulación y bajo costo [1]. En el proceso de desinfección con cloro, se generan subproductos [2] nocivos para la salud del ser humano como son los trihalometanos (THM) [3], los cuales son probables cancerígenos [4]. Existen otras tecnologías para la desinfección del agua como lo son la oxidación por ozono y la adsorción en carbón activado. No obstante, estas pueden ser difíciles de manipular, costosas o poco efectivas [5].

Recientemente se ha encontrado THM cuando se preparan alimentos y bebidas utilizando agua desinfectada con cloro [6]. Sin embargo, es inevitable continuar usando cloro, ya que la Organización Mundial de la Salud (OMS) considera más riesgoso dejar de utilizarlo que los efectos causados por la exposición a los THM [7].

Por otra parte, se han detectado concentraciones altas de THM [8] en ríos contaminados con desechos industriales. Debido a la presencia de cloroformo y otros trihalometanos en el agua para consumo, ha aumentado el interés desde el punto de vista de salud pública. Por lo que surge la necesidad de desarrollar nuevos materiales para capturar de THM como solución al problema existente de contaminación del agua con este tipo de compuestos.

El presente trabajo de investigación tiene el objetivo de retener THM presentes en agua para uso doméstico a través de hidróxidos dobles laminares funcionalizados con flúor. Este manuscrito se estructura de la siguiente manera:

**Capítulo I. Antecedentes.** En este capítulo se describen algunos aspectos de la contaminación del agua, los métodos de eliminación de contaminantes del agua, y las características de los adsorbentes del tipo hidróxidos dobles laminares. Además, en este capítulo se delimita el problema y se plantean los objetivos de la investigación.

**Capítulo II. Experimentación.** En este capítulo se muestra la secuencia experimental, donde se incluye síntesis y caracterización de los materiales HDL, así como las pruebas de adsorción de THM.

**Capítulo III. Resultados y Discusión.** En este capítulo se presentan los resultados obtenidos de la caracterización de los materiales y su eficiencia como adsorbentes de THM. Se discuten los resultados obtenidos de acuerdo a los objetivos planteados.

**Conclusiones.** En este apartado se puntualizan los resultados obtenidos del presente trabajo de investigación.

Hidróxidos dobles laminares altamente polares como adsorbentes eficientes de trihalometanos presentes en agua a baja concentración.

# 1 Antecedentes

## 1.1 Contaminación del agua

La contaminación del agua es un problema muy grave al que se enfrenta la humanidad, ya que tan sólo el 2% del agua es potable y el 80% de aguas residuales generadas regresan a los ecosistemas sin ser tratadas o recicladas. Según datos estadísticos, al menos 2000 millones de personas se abastecen de una fuente de agua potable que está contaminada por heces [9]; por lo que se desarrollan enfermedades como: cólera, disentería, tifus y polio; esto causa más de 842 mil muertes al año. Alrededor del mundo mil 600 millones de personas viven en escasez absoluta del vital líquido, mientras que 663 millones viven sin un suministro cercano. Si la contaminación del agua continua creciendo a este ritmo, para el 2025, la mitad de la población mundial vivirá en zonas con escasez de agua [10]. En México, se estima que el 70% de los ríos presentan algún grado de contaminación [11], como por ejemplo:

- ✓ La laguna de Cajititlán de Jalisco, 3 millones de peces muertos, por descargas de aguas residuales municipales y el mal funcionamiento de las plantas de tratamiento [12].
- ✓ El arroyo La Cruz en el Municipio de El Oro, en Durango, la Mina Proyecto Magistral derramó 2 mil metros cúbicos de agua cianurada [13].
- ✓ El Río Sonora la minera Buenavista del Cobre de Grupo México derramó más de 248 mil m<sup>3</sup> de ácido sulfúrico, sulfato de cobre y metales pesados, afectando directamente a 22,000 personas e indirectamente a otra 250,000 en siete municipios [14].

Hidróxidos dobles laminares altamente polares como adsorbentes eficientes de trihalometanos presentes en agua a baja concentración.

Es importante señalar que, el agua contaminada se puede clasificar, de acuerdo a la naturaleza de los contaminantes, en las siguientes categorías: microorganismos patógenos, desechos orgánicos, sustancias químicas inorgánicas, nutrientes vegetales inorgánicos, compuestos orgánicos, sedimentos y materiales suspendidos, sustancias radioactivas y contaminación térmica [15]. En adición a esta clasificación, actualmente existen contaminantes llamados emergentes (la mayoría no regulados) generados por productos de uso común como: desinfectantes, retardadores de flama, artículos de aseo personal, colorantes, fármacos, hormonas, herbicidas, plaguicidas, etc. [16]. Los contaminantes emergentes tienen el potencial de producir impacto ecológico, así como efectos adversos a la salud [17].

Los contaminantes del agua en México de acuerdo a CONAGUA pueden ser: materia orgánica, nutrientes, grasas, aceites, detergentes, sólidos suspendidos, sustancias alcalinas, subproductos de desinfección del agua, etc. [18].

### **1.1.1 Contaminación con trihalometanos**

Los THM son subproductos generados por el proceso de desinfección del agua con cloro y se consideran contaminantes emergentes [19]. Los trihalometanos son compuestos volátiles con un solo átomo de carbono, donde los hidrógenos son sustituidos total o parcialmente por halógenos, principalmente cloro y bromo (impureza del cloro comercial y bromo de materia orgánica). Generalmente, los cuatro compuestos formados son: cloroformo o triclorometano ( $\text{CHCl}_3$ ), diclorobromometano ( $\text{CHCl}_2\text{Br}$ ), dibromoclorometano ( $\text{CHBr}_2\text{Cl}$ ) y bromoformo o tribromometano ( $\text{CHBr}_3$ ) [20].

Hidróxidos dobles laminares altamente polares como adsorbentes eficientes de trihalometanos presentes en agua a baja concentración.

La formación y concentración de THM depende de varios factores [21]: concentración de cloro, naturaleza y concentración de la materia orgánica, concentración de bromo (Br) en el agua, temperatura, pH, tiempo de contacto del cloro, y estaciones del año [22].

La exposición a THM para cualquier persona puede ser dérmica, pulmonar y oral. En la Tabla 1.1 se muestran las cantidades permisibles de los THM de acuerdo a la Organización Mundial de la Salud (OMS) [23], Environmental Protection Agency (EPA) [24], la Secretaria de la Salud (SS) [25] y la Agencia Internacional para la investigación de cáncer [4]. En México, sólo existe norma de niveles permisibles de los THM totales (TTHM), además, hay poca información sobre la determinación de THM de manera individual, ya que los datos son administrados por organismos gubernamentales y los consideran confidenciales.

**Tabla 1.1** Trihalometanos permisibles en  $\mu\text{g/L}$  y Toxicología [26].

Nombre	Fórmula	OMS	EPA	UE	SS	Efectos	Clasificación
Bromoformo	$\text{CHBr}_3$	100	—	10	—	Daño a riñón e hígado y daño en sistema nervioso	Probablemente cancerígeno
Bromo dicloro metano	$\text{CHBrCl}_2$	60	—	10	—	Daño a riñón e hígado, efectos reproductivos	Probablemente cancerígeno
Cloroformo	$\text{CHCl}_3$	200	—	20	—	Daño a riñón e hígado, efectos reproductivos	Probablemente cancerígeno
Dibromo cloro metano	$\text{CHBr}_2\text{Cl}$	100	—	6	—	Daño al sistema nervioso, efectos reproductivos y daño al riñón e hígado	Posiblemente cancerígeno
TOTALES	TTHM	100	80	50	200		

Existen diversos estudios de los posibles riesgos a la salud humana por la exposición a los THM, a continuación se enlistan algunos de ellos:

- ✓ *"American Journal of Public Health"* [27], señala que el cloro es responsable del 9% de los casos de cáncer de vejiga y el 15% de cáncer en el recto.

Hidróxidos dobles laminares altamente polares como adsorbentes eficientes de trihalometanos presentes en agua a baja concentración.

- ✓ Los resultados en *"Behavior of halogenated disinfection by-products in the water treatment plant of Barcelona, Spain"*, evidencian que el tiempo de exposición a los THM es más importante que su concentración, reportando incremento de cáncer de vejiga por uso constante de agua clorada [28].
- ✓ Una investigación realizada en albercas reporta que la dosis diaria de cloroformo para una hora de natación es de 65  $\mu\text{g}/\text{Kg}$  de peso. En este estudio, la dosis por una hora de natación fue 141 veces mayor comparada con 10 minutos de ducha en la regadera y 93 veces mayor que la ingestión de agua de la llave. Además reportan que 10 min de ducha caliente equivalen a 8 vasos de agua con cloro [29].
- ✓ En 2001, un grupo de científicos evaluaron los posibles riesgos a la salud humana que pueden causar los THM como: daños en el hígado, riñones y sistema nervioso central; a través de la ingestión, inhalación y exposición dérmica prolongada a los THM [30]. Ellos analizaron la relación que guardaba la exposición de THM contra el riesgo de contraer cáncer de vejiga. Personas que habían vivido por lo menos 10 años en casas donde el nivel promedio de THM en el agua superaba 49  $\mu\text{g}/\text{L}$  tenían doble de riesgo de generar cáncer de vejiga, con respecto a los individuos que vivían en casas con concentraciones de THM en el agua menores a 0.8  $\mu\text{g}/\text{L}$ . Los investigadores reportaron que las personas analizadas estuvieron expuestas al ducharse, lavarse las manos, lavar frutas y verduras, fregar los trastes etc. Además quienes usaban piscinas con frecuencia, aumentaba el riesgo a un 57% y al beber agua clorada a un 35%. Existe un riesgo potencial cuando se inhala y se tiene contacto dérmico con los THM, debido al aumento de la probabilidad de padecer cáncer de colon y vejiga; ya que estos órganos almacenan fluidos corporales por lapsos prolongados, sin pasar por el proceso de desintoxicación que realiza el hígado.



Hidróxidos dobles laminares altamente polares como adsorbentes eficientes de trihalometanos presentes en agua a baja concentración.

- ✓ En 2002 se analizó el agua de los canales de Xochimilco y pozos de extracción de agua potable de la zona Metropolitana de la Ciudad de México, donde se encontró que después del proceso de desinfección con cloro, el 83% de las muestras de agua superaban los 200  $\mu\text{g/L}$  de concentración de THM [22].
- ✓ En otro estudio realizado en México, se determinó la presencia de THM en el agua para consumo humano en Cancún, Q. Roo, y en Guadalajara, Jal. Los resultados mostraron que en Cancún el cien por ciento de las detecciones de THM se presentó en muestras cloradas. La incidencia y concentración de THM en Cancún estuvo relacionada con la cloración reiterada y a la fuente de abastecimiento, así como la época de lluvias. En Guadalajara, se encontraron concentraciones similares del cloro residual, la formación de THM estuvo asociada a la fuente de abastecimiento, viéndose favorecida en el agua proveniente del Lago de Chapala y del Río Lerma-Santiago. Por otra parte, en Guadalajara las concentraciones de los THM tuvieron el siguiente orden:  $\text{CHBrCl}_2 > \text{CHClBr}_2 = \text{CHCl}_3$  sin detección de bromoformo y en Cancún  $\text{CHBr}_3 > \text{CHBrCl}_2 > \text{CHClBr}_2 > \text{CHCl}_3$ . Las altas concentraciones de bromoformo en Cancún fueron explicadas por la intrusión de agua marina, rica en bromuros. [31].
- ✓ En la regulación alemana para albercas se considera un nivel permisible de TTHM de 20  $\mu\text{g/L}$  [32].
- ✓ En otra investigación se reportó la exposición en albercas cubiertas con concentraciones máximas de THM en aire ambiental, aire alveolar (aire exhalado) de trabajadores y nadadores. Las concentraciones en aire ambiental de cloroformo y bromodiclorometano fueron de 314  $\mu\text{g/L}$  y 14.6 15  $\mu\text{g/L}$ , respectivamente. En aire alveolar en trabajadores de 59  $\mu\text{g/L}$  y 2.8

Hidróxidos dobles laminares altamente polares como adsorbentes eficientes de trihalometanos presentes en agua a baja concentración.

$\mu\text{g/L}$  y por último en aire alveolar de los nadadores  $110 \mu\text{g/L}$  y  $3.1 \mu\text{g/L}$  respectivamente [33].

- ✓ El artículo "*Formation of trihalomethanes in foods and beverages*" evidencia formación de THM en la preparación y cocción de 11 alimentos y 17 bebidas, los resultados sugieren que el té, sopa instantánea miso y arroz puede ser una fuente importante de exposición a THM [34].
- ✓ En el 2010, se reportaron análisis en adultos que nadaban en piscinas con agua clorada y encontraron que la mutagenicidad urinaria aumentó después de nadar, lo cual se asoció con el bromoformo ( $\text{CHBr}_3$ ). Durante los ejercicios de natación hubo incrementos de THM (cloroformo y bromoformo), en el aliento. En tan sólo 8 minutos de ejercicio aumentaron los niveles de concentración en el aire del edificio. La absorción de los subproductos del agua clorada fue vía transdermal (piel), en mayor cantidad con respecto a la vía pulmonar, debido a los largos periodos de exposición [35].
- ✓ En albercas del norte de México, se midieron concentraciones promedio de TTHM de  $211 \mu\text{g/L}$  [26]
- ✓ Los ríos Atoyac y Xochiac en los estados de Puebla y Tlaxcala (México) se reportaron concentraciones de cloroformo de  $600 \mu\text{g/L}$ , estos afluentes fueron contaminados con productos de desinfección, este hecho puede estar asociado al incremento de leucemia en los pobladores menores de edad, ya que al realizar monitoreo a los habitantes de zonas aledañas se encontró un incremento en la frecuencia de marcadores de daño genotóxico [8].

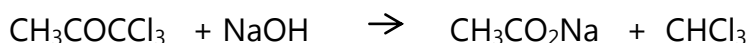
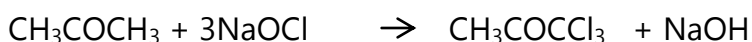
Hidróxidos dobles laminares altamente polares como adsorbentes eficientes de trihalometanos presentes en agua a baja concentración.

## 1.1.2 Química de los trihalometanos

Las sustancias húmicas son los principales precursores de los THM, además de los compuestos orgánicos descargados en efluentes industriales, principalmente de la industria petroquímica, así como también la clorofila y las algas [36]. La formación de THM es mayor en aguas superficiales que en las subterráneas, esto se explica por el mayor contenido de materia orgánica [37].

Los trihalometanos se generan cuando el ácido hipocloroso reacciona con compuestos orgánicos presentes en el agua. Regularmente los THM son subproductos del proceso de desinfección del agua con cloro, su formación es función de la concentración del precursor, tiempo de contacto, dosis de cloro, temperatura [38] y pH [39]. Además, se ha estudiado la relación entre la formación de THM con el material de las tuberías del sistema de distribución de aguas, encontrando que la generación de THM es mayor para tuberías de polietileno que las de acero inoxidable.

El cloroformo se puede formar a partir de varios compuestos orgánicos que pueden servir como precursores [22]. Un precursor común es la acetona, como se ejemplifica en las siguientes reacciones:



El bromoformo se produce cuando en la reacción interviene ácido hipobromoso [31]. La formación de THM mixtos de cloro y bromo está en función de la relación HBrO/HClO [40].

Hidróxidos dobles laminares altamente polares como adsorbentes eficientes de trihalometanos presentes en agua a baja concentración.

Una vez formados los THM es difícil eliminarlos, por lo que las acciones se concentran en evitar la formación o disminuirlos [21]. En la Tabla 1.2 se presentan algunas propiedades de los THM.

**Tabla 1.2** Propiedades de THM [41].

Nombre	Fórmula	Estructura	Peso molecular (g/mol)	Temperatura de ebullición °C	Densidad en agua a 20 °C (g/cm <sup>3</sup> )	Solubilidad en agua a 25 °C mg/L
Bromoformo	CHBr <sub>3</sub>	$\begin{array}{c} \text{Br} \\   \\ \text{Br}-\text{C}-\text{Br} \\   \\ \text{H} \end{array}$	252,78	149,1	2,89	3.1x10 <sup>-3</sup>
Bromo dicloro metano	CHBrCl <sub>2</sub>	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\   \\ \text{Cl}-\text{C}-\text{Br} \\   \\ \text{H} \end{array}$	163,83	90	1,98	4.5x10 <sup>-3</sup>
Cloroformo	CHCl <sub>3</sub>	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\   \\ \text{Cl}-\text{C}-\text{Cl} \\   \\ \text{H} \end{array}$	119,38	62	1,48	7.4x10 <sup>-3</sup>
Dibromo cloro metano	CHBr <sub>2</sub> Cl	$\begin{array}{c} \text{Br} \\   \\ \text{Cl}-\text{C}-\text{Br} \\   \\ \text{H} \end{array}$	208,28	120	2,45	2.7x10 <sup>-3</sup>

## 1.2 Métodos para eliminar contaminantes del agua

Los tratamientos de agua son un conjunto de operaciones y procesos, físicos y/o químicos que se aplican al agua con la finalidad de hacerla apta para uso y consumo humano. Estos procesos pueden clasificarse por los componentes o sustancias a eliminar [42]. En las Tablas 1.3 y 1.4 se enlistan algunos procesos autorizados en México [25] para eliminar contaminantes del agua.

Hidróxidos dobles laminares altamente polares como adsorbentes eficientes de trihalometanos presentes en agua a baja concentración.

## 1.2.1 Químicos

Los métodos químicos se aplican a aguas que tienen sólidos finos y que no responden a la sedimentación o filtración. Estos procesos se emplean para neutralizar desperdicios ácidos o alcalinos y cuando es necesario romper emulsiones de aceites [43].

Las sustancias que se utilizan frecuentemente para remover contaminantes son: ozono, alumbre, hipoclorito de sodio y cloro gaseoso. En la Tabla 1.3 se resumen los procesos de eliminación de contaminación de agua que utilizan productos químicos.

**Tabla 1.3** Proceso químicos [25] de tratamiento de aguas

Proceso	Descripción
Coagulación química	Adición de compuestos químicos al agua, para alterar el estado físico de los sólidos disueltos, coloidales o suspendidos, para facilitar su remoción por precipitación o filtración.
Desinfección	Dstrucción de organismos patógenos agregando productos químicos (cloro gaseoso, hipoclorito de sodio, dióxido de cloro y ozono).
Floculación	Aglomeración de partículas desestabilizadas en el proceso de coagulación química (sulfato de aluminio o alumbre) [ $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ ]
Neutralización	Adición de sustancias básicas o ácidas al agua para obtener un pH neutro.
Oxidación	Pérdida de electrones de un elemento, ión o compuesto por la acción del oxígeno u otro agente oxidante.

## 1.2.2 Físicos

Los métodos físicos utilizados más frecuentemente son: sedimentación, decantación, aeración, pasteurización, filtración y adsorción. Además, el tamizado

Hidróxidos dobles laminares altamente polares como adsorbentes eficientes de trihalometanos presentes en agua a baja concentración.

se realiza a través de una malla para detener partículas grandes como ramas, botellas, bolsas etc. Aeración para eliminar sustancias volátiles como CO<sub>2</sub> y ácido sulfhídrico H<sub>2</sub>S. En la Tabla 1.4 se describen brevemente los procesos físicos de eliminación de contaminación de agua, de acuerdo a la norma mexicana vigente.

**Tabla 1.4** *Procesos físicos de tratamiento de aguas*

Proceso	Descripción
Desinfección,	Dstrucción de organismos patógenos irradiación de rayos UV.
Evaporación	Remoción de sólidos disueltos, utilizando calor como agente de separación, condensando finalmente el agua para su aprovechamiento.
Filtración	Remoción de partículas suspendidas en el agua, haciéndola fluir a través de un medio filtrante de porosidad adecuada.
Intercambio iónico	Remoción de aniones o cationes específicos disueltos en el agua, a través de su reemplazo por aniones o cationes provenientes de un medio de intercambio, natural o sintético, con el que se pone en contacto.
Sedimentación	Separación de las partículas suspendidas en el agua, por efecto gravitacional.
Adsorción	Remoción de iones y moléculas de una solución que presentan afinidad a un medio sólido adecuado, de forma tal que son removidas de la solución.

### **1.2.2.1 Filtración**

La filtración es un proceso para separar materia suspendida en un medio líquido, haciendo pasar la suspensión a través de un medio poroso, el cual retiene las partículas y permite el paso del filtrado libre de sólidos, con este proceso se reduce

Hidróxidos dobles laminares altamente polares como adsorbentes eficientes de trihalometanos presentes en agua a baja concentración.

la materia coloidal y la suspendida. En la filtración ocurren fenómenos mecánicos, biológicos y electrolíticos que ayudan a eliminar partículas mucho más pequeñas que el diámetro de los poros por donde circula el agua. La filtración puede ser natural o artificial. Procesos naturales de filtración son la infiltración del agua pluvial en el suelo y el escurrimiento del agua subterránea. La filtración artificial se realiza con filtros de arena lentos, rápidos y a presión[44]. La filtración con grava, arena y carbón activado como adsorbente se utiliza para eliminar partículas de tamaño pequeño. La filtración es una operación unitaria común en las plantas de tratamiento de agua, debido a que es menos costosa que otros tratamientos [45].

### **1.2.2.2 Sedimentación**

La sedimentación se basa en la atracción gravitacional y se utiliza para eliminar material sólido de menor tamaño no disuelto en el agua como: plástico, latas de aluminio, unicel etc. y de grasas como: aceites, ceras y jabones insolubles. El proceso consiste en el asentamiento de partículas por efecto de la gravedad. Los factores que influyen en la sedimentación son diversos, como tiempo de retención, velocidades de flujo, volumen de almacenamiento de sedimentos y lodos, tamaño de la partícula, etc. [44].

### **1.2.2.3 Adsorción**

La adsorción es un proceso fisicoquímico mediante el cual la superficie de un sólido, generalmente poroso, es capaz de retener especies químicas que provienen de un gas o un líquido, dando como resultado la formación de una película en la superficie o poros del material adsorbente [46]. La adsorción se clasifica de acuerdo a la fuerza con la que interaccionan las moléculas (adsorbato) con el

Hidróxidos dobles laminares altamente polares como adsorbentes eficientes de trihalometanos presentes en agua a baja concentración.

material (adsorbente), en física (fisisorción) y química (quimisorción). La fisisorción se caracteriza por ser un proceso reversible (desorción), que forma mono y multicapas, conservando la identidad de las moléculas adsorbidas. Las atracciones entre las moléculas y la superficie son débiles del tipo Van der Waals,  $\Delta H = 20$  kJ/mol. [47].

La quimisorción se basa en la formación de enlaces y transferencia de electrones, se caracteriza por formar una sola capa, además de ser un proceso irreversible. Las fuerzas entre adsorbato y adsorbente son fuertes, análogas al enlace químico (atracción coulombicas, coordinadas o covalentes),  $\Delta H = 200$  kJ/mol. En este proceso se puede perder la identidad del adsorbato [48].

Las isothermas de adsorción relacionan la cantidad adsorbida por unidad de adsorbente con la concentración de adsorbato. Frecuentemente, se usan dos fórmulas matemáticas de estas isothermas para la adsorción de soluciones acuosas[49], la ecuación de Freundlich:

$$q_e = K C_e^{1/n}$$

Dónde:  $q_e$  es la cantidad adsorbida por un peso unitario de adsorbente,  $C_e$  es la concentración de equilibrio del adsorbato en solución y  $k$  y  $n$  son constantes empíricas. A menudo, los valores de  $n$  son mayores a uno, sugiriendo que la adsorción es relativamente más eficiente a bajas concentraciones. La forma logarítmica de la ecuación de Freundlich indica una variación lineal de  $\log(q_e)$  con  $\log C_e$ :

$$\log(q_e) = \log K + 1/n \log C_e$$

La ecuación anterior se puede aplicar a los datos de adsorción para correlación e interpolación, así como para la evaluación de  $K$  y  $n$ .



Hidróxidos dobles laminares altamente polares como adsorbentes eficientes de trihalometanos presentes en agua a baja concentración.

La segunda ecuación, es la de Langmuir, se basa en las suposiciones de una capa monomolecular de adsorbente, uniformidad de la superficie del adsorbente, y la no interacción entre molecular del adsorbato. La ecuación es:

$$q_e = (abc)/(1+ac)$$

Las constantes a y b, se determinan empíricamente.

## **1.3 Adsorbentes**

La regeneración y selectividad de los materiales adsorbentes es crucial para su uso. Estos materiales pueden ser naturales o sintéticos. Dentro de los naturales más comunes se encuentran la sílice, las arcillas y las zeolitas. En los adsorbentes sintéticos se encuentra una gran variedad de materiales como: hidróxidos dobles laminares (HDL), zeolitas y carbón activado, estos materiales se han utilizado en el tratamiento de agua para la remoción de metales pesados, radioactivos u otros contaminantes. Los hidróxidos dobles laminares comúnmente llamados compuestos tipo hidrotalcita han sido usados para adsorber diferentes clases de sustancias. Los cuales son de interés en la presente investigación.

### **1.3.1 Carbón Activado**

El carbón activado tiene una alta capacidad adsorbente debido a su porosidad. El carbón activado es un producto de materiales orgánicos (vegetales), está formado por microcristales con estructura bidimensional hexagonal de átomos de carbono, los planos se encuentran desplazados unos de otros, solapados entre sí [50]. El carbón activado es muy versátil, debido al tamaño y distribución de poro, el cual puede controlarse con la elección del precursor [51], las condiciones de preparación y el método de activación [52]. El carbón activado comúnmente se usa

Hidróxidos dobles laminares altamente polares como adsorbentes eficientes de trihalometanos presentes en agua a baja concentración.

para eliminar materia orgánica y amoníaco, además de controlar color, olor, sabor y crecimiento biológico en el tratamiento de aguas. Excepcionalmente también se ha usado en la adsorción de trihalometanos [53]. Sin embargo, el carbón activado tiene una vida media corta (semanas) [54] y en su elaboración se producen grandes cantidades de CO<sub>2</sub>.

### **1.3.2 Alúmina**

El óxido de aluminio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) es un material cerámico poroso y adsorbente de varios vapores, entre ellos de agua. Se utiliza como adsorbente con el fin de remover impurezas en soluciones acuosas (arsénico, cromo, flúor, sulfuros etc.). La principal desventaja es su baja capacidad de adsorción y su lenta cinética de adsorción [55].

### **1.3.3 Sílice**

El óxido de silicio (SiO<sub>2</sub>) es un sólido amorfo, insoluble en agua, no tóxico, químicamente estable, debido a su composición química y estructura física posee alta capacidad de adsorción (más de 40% en peso), además tiene estabilidad térmica, propiedades físicas estables, alta resistencia mecánica y baja temperatura de regeneración. La sílice es un desecante sólido muy utilizado en la industria su bajo costo y su disponibilidad [56].

Hidróxidos dobles laminares altamente polares como adsorbentes eficientes de trihalometanos presentes en agua a baja concentración.

### 1.3.4 Hidróxidos dobles laminares

Los HDL son materiales formados de láminas apiladas, descubiertos en Suecia en 1842, sus propiedades principales son: alta área superficial ( $100-300\text{m}^2/\text{g}$ ), efecto memoria y propiedades básicas.

#### 1.3.4.1 Estructura

Los hidróxidos dobles laminares (HDL) son compuestos de morfología laminar, mesoporosos (tamaño de poro de 2-50 nm). Dependiendo de la composición y del apilado de las láminas se originan diversos compuestos como se ejemplifica en la Tabla 1.5. La hidrotalcita (HT) es el hidroxicarbonato de aluminio y magnesio más conocido, este material presenta simetría romboédrica (3R) debido al apilamiento de tres laminas por celda unitaria con parámetros de red de  $\mathbf{a}=3.054 \text{ \AA}$  y  $\mathbf{c}=3d_{003}$ ; mientras que la manasseita se apila en dos laminas por celda unitaria generando simetría hexagonal (2H) con parámetros  $\mathbf{a}=3.046 \text{ \AA}$  y  $\mathbf{c}= 2d_{003}$ .

En la Figura 1.1 se exhibe la estructura del HDL tipo hidrotalcita, en donde los cationes metálicos de magnesio ( $\mathbf{M}^{\text{II}}$ ) y aluminio ( $\mathbf{M}^{\text{III}}$ ) se localizan en octaedros coplanares compartiendo bordes y formando capas, dichos octaedros se encuentran coordinados con seis  $\mathbf{OH}^-$ .

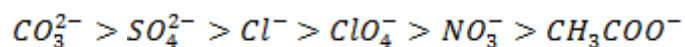
La sustitución parcial de los cationes trivalentes por los divalentes en las capas tipo brucita, induce una carga positiva en las láminas, la cual se equilibra con aniones  $\mathbf{CO}_3^{2-}$  ( $\mathbf{A}^{\text{m-}}$ ), estos se ubican en la zona interlaminar con moléculas de agua.

Hidróxidos dobles laminares altamente polares como adsorbentes eficientes de trihalometanos presentes en agua a baja concentración.

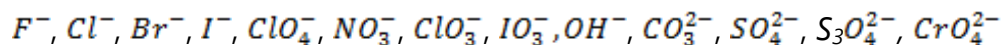
**Tabla 1.5** Diferentes compuestos tipo HDL naturales [57]

HDL	Fórmula	Parámetros de celda (Å)	
		a	c
Hidrotalcita	$Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	3,054	22,81
Meixnerita	$Mg_6Al_2(OH)_{16}(OH)_2 \cdot 4H_2O$	3,046	22,92
Piroaurita	$Mg_6Fe_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	3,109	23,41
Tacovita	$Ni_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	3,325	22,59

Se ha encontrado que los HDL tienen preferencia por los aniones de acuerdo al orden siguiente [58].

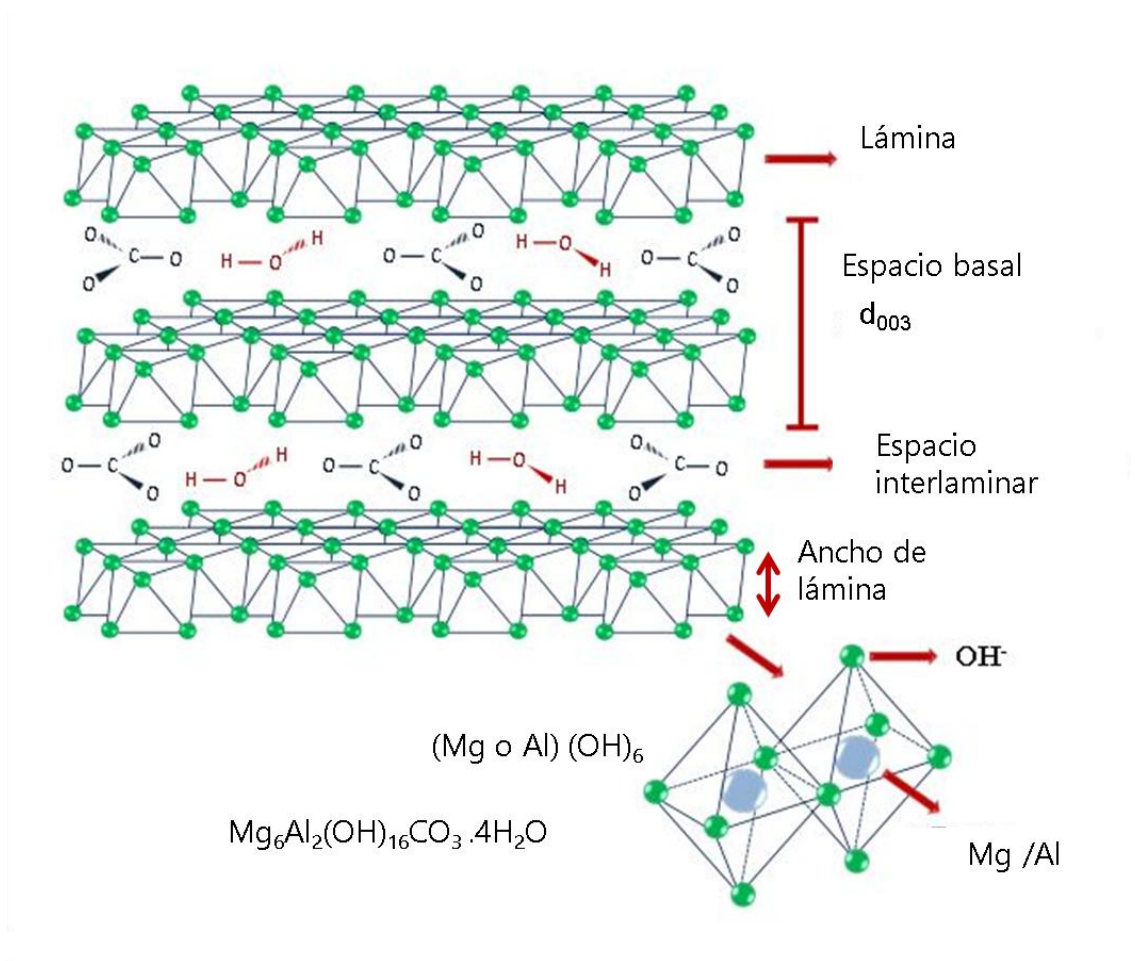


Sin embargo, los aniones más utilizados son:



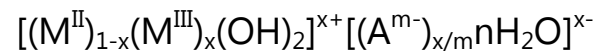
El espacio interlaminares de los HDL se determina por la cantidad, el tamaño, la orientación y la fuerza de los enlaces entre los aniones y el grupo  $OH^-$ , mientras que el espesor de las láminas es constante e igual a 4.769 Å [59]. Se ha demostrado que existe dependencia fuerte entre la distancia interlaminares, el tamaño y la carga de los aniones interlaminares con las propiedades de retención aniónica de los HDL [60].

Hidróxidos dobles laminares altamente polares como adsorbentes eficientes de trihalometanos presentes en agua a baja concentración.



**Figura 1.1** Estructura del HDL hidrotalcita [61]

La fórmula general de los hidróxidos dobles laminares se presenta a continuación:



**Dónde:**

$M^{II}$  y  $M^{III}$  = cationes de metales di y trivalentes, respectivamente;

$A^{m-}$  = anión de carga m;

Hidróxidos dobles laminares altamente polares como adsorbentes eficientes de trihalometanos presentes en agua a baja concentración.

**X** = es la relación metálica molar  $M^{III}/(M^{II}+M^{III})$  y puede tener valores de 0.20 a 0.33

**n** = número de moléculas de agua de cristalización.

El interés por esta clase de arcillas aniónicas radica en que son adsorbentes, catalizadores e intercambiadores iónicos. Los HDL son compuestos versátiles (por su morfología laminar), de fácil modulación de sus propiedades (por la modificación de los cationes  $M^{II}$  y  $M^{III}$ , intercalación de gran variedad de  $A^{m-}$  y sustituciones estructurales) y bajo costo. El tipo de estructura laminar provee la posible elaboración de materiales prediseñados para usos específicos.

#### **1.3.4.2 Métodos de síntesis**

Los HDL se pueden sintetizar por diversos métodos. La selección del método a utilizar se hace en función de las características del producto deseado. A continuación se presentan los métodos de síntesis más comunes y en la Tabla 1.6 se comparan las ventajas y desventajas de cada uno de ellos.

#### **Coprecipitación**

El método de coprecipitación se basa en la nucleación y crecimiento de las unidades octaédricas, el cual consiste en poner en contacto dos soluciones de sales acuosas que contengan los metales  $M^{II}$  y  $M^{III}$ , en solución alcalina en presencia del anión correspondiente  $A^{m-}$  con una relación metálica molar de  $X = M^{III}/(M^{II}+M^{III})$ . A menudo, se utilizan condiciones de baja y alta sobresaturación para asegurar la precipitación simultánea de los iones  $M^{II}$  y  $M^{III}$ ; la precipitación de los metales di y trivalentes se logra controlando el pH. La sobresaturación baja requiere mecanismos controlados, las condiciones más utilizadas son: pH: 7-10,

Hidróxidos dobles laminares altamente polares como adsorbentes eficientes de trihalometanos presentes en agua a baja concentración.

temperatura: 60-80°C, bajas concentraciones y flujos lentos de los reactivos, lavado con agua caliente y secado a temperaturas bajas (120°C). La sobresaturación alta se lleva a cabo con la adición de una solución de sal mixta a una solución alcalina que contiene el anión deseado. La síntesis por coprecipitación necesita tratamientos hidrotermales prolongados para obtener una buena cristalización; por otra parte, estos tratamientos pueden provocar reacciones de disolución/precipitación, además que consumen una gran cantidad de agua [62]. La estructura es normalmente romboédrica con este proceso de síntesis. La coprecipitación es el método de síntesis más utilizado debido a su sencillez, reactivos de fácil acceso y económicos, además de ser útil para preparar grandes cantidades de producto.

En un estudio reciente, se sintetizaron por coprecipitación HDL, incorporando flúor en la estructura tipo brucita. Se encontró que la fluoración de los de los hidróxidos dobles laminares cambia significativamente los parámetros fisicoquímicos en la superficie de los HDL debido al aumento de dipolaridad y polarizabilidad, por lo tanto se mejoran las propiedades de adsorción en la superficie de estos materiales [63]. En este sentido, los compuestos fluorados de HDL pueden ser idóneos para crear pigmentos estables y adsorbentes [64].

## **Sol-gel**

El método de Sol-Gel se basa en la polimerización a través de la hidrólisis de precursores organometálicos de tipo alcóxidos  $M(OR)_n$ , formando una suspensión coloidal de cúmulos en un líquido (sol). La subsecuente condensación del sol y evaporación parcial del solvente produce un material sólido lleno de solvente (gel).

Hidróxidos dobles laminares altamente polares como adsorbentes eficientes de trihalometanos presentes en agua a baja concentración.

**Tabla 1.6** Principales métodos de síntesis de HDL.

Método	Ventajas	Desventajas	Fuente
<b>Coprecipitación</b>	Reactivos baratos y fácil acceso. Útil para preparar grandes cantidades. Proceso de síntesis sencillo y el más utilizado. Estructura normalmente romboédrica tres laminas por celda unitaria $a=3.054 \text{ \AA}$ , $b=22.81 \text{ \AA}$ (Manasseita)	Los tratamientos hidrotérmicos o envejecimiento pueden provocar reacciones de disolución/precipitación. Consumen gran cantidad de tiempo y agua.	[62]
	Baja y elevada saturación, pH de 8 a 10 T:333-353 °K flujo entre reactivos lavado con agua caliente secado a 393°K. A alta saturación con respecto a baja saturación los materiales son menos cristalinos, debido a la formación de un gran número de núcleos de cristales	Consumen gran cantidad de tiempo y agua	[65]
<b>Sol-Gel (Reacciones hidrólisis-condensación)</b>	Parte de precursores moleculares. Polimerización a bajas temperaturas. Da la posibilidad de controlar el proceso de síntesis, precursores moleculares-productos. Se pueden obtener nuevos materiales orgánico-inorgánicos. Alta homogeneidad. Baja temperatura de proceso. Mínima contaminación por presencia de aire. Área específica alta. Alta pureza. Control estructural de la distribución entre el tamaño de partícula y poro de HDL.	Generación de desechos orgánicos y precursores costosos	[66],[67],[68], [69]
<b>Irradiación de microondas</b>	Reducción considerable del tiempo de síntesis	Cristales grandes, baja área específica.	[70], [71]
<b>Combustión</b>	Producción en poco tiempo y usando cantidades mínimas de agua. Basado en la descomposición explosiva e algunos combustibles orgánicos. Método eficaz y de bajo costo. Popular para preparación de nano materiales	Bajas áreas superficiales y etapas de cristalización requeridas	[72]
<b>Agregación de óxidos</b>	Sencillo, económico y amigable con el ambiente. Se usan óxidos o hidróxidos de metales, se dispersan en un medio acuoso ajustando el pH. La mezcla de hidróxidos se suspende, se trata térmicamente y finalmente se rehidrata para obtener los hidróxidos dobles laminares. No es necesario lavar, ni purificar	Método diseñado para satisfacer enormes demandas de HDL	[73]

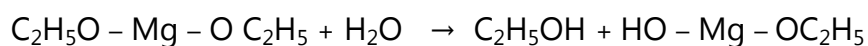
En consecuencia, se obtiene una red polimérica de un material denso y poroso. Este método de síntesis da la posibilidad de modular significativamente las propiedades de los productos finales controlando las variables de síntesis. Se pueden obtener nuevos materiales orgánico-inorgánicos, altamente homogéneos, y puros. Una de las principales ventajas de este método es el control que puede tenerse en la distribución de los tamaño de poro y partículas de los HDL [68]. Las principales desventajas del método de síntesis por sol-gel son el uso de precursores costosos y la generación de desechos orgánicos. Las reacciones



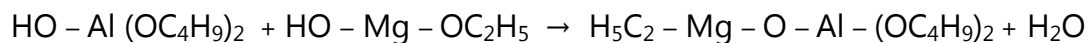
Hidróxidos dobles laminares altamente polares como adsorbentes eficientes de trihalometanos presentes en agua a baja concentración.

involucradas durante el proceso de síntesis por sol-gel son reacciones de hidrólisis y de condensación, las cuales se llevan a cabo a partir de alcóxidos y alcoholes en medio ácido, obteniéndose productos ramificados.

**1) Hidrólisis.** Los precursores  $(C_4H_9O)_3 Al$  y  $(C_2H_5O)_2 Mg$  reaccionan con agua para formar alcoholes y productos hidroxilados.



**2) Condensación.** Los productos de la hidrólisis reaccionan generando enlaces Mg-O-Al.



La condensación aumenta las conexiones de la red (polimerización) y esta empieza antes de finalizar la hidrólisis. Sin embargo, el grado de polimerización es altamente dependiente del tiempo de envejecimiento del gel.

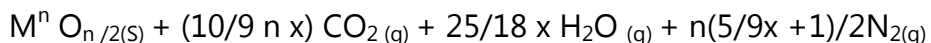
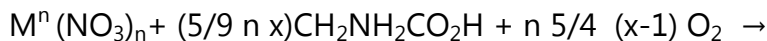
En otro orden de ideas, recientemente se reportó una investigación donde se prepararon pigmentos híbridos a partir de dos tintas comunes: el ácido cármico y el azul de hidroxinaftol. Los pigmentos se estabilizaron en matrices de HDL fluorados sintetizados por el método de sol-gel. Se demostró la estabilidad térmica de los pigmentos a condiciones severas de UV-vis, humedad y temperatura, ya que el color permaneció casi intacto [74].

## Combustión

El método de combustión permite la generación directa de los óxidos mixtos, sin necesidad de formar un precursor con buena distribución y dispersión de la fase activas así como buenas propiedades texturales [75]. Las reacciones generales de

Hidróxidos dobles laminares altamente polares como adsorbentes eficientes de trihalometanos presentes en agua a baja concentración.

combustión empleando nitratos y glicerina como combustible se describen a continuación:



Dónde M es un metal de valencia n y x es el oxígeno requerido para la oxidación completa del combustible. Cuando  $x=1$  no se requiere oxígeno atmosférico, si  $1 < x < 1$  indican, respectivamente, condiciones ricas y pobres en oxígeno [76]. En este sentido, se ha reportado con éxito la combustión como método de síntesis con nitratos de aluminio, magnesio y carbonato de sodio utilizando como combustible la sacarosa [77]. El método de síntesis por combustión permite la producción de óxidos mixtos en poco tiempo usando cantidades mínimas de agua. En una segunda etapa, el óxido mixto puede hidratarse y obtenerse así el HDL correspondiente. El método es eficaz y de bajo costo, popular para preparación de nano materiales.

### **Agregación de óxidos**

Este método de síntesis se basa en la dispersión de óxidos metálicos insolubles ajustando el pH mediante la adición de nitratos metálicos, además de la dispersión y envejecimiento del producto. El producto final no requiere lavado como el método de coprecipitación. Método diseñado para sintetizar grandes cantidades de HDL, sencillo, económico y amigable con el ambiente [78].

Por otra parte, se ha utilizado la irradiación de microondas para la síntesis de HDL, esto evita el tratamiento a alta temperatura con un autoclave, así como los tiempos largos de cristalización, ya que basta con tratar la muestra de 5 a 10

Hidróxidos dobles laminares altamente polares como adsorbentes eficientes de trihalometanos presentes en agua a baja concentración.

minutos para obtener la cristalización; mientras que por otros métodos los tiempos de reacción oscilan entre 20 horas o más. El tamaño de los cristalitos de los sólidos obtenidos es menor que en los HDL preparados convencionalmente [79].

La combinación del método de sol-gel y microondas durante la formación del gel y la cristalización es una ruta adecuada para preparar y controlar alta área superficial de los HDL. Los materiales presentan alta pureza y se obtienen en corto tiempo de preparación [69]. Además de la reducción considerable del tiempo de síntesis, se requieren moderadas cantidades de agua.

### **1.3.4.3 Aplicaciones**

Los HDL se han aplicado en el campo de catálisis heterogénea (en la hidrogenación y reformado, como catalizador y soporte catalítico), por sus características de alta área superficial, propiedades ácido-base y formación de óxidos mixtos. Además, por su efecto memoria, los HDL se han utilizado para la retención de iones en tratamiento de aguas residuales con contenido de aniones (orgánicos e inorgánicos). En medicina los hidróxidos dobles laminares se han empleado como antiácido y liberadores de fármacos. En general, en la industria estos compuestos se han usado como adsorbente, retardador de flama, estabilizador de PVC, tamiz molecular e intercambiador iónico [80].

A través del tiempo, los HDL se han diversificado con la intercalación o adsorción de moléculas activas con propiedades específicas. La estructura de los HDL hospeda y organiza moléculas huésped. La composición de los HDL es determinante, debido a que las fuerzas de atracción de las láminas con la especie huésped es crucial para la aplicación y liberación de estas. En la composición de los HDL se ha variado la relación  $M^{2+}/M^{3+}$  y modificado el ión interlaminar. Además, en

Hidróxidos dobles laminares altamente polares como adsorbentes eficientes de trihalometanos presentes en agua a baja concentración.

años recientes se han creado HDL con propiedades acido-base [63], lo que ha generado una nueva familia de materiales funcionalizados con especies orgánicas (carbonilos y aminas) e inorgánicas (flúor). Es muy amplia la variedad y usos de los HDL, por lo que se citan a continuación una pequeñísima parte de aplicaciones como:

- ✓ Catalizadores en las reacciones siguientes: condensación aldólica entre compuestos carbonílicos [81], Reacción de Witting para la síntesis de alquenos, por la interacción de una sal de fosfonio con una cetona o aldehído [82], condensación de Knoevenagel de benzaldehído con compuestos que poseen grupos metilenos activados [83], reacción de oxidación de Baeyer-Villayer de varias cetonas usando oxígeno molecular y benzaldehído, y como catalizadores compuestos tipo hidrotalcita que incorporan cantidades pequeñas de iones metálicos de transición [84].
- ✓ Intercambiadores aniónico para eliminar cromo en forma de cromatos [85],
- ✓ Adsorbentes de plaguicidas [86].
- ✓ Precursores de materiales adsorbentes de  $SO_x$  [87]
- ✓ Fotocatalizadores por sus y propiedades semiconductoras [88].
- ✓ Materiales capaces de albergar fármacos y controlar la liberación de las sustancias hospedadas [89],[90].
- ✓ Electrocatalizadores para la reacción de evolución de oxígeno en el proceso de electrólisis [91]
- ✓ Adsorbente de herbicidas de baja polaridad como linurón, 2,4-DB y metamitrón [92].
- ✓ Sustratos para la eliminación electroquímica de cationes contaminantes extremadamente tóxicos, tales como Cd (ii) y Pb (ii), a partir de soluciones

Hidróxidos dobles laminares altamente polares como adsorbentes eficientes de trihalometanos presentes en agua a baja concentración.

acuosas, y su posterior recuperación para aplicaciones potenciales adicionales [93].

- ✓ Adsorbente y fotocatalizador en la adsorción y degradación del colorante violeta de metilo [94].
- ✓ Encapsulación y liberación de fármacos contra el cáncer [95].
- ✓ Encapsulación-liberación de moléculas con actividad biológica [96]

Actualmente, los HDL se consideran como adsorbentes de tecnología verde, ya que se necesita poco o casi nada de productos químicos para el tratamiento de aguas residuales, debido a que introduce menos efectos nocivos y abre nuevas perspectivas de remediación [92] y [93].

## **Delimitación del problema**

En México la exposición de concentraciones de trihalometanos por encima de 100  $\mu\text{g/L}$  es una constante. Está demostrado que incluso una exposición a concentraciones menores es altamente perjudicial para la salud [30] y [32]. Existe riesgo potencial no cuantificado en la salud pública, por la desinfección de agua con cloro, debido a los subproductos generados. En este sentido, la presente investigación explorará una solución factible para eliminar los trihalometanos del agua clorada que sea efectiva y de fácil manipulación.

Se plantea el uso de HDL como adsorbentes para retener los trihalometanos. Los enlaces polares de los THM pueden interactuar con los dipolos que se forman también en la superficie de los HDL.

Así se propone generar HDL con diferentes polaridades. Se seguirá la estrategia de introducir bloques de  $(\text{AlF}_6)^{3-}$  por  $(\text{Al}(\text{OH})_6)^{3-}$  en la estructura de los hidróxidos dobles laminares, de tal manera que se pretende obtener una superficie con

Hidróxidos dobles laminares altamente polares como adsorbentes eficientes de trihalometanos presentes en agua a baja concentración.

diferentes dipolos y fuerzas, esperando que haya interacciones dipolo-dipolo entre las moléculas de THM y la superficie de los HDL.

## Hipótesis

La introducción de bloques de  $(Al(OH)_6)^{3-}$  por  $(AlF_6)^{3-}$  en las láminas tipo brucita de los HDL modificará su dipolaridad; por lo que, los HDL serán propensos a estabilizar moléculas dipolares/polarizables como los THM.

## Objetivos

### Objetivo General

Sintetizar por el método sol-gel compuestos de hidróxidos dobles laminares, con diferentes polaridades, para capturar trihalometanos que están presentes en agua a baja concentración.

### Objetivos Particulares

- ✓ Insertar bloques  $(AlF_6)^{3-}$  en las láminas tipo brucita de los HDL.
- ✓ Encontrar cuales son las propiedades físicas y químicas que más se modifican por el reemplazo de  $OH^-$  por  $F^-$  en los HDL.
- ✓ Explorar la capacidad de los HDL como captore de trihalometanos disueltos en agua a baja concentración.

Hidróxidos dobles laminares altamente polares como adsorbentes eficientes de trihalometanos presentes en agua a baja concentración.

## 2 Experimentación

### 2.1 Síntesis de HDL

Se sintetizaron por el método de sol gel [68] muestras de HDL fluoradas y sin fluorar de Mg/Al con una relación molar cercana a 3. En la Tabla 2.1 se presentan las abreviaturas de los HDL sintetizados. Los porcentaje de flúor usados, se fijaron de acuerdo a resultados previos con este tipo de materiales [97].

**Tabla 2.1** Hidróxidos dobles laminares sintetizados

Abreviatura	Descripción
HT	HDL
HT-10F	HDL 10% Flúor
HT-25F	HDL 25% Flúor

Se utilizaron los siguientes reactivos: tri-sec-butóxido de aluminio (TBA) (Aldrich<sup>®</sup>, 97%) y metóxido de magnesio (Met-Mg)(Aldrich<sup>®</sup>, wt.10-6% en metanol) como precursores del aluminio y magnesio respectivamente; las reacciones se llevaron a cabo en medio ácido con ácido acético (AA) (Aldrich<sup>®</sup>, 99.7%) y ácido nítrico HNO<sub>3</sub>(Aldrich<sup>®</sup>, 68%); como solvente se usó etanol anhidro (Aldrich<sup>®</sup>, < 0.005 water%) y agua desionizada. Las relaciones molares de los reactivos fueron: Mg/Al=3, TBA: EtOH = 1:60; TBA: HNO<sub>3</sub> = 1:0.03; TBA: AA = 1:0.5; TBA: Met Mg= 1:3; TBA: H<sub>2</sub>O= 1:1 En la síntesis de HDL fluorados , se remplazó una porcentaje de TBA agregándose hexafluoraluminato de sodio, Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> para sustituir 10 y 25% de unidades(AlF<sub>6</sub>)<sup>3-</sup> por (Al (OH)<sub>6</sub>)<sup>3-</sup> [63]. La relación Mg/Al se mantuvo, el contenido de flúor se varió de acuerdo con la tabla 4.1. Las cantidades utilizadas para la síntesis de HDL se presentan en la Tabla 2.2.

Hidróxidos dobles laminares altamente polares como adsorbentes eficientes de trihalometanos presentes en agua a baja concentración.

**Tabla 2.2** Cantidades de reactivos utilizados en síntesis de HDL.

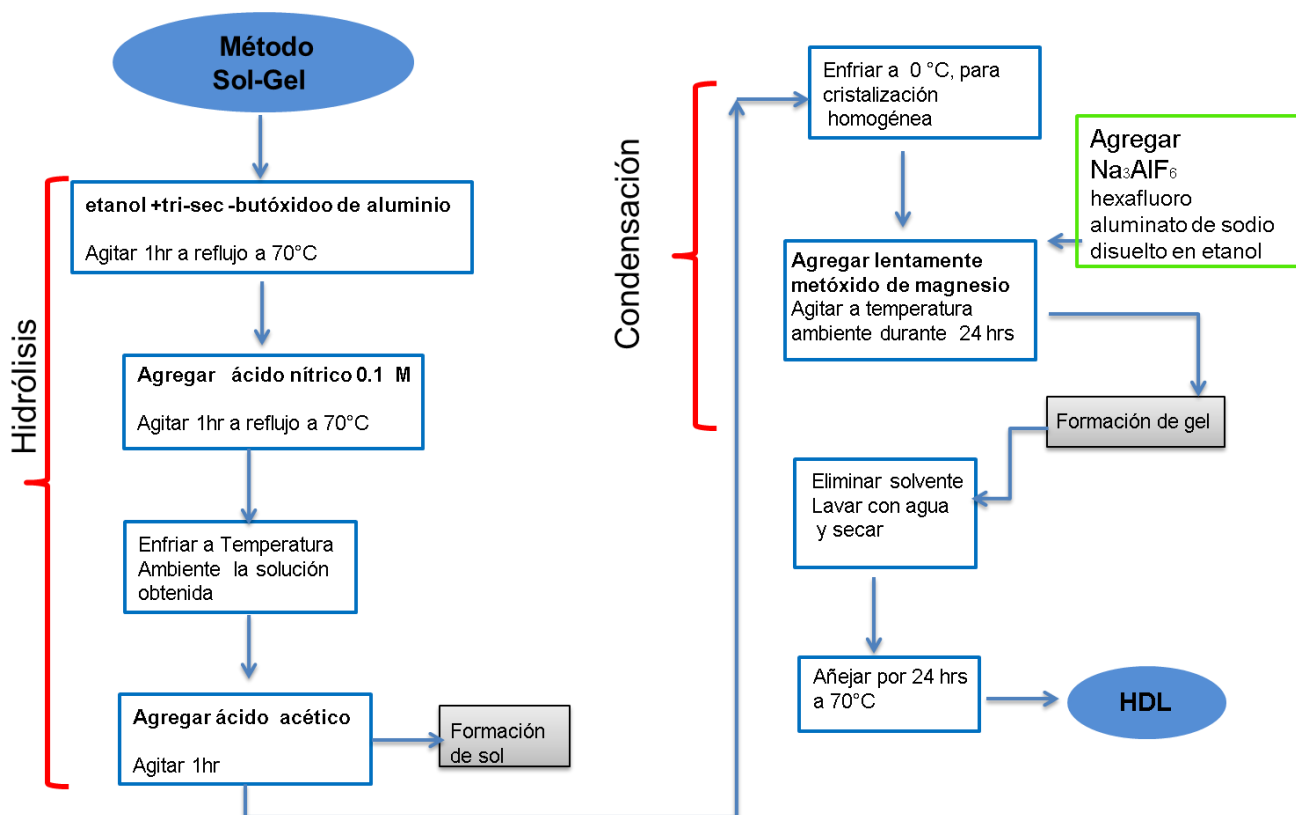
Reactivo	HT	HT-10F	HT-25F
TBA 1M (ml)	20	18	15
ETOH (ml)	70	63	52.5
HNO <sub>3</sub> 0.1M (ml)	6	5.4	4.5
AA (ml)	10	9	7.5
Met-Mg (ml)	80	80	80
Na <sub>2</sub> AlF <sub>6</sub> (g)	0	0.43	10.5

## Procedimiento

La Figura 2.1 esquematiza el proceso llevado a cabo en la síntesis de HDL. Se montó un sistema con agitación a reflujo a 70°C con EtOH y TBA por una hora (solución blanca). En seguida, se adicionó gota a gota HNO<sub>3</sub> 0.1 M, la agitación continuó durante una hora (solución transparente). Posteriormente se retiró el reflujo y se enfrió con un baño de agua a temperatura ambiente (agitación durante 20 minutos). Se adicionó AA 1M, además se colocó baño de hielo durante una hora y se continuó con la agitación. Enseguida se retiró el baño de hielo, se adicionó lentamente Met-Mg y H<sub>2</sub>O, la agitación permaneció por 24 horas más a temperatura ambiente. Finalmente, se vertió el gel en un cristizador para envejecer por un día. Para las muestras fluoradas se agregó Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> disuelto en EtOH después de haber agregado Met-Mg de acuerdo al porcentaje estipulado. Una vez obtenidas las muestras, HT, HT-10F y HT-25F, se secaron durante 8 horas a 80°C. Al final, los materiales obtenidos se pesaron en una balanza analítica y se etiquetaron con las iniciales HT, HT-10F e HT-25F.



Hidróxidos dobles laminares altamente polares como adsorbentes eficientes de trihalometanos presentes en agua a baja concentración.



**Figura 2.1** Síntesis de HDL por método de Sol-Gel

## 2.2 Caracterización

### 2.2.1 Estructural

#### 2.2.1.1 Espectroscopía de Infrarrojo

Los espectros de infrarrojo FTIR se adquirieron a temperatura ambiente usando un espectrofotómetro Perkin Elmer Series (Modelo 6X) operado en el modo ATR-FTIR. Los espectros se registraron en la ventana espectral de  $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$  a una resolución de  $4\text{ cm}^{-1}$ .

Hidróxidos dobles laminares altamente polares como adsorbentes eficientes de trihalometanos presentes en agua a baja concentración.

### **2.2.1.2 Difracción de rayos X (DRX)**

Los difractogramas se adquirieron en un difractómetro de polvos Bruker AXS D8 Advance, con radiación  $K\alpha$  de Cu 1.5406 Å. La identificación de las fases presentes en la muestra se realizó empleando los paquetes de tarjetas JCPDS (Join Commitee on Powder Diffraction Standards).

## **2.2.2 Caracterización morfológica y textural**

### **2.2.2.1 Fisisorción de $N_2$**

Las isothermas de adsorción–desorción de  $N_2$  se obtuvieron en un equipo Belsorp-Mini de Belsorp-Japan<sup>®</sup>. Antes del análisis, las muestras se desgasificaron a 70 °C por 20 horas a una presión de  $10^{-4}$  Torr. Se obtuvieron las isothermas de adsorción-desorción a 77 K, el área superficial específica (SSA) y el volumen total de poro ( $V_T$ ) se calcularon por el método Brunauer-Emmett-Teller (BET), el diámetro de poro ( $D_p$ ) y la distribución de poro se obtuvieron por el método Barrett-Joyner-Hallenda (BJH).

### **2.2.2.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)**

Las micrografías se obtuvieron en un equipo Jeol Neoscope JCM-6000 Benchtop<sup>®</sup> a una resolución de 60,000x, operando con una aceleración de voltaje de 15 kV, las muestras se colocaron sobre cinta de carbón.

## **2.2.3 Propiedades térmicas**

### **2.2.3.1 Análisis Termogravimétrico (TGA)**

Los análisis termogravimétricos se obtuvieron utilizando una termobalanza Q500HR (TA Instruments<sup>®</sup>). Se emplearon crisoles de alúmina, se operó el equipo

Hidróxidos dobles laminares altamente polares como adsorbentes eficientes de trihalometanos presentes en agua a baja concentración.

con flujo de aire de 60 ml/min y rampa de calentamiento de 5 °C/min de 30 a 800 °C.

## **2.2.4 Polaridad de la superficie**

La evaluación de la dipolaridad / polarizabilidad (parámetro  $\pi^*$ ) de las muestras se determinó mediante el método multiparamétrico de Kamlet-Taft [98]–[100]. Se evaluaron los desplazamientos de la banda de absorción UV/Vis de la molécula sonda 4-terc-butyl-2- (diciano-metileno) -5- [4- (dietilamino) bencilideno] - $\Delta$ 3-tiazolina,  $\pi^*$  se estimó a partir de los máximos de absorción UV/Vis del colorante adsorbido de acuerdo con:  $\pi^* = 9.475 - 0.54\nu_{\max} [10^{-3} \text{ cm}^{-1}]$ . Para adquirir los espectros de polvo se usó un espectrómetro Perkin-Elmer Lambda 40 UV/Vis en modo de reflectancia. Los espectros de las muestras que contienen la molécula sonda se adquirieron usando a la muestra libre de colorante como referencia.

## **2.3 Adsorción de THM en HDL**

### **2.3.1 Activación neutrónica**

Al principio se realizó un experimento a temperatura ambiente, utilizando HDL frescos. Se prepararon soluciones con concentraciones de 200  $\mu\text{g/L}$  y 20  $\mu\text{g/L}$  de cloroformo. La relación de masa de adsorbente por volumen de solución se fijó a 12,5 mg / ml. En el experimento, se tomaron 10 ml de solución acuosa de THM en un recipiente de 50 ml que contenía 0,125 g del adsorbente. Las suspensiones se agitaron a velocidad constante de 150 rpm. Al final del tiempo predeterminado,  $t=30$  min, las soluciones se centrifugaron, y el sobrenadante se analizó para la concentración de THM por activación neutrónica por ser la técnica más sensible para trazas de cloro. Sin embargo, se obtuvieron concentraciones muy por encima de lo esperado, atribuyéndose al contenido de cloro del agua con que se

Hidróxidos dobles laminares altamente polares como adsorbentes eficientes de trihalometanos presentes en agua a baja concentración.

prepararon las soluciones o a los viales del equipo de activación neutrónica. Por lo tanto, se prepararon otras soluciones de cloroformo y bromoformo, tomando la muestra del agua de referencia utilizada para preparar las soluciones e incluirla en el análisis, con las mismas condiciones del primer experimento. A pesar de esto, se volvieron a presentar resultados incongruentes, por lo que se concluyó que no era posible cuantificar el cloro por esta técnica, debido a su alta sensibilidad a incluso trazas presentes de cloro en el agua utilizada para preparar las soluciones de cloroformo.

### **2.3.2 Resonancia magnética nuclear**

Todos los experimentos de adsorción se realizaron en lote a temperatura ambiente (22 °C), utilizando HDL frescas o tratadas térmicamente a 350 °C (óxidos mixtos). La relación de masa de adsorbente por volumen de solución se fijó a 12,5 mg / ml. Las concentraciones utilizadas para soluciones de los THM fueron: 1, 0.1, 0.01, 0.02, 0.03, 0.06 y 0.0005 M de cloroformo y 1, 0.1, 0.002 y 0.0004 M de bromoformo. Para cada experimento, se tomaron 10 ml de solución acuosa de THM en un recipiente de 50 ml que contenía 0,125 g del adsorbente. Las suspensiones se agitaron a velocidad constante de 150 rpm. Al final del tiempo predeterminado, t, se centrifugó, y el sobrenadante se analizó para la concentración de THM para  $^1\text{H}$  NMR. Los espectros del  $^1\text{H}$  NMR se adquirieron en un espectrómetro Bruker Avance con un campo magnético de 9.39 Teslas, operando a 400 MHz. Las muestras se colocaron en un tubo de RMN de 5 mm usando  $\text{CDCl}_3$  como disolvente y TMS de referencia. Se integró la señal de 7.2 ppm, correspondiente a cloroformo, y la concentración se calculó comparando la señal de referencia integrada. El mismo método se aplicó para integrar la señal a 6.8 ppm y monitorear  $\text{CHBr}_3$ . Además, después del análisis de adsorción, las muestras de sobrenadante y los sólidos recuperados se analizaron por espectroscopia de infrarrojo.

Hidróxidos dobles laminares altamente polares como adsorbentes eficientes de trihalometanos presentes en agua a baja concentración.

En las Tablas de 2.3 y 2.4 se presentan las abreviaturas utilizadas para las muestras y sus descripciones, correspondientes al experimento con HDL frescos y tratados térmicamente con soluciones de cloroformo y bromoformo a 1M y 0.1M, y tiempo de exposición de 30 min.

**Tabla 2.3** Experimento con HDL frescos y calcinados con soluciones 1M y 0.1M de cloroformo y tiempo de exposición 30 min.

Muestras con cloroformo (CHCl <sub>3</sub> )	
Abreviatura	Descripción
HT-1MCI	HDL-solución 1M cloroformo
HT-0.1MCI	HDL-solución 0.1M cloroformo
HT-10F-1MCI	HDL fluorado al 10% - solución 1M cloroformo
HT-10F-0.1MCI	HDL fluorado al 10% - solución 0.1M cloroformo
HT-25F-1MCI	HDL fluorado al 25% - solución 1M cloroformo
HT-25F-0.1MCI	HDL fluorado al 25% - solución 0.1M cloroformo
HT-C-1MCI	HDL calcinado-solución 1M cloroformo
HTC-0.1MCI	HDL calcinado-solución 0.1M cloroformo
HT-10FC-1MCI	HDL calcinado fluorado al 10% - solución 1M cloroformo
HT-10FC-0.1MCI	HDL calcinado fluorado al 10% - solución 0.1M cloroformo
HT-25FC-1MCI	HDL calcinado fluorado al 25% - solución 1M cloroformo
HT-25FC-0.1MCI	HDL calcinado fluorado al 25% - solución 0.1M cloroformo

Hidróxidos dobles laminares altamente polares como adsorbentes eficientes de trihalometanos presentes en agua a baja concentración.

**Tabla 2.4** Experimento con HDL frescos y calcinados con soluciones 1M y 0.1M de bromoformo y tiempo de exposición 30 min

Muestras con bromoformo (CHBr <sub>3</sub> )	
Abreviatura	Descripción
HT-1MBr	HDL-solución 1M bromoformo
HT-0.1MBr	HDL-solución 0.1M bromoformo
HT-10F-1MBr	HDL fluorado al 10% - solución 1M bromoformo
HT-10F-0.1MBr	HDL fluorado al 10% - solución 0.1M bromoformo
HT-25F-1MBr	HDL fluorado al 25% - solución 1M bromoformo
HT-25F-0.1MBr	HDL fluorado al 25% - solución 0.1M bromoformo
HT-C-1MBr	HDL calcinado-solución 1M bromoformo
HT-C-0.1MBr	HDL calcinado-solución 0.1M bromoformo
HT-10FC-1MBr	HDL calcinado fluorado al 10% - solución 1M bromoformo
HT-10FC-0.1MBr	HDL calcinado fluorado al 10% - solución 0.1M bromoformo
HT-25FC-1MBr	HDL calcinado fluorado al 25% - solución 1M bromoformo
HT-25FC-0.1MBr	HDL calcinado fluorado al 25% - solución 0.1M bromoformo

En la Tabla 2.5 se muestra el experimento de adsorción con HDL frescos y calcinados a una concentración 0.06 M de CHCl<sub>3</sub> con 30 min de tiempo de exposición.

**Tabla 2.5** Experimento de adsorción con HDL frescos y calcinados en contacto con solución 0.06 M de CHCl<sub>3</sub>.

Abreviatura	Descripción
HT	HDL
HT-10F	HDL fluorado al 10%
HT-25F	HDL fluorado al 25%
HT-C	HDL calcinado
HT-10FC	HDL calcinado fluorado al 10%
HT-25FC	HDL calcinado fluorado al 25%

La concentración de 0.01 M de CHCl<sub>3</sub> con tiempos de exposición de 2, 5, 7, 10, 15, 20, 45 y 60 min de la experimentación de adsorción en los óxidos mixtos de HDL, se encuentran enlistados en la Tabla 2.6.

Hidróxidos dobles laminares altamente polares como adsorbentes eficientes de trihalometanos presentes en agua a baja concentración.

**Tabla 2.6** Experimento con solución 0.01M de  $CHCl_3$  con HDL calcinados a diferente tiempo de exposición.

Tiempo (min)	Abreviatura	Descripción
2	HT-C	HDL calcinado
	HT-10FC	HDL calcinado fluorado al 10%
	HT-25FC	HDL calcinado fluorado al 25%
5	HT-C	HDL calcinado
	HT-10FC	HDL calcinado fluorado al 10%
	HT-25FC	HDL calcinado fluorado al 25%
7	HT-C	HDL calcinado
	HT-10FC	HDL calcinado fluorado al 10%
	HT-25FC	HDL calcinado fluorado al 25%
10	HT-C	HDL calcinado
	HT-10FC	HDL calcinado fluorado al 10%
	HT-25FC	HDL calcinado fluorado al 25%
15	HT-C	HDL calcinado
	HT-10FC	HDL calcinado fluorado al 10%
	HT-25FC	HDL calcinado fluorado al 25%
20	HT-C	HDL calcinado
	HT-10FC	HDL calcinado fluorado al 10%
	HT-25FC	HDL calcinado fluorado al 25%
45	HT-C	HDL calcinado
	HT-10FC	HDL calcinado fluorado al 10%
	HT-25FC	HDL calcinado fluorado al 25%
60	HT-C	HDL calcinado
	HT-10FC	HDL calcinado fluorado al 10%
	HT-25FC	HDL calcinado fluorado al 25%

La adsorción de las soluciones 0.02 M, 0.03 M, 0.05 M y 0.005 M de  $CHCl_3$  por óxidos mixtos de HDL se expresan en la Tabla 2.7 a tiempos de exposición de 2, 5, 7, 10, 45 y 60 min.

Hidróxidos dobles laminares altamente polares como adsorbentes eficientes de trihalometanos presentes en agua a baja concentración.

**Tabla 2.7** Experimentos con soluciones 0.02 M, 0.03 M, 0.05 M y 0.005 M de  $\text{CHCl}_3$  con HDL calcinados con diferente tiempos de exposición.

Tiempo (min)	Abreviatura	Descripción
2	HT-C	HDL calcinado
	HT-10FC	HDL calcinado fluorado al 10%
	HT-25FC	HDL calcinado fluorado al 25%
5	HT-C	HDL calcinado
	HT-10FC	HDL calcinado fluorado al 10%
	HT-25FC	HDL calcinado fluorado al 25%
7	HT-C	HDL calcinado
	HT-10FC	HDL calcinado fluorado al 10%
	HT-25FC	HDL calcinado fluorado al 25%
10	HT-C	HDL calcinado
	HT-10FC	HDL calcinado fluorado al 10%
	HT-25FC	HDL calcinado fluorado al 25%
45	HT-C	HDL calcinado
	HT-10FC	HDL calcinado fluorado al 10%
	HT-25FC	HDL calcinado fluorado al 25%
60	HT-C	HDL calcinado
	HT-10FC	HDL calcinado fluorado al 10%
	HT-25FC	HDL calcinado fluorado al 25%

Las muestras para el experimento de adsorción de HDL frescos con concentración de 0.0004 M de  $\text{CHBr}_3$ , con tiempos de exposición de 10, 20 y 30 min., se presentan en la Tabla 2.8.

**Tabla 2.8** Experimento con solución 0.0004 M de  $\text{CHBr}_3$  con HDL frescas a diferentes tiempos de exposición.

Tiempo (min)	Abreviatura	Descripción
10	HT	HDL
20	HT10F	HDL fluorado al 10%
30	HT25F	HDL fluorado al 25%



Hidróxidos dobles laminares altamente polares como adsorbentes eficientes de trihalometanos presentes en agua a baja concentración.

La Tabla 2.9 muestra los experimentos de adsorción con HDL tratados térmicamente y soluciones de 0.0004 y 0.002 M de  $\text{CHBr}_3$  a tiempos de exposición de 2, 5, 7, 10, 15, 20, 30, 45, 60, 80, 90 y 120 min.

El experimento de adsorción de HDL calcinados con concentración de 0.01 M de  $\text{CHBrCl}_2$  a 2, 7, 10, 20, 30, 45, 60, 80, 90 y 120 min de tiempo de exposición. Se muestran en la Tabla 2.10.

En el siguiente capítulo se presentan los resultados obtenidos y el análisis de los experimentos llevados a cabo en esta sección.

Hidróxidos dobles laminares altamente polares como adsorbentes eficientes de trihalometanos presentes en agua a baja concentración.

**Tabla 2.9** Experimentos con soluciones 0.0004 M y 0.002 M de  $\text{CHBr}_3$  con HDL calcinadas a diferentes tiempos de exposición.

Tiempo (min)	Abreviatura	Descripción
2	HT-C	HDL calcinado
	HT-10FC	HDL calcinado fluorado al 10%
	HT-25FC	HDL calcinado fluorado al 25%
5	HT-C	HDL calcinado
	HT-10FC	HDL calcinado fluorado al 10%
	HT-25FC	HDL calcinado fluorado al 25%
7	HT-C	HDL calcinado
	HT-10FC	HDL calcinado fluorado al 10%
	HT-25FC	HDL calcinado fluorado al 25%
10	HT-C	HDL calcinado
	HT-10FC	HDL calcinado fluorado al 10%
	HT-25FC	HDL calcinado fluorado al 25%
15	HT-C	HDL calcinado
	HT-10FC	HDL calcinado fluorado al 10%
	HT-25FC	HDL calcinado fluorado al 25%
20	HT-C	HDL calcinado
	HT-10FC	HDL calcinado fluorado al 10%
	HT-25FC	HDL calcinado fluorado al 25%
30	HT-C	HDL calcinado
	HT-10FC	HDL calcinado fluorado al 10%
	HT-25FC	HDL calcinado fluorado al 25%
45	HT-C	HDL calcinado
	HT-10FC	HDL calcinado fluorado al 10%
	HT-25FC	HDL calcinado fluorado al 25%
60	HT-C	HDL calcinado
	HT-10FC	HDL calcinado fluorado al 10%
	HT-25FC	HDL calcinado fluorado al 25%
80	HT-C	HDL calcinado
	HT-10FC	HDL calcinado fluorado al 10%
	HT-25FC	HDL calcinado fluorado al 25%
90	HT-C	HDL calcinado
	HT-10FC	HDL calcinado fluorado al 10%
	HT-25FC	HDL calcinado fluorado al 25%
120	HT-C	HDL calcinado
	HT-10FC	HDL calcinado fluorado al 10%
	HT-25FC	HDL calcinado fluorado al 25%

Hidróxidos dobles laminares altamente polares como adsorbentes eficientes de trihalometanos presentes en agua a baja concentración.

**Tabla 2.10** Experimento con solución 0.01 M de  $\text{CHBrCl}_2$  con HDL calcinadas a diferentes tiempos de exposición.

Tiempo (min)	Abreviatura	Descripción
2	HT-C	HDL calcinado
	HT-25FC	HDL calcinado fluorado al 25%
7	HT-C	HDL calcinado
	HT-25FC	HDL calcinado fluorado al 25%
10	HT-C	HDL calcinado
	HT-25FC	HDL calcinado fluorado al 25%
20	HT-C	HDL calcinado
	HT-25FC	HDL calcinado fluorado al 25%
30	HT-C	HDL calcinado
	HT-25FC	HDL calcinado fluorado al 25%
45	HT-C	HDL calcinado
	HT-25FC	HDL calcinado fluorado al 25%
60	HT-C	HDL calcinado
	HT-25FC	HDL calcinado fluorado al 25%
80	HT-C	HDL calcinado
	HT-25FC	HDL calcinado fluorado al 25%
90	HT-C	HDL calcinado
	HT-25FC	HDL calcinado fluorado al 25%
120	HT-C	HDL calcinado
	HT-25FC	HDL calcinado fluorado al 25%

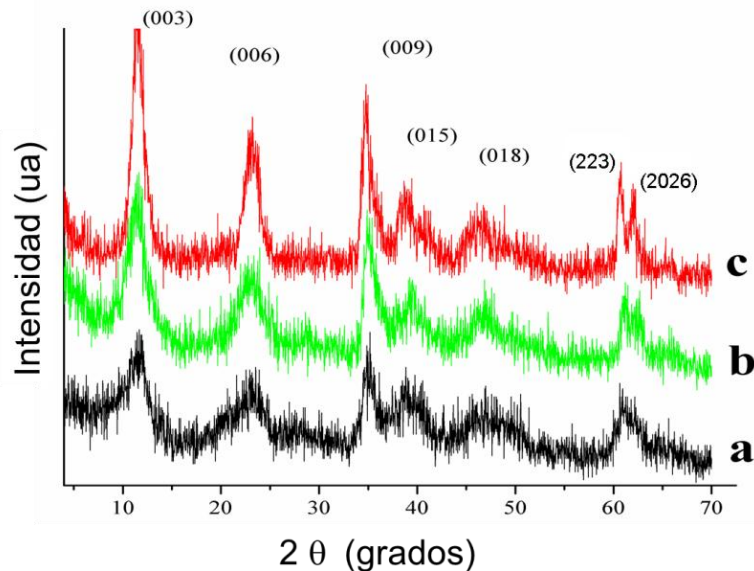
Hidróxidos dobles laminares altamente polares como adsorbentes eficientes de trihalometanos presentes en agua a baja concentración.

## 3 Resultados y análisis

### 3.1 Fluoración de HDL

#### 3.1.1 Estructura

En la Figura 3.1 se muestran los patrones de difracción de rayos X de las muestras sintetizadas HT, HT-10F y HT-25F. Los picos de DRX se indexaron con la fase hidrotalcita (tarjeta JCPDS 22-0700), independientemente de la presencia o ausencia de flúor. Este hecho demuestra la ausencia de compuestos cristalinos de flúor en la superficie de los HDL.



**Figura 3.1** Diffractogramas de rayos X de HDL sintetizados: a) HT, b) HT-10F y c) HT-25F. Las etiquetas de los picos indican los índices de Miller identificados de acuerdo a la ficha 22-0700 de la base de datos de JPCDS.

En los diffractogramas se evidencia que el grado de cristalinidad es bajo como se observa con frecuencia en muestras preparadas por sol-gel. Además, se confirma lo

Hidróxidos dobles laminares altamente polares como adsorbentes eficientes de trihalometanos presentes en agua a baja concentración.

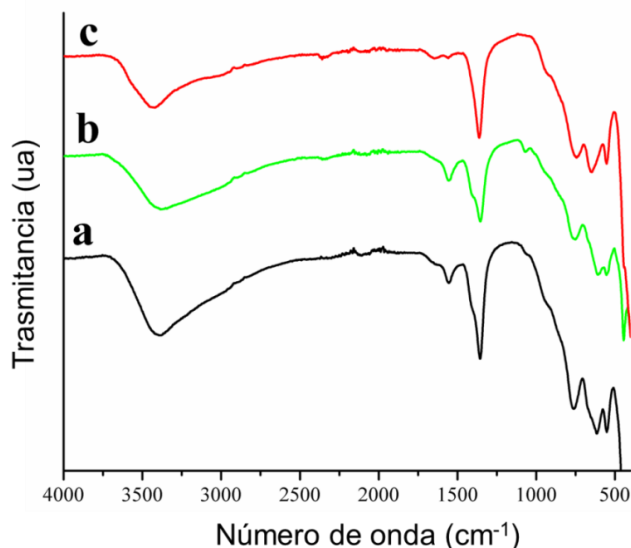
demostrado con anterioridad [63], la muestra libre de flúor, HT, presenta un ángulo menor en la posición de la reflexión (003), lo que representa una distancia mayor entre láminas. Mientras que la muestra con mayor contenido de flúor, HT-25F, tiene un ángulo mayor y por lo tanto menor distancia interplanar y parámetro de red  $c$ , como se muestra en la Tabla 3.1. Estos resultados sugieren que, en las muestras fluoradas, la atracción entre los aniones y las capas tipo brucita es más fuerte, de manera que la distancia entre las capas disminuye. No es sorprendente ya que el flúor puede formar puentes de hidrógeno con el agua [63].

**Tabla 3.1** Parámetros de red y  $d_{003}$  para las muestras a) HT, b) HT-10F y c) HT-25F.

Muestra	$2\theta(003)$	$d_{003}$ (Å)	$c$ (Å)
HT	11,33	7,81	23,43
HT-10F	11,57	7,65	22,95
HT-25F	11,69	7,57	22,71

En la Figura 3.2 se comparan los espectros de FTIR normalizados, de las muestras de HT, HT-10F y HT-25F, y en la Tabla 3.2 se enlistan la asignación de bandas de adsorción. En los espectros de la Figura 3.2 se observa una banda de absorción desde 3700 a 3000  $\text{cm}^{-1}$  debida al estiramiento del enlace O-H, es evidente que la intensidad de esta banda se modifica con la presencia o ausencia de flúor. De hecho, las intensidades de las bandas de absorción del estiramiento O-H se integraron utilizando el software EZ OMNIC 32.

Hidróxidos dobles laminares altamente polares como adsorbentes eficientes de trihalometanos presentes en agua a baja concentración.



**Figura 3.2** Espectros de infrarrojo normalizados de HDL sintetizados: a) HT, b) HT-10F y c) HT-25F.

**Tabla 3.2** Asignación de bandas de adsorción de los espectros de FTIR normalizados

Banda de adsorción	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )
Estiramiento O-H	3700 a 3000
Deformación por flexión del agua	1650
Especies carbonatadas monodentadas	1554
Estiramiento asimétrico de enlaces C-O	1340 y 1450

Las intensidades integradas fueron 1310, 1223 y 1011 para HT, HT-10F y HT-25F, respectivamente. Los valores de las intensidades integradas proporcionan, aproximadamente, el porcentaje de remplazo de grupos OH<sup>-</sup> por F<sup>-</sup>, para ser de 6.7 en HT-10F y 18.3 en HT-25F, que no necesariamente coinciden con las composiciones de las muestras mostradas en la Tabla 3.3, lo cual se confirma con lo reportado previamente en la síntesis de HDL fluorada por coprecipitación [63]. Esta diferencia se atribuye a que la banda de adsorción de OH<sup>-</sup> incluye los modos de vibración de los grupos OH<sup>-</sup> provenientes del agua y el % H<sub>2</sub>O varia en las muestras. La banda atribuida a la deformación en el plano del agua se observa a

Hidróxidos dobles laminares altamente polares como adsorbentes eficientes de trihalometanos presentes en agua a baja concentración.

1650  $\text{cm}^{-1}$ . La banda asignada al estiramiento asimétrico de los enlaces C-O en los iones carbonato [101] y [102] se observa entre 1340 y 1450  $\text{cm}^{-1}$ . Un hecho que debe enfatizarse es la presencia de una banda a 1554  $\text{cm}^{-1}$  que se asigna a especies de carbonatos monodentados, esta banda es más fuerte en los espectros HT y HT-10F que en el espectro de la muestra HT-25F. Esta especie de carbonatos monodentados se ha relacionado con la presencia de sitios básicos fuertes [103].

**Tabla 3.3** Composición química de las muestras HT, HT-10F y HT-25F sintetizadas por Sol-gel analizadas por ICPMS.

Abreviatura	Fórmula Química	Relación (Mg/Al)
HT	$[\text{Mg}_{0.775}\text{Al}_{0.258}(\text{OH})_2](\text{CO}_3)_{0.129}0.51\text{H}_2\text{O}$	3.00
HT-10F	$[\text{Mg}_{0.743}\text{Al}_{0.248}(\text{OH})_{1.88}\text{F}_{0.12}](\text{CO}_3)_{0.124}0.52\text{H}_2\text{O}$	2.99
HT-25F	$[\text{Mg}_{0.739}\text{Al}_{0.239}(\text{OH})_{1.65}\text{F}_{0.35}](\text{CO}_3)_{0.119}0.55\text{H}_2\text{O}$	3.09

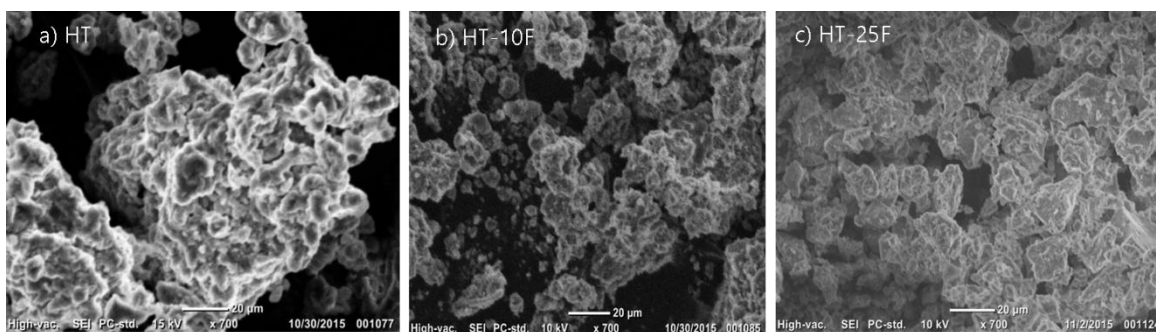
En resumen, parece que la fluoración de las láminas tipo brucita ha erosionado los sitios  $\text{OH}^-$  básicos fuertes, ya que algunos de estos grupos  $\text{OH}^-$  se cambiaron por  $\text{F}^-$ , lo cual se confirma con la composición química de los HDL sintetizados, HT, HT-10F y HT-25F, presentada en la Tabla 3.3 que es el resultado obtenido del análisis térmico (TA Instruments<sup>®</sup>) y químico realizado por espectrometría de masas plasmáticas acopladas inductivamente (ICPMS), donde se utilizó un sistema Thermo Scientific<sup>™</sup> ELEMENT 2<sup>™</sup>.

Hidróxidos dobles laminares altamente polares como adsorbentes eficientes de trihalometanos presentes en agua a baja concentración.

## 3.1.2 Morfología y textura

### 3.1.2.1 Microscopía electrónica de barrido

En la Figura 3.3 se presentan las imágenes de microscopía electrónica de barrido (Scanning Electron Microscope, SEM), de las muestras, HT, HT-10F y HT-25F. Las micrografías evidencian que, la presencia de flúor afecta el apilamiento de las láminas, lo cual conduce a materiales que difieren en la morfología. Las partículas de la muestra sin flúor, HT, tienen una forma irregular y se unen para formar capas que se apilan una encima de otra generando aglomerados tan grandes como 80  $\mu\text{m}$ . Por el contrario, las muestras fluoradas, HT-10F y HT-25F, forman conglomerados con significativa porosidad, las partículas se agregan formando cúmulos menores de 40  $\mu\text{m}$ . En resumen, se observa en las imágenes que el reemplazo de grupos  $\text{OH}^-$  por  $\text{F}^-$  es aleatorio en el volumen y la superficie de los HDL.



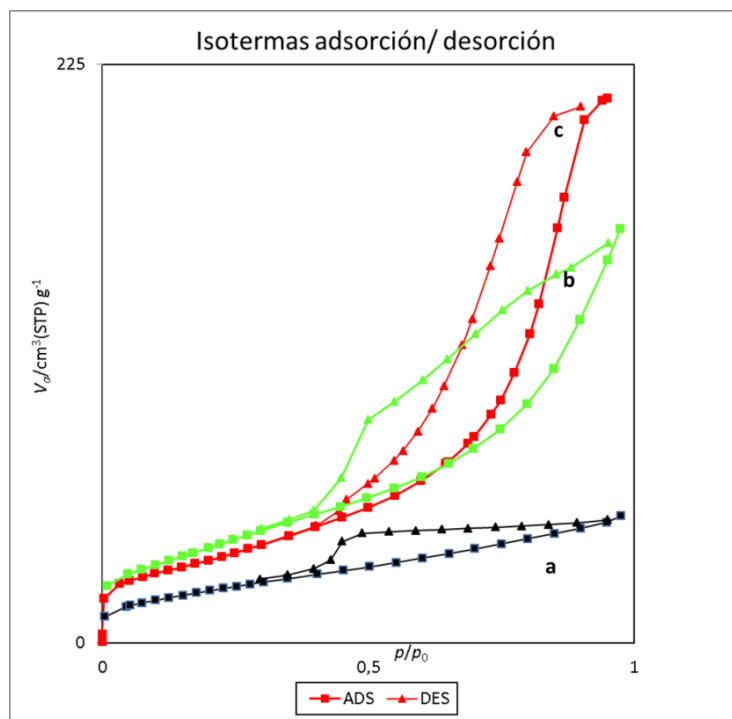
**Figura 3.3** Micrografías de MEB de a) HT, b) HT-10F y c) HT-25F. La barra de escala en las imágenes es de 20  $\mu\text{m}$  a 700x.



Hidróxidos dobles laminares altamente polares como adsorbentes eficientes de trihalometanos presentes en agua a baja concentración.

### 3.1.2.2 Fisisorción de $N_2$

Las isotermas de adsorción/desorción de  $N_2$  de las muestras, HT, HT-10F y HT-25F se exhiben en la Figura 3.4. Se puede observar que las tres isotermas son de tipo IV características de los materiales mesoporosos (2-50 nm), de acuerdo a la IUPAC. La isoterma de la muestra libre de flúor, HT, tiene una histéresis de tipo I, por lo tanto presenta morfología y distribución de poros definidos. Las isotermas de las muestra fluoradas, HT-10F y HT-25F, exhiben histéresis de tipo III, característico de materiales compuestos por láminas, la forma y tamaño de poro no son uniformes. La variación de la histéresis de la muestra fluoradas y sin fluorar sugieren variaciones en el área específica, volumen y tamaño de poro, lo cual se evidencia con los resultados reportados en la Tabla 3.4 de las muestras fluoradas y sin fluorar, obtenidos por el método BET y BJH, para el área específica ( $a_{s, BET}$ ) y tamaño de poro ( $D_p$ ), respectivamente.



**Figura 3.4** Isotermas de adsorción/desorción de  $N_2$  en: a) HT, b) HT-10F y c) HT-25F

Hidróxidos dobles laminares altamente polares como adsorbentes eficientes de trihalometanos presentes en agua a baja concentración.

A cantidades moderadas de flúor se observa un incremento en el área superficial. Sin embargo, una cantidad alta de flúor conduce un efecto negativo y el área superficial disminuye. La tendencia para el diámetro de poro y el volumen de poro es la misma, como se muestra en la Tabla 3.4.

**Tabla 3.4** Área específica ( $a_{s, \text{BET}}$ ), volumen de poro ( $V_m$ ) y diámetro de poro ( $D_p$ ) para HDL con y sin flúor.

Muestra	$a_{s, \text{BET}}$ ( $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ )	$V_m$ $\text{cm}^3(\text{STP})\text{g}^{-1}$	$D_p$ nm
HT	95	22	5
HT-10F	139	32	7
HT-25F	120	28	11

En conclusión, a menor cantidad de flúor se favorece la porosidad y a mayores cantidades se va perdiendo, los que se explica por la compactación y la disminución de diámetro del poro, estos resultados se confirman con estudio reportado en investigación previa [97].

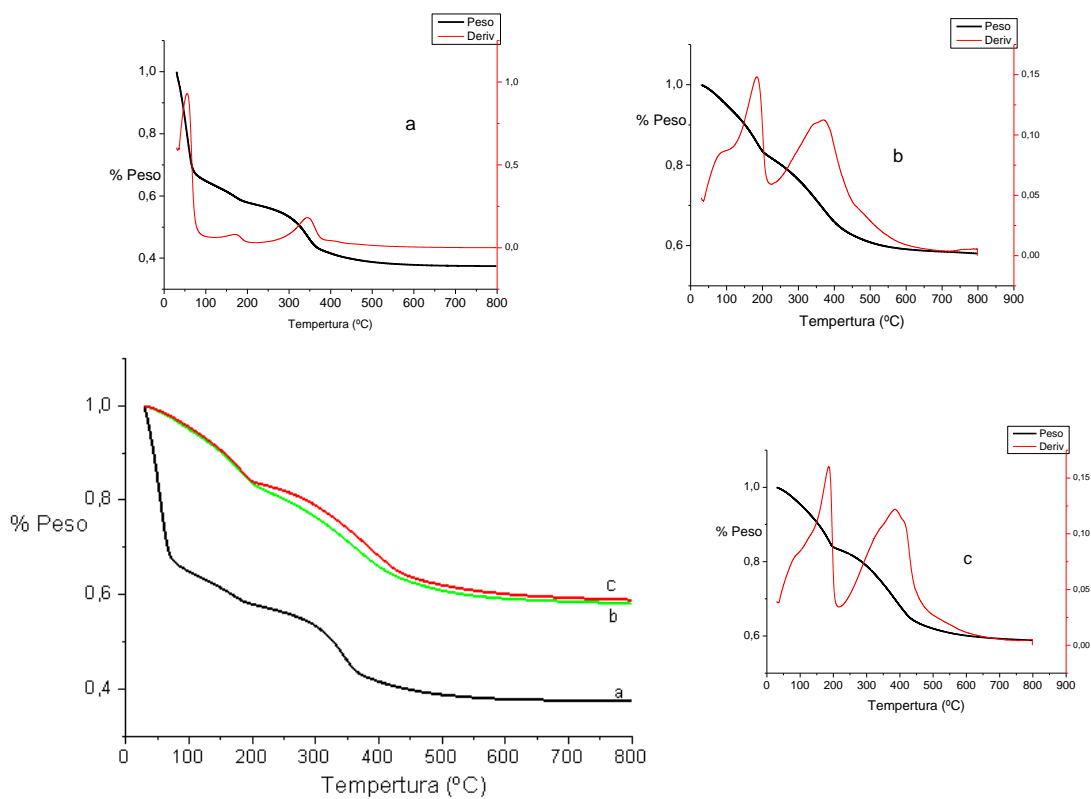
## 3.2 Estabilidad térmica

### 3.2.1 Análisis termogavimétrico (TGA)

Los termogramas de las muestras, HT, HT-10F y HT-25F, se presentan en la Figura 3.5. La curva de la muestra sin fluorar, HT, pierde el 38% de masa a 57 °C y para cuando se alcanzan los 170 °C ya se ha perdido el 53% en peso, lo cual se atribuye al proceso de deshidratación de la muestra. El comportamiento de las muestras fluoradas, HT-10F y HT-25F, es casi igual entre 25 y 200 °C, ya que ambas muestras

Hidróxidos dobles laminares altamente polares como adsorbentes eficientes de trihalometanos presentes en agua a baja concentración.

pierden el 15% de su masa. La segunda pérdida de peso se manifiesta a 370 °C, para las muestras fluoradas lo cual se atribuye al proceso de deshidroxilación y descarbonatación de las muestras. Estos resultados se respaldan con las gráficas de las derivadas de cada muestra de los HDL, en donde se observa que el compuesto libre de flúor es el que más rápido pierde peso, mientras que las especies fluoradas pierden peso más lento, ya que tienden a estar mejor estabilizadas, esto se puede explicar por la tendencia a formar en puentes de hidrógeno entre el flúor y los OH<sup>-</sup>.

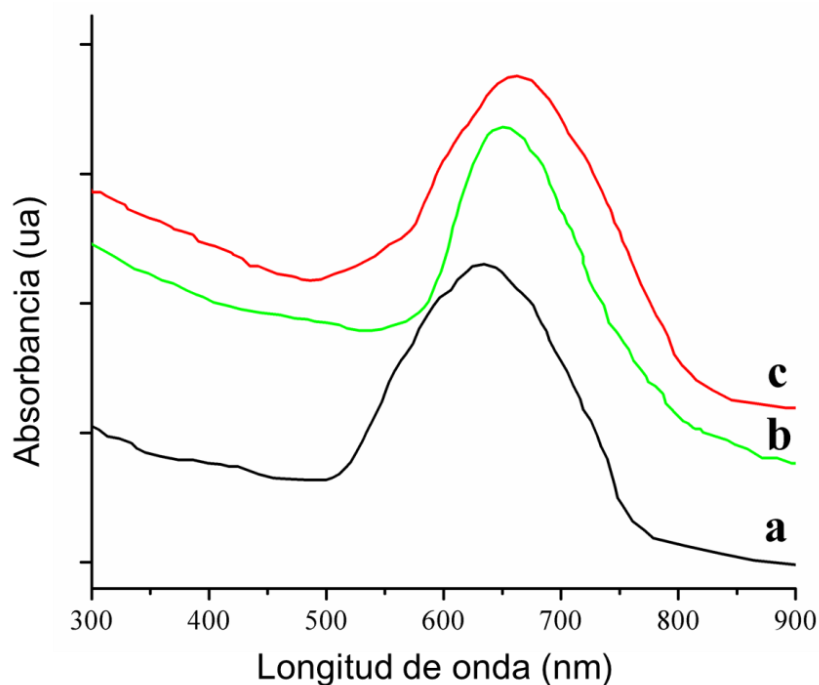


**Figura 3.5** Termogramas de las muestras de HDL a) HT, b) HT-10F y c) HT-25F y sus derivadas

Hidróxidos dobles laminares altamente polares como adsorbentes eficientes de trihalometanos presentes en agua a baja concentración.

### 3.2.2 Dipolaridad de la superficie

En la Figura 3.6 se observan los espectros de absorción UV/Vis representativos del colorante 4-terc-butil-2- (diciano-metileno) -5- [4- (dietilamino) bencilideno] - $\Delta$ 3-tiazolina adsorbido en las muestras, HTC, HT-10FC y HT-25FC. Es importante señalar que, se identificó con la letra **C** a las muestras tratadas térmicamente a 350 °C durante 8 h.



**Figura 3.6** Espectros de UV-vis de colorante solvato cromico . UV-Vis spectra 4-terc-butil-2-(diciano-metileno)-5-[4-(dietilamino)bencilideno]- $\Delta$ 3-tiazolina absorbido en a) HTC, b) HT-10FC y c) HT-25FC.

En los espectros de la Figura 3.6 se observa que la posición de la banda de absorción depende de la composición de la muestra, cuanto mayor es el contenido de flúor, mayor es la longitud de onda. A partir de estos espectros, los valores del parámetro  $\pi^*$  para los sólidos HTC, HT-10FC y HT-25FC fueron 0,99, 1,18 y 1,27,

Hidróxidos dobles laminares altamente polares como adsorbentes eficientes de trihalometanos presentes en agua a baja concentración.

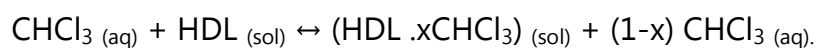
respectivamente. Claramente se evidencia que, la presencia de flúor aumenta la dipolaridad y polarizabilidad en la superficie de los HDL, lo que se explica por la diferente electronegatividad de los átomos de F y O, y conduce a la formación de dipolos que difieren en magnitud y orientación.

En resumen, la fluoración de hojas tipo brucita conduce a materiales con diferentes dipolos en superficies propensas a estabilizar moléculas dipolares y polarizables. Por lo tanto, la siguiente sección tiene la intención de explorar la posible retención de trihalometanos en HDL fluoradas a través de interacciones dipolares sorbato-adsorbente.

### 3.3 Adsorción trihalometanos

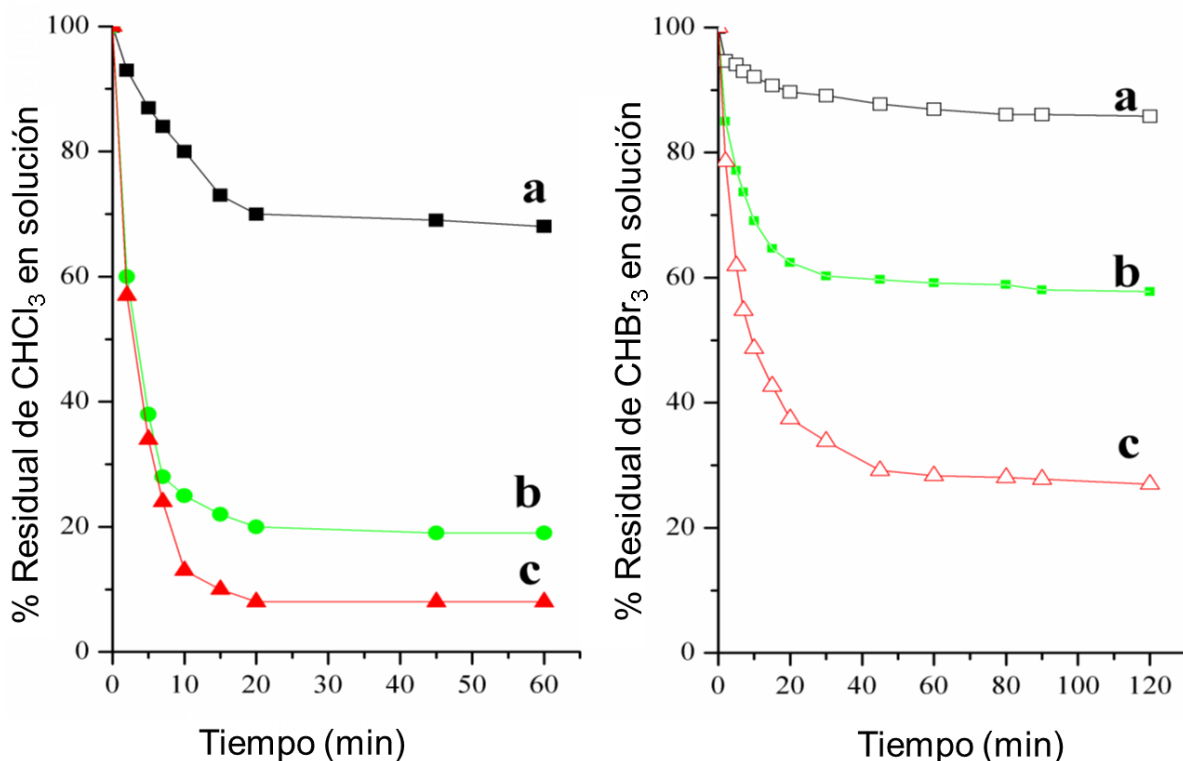
#### 3.3.1 Tiempo de equilibrio

En la Figura 3.7 se presentan las curvas del % residual  $\text{CHCl}_3$  y  $\text{CHBr}_3$  en función del tiempo de contacto de los adsorbentes, HTC, HT-10FC y HT-25FC. En la gráfica de la izquierda, se puede notar que la concentración de  $\text{CHCl}_3$  disminuye significativamente en los 10 primeros min de contacto con el adsorbente, cuando los adsorbentes utilizados fueron las muestras que contenían flúor. Además, está claro que las muestras frescas adsorben menos THM que las tratadas térmicamente (Figura 3.8). La adsorción en HDL continúa lentamente en el primer período de diez minutos y después de 20 min se puede suponer que se alcanzó la concentración de equilibrio, dada por la ecuación siguiente:



Hidróxidos dobles laminares altamente polares como adsorbentes eficientes de trihalometanos presentes en agua a baja concentración.

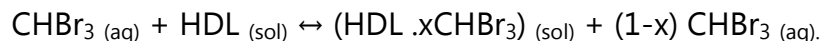
La concentración inicial del  $\text{CHCl}_3$  y  $\text{CHBr}_3$  fue de  $5 \times 10^{-3}$  y  $4 \times 10^{-4}$  M, respectivamente.



**Figura 3.7** Concentración decreciente de  $\text{CHCl}_3$  (izquierda) y  $\text{CHBr}_3$  (derecha) después del contacto con diferentes adsorbentes a) HTC, b) HT-10FC y c) HT-25FC.

Los experimentos de adsorción realizados con  $\text{CHBr}_3$  progresaron más lentamente (gráfica derecha) que los que se realizaron con  $\text{CHCl}_3$  (gráfica izquierda). Nuevamente, las curvas muestran un primer período de 10 min en el que la concentración de la solución disminuye significativamente pero, a diferencia de  $\text{CHCl}_3$ , la concentración continúa disminuyendo durante períodos más largos, de hasta 90 min, por lo que se puede suponer que a este tiempo se alcanzó el equilibrio:

Hidróxidos dobles laminares altamente polares como adsorbentes eficientes de trihalometanos presentes en agua a baja concentración.

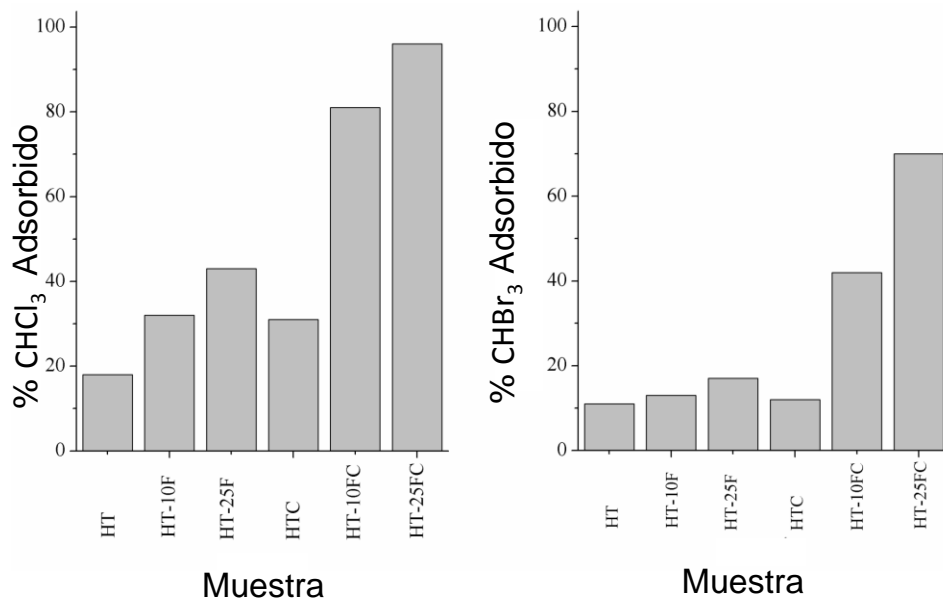


Incluso cuando las concentraciones iniciales de  $\text{CHCl}_3$  y  $\text{CHBr}_3$  no eran las mismas, debido a la solubilidad desigual,  $7.43 \times 10^{-3}$  y  $3.1 \times 10^{-3}$  mg/L, respectivamente. Se puede suponer que a mayor polaridad de la superficie,  $\pi^*$ , de los HDL fluorados y a mayor momento dipolar y menor tamaño de la molécula de THM, habrá mayor adsorción del adsorbato en los adsorbentes fluorados. Esto podría explicar el hecho de que los tiempos de equilibrio para el  $\text{CHCl}_3$  y  $\text{CHBr}_3$  fueron tan diferentes, 30 y 90 min, respectivamente. Los resultados en las siguientes secciones confirmarán que la naturaleza del THM es muy influyente en la progresión de la adsorción.

### **3.3.2 Efecto de la composición y estructura del adsorbente.**

En la Figura 3.8 se representa gráficamente el porcentaje de adsorción de  $\text{CHCl}_3$  y  $\text{CHBr}_3$  en diferentes adsorbentes frescos y tratados térmicamente. En la gráfica (izquierda), claramente se observa que los sólidos tratados térmicamente antes de la adsorción eliminan la fracción principal de cloroformo, lo que se explica por la alta densidad de sitios polares presentes en la superficie de las muestras tratadas térmicamente [64]. Esta tendencia también se observa cuando el adsorbato es  $\text{CHBr}_3$  (gráfica derecha). Por lo tanto, el área superficial específica alta y el número mayor de sitios polares en el adsorbente aumentan la adsorción de  $\text{CHCl}_3$  y  $\text{CHBr}_3$ .

Hidróxidos dobles laminares altamente polares como adsorbentes eficientes de trihalometanos presentes en agua a baja concentración.



**Figura 3.8** Eficiencia de adsorción de  $\text{CHCl}_3$  (izquierda) y  $\text{CHBr}_3$  (derecha) en diferentes adsorbentes. El tiempo de equilibrio se tomó en 30 y 90 min para  $\text{CHCl}_3$  y  $\text{CHBr}_3$ , respectivamente.

Independientemente del adsorbente, fresco o tratado térmicamente, se observa que la presencia de flúor en los adsorbentes aumenta claramente la capacidad adsorbida del THM. Por ejemplo, la muestra HT-25FC elimina el 97% de  $\text{CHCl}_3$  en solución, pero el adsorbente libre de flúor sólo adsorbe el 33% de  $\text{CHCl}_3$  presente inicialmente en la solución.

Otra observación que debe remarcar es la siguiente: el porcentaje de  $\text{CHCl}_3$  eliminado por adsorción en HDL es mayor que el observado para  $\text{CHBr}_3$ . Por lo tanto, se puede confirmar con estos resultados que a mayor polaridad de la superficie,  $\pi^*$ , de los HDL fluorados y a mayor momento dipolar y menor tamaño de THM, se obtiene mayor adsorción del adsorbato en los adsorbentes fluorados. Esto puede explicar, el mayor porcentaje de adsorción del cloroformo en los HDL fluorados, puesto que tiene un momento dipolar de 1.122 D. Mientras que el



Hidróxidos dobles laminares altamente polares como adsorbentes eficientes de trihalometanos presentes en agua a baja concentración.

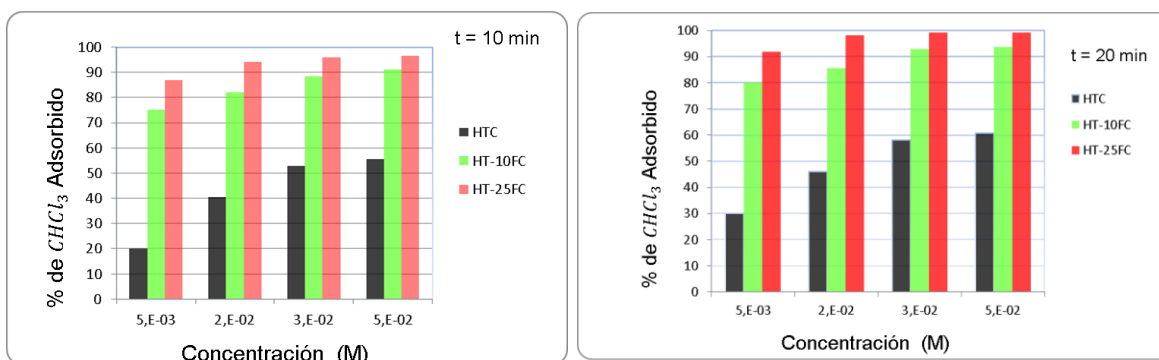
bromoformo tiene un momento dipolar de 0.99 D, además que, la molécula de bromoformo es más grande que la del cloroformo, lo cual inhibe la difusión. Es un hecho que, estas diferencias limitan las interacciones dipolo con sitios polares en la superficie de los adsorbentes.

### **3.3.3 Efecto de la concentración inicial de la solución de THM.**

La adsorción de  $\text{CHCl}_3$  en HDL se midió variando la concentración inicial de  $\text{CHCl}_3$ , en el intervalo de  $5 \times 10^{-3}$  a  $5 \times 10^{-2}$  M. En la Figura 3.9 se muestran las gráficas del % de cloroformo adsorbido en función de la concentración de  $\text{CHCl}_3$ , a tiempos de exposición de 10 y 20 min, para los adsorbentes HTC, HT-10FC y HT-25FC. Está claro que, la concentración inicial es una fuerza impulsora importante sobre la resistencia a la transferencia de masa de  $\text{CHCl}_3$  entre las fases acuosa y sólida. Por lo tanto, una concentración inicial más alta de  $\text{CHCl}_3$  aumenta la adsorción de  $\text{CHCl}_3$ . Este resultado fue constante durante los períodos más cortos (primeros 10 y 20 min) y para todos los adsorbentes como se observan en la Figura 3.10. Es importante enlistar algunas observaciones:

**1)** El adsorbente sin flúor es el que tiene la capacidad de adsorción más baja. En esta serie de materiales, cuando la concentración inicial de  $\text{CHCl}_3$  es de  $5 \times 10^{-3}$  M se llega a una eliminación de  $\text{CHCl}_3$  por adsorción tan baja como 28%. Con el aumento de la concentración de  $\text{CHCl}_3$ , la capacidad de adsorción aumenta hasta la eliminación del 58% del THM, cuando la concentración inicial es de 0,05 M.

Hidróxidos dobles laminares altamente polares como adsorbentes eficientes de trihalometanos presentes en agua a baja concentración.



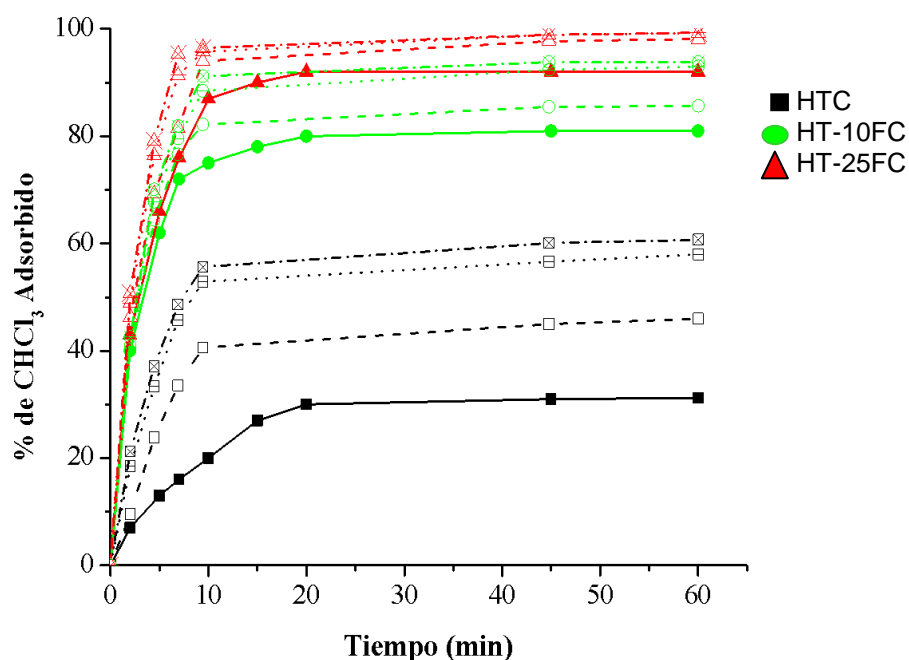
**Figura 3.9** Eficiencia de adsorción de  $CHCl_3$  a 10 min de tiempo de exposición (izquierda) y a 20 min de tiempo de exposición (derecha), en diferentes adsorbentes y concentraciones.

2) La velocidad y la capacidad de adsorción de los adsorbentes fluorados es significativamente mayor que la de los adsorbentes libres de flúor. El adsorbente HT-10FC elimina después de 20 min el 78, 82, 89 y 95% del  $CHCl_3$  cuando la concentración inicial de  $CHCl_3$  es  $5 \times 10^{-3}$ ,  $2 \times 10^{-2}$ ,  $3 \times 10^{-2}$  y  $5 \times 10^{-2}$  M, respectivamente (Figura 3.9 derecha). Por otro lado, el adsorbente con mayor carga de flúor es el mejor adsorbente reteniendo en los primeros 10 min más del 94% de  $CHCl_3$ , independientemente de la concentración inicial de  $CHCl_3$  (Figura 3.9 izquierda).

3) La alta capacidad de adsorción mostrada por los HDL fluorados sugiere que el número de sitios de adsorción se modifica con la fluoración. Además, la saturación de los sitios de adsorción no ocurre, ya que la solución de  $CHCl_3$  estaba poco concentrada. Recordar que esta condición se impuso para simular las concentraciones frecuentes de  $CHCl_3$  medidas en el agua potable y de piscina.

Hidróxidos dobles laminares altamente polares como adsorbentes eficientes de trihalometanos presentes en agua a baja concentración.

En la Figura 3.10 se muestra todas las curvas del % de cloroformo adsorbido en función del tiempo, en el intervalo de concentración  $5 \times 10^{-3}$  a  $5 \times 10^{-2}$  M para los adsorbentes HTC, HT-10FC y HT-25FC y de 2 a 60 min de tiempo de exposición.



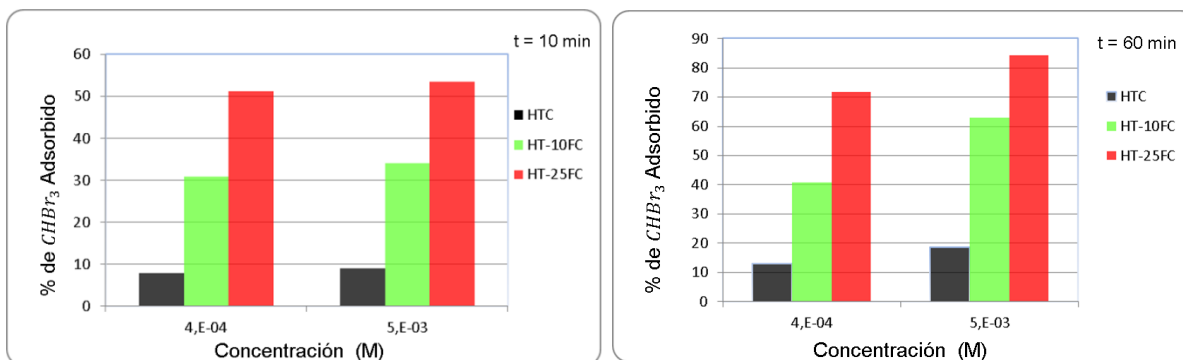
**Figura 3.10** Adsorción de  $\text{CHCl}_3$  en diferentes adsorbentes ( $\square$ ) HTC, ( $\circ$ ) HT-10F y ( $\triangle$ ) HT-25FC, comenzando con diferentes concentraciones de  $\text{CHCl}_3$ ,  $5 \times 10^{-3}$  M (—),  $2 \times 10^{-2}$  (---),  $3 \times 10^{-2}$  (.....),  $5 \times 10^{-2}$  M (-.-.).

La adsorción de  $\text{CHBr}_3$  en HDL fluorados y no fluorados se midió variando la concentración inicial de  $\text{CHBr}_3$ , de  $5 \times 10^{-3}$  y  $4 \times 10^{-4}$  M. En la Figura 3.11 se muestran las gráficas del % de bromoformo adsorbido en función de la concentración de  $\text{CHBr}_3$  a tiempo de exposición de 10 y 60 min para adsorbentes HTC, HT-10FC y HT-25FC. El porcentaje de  $\text{CHBr}_3$  retenido en unidades de peso de adsorbente, aumenta cuando se incrementa la concentración inicial de  $\text{CHBr}_3$  de la solución acuosa (Figura 3.11 izquierda). A partir de  $\text{CHBr}_3$   $4 \times 10^{-4}$  M y  $5 \times 10^{-3}$  M, el mejor adsorbente fue HT-25FC adsorbiendo cerca de 70% y 90% de  $\text{CHBr}_3$ ,

Hidróxidos dobles laminares altamente polares como adsorbentes eficientes de trihalometanos presentes en agua a baja concentración.

respectivamente (Figura 3.11 derecha). Para la misma concentración inicial de  $\text{CHBr}_3$ , la eficacia de la adsorción de  $\text{CHBr}_3$  sigue el orden:

$\text{HT-25FC} > \text{HT-10FC} > \text{HTC}$ .

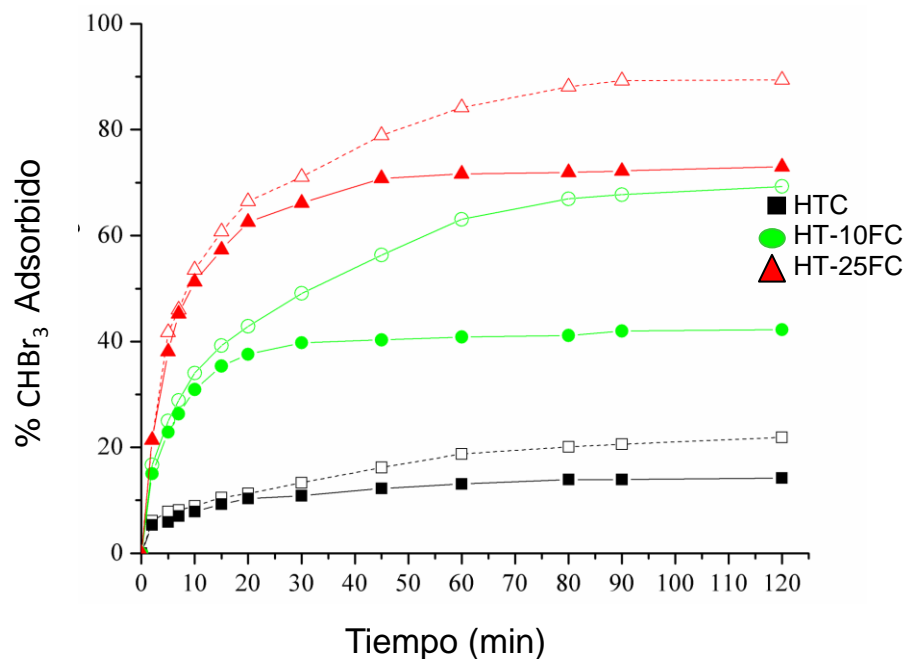


**Figura 3.11** Eficiencia de adsorción de  $\text{CHBr}_3$  a 10 min de tiempo de exposición (izquierda) y a 60 min de tiempo de exposición (derecha), en diferentes adsorbentes y concentraciones.

Sin embargo, está claro que el proceso de adsorción de  $\text{CHBr}_3$  es menos eficiente que el observado para  $\text{CHCl}_3$ , como se muestra en la sección anterior. Por lo tanto, parece que esta tendencia está determinada por el hecho de que a concentraciones más altas, los grupos más superficiales ya están ocupados y, en consecuencia, se inhibe la difusión de  $\text{CHBr}_3$  a los grupos funcionales sin adsorción. Cabe hacer notar que la saturación de los sitios de adsorción no es una explicación alternativa, ya que la adsorción de  $\text{CHCl}_3$  aumenta cuando la concentración es tan alta como 0.05M. Por lo tanto, el efecto observado en  $\text{CHBr}_3$  se debe atribuir al tamaño y el peso de la molécula que inhibe el movimiento durante la adsorción.

En la Figura 3.12 se muestran todas las curvas de la adsorción de  $\text{CHBr}_3$  en HDL en función de la concentración inicial de  $\text{CHBr}_3$ .

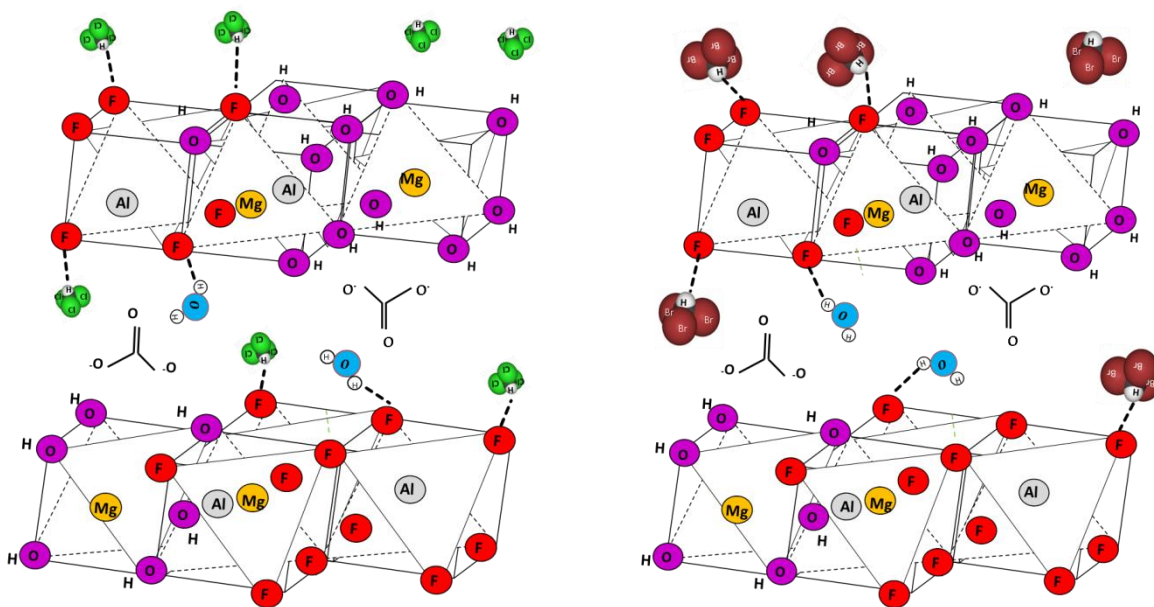
Hidróxidos dobles laminares altamente polares como adsorbentes eficientes de trihalometanos presentes en agua a baja concentración.



**Figura 3.12** Adsorción de  $\text{CHBr}_3$  en diferentes adsorbentes ( $\square$ ) HTC, ( $\circ$ ) HT-10F y ( $\triangle$ ) HT-25FC, comenzando con diferentes concentraciones de  $\text{CHBr}_3$ ,  $4 \times 10^{-4} \text{ M}$  (—),  $2 \times 10^{-3}$  (---).

De acuerdo a los resultados obtenidos en la caracterización de los adsorbentes y las pruebas de adsorción de los THM en los HDL, en la Figura 3.13 se propone un posible mecanismo de interacción de HDL fluoradas con  $\text{CHCl}_3$  (figura izquierda) y  $\text{CHBr}_3$  (figura derecha).

Hidróxidos dobles laminares altamente polares como adsorbentes eficientes de trihalometanos presentes en agua a baja concentración.



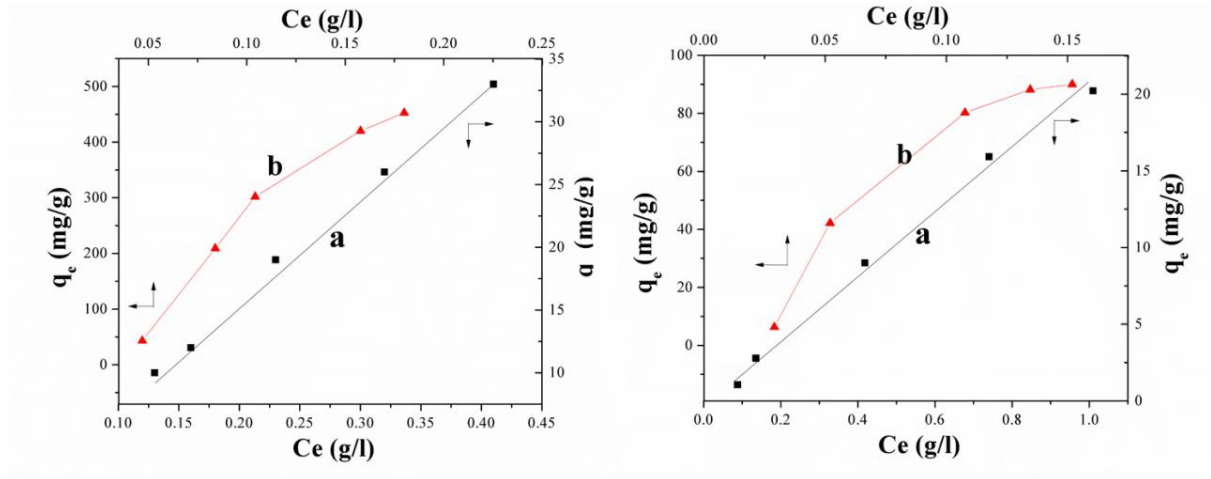
**Figura 3.13** Posible interacción HDL fluoradas con cloroformo (izquierda) y bromoformo (derecha)

### 3.3.4 Isoterma de adsorción

Las isothermas representadas en la Figura 3.14 señalan el efecto de la presencia de flúor en los adsorbentes. Los perfiles lineales,  $q_e = kC_e$ , se obtienen cuando los adsorbentes no contienen flúor, el cual a menudo se observa en los casos donde la concentración de especies adsorbidas es baja. Es interesante que, la isoterma de  $\text{CHCl}_3$  y  $\text{CHBr}_3$  coincide con la del modelo de Freundlich,  $q_e = K(C_e)^{1/n}$ , cuando el adsorbente contiene flúor. Además, ambas isothermas de adsorción están por encima de la recta con pendiente de 45 grados, es decir que en las isothermas de Freundlich  $1/n > 1$ , lo que sugiere que el THM se adsorbe formando una monocapa sobre el adsorbente. En efecto, las isothermas observadas se obtienen para compuestos polares. Tanto  $\text{CHCl}_3$  como  $\text{CHBr}_3$  tienen un momento dipolar y, a bajas concentraciones, dichos compuestos compiten con el agua por los sitios de adsorción en el adsorbente. Por supuesto, los sitios de adsorción también deben ser grupos polares. Claramente, la adsorción de THM es más favorable en

Hidróxidos dobles laminares altamente polares como adsorbentes eficientes de trihalometanos presentes en agua a baja concentración.

adsorbentes fluorados y esta característica se explica debido a la gran polaridad inducida por la presencia de flúor.



**Figura 3.14** Isothermas de adsorción de  $CHCl_3$  (izquierda) y  $CHBr_3$  (derecha) en a) HTC, y b) HT-25FC,  $q_e$  representa la cantidad de THM por unidad de masa de adsorbente y  $C_e$  la concentración de equilibrio del residuo de THM en solución. El tiempo de equilibrio se tomó como 30 y 90 minutos para  $CHCl_3$  y  $CHBr_3$ , respectivamente. Los coeficientes de correlación ( $R^2$ ) en las gráficas de Freundlich fueron 0.98 para  $CHCl_3$  y 0.99 para  $CHBr_3$ . Los coeficientes de correlación ( $R^2$ ) en las gráficas lineales fueron 0.97 para  $CHCl_3$  y 0.99 para  $CHBr_3$ .

## Conclusiones

- ✓ Se sintetizaron por el método sol-gel compuestos de hidróxidos dobles laminares con diferentes polaridades para capturar trihalometanos disueltos en agua a baja concentración. Se reemplazaron estructuralmente bloques de  $(\text{AlOH}_6)^{3-}$  por  $(\text{AlF}_6)^{3-}$  en las láminas tipo brucita de los HDL
- ✓ En las muestras fluoradas, la atracción entre los aniones y las capas tipo brucita es más fuerte, debido a que el flúor puede formar puentes de hidrógeno con el agua.
- ✓ El porcentaje de remplazo de grupos  $\text{OH}^-$  por  $\text{F}^-$ , fue de 6.7 en HT-10F y 18.3 en HT-25F, por lo tanto la fluoración de las capas de tipo brucita erosionó los sitios  $\text{OH}^-$  básicos fuertes, ya que algunos de estos grupos  $\text{OH}^-$  se cambiaron por  $\text{F}^-$ .
- ✓ La presencia de flúor afecta el apilamiento de las láminas, lo cual conduce a materiales que difieren en la morfología. El remplazo de grupos  $\text{OH}^-$  por  $\text{F}^-$  es aleatorio en el volumen y la superficie de los HDL.
- ✓ La fluoración de hojas tipo brucita conduce a materiales con diferentes dipolos en superficies propensas a estabilizar moléculas dipolares y polarizables.
- ✓ La naturaleza del THM es muy influyente en la progresión de la adsorción, ya que a mayor polaridad de la superficie,  $\pi^*$ , de los HDL fluorados y a mayor momento dipolar y menor tamaño de la molécula del THM, se obtiene mayor adsorción.



- ✓ Los sólidos tratados térmicamente antes de la adsorción eliminan la fracción principal de cloroformo y bromoformo.
- ✓ El adsorbente sin flúor es el que tiene la capacidad de adsorción más baja para retener THM.
- ✓ Una concentración inicial más alta de THM aumenta la adsorción del mismo en HDL.
- ✓ La velocidad y la capacidad de adsorción de los adsorbentes fluorados es significativamente mayor que la de los adsorbentes libres de flúor. La muestra HT-25FC elimina hasta 97% de  $\text{CHCl}_3$  y 90% de  $\text{CHBr}_3$ .
- ✓ El proceso de adsorción de  $\text{CHBr}_3$  es menos eficiente que el observado para  $\text{CHCl}_3$ , esta tendencia está determinada por el hecho de que a concentraciones más altas, los grupos más superficiales ya están ocupados y, en consecuencia, se inhibe la difusión de  $\text{CHBr}_3$  a los grupos funcionales sin adsorción. Este efecto observado en  $\text{CHBr}_3$  se atribuye al tamaño y el peso de la molécula que inhibe el movimiento durante la adsorción.
- ✓ El tipo de isothermas de adsorción obtenidas fue función del adsorbente, independientemente del THM. Los perfiles de adsorción lineal se obtuvieron usando adsorbentes no fluorados y las isothermas del proceso de adsorción se ajustaron al modelo de tipo Freundlich cuando el adsorbente contenía flúor.

## Bibliografía

- [1] K. A. Christman, "CHLORINE Keith A. Christman Chlorine Chemistry Council Arlington, VA, USA," p. 23, 2007.
- [2] J. J. Rook, "Chlorination reactions of fulvic acids in natural waters," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 2, no. 4, pp. 478–482, 1975.
- [3] R. J. Bull, L. Birnbaum, K. P. Cantor, J. B. Rose, B. E. Butterworth, R. Pegram, and J. Tuomisto, "Water chlorination: Essential process or cancer hazard?," in *Toxicological Sciences*, 1995, vol. 28, no. 2, pp. 155–166.
- [4] Iarc, "IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans - Volume 52 - Chlorinated drinking-water; chlorination by-products; some other halogenated compounds; cobalt and cobalt compounds," *Evaluation*, vol. 52, p. 553, 1991.
- [5] E. Carreón, "Efecto del ozono en la formación de subproductos del proceso TPA+cloro aplicado a agua residual.," UNAM, 2009.
- [6] A. Huang and S. Batterman, "Food Additives & Contaminants: Part A Formation of trihalomethanes in foods and beverages," vol. 49, no. March, 2016.
- [7] OMS, "Trihalomethanes in Drinking-water," *OMS*, p. 67, 2005.
- [8] J. A. Belmont, "Establecimiento de la actividad metabólica y capacidad antióxidante frente a la coexposición aguda a tolueno, cloroformo y

diclorometano, y su relación con genotoxicidad.," UNAM, 2014.

- [9] Y. A. En, E. L. Agua, and R. J. G. Ruiz, "NEW HEALTH AND ENVIRONMENTAL RISKS IN WATER FOR A NEW CENTURY," vol. 3, no. 2, pp. 77–85, 2003.
- [10] FBP, "La situación del agua en el mundo," *Excelsior*, no. 22 Marzo, 2017.
- [11] C. Nacional and D. A. México, "Estadísticas DEL AGUA EN," *Noviembre de*, 2017.
- [12] DGP, "Gobierno de Jalisco atribuye muerte de peces a descargas urbanas," *Excelsior*, no. 3 Sep, 2014.
- [13] S. Maldonado, "Emergencia ambiental en Durango por mina que derramó cianuro," *La Jorn.*, p. 38, 2014.
- [14] R. Alonso, "Río Sonora sigue contaminado, a 3 años del derrame.," *El Econ.*, 2018.
- [15] L. E. Prim, "Ciencias de la Tierra y Medio Ambiente," 1998. [Online]. Available: <http://www4.tecnun.es/asignaturas/Ecologia/Hipertexto/00General/IndiceGral.html>.
- [16] M. Petrović, S. Gonzalez, and D. Barceló, "Analysis and removal of emerging contaminants in wastewater and drinking water," *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, vol. 22, no. 10. pp. 685–696, 2003.
- [17] M. Janet, G. Garzón, M. J. Gil, / Adriana, M. Soto, J. I. Usma, and O. Darío Gutiérrez, "Contaminantes emergentes en aguas, efectos y posibles tratamientos Emerging contaminants in waters: effects and possible

treatments Contaminantes emergentes em águas, efeitos e possíveis tratamentos," *Prod. + Limpia*, vol. 7, no. 2, pp. 52–73, 2012.

- [18] C. D. E. L. Agua, A. Cecilia, T. Ortiz, R. Cna, M. Beth, A. Cosmes, L. Miguel, R. Chávez, E. César, and G. C. Mólgora, "Serie autodidáctica de medición de la calidad del agua." 2002.
- [19] J. C. Durán Álvarez, "Cuantificación de doce contaminantes emergentes, provenientes del agua residual empleada para riego, en suelos del distrito de riego 03 'Tula', Hidalgo," *Programa Maest. y Dr. en Ing.*, 2009.
- [20] K. Betts, "Growing concern about disinfection byproducts.," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 32, no. 23, p. 546A–8A, 1998.
- [21] M. Teresa and O. Sánchez, "Subproductos de la desinfección del agua por el empleo de compuestos de cloro . Efectos sobre la salud," vol. 342, pp. 335–342, 2008.
- [22] B. Barrios, "Subproductos de cloración (trihalometanos) y parámetros físicos y químicos en agua de la Ciudad de México," 2002.
- [23] Oms B, "Guías de la OMS para la calidad del agua potable," *Agua saneamiento y salud ASS*. 2012.
- [24] EPA, "National primary drinking water regulations: Long Term 1 Enhanced Surface Water Treatment Rule. Final rule.," *Fed. Regist.*, vol. 67, no. 9, pp. 1811–44, 2002.
- [25] S. S, "NOM 127-SSAI-1994 Agua para uso y consumo humano. Secretaria de salud," *D. Of.*, vol. 2000, no. 22 Nov, p. 8, 2000.

- [26] M. Muñoz, "Degradación fotocatalítica con radiación UV de Trihalometanos en agua, utilizando TiO<sub>2</sub> y Tio<sub>2</sub>/CAG," 2010.
- [27] R. D. Morris, A. M. Audet, I. F. Angelillo, T. C. Chalmers, and F. Mosteller, "Chlorination, chlorination by-products, and cancer: A meta-analysis," *Am. J. Public Health*, vol. 82, no. 7, pp. 955–963, 1992.
- [28] B. Cancho, F. Ventura, and M. T. Galceran, "Behavior of halogenated disinfection by-products in the water treatment plant of Barcelona, Spain," *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 1999.
- [29] B. Levesque, P. Ayotte, R. Tardif, G. Charest-Tardif, E. Dewailly, D. Prud'Homme, G. Gingras, S. Allaire, and R. Lavoie, "Evaluation of the health risk associated with exposure to chloroform in indoor swimming pools," *J Toxicol Env. Heal. A*, vol. 61, no. 4, pp. 225–243, 2000.
- [30] C. M. Villanueva, M. Kogevinas, and J. O. Grimalt, "Cloración del agua potable en España y cáncer de vejiga," *Gac. Sanit.*, 2001.
- [31] M. T. Leal-ascencio and E. R. Bandala, "Trihalometanos en agua para consumo humano," 1994.
- [32] W. Uhl and C. Hartmann, "Disinfection by-products and microbial contamination in the treatment of pool water with granular activated carbon," *Water Sci. Technol.*, vol. 52, no. 8, pp. 71–76, 2005.
- [33] J. Caro and A. Serrano, "Metodologías de evaluación de riesgos emergentes originados por trihalometanos en piscinas cubiertas," 2009.
- [34] a-T. Huang and S. Batterman, "Formation of trihalomethanes in foods and

beverages," *Food Addit. Contam. Part A. Chem. Anal. Control. Expo. Risk Assess.*, vol. 26, no. 7, pp. 947–57, 2009.

- [35] M. Kogevinas, C. M. Villanueva, L. Font-Ribera, D. Liviach, M. Bustamante, F. Espinoza, M. J. Nieuwenhuijsen, A. Espinosa, P. Fernandez, D. M. Demarini, J. O. Grimalt, T. Grummt, and R. Marcos, "Genotoxic effects in swimmers exposed to disinfection by-products in indoor swimming pools," *Environ. Health Perspect.*, vol. 118, no. 11, pp. 1531–1537, 2010.
- [36] J. Dojlido and G. . A. Best, *Chemistry of water and water pollution*. 1993.
- [37] L. Cong, Y. J. Yang, Y. Jieze, Z. Tu-qiao, M. Xinwei, and S. Weiyun, "Second-Order Chlorine Decay and Trihalomethanes Formation in a Pilot-Scale Water Distribution Systems," *Water Environ. Res.*, 2012.
- [38] P. M. S. M. Rodrigues, J. C. G. Esteves da Silva, and M. C. G. Antunes, "Factorial analysis of the trihalomethanes formation in water disinfection using chlorine," *Anal. Chim. Acta*, 2007.
- [39] M. J. Rodríguez, G. Rodríguez, J. Serodes, and R. Sadiq, "Subproductos de la desinfección del agua potable: Formación, aspectos sanitarios y reglamentación," *Interciencia*, 2007.
- [40] V. Uyak and I. Toroz, "Investigation of bromide ion effects on disinfection by-products formation and speciation in an Istanbul water supply," *J. Hazard. Mater.*, vol. 149, no. 2, pp. 445–451, 2007.
- [41] J. A. Dean, *Handbook of Organic Chemistry*, McGraw-Hil. 1987.
- [42] M. Romero, "Tratamientos Utilizados En La Potabilización De Agua," *Bol.*

*Electron. Fac. Ing. - Univ. Rafael Landívar*, no. 8, pp. 1–12, 2008.

- [43] E. Murguía, *Ingeniería Sanitaria*. México, D.F., 1974.
- [44] F. Unda, *Ingeniería Sanitaria*. México, D.F., 1998.
- [45] R. L. Droste, *Theory and practice of water and wastewater treatment*. New York, 1997.
- [46] P. Bosch; M. Olguín; S. Bulbulian, *Zeolitas Naturales. Características, Propiedades y usos*. México, D.F., 2010.
- [47] J. B. Condon, *Surface Area and Porosity Determination Measurements and Theory*. 2006.
- [48] G. F. Sawyer, C. N., McCarty, P. L. y Parkin, *Química para ingeniería ambiental*, 4a. Edición. Bogotá, 2001.
- [49] G. Fair; J. Geyer; D. Okun, *Purificación de agua y tratamiento y remoción de aguas residuales*. México, D.F., 2002.
- [50] A. Martínez de Yuso, "Desarrollo De Carbones Activados a Partir De Residuos Lignocelulósicos Para La Adsorción Y Recuperación De Tolueno Y N-Hexano," *Saudi Med J*, vol. 33, pp. 3–8, 2012.
- [51] M. A. Lillo-Ródenas, J. Carratalá-Abril, D. Cazorla-Amorós, and A. Linares-Solano, "Usefulness of chemically activated anthracite for the abatement of VOC at low concentrations," *Fuel Process. Technol.*, 2002.
- [52] H. L. Chiang, P. C. Chiang, and C. P. Huang, "Ozonation of activated carbon and its effects on the adsorption of VOCs exemplified by methylethylketone

and benzene," *Chemosphere*, 2002.

- [53] C. Deiana, "Carbones activados regionales en la adsorción de trihalometanos," vol. 1109, 2001.
- [54] A. J. Lozano, "Trihalometanos en sistemas de abastecimiento de agua," 1981.
- [55] G. Bejero, "PROCERA ® ALÚMINA, UNA OPCIÓN RECOMENDABLE EN REHABILITACIONES ESTÉTICAS LIBRES DE METAL." México, D.F., 2008.
- [56] A. José and B. Silvera, "Comportamiento del gel de sílice como filtro deshumidificador en sistemas de acondicionamiento de aire por compresión de vapor Performance of silica gel filters used in an air conditioning system based in a vapor compression refrigeration system," *Rev. Fac. Ing.*, vol. 31, pp. 73–83, 2004.
- [57] F. Trifiro and A. Vaccari, "Hydrotalcite-like anionic clays (layered double hydroxides)," *Compr. Supramol. Chem. F. Full J. Title Comprehensive Supramol. Chem.*, vol. 7, pp. 251–291, 1996.
- [58] S. Miyata, "Physico-Chemical Properties of Synthetic Hydrotalcites in Relation to Composition," *Clays Clay Miner.*, vol. 28, no. 1, pp. 50–56, 1980.
- [59] S. Miyata, "The syntheses of hydrotalcite-like compounds and their structures and physico-chemical properties-i: The systems  $Mg_{2+}-Al_{3+}-NO_3^-$ ,  $Mg_{2+}-Al_{3+}-Cl^-$ ,  $Mg_{2+}-Al_{3+}-ClO_4^-$ ,  $Ni_{2+}-Al_{3+}-Cl^-$  and  $Zn_{2+}-Al_{3+}-Cl^-$ ," *Clays Clay Miner.*, vol. 23, no. 5, pp. 369–375, 1975.
- [60] M. Bellotto, B. Rebours, O. Clause, J. Lynch, D. Bazin, and E. Elkaïm, "A reexamination of hydrotalcite crystal chemistry," *J. Phys. Chem.*, 1996.



- [61] L. P. F. Benício, R. A. Silva, J. A. Lopes, D. Eulálio, R. M. M. dos Santos, L. A. De Aquino, L. Vergütz, R. F. Novais, L. M. Da Costa, F. G. Pinto, and J. Tronto, "LAYERED DOUBLE HYDROXIDES: NANOMATERIALS FOR APPLICATIONS IN AGRICULTURE," *Rev. Bras. Cienc. do Solo*, vol. 39, no. 1, pp. 1–13, 2015.
- [62] M. P. Kapoor and Y. Matsumura, "Liquid-phase methanol carbonylation catalyzed over tin promoted nickel-aluminium layered double hydroxide," in *Catalysis Today*, 2004, vol. 93–95, pp. 287–291.
- [63] E. Lima, M. D. J. Martínez-Ortiz, R. I. G. Reyes, and M. Vera, "Fluorinated hydrotalcites: The addition of highly electronegative species in layered double hydroxides to tune basicity," *Inorg. Chem.*, vol. 51, no. 14, pp. 7774–7781, 2012.
- [64] E. Lima, H. Pfeiffer, and J. Flores, "Some consequences of the fluorination of brucite-like layers in layered double hydroxides: Adsorption," *Appl. Clay Sci.*, vol. 88–89, pp. 26–32, 2014.
- [65] V. Rives, "Layered Double Hydroxides present and future," *Appl. Clay Sci.*, vol. 22, no. 3, pp. 75–76, 2001.
- [66] M. Cervantes, "Diseño y Síntesis de Materiales 'a medida' mediante el método de sol-gel.," UNED, Madrid, 2012.
- [67] J. Brinker, C; Scherer, *Sol-Gel Science. The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Boston USA: Academic Press, 1990.
- [68] J. S. Valente, M. S. Cantú, J. G. H. Cortez, R. Montiel, X. Bokhimi, and E. López-Salinas, "Preparation and characterization of sol-gel MgAl hydrotalcites with

- nanocapsular morphology," *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, no. 2, pp. 642–651, 2007.
- [69] S. P. Paredes, G. Fetter, P. Bosch, and S. Bulbulian, "Sol-gel synthesis of hydrotalcite - Like compounds," *J. Mater. Sci.*, vol. 41, no. 11, pp. 3377–3382, 2006.
- [70] J. A. Rivera, G. Fetter, and P. Bosch, "Microwave power effect on hydrotalcite synthesis," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 89, pp. 306–314, 2006.
- [71] G. Negrón, L. Soto, A. Guerra, and L. Lomas, "Evaluación de la actividad catalítica," p. 7, 2000.
- [72] M. Othaman, M., & Che, "Othaman, M," *Adv. Mater. Res.*, vol. 173, pp. 146–149, 2011.
- [73] K. C. Patil, S. T. Aruna, and S. Ekambaram, "Combustion synthesis," *Curr. Opin. Solid. State Mater. Sci.*, 1997.
- [74] M. Hernández, "Síntesis de materiales híbridos inorgánicos-orgánicos para aplicaciones como pigmentos.," UNAM, 2014.
- [75] M. H. Castaño, R. Molina, and S. Moreno, "Catalizadores de manganeso sintetizados por autocombustión y coprecipitación y su empleo en la oxidación del 2-propanol," *Rev. Acad. Colomb. Cienc*, vol. 39, no. 150, pp. 26–35, 2015.
- [76] A. S. Mukasyan and P. Dinka, "Novel approaches to solution-combustion synthesis of nanomaterials," *Int. J. Self-Propagating High-Temperature Synth.*, 2007.

- [77] V. Dávila, E. Lima, S. Bulbulian, and P. Bosch, "Mixed Mg(Al)O oxides synthesized by the combustion method and their recrystallization to hydrotalcites," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 107, no. 3, pp. 240–246, 2008.
- [78] J. S. Valente, M. Sánchez-Cantú, E. Lima, and F. Figueras, "Method for Large-Scale Production of Multimetallic Layered Double Hydroxides: Formation Mechanism Discernment," *Chem. Mater.*, vol. 21, no. 3, pp. 5809–5818, 2009.
- [79] G. Fetter, F. Hernández, A. M. Maubert, V. H. Lara, and P. Bosch, "Microwave Irradiation Effect on Hydrotalcite Synthesis," *J. Porous Mater.*, vol. 4, no. 1, pp. 27–30, 1997.
- [80] F. Cavani, F. Trifiro, and A. Vaccari, "Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications.," *Catal. Today*, vol. 11, no. 2, pp. 173–301, 1991.
- [81] M. Campanati, S. Franceschini, O. Piccolo, A. Vaccari, and A. Zicmanis, "Catalytic condensation of aromatic aldehydes with acetone on activated Mg-Al mixed oxides," *Catal. Commun.*, 2004.
- [82] M. Sychev, R. Prihod'Ko, K. Erdmann, A. Mangel, and R. A. Van Santen, "Hydrotalcites: Relation between structural features, basicity and activity in the Wittig reaction," *Appl. Clay Sci.*, 2001.
- [83] U. Costantino, M. Curini, F. Montanari, M. Nocchetti, and O. Rosati, "Hydrotalcite-like compounds as catalysts in liquid phase organic synthesis I. Knoevenagel condensation promoted by  $[\text{Ni}_{0.73}\text{Al}_{0.27}(\text{OH})_2] (\text{CO}_3)_{0.135}$ ," *J. Mol. Catal. A Chem.*, 2003.

- [84] U. R. Pillai and E. Sahle-Demessie, "Sn-exchanged hydrotalcites as catalysts for clean and selective Baeyer-Villiger oxidation of ketones using hydrogen peroxide," *J. Mol. Catal. A Chem.*, 2003.
- [85] E. Pérez, L. Ayele, G. Getachew, G. Fetter, P. Bosch, A. Mayoral, and I. Díaz, "Removal of chromium(VI) using nano-hydrotalcite/SiO<sub>2</sub> composite," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 3, no. 3, pp. 1555–1561, 2015.
- [86] F. Bruna, "APLICACIÓN DE HIDROTALCITAS COMO ADSORBENTES PARA LA REDUCCIÓN DE LA CONTAMINACIÓN POR PLAGUICIDAS DE AGUAS Y SUELOS," Universidad de Córdoba, 2010.
- [87] B. M. y F. P. R. Cuevas, M: T. Bueno, J. Ramírez, C. Salcedo, "Hidrotalcitas: Precursores de Materiales Adsorbentes de SO<sub>x</sub>," *Rev. Mex. Ing. QUÍMICA*, 2003.
- [88] Y. Fu, F. Ning, S. Xu, H. An, M. Shao, and M. Wei, "Terbium doped ZnCr-layered double hydroxides with largely enhanced visible light photocatalytic performance," *J. Mater. Chem. A*, 2016.
- [89] V. Rives, M. del Arco, and C. Martín, "Intercalation of drugs in layered double hydroxides and their controlled release: A review," *Applied Clay Science*, vol. 88–89, 2014.
- [90] J. Perera, M. Weerasekera, and N. Kottegoda, "Slow release anti-fungal skin formulations based on citric acid intercalated layered double hydroxides nanohybrids," *Chem. Cent. J.*, vol. 9, no. 1, 2015.
- [91] J. Vázquez, "Aplicación de materiales tipo hidrotalcita Ni-Al y Ni-Fe en la

reacción de evolución del oxígeno," IPN, 2009.

- [92] M. A. González, I. Pavlovic, and C. Barriga, "Cu(II), Pb(II) and Cd(II) sorption on different layered double hydroxides. A kinetic and thermodynamic study and competing factors," *Chem. Eng. J.*, 2015.
- [93] M. A. González, R. Trócoli, I. Pavlovic, C. Barriga, and F. La Mantia, "Capturing Cd(II) and Pb(II) from contaminated water sources by electro-deposition on hydrotalcite-like compounds," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016.
- [94] A. Guzmán-Vargas, E. Lima, G. A. Uriostegui-Ortega, M. A. Oliver-Tolentino, and E. E. Rodríguez, "Adsorption and subsequent partial photodegradation of methyl violet 2B on Cu/Al layered double hydroxides," *Appl. Surf. Sci.*, 2016.
- [95] S. Senapati, R. Thakur, S. P. Verma, S. Duggal, D. P. Mishra, P. Das, T. Shripathi, M. Kumar, D. Rana, and P. Maiti, "Layered double hydroxides as effective carrier for anticancer drugs and tailoring of release rate through interlayer anions," *J. Control. Release*, vol. 224, 2016.
- [96] A. Santana; J. Flores; R. Guerra; C. Felipe; E. Lima, "Organic biocides hosted in layered double hydroxides: enhancing antimicrobial activity," *De Gruyter*, vol. 16, pp. 163–169, 2018.
- [97] E. Ríos, "Introducción de especies electropositivas y electronegativas en las estructuras de los hidróxidos dobles laminares," UNAM, 2013.
- [98] S. Spange, Y. Zimmermann, and A. Graeser, "Hydrogen-bond-donating acidity and dipolarity/polarizability of surfaces within silica gels and mesoporous MCM-41 materials," *Chem. Mater.*, 1999.

- [99] S. Spange, S. Prause, E. Vilsmeier, and W. R. Thiel, "Probing surface basicity of solid acids with an aminobenzodifurandione dye as the solvatochromic probe," *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, no. 15, pp. 7280–7289, 2005.
- [100] S. Spange, C. Schmidt, and H. R. Kricheldorf, "Probing the surface polarity of poly( $\alpha$ -amino acids) and  $\alpha$ -amino acid crystals with genuine solvatochromic dyes," *Langmuir*, 2001.
- [101] J. C. Lavalley, "Infrared spectrometric studies of the surface basicity of metal oxides and zeolites using adsorbed probe molecules," *Catal. Today*, 1996.
- [102] Á. Sampieri and E. Lima, "On the acid-base properties of microwave irradiated hydroxalite-like compounds containing  $Zn^{2+}$  and  $Mn^{2+}$ ," *Langmuir*, 2009.
- [103] H. Tsuji, A. Okamura-Yoshida, T. Shishido, and H. Hattori, "Dynamic Behavior of Carbonate Species on Metal Oxide Surface: Oxygen Scrambling between Adsorbed Carbon Dioxide and Oxide Surface," *Langmuir*, 2003.
- [104] B. D. Cullity, *Element of X-RAY DIFFRACTION*, Addison-Wes. 1978.
- [105] P. Bosch; V. Lara, *Difracción y Fluorocencia de rayos X*. México, D.F., 2010.
- [106] V. I. Bakhmutov, *NMR Spectroscopy in liquids and solids*. New York, 2015.
- [107] F. Daniels and R. Alberty, "Fisicoquímica," 1979.
- [108] A. Zhang, Sam; Li, Lin; Kumar, *Materials Characterization Techniques*. Boca Raton Londor, New York, 2009.
- [109] W. D. Callister, *Introducción a la Ciencia e Ingeniería de Materiales*, Limusa S.A. México, D.F., 2009.

[110] I. Union, O. F. Pure, and A. Chemistry, "INTERNATIONAL UNION OF PURE COMMISSION ON COLLOID AND SURFACE CHEMISTRY INCLUDING CATALYSIS \* REPORTING PHYSISORPTION DATA FOR GAS / SOLID SYSTEMS with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity," vol. 57, no. 4, pp. 603–619, 1985.

# Anexos

## Caracterización estructural

### Difracción de rayos (DRX)

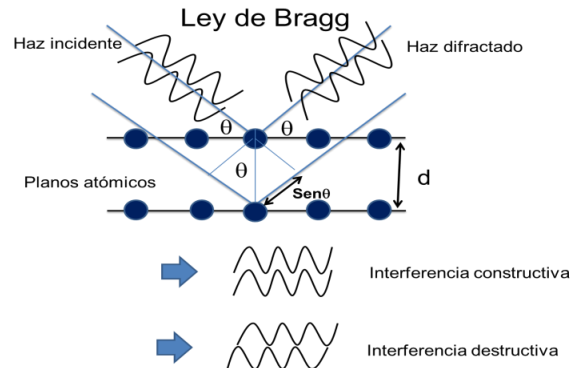
La difracción de rayos X (X ray diffraction), XRD, por sus siglas en inglés, es una técnica estadística instrumental no destructiva y permite identificar compuestos cristalinos. La información obtenida a través de esta técnica es un difractograma (identidad del compuesto), este contiene datos como la estructura cristalina, parámetros de red (tamaño promedio de partícula) y distancias interplanares. En los compuestos no cristalinos se obtiene información sobre las distancias interatómicas (función radial) más comunes. La principal ventaja de esta técnica de caracterización es la rapidez para obtener resultados, además de no necesitar tratamientos previos para estudiar la muestra. Sin embargo, su principal desventaja es que sólo se aplica a compuestos cristalinos y semi cristalinos; además la composición de los elementos a identificar debe estar en la fase por lo menos en un 3% y con un tamaño de partícula de 3 nm, finalmente no se recomienda esta técnica para átomos ligeros.

La difracción de rayos X es un fenómeno que involucra procesos de interferencia constructiva de longitudes de onda de rayos X, estas se generan en ciertas direcciones en el espacio que deben estar en fase, lo cual sucede cuando la diferencia de trayectoria es cero o múltiplo entero de  $\lambda$ . A menudo, se emplea un difractómetro de polvos para obtener el registro del espectro difractado con



geometría basada en la ley de Bragg [104], la cual supone átomos puntuales en planos reflectores o incidentes (figura 1) y se describe con la fórmula:

$$n \lambda = 2d_{hkl} \text{sen } \theta$$



**Figura 1.** Ley de Bragg [105]

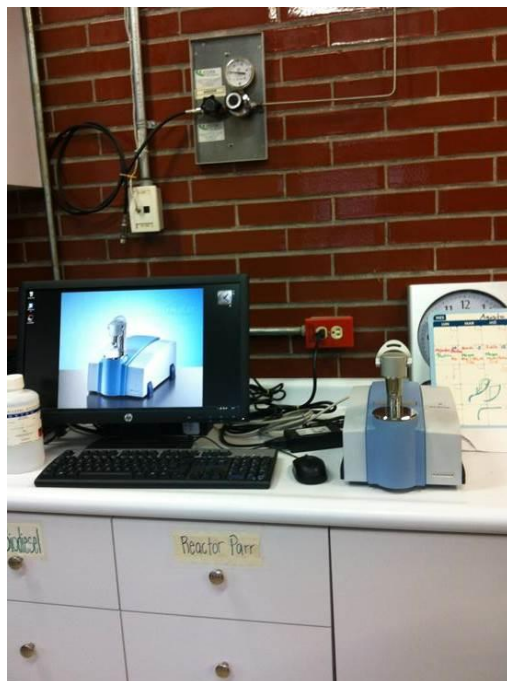
En donde **n**: Planos (1,2,3...), **d<sub>hkl</sub>**: distancia interplanar, **hkl**: índices de Miller, **θ**: ángulo de incidencia; **λ**: longitud de onda conocida. Se puede calcular las distancias interplanares para cada familia de planos y sus índices de Miller (*hkl*) con cada ángulo  $\theta$  donde aparece un pico de difracción. Las intensidades y distancias se comparan con las que están reportadas en las fichas de archivo JCPDS (Joint Committee of Powder Diffraction Standards). Un compuesto se identifica por lo menos con 8 picos coincidentes con la ficha JCPDS, en su intensidad relativa como en su posición (distancia interplanar). En las fichas JCPDS suelen aparecer la simetría cristalina del compuesto, su grupo espacial y sus parámetros de red [105].

## Técnica de Espectroscopía de Infrarrojo (IR)

La espectroscopia de infrarrojo (Infrared Radiation Spectroscopy), IR, por sus siglas en inglés, es una técnica no destructiva basada en la vibración de moléculas y la

interacción de la radiación con la materia. Los movimientos característicos (tensión, estiramiento y doblamiento de enlaces) generan espectros de absorbancia o transmitancia contra número de onda ( $\nu$ = número de ondas por unidad de distancia =  $1/\lambda$ , donde  $\lambda$  es la longitud de onda. La información obtenida permite identificar compuestos y grupos funcionales de muestras sólidas, líquidas o gaseosas, ya sean orgánicas o inorgánicas con enlaces covalentes.

La espectroscopia de infrarrojo consiste en irradiar con rayos infrarrojos con una longitud de onda continua. La vibración molecular con la misma frecuencia será activada o acumulada (también llamada resonancia). En un espectrómetro clásico de IR, el espectro de IR es medido escaneando la muestra con una longitud de onda continua de IR de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ . La configuración del espectro de infrarrojos de transformación de Fourier (FTIR) no registra la intensidad espectral directamente en función de la longitud de onda, sino que se toma un interferograma (onda interferida). Cuando el patrón de interferencia es transmitido a través de la muestra o reflejado a la superficie de la misma, las frecuencias específicas de energía son absorbidas, porque se excita la vibración de los grupos funcionales de la molécula. El haz finalmente llega al detector y es medido. El patrón de interferencia no puede ser directamente interpretado, tiene que ser decodificado, esto se realiza usando una técnica matemática conocida como transformadas de Fourier. La transformada de Fourier resuelve la frecuencia y la intensidad de cada onda senoidal detectada en el interferograma. Este algoritmo convierte las interferencias medidas en el patrón de interferencia (intensidad de luz contra diferencia de camino o desplazamiento) en una gráfica de intensidad contra frecuencia o número de onda (un espectro) [106].



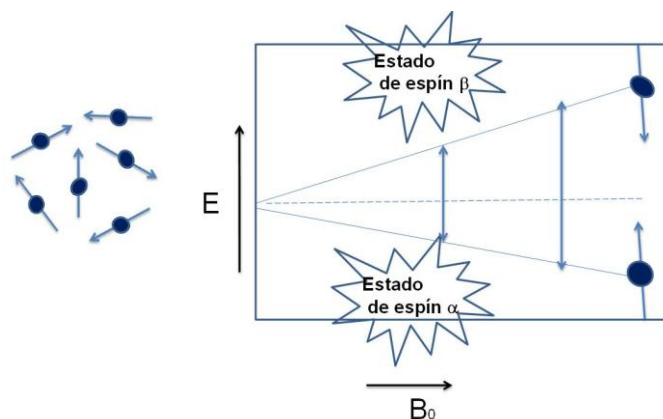
**Figura 2.** Espectrómetro de IR

## **Técnica de Resonancia Magnética Nuclear (RMN)**

La resonancia magnética nuclear (Nuclear magnetic resonance), NMR, por sus siglas en inglés, es una técnica espectroscópica no destructiva, basada en las propiedades magnéticas de la materia, cambio de espín nuclear por absorción de ondas de radio y micro ondas, la cual proporciona información de espectros de polarización cruzada de núcleos. Así como detalles de la estructura (grupos funcionales, coordinación y porosidad).

NMR se puede aplicar a cualquier sustancia química en estado líquido o sólido que contenga núcleos magnéticamente activos con protones o neutrones impares (o ambos), como los átomos de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{31}\text{P}$ , etc. Debido a que los núcleos tienen carga positiva con movimiento de rotación en un eje, actúan como imanes diminutos. Los espines nucleares se orientan al azar sin presencia de un campo magnético. No obstante, cuando se somete la muestra a un campo magnético, los núcleos con espines positivos se orientan en el mismo sentido del campo, llamado

estado de mínima energía (espín  $\alpha$ ), mientras que los núcleos con espín negativo se orientan en dirección opuesta a la del campo magnético, estado de mayor energía (espín  $\beta$ ) [107].



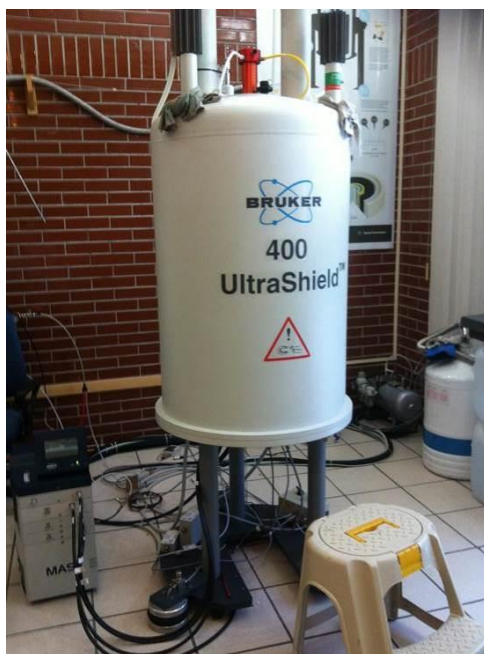
**Figura 3.** Energía de estados de espín  $\alpha$  y  $\beta$  contra campo eléctrico.

La diferencia de energía entre los estados de espín  $\alpha$  y  $\beta$ , es función de la fuerza del campo magnético aplicado  $B_0$ . Cuanto mayor sea el campo magnético, mayor diferencia energética habrá entre los dos estados de espín (figura 3). Cuando una muestra que contiene un compuesto orgánico es irradiada brevemente por un pulso intenso de radiación, los núcleos en el estado de espín  $\alpha$  son promovidos al estado de espín  $\beta$ . Esta radiación se encuentra en la región de las radiofrecuencias del espectro electromagnético. Cuando los núcleos vuelven a su estado inicial emiten señales cuya frecuencia depende de la diferencia de energía ( $\Delta E$ ) entre los estados de espín  $\alpha$  y  $\beta$ .

El espectrómetro de RMN detecta estas señales y las registra como una gráfica de frecuencias frente a intensidad, que es el llamado espectro de RMN. El término resonancia magnética nuclear procede del hecho de que los núcleos están en

resonancia con la radiofrecuencia. La resonancia es un fenómeno físico donde la amplitud de oscilación de un sistema mecánico eléctrico incrementa cuando se expone a una fuerza periódica cuya frecuencia es igual o muy cercana a la frecuencia inherente del sistema. La resonancia es consecuencia de interferencia constructiva de la  $\lambda$ . En contraste, la interferencia destructiva es observada cuando una onda coincide con otra onda opuesta pero con la misma frecuencia [108].

La dependencia entre la frecuencia de la señal y la fuerza del campo magnético  $B_0$  (medida en Teslas, T). Esta dada por la siguiente ecuación:



**Figura 4.** Espectrómetro de RMN

$$\Delta E = h\nu = h(\gamma / 2\pi) B_0 \quad \text{donde } \gamma = \text{radio giromagnético}$$

El valor del radio giromagnético depende del tipo de núcleo que se está irradiando; en el caso del  $^1\text{H}$  es de  $2.675 \times 10^8 \text{ T}\cdot\text{s}^{-1}$ .

NMR puede ser expresado como la excitación por irradiación de radiofrecuencia de núcleos magnéticamente activos colocados en un campo magnético externo, donde la energía absorbida debido a la irradiación (resonancia) se registra como señal de NMR. Los núcleos que tienen entornos diferentes corresponderán a energías diferentes y por lo tanto a señales diferentes, la totalidad resultante de todas las señales forma un espectro unidimensional de NMR. Generalmente, los espectros de RMN se registran como tramas de intensidad de línea frente a frecuencia de resonancia, donde el número de líneas espectrales corresponde al número de núcleos no equivalentes dictados por simetría molecular y dependen de la resolución espectral. Para cuantificar las señales se utiliza la escala desplazamiento químico  $\delta$ , dada por:

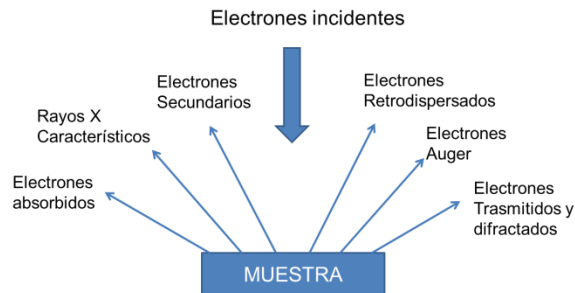
$$\delta(\text{ppm}) = \frac{\Delta\nu}{\nu_{\text{ref}}} \times 10^6 \text{ ppm}$$

Donde  $\Delta\nu = \nu_{\text{ref}} - \nu_{\text{muestra}}$  es la diferencia entre la frecuencia de referencia y la frecuencia de resonancia de la muestra con el campo externo. El desplazamiento químico y la frecuencia se dan en unidades de ppm. En estado sólido los acoplamiento dipolares de RMN son asociados por interacciones entre momentos magnéticos asociados a dos núcleos distintos  $I_{1z}$ ,  $I_{2z}$ . Los spins  $I_{1z}$  son los más abundantes y  $I_{2z}$  los de menor abundancia [106].

# Caracterización Morfológica y Estructural

## Técnica Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

La microscopia electrónica de barrido (*Scanning Electron Microscope*), SEM, por sus siglas en inglés. Es una técnica de caracterización, en donde se examina la superficie de la muestra barriéndola con un haz de electrones. Este haz se focaliza sobre la superficie de la muestra de forma que realiza un barrido de la muestra siguiendo una trayectoria de líneas paralelas. La interacción de los electrones incidentes con la muestra genera: **electrones secundarios** SEI (Secondary Electron Image), **electrones retrodispersados** BEI (Backscattered Electron Image), rayos X generados por la misma muestra (energía dispersiva EDS Energy Dispersive Spectrometer), **electrones Auger** y **electrones transmitidos** como los que se muestran en la figura [109].



**Figura 5.** Señales emitidas en el barrido de muestra por SEM

Con los **electrones secundarios**, se obtiene una imagen de alta resolución de apariencia tridimensional. La intensidad de emisión de los **electrones retrodispersados**, permite la obtención de imágenes de composición y topografía

de la superficie, depende del número atómico de los átomos de la muestra, así los átomos más pesados producen mayor cantidad de electrones retrodispersados. Una imagen originada por los electrones retrodispersados revela diferencia en la composición química por diferencia de contraste. El haz de electrones reflejados **retrodispersados**, se recoge y se muestra a la misma velocidad de barrido en un tubo de rayos catódicos (semejante a una pantalla de TV de rayos catódicos). La muestra debe ser conductora, independientemente de que haya sido pulida o sometido a ataque químico. Con las micrografías obtenidas por esta técnica se puede determinar las fases presentes, la composición de las fases y la microestructura de las mismas muestra.



**Figura 6.** Microscopio electrónico de barrido modelo JSM-7600F Jeol

## **Técnica Fisisorción de Nitrógeno**

La adsorción de nitrógeno con el método estándar BET se utiliza para determinar el área superficial y distribución del tamaño de poros de una gran variedad de sólidos.

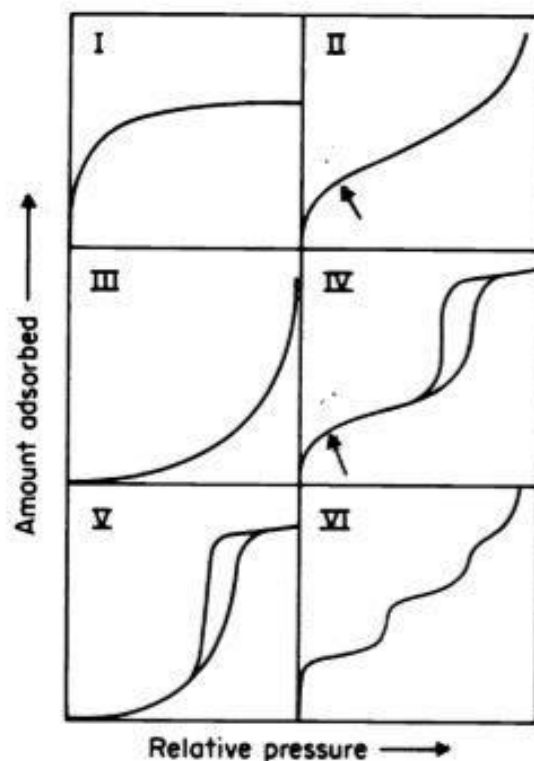
La adsorción en la interface gas/sólido es el enriquecimiento de uno o más componentes en una capa interfacial. Las fuerzas intermoleculares implicadas son



de atracción y repulsión de corto alcance, normalmente ocurren interacciones moleculares de polarización, dipolo, cuadro polo como resultado de propiedades geométricas y electrónica del adsorbente y el adsorbato.

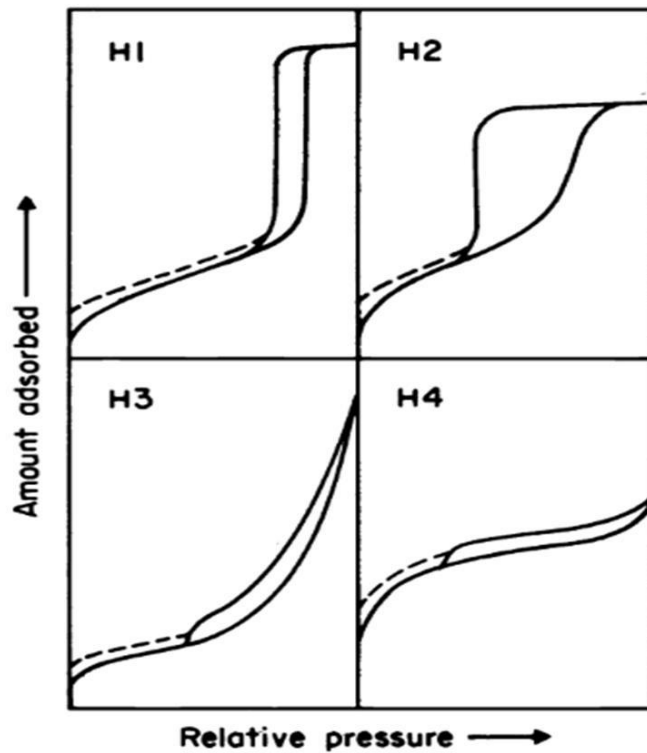
El término adsorción se refiere al proceso en que las moléculas de adsorción se transfieren y acumulan en la capa interfacial. Su contraparte, la desorción, implica el proceso inverso en el que disminuye la cantidad adsorbida. La histéresis se produce cuando las curvas de adsorción y desorción no coinciden, lo cual depende de la forma del poro. Los poros se clasifican dependiendo de su diámetro según la "International Union of Pure and Applied Chemistry" en: a) macroporos, diámetro de poro de 50 nm, b) mesoporos, diámetro de 2-50 nm y c) microporos, diámetro de 2 nm.

Las isothermas de adsorción se agrupan en seis tipos de acuerdo a la IUPAC (figura 7). **Tipo I** típica de sólidos microporosos. **Tipo II** común en materiales no porosos o macroporosos. **Tipo III** (no es común) se presenta en materiales no porosos. **Tipo IV** se asocia con la condensación capilar que se lleva a cabo en materiales mesoporosos, se atribuye a la adsorción mono y multicapa. **Tipo V** la interacción adsorbato/adsorbente es débil se observa en materiales meso y microporosos. Por último, Isotherma **tipo VI** presenta adsorción multicapas en superficies no porosas.



**Figura 7.** Tipos de Isothermas [110]

De acuerdo a la IUPAC existen cuatro tipos de histéresis. **Tipo I** curva de adsorción casi vertical y paralela, característica en materiales mesoporosos con distribución uniforme y tamaño de poro estrecho. **Tipo II** tiene una curva vertical más pronunciada de adsorción, es característica de materiales con morfología y distribución de poros poco definidos. **Tipo III** no tienen límite en la meseta de adsorción en presiones relativas altas; es característica de materiales laminares. Por último, la histéresis **tipo IV** es común en materiales sólidos que contienen poros de rendija.



**Figura 8.** Tipos de histéresis de adsorción de  $N_2$  [110]

La relación a temperatura constante, entre la cantidad adsorbida y la presión de equilibrio del gas se conoce como isoterma de adsorción. La fisorción en mesoporos tiene lugar en dos etapas más o menos distintas (adsorción monocapa multicapa y condensación capilar). En la adsorción monocapa todas las moléculas adsorbidas están en contacto con la capa superficial del adsorbente. En la adsorción multicapa el espacio de adsorción acomoda más de una capa de moléculas de modo que no todas las moléculas adsorbidas están en contacto directo con la capa superficial del adsorbente. En la condensación capilar el espacio de poro residual que permanece después de la adsorción multicapa ha sido llenado con condensado separado de la fase gaseosa por meniscos. La condensación capilar se acompaña a menudo de histéresis. El término

condensación capilar no debe usarse para describir el relleno de microporos porque este proceso no implica la formación de meniscos líquidos.

En la fisisorción, la capacidad monocapa ( $n_m$ ) se define usualmente como la cantidad de adsorbato necesaria para cubrir la superficie con una monocapa completa de moléculas. Las cantidades relativas a la capacidad monocapa se pueden denotar con el subíndice m. La cobertura superficial ( $\theta$ ) para la adsorción tanto monocapa como multicapa se define como la relación de la cantidad de sustancia adsorbida a la capacidad monocapa.

El área superficial ( $A_s$ ) del adsorbente se puede calcular a partir de la capacidad monocapa ( $n$  en moles), siempre que se conozca el área ( $a_m$ ) efectivamente ocupada por una molécula adsorbida en la monocapa completa. Así,

$$A_s(\text{BET}) = n_m^a L a_m \quad \text{y} \quad a_s(\text{BET}) = A_s(\text{BET})/m$$

Donde  $L$  es la constante de Avogadro.,  $A_s(\text{BET})$  y  $a_s(\text{BET})$  es el área total y el área específica respectivamente [110].



**Figura 9.** Equipo de fisisorción de Nitrógeno

# Caracterización Térmica

## Análisis Termogavimétrico (TGA)

El análisis Termogavimétrico (Thermogavimetric analysis), TGA, por sus siglas en inglés, es una técnica destructiva que mide la cantidad y relación de cambio en peso de un material en función de la temperatura o tiempo en una atmósfera controlada. Determina la composición de materiales además de predecir la estabilidad térmica por encima de 1000 °C, puede caracterizar materiales que exhiben pérdida de peso o ganan peso debido a la descomposición, oxidación o deshidratación. El análisis de TGA proporcionar información acerca de la humedad, volatilidad contenida en los materiales, estabilidad térmica, cinética de descomposición, estabilidad oxidación, composición de sistemas multicomponentes y efecto de reactividad o atmosferas corrosivas en materiales [108].

El principio del TGA es simple, como se muestra en la figura 8, TGA usa una balanza, donde en un lado de la balanza el espécimen se coloca en un plato, el cual es suspendido en el horno. En el otro lado de la balanza sostiene pesos adicionales para compensar la masa de los aparatos. En el proceso de calentamiento se selecciona una velocidad de calentamiento, la balanza se encuentra en cero y la muestra del plato es calentada de acuerdo al ciclo térmico predeterminado. Los factores que afectan las curvas de TGA son: 1) soporte de la muestra, 2) masa de la muestra, 3) velocidad de calentamiento, 4) atmósfera del horno.



**Figura 10.** Balanza Termogavimétrica

# Índice de figuras

<b>Figura 1.1</b> Estructura del HDL hidrotalcita [61] .....	17
<b>Figura 2.1</b> Síntesis de HDL por método de Sol-Gel.....	29
<b>Figura 3.1</b> Difractogramas de rayos X de HDL sintetizados: a) HT, b) HT-10F y c) HT-25F. Las etiquetas de los picos indican los índices de Miller identificados de acuerdo a la ficha 22-0700 de la base de datos de JPCDS. ....	40
<b>Figura 3.2</b> Espectros de infrarrojo normalizados de HDL sintetizados: a) HT, b) HT-10F y ....	42
<b>Figura 3.3</b> Micrografías de MEB de a) HT, b) HT-10F y c) HT-25F. La barra de escala en las imágenes es de 20 $\mu\text{m}$ a 700x. ....	44
<b>Figura 3.4</b> Isotermas de adsorción/desorción de $\text{N}_2$ en: a) HT, b) HT-10F y c) HT-25F.....	45
<b>Figura 3.5</b> Termogramas de las muestras de HDL a) HT, b) HT-10F y c) HT-25F y sus derivadas.....	47
<b>Figura 3.6</b> Espectros de UV-vis de colorante solvato cromico . UV-Vis spectra 4-terc-butil-2-(diciano-metileno)-5-[4-(dietilamino)bencildeno]- $\Delta$ 3-tiazolina absorbido en a) HTC, b) HT-10FC y c) HT-25FC.....	48
<b>Figura 3.7</b> Concentración decreciente de $\text{CHCl}_3$ (izquierda) y $\text{CHBr}_3$ (derecha) después del contacto con diferentes adsorbentes a) HTC, b) HT-10FC y c) HT-25FC. ....	50
<b>Figura 3.8</b> Eficiencia de adsorción de $\text{CHCl}_3$ (izquierda) y $\text{CHBr}_3$ (derecha) en diferentes adsorbentes. El tiempo de equilibrio se tomó en 30 y 90 min para $\text{CHCl}_3$ y $\text{CHBr}_3$ , respectivamente.....	52

**Figura 3.9** Eficiencia de adsorción de  $\text{CHCl}_3$  a 10 min de tiempo de exposición (izquierda) y a 20 min de tiempo de exposición (derecha), en diferentes adsorbentes y concentraciones..54

**Figura 3.10** Adsorción de  $\text{CHCl}_3$ , en diferentes adsorbentes (□ HTC, (○) HT-10F y (△) HT-25FC, comenzando con diferentes concentraciones de  $\text{CHCl}_3$ ,  $5 \times 10^{-3}$  M (—),  $2 \times 10^{-2}$  (---),  $3 \times 10^{-2}$  (.....),  $5 \times 10^{-2}$  M (— · —) 55

**Figura 3.11** Eficiencia de adsorción de  $\text{CHBr}_3$  a 10 min de tiempo de exposición (izquierda) y a 60 min de tiempo de exposición (derecha), en diferentes adsorbentes y concentraciones..56

**Figura 3.12** Adsorción de  $\text{CHBr}_3$ , en diferentes adsorbentes (□ HTC, (○) HT-10F y (△) HT-25FC, comenzando con diferentes concentraciones de  $\text{CHBr}_3$ ,  $4 \times 10^{-4}$  M (—),  $2 \times 10^{-3}$  (---)..57

**Figura 3.13** Posible interacción HDL fluoradas con cloroformo (izquierda) y bromoformo (derecha).....58

**Figura 3.14** Isotermas de adsorción de  $\text{CHCl}_3$  (izquierda) y  $\text{CHBr}_3$  (derecha) en a) HTC, y b) HT-25FC,  $q_e$  representa la cantidad de THM por unidad de masa de adsorbente y  $C_e$  la concentración de equilibrio del residuo de THM en solución. El tiempo de equilibrio se tomó como 30 y 90 minutos para  $\text{CHCl}_3$  y  $\text{CHBr}_3$ , respectivamente. Los coeficientes de correlación ( $R^2$ ) en las gráficas de Freundlich fueron 0.98 para  $\text{CHCl}_3$  y 0.99 para  $\text{CHBr}_3$ . Los coeficientes de correlación ( $R^2$ ) en las gráficas lineales fueron 0.97 para  $\text{CHCl}_3$  y 0.99 para  $\text{CHBr}_3$ . .....59



## Índice de tablas

<b>Tabla 1.1</b> Trihalometanos permisibles en $\mu\text{g/L}$ y Toxicología [26].....	3
<b>Tabla 1.2</b> Propiedades de THM [41].....	8
<b>Tabla 1.3</b> Proceso químicos [25] de tratamiento de aguas.....	9
<b>Tabla 1.4</b> Procesos físicos de tratamiento de aguas.....	10
<b>Tabla 1.5</b> Diferentes compuestos tipo HDL naturales [57].....	16
<b>Tabla 1.6</b> Principales métodos de síntesis de HDL.....	20
<b>Tabla 2.1</b> Hidróxidos dobles laminares sintetizados.....	27
<b>Tabla 2.2</b> Cantidades de reactivos utilizados en síntesis de HDL.....	28
<b>Tabla 2.3</b> Experimento con HDL frescos y calcinados con soluciones 1M y 0.1M de cloroformo y tiempo de exposición 30 min.....	33
<b>Tabla 2.4</b> Experimento con HDL frescos y calcinados con soluciones 1M y 0.1M de bromoformo y tiempo de exposición 30 min.....	34
<b>Tabla 2.5</b> Experimento de adsorción con HDL frescos y calcinados en contacto con solución 0.06 M de $\text{CHCl}_3$ .....	34
<b>Tabla 2.6</b> Experimento con solución 0.01M de $\text{CHCl}_3$ con HDL calcinados a diferente tiempo de exposición.....	35
<b>Tabla 2.7</b> Experimentos con soluciones 0.02 M, 0.03 M, 0.05 M y 0.005 M de $\text{CHCl}_3$ con HDL calcinados con diferente tiempos de exposición.....	36

<b>Tabla 2.8</b> Experimento con solución 0.0004 M de $\text{CHBr}_3$ con HDL frescas a diferentes tiempos de exposición.....	36
<b>Tabla 2.9</b> Experimentos con soluciones 0.0004 M y 0.002 M de $\text{CHBr}_3$ con HDL calcinadas a diferentes tiempos de exposición.....	38
<b>Tabla 2.10</b> Experimento con solución 0.01 M de $\text{CHBrCl}_2$ con HDL calcinadas a diferentes tiempos de exposición.....	39
<b>Tabla 3.1</b> Parámetros de red y $d_{003}$ para las muestras a) HT, b) HT-10F y c) HT-25F.....	41
<b>Tabla 3.2</b> Asignación de bandas de adsorción de los espectros de FTIR normalizados.....	42
<b>Tabla 3.3</b> Composición química de las muestras HT, HT-10F y HT-25F sintetizadas por Sol-gel analizadas por ICPMS.....	43
<b>Tabla 3.4</b> Área específica ( $a_{s, \text{BET}}$ ), volumen de poro ( $V_m$ ) y diámetro de poro ( $D_p$ ) para HDL con y sin flúor. ....	46