

# Removal of chloride ions from de wastewater using hydrotalcites as adsorbent materials

María Cristina Colmenares<sup>\*a</sup>, Emily Mare<sup>b</sup>

<sup>a</sup>*Centro de Investigaciones Ambientales Universidad de Carabobo CIA-UC, Escuela de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad de Carabobo, Venezuela.*

<sup>b</sup>*Escuela de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad de Carabobo, Venezuela.*

---

## Abstract.-

The removal of chloride ions from the liquid wastes generated in chemical analysis of the physico-chemistry laboratories in the Carabobo University from the conductimetry experiments was studied using calcined hydrotalcites of ZnAl 2:1 and MgAl 3:1. The hydrotalcites was synthetisized using by co-precipitation method with a constant pH. Hydrotalcites were characterized by X-ray diffraction (XRD), N<sub>2</sub> adsorption (AE-BET) and FT-IR spectroscopy. The results confirm the solids obtained are hydrotalcite-like compounds. The equilibrium isotherms was constructed for both calcined hydrotalcites in contact with the chloride solutions. Adsorption proces was studied using a NaCl solution and diferent conditions of pH, calcined hydrotalcite dose and contact time. The oxides had better removal of chloride ions in front of the hydroxides. The magnesium oxides were more efficient than zinc oxides. The removal percent of chloride ions for the laboratory effluents obtained using magnesium oxides was 96 % and 32 % using zinc oxides.

**Keywords:** chloride removal; calcined hydrotalcites; MgAl; ZnAl.

## Remoción de iones cloruro presentes en efluentes utilizando hidrotalcitas como materiales adsorbentes

### Resumen.-

Se realizó el estudio de capacidad de remoción de iones cloruro que tienen hidrotalcitas calcinadas ZnAl 2:1 y MgAl 3:1 en efluentes provenientes de práctica de conductimetría del Laboratorio de Físicoquímica de Facultad de Ingeniería de la Universidad de Carabobo. Las arcillas fueron sintetizadas usando el método de coprecipitación a pH constante. Las hidrotalcitas fueron caracterizadas por difracción de rayos X, espectrometría de infrarrojo, área específica BET por adsorción de nitrógeno y se construyeron isothermas de equilibrio para ambas hidrotalcitas calcinadas frente a la adsorción de los iones cloruros. El estudio de capacidad de remoción de iones cloruro se realizó a partir de diseño de experimento que involucró variación del pH de solución, tiempo de agitación y dosis de hidrotalcita calcinada. Los resultados de caracterización de los sólidos confirmaron que las arcillas sintetizadas corresponden a compuestos tipo hidrotalcita. Mediante el diseño de experimento se corroboró que los óxidos de las hidrotalcitas son más eficientes en la remoción de iones cloruro que hidróxidos, siendo los óxidos de magnesio más eficientes que de zinc. Además se obtuvo un porcentaje de remoción de iones cloruro para efluentes del laboratorio de un 96 % usando óxidos de magnesio y un 32 % para óxidos de zinc.

**Palabras clave:** eliminación de cloruros; Hidrotalcita calcinadas; MgAl; ZnAl.

Recibido: junio 2017

Aceptado: julio 2017

---

\*Autor para correspondencia

Correo-e: mariacristina134@gmail.com (María Cristina Colmenares )

## 1. Introducción

Un contaminante que tiene efectos negativos en las aguas que el ser humano emplea para diferentes actividades, es la presencia de altas concentraciones de iones cloruro en la misma. Aunque no tiene efectos negativos para la salud, debido que son necesarios para diferentes procesos del organismo y considerando que el exceso de cloruros es desechado por el cuerpo a través de la orina, los límites establecidos para agua potable se basan más en el sabor salado que puede producir un alto contenido de cloruros (generalmente asociado a la presencia de iones sodio), que por cuestiones de salubridad [1].

El cloruro es un micronutriente esencial y todos los seres vivos y cultivos requieren cloruro en pequeñas cantidades. Los niveles elevados de cloruro en las aguas de riego o en el suelo, aun cuando están permitidos, pueden dar lugar directamente a toxicidad de la planta, o reducción de la calidad de la parte cosechada de la planta. Ejemplos de reducción de calidad son: disminución de materia seca en tubérculos de papa, reducción de combustión y síntomas de “Wetdog” en tabaco (el tabaco se torna negro y hediondo después de envasado) y reducción de sacarosa extraíble en la caña de azúcar. Además, algunas plantas pueden tolerar bien el cloruro, pero no el aumento asociado en la salinidad del suelo, ejemplo de esto el plátano [1].

Asimismo las aguas con cloruros son muy corrosivas debido al pequeño tamaño del ión que puede penetrar la capa protectora que cubre el metal y causando así daños a las tuberías. De igual forma los iones cloruro, que pueden estar presentes en el concreto a través del agua, agregados y aditivos usados para su preparación, o simplemente estar presentes en el ambiente, penetran el hormigón y producen una corrosión acelerada en el acero de refuerzo o hierro estructural [2].

Las hidrotalcitas (HT), unas arcillas que permiten eliminar del agua ciertos contaminantes las cuales en los últimos años han captado la atención de muchos investigadores en diferentes áreas y todavía más en lo concerniente a tratamientos de aguas, tienen la capacidad de adsorber estos iones

en su estructura y hacer menos corrosiva el agua. Mediante el empleo de estas arcillas se buscará hacer menos agresiva el agua que se desecha de las prácticas a fin de que pueda ser usada en otras áreas sin generar deterioros por corrosión.

La hidrotalcita pertenece a una familia de compuestos inorgánicos conocidos como hidróxidos dobles laminares y es un mineral que forma parte del grupo de las arcillas aniónicas cuya fórmula química estructural es:  $[Mg_6Al_2(OH)_{16}](CO_3) \cdot 4H_2O$  [3].

El efecto memoria de las HT las hace excelentes adsorbentes de compuestos aniónicos en solución acuosa cuando son puestas en contacto con estas. La capacidad de adsorción de los aniones dependerá de la naturaleza y radio iónico de los mismos, cantidad de agua interlamina, entre otros, [4].

La reacción de intercambio aniónico es de tipo topotáctico, es decir, la estructura de las láminas se conserva, mientras que los enlaces más débiles (aniones-láminas) se rompen. Existe una escala de afinidad hacia la intercalación de aniones, siendo superior para los aniones divalentes respecto a los monovalentes [5].

La capacidad de intercambio aniónico para las HTlc están en la secuencia:  $CO_3^{2-} > SO_4^{2-} > OH^- > Cl^- > Br^- > NO_3^- > I^-$ , cabe destacar que el ion cloruro se puede intercambiar con compuestos tipo hidrotalcita conteniendo iones nitrato en la región interlamina [5].

Se ha comprobado que existe una fuerte dependencia entre la distancia interlamina y el tamaño y carga de los aniones intercalados. La distancia interlamina [6] aumenta en el sentido:  $CO_3^{2-} < Cl^- < NO_3^- < SO_4^{2-} < ClO_4^- < CH_3COO^-$

El orden de estabilidad para aniones, es aproximadamente:  $OH^- > F^- > Cl^- > Br^- > NO_3^- > I^-$  y  $CO_3^{2-} > SO_4^{2-}$ . En general, la selectividad depende del radio iónico de anión [6].

Se ha comprobado que la capacidad de intercambio de las hidrotalcitas llega a su máximo en el material cuando los aniones presentes en la región interlamina son nitratos o cloruros, los mejores para reacciones de intercambio. El pH de la solución es otro factor importante en las reacciones de intercambio que puede favorecer o evitar el intercambio [4].

Es por ello que se estudiará la capacidad de remoción de iones cloruros que tienen las hidrotalcitas ZnAl y MgAl en efluentes provenientes de la práctica de conductimetría del Laboratorio de Físicoquímica de la Universidad de Carabobo.

## 2. Metodología

### 2.1. Caracterización de las concentraciones iniciales de iones cloruro de los efluentes del Laboratorio de Físicoquímica

Se recolectaron los efluentes durante un semestre utilizando envases de polietileno 1L. Se determinó la concentración de cloruros usando el método de valoración con nitrato de plata que describe la Norma Covenin 3141:1995 [7].

Se tomó una muestra representativa y homogénea de 0,01L la cual se diluyó con 0,09L de agua destilada. Se comprobó que el pH de la muestra a analizar estuviese comprendido entre 7 y 9. Se añadieron 3 gotas de cromato de potasio tomando la solución una coloración amarillenta. Luego se procedió a la valoración con nitrato de plata (0,025N) gota a gota, agitando después de cada adición hasta que se produjo el viraje de amarillo a rojo pardo.

Además se determinó la conductividad de los efluentes, para lo cual se midió la conductancia de los mismos usando un conductímetro marca YSI modelo 35. Se colocó una muestra representativa de 0,05L en un envase de plástico y se procedió a medir la conductividad de los efluentes introduciendo el electrodo en la solución hasta la marca indicada, asegurando que el mismo quedara sumergido. El mismo procedimiento se realizó para medir la conductividad de una solución patrón de KCl y del agua destilada.

### 2.2. Síntesis del material adsorbente por el método de coprecipitación a pH constante.

Para llevar a cabo la síntesis de las hidrotalcitas se utilizó un balón de tres bocas de 0,25L, un embudo de adición de 0,25L, un pH-metro marca ORIÓN modelo 710A, una plancha de agitación magnética marca Gallen Kamp y un agitador magnético, además de un soporte universal y dos pinzas para soporte universal.

Para la preparación de las hidrotalcitas se partió de dos soluciones iniciales, una ácida compuesta por las sales de nitrato y otra básica de carbonato de sodio.

Para las hidrotalcitas de ZnAl con una relación molar 2:1, se preparó una solución de las sales de  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  y de  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  en un balón aforado de 0,1L, así mismo una solución básica de 0,05 L de  $Na_2CO_3$  [8].

Para la síntesis de la hidrotalcita MgAl 3:1, se preparó una solución de 0,1L que contenía las sales de  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  y de  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ , además de una solución de  $Na_2CO_3$  en 0,1L de agua.

Durante la coprecipitación se mantuvo una agitación vigorosa, la cual se mantuvo constante y la adición de solución de las sales de nitrato se realizó gota a gota, a un caudal de 0,2mL/s. La síntesis se realizó a un pH constante igual a  $10 \pm 1$  para la Hidrotalcita de MgAl, a una temperatura ambiente de  $(28 \pm 2)^\circ C$ , para lo cual se verificaba el pH de la solución con el pH-metro y se ajustaba con la adición de la solución NaOH 2M previamente preparada a través de una de las bocas laterales del balón.

Se realizó el mismo procedimiento para la síntesis de la hidrotalcita ZnAl, con la diferencia que en el embudo de adición se colocó la solución de nitrato de zinc y aluminio, y se mantuvo el pH igual a  $12 \pm 1$ .

Ambas síntesis se llevaron a cabo durante 40 minutos aproximadamente. El pH final de la solución fue de 11,8 para la hidrotalcita ZnAl y un valor de 9,7 para la hidrotalcita MgAl.

Se transvasó la mezcla obtenida a un envase de plástico con tapa de rosca y se colocó en un horno microondas por espacio de 10 min a una potencia de 125W; el horno es marca Panasonic, Modelo Inverter. Luego se procedió a filtrar al vacío el sólido obtenido usando un embudo büchner, matraz kitasato, papel de filtro. Se secó el sólido en una estufa marca Lab-line Imperial II por un tiempo de 20min a  $180^\circ C$  y luego se colocó de nuevo en el embudo büchner para ser lavado hasta alcanzar un pH cercano a  $7 \pm 1$ . Cuando se alcanzó el pH deseado se secó el sólido en la estufa por un tiempo de 24h a  $70^\circ C$ , se dejó enfriar y se colocó

en una cápsula de porcelana para obtener un sólido fino con la ayuda de un mortero

El polvo fino obtenido de las hidrotalcitas de ZnAl y MgAl se colocó en dos crisoles de porcelana y se introdujeron en una mufla marca Furnace 1400, a una temperatura de 500°C por espacio de una hora y media. Luego fueron retiradas de la mufla y colocadas en un desecador a enfriar por espacio de 10min para ser almacenadas en envases herméticos para su utilización.

### 2.3. Caracterización del adsorbente por métodos instrumentales

*Espectroscopia de absorción infrarrojo (FT-IR).* Inicialmente se realizó la lectura de una pastilla de bromuro de potasio (KBr) para ser usada como blanco y del aire para evitar posibles interferencias. Se homogeneizó una pequeña cantidad de las muestras con bromuro de potasio (KBr) en un mortero hasta obtener un polvo fino. Se realizó una pastilla con ayuda de una prensa y la misma se colocó en el espectrómetro marca PERKIN ELMER, Spectrum 1000 para su lectura. El mismo procedimiento se realizó para las muestras secadas a 70°C, las muestras calcinadas y los sólidos resultantes después de la adsorción.

*Difracción de Rayos X (DRX).* Se utilizó un difractómetro de rayos X, marca Siemens, modelo D5005, con tubo de ánodo de cobre y filtro de níquel para una longitud de onda de 1,54nm. Las condiciones de medición del generador de rayos X fueron 30mA y 40kV de tensión. La ventana se usó con una abertura de 12mm y el barrido se realizó en un rango angular (2theta) comprendido entre 5° y 90°.

*Área Específica BET (AE-BET).* En primer lugar se desgasificaron las muestras de hidrotalcita de ZnAl y MgAl secadas a 70°C durante 24 horas, exponiendo el sólido a un elevado vacío, luego se pesó en un tubo de muestra y se enfrió a 77K. Se introdujo el Nitrógeno (N<sub>2</sub>) para que fuera adsorbido por el adsorbente. Se utilizaron relaciones progresivas de P/Po del Nitrógeno para mostrar como la cantidad adsorbida depende de la presión de equilibrio del gas a temperatura constante. Además se usaron transductores de

presión miden los cambios, permitiendo el cálculo de los volúmenes de gas. Y la cantidad de N<sub>2</sub> adsorbido se determinó con un detector de conductividad térmica.

### 2.4. Determinación de las condiciones de adsorción del contaminante sobre la hidrotalcita

*Realización de los experimentos de adsorción iniciales a diferentes condiciones.* Se realizaron experimentos preliminares de adsorción en los cuales se usaron las hidrotalcitas sintetizadas ZnAl y MgAl y los óxidos de las mismas con soluciones de KCl y HCl a una concentración de 150 mg/L y NaCl con una concentración de 300mg/L en iones cloruro, a diferentes tiempos de agitación, pH, y dosis, a fin de seleccionar el tipo de solución patrón y la forma de la hidrotalcita (óxido o hidróxido) a utilizar en el diseño de experimentos.

La masa de hidrotalcita se puso en contacto con 50 mL de las soluciones patrones en un Erlenmeyer con agitación durante los tiempos estimados, luego se filtraron las soluciones y se procedió a valorar la solución resultante con nitrato de plata, usando cromato de potasio como indicador.

*Realización del diseño de experimentos utilizando NaCl como solución patrón.* Se trabajó con un diseño factorial 3<sup>3</sup>, lo cual implica que se realizaron 27 experimentos, con sus réplicas para cada tipo de hidrotalcita, obteniéndose un total de 108 experimentos, en los que se estudió la influencia de 3 factores mediante 3 niveles de observación para cada uno.

Factor 1: Variación del pH (pH<sub>1</sub>=5, pH<sub>2</sub>=7, pH<sub>3</sub>=9)

Factor 2: Variación de la dosis (D<sub>1</sub>=0,05 , D<sub>2</sub>= 0,1, D<sub>3</sub>= 0,3)

Factor 3: Variación de tiempo de contacto (t<sub>1</sub>= 0,5 h, t<sub>2</sub>= 1h, t<sub>3</sub>= 3h)

Se utilizaron fiolas de 250mL, planchas de agitación, y agitadores magnéticos. Los experimentos se llevaron a cabo usando como materiales adsorbentes las hidrotalcitas calcinadas (óxidos).

Para cada experimento de adsorción se pesaron en las fiolas los gramos de óxido correspondiente a cada experimento usando la balanza marca

Adventure OHAUS y se añadieron 50ml de la solución patrón de NaCl (150mg/L), luego se introdujo el agitador magnético y se inició una agitación vigorosa y constante por el tiempo establecido.

Previamente se verificó el pH de la solución y el mismo se ajustó usando una solución de NaOH o HNO<sub>3</sub> diluidos, según fuese el caso correspondiente a cada experimento. Todos los experimentos se realizaron a temperatura ambiente 28±2°C. Después que se alcanzó el tiempo establecido se filtró la solución y se determinó por el método de valoración con nitrato de plata la concentración final de cada solución; tomando para este caso, una alícuota de 10 mL de la solución final, diluida con 20 mL de agua destilada para facilitar la visualización del punto final en la valoración. Los sólidos obtenidos fueron identificados y llevados a una estufa marca PRECISION a 100 °C hasta que el sólido quedara completamente seco.

Después de realizar los 108 ensayos correspondientes al diseño de experimento se procedió al análisis de los datos obtenidos usando métodos estadísticos para la determinación de las mejores condiciones de adsorción de iones cloruros en las hidrotalcitas ZnAl y MgAl calcinadas.

*Realización de la adsorción a las mejores condiciones para la construcción de las isotermas de equilibrio utilizando NaCl como solución patrón.* Se pesó en un balanza 0,5530 ± 0,0001g de cloruro de sodio (NaCl), previamente llevado a una mufla por 1,5 horas a 580 °C. Luego se disolvió el cloruro de sodio en 10mL de agua destilada y se transvasó a un balón aforado de 250mL. Después se valoró la solución obtenida con Nitrato de plata 0,025N para conocer la concentración final de la solución y se realizaron los cálculos correspondientes para preparar soluciones 50, 100, 150, 250, 350 y 450 mg/L por dilución en balones aforados de 100mL. Y se realizó el proceso de adsorción utilizando la mejor dosis obtenida y el tiempo que permitió una mayor adsorción.

*Realización experimentos de adsorción de 24 horas utilizando NaCl como solución patrón.* Se realizaron experimentos de adsorción usando la mejor dosis de las hidrotalcitas de ZnAl y MgAl

y sus óxidos en los efluentes y la solución patrón de NaCl ajustadas a pH óptimo, pero durante un tiempo de contacto de 24 horas sin agitación.

### *2.5. Determinación de la eficiencia de remoción de iones cloruro en los efluentes*

*Realización de los experimentos de adsorción a las mejores condiciones en los efluentes del laboratorio.* Luego de obtener las mejores condiciones de adsorción (pH, tiempo de agitación) y utilizando tres dosis diferentes de hidrotalcita calcinada, se llevó a cabo la prueba en los efluentes del laboratorio siguiendo el mismo procedimiento que se ha descrito para todos los experimentos realizados.

A partir de los datos obtenidos en el desarrollo experimental se realizaron procedimientos matemáticos y estadísticos para determinar la eficiencia de remoción de los iones cloruro utilizando los óxidos de las hidrotalcitas. En primer lugar se calcularon las concentraciones finales de las soluciones después de estar en contacto con las hidrotalcitas calcinadas, para así determinar el porcentaje de remoción de cloruros y la capacidad de intercambio iónico de cloruro para cada experimento.

Para el tratamiento estadístico de los datos y la determinación de la mejor condición de adsorción se introdujeron en un software libre los valores de pH, dosis y tiempo de agitación utilizados en el diseño de experimento así como el porcentaje de remoción obtenido para cada tipo de hidrotalcita.

## **3. Análisis y Discusión de Resultados**

### *3.1. Características iniciales de iones cloruro de los efluentes del Laboratorio de Físicoquímica (LFQ)*

Los efluentes de la práctica de conductimetría del laboratorio de físicoquímica correspondientes al semestre 2-2015, después de haber sido homogeneizados y caracterizados por el método de valoración con nitrato de plata presentaron una concentración en cloruros, pH y conductividad como lo refleja la Tabla 1.

Tabla 1: Características iniciales de los efluentes del Laboratorio de Físicoquímica.

Características Efluentes	
Volumen total recolectado ( $V_{EF} \pm 4$ )	12000 mL
Iones en solución	$K^+, H^+, Na^+, Cl^-$
pH Efluentes ( $pH \pm 0,1$ )	5,0
Concentración de iones cloruro ( $C_{EF} \pm 16$ )	222mg/L
Conductividad ( $L_s \pm 241$ )	$851 \mu \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$

Dicha concentración se encuentra por debajo del límite máximo (1000mg/L) de lo establecido en los decretos 883 y 3.219 que regulan las concentraciones de cloruros en las aguas residuales. Sin embargo, debido al pH y la concentración de cloruros en los efluentes de laboratorio, estas resultan con un poder corrosivo considerable, debido a que aguas con un bajo pH (menor a 6,0) y una conductividad alta (mayor a  $500 \mu \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ), aguas altas en cloruros o sulfatos, o en ambos con concentraciones mayores a 150mg/l, son consideradas aguas con tendencia a ser corrosivas [2].

### 3.2. Síntesis del adsorbente por el método de coprecipitación a pH constante

Durante la etapa de síntesis de ambas hidrotalcitas se produjo un precipitado blanco lechoso, los cuales tendieron a asentarse mientras se realizaba el tratamiento térmico en el microondas. Luego de filtrar, lavar hasta pH siete y secar los sólidos en la estufa a 70 °C la hidrotalcita de ZnAl obtenida era un polvo blanco más arenoso y grueso que la hidrotalcita de MgAl que era un sólido más fino compacto. La Tabla 2 muestra el total de hidrotalcita sintetizada para realizar los experimentos.

Tabla 2: Masas obtenidas para las arcillas de sintetizadas.

Tipo de Hidrotalcita	Relación Molar	Masa total ( $m \pm 0,0001$ ) g
ZnAl	2:1	24,4838
MgAl	3:1	35,7666

Cuando se les aplicó el tratamiento térmico de calcinación de las hidrotalcitas se redujo

considerablemente la masa de las arcillas. La hidrotalcita ZnAl se tornó en un color amarillo mientras que el óxido de magnesio obtenido no cambió su color blanco.

### 3.3. Características del adsorbente por métodos instrumentales

*Espectroscopia de absorción infrarrojo (FT-IR).*  
En la Figura 1 se presentan los espectros de infrarrojo de las hidrotalcitas ZnAl secadas a 70°C, calcinadas a 500 °C y después de estar en contacto con la solución patrón.

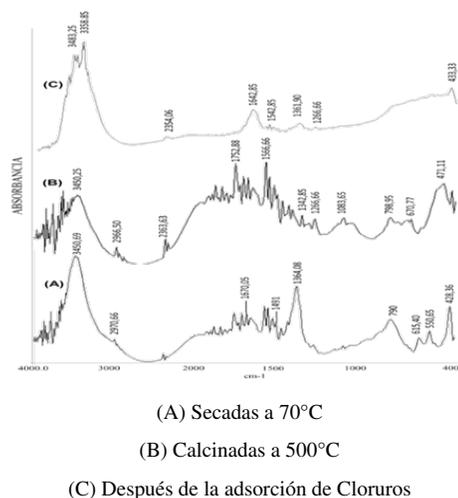


Figura 1: Espectros de absorción infrarrojo (FT-IR) para las hidrotalcitas ZnAl.

Se puede observar para la hidrotalcita de ZnAl sin calcinar presenta las bandas características de la hidrotalcita, a su vez muestra interferencias que pudieron deberse a impurezas en la muestra durante su manipulación o síntesis [8].

En los espectros se puede distinguir la amplia banda que se encuentra a los  $3000 \text{ cm}^{-1}$  corresponde a los estiramientos de los grupos hidroxilo de los carbonatos interlaminares. Esta banda está formada a su vez por tres bandas características; la banda a  $3025 \text{ cm}^{-1}$  corresponde a los enlaces  $\text{CO}_3^{2-} \text{H}_2\text{O}$ , la banda a los  $3348 \text{ cm}^{-1}$  corresponde al agua interlaminares y una banda a  $3468 \text{ cm}^{-1}$  que se atribuye a al estiramiento del enlace Metal-OH [4].

Asimismo una banda producida por el  $\text{CO}_3^{2-}$  está cerca de  $1360 \text{ cm}^{-1}$  y se puede atribuir a los grupos de la región interlaminares [9].

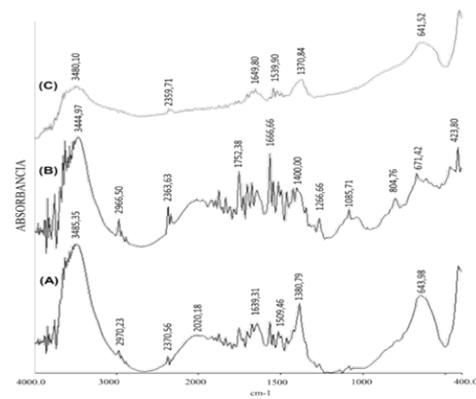
También se atribuye la presencia de  $\text{NO}_3^-$  a las bandas cerca de  $1380\text{cm}^{-1}$  [10]. La banda cerca de los  $1600\text{cm}^{-1}$  se relaciona con el agua atascada en las láminas de los sólidos. Las bandas pronunciadas a  $550$  y  $428\text{cm}^{-1}$  corresponden a las deformaciones y translocaciones de los enlaces Al-OH y Zn-OH [4].

También se puede percibir en la Figura 1(B) la desaparición del intenso pico ubicado a  $1364\text{cm}^{-1}$  que corresponden con la desaparición de los iones carbonatos de la región interlamina debido a la calcinación de la hidrotalcita ZnAl. De igual forma disminuye la intensidad de la banda cerca de los  $3000\text{cm}^{-1}$  por la desaparición de las moléculas de agua y también carbonatos superficiales. Además desaparecieron con la calcinación los picos entre los  $700$  y  $400\text{cm}^{-1}$ .

Para la hidrotalcita ZnAl regenerada con la solución problema que contenía cloruros (Figura 1 (C)) se aprecia una hidrotalcita más pura que las anteriores. Se puede notar que la banda a  $1360\text{cm}^{-1}$  se mantuvo disminuida debido a la ocupación en mayor proporción de la región interlamina por iones cloruros en lugar de los iones carbonato.

Por otra parte los espectros obtenidos para la hidrotalcita de MgAl que muestra la Figura 2 son similares a los de ZnAl. Se observan las bandas características cerca de los  $3400\text{cm}^{-1}$ , que se deben a los grupos hidroxilo, los picos entre  $1600$  y  $1300\text{cm}^{-1}$  por a la presencia de agua, carbonatos y nitratos, y la banda entre  $1000$  y  $400\text{cm}^{-1}$  correspondiente a las absorciones vibracionales de óxido de magnesio y aluminio [11].

Para la hidrotalcita MgAl calcinada (Figura 2 (B)), se nota como el pico a  $1380\text{cm}^{-1}$  correspondiente al  $\text{CO}_3^{2-}$  interlamina disminuye por causa de la calcinación de la hidrotalcita MgAl, sin embargo la intensidad de la banda a los  $3400\text{cm}^{-1}$  indica alto contenido de carbonato superficial y agua aún en la hidrotalcita calcinada, posiblemente adsorbida del ambiente durante su manipulación [11]. La aparición de varios picos entre las bandas entre  $400$  y  $800\text{cm}^{-1}$  corresponden al aumento de la presencia de los óxidos de magnesio y aluminio por causa de la calcinación [12].

(A) Secadas a  $70^\circ\text{C}$ (B) Calcinadas a  $500^\circ\text{C}$ 

(C) Después de la adsorción de Cloruros

Figura 2: Espectros de absorción infrarrojo (FT-IR) para las hidrotalcitas MgAl.

En la Figura 2 (C) se aprecia, al igual que la hidrotalcita ZnAl, que la hidrotalcita MgAl reconstruida, después de estar en contacto con la solución de cloruro, presentó un espectro con menos interferencias que la hidrotalcita sintetizada (A) y calcinada (B). Se puede percibir la notable disminución de intensidad de las bandas características a los  $3400$ ,  $1380$  y  $640\text{cm}^{-1}$ , atribuyéndosele a la disminución de la presencia de los iones nitrato, carbonato y agua debido a la adsorción del cloruro.

**Difracción de rayos X (DRX).** En la Figura 3 se presentan los difractomas de rayos X de la hidrotalcita ZnAl y MgAl. Se puede observar la presencia de los picos de Miller (003), (006), (101), (015), (110) y (113) los cuales son característicos de la hidrotalcita [13].

Para la hidrotalcita de MgAl se presentan picos simétricos y puntiagudos indicando que el material está bien cristalizado [14]. Los valores de los espaciados basales para la hidrotalcita de magnesio fueron encontrados para (8,07, 3,97, 2,63, 2,37, 1,54,  $1,51\text{\AA}$ ) y estaban ubicados a  $2\theta$ : 10,92, 22,35, 33,97, 37,84, 60,01 y 61,25.

Se puede observar que los picos para la hidrotalcita ZnAl son menos puntiagudos, lo cual indica la poca cristalización del material durante el proceso de síntesis. Los picos de difracción para la hidrotalcita ZnAl estaban en los ángulos  $2\theta$ :

11,75, 23,31, 34,45, 60,51 y 62,75 y los valores de los espaciados basales en 7,52, 3,81, 2,82, 1,52 y 1,47 Å.

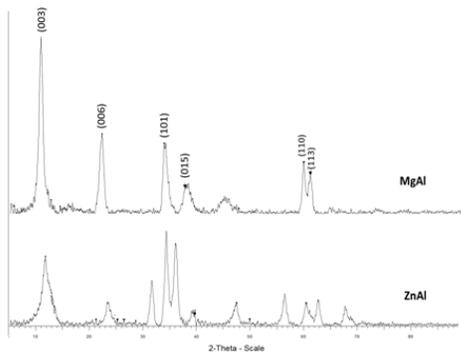


Figura 3: Difractoma de Rayos X de la hidrotalcita ZnAl y MgAl secada a 70 °C.

**Área Específica BET y volumen de poros.** En la Tabla 3 se pueden apreciar que los valores de área específica y volumen de poros para la hidrotalcita de magnesio son mayores que para la hidrotalcita de zinc, sin embargo ambas son menores a la reportada por la bibliografía, esto es 51 m<sup>2</sup>/g para ZnAl [8] y 120 m<sup>2</sup>/g para MgAl [12].

El tamaño del poro indica que los sólidos entran en el rango de los mesoporos (2 a 50 nm), siendo mayor el tamaño de los poros para la hidrotalcita de zinc [15].

Se puede percibir que la hidrotalcita de magnesio presenta mayor porosidad (mayor número de poros) que la de zinc, ya que a pesar del mayor tamaño de poros que esta última posee, el volumen de poros total es menor que para la hidrotalcita MgAl. Asimismo se confirma la relación directamente proporcional entre el volumen de poros y el área específica, entendiendo que mientras más poros presente la superficie del material, tendrá una mayor área específica y por ende mayor capacidad de adsorción.

Las isothermas obtenidas son representaciones del volumen de nitrógeno fisisorbido en el sólido respecto a la presión relativa de nitrógeno que corresponden al proceso de adsorción y desorción del gas en el sólido, produciéndose histéresis cuando la isoterma de adsorción no coincide con la de desorción [16]. De esta manera se puede observar en la Figura 4 el comportamiento de la

Tabla 3: Área específica, volumen y diámetro de poros de las hidrotalcitas sintetizadas.

Tipo de HTLc	Área Específica BET (m <sup>2</sup> /g)	Volumen total de poro (cm <sup>3</sup> /g)	Tamaño de poro (nm)
ZnAl	21,1719	0,118845	22,45329
MgAl	44,4809	0,220045	19,78783

isoterma de BET para la hidrotalcita de ZnAl, la misma corresponde a la isoterma tipo III convexa hacia el eje de las abscisas, la cual es característica de interacciones gas-sólido débiles [16]. El hecho de que la histéresis sea muy pequeña indica que el proceso de desorción sigue una trayectoria similar que el proceso de adsorción.

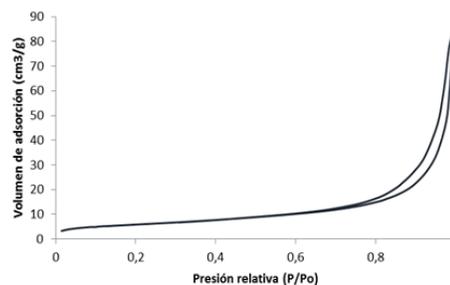


Figura 4: Isothermas de Adsorción-Desorción de N2 de la hidrotalcita ZnAl secada a 70 °C.

En la Figura 5 se puede observar la curva de la isoterma del equilibrio de adsorción de nitrógeno para la hidrotalcita MgAl.

La curva corresponde a una isoterma tipo IV la cual es característica de adsorción multicapa acompañada por condensación capilar en mesoporos [16]

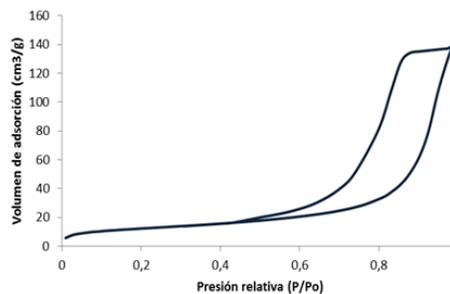
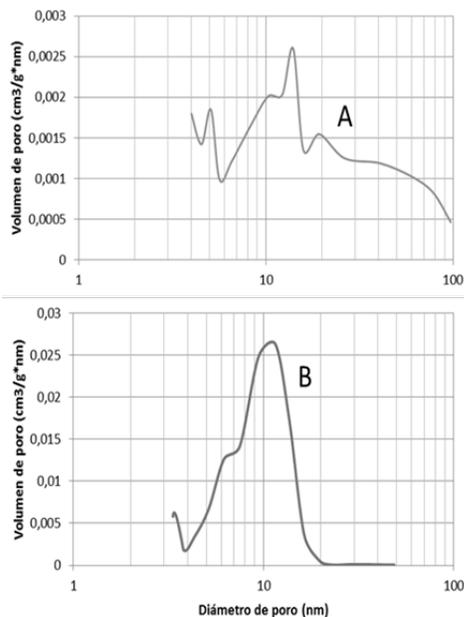


Figura 5: Isothermas de Adsorción-Desorción de N2 de la hidrotalcita MgAl secada a 70 °C.

Esta curva si muestra una histéresis mayor, indicando la presencia de poros formados por

láminas cristalinas paralelas separadas por pequeñas partículas o por defectos cristalinos [16].

Asimismo en la Figura 6 se muestra la curva que relaciona el volumen del poro con el diámetro del mismo para las dos hidrotalcitas sintetizadas.



(A) De la hidrotalcita ZnAl

(B) De la hidrotalcita MgAl

Figura 6: Relación entre el diámetro del poro y el volumen de poro de la hidrotalcita.

Se puede observar que la distribución de los poros para la estructura de MgAl presenta mayor uniformidad que para la hidrotalcita de zinc. Se puede apreciar que existe una mayor concentración de poros de tamaños cerca de los 10nm y 12nm para las hidrotalcitas de magnesio y zinc respectivamente, lo cual corresponde aproximadamente a la mitad del valor promedio para ambas estructuras reportado en la Tabla 3.

El hecho de que una estructura presente poca uniformidad en la distribución del volumen de poros afecta la superficie específica del material y en consecuencia la capacidad de adsorción del mismo.

### 3.4. Condiciones de adsorción del contaminante sobre la hidrotalcita

*Experimentos preliminares.* Los resultados de los experimentos iniciales de prueba para determinar el tipo de solución patrón a utilizar y la forma en

que se utilizaría la hidrotalcita para el diseño de experimentos (óxidos o hidróxidos) se presentan continuación en la Tabla 4.

Tabla 4: Porcentajes de remoción obtenidos de los experimentos preliminares a diferentes tiempos de agitación y dosis de hidrotalcita usando KCl, HCl y NaCl como solución problema a pH neutro.

Tipo de Solución Patrón	Tipo de HTLc	Porcentaje de Remoción Cl <sup>-</sup> (%R±3) %
Cloruro de Potasio (KCl)	ZnAl	0
	MgAl	6
	Óxido ZnAl	0
	Óxido MgAl	0
Cloruro de Sodio (NaCl)	MgAl	71
	ZnAl	71
	Óxido ZnAl	77
	Óxido MgAl	77
Ácido Clorhídrico (HCl)	Óxido MgAl	19
	Óxido ZnAl	14
	MgAl	8
	ZnAl	14

De los experimentos preliminares se observó que el mayor porcentaje de remoción de iones cloruro se puede obtener cuando los iones provienen de una solución de Cloruro de Sodio (NaCl).

Es notable la disminución del porcentaje de remoción de cloruros cuando la solución es de ácido clorhídrico (HCl), observando a su vez el impedimento de la hidrotalcita para intercambiar los iones cloruro cuando la solución que los aporta es Cloruro de Potasio (KCl).

Asimismo, se percibió la alta capacidad de remoción de iones cloruro de los óxidos de las hidrotalcitas que se obtuvieron por calcinación a 500°C. Cuando se utilizan los óxidos, los iones en solución son los que van a reconstruir el espacio interlaminar de las hidrotalcitas, en cambio cuando se utilizan los hidróxidos, el anión que se quiere retirar tiene que competir con los aniones ya presentes en la estructura de la hidrotalcita, y si estos son más afines que el anión a intercambiar, la remoción de estos iones no será efectiva.

En este orden de ideas, aunque las hidrotalcitas fueron preparadas de manera que su anión principal fuesen nitratos (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), uno de los aniones más afines a la hidrotalcita que los cloruros, son los carbonatos (CO<sub>3</sub><sup>-</sup>), los cuales se encuentran

en alta proporción en la atmósfera y este tipo de arcillas tiende a adsorberlos rápidamente, lo cual disminuye la cantidad de iones nitrato con los que se pueden intercambiar los cloruros afectando de manera considerable la adsorción de iones cloruro.

*Resultados del diseño de experimento.* A continuación se muestran en la Tabla 5 se comparan los valores de porcentaje de remoción de ambas hidrotalcitas utilizadas frente al tiempo que estuvieron en contacto con la solución. Se puede observar que la máxima remoción se obtuvo para la hidrotalcita MgAl en un tiempo de 3 horas, mientras que para la hidrotalcita ZnAl no hubo variación en el porcentaje de remoción entre los dos últimos tiempos de agitación.

Tabla 5: Valores máximos de porcentaje de remoción de cloruros de las hidrotalcitas calcinadas de ZnAl y MgAl de acuerdo al tiempo de contacto estudiado.

Tiempo de contacto (t±0,5)h	Porcentaje de Remoción (%R±3) %	
	ZnAl	MgAl
0,5	14	59
1	21	68
3	21	85

En la Tabla 6 se aprecia cómo va incrementando el porcentaje de remoción con el aumento de la dosis de hidrotalcita para ambas arcillas. Asimismo la mayor remoción se obtuvo de la hidrotalcita de MgAl a la dosis máxima.

Tabla 6: Valores máximos de porcentaje de remoción y capacidad intercambio iónico de cloruros de las hidrotalcitas calcinadas de ZnAl y MgAl de acuerdo a la dosis empleada.

Dosis (m± 0,0001)	Porcentaje de Remoción (%R±3) %		Capacidad de intercambio iónico (q <sub>e</sub> ±2) mg/g	
	ZnAl	MgAl	ZnAl	MgAl
g				
0,0500	14	32	22	52
0,1000	16	42	4	35
0,3000	21	85	6	23

Al comparar los valores de porcentaje de remoción y capacidad de intercambio iónico en el diseño de experimento, se puede observar que son inversamente proporcionales al aumentar la

dosis de arcilla. Es decir, un alto porcentaje de remoción de iones cloruro no significa que la capacidad de adsorción del óxido sea alto. Incluso en los experimentos se puede observar que el porcentaje de remoción se mantuvo constante y la capacidad de intercambio iónico disminuyó con el aumento de la dosis de óxido. Debido a la presencia de mayor cantidad de adsorbentes aumenta la disponibilidad de sitios activos para que el cloruro sea adsorbido, sin embargo, los iones se adsorben de manera aleatoria, lo que implica que no se ocupen completamente todos los espacios disponibles y queden sitios sin ocupar en las moléculas.

En la Tabla 7 se puede observar como para la hidrotalcita de zinc le favorece un pH neutro, mientras que para la hidrotalcita calcinada de magnesio el porcentaje de remoción es ligeramente mayor en un pH ácido, debido a la presencia de mayor número de iones nitratos frente a los cuales el cloruro tiene mayor afinidad a la estructura de la hidrotalcita.

Tabla 7: Valores máximos de porcentaje de remoción de cloruros de las hidrotalcitas calcinadas de ZnAl y MgAl de acuerdo al pH de la solución patrón de NaCl.

pH	Porcentaje de Remoción (%R±3) %	
	ZnAl	MgAl
5	16	85
7	21	84
9	16	59

En los resultados de las Tablas 5, 6 y 7 se observa una marcada diferencia en los porcentajes de adsorción de los iones cloruro de las hidrotalcitas de MgAl calcinadas con respecto a las de ZnAl. Esto puede deberse a que el efecto memoria de las hidrotalcitas de magnesio es mayor que el del zinc, así como a la mayor superficie específica y mayor volumen de poros que presenta la hidrotalcita de magnesio, la cual incrementa cuando se someten las hidrotalcitas a calcinación.

*Resultados de las pruebas a las mejores condiciones de pH y dosis durante un tiempo de contacto de 24 horas.* De igual forma se muestran en la

Tabla 8 los resultados de las pruebas realizadas después de determinar las mejores condiciones de pH y dosis durante un tiempo de contacto de 24 horas sin agitación.

En estos valores de porcentaje de remoción de iones cloruro se observa que es menor el porcentaje de remoción para un tiempo de contacto sin agitación de 24 horas que con agitación por tres horas respecto a la hidrotalcita de zinc calcinada. Para el caso de los óxidos de magnesio no se encontró ninguna variación en el porcentaje de remoción, lo cual indica que las tres horas de contacto son suficientes para obtener la máxima remoción de cloruros.

Tabla 8: Valores de porcentaje de remoción y capacidad de intercambio iónico de los experimentos de adsorción a las mejores condiciones de pH y dosis empleando la solución patrón de NaCl durante un tiempo de contacto de 24 horas.

Tipo de HTlc	Tiempo de agitación (t±0,5) h	Porcentaje de Remoción (%R±3) %	Capacidad de Intercambio iónico (q <sub>e</sub> ±2) mg/g
Óxido ZnAl	3	21	6
Óxido ZnAl	24	16	4
Óxido MgAl	3	84	23
Óxido MgAl	24	84	23

*Estudio de las Isotermas de Equilibrio.* Para completar los estudios del proceso de adsorción de los iones cloruro con las hidrotalcitas calcinadas, se muestra a continuación en la Figura 7 la curva de la isoterma de equilibrio para los óxidos de ZnAl.

Se puede observar que por ser una línea recta, la adsorción de los iones cloruros sobre los óxidos de zinc cumplen con del modelo de Henry. Obteniéndose directamente de la ecuación de la recta el valor de la constante de Henry ( $K_H$ ) igual a 0,6949 L/mol.

El hecho de que se cumpla con la isoterma de Henry indica que la adsorción es directamente proporcional a la concentración del soluto. Además se puede tratar de un adsorbente de superficie lisa y homogénea, con una superficie “infinita” (adsorción sin restricciones) y no existen interacciones entre las moléculas adsorbidas.

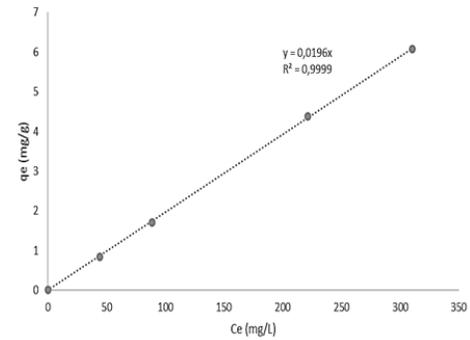


Figura 7: Isoterma de adsorción de Henry para el intercambio iónico de cloruros usando los óxidos de la hidrotalcita de ZnAl.

En la Figura 8, se puede observar que la curva obtenida cumple con el modelo de isoterma de Langmuir, el cual describe una isoterma de adsorción tipo I, siendo ésta característica de sólidos microporosos.

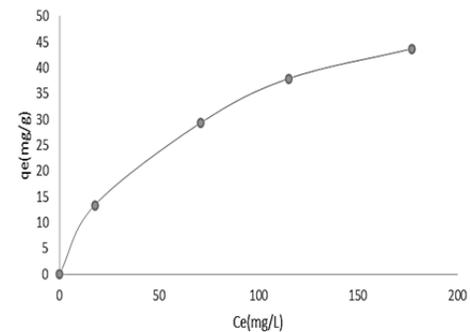


Figura 8: Isoterma de adsorción de Langmuir para el intercambio iónico de cloruros usando los óxidos de MgAl.

Al ajustarse el proceso de adsorción de la hidrotalcita calcinada de MgAl a una isoterma de Langmuir, se supone que ocurre una adsorción en monocapas y se puede asumir que la superficie proporciona un cierto número de posiciones para la adsorción y todas son equivalentes, también que sólo se adsorbe una molécula sobre cada posición y las moléculas adsorbidas no están interactuando entre sí, es decir, la adsorción es independiente de la ocupación de las posiciones vecinas.

Para obtener mayor información de la isoterma, es necesario estudiarla de forma lineal. En las Figuras 9 y 10, se presentan las curvas de la isoterma de Langmuir y de Freundlich linealizadas respectivamente.

De la isoterma en su forma lineal se pudo obtener los parámetros fisicoquímicos característicos de las mismas, como se muestra en la Tabla 9. Al cumplirse con la isoterma de Freundlich, se tienen además consideraciones como que la superficie es rugosa (microporosa), la distribución de la energía de los sitios de adsorción es exponencial y al contrario que la isoterma de Langmuir no supone la formación de una monocapa.

Sin embargo, tomando en cuenta el parámetro estadístico  $R^2$  que arroja ambas gráficas, se puede deducir que la isoterma de Langmuir describe mejor el proceso de adsorción de los iones cloruro en los óxidos de magnesio.

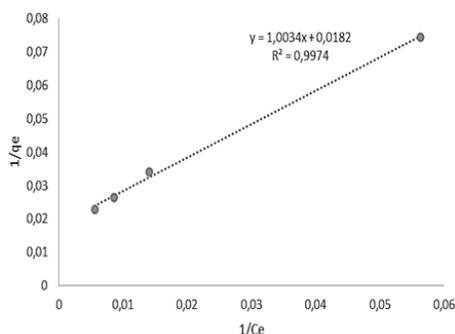


Figura 9: Linealización de la Isoterma de Langmuir para el intercambio iónico de cloruros usando hidrotalcitas de MgAl calcinadas a 500°C.

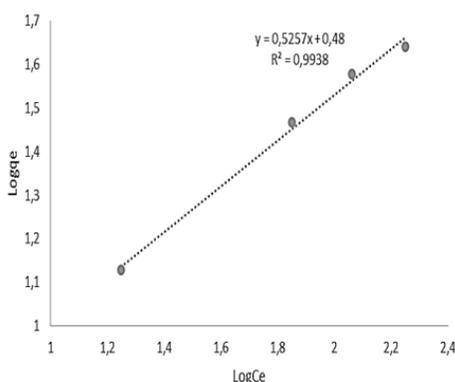


Figura 10: Linealización de la Isoterma de Freundlich para el intercambio iónico de cloruros usando hidrotalcitas de MgAl calcinadas a 500°C.

Además se pudo conocer los parámetros termodinámicos que se indican en la Tabla 10, a partir del valor de la constante de Langmuir.

Tabla 9: Parámetros Fisicoquímicos obtenidos a partir de las isotermas de adsorción de Langmuir y Freundlich de los óxidos de MgAl.

Isoterma de Langmuir				
T (°C)	qm (mg/g)	KL (L/mol)	Ln(KL)	R <sup>2</sup>
30	54,9451	645,0253	6,4693	0,9974

Isoterma de Freundlich			
T (°C)	K <sub>F</sub>	N	R <sup>2</sup>
30	3,01995	0,48	0,9938

Tabla 10: Parámetros termodinámicos obtenidos a partir de la constante de Langmuir.

T (°C)	Energía de Gibbs ΔG°(kJ/mol)	Entalpía ΔH°(kJ/mol)	Entropía ΔS°(J/mol.K)
30	-16,2977	7,9590	80,0550

El valor negativo de la energía de Gibbs indica la espontaneidad del proceso de remoción de iones cloruro. Mientras que el signo positivo del cambio de entalpía confirma la naturaleza endotérmica del intercambio iónico y para la entropía el incremento de la aleatoriedad en la interfaz sólido-líquido para el intercambio iónico entre el cloruro y el óxido de magnesio.

### 3.5. Eficiencia de remoción de iones cloruro en los efluentes

A continuación se detallan en la Tabla 11, los resultados obtenidos de porcentaje de remoción e intercambio iónico de las pruebas realizadas a los efluentes del LFQ a diferentes dosis de hidrotalcita calcinada de ZnAl.

Para los efluentes del LFQ que contienen cloruro se puede notar que el porcentaje de remoción utilizando los óxidos de las hidrotalcitas ZnAl es similar al que se obtuvo en el diseño de experimentos usando la solución de NaCl. En la Tabla 11 se muestra como incrementa el porcentaje de remoción con al aumento de la dosis y como crece ligeramente cuando el tiempo de contacto es de 24 horas. Además se corrobora la poca capacidad de adsorción de los hidróxidos de ZnAl para tratar los iones cloruros presente en los efluentes.

Se puede observar la necesidad de ajustar el pH de la solución antes del tratamiento con los óxidos de ZnAl debido a la influencia negativa del pH ácido inicial de la solución en el porcentaje de remoción

De la misma manera, en la Tabla 12 se presenta los resultados de porcentaje de remoción de los óxidos de magnesio cuando se pusieron en contacto con los efluentes del laboratorio.

Tabla 11: Resultados de los experimentos de adsorción de los óxidos de ZnAl en contacto con los efluentes del LFQ a las mejores condiciones de pH y tiempo de agitación a diferentes dosis.

Tipo de HTLc	M	T	P	R	C
Óxido ZnAl	0,1268	3	7,0	4	4
Óxido ZnAl	0,3057	3	7,0	20	7
Óxido ZnAl	0,5113	3	7,0	28	6
Óxido ZnAl	0,5125	24	7,0	32	7
Óxido ZnAl	0,3000	24	5,0	12	4
ZnAl	0,3000	24	5,0	4	1

M: Masa de HTLc ( $m \pm 0,0001$ )g

T: Tiempo de Agitación ( $t \pm 0,5$ )h

P: pH inicial ( $pH \pm 0,1$ )Adim

R: Porcentaje de Remoción ( $\%R \pm 3$ ) %

C: Capacidad de Intercambio iónico ( $q_e \pm 2$ ) mg/g

Se puede percibir que el porcentaje de remoción de iones cloruro se mantuvo constante para la dosis de 0,3125 y 0,5061 gramos de hidrotalcita de magnesio calcinada, pero a su vez crece ligeramente cuando el tiempo de contacto se incrementa a 24 horas sin agitación.

A diferencia de los resultados obtenidos para los óxidos de zinc, a pH 5 se obtiene un alto porcentaje de remoción usando los óxidos de magnesio, lo cual indica que el magnesio no se desestabiliza como ocurre con el zinc. El pH ácido de la solución puede favorecer la adsorción de otros iones en solución como el potasio (proveniente de las soluciones de KCl preparadas en las prácticas de conductimetría), el cual puede estar compitiendo para formar parte de la estructura laminar de la hidrotalcita y por su tamaño molecular disminuye el espacio interlaminar disponible para los iones cloruro, provocando una ligera disminución del porcentaje de remoción de iones cloruro.

Tabla 12: Resultados de los experimentos de adsorción de los óxidos de MgAl en contacto con los efluentes del LFQ a las mejores condiciones de pH y tiempo de agitación a diferentes dosis.

Tipo de HTLc	M	T	P	R	C
Óxido MgAl	0,0523	3	7,0	32	68
Óxido MgAl	0,3125	3	7,0	92	33
Óxido MgAl	0,5061	3	7,0	92	20
Óxido MgAl	0,5018	24	7,0	96	21
Óxido MgAl	0,3000	24	5,0	88	33
MgAl	0,3000	24	5,0	4	1

M: Masa de HTLc ( $m \pm 0,0001$ )g

T: Tiempo de Agitación ( $t \pm 0,5$ )h

P: pH inicial ( $pH \pm 0,1$ )Adim

R: Porcentaje de Remoción ( $\%R \pm 3$ ) %

C: Capacidad de Intercambio iónico ( $q_e \pm 2$ ) mg/g

Cabe destacar que el pH ácido de la solución no viene dado por el uso de ácido nítrico como en el diseño de experimentos, sino por la presencia de iones  $H^+$  provenientes de la disociación del ácido clorhídrico usado en las prácticas.

#### 4. Conclusiones

El espectro de infrarrojo permitió corroborar la presencia de los compuestos que forman la estructura de la hidrotalcita, así como la presencia de interferencia en los sólidos sintetizados.

Los resultados obtenidos del DRX mostraron la presencia de los picos característicos de compuestos tipo hidrotalcita para los sólidos de ZnAl y MgAl sintetizados.

A través de los análisis de Isotermas BET se evidenció que el área específica que presentaron los sólidos sintetizados es menor a la reportada por la bibliografía.

Las hidrotalcitas calcinadas de ZnAl y MgAl presentaron mayor porcentaje de remoción que los hidróxidos.

Los óxidos de la hidrotalcita de magnesio presentaron mayor porcentaje de remoción que los de la hidrotalcita de zinc.

Las dos hidrotalcitas estudiadas presentaron el mismo comportamiento para las mejores condiciones del proceso de adsorción en función a tiempo y dosis de hidrotalcita calcinada.

El proceso de adsorción se favorece a un pH neutro para las hidrotalcitas calcinadas de zinc y magnesio

## Referencias

- [1] SOQUIMICH. *Libro azul : manual básico de fertirriego de SQM*. SOQUIMICH Comercial S.A., Santiago, Chile, 2001.
- [2] Josué Paredes, Juan Prieto, and Eduardo Santos. Corrosión del acero en elementos de hormigón armado: vigas y columnas. *SPOL*, pages 1–6, 2013.
- [3] B. Prado, L. Mora, L. Millán, and A. Sampieri. Síntesis de captadores y liberadores de fertilizantes a partir de nanomateriales arcillosos. *Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria en Nanociencia y Nanotecnología*, 4(1):74–84, 2015.
- [4] María De Los Angeles Ramírez M. *Obtención de óxidos mixtos a partir de materiales tipo hidrotalcita; aplicación a diferentes procesos industriales y ambientales*. Tesis Doctoral, Instituto Politécnico Nacional, México, 2010.
- [5] Liang Lv, Peide Sun, Zhengyu Gu, Hangeng Du, Xiangjun Pang, Xiaohong Tao, Rufeng Xu, and Lili Xu. Removal of chloride ion from aqueous solution by znal-no 3 layered double hydroxides as anion-exchanger. *Journal of hazardous materials*, 161(2):1444–1449, 2009.
- [6] Enrique Isaac Aviña García. Sorción de fenol y derivados del fenol en hidrotalcita. Trabajo Especial de Grado, Instituto Tecnológico de Toluca, México, 2002.
- [7] COVENIN 3141:1995, Aguas naturales, industriales y residuales. Determinación de cloruros. COVENIN, 1995.
- [8] Ruth M. Álvarez E. *Síntesis y caracterización de óxidos mixtos Zn-Al como soporte en la formulación de catalizadores en hidrotatamiento*. Tesis Doctoral, Facultad de Ingeniería, Universidad de Carabobo, Venezuela, 2015.
- [9] P. Benito, I. Guinea, F. M. Labajos, J. Rocha, and V. Rives. Microwave-hydrothermally aged zn, al hydrotalcite-like compounds: influence of the composition and the irradiation conditions. *Microporous and Mesoporous Materials*, 110(2):292–302, 2008.
- [10] J. A. Rivera Ortega, G. Fetter, and P. Bosch Giral. Caracterización de catalizadores básicos tipo hidrotalcita sintetizados por irradiación de microondas. *Revista Mexicana De Ingeniería Química*, 5(3):263–268, 2006.
- [11] Liang Lv, Jing He, Min Wei, DG Evans, and Xue Duan. Uptake of chloride ion from aqueous solution by calcined layered double hydroxides: equilibrium and kinetic studies. *Water Research*, 40(4):735–743, 2006.
- [12] Liang Lv, Jing He, Min Wei, DG Evans, and Xue Duan. Factors influencing the removal of fluoride from aqueous solution by calcined  $Mg - Al - CO_3$  layered double hydroxides. *Journal of Hazardous Materials*, 133(1):119–128, 2006.
- [13] F. Cavani, F. Trifirò, and A. Vaccari. Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications. *Catalysis Today*, 11(2):173 – 301, 1991.
- [14] Katuska Ramos, Ygmar Jiménez, and Carlos Linares. Síntesis y caracterización de óxidos: MgAl, MgFe, FeAl y MgFeAl para la degradación de fenol con fotofenton solar. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 35(2):315–325, 2015.
- [15] F. Granados. Síntesis y caracterización de la hidrotalcita natural y calcinada. In *Memorias del XVI Congreso Técnico Científico ININ-SUTIN 2006*, pages 1–7, México, Diciembre 2006. Centro Nuclear Dr. Nabor Carrillo.
- [16] Tatiana Sánchez Motta. *Utilización de microondas y ultasonidos en la preparación de hectoritas mesoporosas para su aplicación como soportes de catalizadores de cobre en la reacción catalítica de hidrogenólisis de glicerol a 1,2-propanodiol*. Tesis Doctoral, Departament de Química Física i Inorgànica, Universitat Rovira i Virgili, España, 2011.