



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

TESIS DE LICENCIATURA

***COMPÓSITOS HIDROTALCITA/HIDROXIAPATITA COMO
FERTILIZANTES SUSTENTABLES***

PRESENTA

LUIS ANTONIO ESCAMILLA SIERRA

PARA OBTENER EL TÍTULO DE

LICENCIADO EN QUÍMICA

DIRECTOR DE TESIS

DR. GEOLAR FETTER

ASESOR DE TESIS

DR. FRANCESCO LI DIDIER VELÁZQUEZ HERRERA

PUEBLA, MARZO 2022





*“yo no caí en la universidad pública, si no que la
universidad me levantó, me abrazó, me enseñó de sueños
colectivos y me cambió para siempre”*

-Carla Chejolán

Dedicatorias

Mi trabajo se lo dedico a mi madre Carmen Sierra por su empeño y sacrificio.

A mis sobrinos Axel y Jessica son mis grandes tesoros, esperando que en un futuro también lleguen a este punto y más allá.

A mi familia.

A mis amigos de la licenciatura que siempre nos hemos apoyado en cada momento.

A mis profesores de toda mi educación desde preescolar hasta licenciatura que sembraron en mí el deseo de conocer más.

“Un hombre solo no puede aplaudir; el entusiasmo requiere número y fraternidad”

--Giovanni Papini

Agradecimientos

Quiero expresar mi más profundo agradecimiento:

- Mi madre Carmen Sierra, quien tuvo que viajar más de cuatro mil kilómetros para poder cumplir sus sueños y darme una educación superior, enseñándome el valor del sacrificio y trabajo duro.
- A mi familia que me ha animado a continuar adelante a pesar de las circunstancias en especial a mi hermana Maricarmen que a pesar de las diferencias siempre nos ayudaremos.
- A mi amigo Adrián quien ha estado conmigo por más de doce años y quien se convirtió en mi hermano y parte de mi familia.
- A mis amigos de la preparatoria Laura, Emmanuel, Vianey, Paola, Oscar y Ricardo quienes me han acompañado por tantos cambios y de miles de aventuras.
- A mis amigos y colegas de la licenciatura con quienes hemos luchado en cada una de las clases apoyándonos en cada paso que damos Hugo, Edwin, Daniel, Janelli y Andrés.
- A la profesora Flor Pilar Pineda quien además de ser mi profesora también se convirtió en mi amiga quien me ayudo a lo largo de toda la licenciatura siempre acompañado con un buen café y buena plática.
- A Michel Fortis por todos los momentos vividos todas las risas y largas conversaciones que tuvimos durante todo el tiempo de conocernos; agradezco también los momentos que me enseñaste orgánica con lápices para poder pasarlas.
- A mi director de tesis el doctor Geolar Fetter quien me ha enseñado tantas cosas, y que ha depositado su confianza en mí en confiarme este proyecto.

- A mi asesor el doctor Francescoli quien me ha ayudado desde el servicio social y que se ha convertido en un gran amigo.
- A mis compañeros colegas de los grupos de investigación de Química Inorgánica quienes hicieron ameno el trabajo en el laboratorio: Yazmin, Mónica, Carlos.
- A mis jurados de tesis D.C María Ana Pérez cruz, MC Ana Lilia Padilla Velasco y M.C Lidia Meléndez Balbuena por asumir la tarea de revisar y corregir este trabajo.

Contenido

Dedicatorias	ii
Agradecimientos	iii
Índice de figuras	viii
Índice de tablas	x
Introducción.....	1
Resumen	2
Justificación	3
Objetivos	4
Capítulo 1 Marco teórico	5
1.1. Las arcillas	6
1.1.2 Definición de arcillas.....	6
1.1.3 Estructura de una arcilla natural.....	6
1.1.4 Propiedades de las arcillas.....	9
1.1.5 Clasificación de las arcillas	12
1.1.6 Sistemas octaédricos y tetraédricos	14
1.2 Arcillas aniónicas	14
1.2.2 Parámetro x	16
1.2.3 Valores m.....	17
1.2.4 Iones interlaminares	17
1.2.5 Propiedades de las hidrotalcitas	19
1.2.6 Métodos de preparación de una hidrotalcita.	21
1.3 Adsorción	23
1.4 Formación de compósitos	25
1.5 Hidroxiapatita.....	26
1.5.2 Apatitas.....	26

1.5.3	Estructura en la hidroxiapatita	29
1.5.4	Síntesis de hidroxiapatitas	30
1.5.5	Aplicaciones de hidroxiapatita	31
1.6	Hidroponía	33
1.6.2	Tipos de hidroponía	34
1.6.3	La solución nutritiva.....	38
1.6.4	Efectos del pH en la solución nutritiva.....	40
1.7	<i>Lactuca sativa L. (Asteraceae)</i>	41
Capítulo 2 Diseño experimental.....		43
2.1	Síntesis de la hidrotalcita	44
2.1.2	Cálculos generales	44
2.1.3	Síntesis hidrotalcita Mg-Al	47
2.2	Síntesis de hidroxiapatita	47
2.3	Compósitos hidrotalcita-hidroxiapatita.....	48
2.3.2	Método simultáneo	48
2.3.3	Hidrotalcita sobre hidroxiapatita	49
2.4	Caracterización de materiales.....	49
2.4.2	Espectroscopía FT- IR	50
2.4.3	Difracción de rayos X	52
2.4.4	Adsorción de nitrógeno	54
2.5	Liberación de nutrientes basado en el crecimiento de <i>Lactuca sativa</i>	57
2.5.1	Método de crecimiento directo	57
2.5.2	Método de crecimiento por trasplante de radícula.....	59
2.5.3	Estudio de pH.....	59
Capítulo 3 Resultados.....		60
3.1	Caracterización HT Ca-Al y HT Mg-Al	61

3.2	Caracterización de HA	70
3.3	Caracterización compósitos HT-HA	73
3.4	Pruebas de crecimiento de <i>Lactuca sativa</i>.....	79
3.4.2	Resultados crecimiento directo	81
3.4.3	Resultados del método de trasplante de radícula	84
3.4.4	Estudio de pH.....	86
Capítulo 4	Conclusiones	90
4	REFERENCIAS	93

Índice de figuras

Figura 1. Láminas tetraédricas(A) y octaédricas (B).....	7
Figura 2. Estructura SiO ⁴	7
Figura 3. Radios iónicos de especies presentes en las arcillas.	8
Figura 4. Clasificación de las arcillas.	13
Figura 5. Estructura de la brucita [Sánchez & Ramos, 2016].	15
Figura 6. Parámetro a en función de parámetro x [Forano et al., 2013].....	17
Figura 7. Distribución de los iones en la región interlamina [Urquiza, 2013]	18
Figura 8. Representación de una joya de espinela de cobalto y un sistema cristalino.....	20
Figura 9. Síntesis de hidrotalcita, método de dos buretas.....	21
Figura 10. Irradiador de microondas.	22
Figura 11. Fenómeno de adsorción y absorción.	24
Figura 12. Diferencias entre fisisorción y quimisorción.	25
Figura 13. Estructura de una apatita.	26
Figura 14. Sustituciones en una apatita [Santos, 2014].	27
Figura 15. Fluorapatita [Valencia et al., 2013].	28
Figura 16. Vista superior de una hidroxiapatita [Gálvez Coy, 2016].	28
Figura 17. Celda unitaria de una hidroxiapatita.....	29
Figura 18. Túneles formados en la hidroxiapatita (Santos, 2014).....	30
Figura 19. Nano fibras de hidroxiapatita [Okada et al., 2018].	30
Figura 20. Sistema hidropónico NFT.	35
Figura 21. Sistema hidropónico flotante [Hydro Environment, 2010].	36
Figura 22. Sistema hidropónico DFT.	37
Figura 23. Presencia de pectatos de calcio en pared celular [Arvensis agro, 2017]	40
Figura 24. Lactuca sativa.....	42
Figura 25. Metodología de síntesis de HA.	48
Figura 26. Funcionamiento de un espectrofotómetro IR.....	50
Figura 27. Vibraciones moleculares por irradiación de infrarrojo [Tenorio, 2012].	51
Figura 28. Proceso para un análisis de espectroscopia IR.....	52
Figura 29. Fenómeno de difracción de rayos X [Symtek, 2020].	53
Figura 30. Clasificación de isotermas de adsorción [Energy & Commerce, 2020].	56
Figura 31. Metodología para el crecimiento de Lactuca sativa.....	58

Figura 32. HT calcio morfología macroscópica.	61
Figura 33. Espectro IR HT Ca-Al.....	62
Figura 34. Espectro infrarrojo HT Mg-Al.	63
Figura 35. Difractogramas de las hidrotalcitas Mg-Al	63
Figura 36. Difractograma de la hidrotalcita calcio y aluminio.....	65
Figura 37. Isotherma de adsorción HT Ca-Al.....	67
Figura 38. Isotherma de adsorción HT Mg-Al.....	68
Figura 39. Gráficos de distribución de diámetro de poro de hidrotalcitas.....	69
Figura 40. Espectro IR de HA sintetizada.	70
Figura 41. Difractograma de HA sintetizada.	71
Figura 42. Isotherma de adsorción de N ₂ de HA a 77K.	72
Figura 43. Distribución del diámetro de poro de HA.	73
Figura 44. Espectros IR de compósitos HT-HA: HAHT (A) y HTSHA(B).....	74
Figura 45. Espectros de difracción de rayos X de compósitos HT-HA.	75
Figura 46. Isothermas de adsorción de nitrógeno a 77K de compósitos HT-HA:	76
Figura 47. Distribución de diámetro de poro de compósitos: HAHT (A) y HTSHA (B).	78
Figura 48. Cinética del crecimiento de Lactuca sativa en un sistema hidropónico	80
Figura 49. Tiempo de germinación de por el método de crecimiento directo.....	81
Figura 50. Gráfico de crecimiento de latucca sativa potenciada	82
Figura 51. Tasa de germinación de latucca sativa.....	83
Figura 52. Tasa de germinación total, método por germinación directa.	83
Figura 53. Tasa de supervivencia de radículas de latucca sativa en diferentes muestras. ...	84
Figura 54. Porcentaje global de supervivencia método: traspaso de radícula pH 6.....	85
Figura 55. Gráfico de crecimiento de latucca sativa a pH 6 método: traspaso de radícula. .	86
Figura 56. Gráfica de crecimiento de latucca sativa a pH 5 método: traspaso de radícula. .	87
Figura 57. Rangos de pH para la absorción de nutrientes [Casanovas, 2016].....	87
Figura 58. Tasa de supervivencia de radículas de latucca sativa en diferentes muestras.	88
Figura 59. Porcentaje global de supervivencia método: traspaso de radículas a pH 5.	88
Figura 60. Relación conductividad/migración iónica.	89

Índice de tablas

Tabla 1. Clasificación de las arcillas en función a los sistemas laminares.	13
Tabla 2. Valores de c' de algunos aniones presentes en una HT.	19
Tabla 3. Elementos de una apatita.	27
Tabla 4. Reactivos utilizados.	45
Tabla 5. Muestras sintetizadas.	49
Tabla 6. Distancias interlaminares HT.	65
Tabla 7 Propiedades texturales de HT.	68
Tabla 8. Características texturales HA.	72
Tabla 9. Características texturales compósitos.	77
Tabla 10. Conductividad iónica de especies en solución.	89

Introducción

La presentación del estudio se divide en cuatro capítulos, mismos que se describen a continuación.

El capítulo I presenta el marco teórico de la investigación en el que encontramos los antecedentes de las diferentes investigaciones que tienen como punto medular las arcillas y su aplicación como biomateriales en sistemas ecológicos; estas investigaciones brindan una idea de cómo proceder a la fase experimental.

El capítulo II plantean los procedimientos y técnicas que se ejecutaron para realizar la fase experimental, considerando las variables que llegan a afectar los resultados. Este capítulo se divide en tres partes: 1. Síntesis de compuestos, 2. Caracterización y 3. Aplicación como fertilizantes y estudio de sus variables.

El capítulo III describe los resultados obtenidos a través de su análisis y discusión con el uso de gráficos y tablas, tomando de referencia el fundamento visto durante el capítulo I y considerando un enfoque multidisciplinario, donde se integren las demás ramas de la química.

El capítulo IV presenta los acuerdos obtenidos en la discusión y se confirma la hipótesis inicial de este proyecto.

Resumen

Las arcillas son materiales que presentan diversas propiedades multifuncionales, las cuales, el nutrimento de las plantas es una de ellas, mismo que es el objeto de estudio de este trabajo.

Los materiales se obtuvieron por el método de coprecipitación asistida por ultrasonido; los compuestos tipo hidrotalcita (HT) se sintetizaron con diferente composición; la hidroxiapatita (HA) se obtuvo a una sola composición; los compósitos híbridos de HT y HA se obtuvieron por síntesis simultánea.

Para identificar la estructura, composición y propiedades texturales, se obtuvieron por medio de las técnicas de espectroscopia IR, difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido y fisisorción de nitrógeno con esta última se obtuvo el análisis textural

Las pruebas de crecimiento de las plantas se realizaron por diversas metodologías, determinando que el método de traspaso de radícula es más eficiente que la germinación directa. El crecimiento de las diferentes muestras mostró tres tipos de dependencia: nulo, ordenado (lineal) y acelerado (cuasi exponencial).

El pH juega un papel importante en el desarrollo de la planta y en la interacción material-planta, ya que se observó que, a un pH bajo todos los compuestos presentan una baja actividad en comparación con la muestra control. Esto se debió a que a pHs inferiores a seis, las láminas de las hidrotalcitas comienzan a descomponerse, liberando cationes y provocando una competencia entre estos y los iones fosfatos, carbonatos y nitratos de la región interlaminar.

Justificación

La contaminación de las aguas subterráneas por agroquímicos y residuos de fertilizantes es uno de los problemas más importantes en casi todos los países desarrollados y con una tendencia al alza en países en desarrollo. Esta contaminación ocurre cuando la cantidad de fertilizante usada excede la cantidad absorbida por el cultivo, o cuando son removidos de la superficie del suelo por el agua o el viento antes de ser absorbidos. El exceso de nitrógeno y fosfato puede filtrarse al agua subterránea o ser absorbido por los cuerpos de agua. La sobre nutrición conduce a la eutrofización de lagos, embalses y estanques, y hace que el crecimiento de las algas aumente a niveles alarmantes, inhibiendo otras plantas y animales acuáticos. En el pronóstico de cultivos para 2030, se supone que el crecimiento del uso de fertilizantes nitrogenados es menor que en el pasado. Sin embargo, el efecto de uso actual en muchos países en desarrollo es muy pobre.

Las arcillas son una respuesta a esta problemática, ya que al ser un producto que se encuentra de manera natural, es no tóxico, biocompatible, amigable con el ambiente y presenta propiedades fisicoquímicas que las hacen materiales multifuncionales que pueden resolver este problema.

En trabajos anteriores se ha demostrado que las arcillas pueden adsorber y liberar los fosfatos, y compuestos nitrogenados de manera gradual, evitando la contaminación del suelo y del agua, y así evitar el problema de eutrofización. Además de ser un material con bajo costo, es un material rentable para la industria agropecuaria y para la agricultura hidropónica.

Por otro lado, las aplicaciones agrícolas de las hidroxiapatitas no han sido ampliamente estudiadas. Sin embargo, el fosfato natural, que también es una patita, se utiliza tradicionalmente como fertilizante de fósforo, pero tiene baja solubilidad, por lo tanto, también existe una mayor posibilidad de que la solubilidad del fosfato se logre a través de una formulación adecuada con otro compuesto que logre solubilizarlo. Una forma capaz de solubilizar estos grupos puede ser a través de la formación de compósitos con algún material biocompatible. Por ello en este trabajo se utiliza la hidrotalcita, ya que tanto la HT como la HA son biocompatibles y capaces de combinarse en compósitos generando materiales potenciales para su empleo en el crecimiento de las plantas.

Objetivos

General

Sintetizar compósitos de hidroxiapatita/hidrotalcita para su aplicación como biofertilizantes sustentables en un cultivo hidropónico de *Lactuca sativa* a diferentes pHs para simular las condiciones del suelo.

Específicos

- Sintetizar compósitos de hidroxiapatita/hidrotalcita por el método de coprecipitación a pH constante (5 y 6) y cristalizados por microondas, variando la metodología de combinación: hidrotalcita precipitada sobre la hidroxiapatita previamente sintetizada (HTSHA), hidroxiapatita precipitada sobre la hidrotalcita previamente sintetizada (HASHT) y, precipitar ambos materiales simultáneamente (HAHT).
- Caracterizar los compósitos obtenidos por las técnicas de difracción de rayos x, fisisorción de nitrógeno, espectroscopia de infrarrojo, y microscopia electrónica de barrido para obtener las propiedades estructurales, morfológicas y texturales de los materiales.
- Evaluar los materiales como fertilizantes en el crecimiento de la herbácea en un cultivo hidropónico a temperatura ambiente y a diferentes pHs.



Capítulo 1 Marco teórico

1.1. Las arcillas

1.1.2 Definición de arcillas

La palabra arcilla proviene del latín “*argila*” y del griego antiguo “argos” o “argilos” (blanco) por el material usado por los alfareros en la cerámica.

En sedimentología frecuentemente se define como un mineral que presenta un tamaño de partícula $\leq 2\mu\text{m}$ y es un material heterogéneo compuesto de minerales propios de la arcilla y otras sustancias, incluyendo fragmentos minerales, óxidos hidratados, geles y sustancias de origen orgánico.

Químicamente por arcilla se designa una serie de sustancias que se identifican con el caolín y son de composición muy variable, ya que presentan elementos de bloques representativos. La imprecisión del término arcilla radica en la disciplina u oficio en cuestión por tanto es diferente para el ceramista, el geólogo, o para el químico [Besoain et al 1985].

Se entiende por arcilla un producto natural del metamorfismo de las rocas, cuyo tamaño de partícula suele ser inferior a 2 micrómetros, y está constituida principalmente por aluminosilicatos (minerales propios de la arcilla). Las arcillas también se pueden generar de manera sintética para darle propiedades específicas, existen dos clases de arcillas derivado de los iones que se encuentran en la región interlaminar por ello reciben el nombre de aniónicas y catiónicas.

1.1.3 Estructura de una arcilla natural

Las arcillas presentan un agrupamiento molecular basado en el apilamiento de capas, por lo regular la primera capa está formada por cristales cuya unidad básica es el tetraedro de silicio (Figura 1A) que aporta cuatro cargas positivas, es decir, esta de manera iónica. Las arcillas también presentan arreglos del tipo octaédrico (Figura 1B), el cual, genera dos cargas negativas de descompensación sí, el centro metálico es el Mg^{2+} o de tres cargas si el centro es de Al^{3+} . Para neutralizar dichas cargas se tiene que compartir los vértices de cada octaedro generando así, la lámina octaédrica.

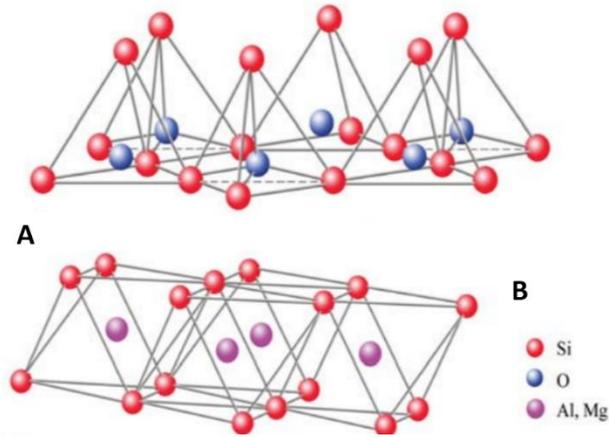


Figura 1. Láminas tetraédricas(A) y octaédricas (B).

De acuerdo con **Franco Urquiza et. al 2009**, el enlace Si-O en la estructura SiO_4^{4-} , es del tipo covalente coordinado con una geometría tetraédrica.

Las arcillas presentan entonces dos tipos de enlace: el covalente coordinado que une a las unidades tetraédricas y octaédricas de las láminas a través de los enlaces OH, y enlaces del tipo iónico presentes entre estas laminas y los iones interlaminares por ello las arcillas satisfacen los requerimientos direccionales de ambos tipos de enlace.

La relación de radios del enlace Si-O es 0.29 (Figura 2), que está en el rango de coordinación tetraédrica para empaquetamientos de iones estables. A causa del tamaño pequeño y a su vez con gran carga ion Si^{4+} , se forman grandes fuerzas de enlace dentro del tetraedro SiO_4^{4-} y como resultado las unidades de SiO_4^{4-} se encuentran normalmente unidas por los vértices, y raramente por las aristas.

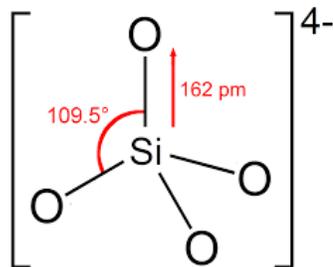


Figura 2. Estructura SiO_4^{4-} .

Una propiedad de las arcillas es su posibilidad de sustituir al átomo de silicio, situado en el centro de los tetraedros, por otro de menor carga, como el aluminio; igualmente se puede reemplazar el aluminio de la capa octaédrica por otros cationes divalentes (Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+}), generando así un exceso de carga negativa en la estructura (carga interlaminar), la cual necesita atraer a otros cationes para compensarse, por ejemplo: Na^+ , K^+ , Ca^{2+} que constituyen los llamados cationes de cambio. Este fenómeno, denominado sustitución isomórfica, permite a estas láminas de silicato tener una característica superficial de acidez e intercambio iónico tan importante que las propiedades catalíticas de las arcillas se deben principalmente a ellas.

La carga negativa desequilibrada puede ser compensada por un ion positivo, por ejemplo, el sodio o el potasio, con lo cual se logra nuevamente una estructura neutra. Los tetraedros se unen siguiendo las reglas de Pauling y Lowenstein formando redes de tetraedros que se extienden en todas direcciones formando láminas completas; de ahí se deriva la denominación de filosilicatos, o estructuras laminares presentes en estas arcillas.

Una característica importante es que los iones que sustituyen al Si^{4+} en la capa tetraédrica y al Al^{3+} en la capa octaédrica deben poseer un radio iónico adecuado para adaptarse en la estructura como lo muestra la Figura 3.

Por ejemplo, un catión Si^{4+} puede ser eliminado por un Al^{3+} y un catión Al^{3+} por un Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} . La sustitución da como resultado una densidad de carga negativa la cual es compensada por los cationes presentes en el espacio intersticial (cationes intercambiables) que normalmente pueden ser reemplazados y la cantidad que conforma la capacidad de intercambio catiónico (CCC) del suelo expresada en miliequivalentes (meq) de cationes reemplazables por cada 100 g de arcilla. La magnitud del CCC permite analizar la tendencia del mineral a una intercalación de manera cualitativa y cuantitativa [Picasso et al., 2008].

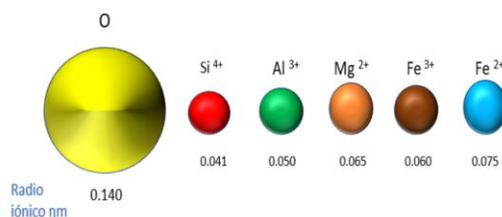


Figura 3. Radios iónicos de especies presentes en las arcillas.

Los grupos en la estructura de arcilla están conectados entre sí en forma hexagonal para formar los planos de tetraedro y octaedro. En caso de que el empaquetamiento sea formado por un plano tetraédrico y otro octaédrico, se denomina de tipo 1:1; de dos tetraédricos y uno octaédrico tipo 2:1. Los minerales arcillosos se clasifican en ocho grupos principales según el tipo de empaquetamiento (1:1 o 2:1), la densidad de carga y el tipo de catión intersticial. El grupo esmectita (Tipo 2:1) se usa comúnmente en modificaciones de arcilla, ya que tiene propiedades adecuadas, como la capacidad de hinchamiento, CCC, estabilidad, apropiado tamaño de partícula, etc. Estas propiedades no se encuentran en la arcilla natural. Por esta razón, es necesario realizar ajustes estructurales de la esmectita precursora, según los fines (catalíticos o de adsorción), que se requieran.

1.1.4 Propiedades de las arcillas

Importantes aplicaciones industriales de este grupo de materiales se originan en sus propiedades físicas y químicas como:

- Su tamaño de partícula (menor a 2 mm).
- Su forma laminar (filosilicatos).
- EL reemplazo isomórfico, que conduce a la aparición de cargas en las capas y la presencia de cationes débilmente enlazados en el espacio de la capa intermedia.

Como consecuencia de estos factores, por un lado, aparecen valores superficiales elevados, así como enlaces insaturados que le permiten interactuar con sustancias muy diversas, especialmente con compuestos polares por lo que tienen comportamiento plástico en mezclas de arcilla y agua con altas relaciones sólido/líquido y en algunos casos capaz de hincharse, con desarrollo de propiedades reológicas en suspensiones acuosas.

Por otro lado, la presencia de cargas en las placas es compensada, como se mencionó anteriormente debido a la entrada de cationes ligados de manera débil en el espacio interlaminar, que pueden ser intercambiados fácilmente mediante el contacto de la arcilla con una solución de otros cationes, a esta propiedad se conoce como capacidad de intercambio catiónico y también es la base de muchas aplicaciones industriales [**García, E, 2007**].

Superficie específica

La superficie específica o superficie específica de la arcilla se define como la superficie exterior, así como la superficie interior de las partículas lo conforman, por unidad de masa, expresada en m^2/g .

Las arcillas poseen una alta superficie específica, importante para ciertos usos industriales en los que la interacción adsorbato-adsorbente depende directamente de esta propiedad.

Se dan algunos ejemplos de ciertas superficies de arcilla:

- Caolinita de alta cristalinidad hasta $15 \text{ m}^2/\text{g}$
- Caolinita de baja cristalinidad hasta $50 \text{ m}^2/\text{g}$
- Halloisita hasta $60 \text{ m}^2/\text{g}$
- Illita hasta $50 \text{ m}^2/\text{g}$
- Montmorillonita $80\text{-}300 \text{ m}^2/\text{g}$
- Sepiolita $100\text{-}240 \text{ m}^2/\text{g}$
- Paligorskita $100\text{-}200 \text{ m}^2/\text{g}$

Capacidad de absorción

Algunas arcillas encuentran su principal campo de aplicación en el sector de los adsorbentes ya que pueden adsorber agua u otras moléculas en el espacio interlaminar (esmeclitas) o en los canales estructurales (sepiolita y paligorskita).

Hidratación e hinchamiento

La hidratación y deshidratación del espacio interlaminar son propiedades características de los filosilicatos, cuya importancia es crucial en los diferentes usos industriales. Aunque la hidratación y la deshidratación ocurren independientemente del tipo de cationes intercambiables presentes, el grado de hidratación se correlaciona con la naturaleza del catión intersticial y la carga de la lámina.

La absorción de agua en el espacio interlaminar tiene como consecuencia la separación de las láminas dando lugar al hinchamiento. Este proceso depende del equilibrio entre la atracción electrostática de la placa catiónica y la energía del agua en el catión. A medida que las capas de agua se dividen y aumenta la separación entre las placas, la fuerza dominante es la repulsión electrostática entre las láminas, lo que contribuye al hecho de que el hinchamiento puede separar por completo unas láminas de otras. Cuando el catión entre placas es sodio, la esmectita es altamente expandible, lo que puede conducir a la disociación completa de los cristales de esmectita individuales, lo que da como resultado un alto grado de dispersión y un máximo desarrollo de las propiedades coloidales. Por el contrario, si tuvieran cationes de Ca o Mg reemplazables, su capacidad de hincharse sería mucho menor **[García, E, 2007]**.

Plasticidad

La plasticidad es una propiedad que presenta un fluido y conduce a una deformación permanente del sistema en estudio, la cual es causada por un esfuerzo. El tamaño de esta deformación es proporcional al estrés causal y no cambia cuando se elimina el estrés, una función de esa propiedad característica llamada plasticidad.

Las propiedades intrínsecas del sistema agua-arcilla, en el rango de humedad en el que muestra plasticidad, fueron analizadas por diferentes autores que plantearon diferentes teorías al respecto, y concluyeron que las propiedades de los plásticos están determinadas, principalmente, por las fuerzas químicas combinadas con elementos de física y cristalografía, en el sistema de fase sólido-líquido. Está claro que la humectación de la superficie cristalina de las partículas de arcilla, así como la adsorción de iones y la caracterización bidimensional de estos minerales, son las principales razones para revelar las propiedades plásticas.

Las arcillas son eminentemente plásticas. Esta propiedad se debe a que el agua forma una película sobre las partículas laminares produciendo un efecto lubricante que facilita el deslizamiento de unas partículas sobre otras cuando se ejerce un esfuerzo sobre ellas **[Chamorro et al., 1968]**.

Generalmente, esta plasticidad puede ser cuantificada mediante la determinación de los índices de Atterberg (Límite Líquido, Límite Plástico y Límite de Retracción). Estos

límites marcan una separación arbitraria entre los cuatro estados o modos de comportamiento de un suelo sólido, semisólido, plástico y semilíquido o viscoso [Jiménez et al., 1975].

La relación entre el límite líquido y el índice de plasticidad proporciona una excelente información sobre la composición y las propiedades del tamaño de las partículas, la naturaleza y la calidad de las arcillas. Existe una gran discrepancia entre los límites de Atterberg para diferentes minerales arcillosos, e incluso para el mismo mineral arcilloso, dependiendo del intercambio catiónico. Gran parte de esta diferencia se debe a las diferencias en el tamaño del grano y el grado de perfección del cristal. En general, cuanto más pequeñas son las partículas y más imperfecta su estructura, más plástico es el material.

Tixotropía

La tixotropía es definida como el fenómeno que consiste en la pérdida de la resistencia de un coloide durante el mezclado y su posterior recuperación en el tiempo. La arcilla tixotrópica, cuando se mezcla, se convierte en un verdadero líquido. Si, a continuación, vuelven a un estado en reposo recuperan la cohesión, así como el comportamiento de un sólido. Para que la arcilla tixotrópica presente esta característica, debe tener un contenido de agua cercano a su límite líquido. En cambio, alrededor de sus límites plásticos, no hay posibilidad de fenómenos tixotrópicos.

1.1.5 Clasificación de las arcillas

Una clasificación generalmente aceptada de la familia de los filosilicatos, su marco estructural puede considerarse como un polímero inorgánico que consta de dos estructuras monoméricas que se explican esquemáticamente en la Figura 4. Una de ellas es un tetraedro de $[\text{SiO}_4]^{4-}$ y la otra, un octaedro de gibbsita (hidróxido de aluminio) o de brucita (hidróxido de magnesio).

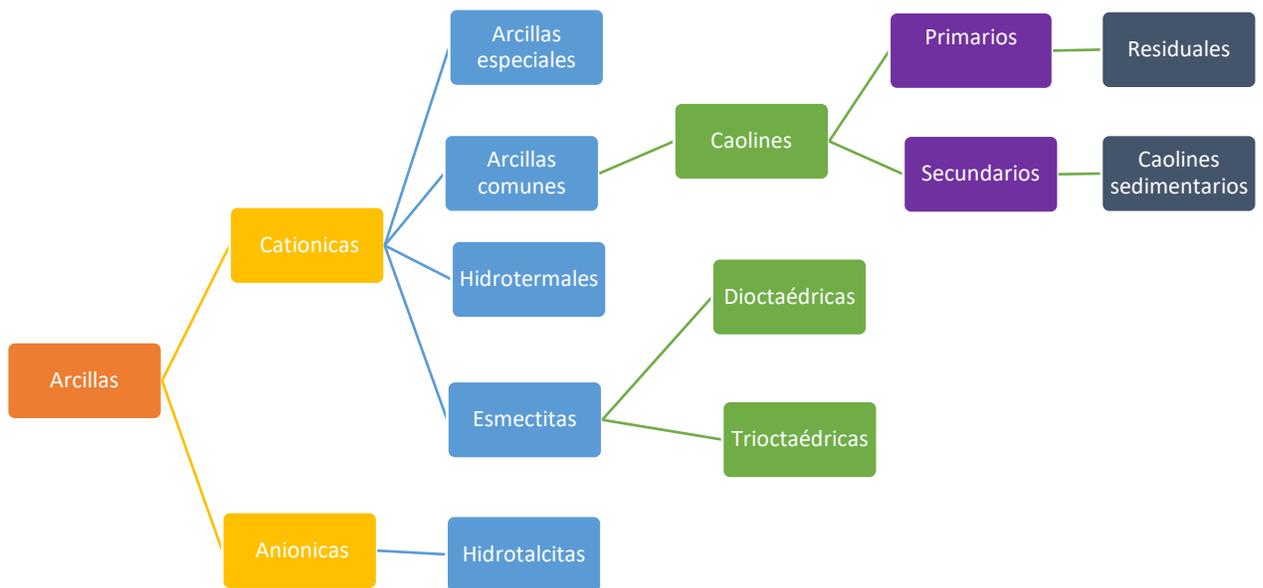


Figura 4. Clasificación de las arcillas.

Tabla 1. Clasificación de las arcillas en función a los sistemas laminares.

	Dioctaédricas		Trioctaédricas		Carga
Bilaminares T:O 1:1		Caolinita		Antigorita	
	Canditas	Nacrita	Serpentina	Crisolito	
		Dickita		Lizardita	
		Halloisita		Bertierina	X=0
Trilaminares T:O 1:1	Pirofilita		Talco		X=0
		Montmorillonita		Saponita	X=0.2-0.6
	Esmectitas	Beidellita	Esmectitas	Hectorita	
		Nontronita			
	Vermiculitas		Vermiculitas		X=0.6-0.9
	Illitas				x=0.9
T:O:T:O 2:2:1		Moscovitas		Biotita	X=1
	Micas	Paragonita	Micas	Flogopita	
				Lepidolita	
Fibrosos	Cloritas				
	Paligorskita		Sepiolita		

1.1.6 Sistemas octaédricos y tetraédricos

Cuando un grupo de tetraedros que comparten tres vértices entre ellos forman una placa conexas, se obtiene un tetraedro, y un octaedro cuando los octaedros se ponen en contacto entre sí conforme una cara triangular. Además, cuando el catión octaédrico es de tipo M^{3+} o N^{3+} (M y $N = Fe^{3+}$ o Al^{3+}). El equilibrio de carga en la red cristalina del mineral arcilloso necesita llenar solo dos de los tres sitios octaédricos y laminares conocidos como dioctaédrica. Por el contrario, cuando el catión predominante es de tipo M^{2+} o N^{2+} (M y $N = Mg^{2+}$ o Fe^{2+}) todas las posiciones octaédricas presentan un balance de cargas completo y la hoja se denomina trioctaédrica. Por tanto, por la superposición conjunta de estos dos sustratos, obtenemos la estructura de la familia de los filosilicatos [Díaz & Torrecillas, 2002].

La ordenación de este apilamiento, a semejanza de una secuencia digital como las que existen en biología molecular, constituye una de las principales maneras para poder clasificar a esta familia tan compleja y con diferentes asociaciones (Tabla 1). Existen tres grupos fundamentales.

- Los filosilicatos de tipo 1:1 están constituidos por una hoja tetraédrica y una hoja octaédrica (capas TO).
- El tipo 2:1 tiene una lámina de octaedros intercalado entre dos placas tetraédricas (capa TOT). Los filosilicatos 2:1:1 poseen una hoja octaédrica adicional a las capas TOT, es decir, TOT-O.

1.2 Arcillas aniónicas

Los “hidróxidos dobles laminares” (LDH, por sus siglas en inglés), denominados genéricamente como materiales tipo “hidrotalcita” (HT), por su semejanza en composición, estructura, propiedades, etc., con el mineral hidrotalcita, un hidroxicarbonato de Mg y Al, que fue descubierto en Suecia en el año 1842. También se conocen estos materiales con el nombre de arcillas aniónicas debido a los aniones que se encuentran en la región interlaminar caso contrario a las catiónicas que en su espacio interlaminar albergan cationes.

Desde el descubrimiento del mineral hidrotalcita a mediados del siglo XIX, muchos minerales isoestructurales con hidrotalcita, pero con diferentes composiciones elementales,

Donde:

- M^{II} : es un catión divalente (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+})
- M^{III} : es un catión trivalente (Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+})
- A^n : es un anión (Cl^- , NO_3^- , ClO_4^- , CO_3^{2-} , ...)
- m : cantidad de agua
- x : relación entre metal divalente y trivalente

Todos los cationes M(II) y M(III) que se pueden acomodar en los espacios de la configuración cerrada de los grupos OH, es decir, en las láminas octaédricas, deben tener un radio iónico parecido al del de Mg^{2+} , para poder formar una HT. Todos los metales divalentes de Mg^{2+} a Mn^{2+} forman HT, con la excepción de Cu^{2+} que forma HT sólo cuando hay otro catión de un metal divalente y en condiciones específicas.

Todos los cationes trivalentes con radio atómico entre 0.5 Å y 0.69 Å pueden formar una HT, aunque también puede formarse con cationes monovalentes como el caso de Li^+ y tetravalentes, como Ti^{4+} , Zr^{4+} y Si^{4+} .

Cuando los cationes que forman parte de la estructura laminar son metales de transición se pueden llevar a cabo reacciones orgánicas como hidrogenación de anillos aromáticos o acetilénicos (cuando se incorpora Pd), oxidaciones y epoxidaciones de olefinas (cuando llevan incorporados V, Mo o W). Debido a esta sustitución de iones Mg^{2+} y Al^{3+} , la hidrotalcita se puede utilizar como precursor para preparar óxidos metálicos homogéneos o muestras metálicas altamente dispersas sobre un soporte de óxido [Ocaña-Zarceño, 2005].

1.2.2 Parámetro x

A pesar de las afirmaciones respecto a que las estructuras HT pueden existir para los valores de x^1 en el intervalo 0.1-0.5, la evidencia muestra que es posible obtener HT con un alto grado de pureza sólo para cuando el valor de x se encuentra en el intervalo: $0.2 \leq x \leq 0.33$.

En algunos casos también se ha presentado la formación de la HT pura cuando se sintetiza con exceso de Al. En tales casos, es posible que también se produzca la formación

¹ x es la relación entre metal divalente y trivalente

de algunas fases segregadas en bajas concentraciones como el $\text{Al}(\text{OH})_3$ amorfo indetectable por mediciones de rayos X. Los iones del Al^{3+} en la hoja de brucita siguen estando distantes uno del otro, debido a la repulsión electrostática de sus cargas positivas.

Los valores de a^2 para una HT que contiene Mg y Al son reportadas como funciones de x (Figura 6), el parámetro a tiende a decrecer con una x creciente dentro del rango de formación de una HT, ya que el radio de Al^{3+} es más pequeño que el de Mg^{2+} por lo tanto, $r_{\text{M}^{2+}} > r_{\text{M}^{3+}}$, obedeciendo así, la ley de Vegard.

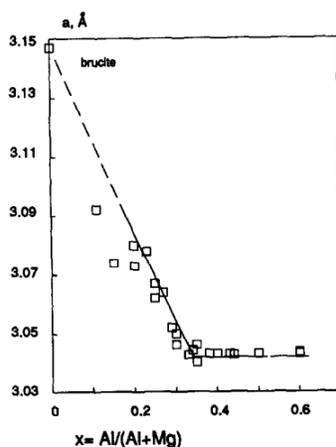


Figura 6. Parámetro a en función de parámetro x [Forano et al., 2013].

1.2.3 Valores m

“ m ” es la cantidad de moléculas de agua que están en los sitios que no ocupan los aniones en la región de la interlámina, usualmente la cantidad de agua se determina con medidas termogravimétricas de masa [Barroso, 2020]. Sin embargo, se puede calcular la cantidad máxima de agua tomando en cuenta el número de espacios presentes entre las capas, asumiendo una configuración compacta de los átomos de oxígeno y restando los espacios ocupados por los aniones.

1.2.4 Iones interlaminares

Prácticamente no existe una limitación en la naturaleza de los aniones que pueden compensar la carga positiva de la lámina de la hidrotalcita; el problema puede estar relacionado con la preparación de materiales puros o bien cristalizados. Por ejemplo, al

² a es la constante de red cristalina

preparar HT que contengan aniones diferentes del carbonato, es difícil evitar la contaminación del CO₂ presente en la solución acuosa, para ello se emplean atmósferas de reacción inertes.

Se conocen materiales de hidrotalcita que han llegado a contener los siguientes aniones:

- I. Aniones inorgánicos: I⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, (ClO₄)⁻, (NO₃)⁻, (ClO₃)⁻, (IO₃)⁻, (OH)⁻, (CO₃)²⁻, (SO₄)²⁻, Fe(CN)₆³⁻.
- II. Heteropoliácidas: (PMo₁₂O₄₀)³⁻
- III. Ácidos orgánicos: adípico, oxálico, succínico, malónico, sebáctico, ácido dodecanedicarboxílico, acilo y arylsulfonatos, ácido clorocinnámico
- IV. Complejos organometálicos: [Ru(4,7-difenilo-1,10-fenantropinadisulfonato)₃]⁴⁻
- V. Otros: ADN, hemoglobina, clorofilita, etc.

El número, el tamaño, la orientación y la resistencia de los enlaces entre los aniones y los grupos hidroxilos de las capas de la HT determinan el grosor de la intercapa.

Los átomos de oxígeno pertenecientes al carbonato y el agua en las intercapas se colocan en sitios distribuidos estrechamente en torno a los ejes de simetría que pasan a través de los iones hidroxilos de las capas brucita próximas (Figura 7).

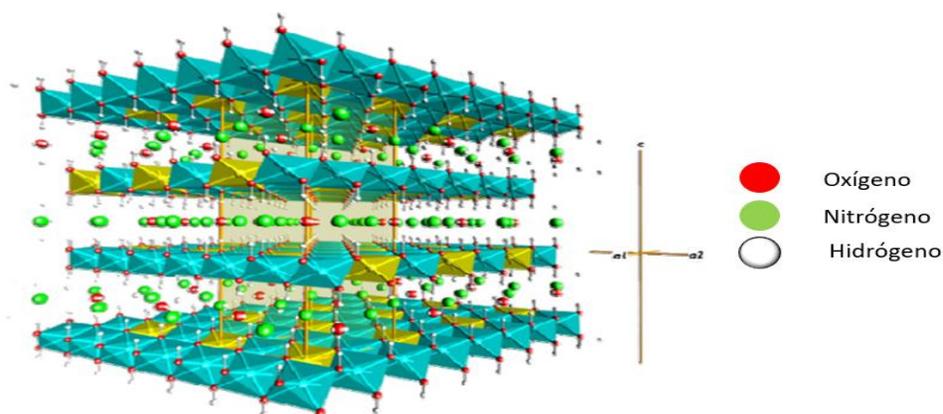


Figura 7. Distribución de los iones en la región interlamina [Urquiza, 2013]

En el caso del agua, la molécula puede asumir una configuración tetraédrica formando enlaces de hidrógeno a otros átomos de oxígeno de sitios cercanos a este, o a grupos OH en capas adyacentes.

Los valores de c^3 (calculados a partir de la primera reflexión de RX (003)) para diferentes aniones inorgánicos se muestran en la Tabla 2; el valor de c' no se ve afectado por la naturaleza del anión.

El espesor de la región de intercapa (comparada con el tamaño del anión) es la diferencia entre c' y 4.8 \AA (espesor de la hoja semejante a la brucita). Por tanto, c' aumenta (en caso de que el anión sea orgánico) con el número de átomos de carbono, y para los aniones inorgánicos como son los halógenos, el parámetro c' es directamente proporcional al radio iónico. Sin embargo, los valores encontrados para $(\text{CO}_3)^{2-}$ (menos que el diámetro CO_2) y OH^- , así como el valor más alto para $(\text{NO}_3)^-$ y la diferencia entre $(\text{ClO}_4)^-$ y $(\text{SO}_4)^{2-}$ (que tienen los mismos valores de radio iónico) no se pueden explicar sobre la base del tamaño del anión [Cavani et al., 1991].

Tabla 2. Valores de c' de algunos aniones presentes en una HT.

Anión	c' (Å)	Anión	c' (Å)
OH⁻	7.55	SO₄²⁻	8.58
CO₃²⁻	7.65	ClO₄⁻	9.20
F⁻	7.66	Oxalato	9.40
Cl⁻	7.86	Malonato	10.4
Br⁻	7.95	Succinato	12.0
I⁻	8.16	Ti₃O₇	22-24
NO₃⁻	8.79	FZU	26.68

1.2.5 Propiedades de las hidrotalcitas

1.2.5.1 Estabilidad térmica

Una de las propiedades más interesantes que presentan los materiales tipo hidrotalcita es que después de someterse a calcinación pueden recuperar su estructura original al ponerse en contacto con disoluciones que contienen el anión inicial u otro diferente e incluso en determinadas condiciones se puede producir al ponerlo en contacto con vapor de agua o CO_2 , a esta propiedad se le conoce como efecto memoria [Cavani et al., 1991]. Este efecto de reconstrucción se completará solo cuando se ha producido la calcinación a bajas temperaturas (<500 °C). Si contiene metales de transición en su estructura es difícil que se produzca la

³ Donde c' es el espesor de una capa constituida por una lámina similar a una brucita y una capa intermedia.

reconstrucción que si contiene cationes con una configuración electrónica determinada (d^0 o d^{10}), probablemente debido a la estabilidad proporcionada por la espinela formada (Figura 8). Este método permite obtener una base sólida de Brönsted de fuerza básica moderada pero con suficiente potencial para catalizar varias reacciones de interés (condensación aldólica, condensación de Knoevenagel, adición de Michael, etc.) [Bruna, 2010].

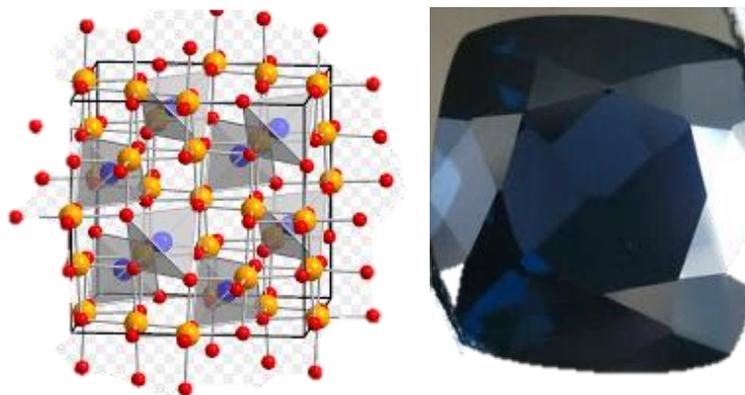


Figura 8. Representación de una joya de espinela de cobalto (derecha) y un sistema cristalino (izquierda).

1.2.5.2 Basicidad

El carácter básico que presentan las hidrotalcitas puede ser modificada para nuestro beneficio cambiando la naturaleza del catión que forma la lámina o de los aniones interlaminares. Las arcillas aniónicas muestran propiedades básicas, más bajas que las de los óxidos mixtos obtenidos en su descomposición térmica. Esta particularidad se pone de manifiesto al someter las hidrotalcitas a calcinación debido a que se deshidroxilan y pierden sus aniones interlaminares, mostrando propiedades de una base sólida de Lewis. Sin embargo, el hidroxilo también se puede rehidratar, mostrando las propiedades de una base de Brönsted moderadamente dura.

Los sitios básicos se producen por retirada, a altas temperaturas de aniones oxigenados con número de coordinación bajos. Las acciones de activación de estas sustancias están dirigidas a la formación de estos sitios, que corresponden a los sitios básicos de Lewis. Los compuestos de tipo hidrotalcita, presentan aplicaciones en diferentes ámbitos industriales, y posiblemente, en el futuro, en otros campos todavía desconocidos. Aunque quizás la mayor aplicación de las hidrotalcitas se centra en la catálisis, existen otras

aplicaciones ejemplo: campo médico, estabilización de polímeros, intercambiadores de iones, entre otras [Del Castillo & Paredes, 2011].

1.2.6 Métodos de preparación de una hidrotalcita.

Existen diferentes métodos de preparación o síntesis de hidrotalcitas los cuales pueden clasificarse en: métodos de coprecipitación a pH constante y pH variable, método sol gel, hidrólisis de urea, entre otros.

1.2.6.1 Métodos de coprecipitación

- A. Coprecipitación a pH constante.** Este método es el más usado en la preparación de HT. Se disuelven las sales que proporcionaran los cationes a la hidrotalcita y por otro lado se disuelven el agente precipitante (hidróxido), ambos en agua. Posteriormente el hidrotatamiento se efectúa de manera convencional calentando ambas disoluciones, las cuales se adicionan al mismo tiempo en un tercer recipiente (Figura 9) controlando la adición, el pH debe estar en un rango de 7 a 13 y en agitación constante. El precipitado obtenido se lava, se filtra y seca a una temperatura menor a 120 °C.
- B. Coprecipitación a pH variable a alta saturación.** Las HT que se obtienen con este método de coprecipitación son menos cristalinas que a pH constante. Este método difiere del anterior; la disolución de sales que contiene a los cationes se adiciona rápidamente a la disolución que contiene el agente precipitante bajo agitación fuerte y constante. El precipitado obtenido se lava, se filtra y seca a una temperatura menor a 120 °C.

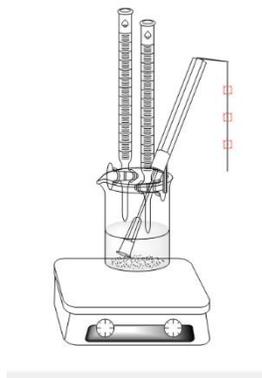


Figura 9. Síntesis de hidrotalcita, método de dos buretas.

1.2.6.1.1 Coprecipitación asistida por microondas

El campo eléctrico alterno de las microondas puede actuar sobre un sólido o un líquido de la siguiente forma: mueve las partículas cargadas produciendo una corriente eléctrica oscilante; la resistencia este movimiento conduce a la liberación de calor conductivo. Sobre unidades con momento dipolar, el campo eléctrico actúa alineándolo y produciendo un calentamiento dieléctrico.

Gracias a estas características se han discutido las ventajas de la irradiación con microondas en la síntesis de hidrotalcitas [Fetter et al., 1996]. Este método de síntesis reduce tanto el tiempo y la temperatura donde se cristaliza las HT.



Figura 10. Irradiador de microondas.

1.2.6.1.2 Coprecipitación asistida por ultrasonido

Las tecnologías ultrasónicas como la atomización, la limpieza, la holografía y la detección ultrasónica han atraído gran atención durante décadas. En los últimos años la utilización de ondas ultrasónicas en el proceso de preparación de cristales atrae más atención debido a sus efectos especiales.

Por ejemplo la síntesis de radiación ultrasónica en la preparación de tamices moleculares mesoporosos no sólo puede acortar el tiempo de síntesis, sino también la apertura y composición durante la fundición líquida de aleación, así como el refinamiento de la microestructura [Xie et al., 2006].

A través de la técnica ultrasónica, podemos alterar los procesos de cristalización, mejorar las propiedades de los cristales y ampliar las áreas de aplicación de los productos,

también puede hacer que las muestras resultantes posean tamaños de poros más uniformes, áreas de superficie BET más grandes y paredes de poros más gruesas, esto debido a la dispersión de nubes de partículas finas debido a las interacciones violentas que generan las ondas ultrasónicas [Li et al., 2013].

1.2.6.2 Método sol/gel

El proceso sol-gel es un método de síntesis en el que se obtiene una estructura de óxido por hidrólisis y polimerización, a partir de precursores moleculares como alcóxidos metálicos o sales inorgánicas a baja temperatura, esto permite la síntesis de fases metaestables del óxido e incluso de sólidos mixtos organometálicos. Las características especiales de los soles y geles permiten la síntesis de fibras, láminas, cadenas, geles y polímeros tridimensionales [Rojas et al., 2012].

Se ha reportado la síntesis de hidrotalcitas por el método de sol-gel, en el que como primer paso se dispersan los alcóxidos metálicos que contengan los metales di y trivalentes en un líquido irradiando con ultrasonido a una temperatura dada, con el fin de que estos formen redes o cadenas de átomos transformando la fase de sol a gel. Posteriormente, a este gel se ajusta un pH básico con una base y somete a un tratamiento hidrotérmico que consiste en un baño ultrasónico [García, 2016].

1.3 Adsorción

La adsorción de una sustancia es su acumulación en una cierta interfaz entre dos fases. Esto conduce a la formación de una capa líquida o gaseosa sobre la superficie del sólido o líquido. Considere una superficie limpia expuesta al aire. Dentro de la sustancia se satisfacen todos los enlaces químicos (ya sean iónicos, covalentes o metálicos) de los átomos constituyentes. En cambio, por definición, la superficie representa la ruptura de estos enlaces.

Para estos enlaces incompletos, tienden a reaccionar por factores energéticos con lo que se encuentre disponible y, por lo tanto, sucede de manera espontánea [Myers, 2004].

A medida que un gas o soluto se absorbe en la solución, sus moléculas se acumulan en la superficie de otra sustancia. La sustancia en donde se acumulan se llama adsorbente y la sustancia que se adsorbe es el adsorbato (el proceso inverso de adsorción se llama desorción).

La adsorción se distingue de la absorción en que esta última implica la acumulación de la sustancia absorbida en todo el volumen del absorbente y no solamente en su superficie (Figura 11).

Los sólidos considerados como adsorbentes tienen características fundamentales como una superficie específica, es decir, la relación entre la superficie total y la masa del sólido. Lo ideal es una relación elevada que se consigue con un material de estructura altamente porosa. La forma más común de expresar el equilibrio de adsorción es la relación entre la cantidad adsorbida y la presión del gas o la concentración en la fase líquida en el caso de adsorción líquida, para una temperatura determinada.

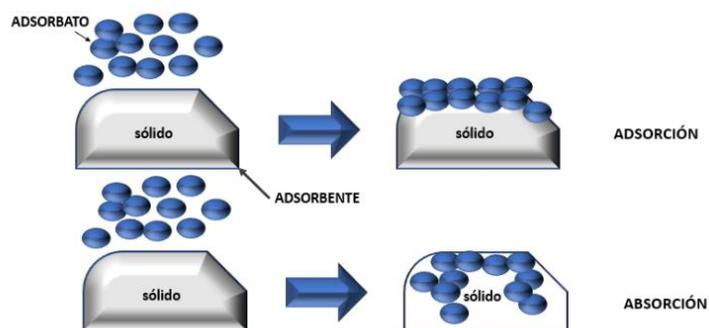


Figura 11. Fenómeno de adsorción y absorción.

En general, se identifican dos tipos básicos de adsorción: adsorción física y adsorción química. La diferencia entre ellas radica en el tipo de interacciones entre el adsorbente y el adsorbato (Figura 12). En la adsorción física, las interacciones predominantes son de tipo Van der Waals, mientras que, en la adsorción química, las interacciones semejan enlaces químicos. Esto da lugar a entalpías de adsorción muy diferentes cercanas a -20 kJ/mol para la fisorción y de -200 kJ/mol para la quimisorción [Tubert & Talanquer, 2018].

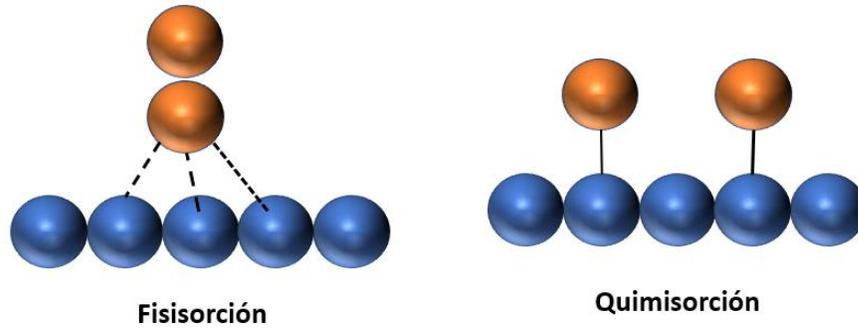


Figura 12. Diferencias entre fisiorción y quimisorción.

1.4 Formación de compósitos

Los compósitos se forman cuando dos o más materiales o fases que se utilizan juntas para dar una combinación de propiedades que no se pueden lograr de otra manera. Los compósitos se pueden seleccionar para obtener combinaciones no usuales de rigidez, peso, desempeño a altas temperaturas, resistencia a la corrosión, dureza o conductividad. Un compósito es aquel material en el cual, la fase dispersa consiste en partículas a nanoescala distribuidas en una fase matriz. Los compósitos se pueden clasificar en materiales inorgánicos, orgánicos o híbridos [Velázquez, 2019].

Se pueden obtener compósitos con diferentes compuestos inorgánicos y orgánicos, para potencializar las propiedades de la hidrotalcita para favorecer alguna característica en específico.

Un ejemplo de ellos son los compósitos poliméricos, son el desarrollo de compuestos reforzados con fibra de alto rendimiento para aplicaciones espaciales y aeroespaciales, la mejora o modificación de sistemas de resina para introducir funciones adicionales como resistencia al desgaste, conductividad eléctrica, baja contracción, resistencia al impacto, menor permeabilidad, protección UV, transparencia, mayor protección de la superficie, retardación de llama o capacidad antihielo y desarrollo de conceptos y sensores para el monitoreo de procesos y uso.

Las actividades de investigación se centran en el uso de rellenos de tamaño micro y nano como nanopartículas cerámicas (alúmina, bohemita, dióxido de circonio), nanoarcillas o nanotubos de carbono, introducidos directamente en la matriz del polímero o aplicados como recubrimiento o pintura en la superficie [Scheerer, 2015].

Un ejemplo de los materiales que se puede emplear para formar compósitos con la hidrotalcita, son las hidroxiapatitas.

1.5 Hidroxiapatita

1.5.2 Apatitas

En 1786, Werner utilizó por primera vez el término “apatita” (del griego, engañar), para nombrar a una familia de minerales que a menudo se confundían con algunas piedras preciosas. Los minerales de las hidroxiapatitas tienen estructuras cristalinas similares, es decir, son compuestos isomorfos. La fórmula molecular general es: $M_{10}(TO_4)_6N_2$. Donde la letra M representa a un catión divalente o trivalente (raramente monovalente) su número de coordinación es de 7, 8 o 9. Por otra parte, T es un catión con un número de coordinación 4 (está rodeado por cuatro oxígenos) y presenta una geometría tetraédrica; la combinación TO_4 forma un radical negativo. En cambio N caracteriza a un anión o radical negativo con número de coordinación 3, puesto que interactúa con tres vecinos M [**García, 2014**].

El mineral apatita, (Figura 13), es el fosfato de calcio natural más abundante en la superficie terrestre y la principal fuente de fósforo, por lo que es de gran importancia en distintos campos de investigación, así como en la industria.

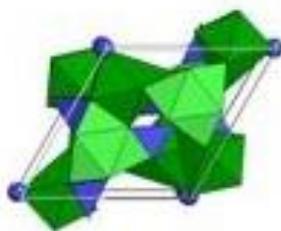


Figura 13. Estructura de una apatita.

La estructura y la composición química de las apatitas pueden presentar numerosas sustituciones incluyendo cationes metálicos (Tabla 3) tales como K^+ , Na^+ , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} y Zn^{2+} entre otros, en la posición del Ca^{2+} y complejos aniónicos como AsO_4^{3-} , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} o SiO_4^{4-} reemplazando al PO_4^{3-} en la red cristalina (Figura 16). Estas sustituciones se encuentran en la naturaleza en forma de trazas, pero para ciertos iones se han observado sustituciones completas.

Tabla 3. Elementos de una apatita.

M	$\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Re}^{2+}, \text{U}^{3+}$
TO₄	$\text{CO}_3^{2-}, \text{SO}_4^{2-}, \text{PO}_4^{3-}, \text{AsO}_4^{3-}, \text{VO}_4^{3-}, \text{SiO}_4^{4-}$
N	$\text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{OH}^-, \text{CO}_3^{2-}, \text{S}^{2-}, \text{O}^{2-}$

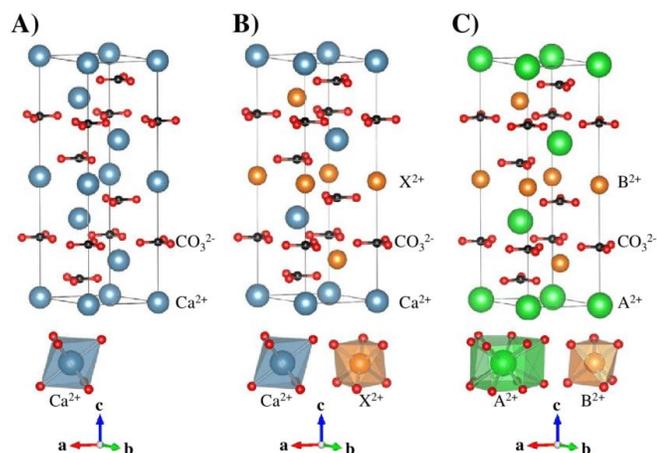


Figura 14. Sustituciones en una apatita [Santos, 2014].

Entre las apatitas sintéticas se pueden generar distintos tipos de vacancias, o estructura y tamaño de cristales según el método de síntesis utilizado. Estos métodos incluyen: síntesis en fase sólida, sol-gel, procesos hidrotérmicos, con irradiación de microondas, o fusión de precursores sólidos a altas temperaturas, entre otras [Fernigrini et al., 2014].

Los componentes del sitio N son los que producen cambios más importantes, tanto en la estructura atómica como en sus propiedades. Por ejemplo, el grupo espacial varía según el tamaño N; El aumento del radio iónico da como resultado la producción de una apatita menos uniforme. La sustitución se vuelve aún más compleja cuando se trata de un radical no simétrico como es el caso del radical hidroxilo (OH^-), la orientación del enlace H–O puede presentarse en diferentes direcciones, modificando de esta forma la interacción y la distancia que hay con los cationes M esto provoca que la cristalización de una apatita se realice en un sistema cristalino hexagonal o monoclinico. Asimismo, se pueden obtener apatitas más complejas al combinar dos o más iones diferentes del mismo componente [García, 2014].

Principales especies dentro del grupo de la apatita:

- Fluorapatita ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$): es el principal mineral del esmalte de los dientes. Resiste el ataque ácido mejor que la apatita ordinaria. Por esto se añaden fluoruros a las pastas de dientes que pueden intercambiar los grupos hidroxilo por flúor (Figura 15).

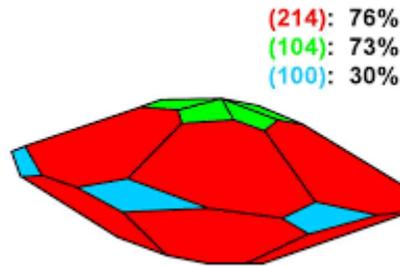


Figura 15. Fluorapatita [Valencia et al., 2013].

- Hidroxiapatita ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$); el principal mineral de los huesos. Se puede fabricar artificialmente según el proceso de Tiselius a partir de cloruro de calcio (CaCl_2) y fosfato de disódico (Na_2HPO_4) y se utiliza en la separación cromatográfica de las proteínas (Figura 16).

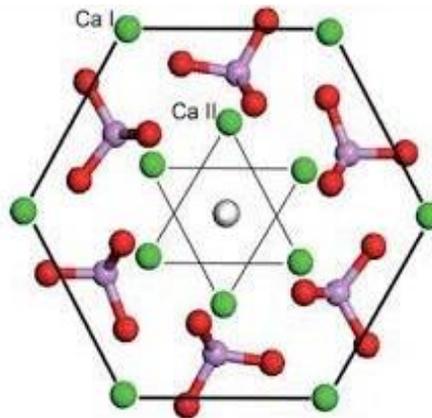


Figura 16. Vista superior de una hidroxiapatita [Gálvez Coy, 2016].

1.5.3 Estructura en la hidroxiapatita

La hidroxiapatita mineral natural y la contenida en dientes y huesos presenta el sistema hexagonal (Figura 16), en tanto que, la del esmalte es monoclnica (Figura 17); la sintetizada en laboratorio presenta los dos sistemas, esto depende del proceso qumico que se utilice y de las impurezas que se incorporen en la red cristalina.

La existencia de una fase monoclnica de hidroxiapatita, $\text{Ca}(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, ha sido confirmada mediante el anlisis de estructura de mono cristal. La estructura tiene el grupo espacial $\text{P2}_1/\text{b}$, $a = 9.4214$ angstroms, $b = 2a$, $c = 6.8814$ angstroms y $\gamma = 120$, (Figura 17) y es anlogo al de clorapatita. Las distorsiones de la estructura hexagonal con la que la estructura monoclnica es pseudosimtrica, son similares a las de la clorapatita, incluida la ampliación de esa matriz triangular de átomos de oxígeno en la que se centra el ion cloro o en hidroxiapatita, el ion hidroxilo [Elliott et al., 1973].

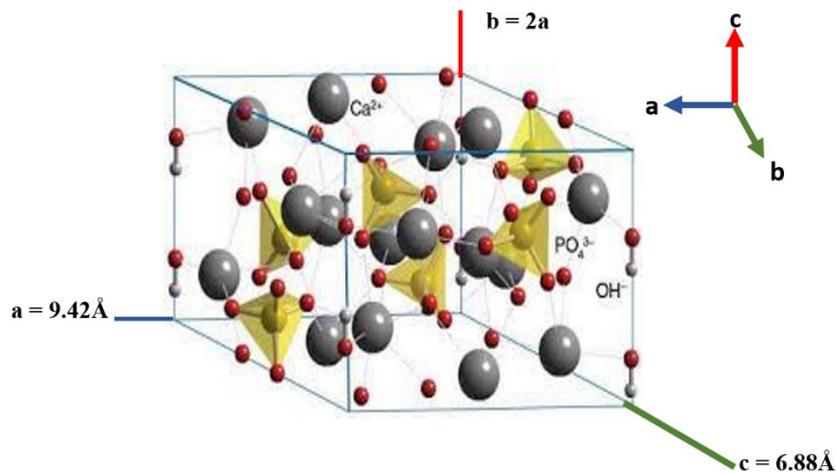


Figura 17. Celda unitaria de una hidroxiapatita.

La estructura cristalina de la hidroxiapatita consiste en una pila más o menos estrecha de grupos fosfato que forman dos túneles paralelos en el eje c , que albergan los iones Ca^{2+} . Una de las principales características de la estructura de la apatita es admitir un gran número de sustituciones. La existencia de túneles, donde se sitúan los iones N (Figura 18), confiere a las apatitas ciertas propiedades parecidas a las de las zeolitas.

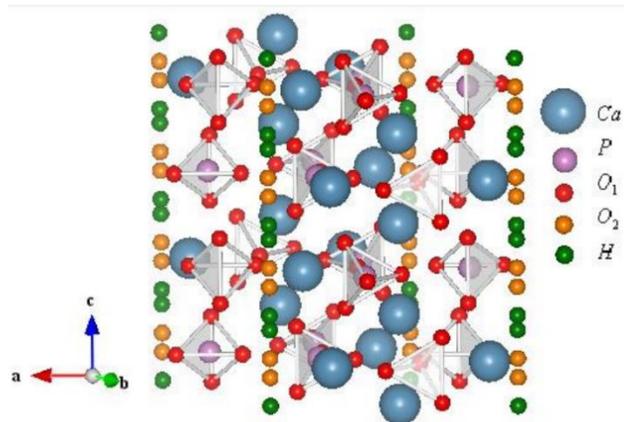


Figura 18. Túneles formados en la hidroxiapatita (Santos, 2014).

1.5.4 Síntesis de hidroxiapatitas

Las hidroxiapatitas se pueden sintetizar con formas de nanowhiskers o nanohilos (Figura 19) por una variedad de métodos como el método de hidrólisis de precipitación, sol-gel e hidrotermal. También se ha utilizado el uso de soluciones homogéneas de Ca/citrato/fosfato en la síntesis por el método de microondas [Liu et al., 2004].

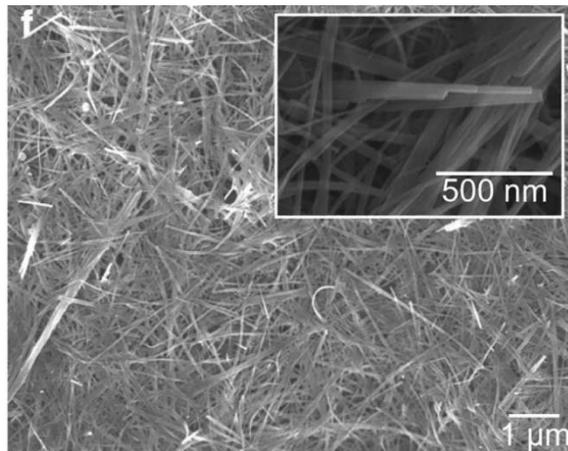


Figura 19. Nano fibras de hidroxiapatita [Okada et al., 2018].

La hidroxiapatita sintetizada en presencia de irradiación con microondas presenta partículas pequeñas con morfologías de tipo varillas o en forma de flores (rosas del desierto). Si la hidroxiapatita se prepara a partir de yeso (MgSO_4) en presencia de irradiación con microondas, el polvo de yeso puede convertirse totalmente en pequeños cristales de hidroxiapatita de una longitud de 0.03-0.3 μm .

Los cristales obtenidos por ultrasonido exhiben algunas propiedades específicas, como una nucleación primaria relativamente más rápida y fácil en materiales difíciles de nuclear, el inicio de la nucleación secundaria y la producción de cristales más pequeños y homogéneos. Este método se basa en la activación de reacciones químicas por medio de la irradiación con ultrasonido; el mecanismo físico detrás de la síntesis con irradiación con ultrasonido es la cavitación acústica en una fase acuosa, donde la formación, el crecimiento y el colapso de microburbujas, produce cristales de HA [Badillo, 2020].

1.5.5 Aplicaciones de hidroxiapatita

1.5.5.1 *Aplicaciones médicas*

La hidroxiapatita es el componente principal del tejido esquelético de los vertebrados. Los estudios han demostrado que la HA sintética es totalmente biocompatible, no tóxica y osteoconductiva. Los materiales de injerto óseo a base de HA tienen un potencial considerable como sustituto óseo en tratamientos médicos y dentales. HA es también un material atractivo para la cromatografía líquida de alto rendimiento (HPLC). Varias formas de cerámica HA se han utilizado clínicamente y experimentalmente: bloques sólidos y porosos, y partículas sólidas y porosas. Recientemente la forma de partículas ha recibido mucha atención del campo de la investigación, así como de la industria. Varios productos de partículas están disponibles comercialmente y son ampliamente utilizados como rellenos o materiales de embalaje [Paul & Sharma, 1999].

1.5.5.2 *Aplicaciones agrícolas*

El proceso Haber-Bosch para la producción comercial de amoníaco demostrado en 1913 fue un evento decisivo en la producción en masa de fertilizantes de nitrógeno (N) para la agricultura moderna. Hoy en día, casi la mitad de la población mundial depende del aumento de los rendimientos de los cultivos, especialmente el trigo y el arroz, mediante el uso de fertilizantes N, la llamada "revolución verde", para acceder a alimentos asequibles.

Existe un acuerdo general sobre el potencial de las nanotecnologías aplicadas al sector primario, y en particular sobre la declinación de éstas hacia la sostenibilidad. La introducción deliberada de nanomateriales dentro de las actividades agrícolas y en el suelo plantea interrogantes y preocupaciones sobre las posibles implicaciones para la salud humana y ambiental. Desde esta perspectiva, el propósito de lograr una agricultura sostenible se solapa

con la necesidad de equilibrar los beneficios proporcionados por los nano productos para resolver los desafíos ambientales con la evaluación y gestión de los riesgos ambientales, de salud y de seguridad potencialmente planteados por los materiales a nanoescala [Marchiol et al., 2019].

Las aplicaciones agrícolas potenciales de las HA no han sido ampliamente estudiadas. Sin embargo, el rock fosfato natural, que también es una HA, se utiliza tradicionalmente como fertilizante de fósforo, pero tiene baja solubilidad. Por lo tanto, también existe una mayor posibilidad de que la solubilidad del fosfato se logre a través de una formulación con una especie que logre solubilizarlo. Además, desde un punto de vista científico, los grupos funcionales de superficie reactiva ofrecen ricas oportunidades para la modificación de la superficie a través de la inmovilización de productos químicos estratégicos para la creación de nano híbridos con propiedades multifuncionales [Kottegoda et al., 2017].

Para aumentar el fósforo (P) disponible en el suelo para un crecimiento óptimo de las plantas, se aplican fertilizantes fosfatados. La conciencia del daño ambiental por la aplicación excesiva de fertilizantes fosfatados y el límite de las reservas de fosfato de roca han impulsado la investigación sobre estrategias para un uso más eficiente de fertilizantes fosfatados en la agricultura.

Mejorar la eficiencia de los fertilizantes con fósforo (P) es un desafío en suelos ácidos y fuertemente absorbentes. La nanotecnología puede tener potencial para crear fertilizantes más eficientes. Las nanopartículas de hidroxiapatita (n-HA) se evalúan como un fertilizante potencial para mejorar la eficiencia del P basándose en la hipótesis de que las partículas de tamaño nanométrico pueden potencialmente moverse en el suelo y llegar a las raíces de las plantas a través de un flujo de agua.

Estudios mostraron que la reducción del tamaño de partícula de minerales fosfatados escasamente solubles mejora su eficacia agronómica debido a un aumento en la tasa de disolución y más posibilidades de contacto de las partículas con las raíces de las plantas de estudio. Sin embargo, se observó que moler a un tamaño de partícula menor de 150 μm no ofrecía ninguna ventaja agronómica ya que hay poca disolución adicional por debajo de este tamaño debido a la aglomeración de estas partículas.

Se ha encontrado que en suelo ácido el fósforo se encuentra en mayor disponibilidad esto debido a valores de pH más ácidos se promueve una mayor disolución de HA que en otro tipo de suelos [Montalvo et al., 2015].

1.6 Hidroponía

Los primeros antecedentes que se tienen sobre el uso de prácticas con hidroponía datan de la época prehispánica, ya que se tiene conocimiento que los aztecas, con el uso de la chinampa, fueron la primera civilización humana en usar agricultura hidropónica de manera eficientemente. Las chinampas ocupaban el 100% de lo que era el lago de Texcoco, que se transformó con el tiempo en lo que hoy es la ciudad de México. Las chinampas utilizaron la tierra (y siguen utilizando ya que aún existe) de la que obtienen gran parte de los nutrientes necesarios para el crecimiento de las plantas, que no es el concepto actual de esta técnica de producción; Sin embargo, la forma de usar el agua como soporte respeta el principio básico que sustenta la hidroponía [Man. 2009].

El suministro de energía, el agua, el transporte, la gestión de residuos o los propios sistemas constructivos deben evolucionar para acercarse a un modelo más sostenible, formando lo que se conoce como “ciudad inteligente” y la granja vertical (“VerticalFarm”).

La idea de jardín hidropónico casero, jardín hidropónico urbano, granja vertical, son ideas muy creativas y conducen a un nuevo enfoque en el que cada participante tiene que pensar en este. Desde la perspectiva de los sistemas, luego la disponibilidad de producción y la robustez del sistema debe evaluarse continuamente.

La hidroponía es un método de manejo de plantas que permite que los cultivos crezcan sin suelo. Gracias a esta tecnología se producen principalmente plantas herbáceas, aprovechando sitios o regiones únicas, sin sacrificar las necesidades de las plantas como luz, temperatura, agua y nutrientes. En un sistema hidropónico, los elementos minerales esenciales son proporcionados por la solución nutritiva. El rendimiento de las plantas hidropónicas puede ser el doble o más que el de las plantas de suelo. La disponibilidad de agua y nutrientes, la radiación ambiental y los niveles de temperatura, la densidad de plantación o la disposición de las plantas en un sistema hidropónico, los efectos de patógenos o plagas, etc., tendrán una fuerte influencia en la productividad de las plantas.

La modernidad permitió el surgimiento de desarrollos informáticos para controlar e implementar procesos, lo que hizo realidad la automatización de la hidroponía. La hidroponía realizada en un área confinada y climatizada se considera un sistema altamente renovable, por lo que se ha convertido en una herramienta valiosa para la investigación y la educación. Hoy, la hidroponía se ve como una solución a las cada vez más limitadas tierras de cultivo, uno de los productos de la contaminación, la desertificación, el cambio climático y el crecimiento desmesurado de las ciudades **[Beltrano, 2015]**.

1.6.2 Tipos de hidroponía

1.6.2.1 Sistema NFT (*nutrient flow technic*)

El sistema NFT se basa en el flujo permanente de una pequeña cantidad de solución a través de tubos de los que las plantas obtienen sus nutrientes. En general, este sistema se clasifica como costoso, requiere un suministro constante de agua y esta energía se utiliza en el proceso de bombeo. El sistema incluye líneas de distribución, tanque de solución, tanques de aguas residuales y una bomba para satisfacer las necesidades del sistema. En este sistema se fijan cultivos que, por la duración del ciclo o consumo de la solución, no se pueden hacer de otra forma, como tomate, pimiento, melón, etc. Sus desventajas son el uso costoso de energía, , debe tener en cuenta la influencia de la temperatura y los niveles de oxígeno en el sistema de distribución, por lo que las tuberías a menudo se pintan en colores claros. Requiere formulación y monitoreo frecuente del pH y salinidad de la solución **[Gilsanz, 2007]**.

Los elementos del sistema NFT (Figura 20) comprenden:

- Un tanque: Para almacenar y coleccionar la solución, el tamaño del tanque estará determinado por la cantidad de plantas y tamaño del sistema.
- Tubos o canales para el cultivo: Generalmente en este sistema las plantas pueden ser colocadas en estos caños o canales donde corre la solución nutritiva.
- Bomba impulsora en el reciclaje de la solución, existen dos tipos principales: aquellas que son sumergibles y las que no.
- Red de distribución y cañería colectora: se refiere a los implementos necesarios para acercar la solución nutritiva a los caños o canales para el cultivo.

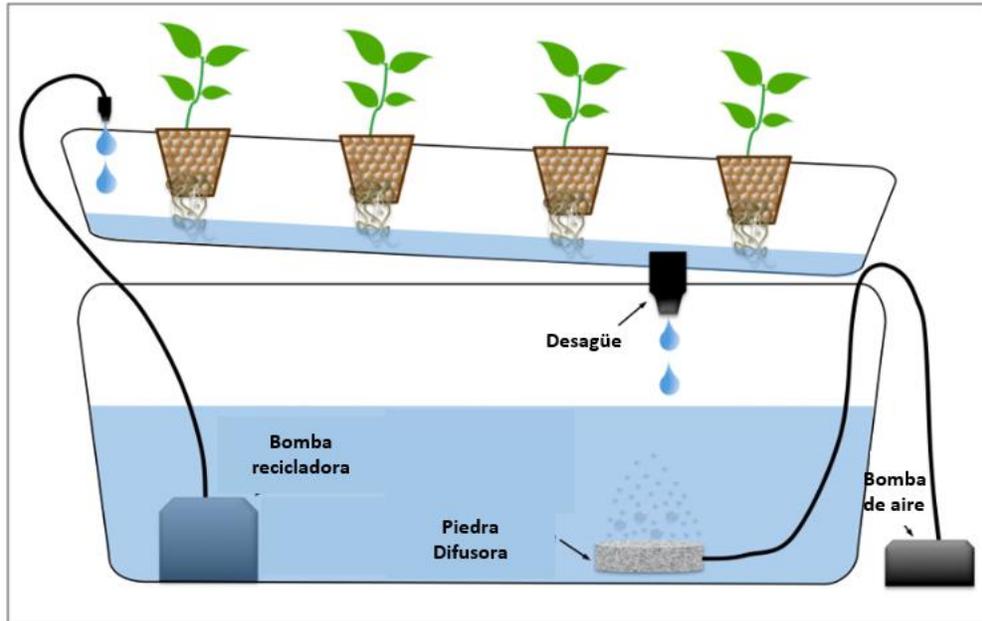


Figura 20. Sistema hidropónico NFT.

1.6.2.2 Sistema flotante

Los sistemas flotantes son los más simples de construir, son económicos y no requieren energía adicional. Consiste en un recipiente con una solución nutritiva sobre el cual se coloca una placa de espuma de poliestireno para sostener las plantas. En este sistema es necesario cambiar la solución semanalmente o al menos actualizarla parcialmente. Además, es necesaria la aireación del sistema agitando la solución diariamente. Las desventajas de este sistema incluyen la necesidad de formulación frecuente de la solución nutritiva, la necesidad de airear el medio, evitando la contaminación de la espuma de soporte por algas que se alimentan en la solución nutritiva. También requiere un gran consumo de agua. En este sistema, las plantas que mejor se adaptan son las de hojas como la lechuga, la espinaca y las hierbas aromáticas [Gilsanz, 2007].

Los elementos del sistema flotante (Figura 21) comprenden:

- Un bastidor de madera de 15-20 cm de altura y 1.10 m de ancho por el largo que se desee, de todos modos, el largo no puede ser excesivo ya que de realizarse sobre el suelo éste deberá estar muy bien nivelado.

- Planchas de poliuretano de 2 cm de grosor; de utilizar un grosor inferior se tendrá una menor durabilidad y se producirá un bandeado de la plancha debido al peso de las plantas. Esta plancha se agujereará simétricamente produciendo una abertura de 2 x 2 cm. por los que se introducirán las plántulas.
- Esponja de polyfoam de baja densidad, 2 cm de ancho para permitir el enraizamiento o fijación de la plántula. Además, es más barata que la de alta densidad, este elemento es descartable del sistema.
- Lámina de plástico de doble capa (blanca y negra, similar a la usada para la producción de silos) (100-150 micrones).



Figura 21. Sistema hidropónico flotante [Hydro Environment, 2010].

1.6.2.3 Sistema DFT (deep flow technique)

El sistema DFT (Figura 22) se clasifica como un híbrido de los dos sistemas anteriores y al igual que el NFT, es un dispositivo de placa que utiliza una bomba para recircular la solución nutritiva, eliminando la necesidad de aireación. Las ventajas y desventajas de los sistemas de flotación se encuentran en la superficie de la misma solución nutritiva. En este sistema, se pueden cultivar básicamente los mismos cultivos, cultivos foliares y plantas aromáticas que en el sistema flotante.

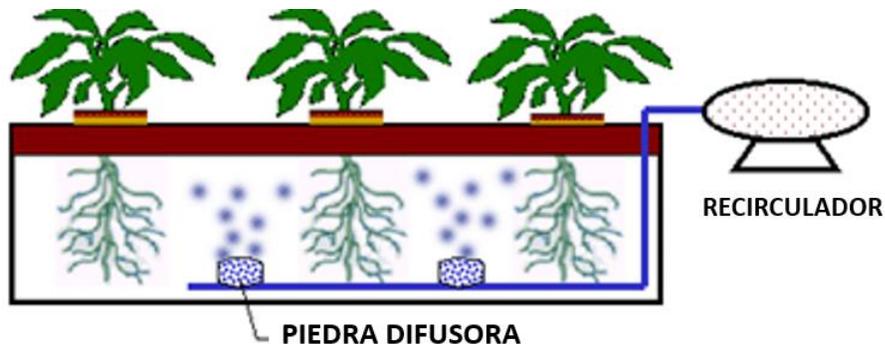


Figura 22. Sistema hidropónico DFT.

Los elementos del sistema DFT comprenden:

- Un bastidor de madera con patas de 20 cm de altura y un metro de ancho por el largo que se desee, el largo no puede ser excesivo ya que de realizarse sobre el suelo este deberá estar muy bien nivelado. También puede ser realizado sobre el suelo sin fondo ni patas, o con una hilera de bloques sobre el suelo.
- Planchas de poliuretano de 2 cm de grosor, de utilizar un grosor inferior se tendrá una menor durabilidad y se producirá un bandeado de la plancha debido al peso de las plantas. Esta plancha se perfora simétricamente produciendo una abertura de 2 x 2 cm. por los que se introducirán las plántulas.
- Esponja de polyfoam de baja densidad, 2 cm de ancho para permitir el enraizamiento o fijación de la plántula y además es más barata que la de alta densidad, este elemento es descartable del sistema.
- Lámina de plástico de doble capa (blanca y negra, similar a la usada para la producción de silos) (100-150 micrones).
- Bomba impulsora en el reciclaje de la solución, existen dos tipos principales aquellas que son sumergibles y las que no.

1.6.3 La solución nutritiva

Probablemente ningún otro aspecto de la técnica de cultivo es tan menos entendido como el asociado con la constitución de la solución nutritiva y su gestión. Hay numerosas fórmulas para preparar la solución nutritiva. Existen 160 tipos diferentes de fórmulas basadas en varios tipos de sales y combinaciones de fuentes de nitrógeno. Aunque la fórmula de solución nutritiva puede modificarse en función de los requisitos de la planta, los requisitos esenciales para una gestión adecuada con frecuencia se pasan por alto o no se entienden.

Es común hablar de la composición de la solución nutritiva en términos de concentración de los elementos en solución sin tener en cuenta cómo se utiliza la solución nutritiva o, como el volumen de solución por planta y la frecuencia de renovación de esta.

Se han estudiado las relaciones entre el tamaño del contenedor de raíz y el caudal de la solución nutritiva, encontrando que el crecimiento de la planta se vio afectado por el tamaño del contenedor radicular y el volumen de solución nutritiva que fluye a través del recipiente. Se determinó que se necesitaba más investigación fisiológica para determinar cuál es el mejor volumen de solución nutritiva y características de flujo [Jones, 1982].

Los elementos esenciales que necesitan las plantas son 17 incluyendo elementos básicos como C, H, O provenientes de H₂O, CO₂ y el aire de la atmósfera, los demás son los nutrientes minerales, los cuales, según la capacidad de adsorción de la planta, se clasifican en macronutrientes y micronutrientes. Los macronutrientes son los que integran al nitrógeno, fósforo, potasio, calcio, magnesio, azufre, los cuales se encuentran en el tejido de las plantas en concentraciones por arriba del 0.1%, basado en la medición por peso seco. Los micronutrientes son aquellos requeridos en los tejidos de las plantas en concentraciones por debajo de 100 µg/g de masa seca. Con estos elementos y la luz del sol, las plantas pueden sintetizar todos los compuestos que necesitan. Sin embargo, otros elementos minerales, son considerados útiles porque son esenciales para algunas especies de plantas. [Rodríguez, 2004].

1.6.3.1 Nitrógeno

El nitrógeno se absorbe por las raíces de las plantas, preferentemente, en forma de nitrato (NO_3^-) o de amonio (NH_4^+). Los factores que afectan la capacidad de las plantas para absorber este elemento incluyen: especies y tipos de plantas.

Una de las funciones más importantes del nitrógeno es afectar directamente la ganancia de peso seco, ya que promueve el desarrollo del tallo, el crecimiento de las hojas y la formación de frutos y granos. Sin embargo, un exceso de este factor provoca un crecimiento excesivo de las hojas, un desarrollo deficiente del sistema radicular y un retraso en la formación de flores y frutos. La falta de este elemento provoca la clorosis de las hojas inferiores, con una fuerte escasez de nitrógeno estas caerán prematuramente y esparcirá la clorosis por toda la planta. En verduras como la lechuga, los tomates y el apio, la deficiencia de nitrógeno se indica mediante pequeñas hojas de color amarillo verdoso [Rodríguez, 2004].

1.6.3.2 Fósforo

El fósforo se absorbe predominantemente como anión fosfato (H_2PO_4^-) y en menor cantidad como anión divalente (HPO_4^{2-}), dependiendo del pH en el que es adsorbido. El H_2PO_4^- se encuentra en un intervalo de pH entre 4.5 y 7 y el HPO_4^{2-} se encuentra a pH básico. La disponibilidad de fósforo a pH alcalino está limitada por la formación de fosfato de calcio, lo que lo hace inadecuado para su uso por las plantas. De igual forma, la alta solubilidad del aluminio y el hierro en condiciones de pH bajo conduce a la precipitación del fósforo, lo que limita la disponibilidad de estos elementos para las plantas.

El fósforo juega un papel importante en el metabolismo energético de las plantas como parte de las moléculas de AMP, ADP y ATP, así como de las moléculas de ácido nucleico de ADN y ARN, y también participa en la fotosíntesis, la respiración y la síntesis de almidón. El fósforo también se encuentra en otros compuestos, como el ácido fítico, que desempeña un papel importante en la germinación de semillas y el desarrollo de raíces. La deficiencia de fósforo afecta el desarrollo porque la producción de proteínas es muy baja y se reduce la síntesis de almidón, celulosa y sacarosa. El efecto notorio de la deficiencia de fósforo es que reduce la expansión celular, lo que puede causar que las plantas muestren enanismo.

1.6.3.3 Calcio

Dado que el calcio es un componente principal de la placa intermedia de la pared celular en forma de pectato de calcio, es un elemento esencial involucrado en la estabilidad de la membrana plasmática y la integridad de la célula (Figura 23). Este pectato le da soporte a la pared celular y cierto grado de rigidez. Del mismo modo, preserva la estructura de las membranas celulares al regular la permeabilidad.

La presencia de pectato de calcio en la pared celular protege el tejido de la infección por hongos. Por otro lado, es un factor importante en el crecimiento de los tubos polínicos. Una deficiencia de este elemento interrumpe el desarrollo de las plantas, ya que los tejidos meristemáticos de las partes aéreas y raíces están sujetos a una división celular incompleta. Como resultado, las hojas nuevas y las raíces se desarrollan malformadas [Rodríguez, 2004].

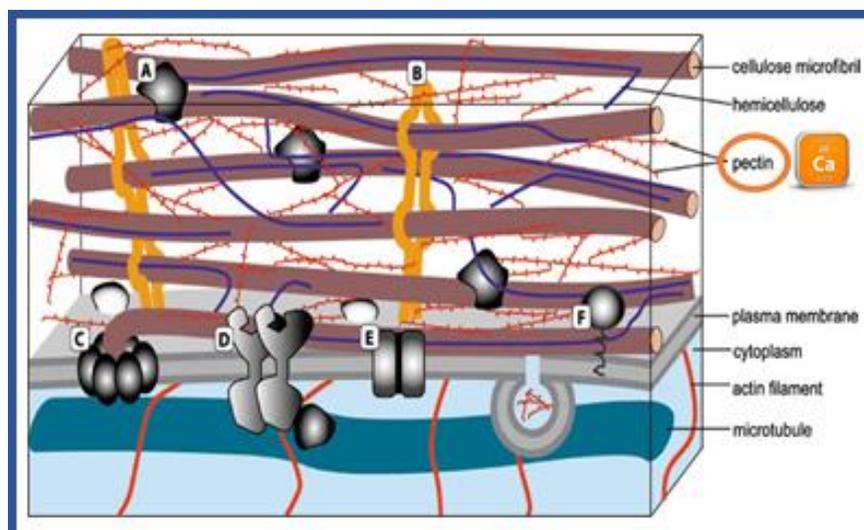


Figura 23. Presencia de pectatos de calcio en pared celular [Arvensis agro, 2017]

1.6.4 Efectos del pH en la solución nutritiva

Otras propiedades de la solución nutritiva como el pH, la conductividad eléctrica, la forma elemental (especialmente para los elementos N y Fe) y la temperatura son igualmente importantes.

Existe una variación considerable entre estas características en comparación con las características óptimas. Por ejemplo, se cree que el pH de las soluciones nutritivas se mantiene óptimo en el rango de 6.0 a 6.5, pero la mayoría de las soluciones nutritivas tienen un pH de 5.0 a 6.0 cuando se preparan. Es bien sabido que reducir el pH de la solución nutritiva a 5.0 o menos o 7.0 o más puede reducir significativamente el crecimiento de las plantas. En un experimento interesante, se encontró N en forma de NO_3^- o NH_4^+ para 20 especies de plantas en soluciones nutritivas a un pH de 5.0 a 7.0, y los compuestos de nitrógeno muestran cierta afinidad a un pH específico.

El pH de una solución nutritiva afecta la disponibilidad de ciertos elementos, especialmente micronutrientes, promoviendo la absorción en exceso a pH bajo, y resultando en la eliminación de la solución nutritiva por precipitación a alto pH. Por lo tanto, el control del pH es importante para ordenar o mantener todos los elementos necesarios en la solución. También se cree que el pH de la solución nutritiva es menos crítico en un sistema de cultivo de solución que fluye a diferencia de uno que es estático, siempre y cuando el pH permanezca entre 5.0 y 7.0. el control de pH se puede obtener mediante el monitoreo de la solución nutritiva y la adición de un ácido o álcali según sea necesario para bajar o elevar el pH. Se puede obtener un grado considerable de control manteniendo una cierta relación de iones $\text{NO}_3^-/\text{NH}_4^+$, o utilizando varias combinaciones de las sales mono o difosfato de Ca o K [Jones, 1982].

1.7 *Lactuca sativa L. (Asteraceae)*

Lactuca sativa L. (Asteraceae) (Figura. 24) es considerada la más importante dentro del grupo de las hortalizas de hoja. Se utiliza casi exclusivamente como verdura fresca en ensaladas, pero en algunas formas también se cocina. La lechuga se cultiva comercialmente en muchas partes del mundo y se cultiva ampliamente como hortaliza de jardín doméstico, es particularmente importante como cultivo comercial en Asia, América del Norte y Central y Europa.

China, Estados Unidos, España, Italia, India y Japón son los mayores productores del mundo. Diferentes variedades locales y variedades locales crecen en diferentes regiones con un amplio espectro de landraces y variedades antiguas en los bancos de germoplasmas del mundo. Los métodos de cultivo tradicionales y modernos producen nuevas variedades que

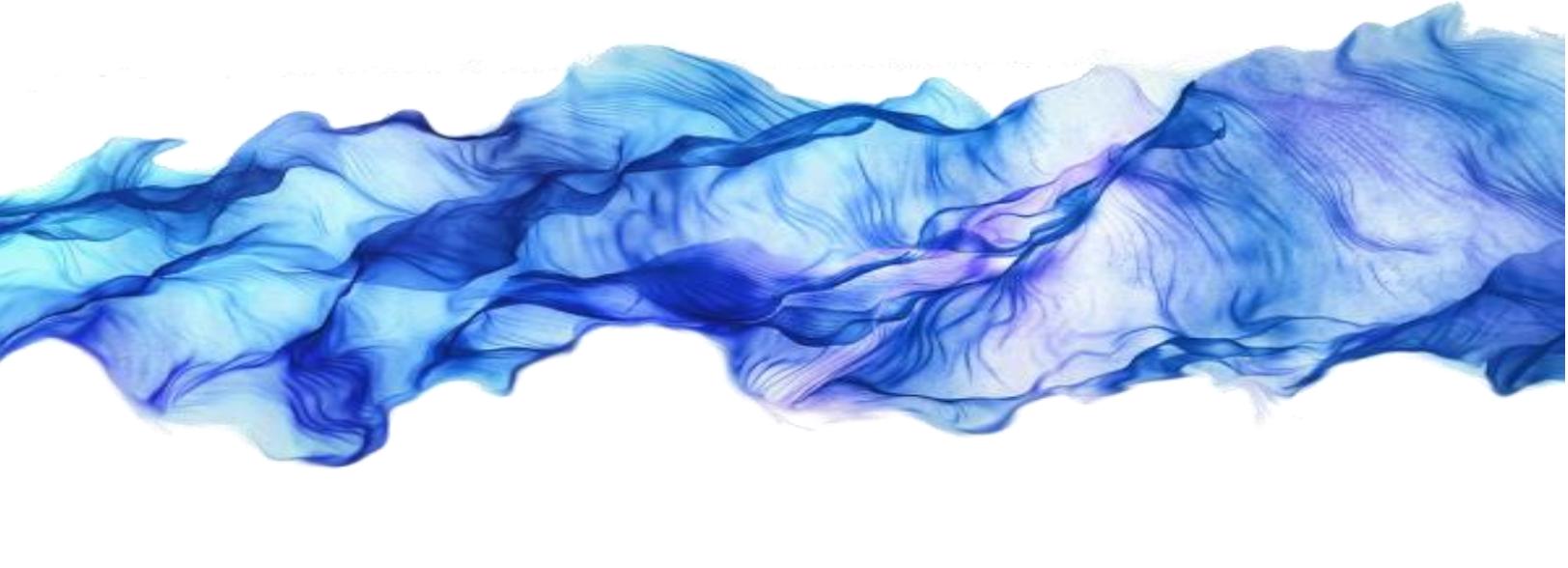
se adaptan bien a las necesidades específicas de los productores y consumidores [Křístková et al., 2008].



Figura 24. *Lactuca sativa*.

Lactuca sativa es una hierba glabrous anual con una raíz fina del grifo y un tallo erecto de 30-100 cm de altura, ramificado en la parte superior. Su forma es oblonga a elíptica transversal, orbicular a triangular, sin dividir a pinnatisecto. El margen de la hoja es entero para setos dentare, a menudo rizado. Las hojas de tallo son elípticas oblongas, con una base de cordón umbilical. La inflorescencia (capitulum, cabeza) se compone de 7-15 ligures amarillos (floretes). Las cabezas forman una cornisa.

La antocianina se puede distribuir en los cotiledones y hojas verdaderas, tallos y ligures. El collar de escamas mide 10-15 mm de largo, cilíndrico. Las brácteas son ampliamente estrechas lanceoladas, de color verde claro, con márgenes blancos, erigidas en la etapa de madurez de la fruta. El fruto (aquene) tiene de 5 a 7 costillas de setos a cada lado, un pico y un papús blanco. Su longitud (incluyendo pico) es de 6-8 mm, y su color es blanco, crema, gris, marrón o negro [Křístková et al., 2008].



Capítulo 2 Diseño experimental



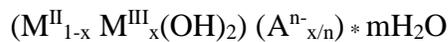
2.1 Síntesis de la hidrotalcita

Como fue abordado en el capítulo uno, las HT y HA tiene un papel muy importante en muchas ramas de la ciencia de los materiales, pero también se ha demostrado su valor en el área agrícola, por ello se sintetizaron dos tipos de hidrotalcitas con diferente metal divalente (CaAl y MgAl). Además, se sintetizó una HA por los métodos que se describirán a continuación para su posterior caracterización y pruebas en el crecimiento de *Lactuca sativa*.

2.1.2 Cálculos generales

A continuación, se muestra la formula general para la preparación de una hidrotalcita, así como el ejemplo de los cálculos que se emplean para la síntesis de esta misma para una cantidad de 10 g y una relación metálica molar de $M^{2+}/M^{3+} = 3$.

La fórmula general de la hidrotalcita es:



x: relación entre metal divalente y trivalente

$$x = M^{3+}/(M^{3+} + M^{2+}), x = 1/(3+1) = 1/4 = 0.25$$

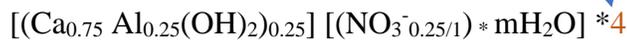
$$1-x = 1 - 0.25 = 0.75$$

$$Ca = 0.75 \text{ g}$$

$$3/0.75 = \text{g}$$

$$Ca=4$$

Cálculos



Peso molecular

$$Ca \cdot 3 = 121.14 \text{ g/mol}$$

$$Al \cdot 1 = 26.98 \text{ g/mol}$$

$$OH^- \cdot 4 = 68 \text{ g/mol}$$

$$N \cdot 1 = 14 \text{ g/mol}$$

$O \cdot 3 = 48 \text{ g/mol}$

$H_2O \cdot 4 = 72 \text{ g/mol}$

Pm HT Ca-Al = 350.12 g/mol

Para 10 g de HT Ca-Al

$10 \text{ g HT Ca-Al} \cdot 1 \text{ mol} / 350.12 \text{ g/mol Ca-Al} = 0.02856 \text{ mol HT}$

Reactivos

Tabla 4. Reactivos utilizados.

Fórmula molecular	Pureza, %	PM, g/mol
Ca(NO₃)₂ *4 H₂O	99	236.15
Al(NO₃)₃ *9 H₂O	98	375.13
NaOH	99	40

Ca(NO₃)₂ *4H₂O

1) $n_{Ca} = 0.02856 \cdot 2 \text{ mol Ca (NO}_3)_2 / 1 \text{ mol HT} = 0.05712 \text{ mol}$

$0.05712 \text{ mol} \cdot 236.15 \text{ g/mol} = 13.4904 \text{ g de Ca(NO}_3)_2$

CORRECCIÓN DE PUREZA

$13.49 \text{ g Ca (NO}_3)_2 \cdot (100\% / 99\%) = 13.62 \text{ g Ca (NO}_3)_2 \cdot 4H_2O$

Al(NO₃)₃ * 9H₂O

2) $n_{Al} = 0.0286 \cdot 1 \text{ Al(NO}_3)_3 / 1 \text{ mol HT} = 0.0286 \text{ mol}$

$0.0286 \text{ mol} \cdot 375.13 \text{ g/mol} = 10.72 \text{ g de Al(NO}_3)_3$

CORRECCIÓN DE PUREZA

$10.72 \text{ g Al(NO}_3)_3 \cdot (100\% / 98\%) = 10.94 \text{ g Al(NO}_3)_3 \cdot 9H_2O$

NaOH

$$3) n_{\text{NaOH}} = 0.0286 * 1 \text{ mol NaOH} / 1 \text{ mol HT} = 0.0286 \text{ mol}$$

$$0.0286 \text{ mol} * 40 \text{ g/mol} = 1.144 \text{ g de NaOH}$$

CORRECCIÓN DE PUREZA

$$1.144 \text{ g NaOH} * (100\% / 99\%) = 1.1555 \text{ g NaOH} * 4\text{H}_2\text{O}$$

Cálculo disoluciones

$$V = \text{mol} / \text{M} \rightarrow V = \text{g} / \text{PM} * \text{M}$$

SALES 2.5M

NaOH 2.0 M

$$V_{\text{H}_2\text{O}_{\text{Ca}}} = 13.62 \text{ g} / (236.15 \text{ g/mol} * 2.5\text{M}) = 0.02307 * 1000 = 23.07 \text{ mL}$$

$$V_{\text{H}_2\text{O}_{\text{Al}}} = 10.94 \text{ g} / (375.13 \text{ g/mol} * 2.5\text{M}) = 0.01166 = 11.66 \text{ mL}$$

$$V_{\text{H}_2\text{O}_{\text{NaOH}}} = 1.15 \text{ g} / (40 \text{ g/mol} * 2.0\text{M}) = 0.0115 = 11.5 \text{ mL}$$

2.1.2.1 Síntesis hidrotalcita Ca-Al

La síntesis de la hidrotalcita Ca-Al y de relación metálica molar 3:1, se preparó por el método de coprecipitación. Una disolución 2.5 M de nitratos de los metales Ca y Al. Esta disolución se agregó gota a gota en 50 mL de agua desionizada en un vaso de precipitado bajo una agitación vigorosa a pH constante (11), obtenido por la adición controlada de una disolución de 2 M de NaOH (Becker 99%). El tratamiento hidrotérmico o cristalización del gel obtenido por la coprecipitación se efectuó de la siguiente manera: en un matraz Erlenmeyer se puso la solución y se mantuvo en la tina de ultrasonido durante 30 min con un voltaje de 110 a 100 W y 200 Hz, al final se retiró la muestra del equipo. Posteriormente se decantó la solución y se lavó nuevamente hasta que el pH fuera constante ≈ 10 . El sólido se recuperó por decantación y se secó a 60 °C durante 24 horas en una estufa. Finalmente, el sólido resultante se pulverizó en un mortero hasta obtener un polvo fino.

2.1.3 Síntesis hidrotalcita Mg-Al

La síntesis de la hidrotalcita de Mg-Al con una relación metálica molar $M^{2+}:M^{3+}$ de 3:1 se realizó siguiendo el siguiente procedimiento: Se preparó una solución 2.5 M con las sales de los nitratos de Al y de Mg. Asimismo, se preparó otra solución 2 M de hidróxido de sodio, que es el agente precipitante. Cada solución se colocó en una bureta, ambas soluciones se agregaron lenta y simultáneamente en un vaso de precipitado que contenía 20 mL de agua destilada. El proceso de coprecipitación se mantuvo en agitación constante a temperatura ambiente y se controló el flujo de las soluciones de cada una de las buretas, a fin de que el pH se mantuviera constante, $pH \approx 11.5$.

Una vez que se agotó la solución de las sales metálicas, la mezcla se colocó en un reactor de microondas (SEVPrendo, 900 W) por 10 minutos a 80 °C y 250 rpm. Posterior al proceso de irradiación con microondas, el sólido se separó de la solución y se lavó con agua destilada (aproximadamente 250 mL/g), se dejó precipitar durante 24 horas en un vaso de precipitado. Se decantó la solución y se lavó nuevamente hasta que el pH fuera constante ≈ 10 . El sólido se recuperó por decantación y se secó a 60 °C durante 24 horas en una estufa. Finalmente, el sólido resultante se pulverizó en un mortero hasta obtener un polvo fino.

2.2 Síntesis de hidroxiapatita

La hidroxiapatita de relación molar 1.67 de composición Ca-P se sintetizó de la siguiente manera: Se preparó una solución acuosa 2 M de $Ca(OH)_2$ y otra de 0.8 M de H_3PO_4 . Cada disolución se colocó en una bureta, ambas soluciones se agregaron lenta y simultáneamente en un vaso de precipitado que tenía 20 mL de agua destilada.

El proceso de coprecipitación fue realizado con agitación y pH constantes, $pH \approx 11.5$. Una vez que se agotó la solución de las sales metálicas, la mezcla se colocó en un reactor de microondas (SEVPrendo, 900 W) por 10 minutos a 80 °C y 250 rpm. Posterior al proceso de irradiación con microondas, el sólido se separó de la solución y se lavó con agua destilada (aproximadamente 250 mL/g), se dejó precipitar durante 24 horas en un vaso de precipitado.

Se decantó la solución y se lavó nuevamente hasta que el pH fuera constante ≈ 10 . El sólido se recuperó por decantación y se secó a 60 °C durante 24 horas en una estufa. Finalmente, el sólido resultante se pulverizó en un mortero hasta obtener un polvo fino.

2.3 Compósitos hidrotalcita-hidroxiapatita

2.3.2 Método simultáneo

Como lo muestra la Figura 25 se preparó una solución 2.5 M con las sales de los nitratos de Al y de Mg. Asimismo, se preparó otra solución 2 M de hidróxido de sodio, una solución acuosa 2 M de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y otra de 0.8 M de H_3PO_4 . Cada solución se colocó en una bureta, ambas soluciones se agregaron lenta y simultáneamente en un vaso de precipitado que contenía 20 mL de agua destilada. El proceso de coprecipitación fue realizado con agitación y pH constantes, $\text{pH} \approx 11.5$. Una vez que se agotó la solución de las sales metálicas, la mezcla se colocó en un reactor de microondas (SEVPrendo, 900 W) por 10 minutos a 80°C y 250 rpm. Posterior al proceso de irradiación con microondas, el sólido se separó de la solución y se lavó con agua destilada (aproximadamente 250 mL/g), se dejó precipitar durante 24 horas en un vaso de precipitado. Se decantó la solución y se lavó nuevamente hasta que el pH fuera constante ≈ 10 . El sólido se recuperó por decantación y se secó a 60°C durante 24 horas en una estufa. Finalmente, el sólido resultante se pulverizó en un mortero hasta obtener un polvo fino.

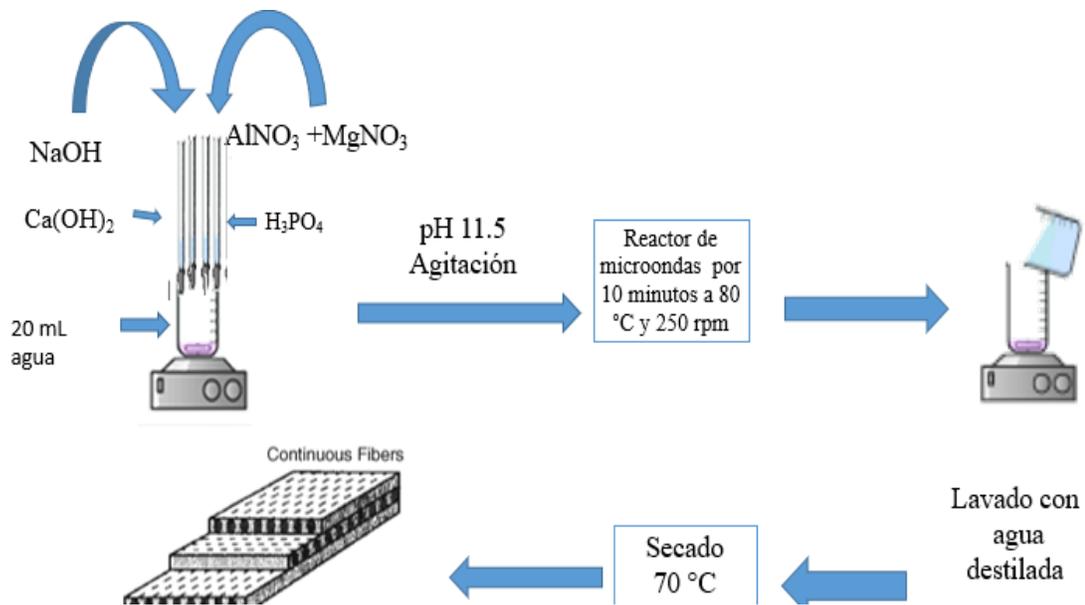


Figura 25. Metodología de síntesis de HA.

2.3.3 Hidrotalcita sobre hidroxiapatita

La hidroxiapatita, obtenida por método antes mencionado se dispersó en 20 mL de agua destilada. Por otra parte, se preparó una solución 2.5 M con las sales de los nitratos de Al y de Mg. Asimismo, se preparó otra solución 2 M de hidróxido de sodio, que es el agente precipitante. Cada solución se colocó en una bureta, ambas soluciones se agregaron lenta y simultáneamente en el vaso con la hidrotalcita previamente dispersada y se siguió el procedimiento antes mencionado para la síntesis de la hidrotalcita.

A continuación, en la Tabla 5 se enlistan las muestras obtenidas durante los procesos de síntesis.

Tabla 5. Muestras sintetizadas.

TIPO	RELACIÓN MOLAR	TIPO DE BASE	TIPO DE SÍNTESIS	DESCRIPCIÓN
HA	1.6:1	CaOH	Microondas	
HAHT Mg-Al	3:1	NaOH	Microondas	50/50 HA/HT Las dos juntas
HTSHA Mg/Al	3:1	NaOH	Microondas	HT sobre HA ya preparada
HTMg/Al	3:1	NaOH	Microondas	
HTCa-Al	3:1	NaOH	Ultrasonido	

2.4 Caracterización de materiales

El desarrollo actual de la Nanociencia y la Nanotecnología no sería posible sin la caracterización a través de técnicas de identificación de materiales, tales como la microscopia electrónica de barrido, de transmisión o de fuerza atómica. Además, es necesario conocer las propiedades de los materiales: estructura, composición, morfología, propiedades térmicas, etc., para posteriormente darle aplicación específica a los mismos empleando técnicas como la difracción de rayos x o la espectroscopía infrarroja (FT-IR).

En la síntesis de nuevos materiales, las propiedades de éstos dependen no sólo de las propiedades de los materiales iniciales, sino también de su morfología y las características interfaciales, por lo que es muy importante su determinación [Vargas et al., 2013].

2.4.2 Espectroscopía FT- IR

La espectrofotometría infrarroja es una herramienta poderosa para identificar compuestos orgánicos e inorgánicos puros porque, con excepción de unas cuantas moléculas homonucleares como O₂, N₂ y Cl₂, las especies moleculares absorben radiación infrarroja (Figura 26). Además, cada especie molecular tiene un espectro de absorción infrarroja característico, con la excepción de las moléculas quirales en estado cristalino. Así, existe una correspondencia exacta entre el espectro de un compuesto de estructura conocida y el espectro de un analito al cual se identifica con claridad [Skoog, 2005].

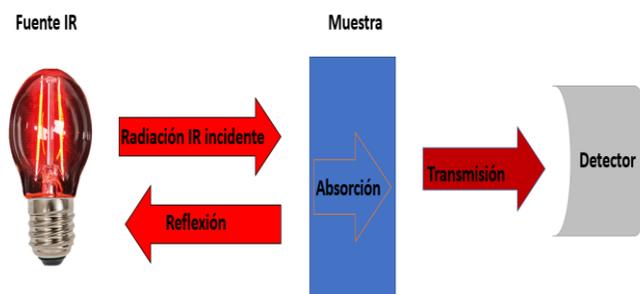


Figura 26. Funcionamiento de un espectrofotómetro IR.

La energía de la radiación infrarroja excita las transiciones vibracionales y rotacionales del compuesto, pero no es suficiente para excitar las transiciones electrónicas de este. Los espectros de infrarrojo exhiben bandas de absorción estrechas y poco espaciadas, que resultan de transiciones entre los distintos niveles cuánticos vibracionales. Las variaciones en los niveles rotacionales también podrían dar lugar a una sucesión de picos para cada estado vibracional, pero con las muestras líquidas o sólidas es común que la rotación se obstaculice y se limite.

El número de formas en que puede vibrar una molécula (Figura 27) se relaciona con su número de átomos y, por consiguiente, de enlaces, incluso en una molécula sencilla el número de posibles vibraciones es grande. No todas las vibraciones producen bandas en infrarrojo [Skoog, 2005].

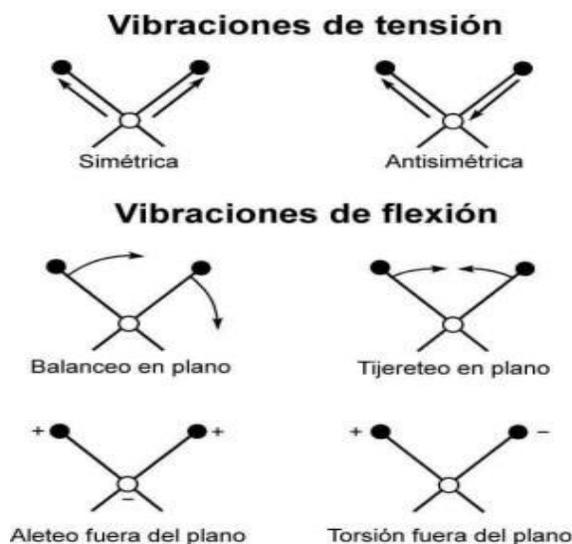


Figura 27. Vibraciones moleculares por irradiación de infrarroja [Tenorio, 2012].

2.4.2.1 Preparación de muestras

El modo de preparación de la muestra es muy importante para la obtención de un registro de alta calidad, el cual depende de:

- Utilizar un diluyente (KBr), transparente a la radiación IR de alta calidad.
- Preparar una pastilla lo más delgada y homogénea posible.
- El grosor de la pastilla dependerá de la cantidad de muestra utilizada y de la presión aplicada en su preparación.

El procedimiento de preparación es el siguiente: agregar una pequeña cantidad de muestra en un mortero de ágata, después agregar una cantidad de KBr anhidro en mayor proporción que la muestra. El siguiente paso es triturar nuestra muestra con KBr con el pistilo del mortero para formar un polvo homogéneo el cual es puesto en una prensa para formar una pastilla delgada que es la que se necesita para el análisis en el equipo de IR.

2.4.2.2 Procesamiento de la muestra

Los análisis se llevaron a cabo en un espectrofotómetro Nicolet modelo Magna FT-Infrarrojo 750. Las muestras se analizaron en forma de pastillas preparadas con KBr puro (99.999%, Merck) en relación 1:100 en masa.

El procedimiento (Figura 28) fue el siguiente: configurar el espectro infrarrojo por medio del software para determinar el barrido que fue de 260 análisis después se procede a

recolectar el blanco el cual se obtiene corriendo un análisis sin muestra para detectar las señales de CO₂ atmosférico una vez capturado el blanco se procede a colocar la muestra en el portamuestra y proceder al análisis.

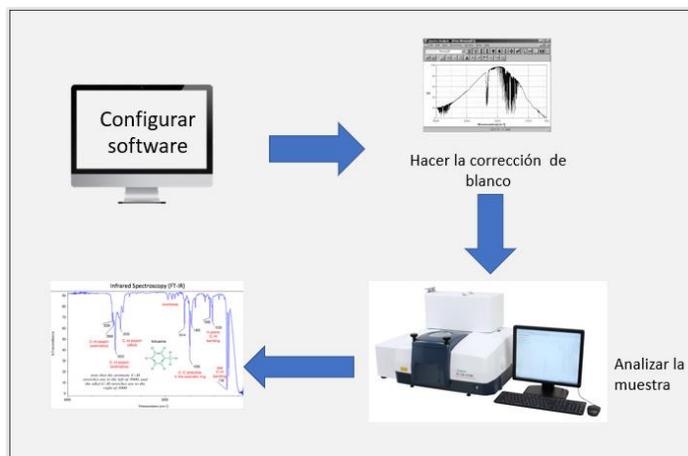


Figura 28. Proceso para un análisis de espectroscopía IR.

2.4.3 Difracción de rayos X

Los rayos X son un tipo de radiación electromagnética (EM) de alta energía. La radiación de rayos X tiene longitudes de ondas mucho más cortas que la luz visible, por lo que los fotones de rayos X tienen mucha mayor energía que los fotones de luz.

Estos rayos se encuentran entre la "luz" ultravioleta y los rayos gamma del espectro electromagnético. Tienen longitudes de ondas entre 10 nanómetros (10×10^{-9} metros) y 10 picómetros (10×10^{-12} metros). La radiación de rayos X oscila de 30 petahertz (PHz ó 10^{15} Hertz) hasta 30 exahertz (EHZ ó 10^{18} Hertz) [Tierra, 2005].

Si sobre un determinado material incide un haz de radiación X caracterizado por una intensidad I_0 y una longitud de onda λ_0 , la materia absorbe en mayor o menor medida la radiación, dependiendo de los distintos mecanismos de interacción que se producen. Estos mecanismos conllevan la producción de dos tipos generales de radiación: la llamada radiación de fluorescencia y la denominada radiación dispersa.

La segunda (radiación dispersa) puede estar constituida por la fracción de la energía incidente que se vuelve a emitir sin que cambie su longitud de onda. Se denomina radiación dispersa coherente. También puede estar formada por radiación que presenta una longitud de

onda ligeramente superior a la de la radiación incidente. Es la que se denomina radiación dispersa incoherente o bien radiación Compton. La difracción de los rayos X es un caso particular de la radiación dispersa coherente.

La difracción de rayos X es, básicamente, un proceso de interferencias constructivas de ondas electromagnéticas que se produce en unas direcciones concretas del espacio (Figura 29). Se puede considerar desde dos aspectos diferentes: Por un lado, se puede analizar a partir de la geometría de las direcciones de los rayos difractados. Esta geometría depende del tamaño y del otro lado, la forma de la celda elemental del cristal.

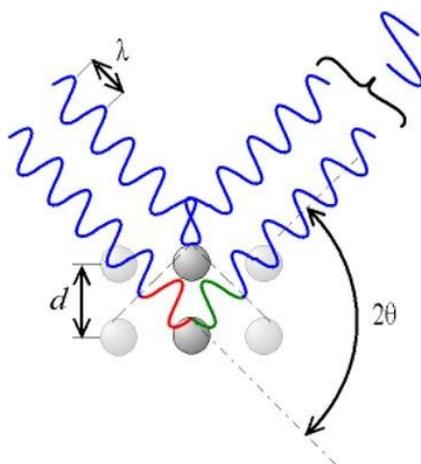


Figura 29. Fenómeno de difracción de rayos X [Symtek, 2020].

Además, se puede abordar el estudio analizando la intensidad de la radiación difractada. Esta intensidad se relaciona con la posición de los átomos dentro del retículo del cristal. La fase y la amplitud de una onda son magnitudes que se repiten periódicamente en la dirección de la propagación de la energía. Estas magnitudes caracterizan el estado de vibración en un instante y en un punto del espacio determinado [Pérez, 2001].

Los átomos ordenados periódicamente en un cristal, siendo cada uno de estos focos un emisor de ondas con idénticas frecuencias, para que se pueda producir una interferencia totalmente constructiva entre las ondas que se propagan en una determinada dirección del espacio, las amplitudes en un mismo punto de la trayectoria han de tener la misma dirección y magnitud. Si se produce este fenómeno se dice que las ondas están completamente en fase.

Como resultado de la interferencia de dos ondas completamente en fase se produce una nueva onda resultante cuya amplitud es la suma de las amplitudes de cada una de las

componentes, es decir, que se produce un máximo en el movimiento ondulatorio. La condición que se ha de cumplir para que dos ondas estén completamente en fase es que las diferencias entre sus trayectorias han de ser nulas o bien han de ser un múltiplo entero de la longitud de onda [Pérez, 2001].

2.4.3.1 Método del polvo policristalino

Este método es la única técnica de difracción que se puede aplicar para determinar la composición de elementos cristalinos en un material que no puede ser analizado a partir de un único cristal. Se basa en la utilización de una radiación monocromática y en la desorientación de los distintos cristales que forman parte de la mezcla, obteniéndose un espectro que refleja las distintas fases cristalinas que la componen y su orientación preferente.

Dentro de esta técnica hay dos métodos: el de la cámara de polvo y el del difractómetro de polvo. En el primer caso, el espectro se obtiene en papel fotográfico, mientras que en el segundo se obtiene un registro gráfico de las señales que producen en distintos detectores electrónicos de radiación las reflexiones. En este segundo caso es más precisa la medida de las intensidades, ya que en el primero se realiza este proceso considerando el ennegrecimiento de la película, mayor cuanto mayor sea la intensidad de las reflexiones [UNAB, 2009].

2.4.3.2 Procesado de muestras

La identificación de la estructura, cristalinidad y pureza se realizó por la técnica de difracción de rayos X con un equipo Brunker D8 Discover equipado con un detector de tipo LynxEye con ángulos de escaneo de 5 a 70° (2θ).

2.4.4 Adsorción de nitrógeno

La determinación de la superficie específica de óxidos y minerales se realiza generalmente mediante la adsorción de N₂, con el clásico método BET (Brunner, Emmett y Teller). Debido a que la superficie específica es una propiedad que depende de la técnica utilizada para medirla, el método BET es reconocido mundialmente como standard. La determinación de la adsorción de N₂ requiere de un equipo capaz de medir volumétrica o gravimétricamente la cantidad de moléculas de este gas que son adsorbidas como una monocapa por el sólido en análisis [Lombardi & Torres Sanchez, 2001].

La muestra para analizar es colocada en una bureta donde se somete a un pretratamiento con bajo vacío y a una temperatura de aproximadamente 200 °C, a fin de limpiar la superficie del agua presente o cualquier otra impureza que pudiese estar adsorbida. Seguidamente se realiza la medida de sucesivos volúmenes de un gas no polar, generalmente nitrógeno o gases nobles, adsorbidos sobre la superficie interna de los poros del sólido (midiendo la adsorción física y desorción del nitrógeno a temperatura del nitrógeno líquido (77 K)), a la vez que se mide la presión de las moléculas que adsorben, hasta lograr la saturación de la superficie; esto se representa en una isoterma de adsorción [**Chungata, 2017**].

Es evidente que la cantidad adsorbida de un gas por un sólido depende de la temperatura y presión, así como de la naturaleza del gas y del sólido. Por tanto, para un sistema dado, a una temperatura constante, la variación de la cantidad adsorbida con la presión constituye una isoterma de adsorción. Las isotermas de adsorción no presentan siempre la misma forma, ya que existen apreciables diferencias en los calores de adsorción de distintos adsorbentes para un adsorbato dado, lo que significa que la forma de la isoterma es altamente dependiente de la naturaleza del adsorbente.

Se han propuesto muchas clasificaciones de las isotermas de adsorción, pero la que es aceptada en la actualidad como más adecuada es la propuesta por Brunauer, Deming, Deming y Teller (BDDT), que distingue 5 tipos de isotermas (Figura 30), si bien se incluye, además, un sexto tipo que ha sido identificado en los últimos años.

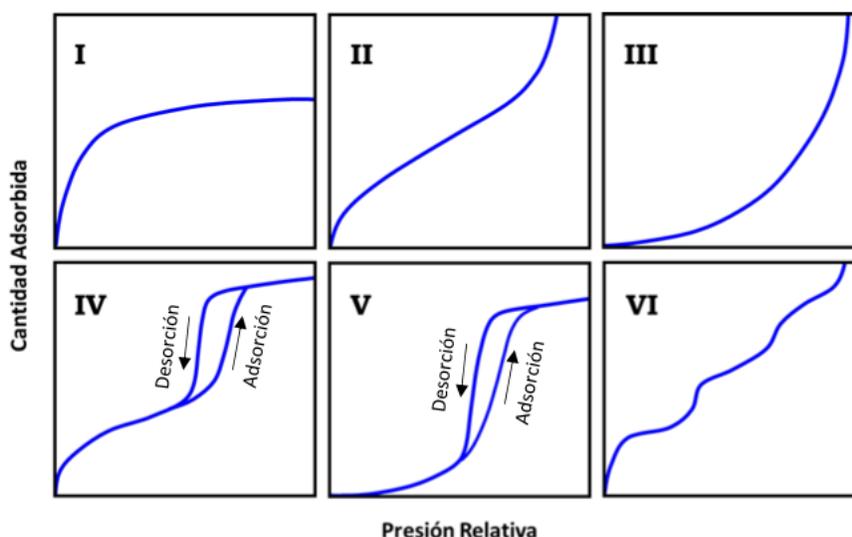


Figura 30. Clasificación de isothermas de adsorción [Energy & Commerce, 2020].

Tipo I o tipo Langmuir. - Es característico de procesos en los que se produce el llenado de los microporos. Como se verá extensamente, es el caso típico de los carbones activos. Su interpretación se contempla fundamentalmente desde el punto de vista de la teoría potencial de Polanyi-Dubinin.

Tipo II: Es característico de procesos de adsorción en sólidos no porosos o macro porosos. Representa el caso de adsorción en mono-multicapa, cuyo estudio queda perfectamente definido mediante el modelo B.E.T. Es característico el llamado punto B, que indica el momento en el que se completa la monocapa. Un ejemplo típico de este grupo lo constituyen los grafitos no porosos y muchos carbones activados.

Tipo III: Es característico de procesos de adsorción en sólidos no porosos en los que la interacción adsorbente-adsorbato es débil, por lo que no se forma el codo de las isothermas tipo II ni se puede definir el punto B. El estudio de estos procesos es bastante difícil, debido a que no existe prácticamente una interacción superficial sólido-gas. Ejemplos típicos son muchos óxidos metálicos.

Tipo IVa: Se caracteriza por la presencia de ciclos de histéresis. Su parte inicial es semejante a la de la isoterma tipo II, pero a presiones medias comienza la condensación

capilar en mesoporos. A partir de la rama de desorción de estas isothermas se puede determinar la distribución de tamaños de los poros. Las sílices y alúminas son ejemplos representativos.

Tipo IVb: La de tipo IVb no presenta el ciclo de histéresis, mostrando un único escalón en la adsorción y en la desorción. Es característica de sólidos mesoporosos con una estructura química ordenada.

Tipo V: Son poco comunes y las de más difícil interpretación. La afinidad del adsorbente (poroso en este caso, en contraste con el tipo III) por el adsorbato es baja y la histéresis enlaza con el llenado de los poros; además, nunca se obtienen superficies específicas, ni de distribuciones de tamaños de poros que sean fiables. Es típica de la adsorción de vapor de agua por carbones a temperaturas cercanas al ambiente.

Tipo VI: Es característico de la adsorción en multicapa de gases nobles sobre superficies altamente uniformes. Cada una de las primeras capas se adsorbe dentro de un cierto rango de presiones correspondiendo cada escalón al llenado de una capa, hasta un total de 2 o 3 capas. Se trata de procesos de adsorción cooperativos que contribuyen a que cada capa actúe positivamente a la formación de la siguiente mediante interacciones laterales de las propias moléculas [Martínez, 1990].

2.4.4.1 Preparación muestras

El área superficial específica (BET) y la distribución del tamaño de poro de las hidrotalcitas se realizó en un equipo Micromeritics ASAP 2020 con un sistema de área superficial y porosimetría acelerada. 0.2 g de material se pretrató a 80 °C durante 2 h, y a 150 °C durante 8 h a una presión de vacío de 30 μ mHg. Después del pretratamiento, el material se evaluó en rangos de presión relativa de P/P0 entre 0.0005 y 0.99, una presión de desgasificación 5 μ mHg. El área específica superficial se calculó por el método BET (Brunauer-Emmett-Teller).

2.5 Liberación de nutrientes basado en el crecimiento de *Lactuca sativa*

2.5.1 Método de crecimiento directo

Una vez obtenidos los materiales, HTC_a-Al, HA y HTMg-Al, y los compósitos HT-HA, se procedió a realizar las pruebas de crecimiento, las cuales se adecuaron a la siguiente metodología (Figura 31):

Se pesaron 20 mg de cada una de las muestras, se colocaron en tubos de ensaye y se les agregó 5 mL de agua estéril y se agitaron para la correcta dispersión del material en el agua.

Se le agregó al tubo una semilla de *Lactuca sativa*, después de ello, se colocó en un lugar fresco donde los cambios de temperatura no tuvieran grandes fluctuaciones. Cada material se probó por quintuplicado.

Se registró el crecimiento de la planta durante un periodo de 27 días para hacer la comparación del crecimiento con los materiales.

Además, se prepara una serie de tubos con solamente agua y la semilla que servirá como patrón de referencia en el crecimiento de las plantas.

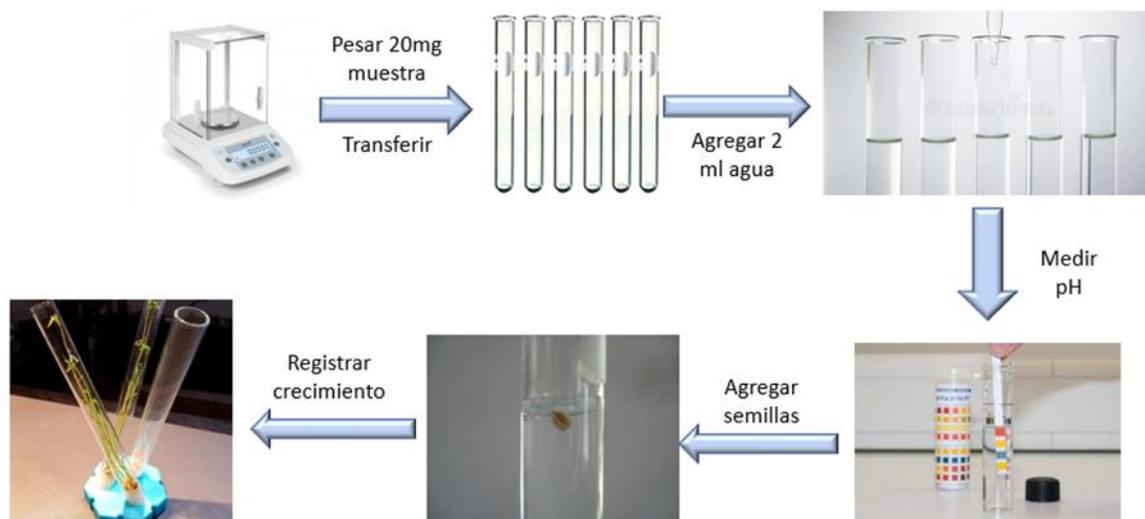


Figura 31. Metodología para el crecimiento de *Lactuca sativa*.

2.5.2 Método de crecimiento por traspaso de radícula

Se puso un recipiente amplio con 50 mL de solución de ácido clorhídrico a pH conocido (5 y 6) en los cuales se colocarán las semillas que se utilizarán en el experimento dejando que estas desarrollen la radícula durante 3 días.

Una vez que se desarrollaron las radículas se pesaron 20 mg de cada una de las muestras, las cuales se colocaron en tubos de ensaye, después a estos se les agregó 5 ml de agua estéril y se agitó para la correcta dispersión del material en el agua.

Además, se agregó una serie de tubos con solamente agua y la semilla que sirvió como patrón de referencia (control) en el crecimiento de las plantas.

2.5.3 Estudio de pH

El potencial de hidrogeno o mejor conocido como pH es una medida que nos permite conocer la concentración de iones de hidrógeno, el cual también se conoce como grado de acidez de un medio (pH bajo = ácido) o alcalinidad (pH alto = básico o alcalino).

El pH de un medio de cultivo controla las reacciones químicas que determinan si los nutrientes van a estar o no disponibles (solubles o insolubles) para su absorción. Por tal motivo, los problemas nutritivos más comunes ocurren debido a que los se encuentra fuera del rango óptimo, por ello se necesita evaluar [**Barbaro et al., 2018**].

Se evaluó el crecimiento de las plantas a dos pHs diferentes 6 y 5, y así determinar el pH óptimo de nuestros fertilizantes, para ello se utilizó una solución de HCl en agua estéril a dichos pH, esta solución fue utilizada en los métodos de germinación descritos en la sección **2.5.2** y **2.5.3** de la presente tesis para la evaluación del rango óptimo de manejo de nuestros fertilizantes.



Capítulo 3 Resultados



En este apartado se reúne toda la evidencia experimental resultado del desarrollo escrito en el capítulo II de esta tesis, esta sección está dividida en cuatro partes las primeras 3 corresponden a la caracterización de los tres tipos de compuestos sintetizados es decir hidrotalcita, hidroxiapatita y los compósitos de estos, el cuarto apartado corresponde a las pruebas a las que fueron sometidos los compuestos sintetizados para evaluar su efecto como fertilizantes.

3.1 Caracterización HT Ca-Al y HT Mg-Al

Se obtuvo en ambos casos un polvo de color blanco, granulado y fino (**Figura 32**), este polvo, por su morfología diferente a los reactivos, se presume que se formó HT, esto solo se puede confirmar con la información obtenida por las técnicas a continuación descritas:



Figura 32. HT calcio morfología macroscópica.

3.1.2.1 Espectroscopia IR

Infrarrojo HTC_a-Al

En la Figura 33 se presenta el espectro de absorción IR, en el cual se observan seis bandas de absorción: la banda a 1375 cm^{-1} corresponde a modo de vibración de tensión del grupo nitrato que corresponde al anión contenido en la interlámina, esto se confirma con la segunda banda de tensión asimétrica en 800 cm^{-1} que es muy pequeña, cabe mencionar que la banda 1375 cm^{-1} es característica del grupo nitrato por su intensidad [**Martínez et al., 1992**].

Se puede determinar que las bandas a 3465 cm^{-1} son atribuidas a los grupos hidroxilos presentes en la HT, cabe mencionar que la banda tiene un desplazamiento debido a que forma parte de la estructura de la HT, en comparación con la banda obtenida de un alcohol, también

observamos una banda en 3643 cm^{-1} que corresponde a las moléculas de agua presentes en la región interlaminar.

Las bandas de 789 y 534 cm^{-1} corresponden a un enlace Ca-O y Al-O , lo cual nos indica la formación de la HT [Sun et al., 2014].

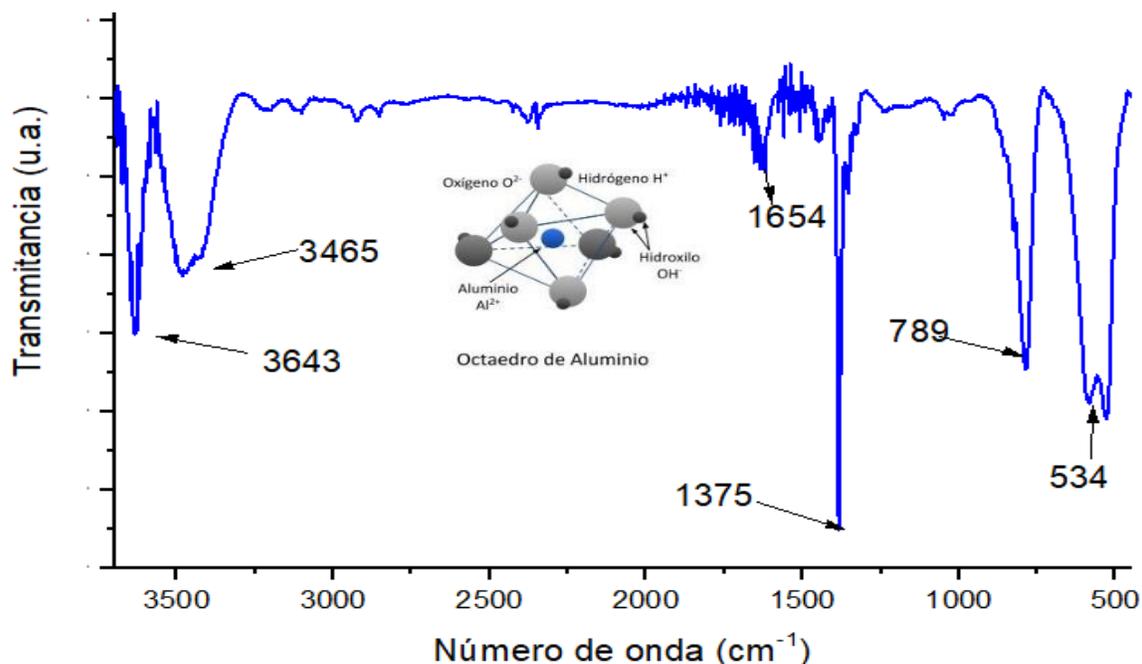


Figura 33. Espectro IR HT Ca-Al.

Infrarrojo HTMg-Al

En la Figura 34 se presenta el espectro de adsorción de la HT conformada de magnesio y aluminio, donde también podemos observar la característica banda de nitrato a 1379 cm^{-1} y su modo de tensión asimétrica. Las bandas a 829 y 655 cm^{-1} corresponden a las vibraciones de tensión metal-hidroxiilo (Mg-OH y Al-OH), la banda a 1647 cm^{-1} corresponde al agua y es asignada a la vibración de deformación de sus grupos hidroxiilo, además de la banda clásica de este grupo en 3475 cm^{-1} [Ramos et al., 2015].

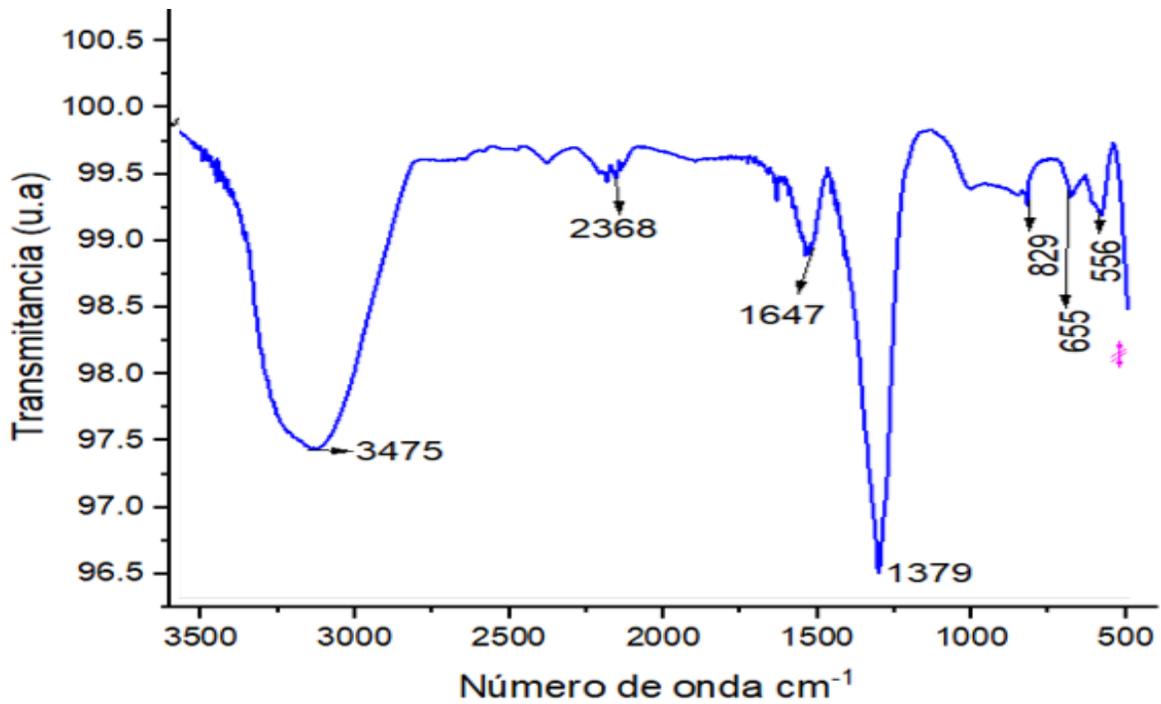


Figura 34. Espectro infrarrojo HT Mg-Al.

3.1.2.2 Difracción de rayos x

La técnica de difracción de rayos X es una de las técnicas de caracterización mayor empleadas en el estudio de las arcillas. Un difractograma de rayos X recoge los datos de intensidad en función del ángulo de difracción (2θ) obteniéndose una serie de picos, los cuales permiten conocer características estructurales de estas.

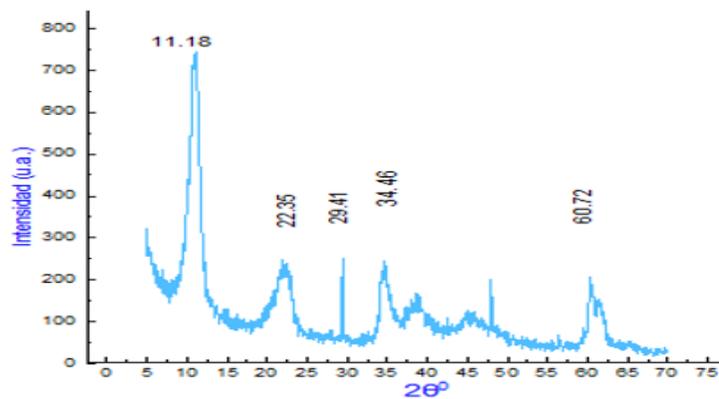


Figura 35. Difractogramas de la hidrotalcita Mg-Al

En la Figura 35 se observa el difractogramas de la hidrotalcita Mg-Al y en la Figura 36 la HT Ca-Al. En la Figura 35, se observa el plano 003, el cual corresponde un valor de 11.43° en 2θ de ángulo de difracción, este valor es característico de una HT con anión nitrato [Peng et al., 2021]. Para confirmar la estructura este pico le corresponde dos picos armónicos, los cuales tienen valor de 23.32 y $36.16^\circ 2\theta$, estos últimos representan los planos 006 y 009 y confirman la estructura de la hidrotalcita. Además, estos picos también se muestran en la Figura 36 con valores de 11.18 , 22.35 y $34.46^\circ 2\theta$.

Otro pico de interés en ambos difractogramas son los picos con ángulo de difracción observado a 29.2 (Figura 35) y a $29.4^\circ 2\theta$ (Figura 36), el cual es característico de la nitratina, que es un producto secundario derivado de los iones sodio presentes en la solución debido a la adición de NaOH durante el proceso de síntesis.

En el difractograma de la hidrotalcita de calcio (Figura 36) también se obtuvo un pico con valor de $2\theta = 10.21^\circ$ en el plano 003, este corresponde a iones carbonatos presentes en la estructura de la hidrotalcita, por su existencia en IR se infiere sobre la existencia de dos tipos de aniones en la región interlaminar: los iones carbonatos se depositaron en la estructura por el proceso de intercambio durante el proceso de síntesis y/o lavado, debido que no se trabajó en atmósfera inerte, además de que los carbonatos son más afines a la HT en comparación con los iones nitrato.

Se puede determinar si existe un patrón en la distribución de los aniones a lo largo de la región interlaminar, lo cual es posible gracias a la DRX debido a que en estos casos se cuenta con la presencia de un pico definido a partir de un ángulo de difracción de $2\theta \leq 60^\circ$; en la Figura 36 se puede observar que no se encuentra dicho pico, por tanto, se infiere que la distribución de los dos tipos de aniones y no presenta patrón alguno.

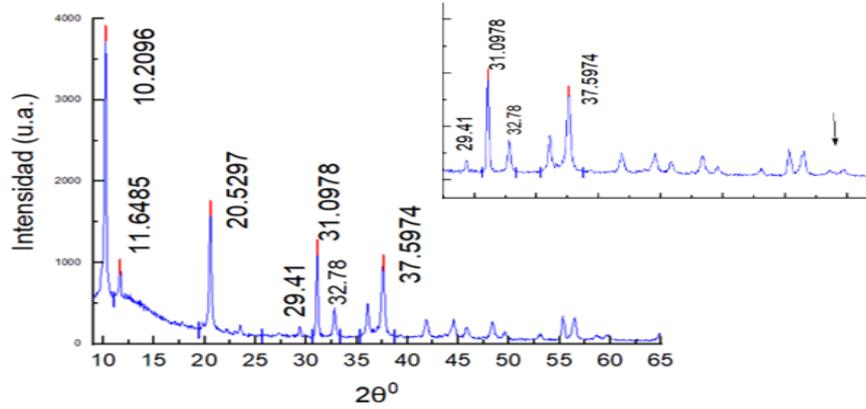


Figura 36. Difractograma de la hidrotalcita calcio y aluminio.

Con los valores obtenidos en los planos de difracción 003, 006 y 009, se puede determinar el tamaño del espacio interlaminar mediante la siguiente ecuación derivada de la ley de Bragg:

$$d = \frac{n * \lambda}{2 \text{sen}\left(\frac{\theta}{2}\right)}$$

Donde:

$$\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$$

$$n = 1$$

$$\Theta = \text{valor del ángulo de difracción} / 2$$

$$d = \text{distancia interlaminar}$$

Así se obtuvo los siguientes valores de distancias interlaminares presentados en la Tabla 6. Cabe mencionar que coinciden con los valores teóricos reportados que son de 8.79 para nitratos y 7.65 Å para carbonatos contenidos en la interlámina [Velázquez et al., 2020].

Tabla 6. Distancias interlaminares HT.

HT Ca-Al	HT Mg-Al
7.59 Å	8.65 Å

3.1.2.3 Adsorción de nitrógeno

En la literatura podemos encontrar miles de isothermas de adsorción medidas sobre una amplia variedad de sólidos porosos, como se ha visto con anterioridad, dependiendo de las características morfológicas como el tamaño y forma del poro, interacción adsorbato-adsorbente entre otras características darán como resultado una isoterma para cada material, donde la forma de dicha isoterma se ajusta a la clasificación de isothermas IUPAC.

HTCa-Al

Las isothermas de la HT de calcio y aluminio obtenidas mediante la técnica de fisisorción de nitrógeno a 77 K mostró una isoterma (Figura 37) del tipo IV.

En este caso el comportamiento inicial consiste en formar una monocapa, para luego mostrar un comportamiento de formación de multicapas hasta alcanzar un espesor máximo a una presión máxima P_0 . Este comportamiento se justifica postulando un adsorbente rugoso, en el cual la monocapa inicial deja muchos huecos quienes terminan por saturarse de adsorbato al alcanzar la presión P_0 (condensación capilar) [Gallego, J.P, 2014].

El análisis del lazo de histéresis nos muestra que es tipo H3. Este tipo suele encontrarse en sólidos que están formados por paquetes laminares o con poros en forma de rendija [Rodríguez, 2010], esto confirma la información observada por DRX y FTIR, es decir, se obtuvo una hidrotalcita debido a que los poros de rendija son una característica principal de este material.

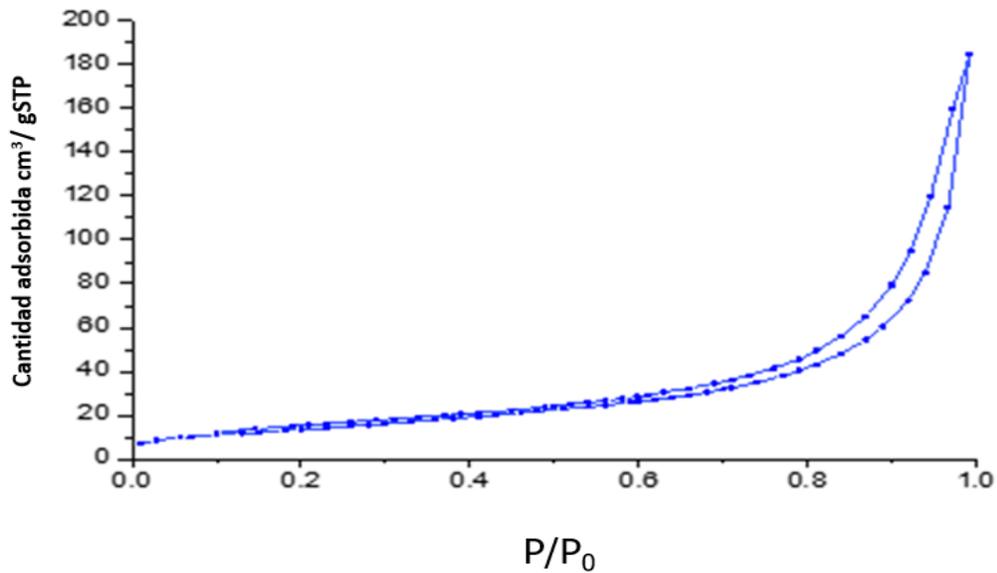


Figura 37. Isoterma de adsorción HT Ca-Al.

HTMg-Al

La isoterma de la hidrotalcita de magnesio y aluminio obtenida mediante la técnica de fisisorción de nitrógeno a 77 K mostró una isoterma (Figura 38) del tipo IVa que se caracteriza por la presencia de ciclos de histéresis y muestra la presencia de mesoporos, cuyo llenado se produce por condensación capilar [Gallego, 2014].

Analizando el lazo de histéresis, se observa que presenta las características de un lazo tipo H4. Este lazo se debe a poros en forma de rendija, pero en este caso hay, además, una contribución importante de microporos (esto es muy frecuente en carbones activados) [Rodríguez, 2010]. Esto confirma lo visto por DRX y FTIR, es decir, se obtuvo una hidrotalcita debido a que los poros de rendija son una característica principal de una HT.

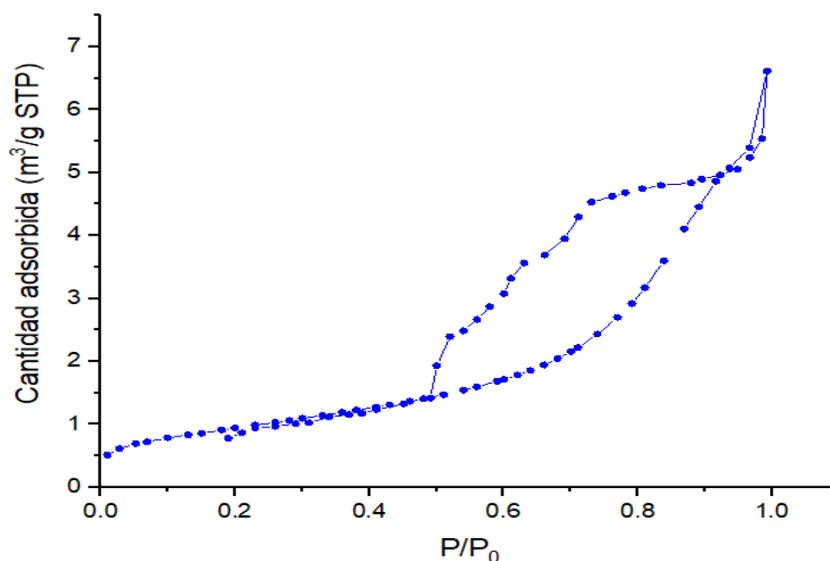


Figura 38. Isotherma de adsorción HT Mg-Al.

Análisis textural

Con los datos obtenidos en la adsorción de nitrógeno se procede a hacer el análisis textural por el método (BET) linealizado, obteniendo los siguientes resultados descritos en la Tabla 7, se observa que la HT Ca-Al tiene una superficie específica mayor que la HT Mg-Al esto es resultado por el tratamiento térmico, ya que la HT de calcio fue tratado por ultrasonido confirmando los hallazgos de **Li et al., 2013** quien reportó que los materiales tratados con ultrasonido presentan áreas superficiales mayores que las tratadas por microondas.

Tabla 7 Propiedades texturales de HT

CARACTERÍSTICA	HT Ca-Al	HT Mg-Al
S_{BET} (m^2/g)	48	3
Área externa (cm^2/g)	11	3.59
Diámetro de poro (Å)	102	29
Volumen micro poroso (cm^3/g)	0.996	0

Los sistemas porosos pueden ser de naturaleza muy diferente, dando como resultado muchas formas y tamaños de sus poros constituyentes. De las diferentes dimensiones que caracterizan a un dado poro, es de especial interés su dimensión transversal, es decir, el

diámetro de un poro cilíndrico o la distancia entre placas; en el caso de poros formados por planos que son paralelos. La importancia de conocer el tamaño de poro radica en que las propiedades de los procesos de transporte y absorción dentro del poro están fuertemente influenciadas por su tamaño [López, 2004].

En las hidrotalcitas preparadas podemos observar que sus poros tienen una diferencia de tamaño importante, además la hidrotalcita de calcio presenta una heterogeneidad de poros que van de los 45 hasta los 102 Å, en comparación de la hidrotalcita de magnesio quienes presentan casi exclusivamente poros con diámetro de 29 Å; todo esto se observa en el gráfico de distribución de tamaño de poro (Figura 39).

Según la clasificación de la IUPAC, ambas muestras presentan tamaños de poros del tipo mesoporos ya que abarcan de 20 a 500 Å.

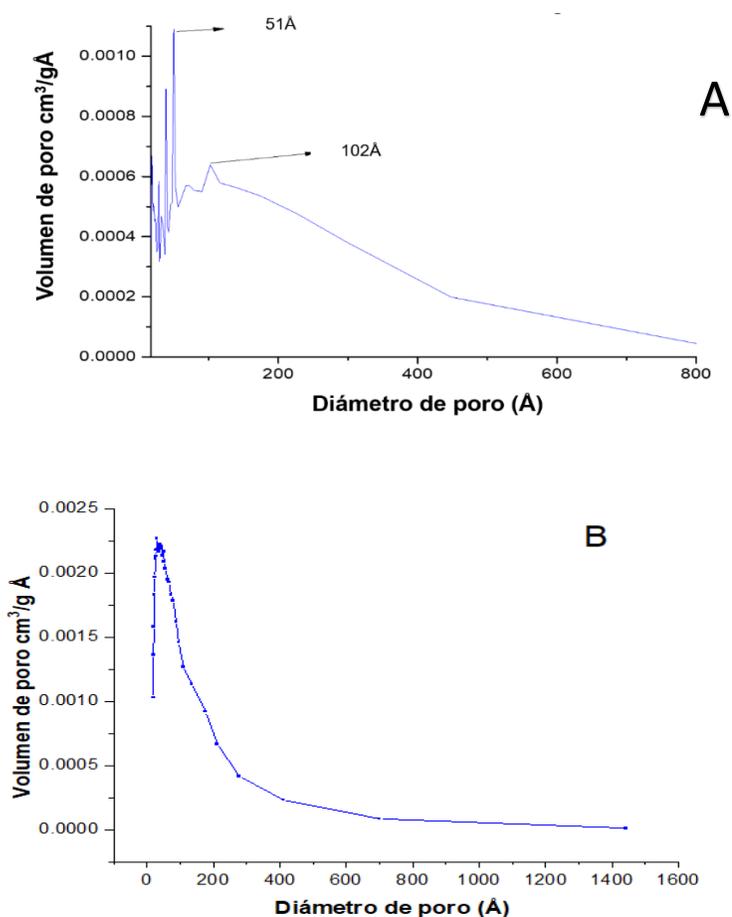


Figura 39. Gráficos de distribución de diámetro de poro de hidrotalcitas Ca-Al (A) y Mg-Al (B)

3.2 Caracterización de HA

Se obtuvo un polvo de color blanco, granulado y fino, el cual fue sujeto a pruebas de caracterización según la metodología del punto dos, del presente trabajo, a continuación, se presentan los resultados de dichas pruebas.

3.2.2.1 Espectroscopia IR

En la Figura 40 se muestra una banda a 3481cm^{-1} que corresponde a grupos OH, por otro lado, se encuentran bandas en 474 y 1080cm^{-1} , correspondiendo a grupos fosfatos, los cuales son clásicos en la estructura de una HA. Además, es posible determinar la presencia de otro anión, el cual, por las bandas encontradas en 873 y 1425cm^{-1} se infiere que la identidad de este es un anión del tipo carbonato [Pareja et al., 2008].

La banda intensa en 581cm^{-1} corresponden al enlace Ca-O, lo cual indica la formación de la HA [Galván, 2011].

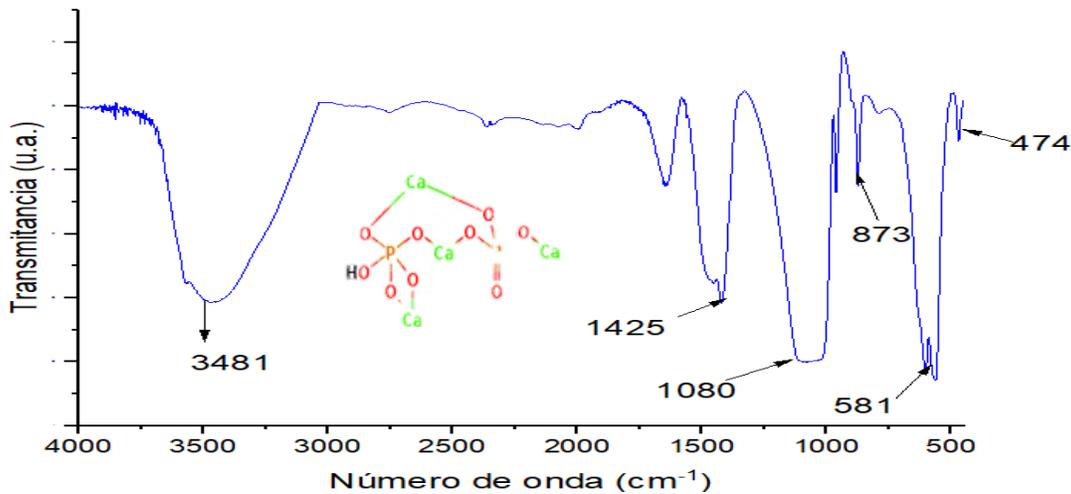


Figura 40. Espectro IR de HA sintetizada.

3.2.2.2 Difracción de rayos x

En la Figura 41 se observa un pico, con la mayor intensidad a 32.18° en 2θ correspondiente al plano 211; este es el pico principal de la hidroxiapatita, el cual está acompañado por otros dos picos en 33.08° y 34.02° correspondientes a los planos 112 y 300 respectivamente, y algunos picos secundarios a 25.83° correspondiente al plano 002, 39.97° correspondiente al plano 310. Por último, el pico en 49.50° correspondiente al plano 213. Así, con estos datos se puede determinar que la síntesis ocurrió de manera correcta obteniendo así una HA [Pareja et al., 2008].

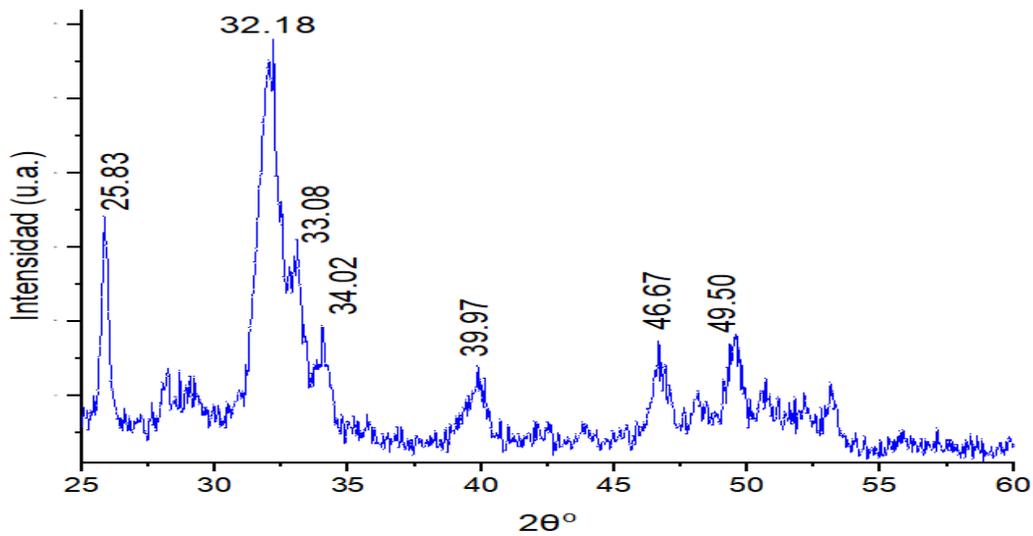


Figura 41. Difractograma de HA sintetizada.

3.2.2.3 Adsorción de nitrógeno

La isoterma de adsorción de la HA obtenida mediante la técnica de fisisorción de nitrógeno a 77 K mostró una isoterma (Figura 42) del tipo IV [Parra Soto, 2014].

El análisis del lazo de histéresis muestra que es de tipo H3. Este tipo suele encontrarse en sólidos que están formados por paquetes laminares o con poros en forma de rendija [Rodríguez, 2010].

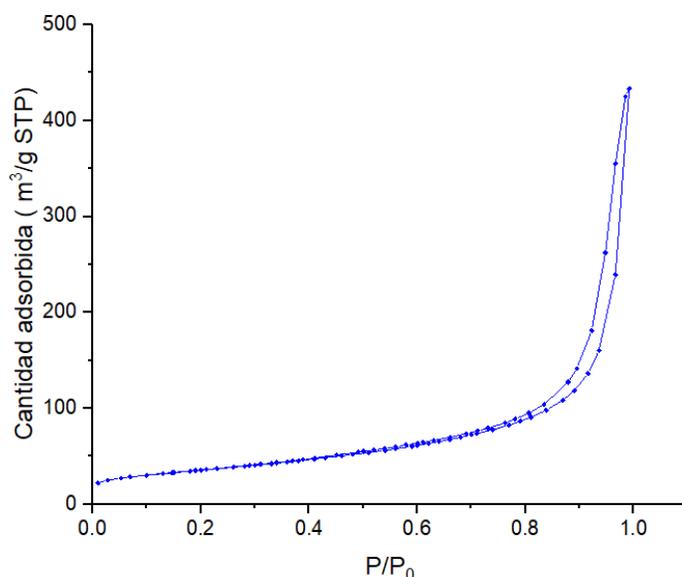


Figura 42. Isotherma de adsorción de N₂ de HA a 77K.

Análisis textural

Se observa en la Tabla 8 los datos obtenidos mediante el modelo BET destacando el área específica que es mayor a las hidrotalcitas sintetizadas, también posee área microporosa con valor de 3 m²/g.

Tabla 8. Características texturales HA.

CARACTERÍSTICA	HA
S _{BET}	123 m²/g
Área externa	119.4 m²/g
Área micro porosa	3.3 m²/g
Área mesoporo	116.1 m²/g
Diámetro de poro	33 Å
Volumen total poro	0.67 cm³/g

Se puede observar en la distribución del diámetro de poro (Figura 43) que se tiene, por lo menos, tres diámetros de poros marcados; estos tres según la clasificación de la IUPAC corresponde a mesoporos. El tamaño de poro promedio es de 33 Å, pero se observa también una heterogeneidad de poros en el rango de 100 a 300 Å.

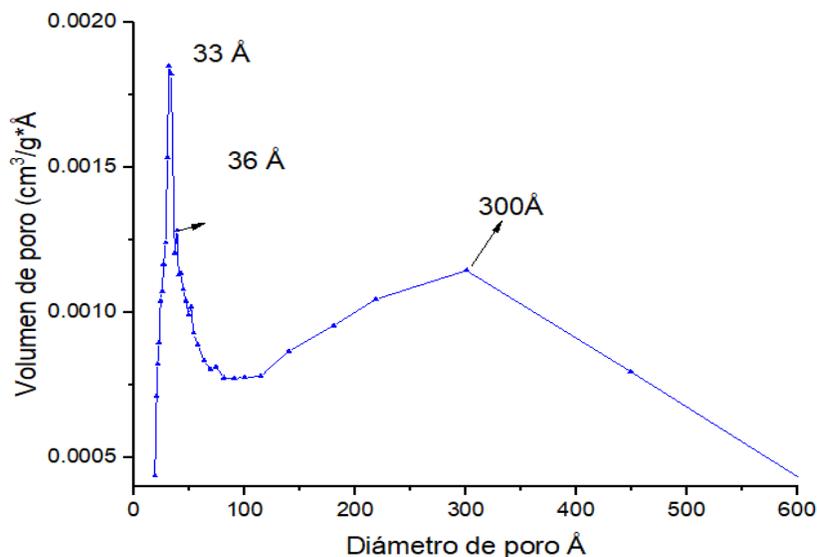


Figura 43. Distribución del diámetro de poro de HA.

3.3 Caracterización compósitos HT-HA

Los compósitos que se obtuvieron fueron de dos tipos: hidrotalcita sobre hidroxiapatita (HTSHA) y por síntesis simultánea (HAHT), de estas síntesis se obtuvo un polvo de color blanco, granulado y fino, el cual fue sujeto a pruebas de caracterización según la metodología del punto dos del presente trabajo, a continuación, se presentan los resultados de dichas pruebas de caracterización.

3.3.2.1 Espectroscopia IR

En la Figura 44 se presentan los espectros de absorción de IR de los compósitos obtenidos mediante las técnicas de síntesis antes descritas, en todos los espectros podemos encontrar las bandas características de una hidroxiapatita, es decir, la banda correspondiente al fosfato [Pareja et al., 2008] en HAHT (Figura 44-A) en 1078 cm^{-1} y en la HTSHA (Figura 44-B) 1051 cm^{-1} .

También se puede destacar que HTSHA (Figura 44-B) presenta la banda de estiramiento de Ca-O $\approx 581\text{ cm}^{-1}$ [Galván, 2011] con mayor intensidad que HAHT (Figura 44-A), esto nos puede indicar que el proceso de método simultáneo favorece la cinética de formación de la HT más que a la HA. Por último, las bandas restantes pertenecen al grupo hidroxilo ($3471\text{ a }3496\text{ cm}^{-1}$), y a la presencia de grupos carbonatos $850\text{ a }871\text{ cm}^{-1}$ y su segunda banda que está en un rango los espectros de $1640\text{ a }1642\text{ cm}^{-1}$.

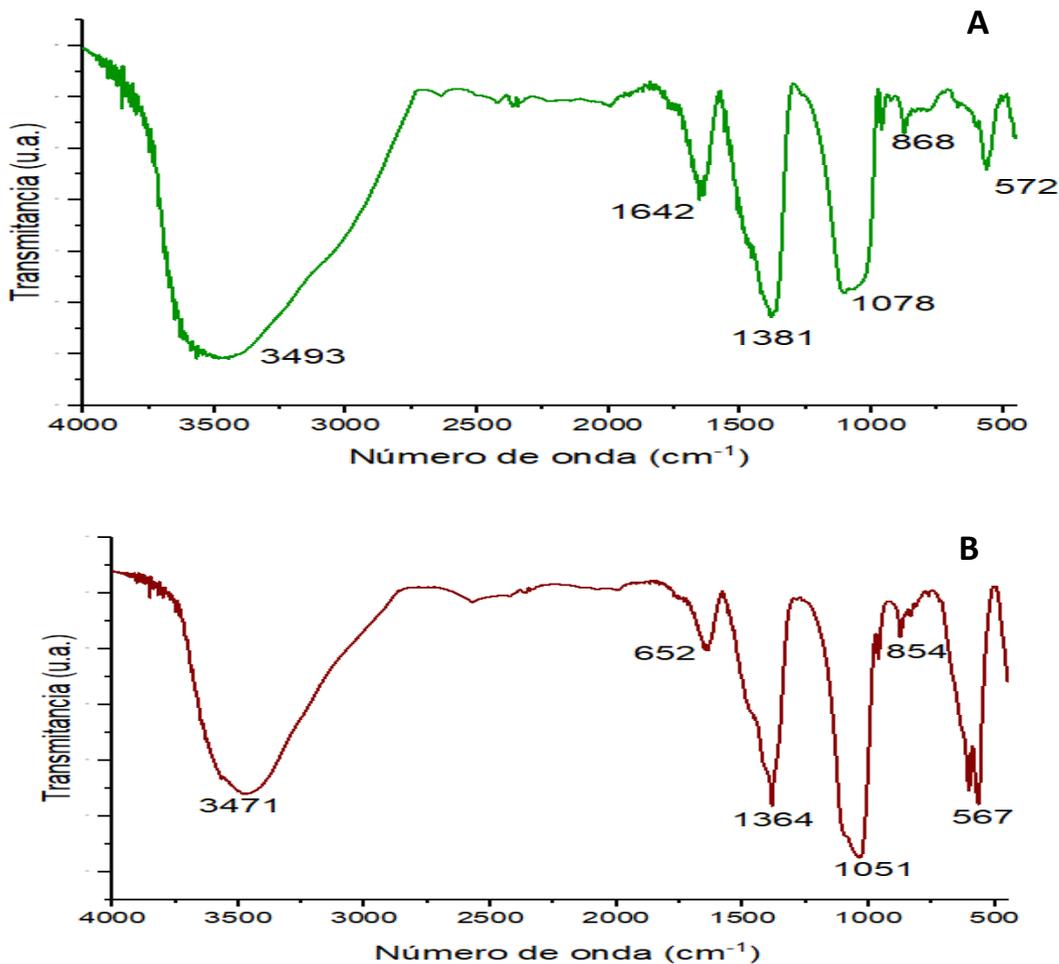


Figura 44. Espectros IR de compósitos HT-HA: HAHT (A) y HTSHA(B).

3.3.2.2 Difracción de rayos x

El espectro de difracción de rayos X (Figura 45) nos muestra que en los dos casos se presentan con un patrón de difracción similar, pero las intensidades varían en el caso específico de los picos de la HT. En la Figura 45-B se observa la intensidad del pico del plano 003 y 006 con valor de $2\theta = 11.01^\circ$ y 22.16° respectivamente, y que son clásicos de la HT, y son mucho menor en intensidad que el compuesto HAHT (Figura 45-A), esto debido a que la HT se formó usando la estructura de la HA como base. Todos los compósitos tienen los planos de difracción de una HT, mismos que son: **003** = (11.01° - 11.35°), **006** = (22.16° - 22.82°), **009** = (33.97° - 34.43°) [Peng et al., 2021].

Por otra parte, se puede identificar la formación de la HA en los difractogramas debido a que presentan el pico característico que corresponde al plano **211** [Pareja et al., 2008] con valor de $2\theta = 31.99^\circ$ (Figura 45-A) y 32.09° (Figura 45-B), además de presentar los planos de difracción **002**, **112**, **310** y **213**, con su valor característico de 2θ respectivamente: ≈ 25.83 , ≈ 32.98 , ≈ 39.97 , ≈ 49.50 . Cabe destacar que contrario a la tendencia anterior HTSHA (Figura 45-B) presenta mayor intensidad de pico en aquellos que corresponden a la estructura de HA.

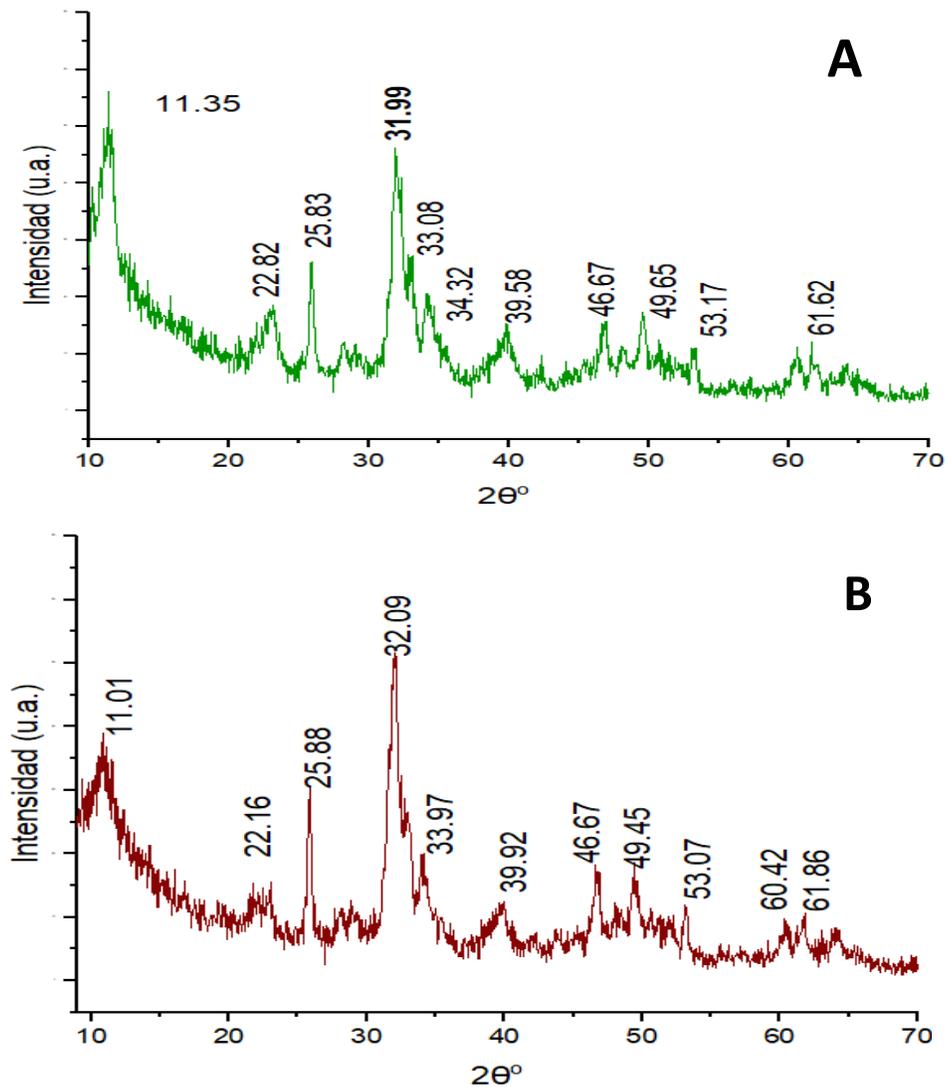


Figura 45. Espectros de difracción de rayos X de compósitos HT-HA: HAHT (A) y HTSHA (B).

3.3.2.3 Adsorción de nitrógeno

En la Figura 46 se muestran las isotermas de adsorción de los compósitos que muestran una isoterma del tipo IV, según la clasificación de IUPAC [Martínez, 1990]. Presenta un incremento de la cantidad adsorbida importante a presiones relativas intermedias, además de presentar un ciclo de histéresis que es debido a la condensación por la forma irregular de los capilares y ocurre mediante un mecanismo de llenado en multicapas, es característica de sólidos mesoporosos, como lo es la HT y HA

Analizando los lazos de histéresis, se puede observar que la HASHT (Figura 46-B) tiene un lazo de histéresis del tipo **H4**, mientras que HAHT (Figura 46-A) tiene un lazo de histéresis del tipo **H3**, ambos lazos de histéresis indican que se tienen del tipo rendija, característicos de HT y HA.

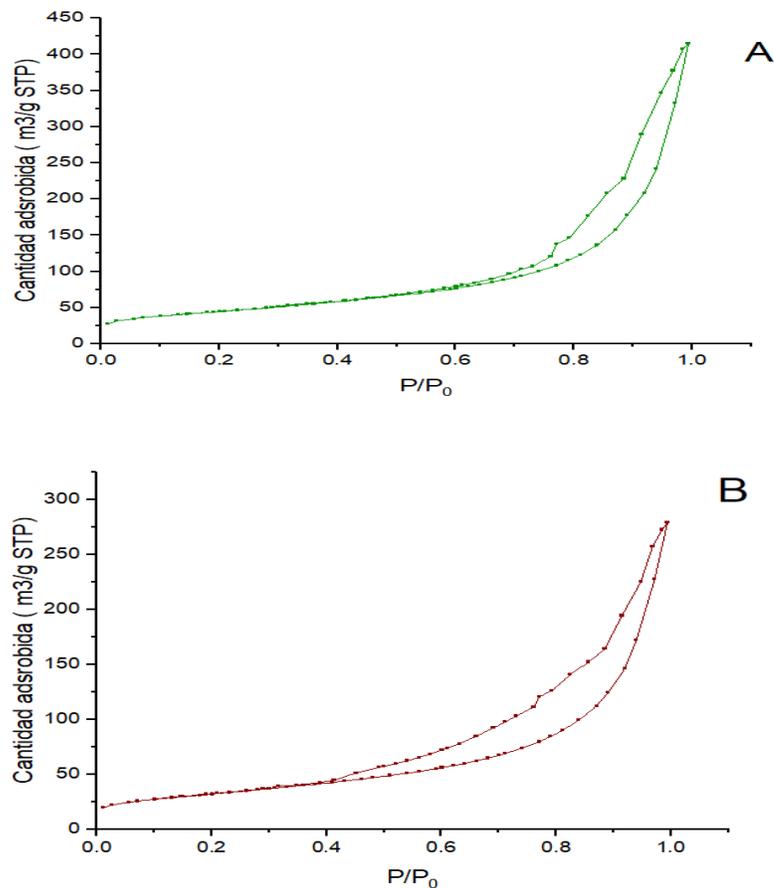


Figura 46. Isotermas de adsorción de nitrógeno a 77K de compósitos HT-HA:HAHT (A) y HTSHA (B).

Análisis textural

Con los datos de la Tabla 9, se observa que la HAHT presenta una mayor **área específica** (superficie BET), en comparación con el otro compuesto, además de presentar mayor **área microporosa** con un total de $7 \text{ m}^2/\text{g}$ el cual es aproximadamente once veces más que HTSHA.

Tabla 9. Características texturales compósitos

Característica	Unidad	HTSHA	HAHT
S_{BET}	m^2/g	112	154
$A_{\text{microporo}}$		0.64	7.34
A_{meso}		110.28	139.56
V_{tot}	cm^3/g	0.43	0.64
V_{mic}		0.001	0.005
V_{meso}		0.42	0.63
Diámetro de poro	Å	32	104

Analizando los gráficos de distribución de poro, se puede observar que la HTSHA (Figura 47-B) tiene una distribución en los diámetros de poros muy homogénea, por ello en las isotermas de adsorción se encuentran con un cambio constante entre sus puntos, en cambio se observa en el compuesto HTHA (Figura 47-A) existe una mayor heterogeneidad en los tamaños del diámetro de poro, principalmente en el rango de 37 a 110 Å.

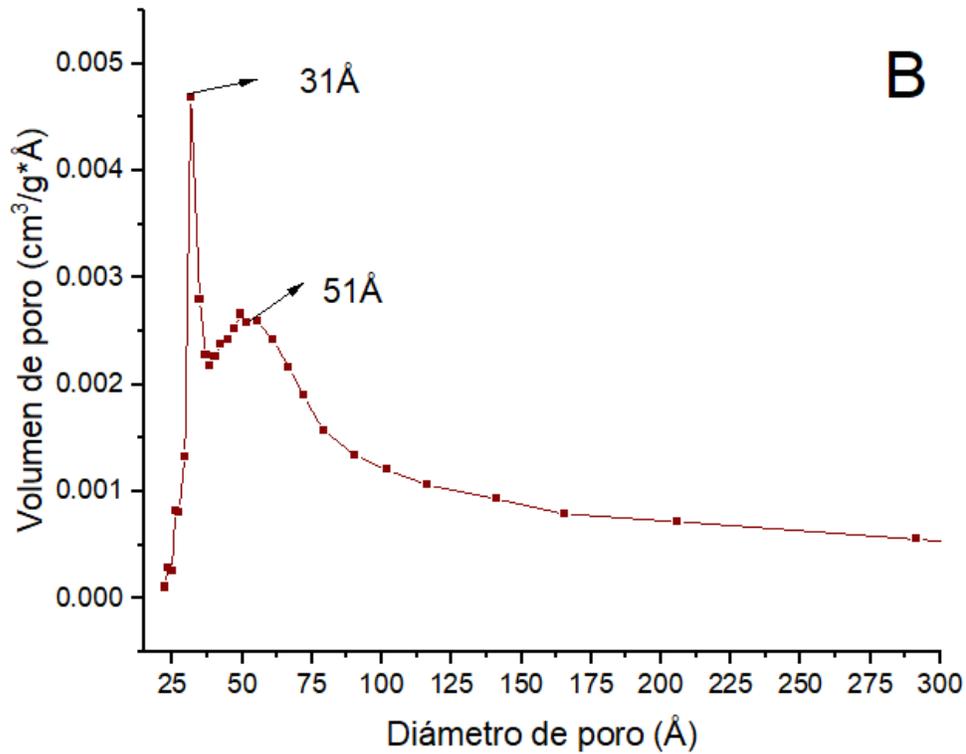
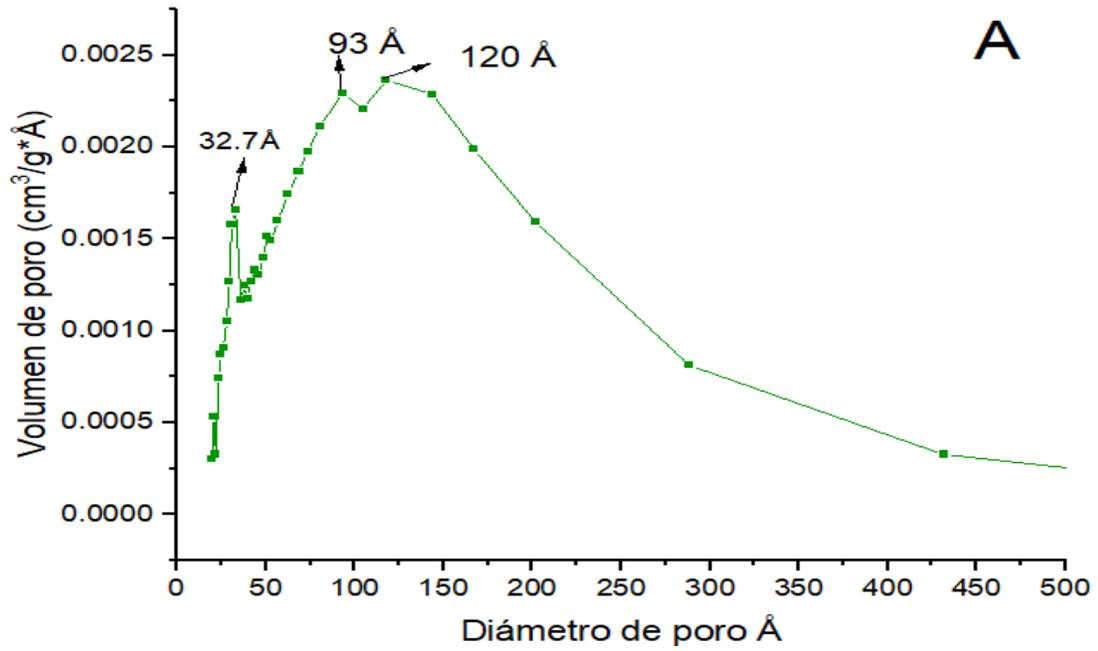


Figura 47. Distribución de diámetro de poro de compósitos: HAHT (A) y HTSHA (B).

3.4 Pruebas de crecimiento de *Lactuca sativa*

Las pruebas de crecimiento de *Lactuca sativa* han sido reportadas en diferentes artículos los cuales, han determinado en primer caso, que las HA no tienen efectos tóxicos en el proceso germinativo [Ortiz et al., 2017], éstas por su contenido en calcio y fósforo tienen un potencial para ser fertilizantes sostenibles.

A continuación, se presentan los resultados de los estudios de crecimiento de *Lactuca sativa* potenciados por los compósitos HTHA y HTSHA, además de HA y HT con composición Ca-Al y Mg-Al.

En la Figura 48 se puede observar las diferentes muestras y su resultado dentro del sistema hidropónico antes, durante y al final del experimento, destacando el crecimiento del compósito (Figura 48-D) sobre las demás muestras. Durante la experimentación se demostró que HTMg-Al y HTHA no poseen cualidad como fertilizante, ya que ambas presentaron un efecto nulo en comparación con los demás compuestos y del control.

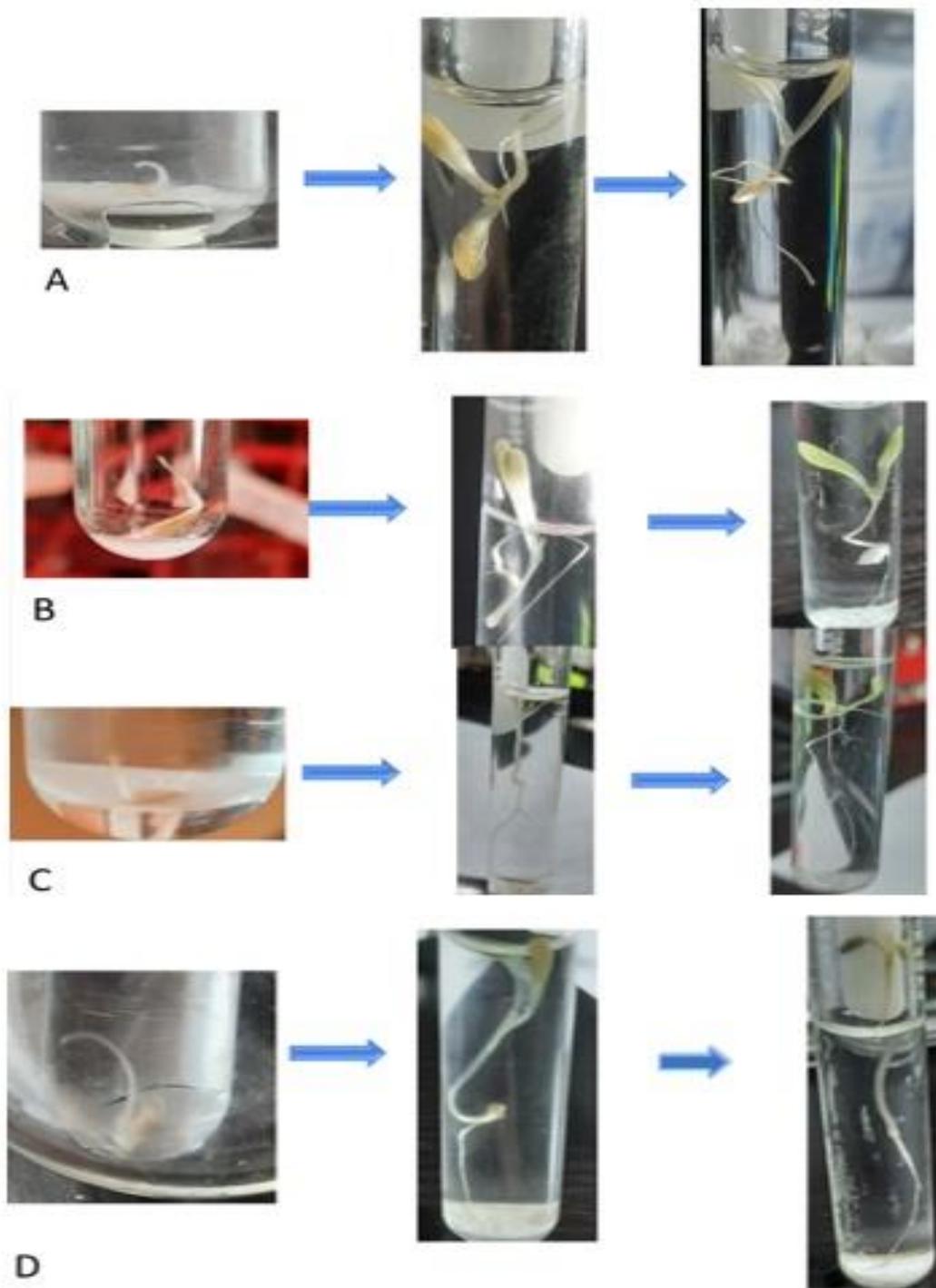


Figura 48. Cinética del crecimiento de *Lactuca sativa* en un sistema hidropónico con control (A), HT Ca-Al (B), HA (C) y compuesto HTSHA (D).

3.4.2 Resultados crecimiento directo

Se presentan los resultados obtenidos durante la ejecución del experimento descrito en la sección 2.5.3 de la presente tesis, teniendo como parámetros de control un pH 6 y una temperatura promedio de 20 °C en un rango de observación de 25 días.

3.4.2.1 Tiempos de germinación

Se puede observar en la Figura 49, el tiempo que tarda la semilla en germinar potenciado por las muestras de estudio. El compuesto HTSHA permite una aceleración del proceso de germinación en un **25%** en comparación de la muestra control. En el caso de la HA, no presenta aumentos en comparación de la muestra control, sin embargo, las muestras de hidrotalcitas presentan una germinación de 25% más lenta comparado con el control.

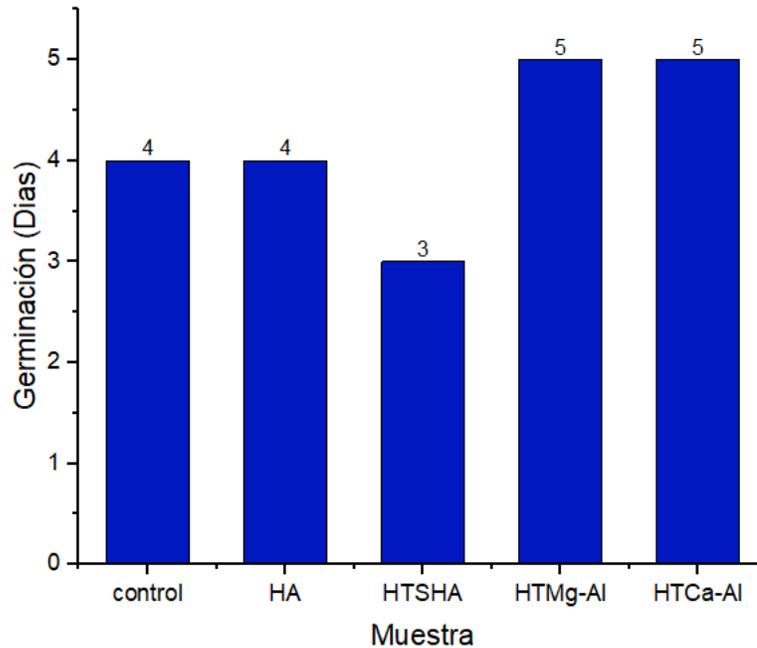


Figura 49. Tiempo de germinación de muestras de estudio por el método de crecimiento directo.

3.4.2.2 Crecimiento

En la Figura 50 se puede observar el gráfico de crecimiento de *Latucca sativa* potenciada por las muestras de estudio. En ella se puede apreciar que en este caso se pueden presentar tres tipos de tendencias:

Nulo crecimiento de la planta: la cual presentan las muestras hidrotalcita magnesio aluminio (**HTMg-Al**) y el compuesto que fue sintetizado por el método simultáneo (**HT-HA**).

Crecimiento ordenado con tendencia lineal: este lo presentan la muestra control y la HT calcio aluminio.

Crecimiento acelerado con un comportamiento casi logarítmico: observado en el compuesto HTSHA y en la HA.

Los crecimientos reportados después de 25 días con el compuesto HTSHA equivalen a un 70% , y en el caso de la HA de 63% en comparación a la muestra control.

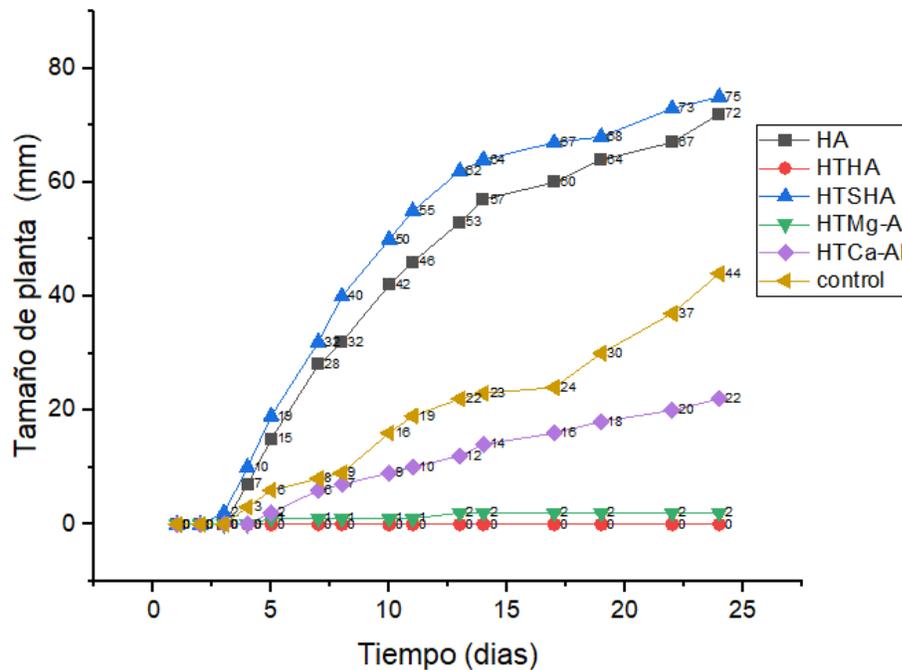


Figura 50. Gráfico de crecimiento de *Latucca sativa* potenciada con las muestras de estudio.

3.4.2.3 Tasa de germinación

Como se puede observar en la Figura 51 la tasa de germinación para la mayoría de los casos es inferior al 40%, lo cual indica que el método de germinación no es el adecuado, debido, a que un exceso de agua puede llegar a ser desfavorable al dificultar la llegada de oxígeno al embrión [Villamil & Pérez, 1998]. Por ello, algunas especies impiden la germinación en presencia de un exceso de agua, generando una capa de **inucílago** que dificulta la entrada del suficiente oxígeno para que se inicie la germinación.

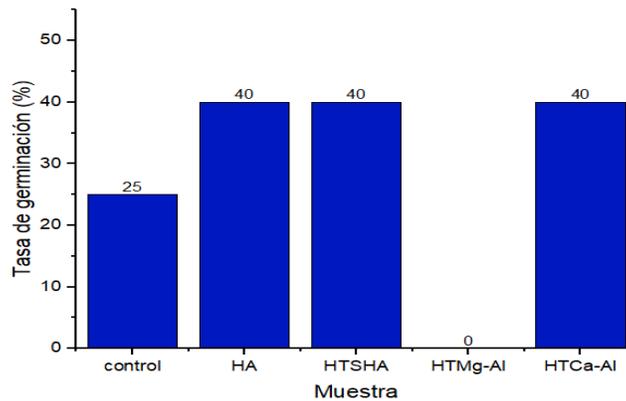


Figura 51. Tasa de germinación de *Latuca sativa*.

De manera global, se observa que el solo un 30% de las semillas germinaron; esto debido al fenómeno descrito anteriormente, Figura 52. Además, existe una probabilidad del 9% de tener una semilla infértil, según lo indicado por el proveedor de las semillas.

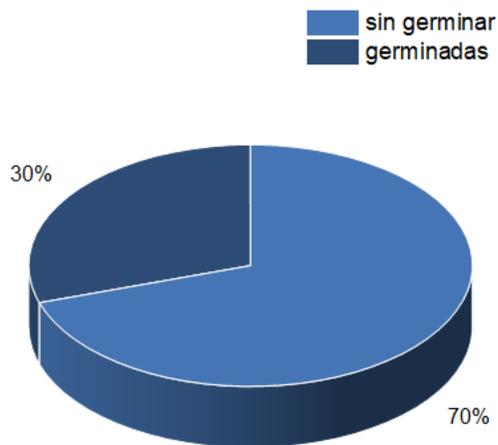


Figura 52. Tasa de germinación total, método por germinación directa.

3.4.3 Resultados del método de traspaso de radícula

Se presentan los resultados obtenidos durante la ejecución del experimento descrito en la sección 2.5.4 de la presente tesis teniendo como parámetros de control un pH 6 y una temperatura promedio de 20 °C en un rango de observación de 17 días obteniéndose los siguientes datos:

3.4.3.1 Crecimiento

La germinación de las radículas antes de realizar el experimento permitió seleccionar las más uniformes y así, evitar grandes diferencias entre ellas, también de esta manera se elimina el factor de la semilla infértil que podría afectar las mediciones y en específico, las estadísticas. En la Figura 53 se observa que la tasa de supervivencia de las radículas (que posteriormente estas se convertirían en plántulas), de la muestra de hidrotalcita de Mg-Al tiene la menor tasa de sobrevivencia, es decir que la mayor parte de las radículas al estar en contacto con esta, no sobrevivieron.

En cambio, la HA presentó una tasa superior al 60%, y un 80% para las demás muestras (HTSHA y HTCa-Al). De manera general, resulta una tasa global del 68% de semillas que sobrevivieron durante el experimento (Figura 54).

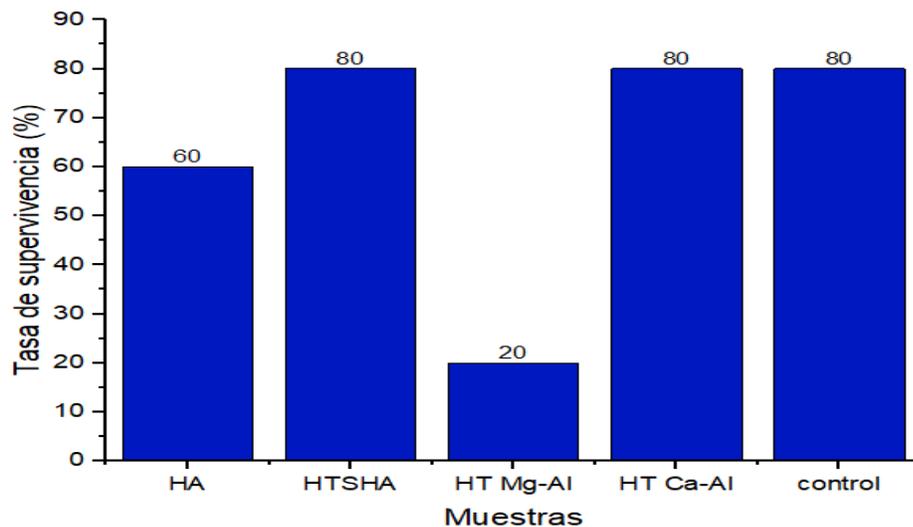


Figura 53. Tasa de supervivencia de radículas de *Latuca sativa* en diferentes muestras.

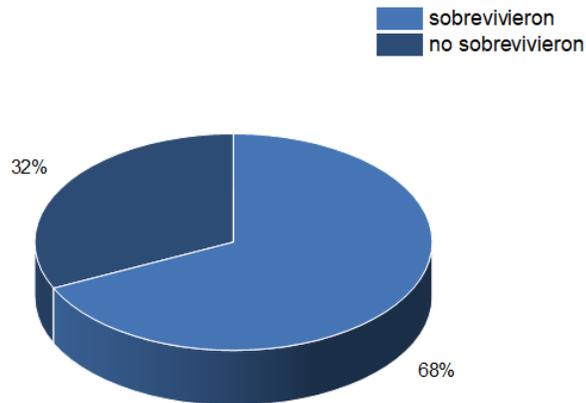


Figura 54. Porcentaje global de sobrevivencia método: traspaso de radícula pH 6.

El crecimiento de las radículas exhibió los tres tipos de tendencia del experimento anterior, Figura 55, es decir, logarítmico, lineal y nulo. En comparación al experimento anterior, hubo tres cambios importantes: el primero fue que la hidroxiapatita (HA) cambió su crecimiento a un crecimiento de modo lineal, además de situarse por debajo de la línea de control alrededor del día ocho. En segundo lugar, la muestra control cambia en este día a un comportamiento logarítmico, lo cual podría indicar que la HA tiende a ser benéfica durante los primeros días del crecimiento. El tercer cambio es el que presenta la HT de Ca, ya que esta adquiere un crecimiento logarítmico, colocándola por arriba de la línea de control en un 13%.

Una distinción entre la HA y HTC_a-Al se observa durante los primeros días, donde la HA creció de manera similar que la HT. Esto se puede atribuir a que en esta etapa, los fosfatos que contiene la HA y los nitratos de la HTC_a-Al, no influyen directamente en el crecimiento, posteriormente esto cambia y se requiere una mayor cantidad de nitratos, lo que provoca que la radícula en contacto con la HTC_a-Al crezca en mayor proporción.

El compuesto HTSHA presenta, al igual que el experimento anterior, una clara ventaja al potenciar el crecimiento de las radículas.

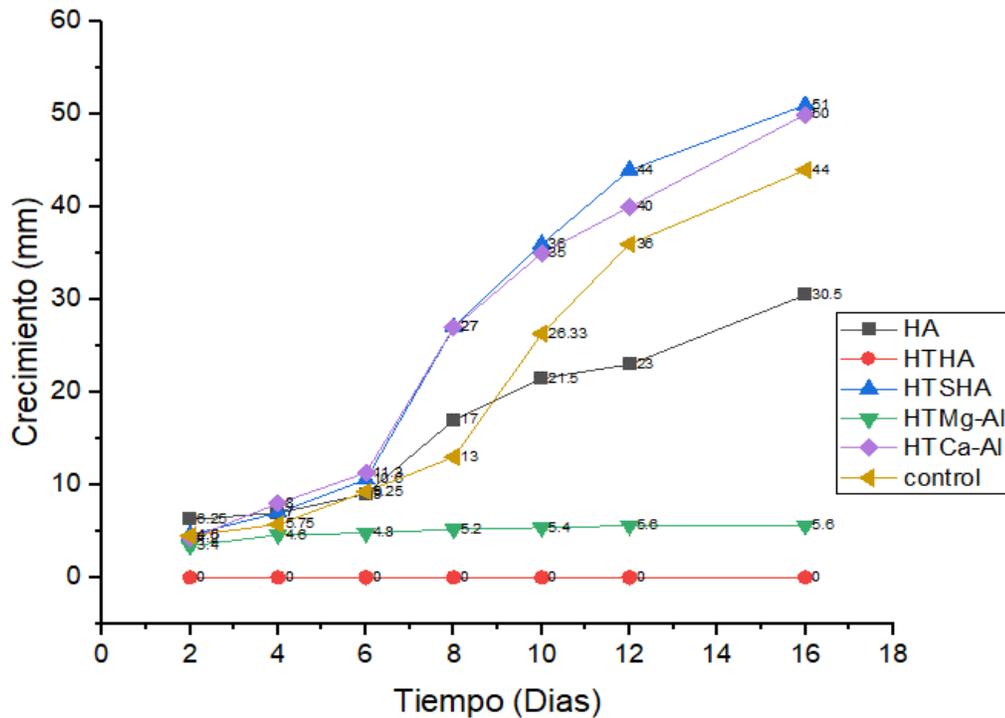


Figura 55. Gráfico de crecimiento de *Latuca sativa* a pH 6 método: traspaso de radícula.

3.4.4 Estudio de pH

Se presentan los resultados obtenidos durante la ejecución del experimento descrito en la sección 2.5.5, teniendo como parámetros de control un pH 5 y una temperatura promedio de 20 °C, además de un rango de observación de 17 días con el objetivo de evaluar su posible variación. Esto derivado a que, a este pH, se ha documentado que la HT sufre el proceso de disolución de sus capas, liberando los cationes de su estructura, lo cual podría dar un efecto diferente al crecimiento.

La gráfica de crecimiento se puede observar en la Figura 56, donde se presenta un proceso de inhibición, puesto que todas las muestras están por debajo del crecimiento de la línea de control. Esto se debe principalmente a dos factores: el primero ligado al pH el cual de acuerdo con **Barbaro et al., 2018**, el rango óptimo para la mayoría de los cultivos es de 5.5 a 6.8; el segundo relacionado a la movilidad iónica innata de cada ion en solución, el cual está descrito en relación conductividad/migración.

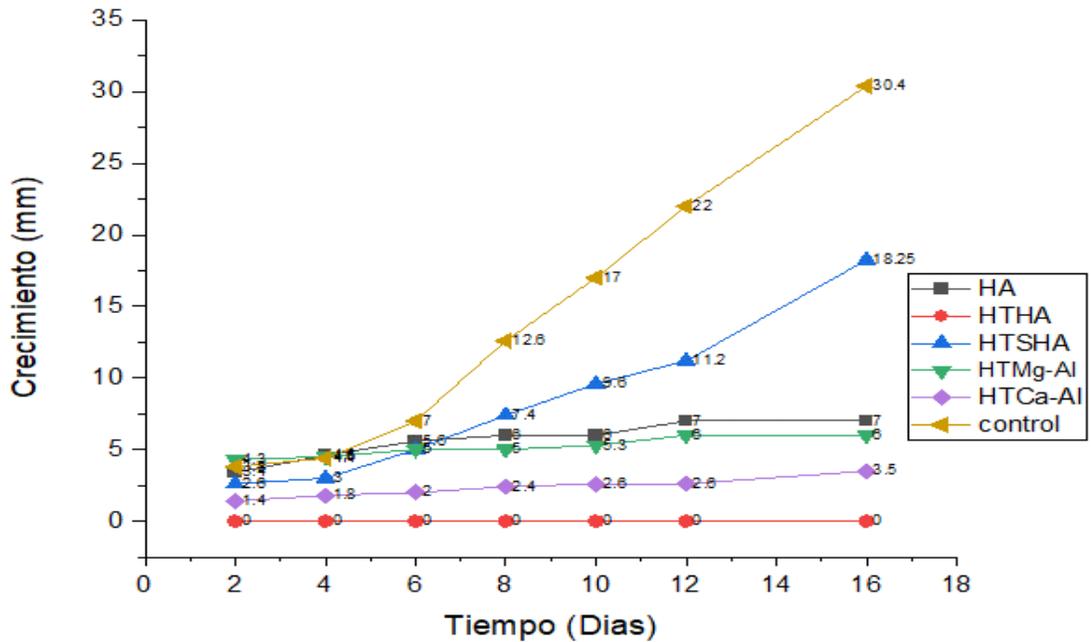


Figura 56. Gráfica de crecimiento de *Latuca sativa* a pH 5 método: traspaso de radícula.

Si el pH del sustrato se encuentra en el rango óptimo, la mayoría de los nutrientes mantiene su máximo nivel de solubilidad. Por debajo de este rango, pueden presentarse deficiencias de nitrógeno, potasio, calcio y magnesio, mientras que, por encima de este, puede disminuir la solubilidad del hierro, fósforo, manganeso, zinc y cobre. Esta tendencia se puede observar en la Figura 57, donde los elementos empleados en los compuestos (N, Ca y P) a pH 5 tienen poca disponibilidad, por tanto, no llegan a satisfacer los requerimientos nutricionales de las plantas.

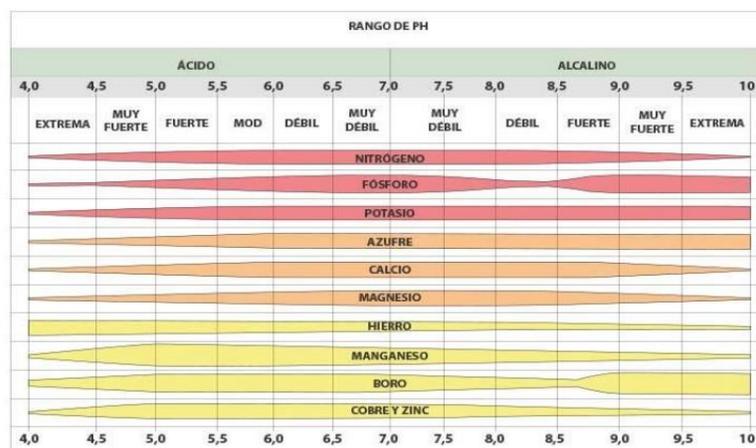


Figura 57. Rangos de pH para la absorción de nutrientes [Casanovas, 2016].

Dentro del crecimiento a pH 5, se aprecia que la planta control creció más que las de los materiales, esto se debe a dos factores: el primero, según **Bloodnick, 2021**, el anión cloruro es necesario en pequeñas cantidades y coadyuva en el metabolismo de las plantas la fotosíntesis, la ósmosis (movimiento de agua hacia adentro y fuera de las células de las plantas) y en el equilibrio iónico en el interior de sus células, es decir, solamente el agua con la solución ácida le da a la planta cierta cantidad de nutrientes necesarios para su crecimiento.

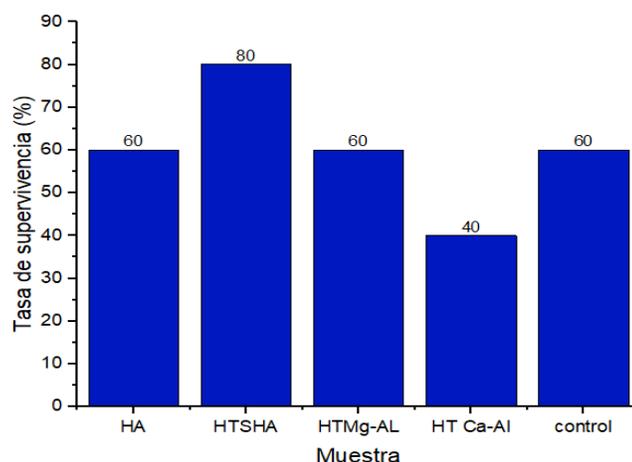


Figura 58. Tasa de supervivencia de radículas de *Latucca sativa* en diferentes muestras.

La tasa de supervivencia a este pH se muestra en la Figura 59, donde se observa una reducción de esta, debido a los fenómenos antes descritos, ya que, tanto de manera individual como en conjunto, tienen una tasa del 60% en comparación con el experimento a pH 6. Este comportamiento lo muestra la Figura 59.

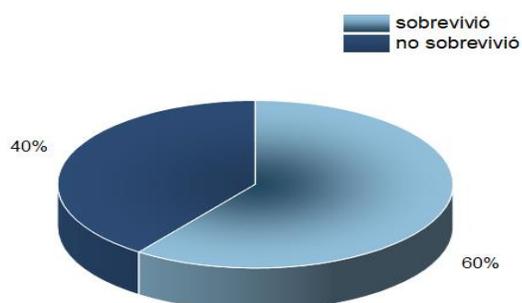


Figura 59. Porcentaje global de supervivencia método: traspaso de radículas a pH 5.

El segundo factor se debe a la competencia de iones, lo cual, al disolverse la muestra, todos los iones entran en competencia y según sus valores de conductividad, Tabla 10, el ion hidroxilo de la lámina de la HT tiene mayor magnitud, por ello este migra con mayor eficiencia según la relación conductividad/migración (Figura 60) a la superficie de las radículas, provocando una inhibición. Además, por su carácter altamente básico provoca la muerte en la planta.

$$Bi = \frac{-v}{ZFE} = \frac{\sigma_i}{Z^2 \cdot F^2 \cdot C}$$

σ_i = Conductividad eléctrica producida por la especie cargada i .
 N = Número de iones por cm^3 .
 Z_i = Valencia.
 e = Carga del electrón.
 B_i = Movilidad absoluta.
 t_i = Número de transfer o fracción de conductividad total producida por la especie i .
 σ = Conductividad total.

Figura 60. Relación conductividad/migración iónica.

Tabla 10. Conductividad iónica de especies en solución

Cationes	λ_0^+ $\text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$	Aniones	λ_0^+
H^+	349.7	OH^-	198
Na^+	50.1	Cl^-	76.3
K^+	73.5	NO_3^-	71.4
NH_4^+	73.5	CO_3^{2-}	69.3
Mg^{2+}	53	-	-
Ca^{2+}	59.3	-	-



Capítulo 4 Conclusiones



- Se obtuvieron, por medio de las diferentes técnicas, los compuestos tipo hidrotalcita de diferente composición, hidroxiapatita y compósitos híbridos de hidrotalcita e hidroxiapatita.

- Por espectroscopia de IR se observaron las bandas características de la HT y de la HA, mientras que en los compósitos se observaron ambos tipos de bandas, es decir, de la hidrotalcita y la hidroxiapatita, encontrándose que, dependiendo el orden en la síntesis, es la intensidad de las bandas.

- Por DRX se obtuvieron los picos característicos de la hidrotalcita y la hidroxiapatita, mientras que en los compósitos se presentan con un patrón de difracción similar a los compuestos primarios, pero las intensidades varían en el caso específico de los picos de la HT, debido a que en uno de los compósitos la HT se formó usando la estructura de la HA como base provocando que los picos HA poseen mayor definición.

- El análisis textural por la técnica de fisisorción de nitrógeno demostró que la mayoría de los compuestos sintetizados poseen características mesoporosas teniendo isothermas de adsorción del tipo IV y en el caso particular de la HT Mg-Al, IVa con lazos de histéresis del tipo H3 y H4 indicando poros de tipo rendija, característicos de estos compuestos.

- Se observa que las áreas superficiales específicas de los compósitos tienden a variar en el orden de $\pm 50 \text{ m}^2/\text{g}$ entre ellas y en el caso del diámetro de poro, la HAHT posee tres veces diámetro en comparación de la HTSHA.

- El crecimiento de las plantas estimulado por las muestras y el control, mostraron tres tipos de dependencia: nulo, ordenado (lineal) y acelerado (cuasi logarítmico).

- En las pruebas de crecimiento, se determinó que el método de traspaso de radícula es más eficiente que la germinación directa, debido a que el segundo método dificulta la oxigenación del embrión (semilla).

- La HT de calcio, el compósito HTSHA y el control presentaron la misma tasa de supervivencia, lo cual indica que los materiales no tienen efectos tóxicos sobre la planta.

- La HT Ca-Al presentó un porcentaje de crecimiento del 13% por arriba de la muestra control, mientras que el compósito HTSHA mostró un crecimiento del 15%. Por otro lado, los compuestos HA, HT Mg-Al y HTHA crecieron en menor porcentaje que el control.

- Se determinó que la HT Mg-Al carece de propiedades como fertilizante.

- El estudio del pH del medio juega un papel importante en el desarrollo de la planta y en la interacción material-planta. Un pH bajo (<6) resulta en una baja actividad en el crecimiento en comparación con un $\text{pH} \geq 6$.
- Dependiendo de la composición química y el pH del medio, el compuesto de hidrotalcita sobre hidroxiapatita, que es un material biocompatible con impacto ambiental mínimo, resultó ser un fertilizante eficiente en sistemas hidropónicos, potencializando el crecimiento de las radículas y estimulando el crecimiento de las plantas.

4 REFERENCIAS

- Ángeles, V. (2005). *Manual de hidroponía* (Smithers Oasis, Ed.). Oasis Grower Solutions. <https://www.oasisgrowersolutions.com/pdf/mx/manual-hidroponia.pdf>
- Badillo Caamaño, Y. (2020, enero). *Evaluación de hidroxapatitas conteniendo cobre para su aplicación como materiales antimicrobianos* (TFG). Benemérita Universidad Autónoma de Puebla. <https://repositorioinstitucional.buap.mx/handle/20.500.12371/4637>
- Bárbaro, L. (2018). *Importancia del pH y la conductividad eléctrica (CE) en los sustratos para plantas* (1.ª ed., Vol. 1) [Libro electrónico]. Instituto de floricultura.
- Barroso, I. (2020, abril). *Termogravimetría. Fundamentos y aplicaciones*. Research Gate. Recuperado abril de 2021, de https://www.researchgate.net/publication/340621119_Termogravimetria_Fundamentos_y_Aplicaciones
- Beltrano, J., & Giménez, D. O. (Eds.). (2015). *Cultivo en hidroponía*. Facultad de Ciencias Agrarias y Forestales, 11(1), 10–37. <https://doi.org/10.35537/10915/46752>
- Bloodnick, E. (2021, 24 septiembre). *La función del sodio y del cloruro en el cultivo de plantas | PRO-MIX*. pthorticulture.com. Recuperado 9 de noviembre de 2021, de <https://www.pthorticulture.com/es/centro-de-formacion/la-funcion-del-sodio-y-del-cloruro-en-el-cultivo-de-plantas/>
- Bruna González, F. (2010, octubre). *Aplicación de hidrotalcitas como adsorbentes para la reducción de la contaminación por plaguicidas de aguas y suelos* (TD). Universidad de Córdoba. <https://dialnet.unirioja.es/servlet/tesis?codigo=56794>
- Cavani, F., Trifirò, F., & Vaccari, A. (1991). *Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications*. *Catalysis Today*, 11(2), 173–301. [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(91\)80068-k](https://doi.org/10.1016/0920-5861(91)80068-k)
- Chamorro, H., Krenkel, T., & Pereira, E. (1968). *Correlación entre índices de plasticidad de arcillas*. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 7(4), 393–404. <https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=7552918>
- Chungata Cabrera, L. A. (2017). *Estudio del área superficial específica en la caracterización de los catalizadores a utilizarse en la gasificación catalítica para la producción de hidrógeno* (TFG). Universidad de Cuenca. <http://dspace.ucuenca.edu.ec/handle/123456789/28674>
- Del Castillo, H., & Paredes, D. M. (2011, noviembre). *Caracterización de catalizadores básicos tipo hidrotalcita con composición Mg/AL, Mg/AL/La Y Mg/AL/Zn* (N.o 1). XVIII Congreso venezolano de catálisis. ISBN: 978-980-12-5094-4 https://www.researchgate.net/publication/345008317_caracterizacion_de_catalizadores_basicos_tipo_hidrotalcita_con_composicion_MgAL_MgALLa_Y_MgALZn

- Departamento de Ciencias Químicas. (2009). *Difracción de polvo cristalino (XRD)*. Repositorio Universidad Andres Bello. Recuperado 7 de agosto de 2021, de <https://quimica.unab.cl/laboratorio-de-analisis-de-solidos-las/informacion/fundamentos-teoricos/difraccion-de-polvo-cristalino-xrd/>
- Díaz Rodríguez, L. A., & Torrecillas, R. (2019). *Arcillas cerámicas: Una revisión de sus distintos tipos, significados y aplicaciones*. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, 58(6), 459–470. <https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2019.11.002>
- Elliott, J. C., Mackie, P. E., & Young, R. A. (1973). *Monoclinic Hydroxyapatite*. *Science*, 180(4090), 1055–1057. <https://doi.org/10.1126/science.180.4090.1055>
- Feitknecht, P. D. W. (1953). Die festen Hydroxysalze zweiwertiger Metalle. *Fortschritte der Chemischen Forschung*, 2(2), 670–757. https://doi.org/10.1007/978-3-662-38286-8_3
- Fernigrini, P., Cámara, O., & Oliva, Y. (2008). *Síntesis y caracterización de distintas apatitas. su utilización como biomaterial*. 2Do Encuentro de jóvenes investigadores en ciencia y tecnología de materiales , (1). Recuperado el 16 de marzo de 2021, de http://labmem.unsl.edu.ar/Publicados/Oliva_08.pdf.
- Fetter, G., Heredia, G., Maubert, A. M., & Bosch, P. (1996). *Synthesis of Al-intercalated montmorillonites using microwave irradiation*. *Journal of Materials Chemistry*, 6(11), 1857. <https://doi.org/10.1039/jm9960601857>
- Forano, C., Costantino, U., Prévot, V., & Gueho, C. T. (2013). *Layered Double Hydroxides (LDH). Developments in Clay Science*, 5, 745–782. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-098258-8.00025-0>
- Franco Urquiza, E. A., & MasPOCH Rulduà, M. L. (2009). *Estructura general de las arcillas utilizadas en la preparación de nanocompuestos poliméricos*. *ingenierías* , 12(44), 35–45. <https://doi.org/10.29105/ingenierias>
- Gallego Punzano, J. (2014, julio). *Empleo de adsorbentes como aditivos en cementos: caracterización y aplicaciones en la eliminación de contaminantes ambientales (TFM)*. Universidad de Oviedo. https://digital.csic.es/bitstream/10261/100336/1/TFM_%20Gallego_Punzano.pdf
- Galván Ruiz, M. (2011). *Cal, un antiguo material como una renovada opción para la construcción lime*, *Ingeniería Investigación y Tecnología UNAM*, 12(1), 94–102. <http://www.scielo.org.mx/pdf/iit/v12n1/v12n1a10.pdf>
- García, E., & Suárez, M. (2001). *Las arcillas: propiedades y usos. Manual en línea de Recursos Minerales*. Universidad de Salamanca. España.[Documento en Línea, disponible en: <http://www.uclm.es/users/higuera/yymm/Arcillas.htm#CLASIF>] consultado [abril 10, 2021].

- García Figueroa, N. L. (2016, enero). *Síntesis de hidrotalcitas con ftalocianina y aplicación en la decoloración de Índigo carmín* (TFG). Benemérita Universidad Autónoma de Puebla. <https://repositorioinstitucional.buap.mx/handle/20.500.12371/2223>
- García Juárez, Y. A. (2014, febrero). *Naturalización de clorofila en compósitos tipo hidrotalcita- hidroxiapatita* (TFG). Benemérita Universidad Autónoma de Puebla. <https://repositorioinstitucional.buap.mx/handle/20.500.12371/5240?locale-attribute=en>
- Gilsanz, J. C. (2007). *Hidroponía* (1.a ed., Vol. 1). Unidad de Comunicación y Transferencia de Tecnología.
- Horacio López, R. (2002). *Caracterización de medios porosos y procesos percolativos y de Transporte*. (TFM). Universidad Nacional de San Luis. http://linux0.unsl.edu.ar/~rlopez/tesis_maestria.pdf
- Jones, J. B. (1982). *Hydroponics: Its history and use in plant nutrition studies*. Journal of Plant Nutrition, 5(8), 1003–1030. <https://doi.org/10.1080/01904168209363035>
- Kottegoda, N., Sandaruwan, C., Priyadarshana, G., Siriwardhana, A., Rathnayake, U. A., Berugoda Arachchige, D. M., Kumarasinghe, A. R., Dahanayake, D., Karunaratne, V., & Amaratunga, G. A. J. (2017). *Urea-Hydroxyapatite nanohybrids for slow release of nitrogen*. ACS Nano, 11(2), 1214–1221. <https://doi.org/10.1021/acsnano.6b07781>
- Křístková, E., Doležalová, I., Lebeda, A., Vinter, V., & Novotná, A. (2008). *Description of morphological characters of lettuce (Lactuca sativa L.) genetic resources*. Horticultural Science, 35(No. 3), 113–129. <https://doi.org/10.17221/4/2008-hortsci>
- Li, Y., Wang, J., Li, Z., Liu, Q., Liu, J., Liu, L., Zhang, X., & Yu, J. (2013). *Ultrasound assisted synthesis of Ca–Al hydrotalcite for U (VI) and Cr (VI) adsorption*. Chemical Engineering Journal, 218, 295–302. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.12.051>
- Lombardi, B., Dapino, M. A., & Montardit, P. R. (2001, septiembre). *Aproximación al valor de superficie específica por un método manual y simple*. (N.o 1). Jornadas SAM - CONAMET - AAS 2001. https://www.researchgate.net/profile/Barbara-Lombardi4/publication/237757982_aproximacion_al_valor_de_superficie_especifica_por_un_metodo_manual_y_simple/links/546221250cf2c0c6aec1a5f5/aproximacion-al-valor-de-superficie-especifica-por-un-metodo-manual-y-simple.pdf
- Marchiol, L., Filippi, A., Adamiano, A., degli Esposti, L., Iafisco, M., Mattiello, A., Petrusa, E., & Braidot, E. (2019). *Influence of hydroxyapatite nanoparticles on germination and plant metabolism of tomato (solanum lycopersicum L.): Preliminary evidence*. Agronomy, 9(4), 161. <https://doi.org/10.3390/agronomy9040161>

- Martínez, J. M. M. (1990). *Adsorción física de gases y vapores por carbones* (1.a ed., Vol. 1). Universidad de Alicante.
- Martínez, S., Acción, F., & Puertas, F. (1992). *Caracterización de nitratos alcalinos y alcalinotérreos por espectroscopía vibracional*. *Materiales de Construcción*, 42(227), 25–36. <https://doi.org/10.3989/mc.1992.v42.i227.704>
- Montalvo, D., McLaughlin, M. J., & Degryse, F. (2015). *Efficacy of hydroxyapatite nanoparticles as phosphorus fertilizer in andisols and oxisols*. *Soil Science Society of America Journal*, 79(2), 551–558. <https://doi.org/10.2136/sssaj2014.09.0373>
- Myers, A. L. (2004). *Adsorción*. *Quimica.es*. Recuperado 10 de mayo de 2021, de <https://www.quimica.es/enciclopedia/Adsorci%C3%B3n.html>
- Ocaña Zarceño, M. A. (2005). *Síntesis de hidrotalcitas y materiales derivados: aplicación en catálisis básica* (TD). Universidad Complutense de Madrid. <https://eprints.ucm.es/id/eprint/7131/>
- Okada, M., Hara, E. S., & Matsumoto, T. (2018). *Fabrication of hydroxyapatite nanofibers with high aspect ratio via Low-Temperature wet precipitation methods under acidic conditions*. *Biomaterialization*, 211–218. https://doi.org/10.1007/978-981-13-1002-7_22
- Ortiz, C., Carrillo-González, R., González-Chávez, M., & López, L. (2017). *Síntesis de nanoparticulas de hidroxapatita y su toxicidad en lechuga (Lactuca sativa L.)*. *Agroproductividad*, 10(12), 98–105.
- Pareja, M., & Escobar D, (2008). *Síntesis y caracterización de hidroxapatita microporosa, comparación con un producto comercial*. *Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia*, 43, 67–76. 0120-6230 <https://www.redalyc.org/pdf/430/43004307.pdf>
- Paul, W., & Sharma, C. P. (1999). *Development of porous spherical hydroxyapatite granules: Application towards protein delivery*. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 10(7), 383–388. <https://doi.org/10.1023/A:1008918412198>
- Peng, G., Tang, B., & Zhou, X. (2021). *Effect of Preparation Methods on the Adsorption of Glyphosate by Calcined Ca-Al Hydrotalcite*. *ACS Omega*, 6(24), 15742–15749. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c01025>
- Pérez García, V. (2001, julio). *Radar de subsuelo Evaluación para aplicaciones en arqueología y en patrimonio histórico-artístico* (TD). Universidad Politécnica de Cataluña. <https://www.tdx.cat/handle/10803/6216>
- Ramos Ramírez, E., Gutiérrez Ortega, N., & Del Angel Montes, G. (2022). *Materiales mesoporosos tipo hidrotalcita obtenidos por sol-gel asistido con irradiación de microondas y su evaluación catalítica y adsorbente*. *Revista Mexicana De Ingeniería Química*, (14), 711-722., <http://www.scielo.org.mx/pdf/rmiq/v14n3/v14n3a14.pdf>.

- Rodríguez, M. (2004, 1 septiembre). *Elementos Esenciales y Beneficiosos*. CORE. Recuperado 7 de junio de 2021, de https://core.ac.uk/display/143458034?utm_source=pdf&utm_medium=banner&utm_campaign=pdf-decoration-v1
- Rodríguez Reinoso, F. (2010). *Materiales en adsorción y catálisis*. Revista del Grupo Especializado de Adsorción de la RSEQ, 0(1), 5–8. <https://digital.csic.es/handle/10261/74171>
- Rojas Cervantes, L. (2012). *Diseño y síntesis de materiales «a medida» mediante el método SOL-GEL* (1.a ed., Vol. 1). UNED. https://www.academia.edu/30085485/Dise%C3%B1o_y_s%C3%ADntesis_de_materiales_a_medida_mediante_el_m%C3%A9todo_sol_gel
- Scheerer, M. (2015, 28 julio). *Polymer matrix verbundwerkstoffe polymer composites. Aerospace & Advanced Composites GmbH*. Recuperado 7 de junio de 2021, de <https://www.aac-research.at/en/polymermatrix-verbundwerkstoffe>
- Sun, C., Qiu, F., Yang, D., & Ye, B. (2014). *Preparation of biodiesel from soybean oil catalyzed by Al-Ca hydrotalcite loaded with K₂CO₃ as heterogeneous solid base catalyst*. Fuel Processing Technology, 126, 383–391. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.05.021>
- Skoog, D. A. & West, D. M., Crouch, S., (2005). *Fundamentos de química analítica* (7.a ed., Vol. 3). Thomson.
- Tierra, A. N. de M. de C. de la. (n.d.). *X-ray Radiation - Windows to the Universe*. Retrieved June 5, 2021, from https://www.windows2universe.org/physical_science/magnetism/em_xray.html&lang=sp
- Tubert, I., & Talanquer, V. (2018). *Sobre adsorción*. Educación Química, 8(4), 186. <https://doi.org/10.22201/fq.18708404e.1997.4.66595>
- Vargas, Y., & Valdivia, A. (2013). *Introducción a la caracterización de materiales, nanomateriales y catalizadores*. Revista Digital Universitaria, 14(5), 1–12. <http://www.revista.unam.mx/vol.14/num5/art07/art7.pdf>
- Velázquez Herrera, F. D. (2019, noviembre). *Síntesis de nano-compósitos a base de hidrotalcitas y sba-15. Aplicación en microbiología y química verde* (TD). Benemérita Universidad Autónoma de Puebla.
- Villamil, J. M. P., & García, F. P. (1998). *Germinación de semillas* (1.a ed., Vol. 1). Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación. https://www.mapa.gob.es/ministerio/pags/biblioteca/hojas/hd_1998_2090.pdf

Xie, X., Ren, X., Li, J., Hu, X., & Wang, Z. (2006). *Preparation of Small Particle Sized ZnAl-Hydrotalcite-Like Compounds by Ultrasonic Crystallization*. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 15(2), 100–104. [https://doi.org/10.1016/S1003-9953\(06\)60015-7](https://doi.org/10.1016/S1003-9953(06)60015-7)

Referencias Figuras:

Arvensis Agro. (2017). *Importancia del Calcio en las plantas* [Imagen]. Arvenis.com. <https://www.arvensis.com/es/424-2/>

Casanovas, E. (2016). *La importancia del pH en el sustrato y en el agua de riego*. [Imagen]. picaronablog.com. <https://www.picaronablog.com/2016/09/ph-sustrato-suelo-agua.html>

Energy & Commerce. (2020). *Importancia de la caracterización de los fenómenos de adsorción y desorción*. [Imagen]. Energy and commerce. <https://energyandcommerce.com.mx/adsorcion-y-desorcion-tecnico/>

Gálvez Coy, D. (2016). *Obtención y caracterización de hidroxapatita dopada con nanopartículas de zno con potenciales aplicaciones biomédicas*. [Imagen]. Docplayer. <https://docplayer.es/83858245-Obtencion-y-caracterizacion-de-hidroxapatita-dopada-con-nanoparticulas-de-zno-con-potenciales-aplicaciones-biomedicas.html>

Hydro Environment. (2010). *Guía: Técnicas hidropónicas*. [Imagen]. Hydroenv. https://www.hydroenv.com.mx/catalogo/index.php?main_page=page&id=30

Sánchez, M., & Ramos, P. (2016). *Evaluación del hidróxido de doble capa (CaAl-LDH-NO₃) para la adsorción de sulfatos presentes en residuos de construcción y demolición (RCD)*. [Imagen]. Researchgate. https://www.researchgate.net/publication/311365635_Evaluacion_del_hidroxido_de_doble_capa_CaAl-LDH-NO3_para_la_adsorcion_de_sulfatos_presentes_en_residuos_de_construccion_y_demolicion_RCD

Santos, R. D. (2014). *Modelagem computacional dos defeitos substitucionais na hidroxapatita*. [Imagen]. Researchgate. <https://ri.ufs.br/handle/riufs/5318>

Symtek. (2020). *Difracción de rayos X*. [Imagen]. Symtek. <https://www.symtek.com/productos-para-el-analisis-de-materiales/difraccion-de-rayos-x-medicion-en-tiempo-real/>

Tenorio, A. Y. (2012). *Fabricación de nanopartículas biopoliméricas para uso como potencial acarreador de antígenos de dengue*. [Imagen]. Repositorio Universidad veracruzana. <http://cdigital.uv.mx/handle/123456789/41318>

Urquiza, C. (2013). *Preparación de hidrotalcitas Cu/Al y su evaluación en la reacción de Huisgen multicomponente asistida por microondas*. [Imagen]. Docplayer. <https://docplayer.es/80613000-Se-le-agradece-al-laboratorio-de-resonancia-magnetica-nuclear-y-al-m-en-c-atilano-gutierrez-carrillo-uam-i-por-los-espectros-de-rmn.html>

Valencia, R., Espinosa, R., Ceja, I., & Marín, A. (2013). *Características estructurales de los Cristales del Esmalte Humano: Mecanismos de Remineralización*. [Imagen]. Revista de Operatoria Dental y Biomateriales. <https://www.rodyb.com/wp-content/uploads/2013/09/Remineralización-del-Esmalte1.pdf>