

Informe Final

Práctica Supervisada

“Síntesis de Hidrotalcitas para su uso en procesos de adsorción y catálisis”

Lugar de trabajo: CINDECA.

Maccari, María Celeste.

Legajo: 05-22690-1

Ingeniería Química

Índice

Objetivo.....	3
Objetivos Específicos	3
Lugar de trabajo	3
CINDECA.....	3
Introducción	5
Antecedentes.....	7
Propiedades.....	8
Métodos de síntesis	8
Adsorción.....	9
Aplicación en catálisis	9
Equipos de trabajo	10
Experimental.....	11
1.1. Síntesis Hidrotalcita	11
1.2. Caracterización	12
1.3. Adsorción de medicamentos.....	12
1.3.1. Influencia de la concentración inicial en la adsorción de medicamentos en la HT ...	14
1.4. Liberación de medicamentos en fluido corporal simulado (estudio in vitro)	14
1.5 Evaluación catalítica.....	15
Resultados	16
3.1. Caracterización	16
Difracción de Rayos X.....	16
Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	16
Composición química	18
Espectroscopía infrarroja.....	18
Fisisorción de Nitrógeno.	19
2.2 Análisis e interpretación de los datos de la adsorción por equilibrio.....	19
2.4 Liberación controlada	21
2.5 Resultados de los ensayos de transesterificación.....	22
Conclusiones.....	24
Referencias.....	24

Título

Síntesis de Hidrotalcitas para su uso en procesos de adsorción y catálisis.

Objetivo

Se sintetizarán estructuras inorgánicas laminares y se evaluarán sus propiedades en procesos de adsorción-desorción de moléculas de interés farmacológico. Adicionalmente se estudiarán como catalizadores heterogéneos en la producción de biodiesel.

Objetivos Específicos

- Síntesis de Hidrotalcitas.
- Caracterización de la estructura y porosidad de los sólidos obtenidos.
- Evaluación de las propiedades de los materiales en el proceso de adsorción de Cefalexina y Cefazolina.
- Obtención de un sistema altamente reproducible que garantice la estabilidad de los adsorbatos elegidos durante su inmovilización en las matrices y que permita su liberación controlada.
- Optimización de la producción de biodiesel a través de conversiones catalíticas heterogéneas.

Lugar de trabajo

CINDECA

El CINDECA nació en el año 1973 a partir de grupos de investigación del Departamento de Tecnología Química de la Facultad de Ciencias Exactas de la UNLP. Su creación coincidió con el auge de la industria petroquímica en el país y en el mundo, lo que hizo que todos los esfuerzos iniciales se dirigieran hacia esa área. Esto condujo a la realización de proyectos de gran envergadura, que se concluyeron exitosamente a escala de laboratorio, pero su concreción a mayor escala se vio frustrada por la gran inversión necesaria. A mediados de la década del '80, con la flexibilización de la política del CONICET con respecto a la realización de trabajos a terceros, comenzaron a ejecutarse desarrollos de menor magnitud y con plazos mas cortos de finalización. Esta tendencia se ha ido incrementado a lo largo del tiempo. Hace unos años el rumbo de las investigaciones del instituto se diversificó y acorde a eso el significado de su nombre cambio, pasando de ser un Centro de Catálisis en un Centro de Ciencias Aplicadas.

Además se le dio el nombre de “Jorge J. Ronco” quien fuera creador y director del Instituto por varios años.

Sus objetivos son:

- ✓ Obtener nuevos desarrollos técnicos y eventualmente industriales, en lo vinculado a catalizadores y a los procesos catalíticos.
- ✓ Realizar investigación básica y aplicada en el campo de los catalizadores, de los procesos catalíticos y tecnología de materiales.
- ✓ Formar y perfeccionar investigadores y técnicos en las áreas mencionadas.
- ✓ Asesorar y prestar asistencia técnica a entidades estatales y privadas sobre los catalizadores, procesos catalíticos, ciencia de los materiales y análisis químicos en general.

Las líneas de Investigación del CINDECA son:

1. Desarrollos en Química Fina y Orgánica –Procesos Catalíticos.
2. Procesos catalíticos relacionados con la Industria petroquímica.
3. Reactores catalíticos.
4. Eliminación de contaminantes de efluentes gaseosos y líquidos.
5. Síntesis y Desarrollo de materiales.
6. Desarrollo de técnicas avanzadas para la caracterización de sólidos.
7. Tecnología de bio-transformaciones.
8. Energías Alternativas.

Introducción

Las arcillas son materiales naturales de los más abundantes en la superficie terrestre, que han sido estudiadas para aplicaciones catalíticas. Son de bajo costo, sencilla manipulación y recuperación, de alto rendimiento y selectividad, además de ser versátiles.

En general se caracterizan por presentar una estructura laminar, tamaño de partícula pequeño y se pueden clasificar de forma general en dos grupos: arcillas catiónicas y arcillas aniónicas. Las catiónicas están formadas por láminas de aluminosilicatos con carga negativa, de manera que entre las mismas se sitúan cationes para compensar la carga, mientras que las arcillas aniónicas están formadas (natural o sintéticamente) por hidróxidos mixtos laminares, cuyos espacios contienen aniones intercambiables.

Las Hidrotalcitas son Hidróxidos dobles laminares (HDLs) que pertenecen al grupo de las arcillas aniónicas tipo Brucita $Mg(OH)_2$, con sustitución parcial de algunos cationes con carga M^{3+} que generan un exceso de carga positiva que debe ser balanceada por la presencia de aniones y moléculas de agua [1]. Algunos de los cationes divalentes son: Mg, Mn, Ni, Cu, Zn y Ca y trivalentes: Al, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, La y Ga, entre otros.

En principio, no hay limitaciones en el tipo de anión que puede ocupar el espacio interlaminar de un HDL. La preparación de materiales con aniones distintos del Carbonato, en algunas ocasiones presenta ciertas dificultades debido a la gran afinidad que muestran éstos al contaminarse por dicho anión, así como una posible inestabilidad de los aniones en intervalos de pH en cual la HDL es estable.

Tanto el catión como el anión se encuentran en el espacio interlaminar, lo que conlleva a siguiente fórmula química: $[M^{2+}_{1-x} M^{3+x}(OH)_2]_x + [Am^-]_{x/m} \cdot nH_2O$, donde: A es un anión de carga negativa m^- , M^{2+} es el metal de carga divalente; M^{3+} es el metal trivalente, x es la fracción molar: $M^{3+}/(M^{2+}+M^{3+})$, y n representa la máxima cantidad de agua [2-3].

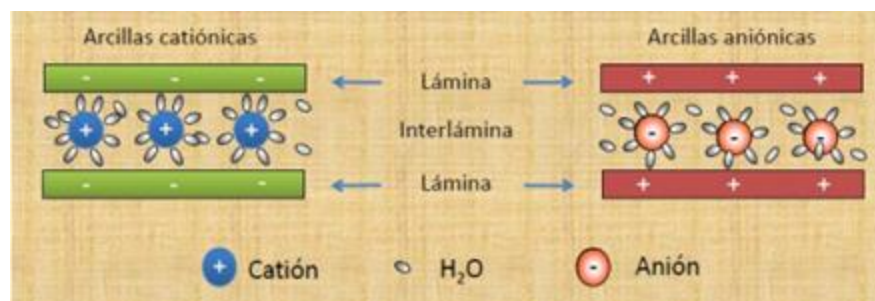


Figura 1: Representación esquemática de la estructura de las arcillas catiónicas y aniónicas.

Las moléculas de agua en la HDL pueden encontrarse en la interlámina o en la superficie de las partículas. Es posible calcular el contenido de moléculas de H₂O en la interlámina. Por ello, un aumento en la relación de catión trivalente y divalente provoca un aumento de la concentración del anión interlamina y, por consiguiente, un descenso en el contenido de agua interlamina.

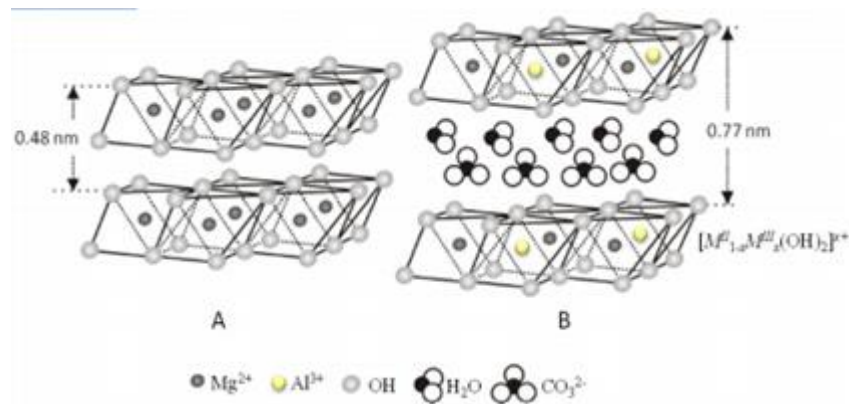


Figura 2: Estructura idealizada de la Hidrotalcita con Carbonato en la interlamina a partir de la Brucita.

Las Hidrotalcitas se sintetizan por el método de coprecipitación, siendo el más utilizado que consiste en la adición de disoluciones, una de ellas contiene los precursores catiónicos del material y la otra el agente precipitante junto con el compuesto que contiene el anión interlamina.

La adición por goteo de una disolución que contiene la mezcla de dos sales metálicas (M^{2+} y M^{3+}) con anión común, en proporción adecuada a una disolución que contiene un medio acuoso. Se añade disolución alcalina simultáneamente con el fin de fijar el pH a un valor seleccionado para producir la coprecipitación de las dos sales metálicas. Los aniones interlaminares se pueden adicionar de los contra iones de los cationes constituyentes de las láminas metálicas, de los aniones hidroxilo presentes en el medio en el caso de síntesis a pH muy alcalinos, o bien de alguna sal presente en el medio acuoso. Los parámetros que influyen en las propiedades del sólido final son la temperatura, el pH del medio, la concentración de sales metálicas en la disolución, la velocidad de adición de los reactivos, el lavado, el secado y el envejecimiento de precipitado.

Por sus aplicaciones en muchas áreas de la química [4] debido a las diferentes combinaciones que pueden darse entre los cationes y aniones, dan como resultado diferentes características de tipo estructural y fisicoquímicas como catalizadores, soporte de catalizadores, ciencias médicas y adsorbentes.

Dentro del área farmacéutica, las Hidrotalcitas mejoran los procesos de disolución de fármacos hidrofóbicos, participan en procesos de liberación controlada e incrementan su estabilidad térmica y mecánica; pudiéndose evaluar sus propiedades en moléculas de interés tal como la Cefalexina y Cefazolina.

La Cefalexina (CPX) es un antibiótico perteneciente al grupo de las Cefalosporinas de primera generación de origen semisintético, por lo que su espectro es más bien reducido. Sólo se encuentra disponible para administración por vía oral. Incluye a la mayoría de las bacterias Gram Positivas, incluyendo estreptococos y estafilococos productores de penicilinas.

La Cefazolina (CFZ) es un antibiótico perteneciente al grupo Cefalosporina inyectable de primera generación que muestra una mayor actividad hacia las bacterias Gram Positivas que otras Cefalosporinas de la misma familia. Aunque su actividad frente a las bacterias Gram Negativas es limitada, la Cefazolina ocasiona niveles plasmáticos de antibióticos mayores que las otras Cefalosporinas de primera generación y una semi vida más prolongada. Se utiliza para tratar ciertas infecciones ocasionadas por bacterias, incluso la piel, huesos, articulaciones, genitales, sangre, válvula del corazón, tracto del sistema respiratorio (incluyendo la neumonía), tracto biliar, e infecciones del tracto urinario.

Antecedentes

La Hidrotalcita fue descubierta en Suecia (1842) y fue descrita como un conjunto natural de láminas formadas por hidróxidos de Magnesio y Aluminio. La fórmula molecular de la Hidrotalcita fue publicada por Manese en 1915 quien fue también el primero en afirmar que los iones Carbonato eran esenciales para mantener este tipo de estructura.

Aminoff y Broome en 1930 también reconocieron la existencia en las Hidrotalcitas de simetría romboédrica y hexagonal mediante análisis por difracción de rayos X.

En 1942, Feitknecht sintetizó un gran número de compuestos que presentaban estructura de tipo Hidrotalcita, a la que él denominó doppleschichstrukturen (estructuras dobles laminares). Taylor determinó las características estructurales de estas Hidrotalcitas y junto con Llanan y Jensen (1968) concluyeron que ambos cationes (Mg^{2+} y Al^{3+}) estaban localizados en la misma lámina y la molécula de agua y los iones carbonato se encontraban exclusivamente en el espacio interlaminar.

No fue hasta el año 1970 cuando se concretó que los materiales con estructura Hidrotalcita podrían emplearse como catalizadores, y fue presentada la primera patente por la empresa BASF para emplear las Hidrotalcitas como catalizadores para la hidrogenación catalítica.

Miyata et al. (1971, 1975, 1980, 1983) han llevado a cabo estudios extensos de la síntesis y las propiedades físico-químicas de estos materiales, especialmente en reacciones de intercambio aniónico. Las propiedades básicas de estos materiales fueron investigadas por Reichle (1986) en reacciones de polimerización mediante catálisis básica y reacciones de condensación aldólica. Las propiedades de intercambio aniónico de estos materiales han sido

estudiadas extensamente por Pinnavaia (1995) en sus trabajos sobre la introducción de aniones polioxometalatos para formar Hidrotalcitas pilareadas y estudiar su efecto en el comportamiento catalítico.

Propiedades

Algunas de las propiedades de las Hidrotalcitas son;

Capacidad de intercambio aniónico, relacionada con su estructura laminar, que permite el intercambio de los aniones que forman la zona interlaminar por otros presentes en una disolución acuosa.

Efecto memoria, una vez que se calcinó la Hidrotalcita. En este caso, la adsorción de aniones de una disolución acuosa se lleva a cabo por la reconstrucción de la estructura laminar.

Basicidad, se puede modificar cambiando la naturaleza de los cationes que conforman la región interlaminar. Al someter las Hidrotalcitas a tratamiento térmico se pone de manifiesto la basicidad debido a los tres tipos de centros:

- Grupos oxidrilos terminales (se comportan como centros básicos de Brønsted).
- Pares ácido-base $O^{2-}M^+$ (O^{2-} sería el centro básico y M^+ el centro ácido).
- Oxígenos terminales O^{2-} .

Métodos de síntesis

Las arcillas aniónicas se pueden sintetizar por diversas técnicas (Cavani 1991):

- Coprecipitación (pH cte.).
- Precipitación a pH variable.
- Síntesis hidrotérmica.
- Intercambio aniónico.
- Métodos electroquímicos.

La coprecipitación es el método más utilizado, se puede llevar a cabo a baja o alta sobresaturación.

- 1) pH cte a baja sobresaturación: el pH se controla añadiendo lentamente las disoluciones, una contiene los cationes de la lámina M(II) y M(III), la otra la sustancia básica (KOH, NaOH, $NaHCO_3$), necesaria para mantener el pH cte y la otra con los aniones de la zona interlaminar.

- 2) pH cte a alta sobresaturación: la disolución que contiene los cationes se añade más rápidamente que las otras.

El método de coprecipitación a baja sobresaturación es el más empleado para preparar las Hidrotalcitas. Las condiciones son pH 7 a 10 y temperatura entre 60 y 80 °C, baja concentración de reactivos y velocidad lenta de adición de las dos disoluciones. El lavado de la torta se lleva a cabo con agua a temperatura ambiente y se seca a una temperatura que no supere los 120 °C.

Adsorción

La adsorción es un fenómeno físico en el que los componentes de una mezcla líquida o gaseosa se transfieren selectivamente a la superficie de un sólido. De esta manera se pueden separar mezclas líquidas o gaseosas. La sustancia que se concentra en la superficie del sólido o se adsorbe se denomina adsorbato y la fase en la que se adsorbe se denomina adsorbente.

Según la atracción entre el soluto y el adsorbente existen dos tipos de adsorción:

- Adsorción física o fisisorción.
- Adsorción química o quimisorción.

Los sólidos considerados adsorbentes tienen características fundamentales como la superficie específica, es decir, la relación entre la superficie total y la masa del sólido. Lo óptimo es una relación elevada que se consigue con un material de estructura altamente porosa.

La forma más habitual de representar el equilibrio de adsorción es mediante la relación entre la cantidad adsorbida y la presión para los gases, o la concentración en la fase líquida en el caso de adsorción de líquidos, para una temperatura dada. Se conoce como isoterma de adsorción.

Aplicación en catálisis

El biodiesel es un combustible que se obtiene especialmente por transesterificación de triglicéridos de aceites vegetales, con un alcohol primario y en presencia de un catalizador. El combustible que se obtiene es una mezcla de ésteres metílicos de los ácidos grasos presentes en los aceites o grasas.

En la actualidad, el biodiesel es uno de los biocombustibles de mayor difusión, dado que puede sustituir en forma directa al gasoil (derivado del petróleo). En 2016, la producción mundial de biodiesel fue de 29.216.000 toneladas y se prevé que esta cifra siga creciendo debido a las políticas energéticas de países como Estados Unidos, Argentina, Brasil, Indonesia y los países miembros de la Unión Europea [5]

La mayor parte de los procesos industriales de síntesis de biodiesel utilizan aceites refinados de soja o girasol como materia prima, y catalizadores homogéneos, como Metóxido de Sodio, que puede obtenerse a partir de Sodio y Metanol. Sin embargo, este tipo de catalizadores presentan una serie de desventajas operacionales y ambientales, causadas por la formación de agua. Esta lleva a un mayor consumo de catalizador, a la generación de jabones que dificultan la separación de fases, aumentan el consumo de agua de lavado y el volumen de los efluentes, reduciendo el rendimiento [6-8].

Las investigaciones actuales apuntan al desarrollo de catalizadores heterogéneos que puedan solucionar las desventajas asociadas a la catálisis homogénea. Además, el uso de catalizadores heterogéneos permitiría recuperarlos y reutilizarlos, y obtener como subproducto glicerina anhidra, con pureza superior a la que se obtiene por vía homogénea.

Entre los materiales que están siendo estudiados como catalizadores heterogéneos para la síntesis de biodiesel encontramos distintos tipos de zeolitas, óxidos metálicos y sales soportadas [6-9]. Entre ellos se destacan los compuestos derivados de la Hidrotalcita (también llamadas hidróxidos laminares) [10-11].

En este trabajo se presenta la síntesis, caracterización y evaluación catalítica de una Hidrotalcita, sometida a tratamientos de calcinación y rehidratación, que tienen como fin mejorar sus propiedades catalíticas.

Equipos de trabajo

Para llevar a cabo la realización de estos ensayos se utilizó el siguiente instrumental:

- Espectrofotómetros UV visible.
- Mufla con ciclos de calentamiento y enfriamiento programables (hasta 1200 °C).
- Baño termostático, baño termostático Shaker.
- Balanza analíticas, balanza granatarias.
- Agitadores electromagnéticos.
- Medidores de pH: pH-metro digital, indicadores de pH.
- Cromatógrafo gaseoso.

Desarrollo Experimental

1.1. Síntesis Hidrotalcita

La Hidrotalcita fue preparada siguiendo el método de coprecipitación, a partir de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; y NaOH y Na_2CO_3 .

En primer lugar se prepararon las soluciones.

Para la solución A se agregó 44,88 gr de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y 13,12 gr $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en un matraz, se completó con agua destilada hasta los 100ml, se agitó hasta disolver.

Para la solución B se agregó 6,36 gr de Na_2CO_3 y 9,36 gr de NaOH en un matraz, se completa con agua destilada hasta 100 ml, se agita hasta disolver.

Ambas soluciones se colocaron en buretas y se les añadió gota a gota al mismo tiempo en un vaso de precipitados dispuesto en un agitador mecánico. Este procedimiento se llevó a cabo en 2 horas y media para asegurar homogeneización.



Figura 3. Síntesis de Hidrotalcitas por el método de coprecipitación.

Luego, la muestra resultante, se colocó en estufa a 70 °C durante 24 hs. Transcurrido ese tiempo, se filtró el sólido obtenido para eliminar impurezas y se lavó hasta obtener un pH=7 y se seca en estufa a 100 °C.

Luego se lo pasó por un mortero para obtener un polvo más fino, obteniéndose 10,72 gr de Hidrotalcita.

1.2. Caracterización

La Hidrotalcita obtenida fue caracterizada mediante adsorción-desorción de N₂ a 77K, microscopía de barrido electrónico (SEM), difracción de rayos X y espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).

1.3. Adsorción de medicamentos

Se utilizaron como modelo de drogas Cefalexina y Cefazolina.



Figura 4. Medicamentos utilizados para los ensayos de adsorción. Izquierda: Cefazolina sódica; Derecha: Cefalexina monohidratada.

Los ensayos de adsorción se llevaron a cabo sumergiendo 1gr de Hidrotalcita en 500 ml de solución de medicamento en agua (concentración 1mg/ml).

Esta suspensión se mantuvo a temperatura constante con agitación hasta alcanzar el equilibrio, luego la fase sólida fue separada de la fase líquida por filtración y se secó a temperatura ambiente.

La cantidad de droga en el equilibrio, q_e (mg/ml) se calcula como:

$$q_e = (C_o - C_e) V / W$$

Donde C_o y C_e (mg/ml) son las concentraciones de CPX y CFZ en la fase líquida en el momento inicial del ensayo equilibrio, respectivamente. V (L) es el volumen de la solución y W (g) es la masa del adsorbente seco usado. La concentración de CPX y de CFZ en la fase líquida fue medida mediante espectrofotometría de UV-vis.

Para los estudios cinéticos, el mismo procedimiento se siguió, pero las muestras acuosas se tomaron a intervalos de tiempo preestablecidos. La adsorción de droga a diferentes tiempos, q_t (mg/g), se calcula mediante la ecuación:

$$q_t = (C_o - C_t) V / W$$

donde C_t (mg/l) es la concentración de droga en la fase líquida en cualquier momento, t (h).



Figura 5. Filtración de las soluciones de adsorción de ambos medicamentos.

1.3.1. Influencia de la concentración inicial en la adsorción de medicamentos en la HT

Las adsorciones por equilibrio se llevaron a cabo con las drogas en solución acuosa. Se ensayaron soluciones de distintas concentraciones de medicamento con el fin de obtener la concentración inicial que conduzca a la mayor capacidad de adsorción de la HT.



Figura 6. Agua con distintos valores de pH.

1.4. Liberación de medicamentos en fluido corporal simulado (estudio in vitro)

Para los ensayos de liberación del fármaco, la Hidrotalcita se puso en contacto con un fluido corporal simulado (SBF) bajo agitación a 310 K.

El fluido corporal simulado se preparó disolviendo los siguientes reactivos químicos en agua destilada: NaCl (7,996 g), NaHCO₃ (0,350 g), KCl (0,224 g), K₂HPO₄ · 3 H₂O (0,228 g), MgCl₂ · 6 H₂O (0,305), HCl 1N 840 ml), CaCl₂ (0,278g), Na₂SO₄ (0,071 g), NH₂C (CH₂OH)₃ (6,057g).

Finalmente, de ser necesario, se debe ajustar el pH al valor de 7,4 con HCl 1M.

El contenido de cefalexina en la fase líquida fue determinado por espectroscopía UV-visible a 262 nm y el de Cefazolina a 238nm.

1.5 Evaluación catalítica

La HT sintetizada fue evaluada como catalizador heterogéneo para la transesterificación de aceite de girasol en biodiesel. Para ello se utilizó la siguiente técnica:

Se cargó aceite de girasol (20 g) en un reactor de 50 ml provisto de septum. Sobre el aceite se agregó, bajo agitación, una suspensión del catalizador (0.6 g) en metanol (10 ml) y se cerró herméticamente el reactor. Se calentó a 65 °C en baño de agua.

Se extrajeron muestras con jeringas a diferentes tiempos de reacción, y se analizaron por cromatografía en capa delgada, usando como referencia muestras de aceite de girasol y biodiesel. Este ensayo fue suficiente para la determinación de tiempo de reacción para conversión total. Posteriormente se analizó la conversión obtenida por cromatografía gaseosa.

Resultados

3.1. Caracterización

Difracción de Rayos X

La *Figura 7* muestra los patrones de difracción de la HT sintetizada. Pueden observarse los picos característicos correspondientes a los planos cristalográficos (003), (006), (009), (012), (110) y (113). Estos picos corresponden a la Hidrotalcita Mg-Al carbonatada (tarjeta JCPDS 14- 0191).

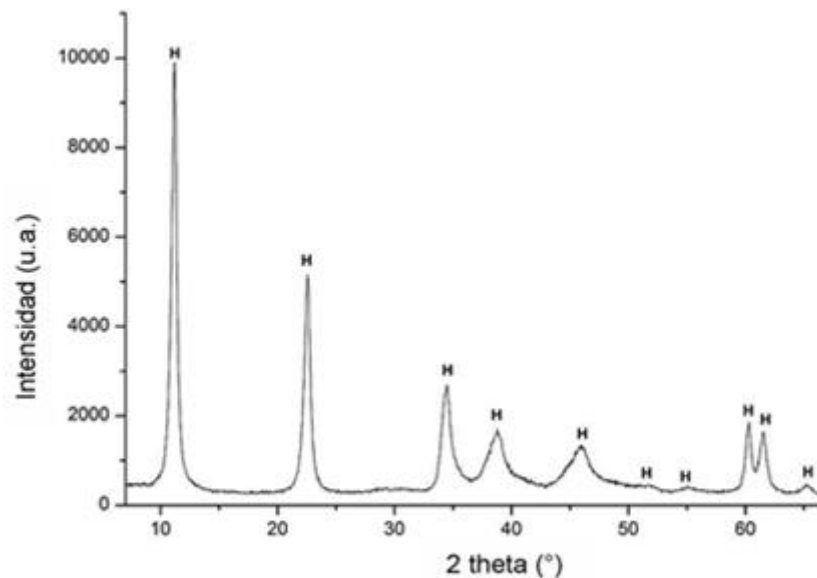


Figura 7. Difractogramas de Rayos X de la HT sintetizada

Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Las micrográficas de SEM en la *Figura 8* corresponden a los materiales de tipo Hidrotalcita. Estos sólidos presentan cristales con planos típicos de los materiales tipo Hidrotalcita y su estructura laminar. La distribución de tamaños de partícula es amplia, con dimensiones entre 1 y 30 μm . [12- 13]

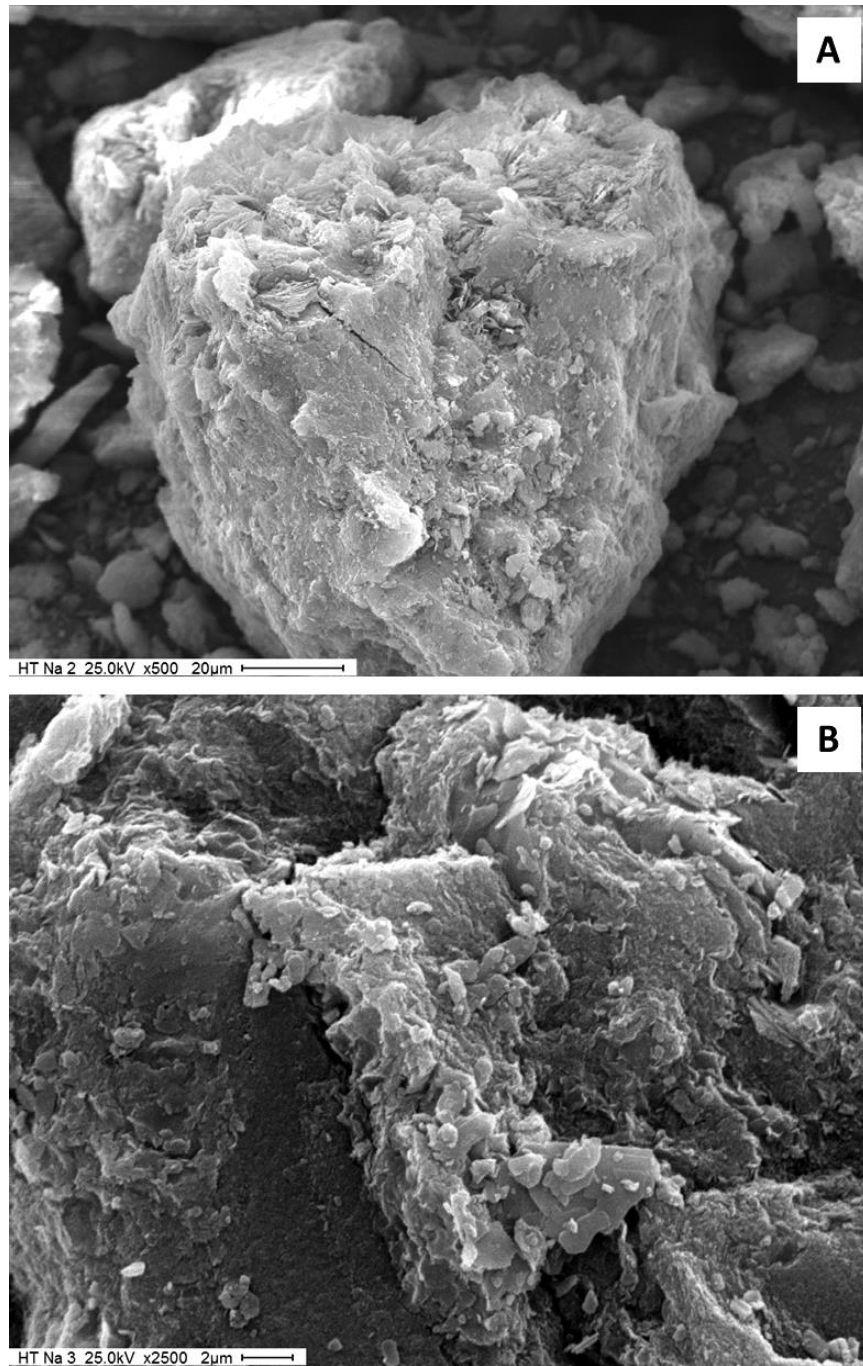


Figura 8. Micrografías SEM. Muestra HT_{Na}.

Composición química

La *Tabla 1* muestra la composición química superficial de las muestras obtenidas por EDAX.

Tabla 1. Análisis químico obtenido por EDAX (% p/p). Muestras HT

Muestra	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	MgO/Al ₂ O ₃
HT	0.92	0	61.78	37.3	1.66

Espectroscopía infrarroja

La *Figura 9* presenta los espectros FTIR de la HT. Las bandas correspondientes a las vibraciones del grupo OH⁻ están presentes a 3500cm⁻¹, atribuyéndose principalmente a los grupos hidroxilo de las capas de Hidrotalcita, moléculas de agua interlaminares y al estiramiento OH⁻. Las bandas de 1650cm⁻¹ se asignan al agua confinada entre capas de Hidrotalcita [14]. Las vibraciones ubicadas a 1380cm⁻¹, asociadas con carbonatos intercalados (CO₃⁻²), aparecen claramente. El análisis FTIR indica la presencia de OH⁻ y CO₃⁻² en la zona de la capa intermedia como especies cargadas que compensan. Las bandas que aparecen entre 400 y 900 cm⁻¹ están relacionadas con la presencia de cationes M²⁺ y M³⁺ [15-16].

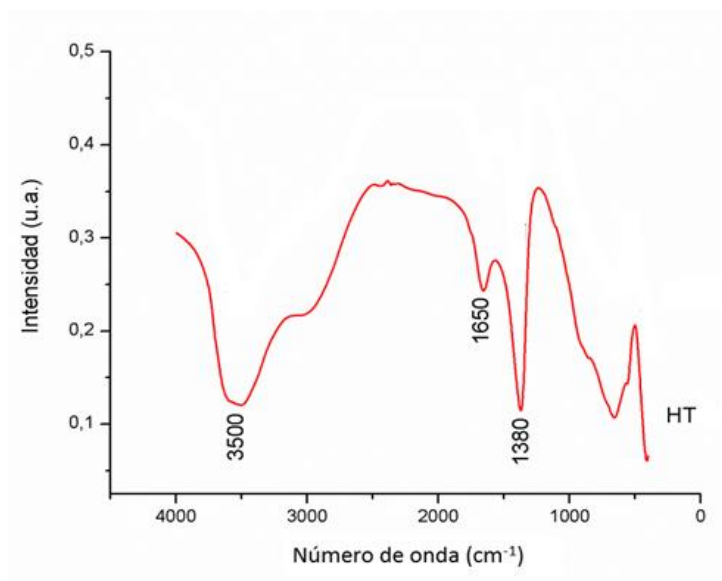


Figura 9. Espectros FTIR. Muestra HT

Fisisorción de Nitrógeno.

En la *Tabla 2* se presenta la superficie BET, el volumen y el tamaño de la HT. Se puede observar que presenta baja superficie BET característico de estos materiales.

Tabla 2. Propiedades texturales. Muestra HT.

Muestra	S BET(m ² /g)	Vol. poro(cm ³ /g)	Tamaño de poro (nm)
HTCR _{Na}	28	0,095	22

2.2 Análisis e interpretación de los datos de la adsorción por equilibrio.

La isoterma de equilibrio de adsorción está basada en la relación matemática entre la cantidad adsorbida por gramo de adsorbente (q_e) y la concentración de la solución en equilibrio (C_e) a una temperatura dada [17].

Se analizaron los datos de equilibrio de adsorción de CPX y CFZ sobre la HT aplicando los modelos de Langmuir y Freundlich en sus formas lineales (Tabla 3).

La isoterma de Langmuir es válida para la adsorción en monocapa de soluto a partir de la solución líquida y sin interacción entre los iones adsorbidos. Describe la adsorción sobre la superficie a través de una energía uniforme, y sin adsorción en el plano de superficie de la trans migración. La adsorción descrita por el modelo de Langmuir se basa la suposición de que las fuerzas intermoleculares disminuyen rápidamente con la distancia. La adsorción tiene lugar en sitios homogéneos específicos dentro del adsorbente [18]. Por el contrario, la ecuación de la isoterma de equilibrio de Freundlich es una ecuación empírica utilizada para la descripción de la adsorción en multicapa con interacción entre las moléculas adsorbidas. El modelo es aplicable a la adsorción en superficies heterogéneas mediante una distribución de energía uniforme y adsorción reversible. La aplicabilidad de la isoterma de adsorción de Freundlich se evaluó graficando $\ln(q_e)$ frente a $\ln C_e$. La magnitud del exponente $1/n$ indica la intensidad de la adsorción o heterogeneidad de la superficie, siendo más heterogénea a medida que su valor se acerca a cero. Si $1/n < 1$, la adsorción es un proceso físico favorable [19].

Las Figuras 10 y 11 muestran las isotermas de adsorción de los medicamentos con los diferentes modelos. Las constantes y los coeficientes de correlación obtenidos a partir de los modelos de las isotermas se resumen en la Tabla 4. El modelo de Freundlich arrojó valores R^2 más altos para los dos adsorbatos. Por lo tanto, este modelo es el que mejor se adapta para describir los datos experimentales. Los valores $1/n$ son inferiores a 1 lo que sugiere que las drogas es adsorbido favorablemente por la HT y que el fenómeno es conducido por las fuerzas de van der Waals [20].

Tabla 3. Isotermas de adsorción de Langmuir y Freundlich en sus formas lineales.

Modelos	Ecuaciones	Parámetros	Referencias
Langmuir	$C_e/q_e = C_e/q_m + 1/k_l q_m$	$q_m; k_l$	6
Freundlich	$\ln q_e = \ln K_f + 1/n \ln C_e$	$K_f, 1/n$	7

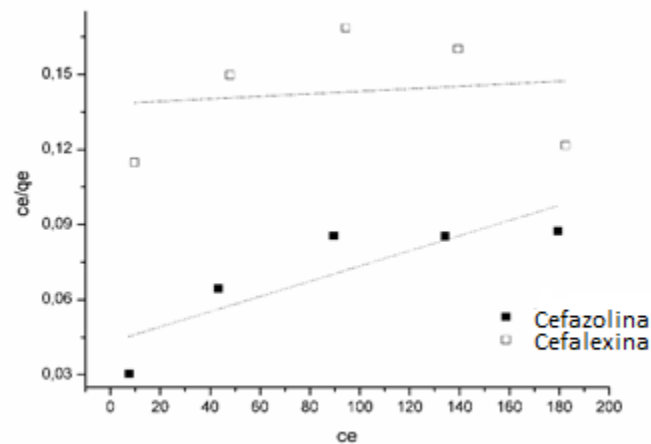


Figura10. Isotermas de equilibrio de adsorción del modelo de Langmuir de Cefalexina y Cefazolina en la HT

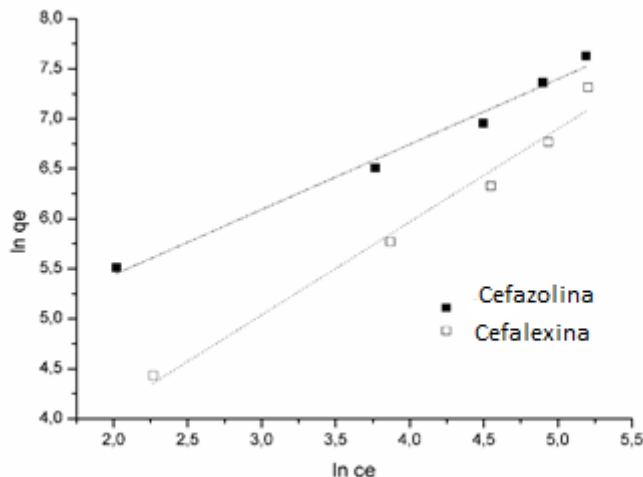


Figura11. Isothermas de equilibrio de adsorción del modelo de Freundlich de Cefalexina y Cefazolina en la HT.

Tabla 4. Parámetros de los modelos de Langmuir y Freundlich.

Adsorbatos	Langmuir			Freundlich		
	q_m (mg/g)	K_l (L/mg)	R^2	K_f (mg/g(L/mg) ^{1/n})	$1/n$	R^2
Cefalexina	20000	3.61×10^{-4}	0.021	9.45	0.93	0.9818
Cefazolina	3333	0.007	0.735	62.33	0.65	0.9873

2.4 Liberación controlada

Los perfiles de liberación correspondientes a la HT, en medio acuoso se muestran en las Figuras 12.

La liberación de los medicamentos desde la matriz se produce por el mecanismo de difusión en los poros y desde la superficie. Esto queda evidenciado en los perfiles de liberación donde se muestran dos pendientes bien diferenciadas. La primera, indica una disolución rápida de la droga durante las primeras horas, lo que sugiere que dicha droga estaba adsorbida en la superficie externa de la matriz, mientras que en la segunda, la velocidad de es mucho menor llegando a cero durante las horas posteriores.

En los dos casos se observa que la CPX y la CFZ no se desorben completamente de las matrices. Una vez finalizados los ensayos de liberación se recuperó el sólido por filtración y se secó a temperatura ambiente.

Los resultados mostraron que la incorporación de ambas drogas en la Hidrotalcita sintetizada podría ser ventajosa debido a que la encapsulación permitiría mantener una liberación controlada.

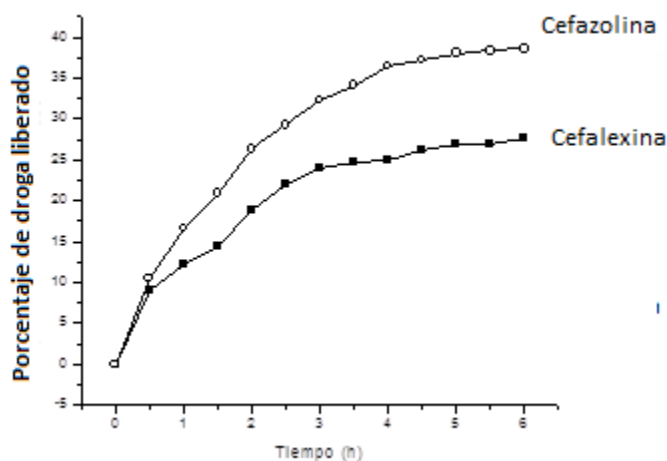


Figura 12. Perfiles de liberación del Cefazolina y Cefalexina desde la HT.

2.5 Resultados de los ensayos de transesterificación.

Se evaluó la actividad catalítica para la transesterificación de aceite de girasol en biodiesel de la HT, trabajando en condiciones suaves de reacción (65°C y presión autógena).

Para ello, se realizaron tratamientos térmicos en la HT sintetizada y se compararon resultados.

Una parte de la HT se separó y calcinó en una mufla a 500°C durante 6 horas (muestra HTC_{Na}).

Posteriormente, HTC_{Na} se rehidrató mediante su inmersión en agua destilada en ebullición durante 20 minutos. Luego se evaporó el agua manteniendo el vaso sumergido en el baño de glicerina hasta desaparición de la mayor parte del agua observable. Finalmente, se mantuvo el sólido en estufa, bajo vacío y a 65°C hasta peso constante (muestraHTCR_{Na}).

La *Tabla 5* resume los resultados obtenidos con cada uno de los materiales.

Tabla 5. Resultados de ensayos de transesterificación.

Muestra	Tiempo de reacción(horas)	Conversión (%)
HTNa	20	Sin conversión
HTCNa	20	Sin conversión
HTCRNa	8	>70

La Hidrotalcita y su producto de calcinación no presentan actividad catalítica en las condiciones evaluadas. Por el contrario, la muestra HTCR_{Na} dió resultados positivos, permitiendo alcanzar conversiones superiores al 70% en 8 horas de reacción.

Conclusiones

Se sintetizó una Hidrotalcita por el método de coprecipitación de manera satisfactoria. Los resultados muestran que la Cefalexina y la Cefazolina pueden ser cargadas correctamente dentro de la matriz sintetizada y posteriormente liberadas en un fluido corporal simulado.

Los tratamientos térmicos post-síntesis empleados modifican el comportamiento catalítico de las Hidrotalcitas, dando resultados positivos al ser evaluados como catalizadores para la síntesis de biodiesel (muestras HTCR_{Na}).

Referencias

- [1] Meliánkjabrera⁵ IES López –ranados⁵ MES Gierro⁵ JE LE –E Thermal decomposition of a hydrotalcite containing ju–Zn–Ml precursor P thermal methods combined with an in situ áRIGTstudyE Phys. Chem. Chem. Phys. 20025 45 ómJjkóm]çEáOIP <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2012.07.007>.
- [2] L. Liao, N. Zhao and Z. Xia. “Hydrothermal synthesis of Mg-Al layered double hydroxides (LDHs) from natural brucite and Al(OH)₃”. Materials Research Bulletin. Vol. 47, pp. 3897-3901. November, 2012. ISSN: 0025-5408. DOI: 10.1016/j.materresbull.2012.07.007.
- [3] F. Djellal-Saiah, S. Bao-Lian and B. Nourredine. “Nickel-Iron layared double hydroxide (LDH): Textural properties upon hydrothermal treatments and application on dye sorption”. Journal of Hazardous Materials. Vol. 165, pp. 206-217. June, 2009. ISSN: 0304-3894. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.09.125.
- [4] L. Dias and A. Vieira. “Synthesis and properties of A₆B₂(OH)₁₆Cl₂₄H₂₀ (A = Mg, Ni, Zn, Co, Mn and B = Al, Fe) materials environmental applications”. Materials Research Bulletin. Vol. 46, pp. 1346-1251. Mayo, 2011. ISSN: 0025-5408. DOI: 10.1016/j.materresbull.2011.05.022.
- [5] G. Pérez Constanzó, L. Storto, Informes de cadenas de valor. Oleaginosa, Argentina, 2017, 2.
- [6] F. Ullah, L. Dong, Journal of the Energy Institute, 89 (2016) 282-292.
- [7] M. Ghaedi, A. Ansari, R. Sahraei, Spectrochim. Acta A, 2013, 114, 687–694.
- [8] M.E. Borges, L. Díaz, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 16 (2012) 2839-2849.
- [9] A.P. Singh Chouhan, A.K. Sarma, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 15 (2011) 4378-4399.
- [10] N. Reyero, I. Valasco, O. Sanz, M. Montes, G. Arzamendi, L.M. Gamdía, Catalysis Today, 216 (2013). 211-219.

- [11] C. Silva, N. Ribeiro, M. Souza, D. Aranda, *Fuel Processing Technology*, 91 (2010) 205–210.
- [12] S. Tunali, A.S. Ozcan, A. Ozcan, T. Gedikbey, *J. Hazard. Mater.*, 2006, B135, 141–148.
- [13] Xie W., Peng H., Chen L. (2006) Calcined Mg-Al hydrotalcites as solid base catalysts for methanoly of soybean oil. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 246:24–32.
- [14] Dos Reis M.J., Silvério F., Tronto J., Valim J.B. (2004) Effects of pH, temperature, and ionic strength on adsorption of sodium dodecylbenzenesulfonate into Mg-Al-CO₃ layered double hydroxides. *J. Phys. Chem. Solids.* 65(2–3):487–492.
- [15] Trakarnpruk W., Porntangjitlikit S. (2008) Palm oil biodiesel synthesized with potassium loaded calcinedhydrotalcite and effect of biodiesel blend on elastomer properties. *Renew. Energy.* 33:1558-1563.
- [16] Costantino U., Marmottini F., Sisani M., Montanari T., Ramis G., Busca G., Turco M., Bagnasco G. (2005) Cu-Zn-Al hydrotalcites as precursors of catalysts for the production of hydrogen from methanol. *Solid State Ionics.* 176(39–40):2917–2922.
- [17] D. Nityanandi, C.V. Subbhuraam, *J. Hazard. Mater.*, 2009, 170, 876–882.
- [18] J. Febrianto, A.N. Kosasih, J. Sunarso, Y. Ju, N. Indraswati, S. Ismadji, *J. Hazard Mater.*, 2009, 162, 616–645.
- [19] J. Gomes, J. Puna, L. Gonçalves, J. Bordado, *Energy*, 36 (2011) 6770-6778
- [20] A. Navajas, I. Campo, A. Moral, J. Echave, O. Sanza, M. Montes, J.A. Odriozola, G. Arzamendi, L.M. Gandía, *Fuel*, 211 (2018) 173-181.