



**INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL**

---

---

**ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERIA QUÍMICA  
E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS**

**“SINTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPUESTOS TIPO  
HIDROTALCITA PARA LA SORCIÓN DE DICLOFENACO EN AGUA”**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
INGENIERO QUÍMICO INDUSTRIAL**

**P R E S E N T A**

**ERI JOEL PAZ GARCÍA**

**ASESOR**

**DRA. SILVIA PATRICIA PAREDES CARRERA**



**MÉXICO, D.F.**

**MARZO 2015**



SECRETARÍA  
DE  
EDUCACIÓN PÚBLICA

# INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS  
DEPARTAMENTO DE EVALUACIÓN Y SEGUIMIENTO ACADÉMICO



T-021-14

México, D. F., 04 de marzo del 2014.

Al C. Pasante:  
**ERI JOEL PAZ GARCÍA**

Boleta:  
2009320479

Carrera:  
IQI

Generación:  
2008-2012

Mediante el presente se hace de su conocimiento que este Departamento acepta que la C. **Dra. Silvia Patricia Paredes Carrera**, sea orientadora en el tema que propone usted desarrollar como prueba escrita en la opción **Tesis Individual**, con el título y contenido siguiente:

***"Síntesis y caracterización de compuestos tipo hidrotalcita en la sorción de diclofenaco en agua".***

- Resumen.
- Introducción.
- I.- Generalidades.
- II.- Desarrollo experimental.
- III.- Discusión y resultados.
- Conclusiones.
- Bibliografía.

Se concede un plazo máximo de un año, a partir de esta fecha, para presentarlo a revisión por el Jurado asignado.

M. en C. Álvaro de Jesús Cruz  
Presidente de la Academia de Química  
Orgánica y Polímeros

Dra. Silvia Patricia Paredes Carrera  
Directora de Tesis  
Ced. Prof. 5354204

Lic. Guillermo Alberto de la Torre Arteaga  
Jefe del Departamento de Evaluación y  
Seguimiento Académico

Dr. Ricardo Gerardo Sánchez Alvarado  
Subdirector Académico Interino



SECRETARÍA  
DE  
EDUCACIÓN PÚBLICA

**INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**  
ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS  
**DEPARTAMENTO DE EVALUACIÓN Y SEGUIMIENTO ACADÉMICO**



T-021-14

México, D. F., 05 de marzo del 2015.

Al C. Pasante:  
**ERI JOEL PAZ GARCÍA**  
**PRESENTE**

Boleta:  
2009320479

Carrera:  
IQI

Generación:  
2008-2012

Los suscritos tenemos el agrado de informar a usted, que habiendo procedido a revisar el borrador de la modalidad de titulación correspondiente denominado:

**“Síntesis y caracterización de compuestos tipo hidrotalcita en la sorción de diclofenaco en agua”**

encontramos que el citado Trabajo de **Tesis Individual**, reúne los requisitos para autorizar el Examen Profesional y **PROCEDER A SU IMPRESIÓN** según el caso, debiendo tomar en consideración las indicaciones y correcciones que al respecto se le hicieron.

Atentamente

**JURADO**

Dr. Eloy Vázquez Labastida  
Presidente

Dra. Silvia Patricia Paredes Carrera  
Secretaría

M. en C. J. Trinidad Ávila Salazar  
1er. Vocal

Dr. Sergio Odín Flores Valle  
2º Vocal

M. en C. Jesús Morales Infante  
3er Vocal

c.c.p.- Expediente  
GATA/rcr

---

---

## **AGRADECIMIENTOS**

Al Instituto Politécnico Nacional y a la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas por abrirme las puertas de esta excelente institución y gran escuela, por darme las herramientas necesarias para poder desarrollarme como profesionista, por el conocimiento otorgado, el préstamo de instalaciones y principalmente por la oportunidad de formar parte del Instituto Politécnico Nacional.

A la SECITI antes ICyTDF por el apoyo financiero al proyecto PICSO12-151

Al IPN por el apoyo financiero del proyecto SIP 20141375 y al apoyo recibido como becario PIFI.

A la Dra. Silvia Patricia Paredes Carrera, quien contribuyó enormemente brindándome de su conocimiento, su dirección y experiencia, que sin su ayuda no hubiese sido posible la presente tesis.

Al Laboratorio de Catálisis y Materiales, por el préstamo de sus instalaciones, extendiendo este reconocimiento a las personas que laboran en dicho laboratorio por compartirme de sus conocimientos.

A los profesores que ayudaron en mi formación académica, que dieron de su tiempo y conocimiento con el fin de que mi formación profesional fuese posible.

---

---

---

## AGRADECIMIENTOS

A *Dios*, gracias por llenarme de bendiciones día a día, por mostrarme de múltiples maneras que tu mano está ahí ayudándome en cada paso que doy, por darme las fuerzas y el ánimo para poder llevar a cabo mi formación profesional y el más especial agradecimiento estar a mi lado todos los días de mi vida.

A *mis padres y mi hermano*, por el esfuerzo tan grande que han hecho para hacer posible que concluyera mis formación profesional, por las palabras de ánimo en cada momento de dificultad. Un especial agradecimiento a mi mamá Josefina García Cruz por confiar en mí y trabajar de sol a sol para permitirme concluir mis estudios. Nunca encontraré la forma de agradecerles todo lo que ha hecho por mí.

A *la Dra. Silvia Patricia Paredes Contreras*, un agradecimiento enorme por brindarme la oportunidad de trabajar a su lado. Gracias por tenerme paciencia, compartirme su conocimiento y apoyarme en todo este trayecto, pero sobre todo gracias por su amistad.

A *Isis Scherazada Rodríguez Clavel*, gracias por brindarme tu apoyo incondicional desde el inicio de mi carrera profesional, por tu ayuda en el trabajo de laboratorio, por compartir momentos de angustia y de felicidad. Te agradezco por tus ocurrencias, consejos, amistad, por aguantarme incluso en mis malos momentos y por el cariño que me has demostrado durante tanto tiempo.

A *Roberto Valencia, Isela Domínguez, Yohuali Zarazúa e Irán Moreno*, les agradezco por su asesoría técnica, su ayuda en el trabajo de laboratorio, por hacer más ameno el desarrollo del presente trabajo y aún más importante por ser mis amigos.

A *Yazli S. Chanán Contreras*, por tus oraciones, por motivarme y apoyarme a cada paso, por tus muestras de afecto, por confiar tanto en mí y por ser mi ayuda idónea, gracias.

---

## ÍNDICE

	Pág.
<b>Resumen</b>	I
<b>Introducción</b>	III
<b>Objetivos</b>	V
<b>Capítulo I Generalidades</b>	1
I.1. Contaminantes en el agua	1
I.2. Contaminantes emergentes	2
I.2.1 Pesticidas y plaguicidas	3
I.2.2. Sustancias de cuidado personal	4
I.2.3. Productos farmacéuticos	5
I.3. El diclofenaco	6
I.4. Tratamiento de aguas	7
I.4.1. Procesos Avanzados de Oxidación PAO	8
I.4.2. Métodos fotoquímicos	9
I.4.3. Fotodegradación de compuestos orgánicos	10
I.4.4. Sorción de contaminantes	10
I.5. Compuestos Tipo Hidrotalcita	11
I.6. Métodos directos de síntesis	15
I.6.1. Método de co-precipitación	15

---

I.6.2. Método sol-gel	16
<b>Capítulo II Desarrollo experimental</b>	<b>18</b>
II.1. Síntesis de los CTH (Al/Mg)	19
II.2. Curva de calibración	22
II.3. Preparación de solución modelo de diclofenaco	23
II.4. Sorción del diclofenaco	24
II.5. Técnicas de caracterización y evaluación	25
II.5.1. Difracción de rayos	25
II.5.2. Espectroscopia UV-Vis	26
II.5.3. Fisorción de nitrógeno (Área BET)	27
II.5.4. Análisis Termo Gravimétrico	27
II.5.5. Espectroscopia de infrarrojo	28
<b>Capítulo III Discusión y resultados</b>	<b>29</b>
III.1. Compuestos Tipo Hidrotalcita (CTH) sin calcinar	29
III.1.1. DRX para microondas	30
III.1.2. DRX para ultrasonido	33
III.1.3. Comparativa ultrasonido - microondas	36
III.1.3. Análisis térmico gravimétrico (TGA)	37
III.1.4. Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR)	38
III.1.5. Área superficial específica BET de los CTH	42

---

## Índice

---

III.1.6. Evaluación de los CTH	43
III.1.7. Análisis área superficial-sorción	45
III.2 Compuestos Tipo Hidrotalcita (CTH) calcinados	46
III.2.1. DRX para los CTH calcinados	47
III.2.2. Área superficial específica BET de los CTH calcinados	49
III.2.3. Evaluación de los CTH calcinados	50
III.2.4. Análisis área superficial-sorción para los CTH calcinados	52
<b>Conclusiones</b>	54
<b>Bibliografía</b>	55
Apéndice de siglas	60

---

## RESUMEN

En esta investigación se sintetizaron compuestos tipo hidrotalcita (CTH) Al/Mg con diferente componente interlaminar ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  y  $\text{SO}_4^{2-}$ ), para la sorción de diclofenaco en agua. Se utilizaron CTH debido a su capacidad de sorción mediante un intercambio iónico. Los CTH se sintetizaron por el método de coprecipitación con tratamiento de ultrasonido o microondas, con una relación metálica molar de 0.25.

Los CTH fueron caracterizados por difracción de rayos X, espectroscopia de infrarrojo. También se realizó el análisis termogravimétrico para posteriormente calcinar los CTH. Los CTH calcinados se caracterizaron por medio de difracción de rayos X.

Se encontró mediante la caracterización que efectivamente se sintetizaron los CTH, con tratamiento de ultrasonido o de microondas. Los materiales calcinados son óxidos mixtos de aluminio-magnesio. Para los CTH calcinados se encontró un aumento en el área superficial con referencia a los CTH sin calcinar exceptuando la muestra CTH Cl 10 M.

Al realizar la sorción de diclofenaco en agua usando los CTH con y sin calcinar, tomando como referencia al carbón activado se encontró que los CTH sintetizados, presentaron una mayor relación entre área superficial y porcentaje de sorción que la obtenida con carbón activado, por lo que pudieran funcionar como mejores sorbentes al incrementar su área superficial, la cual es dependiente del componente intrerlaminar y del método de síntesis. Para los CTH calcinados se encontró que hubo un cambio en la capacidad de sorción de diclofenaco, ya que al ser calcinados algunas muestras mostraron un aumento y otras una disminución en la sorción de diclofenaco.

El presente trabajo se encuentra dividido en tres capítulos. En el capítulo 1 se presenta el estado del arte del diclofenaco y los compuestos tipo hidrotalcita (CTH). En el capítulo dos se presentan las metodologías de síntesis desarrolladas, las

técnicas de caracterización y evaluación empleadas. En el capítulo 3 se presenta la caracterización de los CTH sintetizados con irradiación ultrasónica o de microondas calcinados y sin calcinar, así como su evaluación como sorbente del diclofeaco.

## INTRODUCCIÓN

La ciencia y los avances tecnológicos han cambiado la vida de los seres humanos; por un lado todos estos avances nos han ayudado a facilitar nuestras vidas, pero por el otro hemos contaminando el medio ambiente a causa de los desechos que se depositan en aire, suelo y agua.

Siendo el agua un líquido vital para la vida humana; en recientes años se ha mostrado mucho interés por la preservación de este recurso natural, esto se ve reflejado en la Conferencia Internacional sobre Agua y medio Ambiente (Dublín, 1992) donde quinientos participantes refrendaron cuatro principios rectores en la Declaración de Dublín siendo el primero “El agua dulce es un recurso finito y vulnerable, esencial para sustentar la vida, el desarrollo y el medio ambiente” (UICN, 2000), este nos muestra la importancia del agua para la vida humana, así como la importancia de preservarla al ser esta un recurso vulnerable. Además, en la Cumbre Mundial sobre el Desarrollo Sostenible (Johannensburgo 2002) se habló sobre la importancia del agua, se establecieron medidas a tomar para preservar este líquido vital, que incluye acciones a partir del año 2000 hasta el 2025, con lo anterior se puede notar que el tema del agua es un tema de interés internacional.

Antes del amplio uso de fármacos y de la producción en masa de la industria química, la principal preocupación al tratar agua contaminada en la eliminación de patógenos virales o bacterianos. Hoy en día una nueva clase de compuestos químicos entre los que se encuentran los productos farmacéuticos, pesticidas, químicos industriales, surfactantes y productos de cuidado personal se han encontrado frecuentemente en aguas subterráneas, aguas de desecho municipal, agua potable y fuentes alimentarias (Rosenfeld P y Feng L, 2011). A estos contaminantes se les ha denominado “contaminantes emergentes” que son; contaminantes no regulados, que pueden ser candidatos a regulación futura, por lo que el estudio de este tipo de contaminantes recién inicia, a la fecha se están realizando investigaciones, encaminadas a determinar el daño potencial a la salud y al medio ambiente, entre los cuales se incluyen los productos farmacéuticos, las hormonas sintéticas y naturales,

los etoxilatos de alquilfenol y sus metabolitos (Stanley, 2006). A medida que los métodos analíticos continúan mejorando, muchos estudios han revelado que los contaminantes emergentes se encuentran presentes en aguas residuales, aguas tratadas e inclusive agua potable (Xagorarakis I. y Kuo D., 2008), lo que hace que sea apremiante desarrollar métodos eficientes para la disminución de estos contaminantes.

El presente trabajo se enfoca a la remoción de dichos contaminantes en el agua mediante compuestos tipo hidrotalcita Al/Mg con diferentes componentes interlaminares (sulfatos, cloruros y nitratos) de forma calcinada y sin calcinar; sintetizados por irradiación ultrasónica y de microondas; tomando como objeto de prueba el diclofenaco, ya que es un medicamento altamente utilizado en el mundo entero como desinflamatorio.

## OBJETIVOS

### Objetivo general

- Sintetizar mediante el método de coprecipitación con irradiación de microondas vs ultrasonido CTH Al/Mg, caracterizar los materiales sintetizados y evaluarlos en la sorción de diclofenaco en agua.

### Objetivos específicos

- Sintetizar CTH (Al/Mg) con componentes interlaminares ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) mediante el método de coprecipitación asistido por irradiación de microondas vs ultrasonido, optimizando potencia y tiempo de irradiación.
- Caracterizar los materiales sintetizados mediante Difracción de Rayos X (DRX), Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR), área superficial específica - BET y análisis térmico gravimétrico (TGA).
- Evaluar los CTH sintetizados calcinados y sin calcinar, en la sorción de diclofenaco en agua, optimizando la relación: concentración de contaminante - cantidad de CTH y tiempo de contacto, tomando como referencia carbón activado.

## CAPITULO I

### GENERALIDADES

En el presente capítulo se presentan las características del diclofenaco, la situación actual de este contaminante emergente, las técnicas utilizadas hoy en día para reducir las concentraciones de este contaminante, las cuales se clasifican en: tratamientos biológicos, tratamientos químicos, adsorción, tecnologías de oxidación avanzada. Además se presenta a grandes rasgos lo que son los compuestos tipo hidrotalcita, así como sus métodos de síntesis.

#### I.1. Contaminantes en el agua

A lo largo de la historia, el agua potable ha sido de suma importancia para el bienestar de la humanidad. En su momento el agua que se consideraba potable llegó a estar contaminada con materia fecal que logró diezmar a poblaciones enteras. Hoy en día el agua insalubre; contaminada por fuentes naturales o humanas sigue causando grandes problemas fisiológicos a las personas que la beben y/o la utilizan para satisfacer sus necesidades (Stanley E., 2007).

A pesar de que aún existen enfermedades bacterianas y virales causadas por el uso o consumo del agua potable, dichas enfermedades están bien controladas. Lo que llevó a que la mayor preocupación en lo que respecta a la seguridad del agua sean los contaminantes químicos incluidos los productos orgánicos e inorgánicos (Stanley E., 2006).

El agua contaminada se define como “aquella que contiene uno o más materiales que la hacen inadecuada para determinado uso” (Nebel B. y Richard T., 1999). Los contaminantes más frecuentes de las aguas son materia orgánica y bacterias, hidrocarburos, desperdicios industriales, pesticidas y otros productos utilizados en la agricultura, productos químicos domésticos y desechos radioactivos (Instituto del Tercer Mundo, 2008).

Hablando en cuestión de contaminantes, estos se pueden clasificar de tres tipos: químicos, físicos y biológicos.

- *Los contaminantes químicos* comprenden tanto productos orgánicos como inorgánicos. El aspecto fundamental resultante por los compuestos orgánicos es la disminución del oxígeno lo cual lleva a perturbaciones indeseables en el medio y en la biota en ella asentada. En el caso de la contaminación derivada de la presencia de compuestos inorgánicos el resultado más importante es su efecto tóxico (Ramalho R. y Col., 1996).
- *Los contaminantes físicos:* se presentan como calor y radioactividad. El calentamiento artificial de aguas de desecho de algunas industrias determina alteración del ecosistema hídrico, permitiendo el crecimiento de ciertos microorganismos patógenos, especialmente cierto tipo de amibas. Por otro lado la radioactividad puede tener sus orígenes en la minería, el armamento nuclear, las centrales nucleares y los radioisótopos utilizados en medicina; el efecto que tengan en la salud va a depender del tipo e intensidad de la energía recibida, así también de la persona que se contamina.
- *Los contaminantes biológicos* son: virus, bacterias, hongos, protozoos, que pueden ser patógenos para el hombre, afectar los medios de producción o alterar las características organolépticas y fisicoquímicas del agua (Caballero C., y Gonzalez-Meneses A., 2000).

En lo que respecta a contaminación del agua, a últimas fechas se ha puesto la vista en lo que respecta a los contaminantes emergentes como se explica a continuación.

## **I.2. Contaminantes emergentes**

Durante décadas, la comunidad científica ha centrado sus esfuerzos en el estudio de contaminantes químicos que se encuentran regulados en las distintas legislaciones; sin embargo, debido al desarrollo de métodos de análisis más sensibles

han permitido detectar la presencia de otros contaminantes, potencialmente peligrosos, denominados globalmente como contaminantes emergentes.

Los contaminantes emergentes se encuentran hoy en investigación prioritaria en organismos dedicados a la salud pública y medioambiental, tales como la Organización Mundial de la Salud (OMS), la Agencia para la Protección del Medio Ambiente (EPA), o la Comisión Europea. Los contaminantes emergentes se definen como contaminantes previamente desconocidos o no reconocidos como tales cuya presencia en el medio ambiente no es necesariamente nueva pero si la preocupación por las posibles consecuencias. De los contaminantes emergentes se sabe relativamente poco o nada sobre su impacto en los diferentes compartimientos ambientales, razón por la cual no han sido regulados. Otra particularidad de estos compuestos, es que debido a su elevada producción y consumo, y a la continua introducción de los mismos en el medio ambiente, no necesitan ser persistentes para ocasionar efectos negativos (Barceló y Col., 2008).

La mayoría de los contaminantes emergentes pueden ser absorbidos en los tejidos de animales y de seres humanos (principalmente en hígado y riñones). Se ha reportado que muchos de estos contaminantes pueden producir efectos adversos en la biota acuática, esto indica que la exposición es principalmente por la ingestión de estas sustancias, propiciando bioacumulación. Por otra parte se han encontrado altas concentraciones de contaminantes emergentes en aves y en mamíferos marinos, lo que resulta alarmante (Bolong N. y Col., 2009).

Los contaminantes emergentes pueden ser clasificados de acuerdo a su origen, dicha clasificación se presenta a continuación:

### **I.2.1. Pesticidas y plaguicidas**

Según La Organización Mundial de la Salud (OMS) y la Organización para la Agricultura y la Alimentación de las Naciones Unidas (FAO), un pesticida o plaguicida es cualquier sustancia o mezcla de ellas utilizada para prevenir o controlar cualquier especie de planta o animal indeseable, incluyendo las sustancias destinadas a

utilizarse como reguladores de crecimiento como defoliantes o desecantes, durante la producción, almacenamiento, transporte, comercialización o procesamiento (Jiménez C., y Col., 2011).

Debido a la regulación de la cual han sido objeto, se han estudiado durante décadas y, en consecuencia, se tiene un razonable conocimiento sobre su presencia y destino en el medio acuático. En los últimos años la preocupación en torno a estos productos se centra en los metabolitos, productos de degradación, que han sido en su mayor parte ignorados hasta la fecha y que se ha visto que pueden ser más tóxicos que los compuestos a partir de los cuales se generan

En un estudio realizado por el Reino Unido, se reportaron concentraciones de metabolitos de plaguicidas medidos en las aguas subterráneas. Estos metabolitos se originaron a partir de compuestos no autorizados en el Reino Unido como Dicloro Difenil Tricloroetano (DDT), heptacloro y atrazina. Estas tres sustancias hacen parte de la lista de las doce sustancias tóxicas más utilizadas en el mundo, incluidas en el tratado de las Naciones Unidas de mayo de 2001 en Estocolmo, Suecia; un total de 127 países adoptaron este tratado. Estas sustancias orgánicas están prohibidas ya que son persistentes, bioacumulables y poseen características de toxicidad capaces de ocasionar efectos adversos al ambiente y a la salud como cáncer hepático y defectos congénitos en personas y animales (Gill J. y Col., 2013).

### **I.2.2. Sustancias de cuidado personal**

Los productos de cuidado personal son producidos para uso directo sobre el cuerpo humano. En general estos productos están dirigidos a alterar el olor, el aspecto, el tacto, y no deben mostrar actividad bioquímica significativa. Muchos de estos productos son usados como ingredientes activos o preservativos en cosméticos, productos de baño o fragancias. En ocasiones estas sustancias son usadas en cantidades mayores a las recomendadas. Los productos de cuidado personal que son parte de los contaminantes emergentes son: perfumes, fragancias; agentes de

protección solar, Benzofenona, metilbenzilidenecambor; repelentes de insectos: N,N-dietiltoluamida (Gill J. y Col., 2013).

### **I.2.3. Productos Farmacéuticos**

En las últimas décadas se han encontrado un gran número de residuos farmacéuticos en el medio acuático (Daughton C. y Ternes T., 1999). Estudios realizados por Heberer han demostrado la presencia de diferentes residuos farmacéuticos en los efluentes de aguas residuales, agua subterráneas e incluso agua potable (Heberer T., 2002).

Los principales medios por los cuales llegan estos productos farmacéuticos al agua son; excreción humana, la eliminación de productos no utilizados y por el uso agrícola. Estos residuos farmacéuticos son transportados al ciclo del agua por las plantas de tratamientos de agua ya que estos compuestos no son eliminados en estas. Lo que ha despertado una mayor preocupación con respecto a estos fármacos ha sido el hallazgo de algunos de ellos (como el ibuprofeno, el diclofenaco, la carbamacepina o el ácido clofíbrico) en aguas potables.

Según las propiedades físico-químicas, biológicas de los fármacos, sus metabolitos, los productos de su degradación, y las características de los suelos, estas sustancias pueden llegar a alcanzar las aguas subterráneas y contaminar los acuíferos o bien quedar retenidas en el suelo y acumularse pudiendo afectar al ecosistema y a los humanos a través de la cadena trófica (Gill J. y Col., 2013).

Como se acaba de describir, los productos farmacéuticos juegan un gran papel los contaminantes emergentes, los cuales son el objeto de estudio de la presente tesis, para el estudio se tomó como molécula modelo el diclofenaco por las razones que se muestran a continuación.

### I.3. El diclofenaco

El diclofenaco sódico, sal sódica del ácido 2{2-[(2,6-diclorofenil) amino]} fenilacético (Figura I.1) es un fármaco muy popular utilizado como analgésico, antiartrítico y antirreumático que pertenece al grupo de los llamados fármacos antiinflamatorios no esteroideos.

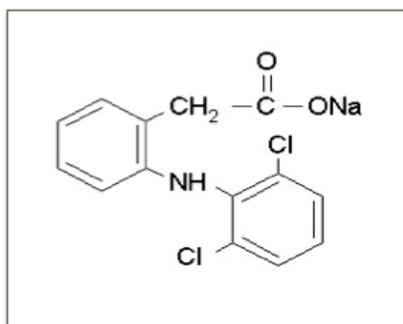


Figura I.1 Diclofenaco

Normalmente se utiliza en forma de sal sódica. Se usa en todo el mundo y se estima que el volumen de producción es de cientos de toneladas anuales (Avila M. y Col., 2012)

Se ha encontrado la presencia de diclofenaco en efluentes de aguas residuales que excedían  $\mu\text{gL}^{-1}$  lo cual indica que el diclofenaco representa uno de los contaminantes emergentes que se encuentran afectando la naturaleza al encontrarse en las aguas residuales (Ternes T., 1998). Por otro lado se realizaron ese mismo de pruebas en aguas de cloaca en Argentina obteniendo resultados similares respecto a los fármacos que se consideraron más comunes, entre los cuales se encontraba el diclofenaco.

Por otra parte Heber encontró que existía diclofenaco y otros fármacos en aguas subterráneas destinadas a la producción de agua potable, lo cual nos indica que los fármacos como contaminantes emergentes están presentes en nuestros suministros de agua más importantes (Herber T., 1998).

Por otro lado se han realizado pruebas en el Hospital de la Universidad del Norte de México, donde se considera que las sustancias de mayor uso en un hospital son los analgésicos, antiinflamatorios, entre ellos el diclofenaco. En las pruebas realizadas se demostró que los dichos fármacos siguen presentes aun después del tratamiento que se les da a las aguas, lo cual nos indica que aún se tiene que investigar para poder refinar los tratamientos de aguas (Villamizar C y Escudero A., 2011).

A continuación se muestran las formas de tratamiento de agua que se tienen hoy en día para un efluente contaminado.

### **I.4. Tratamiento de aguas**

El tratamiento de aguas, es el nombre que reciben los distintos procesos implicados en la extracción, tratamiento y control sanitario de los productos de desecho que son arrastrados en el agua y que proceden tanto de viviendas como de industrias. El tratamiento de aguas comenzó a ser muy importante a partir de la década de los 60's, ya que en todo el mundo se mostró una preocupación por el crecimiento del problema de la contaminación que generaba el hombre en el medio ambiente; tanto en el aire, ríos, lagos, océanos y aguas subterráneas, por todos los desperdicios que se liberaban al ambiente (Anda P., 2005).

El tratamiento que se le dará a un agua residual depende de varios factores como son: composición específica de los vertidos según la legislación vigente, contaminantes que posee el agua a tratar, la recuperación y reutilización de estas aguas, y un estudio económico de su implementación (Fonfría R. y de Pablo J., 1989). Los tratamientos que se realizan hoy en día a las aguas residuales se pueden dividir en tres grupos: primario, secundario y terciario. El tratamiento primario se emplea para la eliminación de los sólidos en suspensión y de los materiales flotantes, impuesta por los límites, tanto de descarga al medio receptor como para poder llevar los efluentes a un tratamiento secundario, directamente o pasando por una neutralización u homogenización. El tratamiento secundario comprende tratamientos biológicos convencionales. En cuanto al tratamiento terciario su objetivo fundamental es la

eliminación de contaminantes que no se eliminan en tratamientos biológicos convencionales (Ramalho, R. y Col., 1996).

Aún después del tratamiento que se llevan a cabo en las aguas residuales se han detectado contaminantes emergentes en los efluentes de la plantas tratadoras, ya que las tecnologías de tratamiento que se usan convencionalmente, no son eficaces para este tipo de contaminantes (Prieto L. y Col., 2013), debido a esto la comunidad científica ha buscado nuevas tecnologías de tratamiento como las que se presentan a continuación.

#### **I.4.1. Procesos avanzados de oxidación PAO**

Los PAO pueden definirse como procesos que implican la formación de radicales hidroxilo ( $\text{OH}^\cdot$ ) altamente reactivos ya que presentan un elevado potencial de oxidación ( $E_o = 2.8 \text{ V}$ ), característica que lo hace de gran efectividad para el proceso de oxidación de compuestos orgánicos principalmente por abstracción de hidrógeno; es decir, se generan radicales libres, los cuales pueden reaccionar con oxígeno molecular para formar peroxiradicales. Incluso pueden iniciarse reacciones de oxidación en serie que pueden conducir a la mineralización completa de los compuestos orgánicos (Garcés G. y Col., 2012).

Los PAO abarcan procesos como ozono/luz UV,  $\text{H}_2\text{O}_2$ /luz UV, ultrasonido, fotocatalisis heterogénea y homogénea, y los tratamientos electroquímicos. Una de las razones que ha hecho que los PAO sean objeto de un creciente interés es la posibilidad de utilizar energía solar como fuente de fotones, con el consiguiente ahorro energético y ventajas medioambientales.

Los PAO se están empleando recientemente para la degradación parcial de materia orgánica en aguas residuales. Se han ensayado agentes oxidantes en presencia de radiación ultravioleta y/o catalizador (semiconductor), como el dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ). Otra posibilidad es la combinación de  $\text{H}_2\text{O}_2$  con iones de  $\text{Fe}^{+2}$  ó  $\text{Fe}^{+3}$ , conocido como reacción de Fenton, y en presencia de luz UV es conocido como

reacción de Foto-Fenton (Vidal G. y Col., 2000). A continuación se presentan las principales ventajas de los PAO.

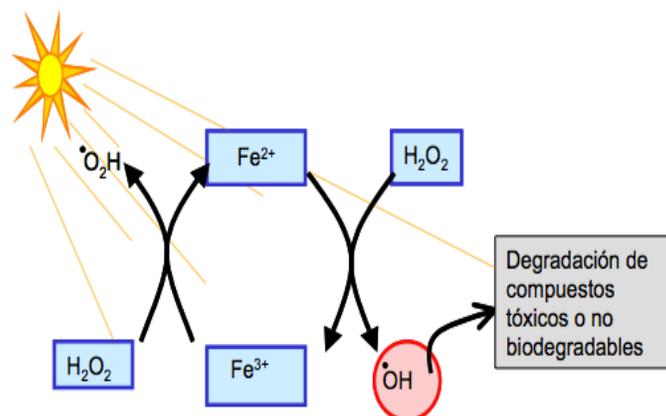
Las ventajas de los PAO son:

- Capacidad potencial para llevar a cabo una profunda mineralización de los contaminantes orgánicos y oxidación de los compuestos inorgánicos hasta dióxido de carbono e iones (cloruros, nitratos).
- Reactividad con la mayoría de compuestos orgánicos, hecho principalmente interesante si se quiere evitar la presencia de subproductos potencialmente tóxicos presentes en los contaminantes originales que pueden crearse mediante otros métodos.
- Descomposición de los reactivos utilizados como oxidantes en productos inocuos. (Garcés G. y Col., 2012).

Por otra parte se tienen los PAO fotoquímicos; los cuales se describen a continuación.

#### **I.4.2. Métodos fotoquímicos**

Estos métodos han sido propuestos en los últimos años como una alternativa económica y sostenible para el tratamiento de aguas contaminadas con sustancias antropogénicas deficientes biodegradables, así como para purificar y desinfectar aguas que se busca lleguen al grado de potable. Estos procesos fotoquímicos se basan en la acción de la radiación solar sobre un foto-catalizador, es decir; un sistema sensible a los fotones y una vez foto-estimulado puede catalizar una reacción química, en este caso la degradación de sustancias contaminantes. Uno de los sistemas más comunes es el sistema hierro-peróxido de hidrógeno, el cual se puede apreciar en la Figura I.2 (Sarria, V. y Pulgarin C., 2004).



**Figura I.2.** Representación esquemática simplificada del sistema foto-Fenton y la generación de radicales hidroxilo. Estos radicales son usados en la degradación de compuestos orgánicos en el agua.

Cabe aclarar que los métodos fotoquímicos no solo se presentan bajo la influencia de la luz solar, sino que también se pueden realizar en luz artificial, con la ventaja de que se puede utilizar una sola longitud de onda para excitar al semiconductor

Las reacciones fotoquímicas pueden ser utilizadas para generar síntesis tanto simples como complejas, pero el principal uso es destruir compuestos complejos que son difícilmente degradables (Páez C. y Gonzalo T. 2006).

### I.4.3. Fotodegradación de compuestos orgánicos

La fotodegradación es la transformación fotoquímica de una molécula en otras, normalmente a una molécula de menor peso molecular. Las transformaciones fotoquímicas son las reacciones químicas causadas por absorción de radiación ultravioleta (UV), visible (VIS) o infrarroja (IR) y estas transformaciones normalmente son fotoadición, fotocicloaddición, fotoeliminación, fotoisomerización, etc. (Sánchez L., 2007).

### I.4.4. Sorción de contaminantes

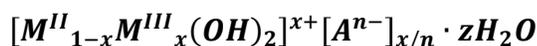
El proceso de sorción involucra tanto a la adsorción (fenómenos de superficie) y la absorción (que involucra un cambio de fase) física y química, en un proceso donde

se pone en contacto un sorbato con un sorbente (Paredes P., 2007), generalmente los procesos de este tipo suelen explicarse con base a la absorción, ya que este proceso se efectúa de manera mayoritaria en un 90% aproximadamente. En lo que respecta a la sorción de contaminante se han analizado los CTH como materiales potencialmente buenos para este fin debido a su capacidad para atraer iones; como lo demuestran los resultados obtenidos en sorción de trinitrofenol, tiocianato, flour, entre otros contaminantes. Por lo que en el presente trabajo se han analizado a los CTH como posibles sorbentes de fármacos, como el diclofenaco; motivo por el cual a continuación se presenta un panorama general de los CTH.

### **I.5. Compuestos tipo hidrotalcita**

En la última década se ha generado un gran número de publicaciones referentes a estructuras y propiedades de los hidróxidos dobles laminar (HDL). Estos compuestos muestran propiedades físicas y químicas muy parecidas a las arcillas. Su estructura laminar, debido a las diferentes sustituciones isomórficas de los cationes metálicos, su densidad de carga laminar variable, sus propiedades de intercambio aniónico, su espacio interlaminar con gran reactividad, su agua interlaminar y las propiedades reológicas y coloidales hacen de esta familia de compuestos que se consideran “arcillas aniónicas”. Su estructura laminar está íntimamente relacionada con la estructura brucita. En la estructura brucita los átomos de Mg están octaédricamente unidos a seis grupos hidroxilos uniéndose estas unidades octaédricas a otras produciendo láminas bidimensionales. La mayoría de estos compuestos no son minerales, dado a que son producto de síntesis, siendo las hidrotalcias el representante mejor conocido de ellos, y en el que los aniones de cambio de iones  $\text{CO}^{-3}$ , de tal forma que a estos miembros de esta gran familia se les denomina HDL tipo hidrotalcita o también conocidos como compuestos tipo hidrotalcita (CTH) (Cornejo J., 2009).

La composición de los CTH está representada por la formula general:



Donde:

- $A^{n-}$  Es un anión de carga negativa, n.
- $M^{II}$  y  $M^{III}$  Representan respectivamente metales di y trivalentes.
- x, La estequiometría del catión laminar, toma valores comprendidos entre 0,17 y 0,33 (Velasco, J. y Col., 2005).
- z, Número de moléculas de agua.

La razón por la que se denomina a los CTH como arcillas aniónicas es porque presenta iones (aniones en lugar de cationes de las arcillas) intercambiables en su espacio interlaminar. Esta característica, junto con la facilidad de síntesis, es de lo que se toma ventaja para su utilización como fase orgánica precursora de nanocompositos poliméricos (Velasco, J. y Col., 2005).

Las hidrotalcitas poseen una estructura de brucita,  $Mg(OH)_2$ , donde octaedros de  $Mg^{2+}$  se unen por las aristas para formar capas. Estas capas se empaquetan unas encima de otras enlazadas por puentes de hidrógeno.

Las estructura de la hidrotalcita es similar a la estructura de la brucita,  $Mg(OH)_2$ , donde octaedros de  $Mg^{2+}$  se unen por las aristas para formar capas. Estas capas se empaquetan en unas encima de otras enlazadas por puentes de hidrogeno (Figura I.3).

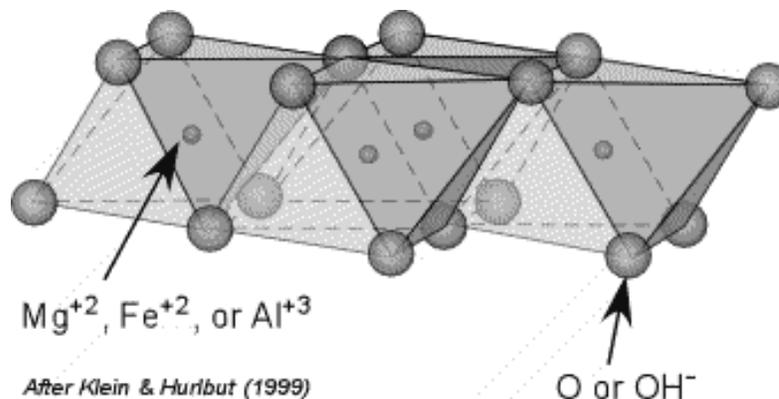


Figura I.3. Estructura de la hidrotalcita.

Cuando los iones de  $Mg^{2+}$  son sustituidos por un ion trivalente con un radio semejante ( $M^{III}$ ) se genera una carga positiva en la capa de los hidróxidos. Esta carga neta se compensa por el anión, este anión se sitúa en la región situada entre las capas de la brucita. En el espacio que queda libre en la interlámina que se acaba de describir se localiza el agua de cristalización, todo esto como se muestra en la Figura I.4 (Díaz I. y Col., 2002).

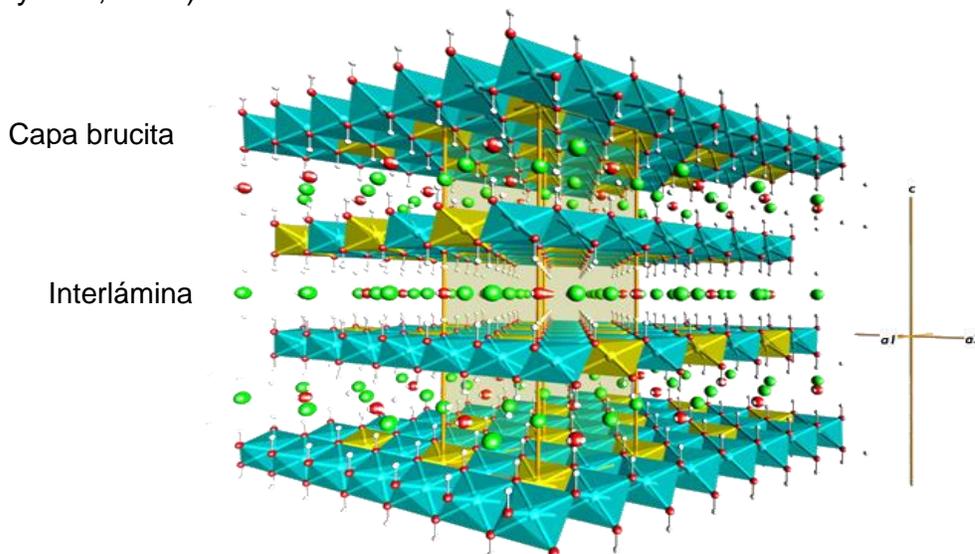
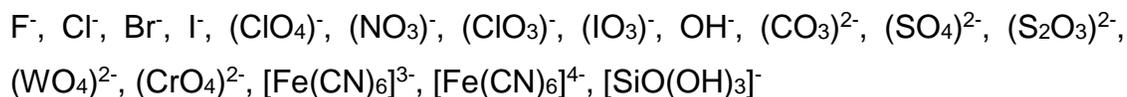


Figura I.4. Estructura de la hidrotalcita.

En lo que respecta a la naturaleza del anión, se podría considerar que no existe limitación en cuanto a la naturaleza de los aniones que pueden compensar la carga positiva de las láminas tipo brucita; el único problema radica en lo relacionado con la preparación de materiales puros o bien cristalizados. Por ejemplo, cuando se preparan CTH conteniendo aniones diferentes de carbono, es muy difícil evitar la introducción de éste a debido a que el  $CO_2$  del también es soluble en la solución mediante la cual se sintetizan los CTH.

Se han reportado CTH conteniendo los siguientes aniones:

Aniones inorgánicos



Ácidos orgánicos

Adípico, oxálico, succínico, malónico, ácido 1,12-dodecanodicarboxílico, acril y arilsulfonatos, y complejos metalorgánico:  $[\text{Ru}(4,7\text{-difenil-1,10-fenantrolinadisulfonato})_3]^{4-}$ ;

Compuestos laminares, como el mineral clorita:  $(\text{Mg}_2\text{Al}(\text{OH})_6)^+ [\text{Mg}_3(\text{OH})_2/\text{Si}_3\text{AlO}_{10}]^-$

Los valores de  $c'$  (los cuales son calculados de la reflexión basal 003) para diferentes aniones orgánicos se pueden observar en la Tabla I.1. El espesor de la región interláminar es la diferencia del parámetro  $c'$  y 4.8 Å (espesor de la capa brucita). La diferencia que existe entre el valor de la interlámina del  $\text{ClO}_4^-$  y el  $\text{SO}_4^{2-}$  no puede ser explicado en base al tamaño del anión ya que sus radios iónicos son iguales; por lo que el espesor de la interlamina no solo depende del radio iónico del componente interláminar (Cavani y Col., 1991).

**Tabla II.1** Parametro  $c'$  y espesor de la interlamina para CTH.

Anión	$c'$ (Å)	Espesor de la interlámina (Å)
$(\text{CO}_3)^{2-}$	7.65	2.85
$\text{F}^-$	7.66	2.86
$\text{Cl}^-$	7.86	3.06
$\text{Br}^-$	7.95	3.15
$\text{I}^-$	8.16	3.36
$(\text{NO}_3)^-$	8.79	3.99
$(\text{SO}_4)^{2-}$	8.58	3.78
$(\text{ClO}_4)^-$	9.20	4.4

El número, tamaño, orientación e intensidad del enlace entre los aniones y los grupos hidróxilo de las láminas tipo brucita determinan el espesor de la región interlaminar (Soto M., 1998).

Se ha estudiado también la regeneración de CTH a partir de estos materiales. Esta regeneración recibe el nombre de efecto memoria y se efectúa mediante el siguiente proceso (Miyata, 1983):

Cuando se calienta entre 500 y 800°C, las láminas del CTH se destruyen formándose una mezcla de óxidos de aluminio y magnesio, además de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O. La estructura laminar original de los CTH se puede recuperar con una rehidratación, incorporando aniones de dicha estructura a pH controlado.

Existen diferentes métodos para sintetizar los CTH, a continuación se describen los métodos más comunes.

## **I.6. Métodos directos de síntesis**

Los catalizadores heterogéneos a menudo se preparan por métodos químicos tales como coprecipitación y sol-gel. En estos métodos se utilizan sales, hidróxidos y/o alcóxidos metálicos de metales que formaran parte de la estructura de los CTH (Jiménez R. y Cervantes J., 2001). A continuación se describen los métodos mencionados.

### **I.6.1. Método de co-precipitación**

Este es el método de preparación más habitual de los CTH que, con ligeras variantes, consiste en la precipitación a un pH controlado del hidróxido mixto a partir de sales disueltas de los cationes metálicos, en presencia del anión que se quiera incorporar en el espacio interlaminar (Ruiz E. y Col., 2010).

El gel que se obtiene después de la co-precipitación, se somete a un tratamiento térmico, para que se pueda formar la estructura cristalina de los compuestos tipo hidrotalcita dicho gel se tiene que someter a uno de los siguientes tratamientos:

Calentamiento de autoclave (alrededor de 24 - 48 h a presión constante).

Tratamiento con microondas.

Tratamiento con ultrasonido.

Los tratamientos de microondas y ultrasonido cuentan con la ventaja de poder controlar las propiedades texturales como área superficial, porosidad, cristalinidad, distancia interlaminar, etc. que son una función del tiempo, potencia y frecuencia de irradiación y en menor medida del tipo de componentes interlaminares.

Al terminar el tratamiento se procede a lavar en repetidas veces el gel, para finalizar con un secar el CTH (Cavani y Col., 1991).

### **I.6.2. Método Sol-Gel**

Este método consiste principalmente de una fase de hidrólisis-condensación de alcóxidos precursores acompañada de un tratamiento térmico, este procedimiento puede ir acompañado de una etapa de envejecimiento que contribuya a la cristalinidad de los materiales. En la actualidad se ha incorporado a las síntesis convencionales la irradiación de microondas (Ramírez E. y Col., 2011).

Para preparar el gel, los reactivos (alcóxidos) se hidrolizan y se condensan o polimerizan. La hidrólisis ocurre cuando el alcóxido y el agua se mezclan, utilizando como disolvente el alcohol apropiado, el cual se obtiene como subproducto de la reacción.

En la reacción de polimerización los grupos intermediarios alcóxi (-M-OEt) y los hidroxilo (-M-OH) reaccionan para formar metaloxanos (M-O-M). En esta etapa se determina la estructura primaria de los geles.

Las reacciones de hidrólisis y de condensación ocurren simultáneamente y son sensibles a los siguientes factores:

- temperatura de reacción
- pH
- concentración de las sales precursoras
- tipo de radical alquilo
- naturaleza del disolvente
- tiempo de reacción

Después de la reacción se presenta una etapa llamada postgelación la cual incluye los fenómenos ocurridos durante el secado y si es el caso la calcinación del gel; evaporación de agua, evaporación del disolvente, desaparición de residuos orgánicos, deshidroxilación y cambios tanto estructurales como microestructurales (Ramos E. y Col., 1997).

Este método se usa ya que las propiedades texturales de los materiales que se sintetizan por el método sol-gel cambian en relación con los materiales sintetizados por co-precipitación (Dávila V. y Col., 2005).

Con base a la problemática presentada en el presente capítulo se prosigue a proponer los objetivos de este trabajo.

## CAPÍTULO II

### DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se describe la síntesis de los CTH; la caracterización de los mismos y el procedimiento para la sorción de diclofenaco mediante carbón activado y los CTH sintetizados.

En la Tabla II.1 se enlistan los reactivos utilizados en el presente trabajo.

**Tabla II.1** Lista de reactivos.

Reactivo	Formula	Peso molecular g/gmol	Pureza	Marca
Cloruro de aluminio	$AlCl_3 \cdot 6H_2O$	241.4	97	CALEDON
Cloruro de magnesio	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	203.3	99	CALEDON
Sulfato de aluminio	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	666.4	98	CALEDON
Sulfato de magnesio	$MgSO_4$	120.3	99	CALEDON
Nitrato de aluminio	$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	375.1	98	CALEDON
Nitrato de magnesio	$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	256.4	98	CALEDON
Hidróxido de sodio	NaOH	40	97%	J.T.Baker

Además de los reactivos presentados en la Tabla II.1, también se utilizó diclofenaco potásico marca Cataflam®DD de 50 mg, elaborado por Novartis Farmacéutica S.A. de C.V.

## II.1. Síntesis de los CTH (Al/Mg)

Se determinó que la cantidad necesaria para poder realizar la caracterización y evaluación era de 5 g. El procedimiento para obtener los CTH usando el método coprecipitación se puede observar en la Figura II.1:



**Figura II.1.** Diagrama de bloques del método coprecipitación para la síntesis de CTH.

El método de síntesis se describe a continuación:

*Para las soluciones precursoras.* Se pesaron conforme a la Tabla II.2 la cantidad de reactivo correspondiente al CTH a sintetizar, se diluyó en 200 ml de agua desionizada. En caso de no poder disolver los reactivos mediante agitación, se procedió a someter la solución a un tratamiento con ultrasonido por un periodo de 3 minutos.

*Para la solución de NaOH,* se pesó la cantidad de sal necesaria para obtener una solución 1 M de NaOH; se dio tratamiento con ultrasonido por 2 minutos.

**Tabla II.2.** Peso calculado para preparar soluciones precursoras

Sal	Peso estequiométrico (g)	Peso afectado por la pureza (g)
$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	4.44	4.58
$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	11.35	11.55
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	5.80	5.92
$\text{MgSO}_4$	12.02	12.14
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	6.21	6.31
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	12.68	12.95

Posteriormente en atmósfera de nitrógeno y con agitación constante se coprecipitaron las soluciones precursoras de Al y Mg con la solución de NaOH 1M, manteniendo el pH entre 9 y 10, el sistema se puede observar en la Figura II.2.



**Figura II.2.** Sistema de síntesis para los CTH

El gel obtenido de la coprecipitación se dividió en dos; a una mitad se le dio tratamiento con microondas (MO) y a la otra mitad con ultrasonido (US). Los tiempos de irradiación fueron de 5, 10, 15, 20, 30 y 40 minutos para los CTH con aniones  $\text{Cl}^-$ ; para los CTH con aniones  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{NO}_3^{2-}$ , el tratamiento fue de 5, 10 y 15 minutos. Para el tratamiento de MO se usó un horno de microondas marca LG con una potencia de 1200W al 80%, el cual se puede observar en la Figura II.3. Para el tratamiento con

US se utilizó un equipo BRANSON 5510, que trabaja con una frecuencia de 40 kHz que se puede observar en la Figura II.4.



**Figura II.3.** Horno de microondas marca LG



**Figura II.4.** Equipo BRANSON 5510 para tratamiento de US

Posterior al tratamiento de MO o US se dejó enfriar a temperatura ambiente la solución de los CTH y se realizaron lavados con agua desionizada. Los lavados se efectuaron adicionando agua desionizada y agitando la solución, se dejó en reposo la solución por 24 horas, este procedimiento de lavado se repitió hasta que no se separará la fase cristalina.

Por último el material resultante se secó a 70°C en un horno Fisher Scientific por 24 horas.

A continuación se presenta la forma en que se realizó la sorción de diclofenaco para evaluar la efectividad de los CTH sintetizados en la sorción de diclofenaco.

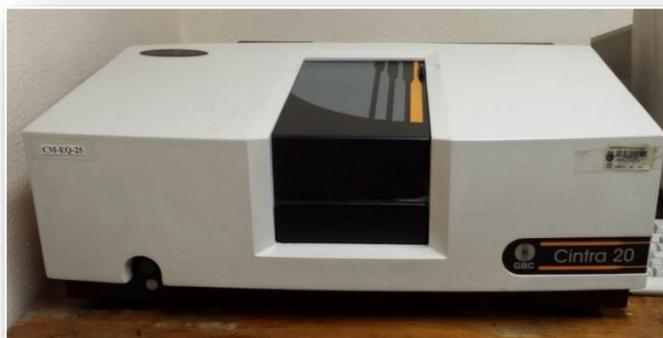
## II.2. Curva de calibración

- Se realizaron diluciones a 10 ml de una solución de 15 ppm de diclofenaco (solución patrón para la curva) para posteriormente obtener las concentraciones que se muestran en la Tabla II.3, también se muestra la cantidad de solución patrón utilizada en cada dilución.

**Tabla II.3.** Concentraciones y volúmenes para la realización de la curva de calibración

Numero de dilución	Concentración (ppm)	Volumen de solución estándar de diclofenaco (ml)
1	15	10
2	12	8
3	9	6
4	6	4
5	3	2
6	0	0

Después se procedió a medir la absorbancia de las soluciones de diclofenaco en el intervalo de 190 - 400 nm, tomando lectura a 273 nm en un espectrofotómetro UV-Vis marca Cintra 20 utilizando un ancho de apertura de 2 nm a una velocidad de 300 nm/min y a una  $\lambda=273$  nm, este espectrofotómetro puede observarse en la Figura II.5.



**Figura II.5.** Espectrofotómetro UV-Vis marca Cintra 20

La grafica de la curva de calibración realizada puede observarse en la Figura II.6.

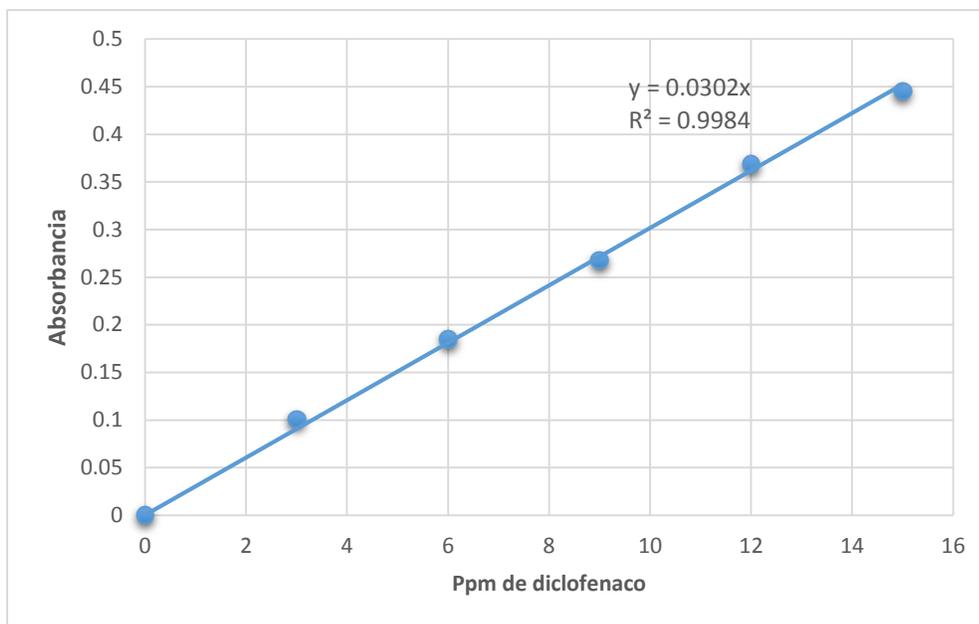


Figura II.6. Curva de calibración de diclofenaco.

### II.3. Preparación de solución modelo de diclofenaco

Sé preparó 1 litro de solución patrón de diclofenaco a 10 ppm, para la etapa de evaluación, el procedimiento fue el siguiente:

- Se molieron las tabletas de diclofenaco potásico, las cuales fueron adquiridas en farmacia. Las tabletas de diclofenaco utilizadas fueron marca Cataflam®DD elaboradas por Novartis Farmacéutica S.A. de C.V.
- Posteriormente se pesó 0.064 g de diclofenaco potásico molido, el cual se diluyó en 1 litro de agua desionizada, obteniendo una solución de diclofenaco potásico de 10 ppm.
- Se aclara que en todos los casos, para el cálculo de la concentración en ppm de diclofenaco en agua se consideró el valor del excipiente de las tabletas.

## II.4. Sorción de diclofenaco

En este apartado se describe como se realizó la sorción de diclofenaco utilizando los CTH sintetizados calcinados y sin calcinar, tomando como referencia al carbón activado.

- Se preparó una solución de diclofenaco de 10 ppm, descrito en punto II.3.
- Para efectuar la sorción se agregó 0.1 g de CTH o carbón activado, según el material a evaluar en tubos de cultivo los que se muestran en la Figura II.7, se agregaron 10 ml de solución de diclofenaco a cada uno de los tubos y se procedió ponerlos a agitación constante usando un orbital shaker HEA4010A marca Sea Starm operando a 270 rpm. Se tomaron alícuotas a diferentes tiempos: 0, 1, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50, 60 minutos y se filtraron usando un filtro con membrana de teflón (PTFE) con un poro de 0.45  $\mu\text{m}$ .



Figura II.7. Tubos de cultivo.

- Posteriormente se midió la absorbancia de las alícuotas tomadas en un espectrómetro UV-vis marca Cintra 20 utilizando un ancho de apertura de 2 nm a una velocidad de 300 nm/min y a una  $\lambda=273$  nm y con ayuda de la curva de calibración se determinó la concentración de cada alícuota.

Nota: En cada caso los análisis se efectuaron por triplicado.

En la Figura II.8 se describe el procedimiento de sorción para el diclofenaco.



Figura II.8. Sorción de diclofenaco

## II.5. TECNICAS DE CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN

A continuación se presentan las técnicas que se utilizaron para caracterizar los CTH sintetizados, y para evaluar la sorción de diclofenaco en agua.

### II.5.1. Difracción de rayos X

Esta técnica fue utilizada para identificar la estructura de los compuestos sintetizados, cristalinidad y pureza, además se determinó la distancia interlaminar en cada caso.

Para realizar el análisis se utilizó un Difractómetro de la marca Rigaku modelo Miniflex 600 (Figura II.9) con un Tubo de Rayos X con radiación de Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ ) con foco lineal a 40 kV y 15 mA. En el haz incidente se colocó una rendija soller con filtro de Ni y rendija de 0.5 mm. En la óptica difractada se utilizó un detector Dtex ultra, de alta velocidad para obtener los patrones de difracción de alta calidad en menos tiempo.

Se realizaron mediciones en geometría simétrica o de polvos ( $\theta$ - $2\theta$ ) realizando el barrido de 5 a 85 grados con un tamaño de paso de 0.01 y una velocidad de 5 grados/min.



Figura II.9. Ringaku Moniflex 600

### II.5.2. Espectroscopia UV-VIS

Esta técnica se usó para cuantificar la sorción del diclofenaco. Se utilizó específicamente para conocer la concentración de diclofenaco antes y después de la sorción. Midiendo la absorbancia de la solución y usando las curvas de calibración realizadas para conocer la concentración.

La determinación de la absorbancia se realizó en un espectrofotómetro UV-Vis marca Cintra-20 (Figura II.10) utilizando un ancho de apertura de 2 nm a una velocidad de 300 nm/min y a una  $\lambda=273$  nm.

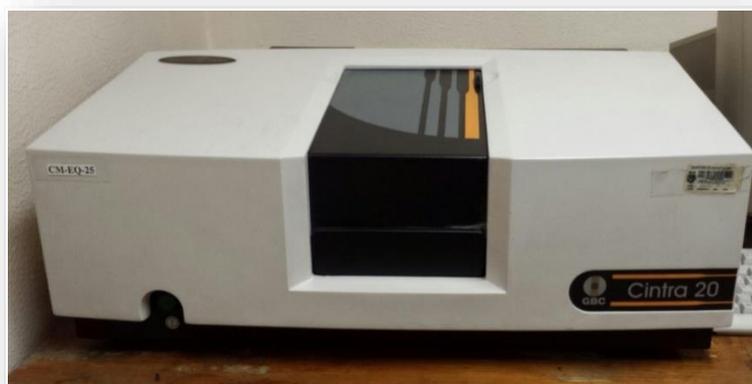


Figura II.10. Espectrofotómetro UV-Vis marca Cintra 20

### II.5.3. Fisisorción de nitrógeno (Área BET)

La medición del área superficial específica se determinó mediante el método BET (Brunauer, Emmet y Teller) de un solo punto. Para tal efecto se efectuó un pretratamiento a 150°C durante 1 h en una atmosfera de nitrógeno en un analizador Autochem II 2900, el cual se puede observar en la Figura II.11. Esta medición se realizó en el punto  $P/P_0=0.23$ .



Figura II.11. Autochem II 2900 de la marca Micromeritics.

### II.5.4. Análisis Termo Gravimétrico (TGA)

Se realizaron análisis termogravimétricos a los CTH sintetizados para conocer el comportamiento que tienen Los CTH al ser sometidas a incrementos de temperatura.

Los análisis termogravimétricos de las muestras sintetizadas se realizaron en un Simultaneous Thermal Analysis STA i 1000 (Figura II.12), el cual opera en atmósfera inerte de  $N_2$ . Las muestras se calentaron a una velocidad de 10°C/min, de 20 a 800°C.

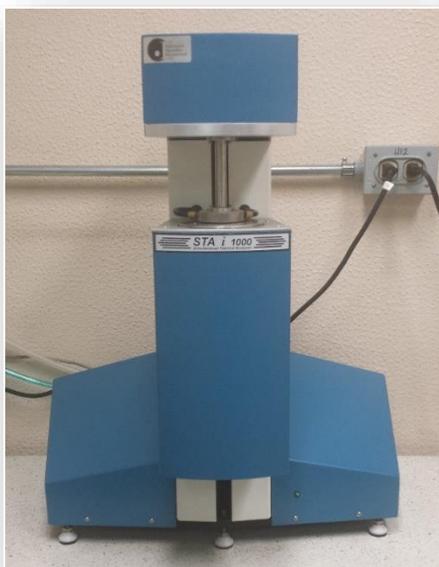


Figura II.12. Simultaneous Thermal Analysis STA i 1000.

### II.5.5. Espectroscopia de infrarrojo (IR)

Con esta técnica se identificaron las bandas de absorción de los grupos funcionales característicos de los CTH sintetizado. Los análisis se realizaron usando el método de reflectancia difusa en un espectrómetro NEXUS 470, el cual se puede observar en la Figura II.13.



Figura II.13. Espectrofotómetro NEXUS 470.

## CAPÍTULO III

### DISCUSIÓN Y RESULTADOS

En este capítulo se presenta la caracterización de los CTH sintetizados con irradiación ultrasónica o de microondas calcinados y sin calcinar, así como su evaluación como sorbente del diclofeaco.

#### III.1. Compuestos Tipo Hidrotalcita (CTH) sin calcinar

En este apartado se presentan los resultados de la caracterización y de la sorción de los CTH sintetizados por irradiación de microondas y ultrasonido.

En la Tabla III.1 se muestran los parámetros de síntesis de los CTH sintetizados, así como el nombre de identificación, a una relación metálica molar de 0.25.

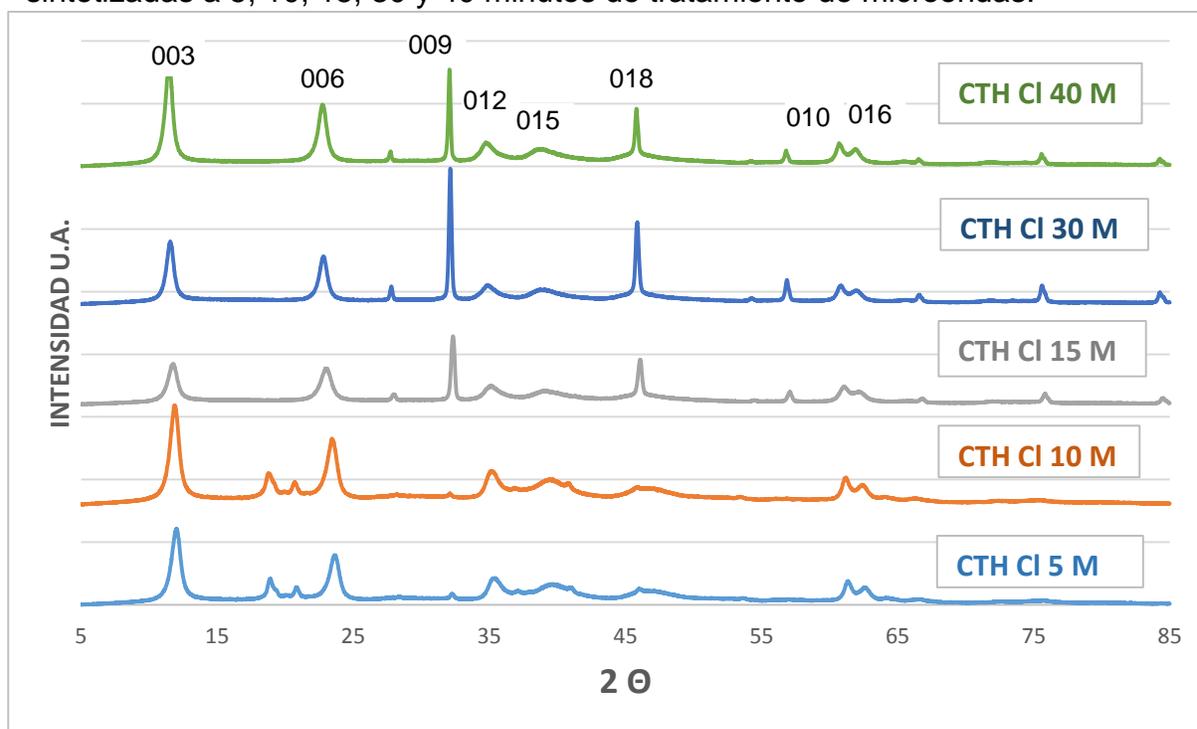
**Tabla III.1** Parámetros de síntesis y nombre de identificación de CTH.

Nombre de identificación	Salas precursoras	Tipo de tratamiento	Tipo de tratamiento (min)
CTH NO3 5 U	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> *9H <sub>2</sub> O y Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> *6H <sub>2</sub> O	Ultrasonido	5
CTH NO3 10 U			10
CTH NO3 15 U			15
CTH NO3 5 M		Microondas	5
CTH NO3 10 M			10
CTH NO3 15 M			15
CTH SO4 5 U	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> *18H <sub>2</sub> O y MgSO <sub>4</sub>	Ultrasonido	5
CTH SO4 10 U			10
CTH SO4 15 U			15
CTH SO4 5 M		Microondas	5
CTH SO4 10 M			10
CTH SO4 15 M			15
CTH Cl 5 U	AlCl <sub>3</sub> *6H <sub>2</sub> O y MgCl <sub>2</sub> *6H <sub>2</sub> O	Ultrasonido	5
CTH Cl 10 U			10
CTH Cl 15 U			15
CTH Cl 30 U			30
CTH Cl 40 U		40	
CTH Cl 5 M		Microondas	5
CTH Cl 10 M			10
CTH Cl 15 M			15
CTH Cl 30 M			30
CTH Cl 40 M			40

### III.1.1. DRX Para microondas

En trabajos realizados (Paredes 2006), se encontró que si se trabaja con una potencia en el horno de microondas por debajo de 40%, se generan especies con una gran cantidad de impurezas e incluso no se obtienen las estructuras características de los CTH. En cambio con potencia mayor al 40% se obtienen estructuras características de CTH y se observa una variación de la cristalinidad con el cambio en la potencia; teniendo un máximo de cristalinidad en el 80% de potencia (1200 W con una frecuencia 2.45 GHz); con base en esto y tomando en cuenta que Paredes utilizó un equipo similar, para la síntesis de los CTH se realizó un tratamiento con microondas usando un 80% de potencia en un equipo LG modelo MS1147G con potencia 2450 MHz. Cabe mencionar que en todos los casos los difractogramas muestran las intensidades características de los CTH.

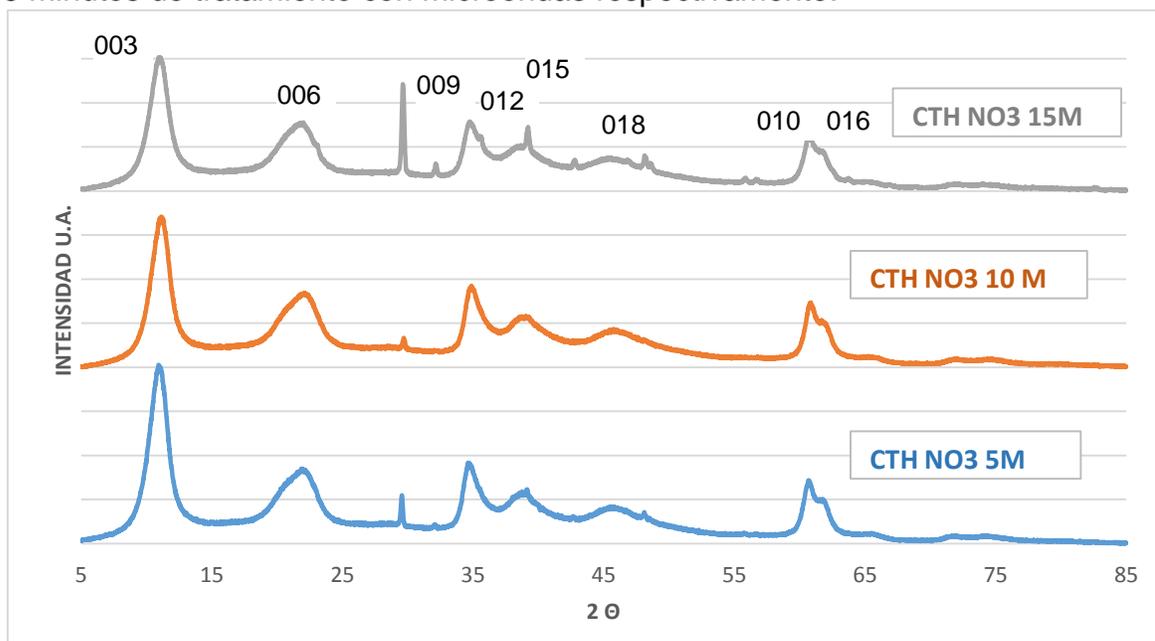
En la Figura III.1 se exhiben los difractogramas de rayos X correspondientes a las muestras CTH CI 5 M, CTH CI 10 M y CTH CI 15 M, CTH CI 30 M, CTH 40 M sintetizadas a 5, 10, 15, 30 y 40 minutos de tratamiento de microondas.



**Figura III.1.** Difractogramas de rayos X de las muestras CTH CI 5 M, CTH CI 10 M y CTH CI 15 M, CTH CI 30 M, CTH 40 M sintetizados con diferentes tiempos de tratamiento de microondas.

En la Figura III.1 se puede contemplar que existe un aumento de la cristalinidad al aumentar el tiempo de irradiación con microondas de 5 a 10 minutos, contrario a lo que ocurre al aumentar la irradiación de 10 a 15 minutos, después de este decremento de la cristalinidad existe un incremento al aumentar el tiempo de tratamiento desde 15 a 40 minutos. Al hacer una comparativa de cristalinidad, se puede observar que las muestras de 10 y 40 minutos de tratamiento presentan la mayor cristalinidad de todas las muestras; por lo que se considera a la muestra irradiada por 10 minutos como óptima debido al gasto energético. Ya que se puede observar que no existe un cambio considerable en la cristalinidad al dar tratamiento con MO por arriba de 15 minutos, con base a esto a las muestras con iones  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{NO}_3^{2-}$  se les dió tratamiento con MO de 5 a 15 minutos. También se pueden distinguir que las muestras CTH Cl 5 M y CTH Cl 10 M presentan picos cerca de  $20^\circ$  atribuibles a impurezas o precursores (nitratina), por otra parte se observa que las direcciones cristalográficas 018 y 009 se ven favorecidas con el aumento de tratamiento con microondas.

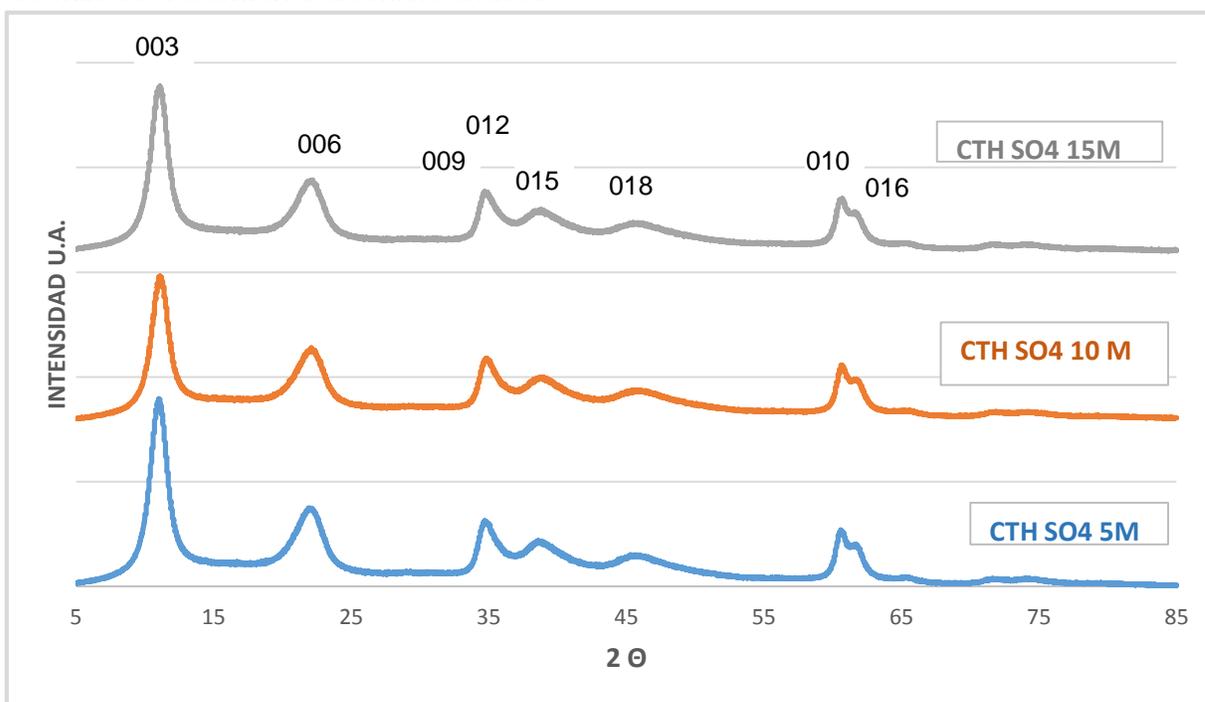
En la Figura III.2 se muestran los difractogramas de rayos X correspondientes a las muestras CTH NO3 5 M, CTH NO3 10 M y CTH NO3 15 M, sintetizadas a 5, 10, 15 minutos de tratamiento con microondas respectivamente.



**Figura III.2.** Difractogramas de rayos X de las muestras CTH NO3 5 M, CTH NO3 10 M y CTH NO3 15 M, sintetizados con diferentes tiempos de tratamiento de microondas.

En la Figura III.2 se puede observar que hay una relación inversamente proporcional, entre el tiempo de irradiación de ultrasonido y la cristalinidad de los CTH  $\text{NO}_3$ , ya que a medida que se incrementa el tiempo de irradiación disminuye la cristalinidad u ordenamiento, tomando como base la reflexión 003. Siendo la muestra de mayor cristalinidad la que fue sintetizada con un tratamiento de microondas de 5 minutos. Considerando el ancho de los picos no se observa un cambio significativo, por lo que el tamaño promedio de cristal se estima es muy similar. Puede observarse una pequeña impureza a aproximadamente a  $29^\circ$ , la cual se atribuye a la nitratina, debido a la deficiencia en los lavados de las muestras, siendo más intensa, para la muestra sintetizada a 15 minutos con microondas, en esta muestra pueden apreciarse de manera particular impurezas, atribuidas a los precursores, las cuales no fueron removidas de manera eficiente en los lavados. Por lo que el tiempo óptimo de síntesis es de 5 minutos.

En la Figura III.3 se presentan los difractogramas de rayos X correspondientes a las muestras CTH SO4 5 M, CTH SO4 10 M y CTH SO4 15 M sintetizadas a 5, 10, 15 min de tratamiento de microondas.



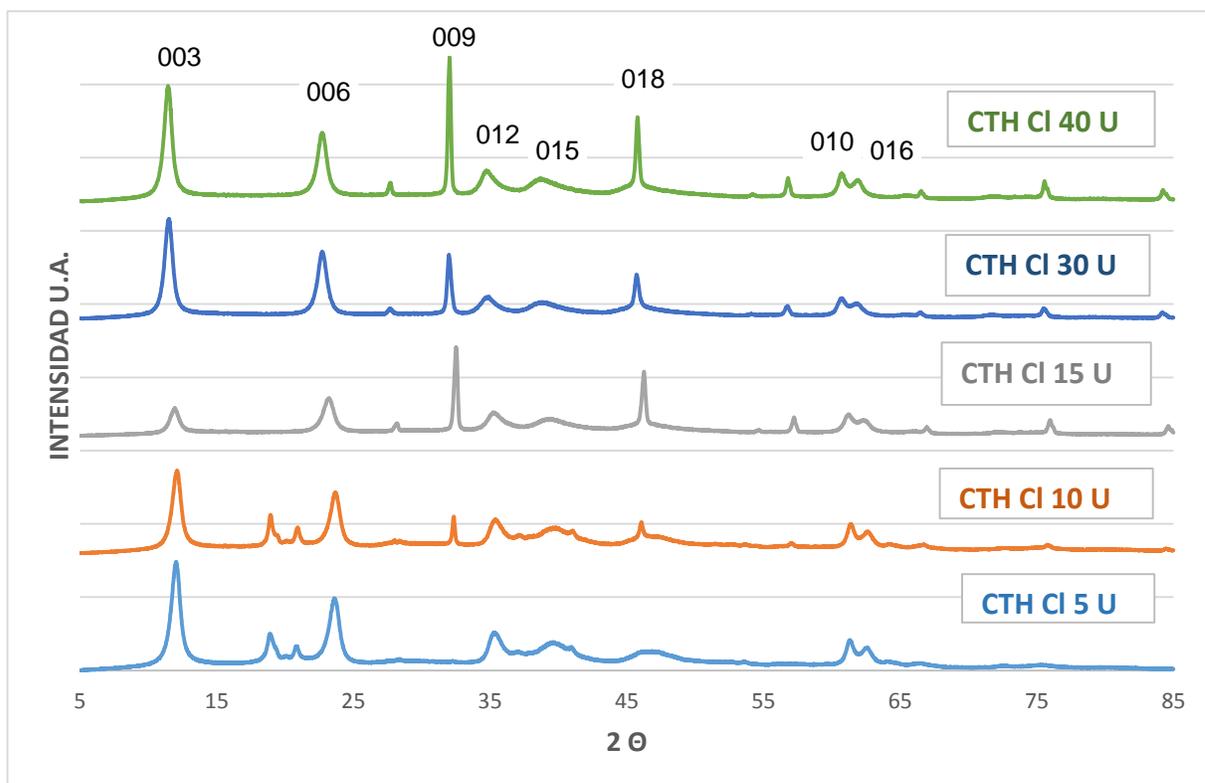
**Figura III.3.** Difractogramas de rayos X de las muestras CTH SO4 5 M, CTH SO4 10 M y CTH SO4 15 M, sintetizados con diferentes tiempos de tratamiento de microondas.

En la Figura III.3 se aprecia que de 5 a 10 minutos de irradiación con microondas disminuye la cristalinidad, y al pasar a 15 minutos, aumenta el ordenamiento o cristalinidad de los materiales sintetizados. Nuevamente y con base al ancho de los picos de difracción el tamaño promedio de cristal al parecer es el mismo. En este caso se obtuvieron muestras carentes de impurezas. Por lo que el comportamiento cristalográfico, puede atribuirse al componente interlaminar en conjunto con el tiempo de irradiación, siendo el tiempo optimo de 5 minutos.

### III.1.2. DRX para ultrasonido.

Para el tratamiento con ultrasonido se utilizó un equipo BRANSON 5510 que trabaja con una frecuencia de 40 kHz.

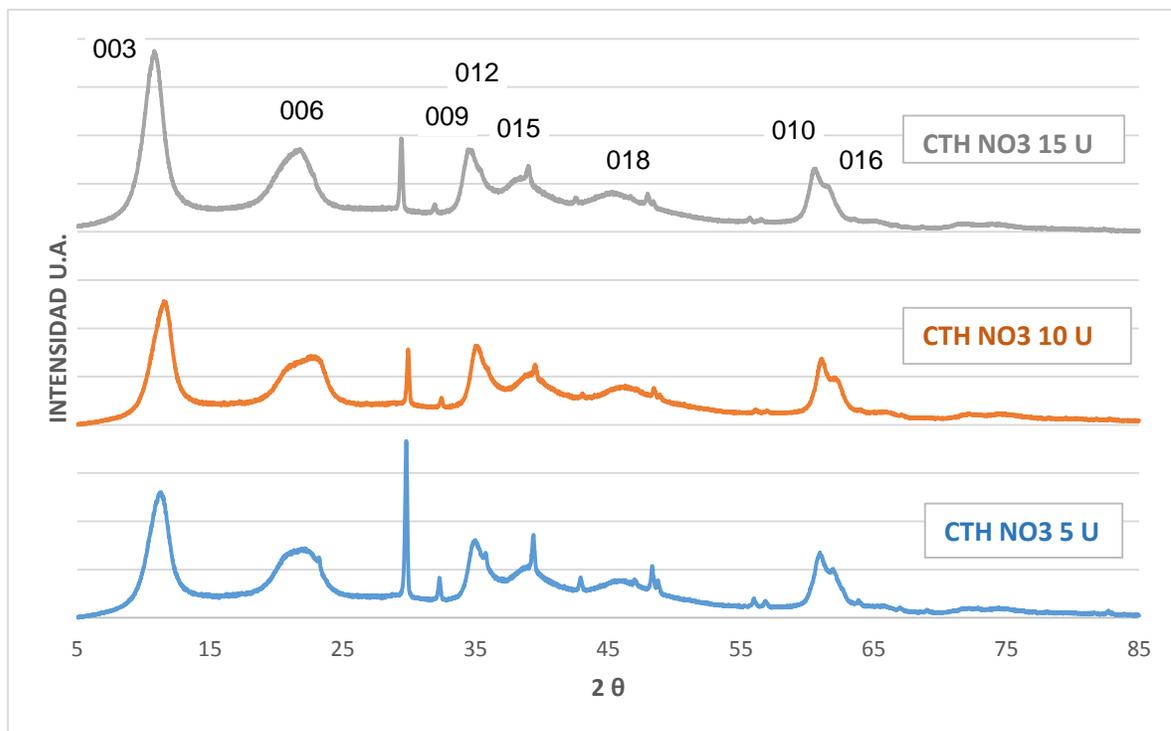
En la Figura III.4 se exponen los difractogramas de rayos X correspondientes a las muestras CTH CI 5 M, CTH CI 10 U y CTH CI 15 U, CTH 30 U, CTH CL 40 U sintetizadas a 5, 10, 15, 30 y 40 minutos de tratamiento de microondas.



**Figura III.4.** Difractogramas de rayos X de las muestras CTH CI 5 U, CTH CI 10 U y CTH CI 15 U, CTH CI 30 U, CTH CI 40 U sintetizados con diferentes tiempos de tratamiento de ultrasonido.

Para estas muestras se puede apreciar que existe una disminución en la cristalinidad al pasar de 5 a 15 minutos de tratamiento con ultrasonido, pero posteriormente existe un aumento en la misma en las muestras con 30 y 40 minutos de tratamiento. Al igual que las muestras sintetizadas con microondas se ve favorecido el crecimiento en las direcciones cristalográficas 009 y 018. Tanto la muestra de 5 como la de 40 minutos de tratamiento presentan la mayor cristalinidad de la serie; se escogió en este caso la de 5 minutos ya que se requiere menor energía y tiempo para su síntesis. Con base a lo anterior las muestras con componente interlamina  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{NO}_3^{2-}$  fueron sintetizadas con un periodo de tratamiento ultrasónico de 5 a 15 minutos.

La Figura III.5 se muestran los difractogramas de rayos X, correspondientes a las muestras CTH NO3 5 U, CTH NO3 10 U y CTH NO3 15 U, sintetizadas a 5, 10 y 15 min con irradiación ultrasónica respectivamente en la etapa de cristalización.

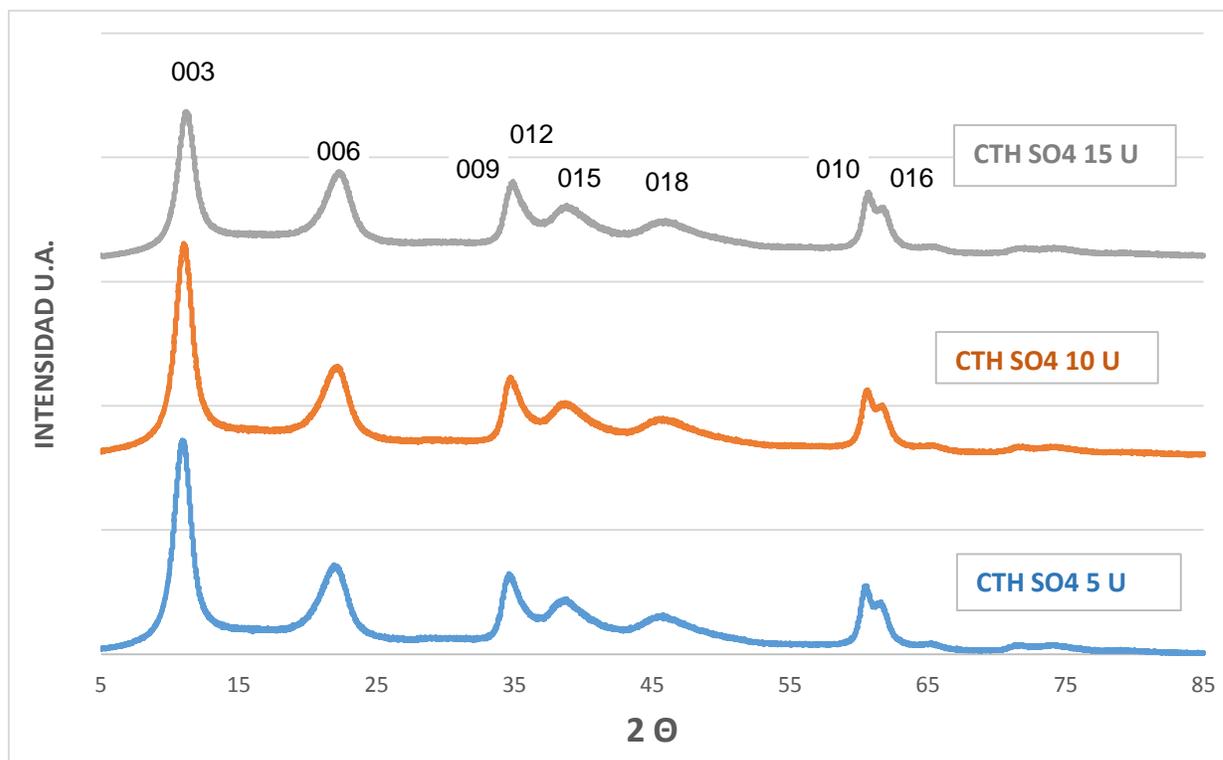


**Figura III.5.** Difractogramas de rayos X de las muestras CTH NO3 5 U, CTH NO3 10 U y CTH NO3 15 U, sintetizados con diferentes tiempos de tratamiento de microondas.

En este caso se observa el comportamiento inverso que para los especímenes sintetizados por irradiación de microondas, es decir a mayor tiempo de irradiación en este caso con ultrasonido, mayor cristalinidad u ordenamiento, por lo que la muestra

más cristalina u ordenada es la sintetizada a 15 minutos de irradiación de ultrasonido (CHT NO3 15 U); nuevamente se observa la nitratina en todos los casos y la muestra sintetizada a 15 min de irradiación CHT NO3 15 U, de nueva cuenta presenta impurezas, lo que hace sospechar un cambio de fase al incrementar el tiempo de irradiación no atribuido a impurezas, sino a la formación de nitratina, pues en este caso se observa, existe una evolución de esta estructura a medida que se incrementa el tiempo de irradiación de 5 a 15 min, e incluso puede observarse que a 5 minutos, aun se observan picos de difracción atribuibles a los precursores, por lo que en este caso el tiempo óptimo de síntesis es de 15 minutos.

En la Figura III.6 se presentan los difractogramas de rayos X correspondientes a las muestras CTH SO4 5 U, CTH SO4 10 U y CTH SO4 15 U sintetizadas a 5, 10, 15 min de tratamiento de microondas.



**Figura III.6.** Difractogramas de rayos X de las muestras CTH SO4 5 U, CTH SO4 10 M y CTH SO4 15 M, sintetizados con diferentes tiempos de tratamiento de microondas.

Para estas muestras se observa, siguen el mismo comportamiento que para las muestras con SO<sub>4</sub> en la interlámina y con tratamiento de MO, es decir, al aumentar el

tiempo de irradiación con ultrasonido se incrementa la cristalinidad y el tamaño promedio de cristal de nueva cuenta es prácticamente el mismo. Las muestras son completamente puras a diferencia de las nitradas y con componente interlaminar Cl-. Se consideró como óptimo la muestra con tratamiento de ultrasonido de 5 minutos.

### III.1.3. Comparativa ultra-MICROONDAS

En la Figura III.7 se presenta la evolución de la dirección cristalográfica 003 con diferentes tiempos de irradiación, tipos de tratamiento y componente interlaminar, para cada serie de CTH.

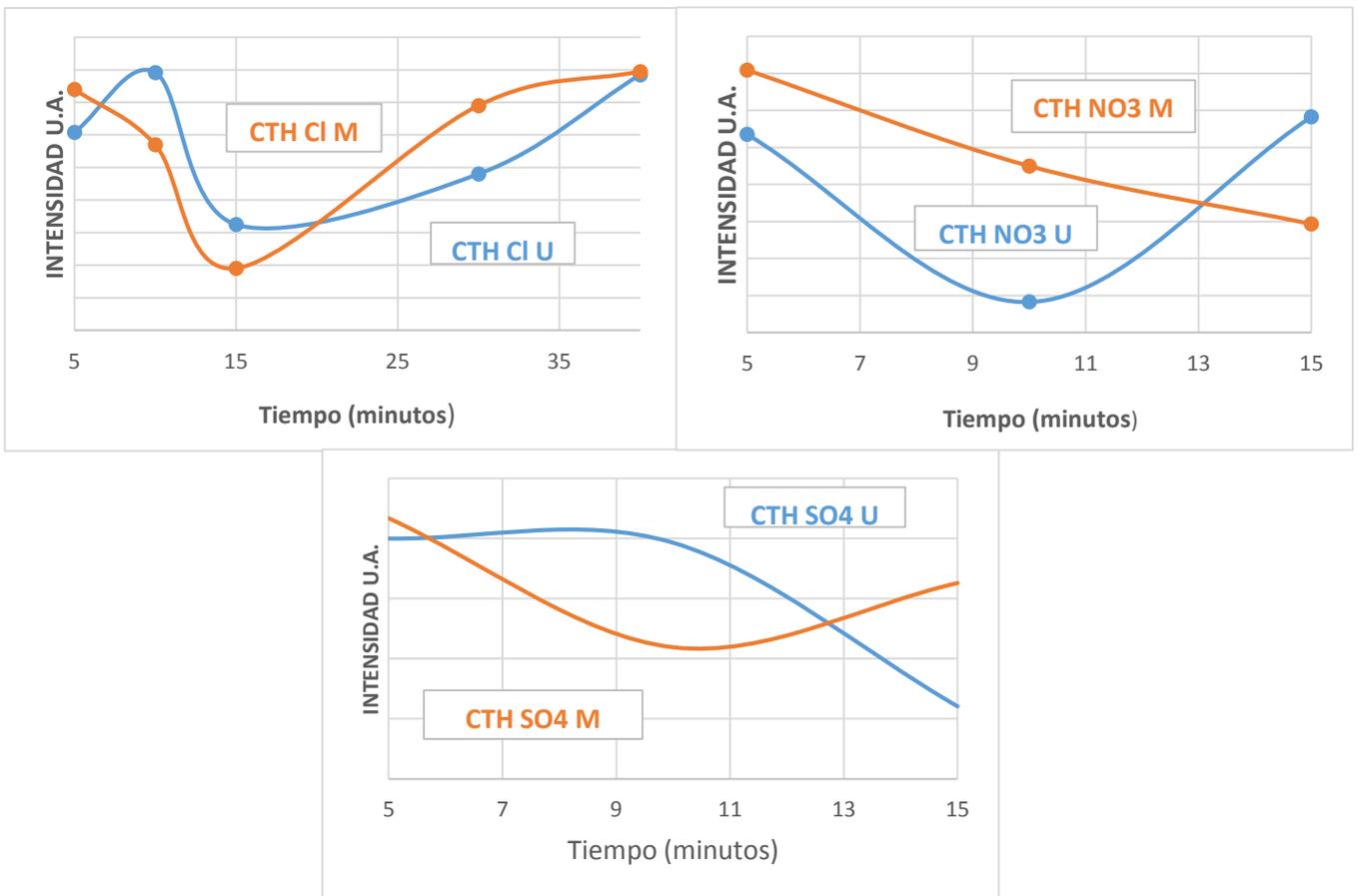


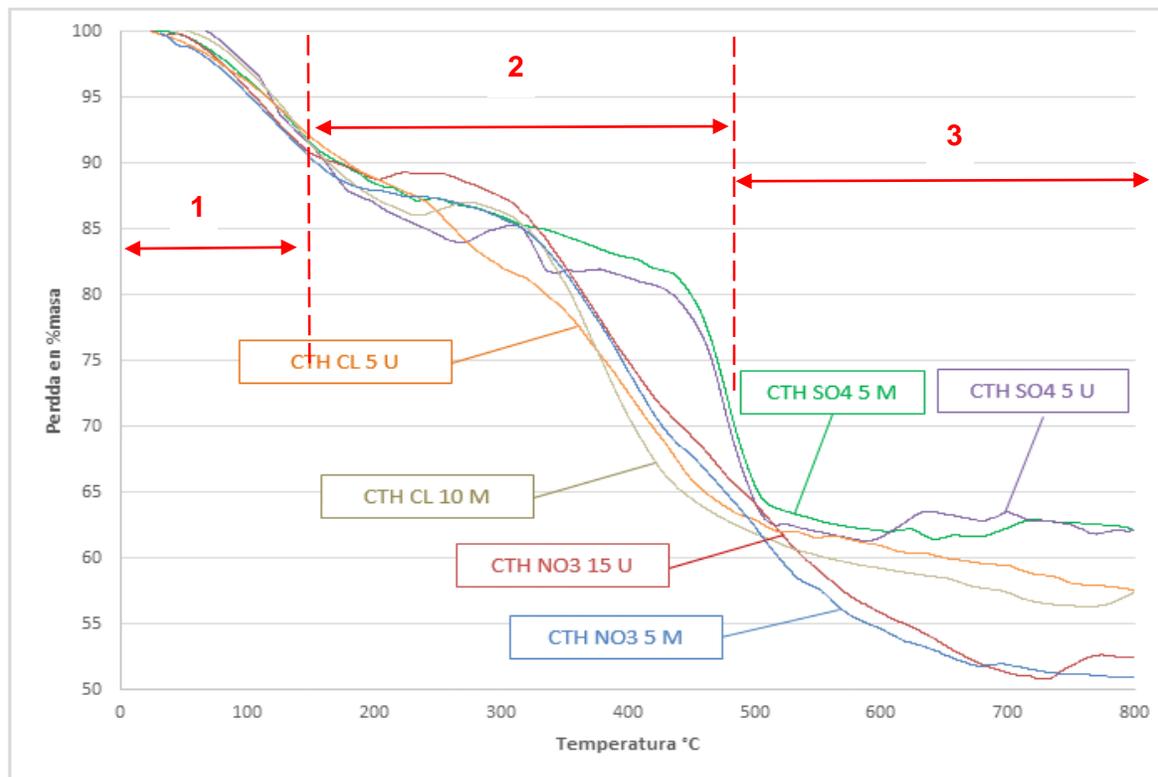
Figura III.7. Intensidad cristalográfica de la dirección cristalográfica 003.

Al comparar los tipos de irradiación (MO y US) se encontró que existe una dependencia de la cristalinidad con respecto al tiempo de irradiación y al componente interlaminar, es decir se encuentra un máximo de cristalinidad que posteriormente decrece; en donde el tiempo óptimo depende del componente interlaminar y del tipo

de irradiación. Se puede observar en la Figura III.7 a) que para las muestras con componente interláminar cloruro para microondas y ultrasonido hay un aumento en la intensidad hasta 10 min, después disminuye hasta los 15 minutos, para por ultimo aumentar hasta 40 minutos, motivo por el cual se decidió trabajar a un tiempo óptimo de irradiación para esta síntesis de 5 minutos (más información en la sección III.1.1). Para los CTH con nitratos en la interlámina y tratamiento de microondas se observa un decremento de la intensidad con el aumento del tiempo, mientras que en las muestras con ultrasonido se observa un mínimo en la intensidad a los 10 minutos. Finalmente para las muestras con sulfatos en la interlámina y tratamiento de ultrasonido hay un decremento de intensidad al aumentar el tiempo, y nuevamente para las de microondas se da un mínimo en la cristalinidad a los 5 minutos.

### III.1.3. Análisis térmico gravimétrico (TGA)

En la Figura 3.7 se reportan los termogramas para las muestras CTH NO3 5 M, CTH NO3 15 U y CTH SO4 5 M, CTH SO4 5 U, CTH CI 10 M y CTH CI 5 U.



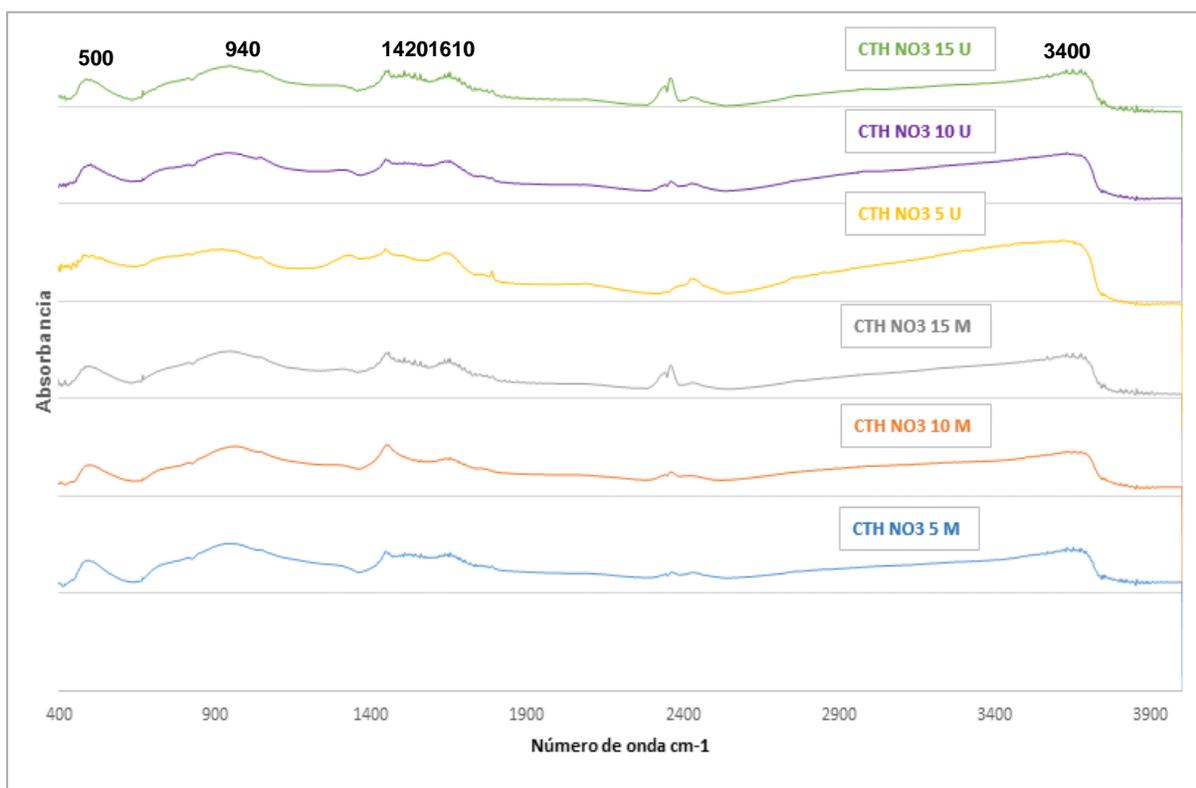
**Figura III.7.** Termogramas de las muestras CTH NO3 5 M, CTH NO3 15 U y CTH SO4 5 M, CTH SO4 5 U, CTH CI 10 M y CTH CI 5 U

En los termogramas se pueden observar tres regiones de pérdidas de masa, la primera de ellas se atribuye a la pérdida del disolvente (agua), ocluido en el espacio interlaminar; la segunda pérdida está relacionada a la descarbonatación de los aniones interlaminares y la tercera a la deshidroxilación de los grupos OH de las láminas, estas láminas se desprenden en forma de vapor y los compuestos restantes generan una mezcla de óxidos mixtos de aluminio y magnesio (López E., 1993).

Se puede observar en la Figura III.7 que todas las muestras presentan una primera pérdida de masa alrededor de 150 °C de entre 10% y 15% peso, posteriormente hay otra pérdida de masa hasta 400°C - 500 °C de entre 35% y 40% peso, que se atribuye a la pérdida de los aniones de los CTH. Por último se puede observar una tercera etapa de 600 °C en adelante, en la cual se efectúa el deslaminamiento de la capa brucita para dar origen a la formación de óxidos mixtos. Los CTH que se sintetizaron a partir de los mismos precursores presentan un comportamiento muy similar al ser sometidos a un calentamiento de hasta 800°C.

#### **III.1.4. Espectroscopia de infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR)**

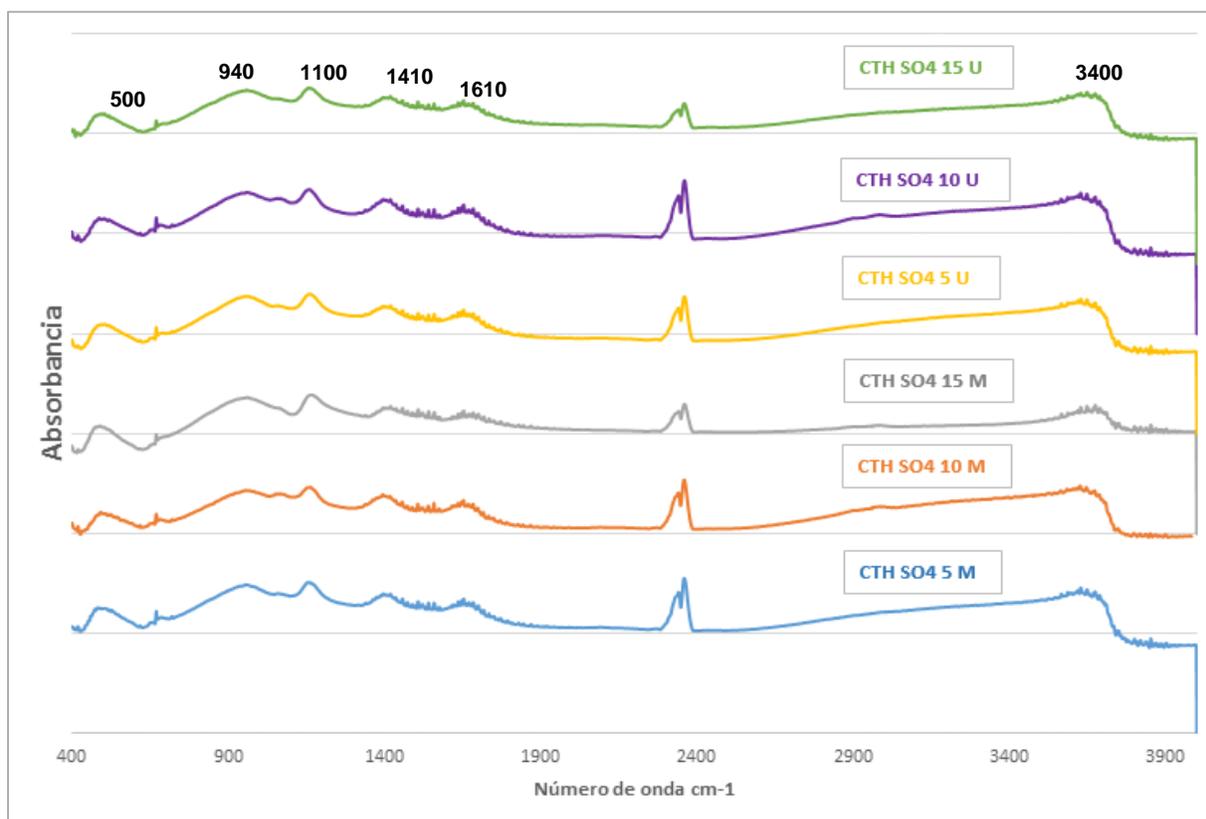
En la Figura III.8 se presentan los espectros FTIR obtenidos de los CTH sintetizados con componente interlaminar  $\text{NO}_3^{-1}$  sintetizados por irradiación de microondas y ultrasonido.



**Figura III.8.** Espectros FTIR de las muestras CTH NO3 5 M, CTH NO3 10 M, CTH NO3 15 M, CTH NO3 5 U, CTH NO3 10 U y CTH NO3 15 U.

En la Figura III.8 se puede apreciar que para todos los espectrogramas se presentan bandas características de los CTH con componente interlamilar nitrato. Se pueden identificar en cada uno de los espectrogramas, bandas amplias a número de onda ( $\nu$ ) de  $3400\text{ cm}^{-1}$  y a  $\nu\ 940\text{ cm}^{-1}$  que se atribuyen al  $\text{H}_2\text{O}$ ; a  $\nu\ 1610\text{ cm}^{-1}$  se observa otro pico que se relaciona con el estiramiento del enlace O-H, también asociado al agua (Wimonsong, P., 2013). En  $\nu$  de  $500\text{ cm}^{-1}$  y  $1420\text{ cm}^{-1}$  se pueden ver bandas asociada a la presencia ion nitrato. En base a todo lo anterior se determina que se obtuvieron las señales características atribuibles a CTH con componente interlamilar nitrato.

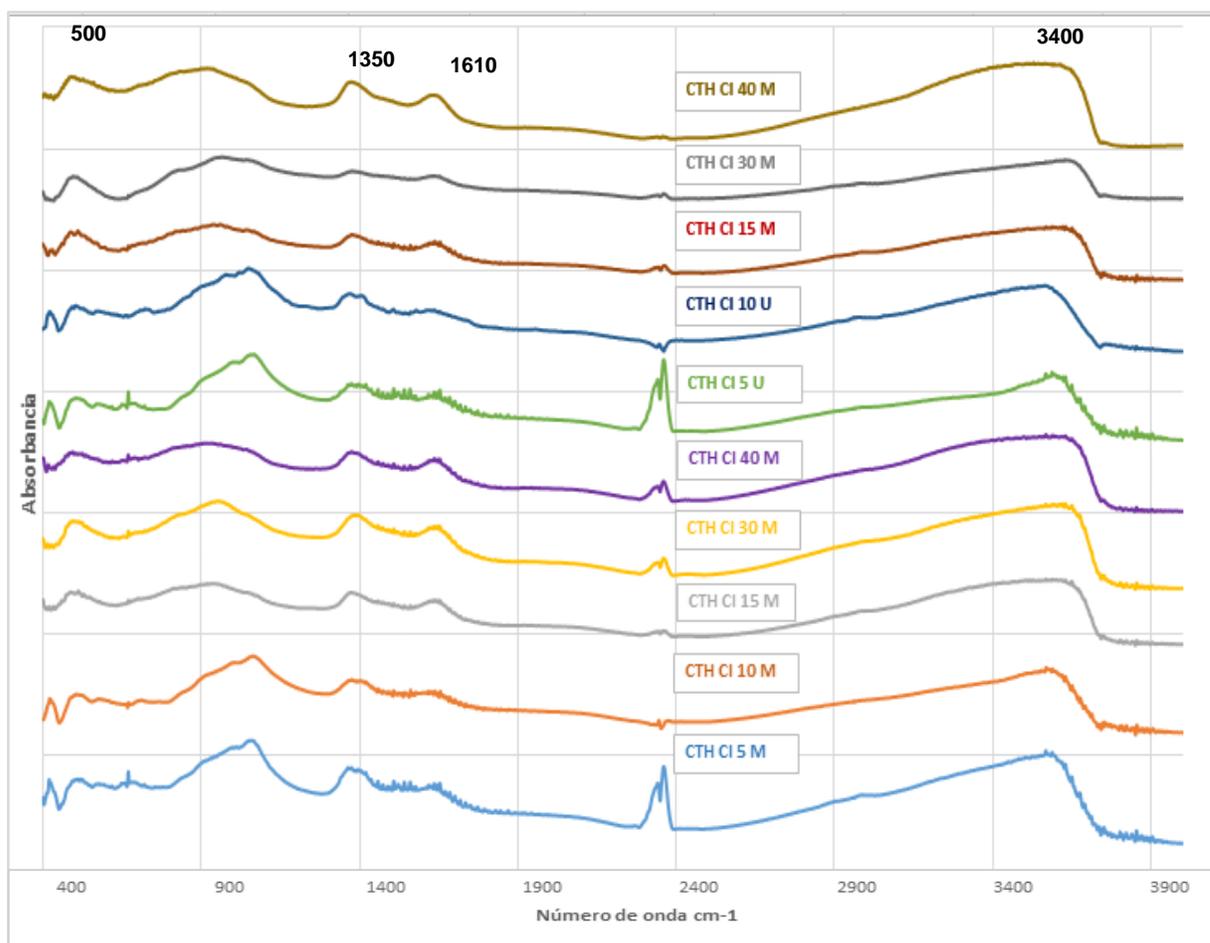
En la Figura III.9 se exhiben los espectros FTIR obtenidos de los CTH sintetizados por microondas y ultrasonido con componente interlamilar  $\text{SO}_4$ .



**Figura III.9.** Espectros FTIR de las muestras CTH SO4 5 M, CTH SO4 10 M, CTH SO4 15 M, CTH SO4 5 U, CTH SO4 10 U y CTH SO4 15 U.

En la Figura III.9 es posible apreciar que para todos los espectrogramas se presentan bandas características de los CTH. Se identifican en cada caso, bandas amplias a número de onda ( $\nu$ ) de  $3400 \text{ cm}^{-1}$  y a  $\nu 940 \text{ cm}^{-1}$  que se atribuyen de nueva cuenta al  $\text{H}_2\text{O}$ ; a  $\nu 1610 \text{ cm}^{-1}$  se identifica otro pico que se relaciona con el estiramiento del enlace O-H (Wimonsong, P., 2013). En  $\nu$  de  $1100 \text{ cm}^{-1}$  se observa otra banda asociada a la presencia ion sulfato (S-O), en  $\nu$  de  $1410$  se encuentra una banda probablemente al algún armónico del ion sulfato. Con base a todo lo anterior se determina que de igual manera se obtuvieron las señales características de los CTH con componente interlamilar sulfato.

En la Figura III.10 se muestran los espectros FTIR obtenidos de los CTH sintetizados con componente interlamilar Cl.



**Figura III.10.** Espectros IR de las muestras CTH CI 5 M, CTH CI 10 M, CTH CI 15 M, CTH CI 30 M, CTH CI 40 M, CTH CI 5 U, CTH CI 10 U, CTH CI 15 U, CTH CI 30 U, CTH CI 40 U.

En la Figura III.10 se identifican en cada uno de los espectrogramas, bandas a  $\nu$  3400  $\text{cm}^{-1}$  y a  $\nu$  940  $\text{cm}^{-1}$  atribuidas de nueva cuenta al agua  $\text{H}_2\text{O}$ , se identifica nuevamente el pico  $\nu$  1610  $\text{cm}^{-1}$  que se relaciona con el estiramiento del enlace O-H (Wimonsong, P., 2013). En  $\nu$  de 1350  $\text{cm}^{-1}$  se observa otra banda asociada a la presencia ion cloruro. En base a todo lo anterior se determina que se obtuvieron los picos característicos de CTH sin impurezas.

Cabe señalar que por esta técnica no es posible identificar con exactitud el material analizado, ya que la técnica solo proporciona información de grupos funcionales presentes en la es estructura.

### III.1.5. Área superficial específica BET de los CTH.

Se determinó el área superficial en un solo punto (0.23 P/Po) de los materiales sintetizados que se escogieron para realizar la sorción. Las áreas determinadas se pueden observar en la Tabla III.2.

Tabla III.2 Áreas superficiales

COMPUESTO	AREA SUPERFICIAL (m <sup>2</sup> /g)
CTH NO3 5 M	18
CTH NO3 15 U	44
CTH SO4 5 M	22
CTH SO4 5 U	30
CTH Cl 10 M	73
CTH Cl 5 U	13

Se puede apreciar en la Tabla III.2 que para los compuestos sintetizados a diferentes tiempos de irradiación a partir de precursores NO<sub>3</sub><sup>-2</sup> y SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>, puede observarse que los materiales sintetizados con tratamiento de ultrasonido, el cual es un efecto inverso al que presentan los compuestos sintetizados a con componente interlaminar Cl<sup>-</sup>, donde los CTH sintetizados con tratamiento de microondas tienen una mayor área superficial. Al hacer un comparativo entre las muestras con componente interlaminar SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> y con un mismo tiempo de tratamiento se puede observar que con tratamiento de ultrasonido se presenta una mayor área superficial.

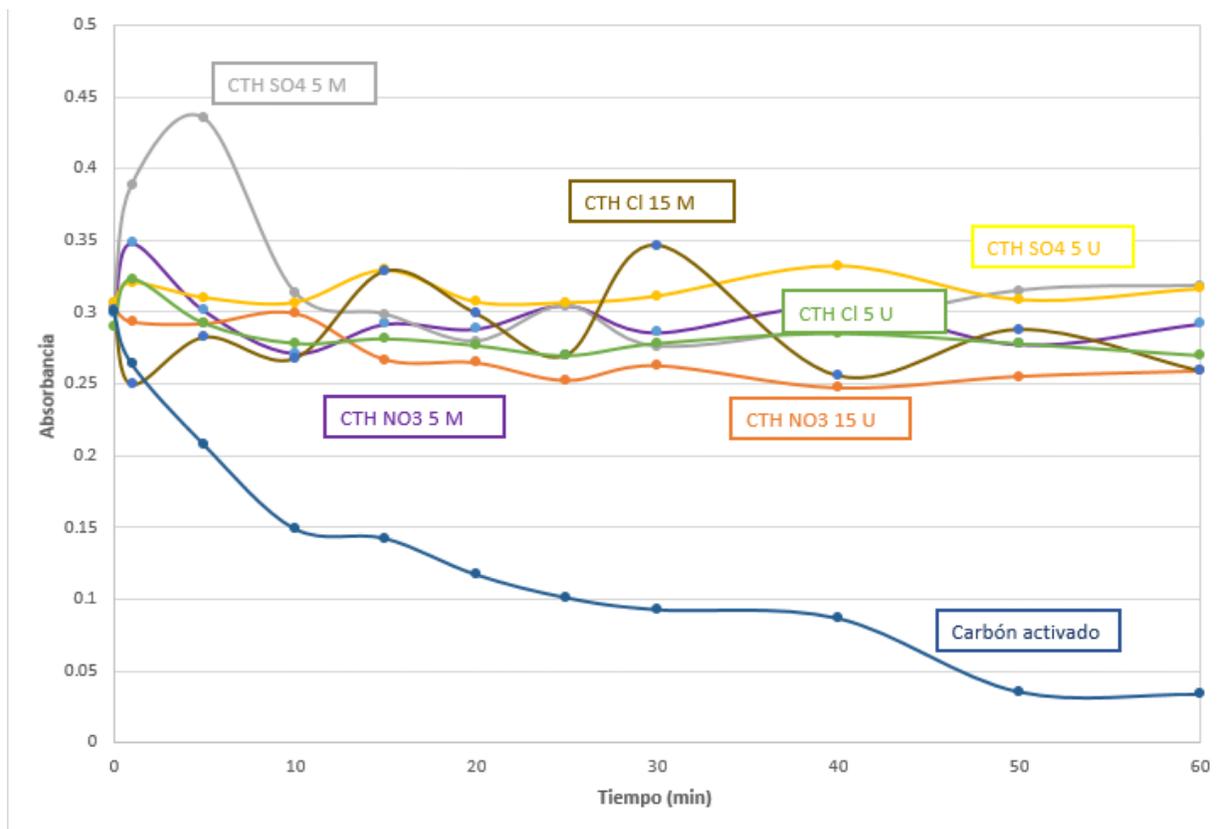
Con base a la caracterización efectuada se escogieran las muestras: CTH Cl 15 M, CTH Cl 5 U CTH, NO3 5 M, CTH NO3 15 U, CTH SO4 5 M, CTH SO4 5 U, ya que son las que presentan mayor cristalinidad de cada serie, debido a que al realizar la selección no se contaba con los valores de área superficial.

### III.1.6. Evaluación de los CTH

La evaluación de los CTH sintetizados por irradiación de microondas y ultrasónica respectivamente se realizó, monitoreando la concentración de diclofenaco en agua mediante espectroscopia de UV-Vis.

La longitud de onda en que se realizó la medición de la absorbancia en espectrofotómetro Uv-vis fue de 273 nm. Se empleó una masa de 0.1 g para 10 ml de solución contaminante a 10 ppm, empleando como sorbentes los CTH sintetizados y carbón activado como parámetro de comparación.

En la Figura III.11 se presentan los perfiles de sorción para el diclofenaco obtenidos después de un contacto de una hora entre los CTH y el carbón activado con una solución de 10 ppm de diclofenaco.

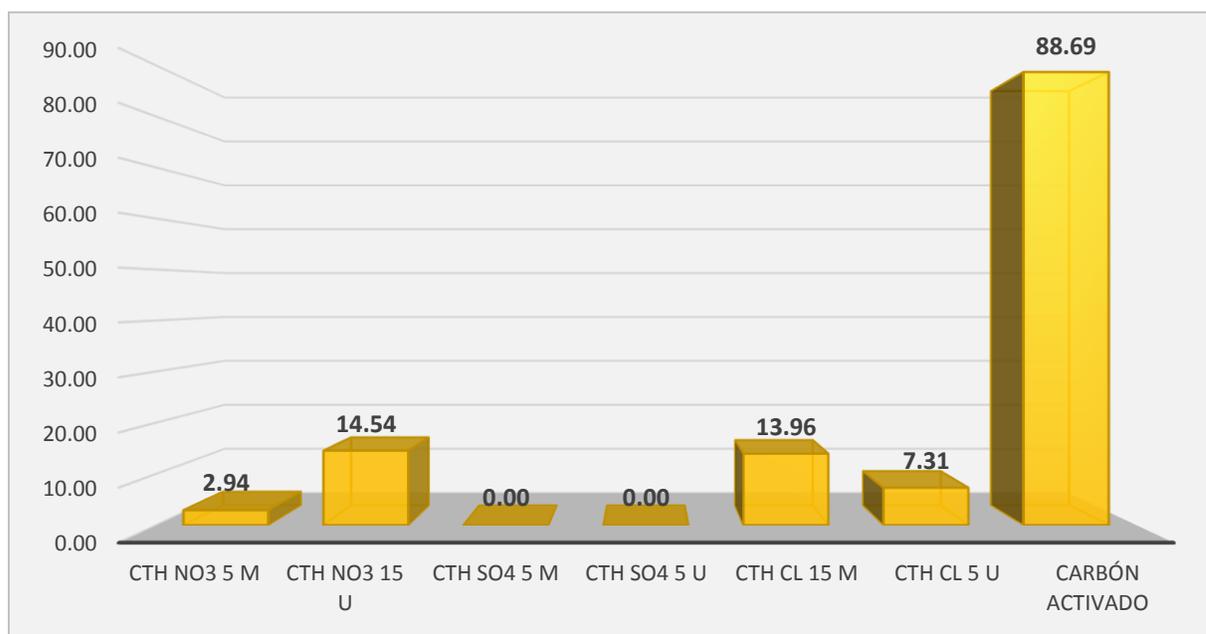


**Figura III.11.** Absorbancias obtenidas en la sorción de diclofenaco utilizando las muestras: CTH NO3 5 M, CTH NO3 15 U, CTH SO4 5 M, CTH SO4 5 U, CTH CI 15 M, CTH CI 5 U y carbón activado.

En el perfil presentado en la Figura III.11 se puede contemplar que los CTH sintetizados son inestables por 30 minutos. También se puede observar que los CTH con componente interlamilar  $SO_4^{2-}$  no sorben el diclofenaco en las condiciones

probadas ya que presentan un porcentaje nulo de sorción; mientras que los CTH con componente interlaminar  $\text{NO}_3^-$  y  $\text{Cl}^-$  si presentan un proceso de sorción en el diclofenaco de máximo 15%.

Para realizar una mejor comparativa de la sorción de los materiales estudiados; a continuación se presentan los porcentajes de sorción de diclofenaco con los CTH y del carbón activado en la Figura III.12.



**Figura III.12.** Porcentajes de sorción de diclofenaco (solución 10 ppm) utilizando los CTH sintetizados y de carbón activado, después de un contacto de 1 hr.

En la Figura III.12 se puede apreciar que los CTH sintetizados con componente interlaminar  $\text{SO}_4^{2-}$  no sorben el diclofenaco presente en agua. Por otro lado también se puede observar que de los compuestos sintetizados, el que presenta una mayor sorción del diclofenaco en agua es la muestra con componente interlaminar  $\text{NO}_3^{2-}$  y un tratamiento de 15 minutos con ultrasonido (CTH NO3 15 U), la cual sorbe 14.5% del diclofenaco presente en el agua después de 1 hora de contacto, seguida de CTH Cl 15 M, CTH Cl 5 U y CTH NO3 5 M con una sorción de 13.9%, 7.3% y 2.9% respectivamente. Otra cosa a destacar es que el carbón activado presenta una sorción considerable para la sustancia ya mencionada, teniendo un 88.7% de sorción después

de 1 hora de contacto, por lo que se le considera como el material más recomendable para la sorción de este tipo de compuestos.

### III.1.7. Análisis área superficial-sorción.

En la Figura III.3 se presentan las áreas superficiales y los porcentajes de sorción de los materiales sintetizados.

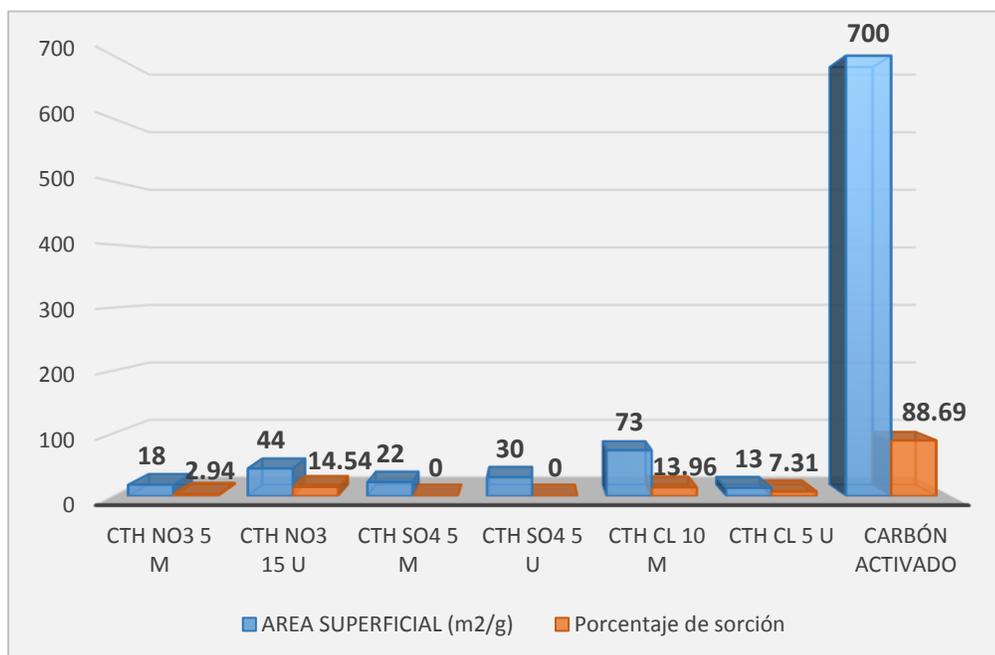


Figura III.13 Áreas superficiales y porcentajes de sorción de los CTH sin calcinar.

En la Figura III.13 se puede apreciar que existe una relación en el incremento del área superficial con el aumento del % sorción, es decir a mayor área mayor sorción para los compuestos analizados con el mismo componente interlaminar; presentando la muestra CTH NO<sub>3</sub> 5 M un área de 18 m<sup>2</sup>/g y una sorción de 2.9% comparada con la muestra CTH NO<sub>3</sub> 15 U con área de 44 m<sup>2</sup>/g y una sorción de 14.5%; de igual manera se pueden comparar los CTH con componente interlaminar Cl<sup>-</sup> donde la muestra CTH Cl 5 U presenta un área de 13 m<sup>2</sup>/g y una sorción de 7.3% mientras que la muestra CTH Cl 10 M tiene un área de 73 m<sup>2</sup>/g y una sorción de 13.9 %, para este análisis se excluye a los CTH con componente interlaminar SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> debido a no presentan sorción del diclofenaco. Por otra parte haciendo una comparativa proporcional de área-%sorción, se puede observar que los CTH presentan una mayor proporción en estos dos parámetros comparándolos con el carbón activado, teniendo

el carbón activado 8 veces más área pero 5 veces más % de sorción aproximadamente; por lo que se recomienda estudiar este tipo de compuestos buscando un incremento en el área en estudios futuros.

De acuerdo a lo observado en la Figura III.13 se puede concluir que existe una relación directamente proporcional entre el área y el porcentaje de sorción, sin tomar en cuenta a lo CTH con  $\text{SO}_4^{2-}$  en la interlámina ya que estos mostraron una nula capacidad para sorber el diclofenaco.

Los CTH fueron calcinados para obtener óxidos mixtos, los cuales han demostrado tener una buena capacidad para sorber contaminantes y no intercambiar aniones al sistema. A continuación se presenta su caracterización.

### III.2. Compuestos Tipo Hidrotalcita (CTH) calcinados

En este apartado se presentan los resultados de la caracterización y de la sorción de los CTH sintetizados que no se sometieron a calcinación,

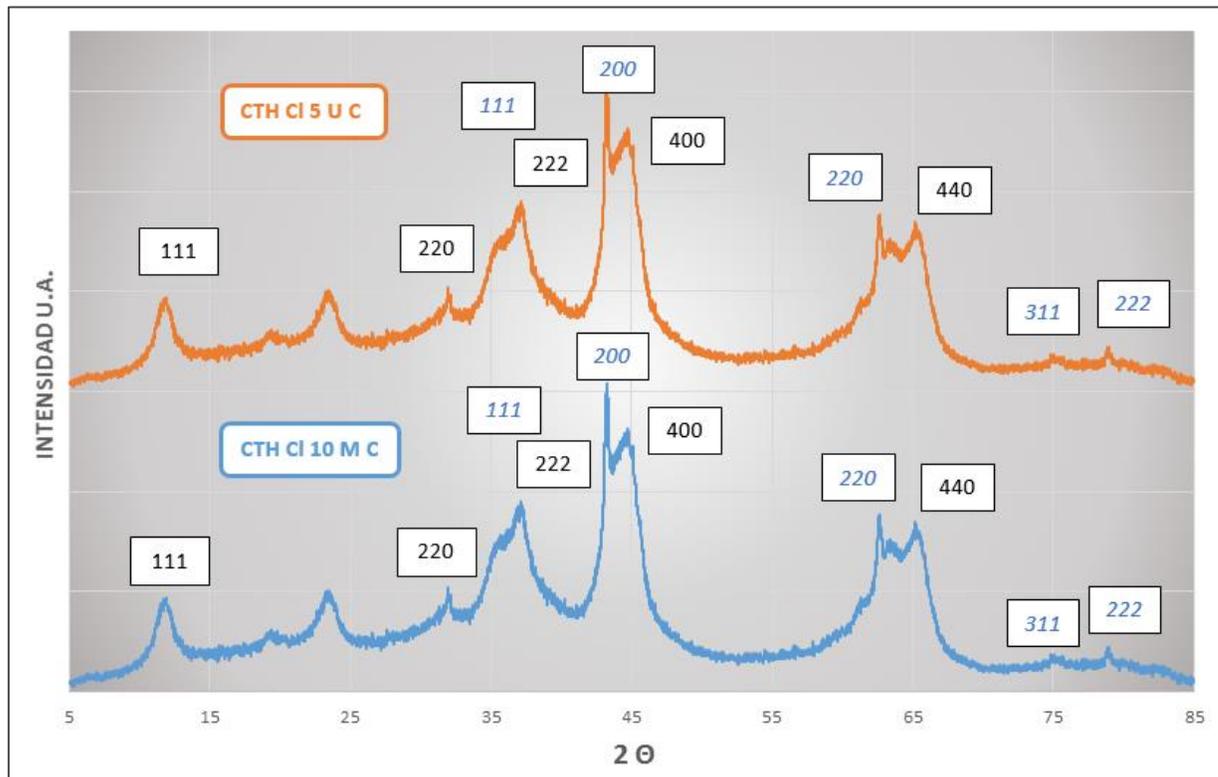
En la Tabla III.3 se muestra la clave de identificación de los CTH después de la calcinación y las condiciones de calcinación

**Tabla III.3** Nombres de identificación y condiciones de calcinación de los CTH que se calcinaron

Nombre de identificación	CTH del que procede	Temperatura de calcinación	Tiempo
CTH NO3 5 M C	CTH NO3 5 M	585 °C	8 horas
CTH NO3 15 U C	CTH NO3 15 U		
CTH SO4 5 M C	CTH SO4 5 M		
CTH SO4 5 U C	CTH SO4 5 U		
CTH Cl 10 M C	CTH Cl 10 M		
CTH Cl 5 U C	CTH Cl 5 U		

### III.2.1. DRX para los CTH calcinados.

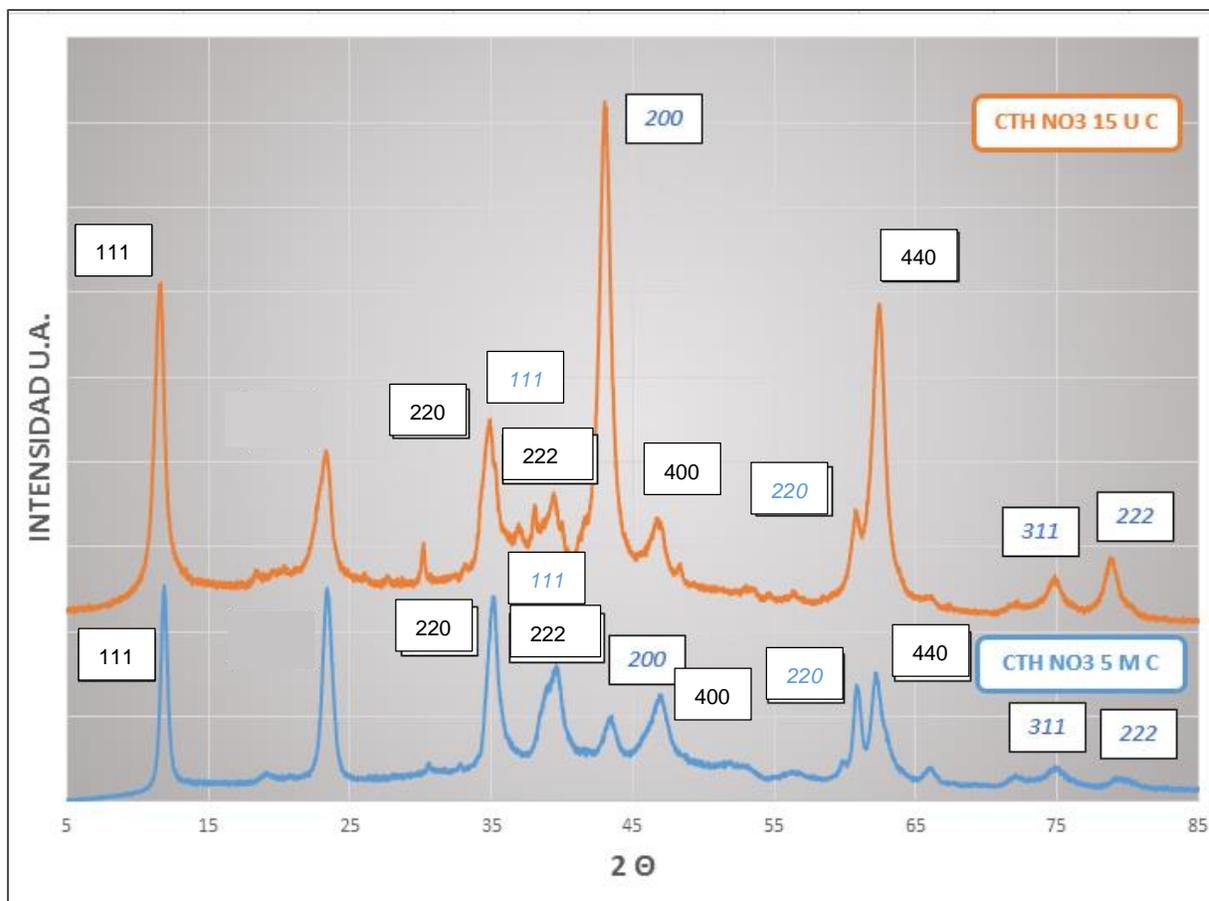
En la Figura III.14 se presentan los difractogramas de rayos X correspondientes a las muestras CTH CI 10 M C, CTH CI 15 U C calcinadas a 585 °C por 8 hrs.



**Figura III.14.** Difractogramas de rayos X de las muestras calcinadas CTH CI 10 M C, CTH CI 5 U C.

En la Figura III.14 se puede observar que las muestras CTH CI 10 M C y CTH CI 5 U C presentan los picos característicos del óxido de aluminio-magnesio y del óxido de magnesio de acuerdo con las cartas con número de identificación JCPDS 01-077-1203 y [01-079-0612](#) respectivamente, por lo que se puede inferir que se obtuvieron óxidos mixtos en ambos casos como se esperaba.

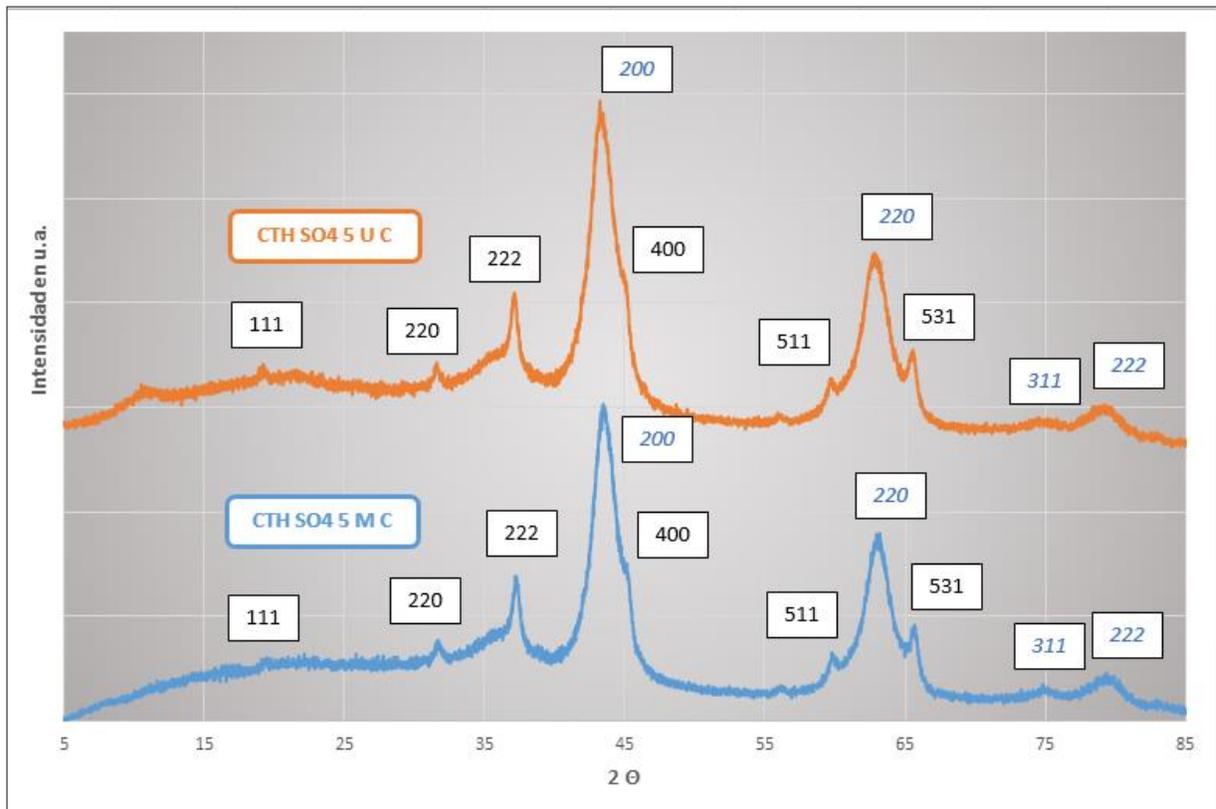
En la Fig III.15 se exhiben los difractogramas correspondientes a las muestras CTH NO3 5 M C y CTH NO3 15 U C.



**Figura III.15.** Difractogramas de rayos X de las muestras calcinadas CTH NO3 5 M C, CTH NO3 15 U C.

En la Figura 3.15 se puede apreciar que las muestras CTH NO3 M C y CTH NO3 15 U C presentan los picos característicos de óxidos de aluminio-magnesio y del óxido de magnesio de acuerdo a las cartas con número de referencia JCPDS 01-077-1203 y 01-079-0612 respectivamente. Debido a lo anterior se puede inferir que los CTH formaron óxidos mixtos.

En la Figura III.16 se presentan los difractogramas correspondientes a las muestras CTH SO4 5 M C y CTH SO4 5 U C.



**Figura III.16.** Difractogramas de rayos X de las muestras calcinadas CTH SO4 5 M C, CTH SO4 5 U C.

En la Figura III.16 se puede observar que las muestras CTH SO4 5 M C y CTH SO4 5 U C presentan los picos característicos del óxido de aluminio-magnesio y del óxido de magnesio de acuerdo a las cartas JCPOS 01-073-1959 y [01-074-225](#) respectivamente. Por lo que se deduce que si se obtuvieron óxidos mixtos.

Se puede inferir que en todas las muestras calcinadas se obtuvieron los óxidos mixtos esperados.

### III.2.2. Área superficial específica BET de los CTH calcinados.

Se determinó el área superficial específica en un solo punto (0.23 P/Po) de los materiales CTH calcinados. Las áreas determinadas se pueden observar en la Tabla III.4.

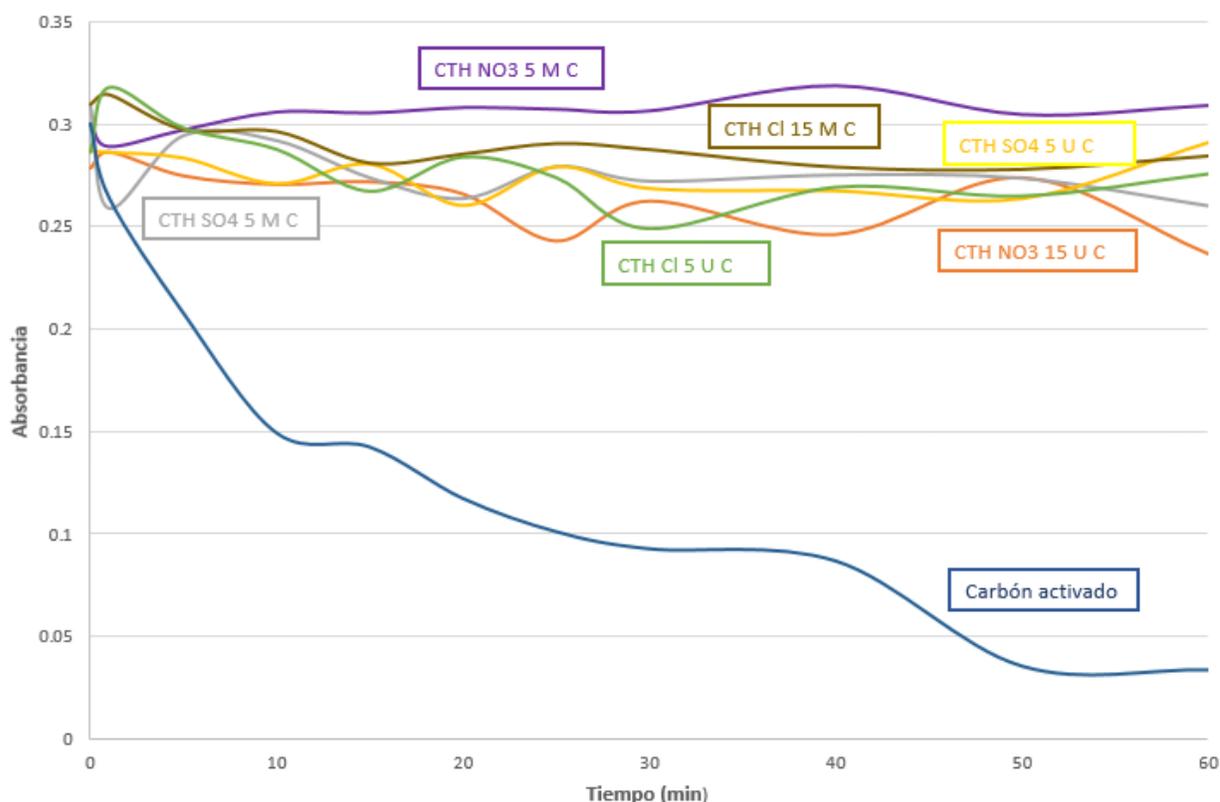
**Tabla III.4** Áreas superficiales específicas de los CTH calcinados

COMPUESTO	AREA SUPERFICIAL (m <sup>2</sup> /g)
CTH NO3 5 M C	29
CTH NO3 15 U C	45
CTH SO4 5 M C	27
CTH SO4 5 U C	42
CTH Cl 10 M C	43
CTH Cl 5 U C	51

Se puede apreciar en la Tabla III.4 que para los compuestos sintetizados con un tratamiento de ultrasonido y posteriormente calcinados, presentan un área superficial específica mayor que los sintetizados a partir de micro ondas; también se puede observar acorde a la tabla, que al calcinar los CTH sintetizados hubo un incremento de área superficial específica, exceptuando la muestra CTH Cl 10 M. Este aumento de área en la mayoría de los compuestos se atribuye que al calcinar los CTH se crean estructuras con morfologías diferentes a la de partida, las cuales en este caso en su mayoría incrementan el área superficial específica.

### III.2.3. Evaluación de los CTH calcinados

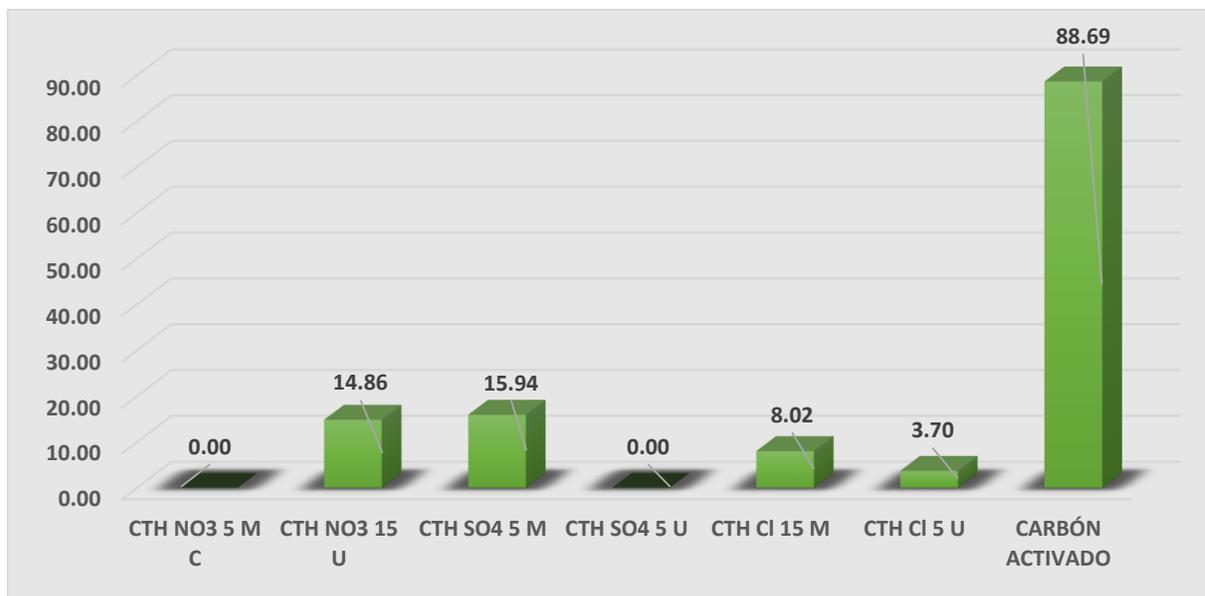
En la Figura III.17 se presenta los perfiles de sorción para el diclofenaco, obtenidos después de un contacto de una hora entre los CTH calcinados y el carbón activado con una solución de 10 ppm de diclofenaco.



**Figura III.17.** Absorbancias obtenidas en la sorción de diclofenaco utilizando las muestras calcinadas: CTH NO3 5 M C, CTH NO3 15 U C, CTH SO4 5 M C, CTH SO4 5 U C, CTH Cl 15 M C, CTH Cl 5 U C y carbón activado.

En el perfil presentado en la Figura III.17, se puede ver que los CTH calcinados, presentan el mismo periodo de estabilización pero en menor proporción; también se puede observar que en este caso las muestras CTH NO3 5 M C y CTH SO4 U C no presentan sorción de diclofenaco en las condiciones probadas; mientras que las muestras CTH SO4 5 M C y CTH NO3 15 U C presentan la mayor sorción del diclofenaco atribuible a la nueva textura generada.

A continuación en la Figura III.18 se presentan los porcentajes de sorción de diclofenaco de los CTH calcinados y del carbón activado usado como referencia.

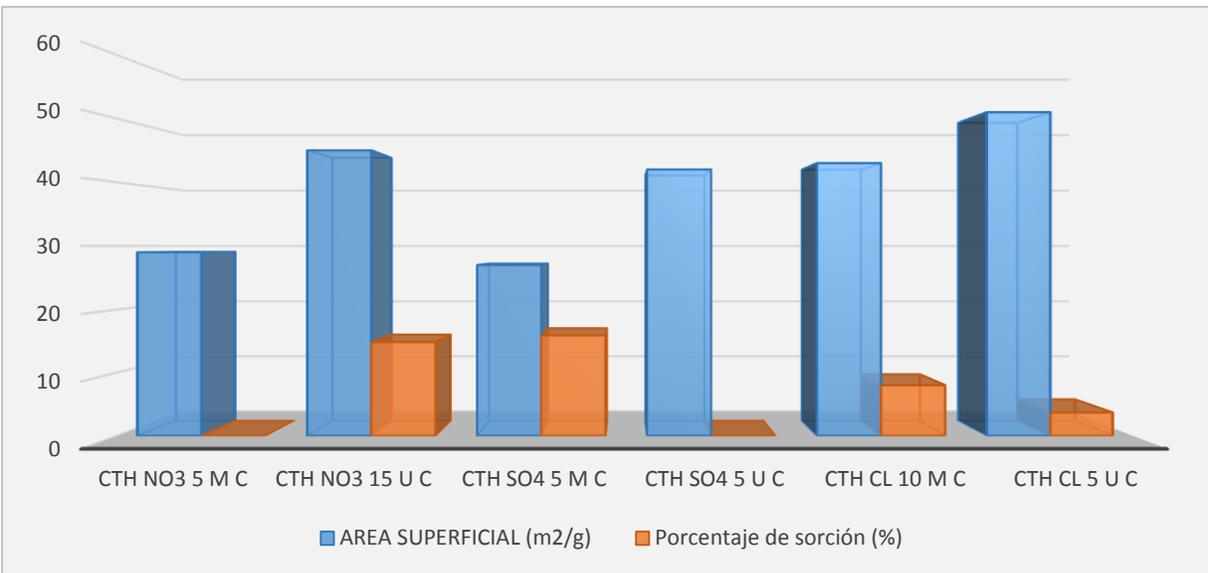


**Figura III.18.** Porcentajes de sorción de diclofenaco (solución 10 ppm) utilizando los CTH sintetizados que posteriormente se sometieron a calcinación y de carbón activado, después de un contacto de 1 hr.

En el Figura III.18, se puede observar que hubo un cambio en la capacidad de sorción del diclofenaco una vez calcinados los CTH en comparación con los CTH no calcinados; en este caso el que tuvo una mayor sorción fue la muestra CTH 5 SO4 M C con aproximadamente un 16 % de sorción de diclofenaco; lo que es mayor que el porcentaje de la muestra con mayor sorción de los CTH sin calcinar; la cual sorbió un 14.5 %. Se continúa teniendo una gran diferencia en la sorción del diclofenaco entre los compuestos sintetizados y el carbón activado, siendo el carbón activado el material que tiene una mayor capacidad para sorber el diclofenaco.

#### III.2.4. Análisis área superficial-sorción para los CTH calcinados.

En la Figura III.19 se presentan las áreas superficiales y los porcentajes de sorción de los materiales sintetizados.



**Figura III.19.** Áreas de sorción y porcentajes de sorción de los CTH calcinados.

En la Figura III.19 se puede observar que el compuesto con menor área superficial específica fue el que presentó el porcentaje de sorción más alto, por otra parte el material con la mayor área superficial específica presentó un porcentaje de sorción bajo, por lo anterior se puede concluir que para los materiales que fueron calcinados no existe una relación entre el área superficial específica y el porcentaje de sorción, atribuible a mayoritariamente a fenómenos electrostáticos, más que a los difusivos.

## CONCLUSIONES

Se obtuvieron CTH con componente interlamilar  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  y  $\text{SO}_4^{2-}$  mediante el método coprecipitación con tratamiento de microondas y ultrasonido de manera satisfactoria.

Se encontró que los tiempos óptimos de tratamiento de ultrasonido y microondas se encuentran entre 5 y 15 minutos. Puede establecerse que no existe una relación entre la cristalinidad y el tipo de tratamiento (microondas o ultrasonido) a un mismo tiempo de irradiación.

Para los compuestos calcinados se obtuvo una mezcla de óxidos mixtos de aluminio-magnesio con óxidos de magnesio, para todas las muestras calcinadas.

Para los CTH sin calcinar se encontró que existe una relación directamente proporcional entre el área superficial específica y el porcentaje de sorción, sin tomar en cuenta a lo CTH con  $\text{SO}_4^{2-}$  en la interlamina ya que estos mostraron una nula capacidad para sorber el diclofenaco. Por otra parte se observó que los CTH sintetizados presentaron una mayor relación entre área superficial específica y % de sorción que el carbón activado, por lo que pudieran funcionar como mejores sorbentes al incrementar su área superficial específica.

Se encontró que al ser calcinados los CTH sintetizados, se obtuvo un aumento del área superficial específica exceptuando a las muestra CTH Cl 10 M, donde existió una disminución del área superficial. Además se encontró que para los CTH calcinados no existe una relación entre el área superficial y la sorción de diclofenaco.

## BIBLIOGRAFÍA

### ARTICULOS, LIBROS Y TESIS

Anda P., "**Química 2**", Editorial Umbral-México, 2005, 139.

Barceló D., López M., "**Contaminación y calidad del agua, el problema de los contaminantes emergentes**", Instituto de Investigaciones Químicas y Ambientales-CSIC-Barcelona, 2008, 12.

Bolong N., Ismail A., Salim M., Matsuura T., **A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal**, Desalination, 2009, 239, 229.

Caballero C., Gonzalez-Meneses A. (2000), "**Tratado de Pediatría social**", Ediciones Díaz de Santos, 2000, 200.

Cavani F., Trifirtó F., Vaccari A., "**Hydrotalcite-Type Anionic Clays: Preparation, properties and applications**"; Catalysis Today, 1991, 11, 173.

Daughton C., Ternes T., "**Pharmaceuticals and personal Care products in the Environment: Agents of Subtle Change**", Health perspect, 1999, 107, 907.

Díaz I., Rivas V., Rocha J., Carda J., "**Estudio de la descomposición térmica de compuestos tipo hidrotalcita**" *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 2002, 41, 411.

Dávila V. y Muñoz E. (2005), "**Nuevos compuestos tipo hidrotalcita sintetizados por combustión: su efecto memoria**", Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, 2005, 8.

Fonfría R., Ribas J., "**Ingeniería ambiental: contaminación y tratamientos**", Alfa-omega, 1999, 30.

- Gil J., Soto A., Usma J., Gutierrez O., "**Contaminantes emergentes en aguas, efectos y posibles tratamientos**", Producción+limpia, 2013, 7, 52.
- Heberer T., Grundwasser K., Schmidt-Bäumier K., Stan H., "**Occurrence and distribution of organic contaminants in the aquatic system in Berlin**", Acta Hydrochim Hydrobiol, 1998, 27, 150.
- Hebert T., "**Ocurrance, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic enviroment: a review of recent data**". Toxicology letters, 2002, 131, 5.
- Instituto del tercer mundo, "**Guía del mundo 2008**", editorial IEPALA-España, 2008, 55.
- Jiménez C, y Peñuela G., "**Pesticidas tradicionales y contaminantes emergentes en la producción hortofrutícola.**" *Perspectivas y Avances de Investigación de la serie Lasallista Investigación y Ciencia*, 2011, 266.
- Jimenez R., Cervantes J., "**Hidrosililación de fenilacetideno y difenilacetileno usando como catalizador platino soportado en sílice obtenido por el proceso sol-gel**", Información Tecnológica, 2001, 12, 81.
- Lopez E., "**Intercalation Chemistry of Transition Metal Complex Anions in Mg/Al Layered Double Hydroxides and Their Properties**", Tokio Institute of Technology, 1993, 55.
- Miyata S., "**Anion-Exchange: Properties of Hydrotalcite Like Compounds**", Clays and Clays Minerals, 1983, 31, 305.
- Nebel B., Wright R.T., "**Ciencias ambientales: ecología y desarrollo sostenible**" Pearson Educación, 1999, 277.
- Prieto L., Oller I, Klamerth N., Agüera A., Rodríguez E., Malato S., "**Application of solar AOPs and ozonation for elimination of microcontaminants in**

- municipal wastewater treatment plant effluents*”, Water Reserch, 2013, 47, 1521.
- Páez C. y Gonzalo T. (2006), ***"La fotocatálisis: aspectos fundamentales para una buena remoción de contaminantes"***, *Revista Universidad de Caldas* pp 72,73.
- Ramalho R., ***"Tratamiento de aguas residuales"***, editorial Reverté-España, 1996, 24.
- Ramalho R., Lora F., Jiménez D., ***"Tratamiento de aguas residuales"***, Reverté, 1996, 8.
- Ramos E., ***"Obtención de hidrotalcitas por el proceso sol-gel"***, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, 1997, 14.
- Richardson M. y Bowron J., ***"The fate of pharmaceutical chemicals in the aquatic environment"***, *Pharmacy and Pharmacology*, 1985, 37, 1.
- Rosenfeld P., Feng L., ***"Emerging contaminants, In Risk of Hazardous Wastes"***, William Andrew, 2011, 215.
- Sánchez L., ***"Estudio de fotodegradación de compuestos orgánicos mediante microextracción en fase sólida, cromatografía de gases y espectrometría de masas"***, Universidad de Santiago de Compostela, 2007, 10.
- Sarria V., Parra S., Rincón A., Torres R., Pulgarín C., ***"Nuevos sistemas electroquímicos y fotoquímicos para el tratamiento de aguas residuales y de bebida."*** *Revista Colombiana de Química*, 2005, 34, 161.
- Sarria V., Pulgarin C., ***"Desarrollo de procesos fotoquímicos y biológicos acoplados como una alternativa natural para el tratamiento de aguas."***, Seminario Internacional de Métodos Naturales para el Tratamiento de Aguas Residuales, 2004, 115, 108.

Stanley E., ***“Introducción a la química ambiental”***, editorial Reverté-México, 2006, 145.

Sotelo J., Rodríguez A., Álvarez S., García J., ***“Removal of caffeine and diclofenac on activated carbon in fixed bed column”***, Chemical Engineering Research and Design, 2012, 90, 967.

Soto M., ***“Síntesis de catalizadores a partir de compuestos tipo hidrotalcita”***, Universidad Autónoma Metropolitana, 1998, 6.

Ternes T., ***“Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers”***, Water Research, 32, 1998, 3245.

UICN, ***“Visión del agua y la naturaleza: Estrategia mundial para la Conservación y Manejo Sostenible de Recursos Hidráulicos en el Siglo XXI”***, UICN- Reino Unido, 2000, 50.

Velasco J., Realinho V., Sanchez-Soto, M., Martinez A., ***“Refuerzo de la tenacidad a la fractura de polímeros amorfos por la incorporación de nanopartículas laminares de hidróxidos dobles”***, Anales de mecánica de la fractura, 2005, 230 22.

Wimonsong P., Llorca J., Nitisoravut R., ***“Catalitic activity and characterization Fe-Zn-Mg-Al hydrotalcites in biohydrogen production”***, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, 38, 10284

Xagorarakis I., Kuo D., ***“Water Pollution: Emerging Contaminants Associated with Drinking Water”***, Harald Kristian (Kris) Heggenhougen, 2008, 539.

## RECURSOS EN LÍNEA

Avilés M., ***“Validación de método analítico para diclofenaco en agua por cromatografía de gas-líquidos”***, recuperado de [http://www.ameqa.org/V\\_congreso\\_memorias/EXTENSOS/EXT%20QA11.pdf](http://www.ameqa.org/V_congreso_memorias/EXTENSOS/EXT%20QA11.pdf), el 4 de mayo de 2013.

Becerril J., "**Contaminantes emergentes en el agua**", Revista Digital Universitaria, Vol 10 num. 8, Cordinación de publicaciones Digitales. DGSCA-UNAM, recuperado de <http://www.revista.unam.mx/vol.10/num8/art54/art54.pdf>, el 13 de abril de 2013.

Cornejo J., "**Arcillas: del barro a la Nanotecnología**", recuperado de [http://digital.csic.es/handle/10261/45155?mode=full&submit\\_simple=Most+rar+el+registro+Dublin+Core+completo+del+%C3%ADtem+](http://digital.csic.es/handle/10261/45155?mode=full&submit_simple=Most+rar+el+registro+Dublin+Core+completo+del+%C3%ADtem+)», el 20 abril de 2013.

Cumbre de Johannesburgo – Cumbre Mundial sobre el Desarrollo Sostenible, "**Cap 18- Protección de la calidad y el suministro de los recursos de agua dulce: aplicación de criterios integrados para el aprovechamiento, ordenación y uso de los recursos de agua dulce**", recuperado de <http://www.cinu.org.mx/eventos/conferencias/johannesburgo/documentos/Agenda21/Programacap18.htm>, el 10 de abril de 2013.

Garcés L., Mejía E. y Santamaría J., "**La fotocatálisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales**", recuperado de <http://repository.lasallista.edu.co/dspace/bitstream/10567/195/1/083-92%20La%20fotocatálisis%20como%20alternativa%20para%20el%20tratamiento.pdf> el 7 de mayo de 2013.

Vidal G., Nieto J., Márquez F., Mansilla H. y Botnhardt C., "**Combinación de procesos biológicos y oxidación avanzada para el tratamiento de una corriente de proceso de la industria de curtiembre**", recuperado de <http://www.agualatinoamerica.com/docs/pdf/6Aidis%20Biologicos.pdf> el 13 de mayo de 2013.

Villamizar C. y Escudero A., "**Estudio preliminar de la presencia de compuestos emergentes en las aguas residuales del Hospital Universidad del Norte.**", recuperado de [http://www.redisa.uji.es/artSim2011/ImpactoYRiesgoAmbienta/Estudio%](http://www.redisa.uji.es/artSim2011/ImpactoYRiesgoAmbienta/Estudio%20de)

**20preliminar%20de%20la%20presencia%20de%20compuestos%20emergentes%20en%20las%20aguas%20residuales%20del%20Hospital%20Universidad%20del%20Norte.pdf..** el 6 de mayo de 2013.

Ramirez E., Ortega N. y Contreras C., ***“Actividad Catalítica de Materiales Tipo Hidrotalcita obtenidos por el método sol-gel asistido por irradiación de microondas en la descomposición del 2-propanol”*** recuperado de <http://consultor-ti.com.mx/acat/files/CD%20XII%20CMC/PC/PC-14.pdf>, el 17 de mayo de 2013.

Ruiz E., Aranda G. y González A., ***“Materiales composites micro-y nano-estructurados basados en hidróxidos dobles laminares de tipo hidrotalcita y silicatos de la familia de las arcillas”***, recuperado de [http://digital.csic.es/bitstream/10261/28579/1/2341637\\_A1.pdf](http://digital.csic.es/bitstream/10261/28579/1/2341637_A1.pdf), el 13 de mayo de 2013.

#### **Apéndice de siglas.**

CTH	Compuestos tipo hidrotalcita
DRX	Difracción de Rayos-X
BET	Brunauer–Emmett–Teller
TGA	Análisis Térmico Gravimétrico