

Hidróxidos dobles laminares: arcillas sintéticas con aplicaciones en nanotecnología

David R Martínez¹, Gregorio G Carbajal^{2*}

- 1) Departamento de Farmacobiología, Universidad de Guadalajara. Boulevard Marcelino García Barragán 1421. C.P. 44430. Guadalajara, Jalisco, México.
- 2) Departamento de Química, Universidad de Guadalajara. Boulevard Marcelino García Barragán 1421. C.P. 44430. Guadalajara, Jalisco, México.

(*) gregoriocarbajal@yahoo.com.mx

Recibido: 30/09/2011

Revisado: 22/03/2012

Aceptado: 26/03/2012

Resumen

Los hidróxidos dobles laminares (HDLs) son estructuras sintéticas formadas por láminas de hidróxidos metálicos cargadas positivamente que son estabilizadas con aniones interlaminares. La presencia de grupos hidroxilo en las superficies de sus láminas y los aniones intercambiables los hace compuestos ideales para preparar productos de funcionalización o hibridación con moléculas orgánicas permitiendo la obtención de nuevos materiales en escala nanométrica que cubren una gama amplia de aplicaciones, desde materiales biológicamente compatibles hasta catalizadores o materiales para remediación ambiental. Este trabajo revisa las características químicas y estructurales de estos compuestos, los métodos de síntesis, sus productos de intercalación o funcionalización y presenta parte de las diversas áreas en que pueden ser aplicados con el fin de motivar el estudio y desarrollo de materiales basados en estas estructuras.

Palabras clave: Arcillas aniónicas; hidrotalcita; hidróxidos dobles laminares; nanotecnología.

Abstract

Layered double hydroxides (LDH) are synthetic structures comprising hydroxylated layers with positive electrostatic charges stabilized by interlayer anions. The anion exchange capacity can be tuned during the synthesis unlike natural anion exchangers like clays. The hydroxyl groups covering the surfaces of layers are reactive towards a wide range of organic molecules allowing the design of new materials through functionalization reactions for biological, catalysis or even environmental applications. This work reviews the chemical and structural features, the synthesis methods as well as some technological areas where these compounds are being used.

Keywords: Anionic clays; hydrotalcite; layered double hydroxides; nanotechnology.

Introducción

Las arcillas, desde el punto de vista geológico, se definen como minerales inorgánicos con tamaños de partícula igual o menor a $2\mu\text{m}$. La composición química de las arcillas es variada, predominando los aluminosilicatos y se caracterizan por ser, de manera general, cristalinas con morfología laminar¹. Las láminas pueden escalonarse formando un nuevo tipo de estructura, la cual presenta una unión química fuerte en dos de sus dimensiones (ejes cristalográficos a y b), pero sólo tienen interacciones débiles en su tercera dimensión (eje cristalográfico c)². Como resultado, dichas moléculas disponen de propiedades físicas y químicas únicas, como lo es la habilidad de adsorber iones en su interfaz.

Una forma de clasificar a las arcillas laminares es en función de su capacidad de intercambio iónico y, relacionado con esto, la carga neta que presentan las

láminas metálicas. Aunque son muy escasas, existen arcillas sin capacidad de intercambio iónico (arcillas neutras). Si la carga neta superficial de la lámina es negativa, en la región interlaminar se encontrarán cationes apoyando en el balance de las cargas (arcillas catiónicas). Siguiendo esta misma lógica, las láminas cargadas positivamente contendrán aniones balanceando las cargas del mineral (arcillas aniónicas).

Las arcillas aniónicas poseen una estructura cristalina hexagonal u octaédrica. Constan de láminas de cationes metálicos cargadas positivamente, donde las superficies de las láminas están ocupadas por grupos hidroxilo, aniones y moléculas de agua³. La hidrotalcita es el mineral más representativo entre ellas. Es una arcilla natural resultante de las variaciones isomórficas de capas tipo brucita $[\text{Mg}(\text{OH})_2]$ cuando se sustituyen cationes Mg^{2+} por cationes Al^{3+} . Estas sustituciones confieren la carga

positiva a las láminas⁴. En la hidrotalcita, el anión carbonato es el anión predominante.

Los hidróxidos dobles laminares (HDL) son compuestos sintéticos con estructuras análogas a la hidrotalcita, por lo que en la literatura científica se les conoce también como compuestos tipo hidrotalcita, arcillas aniónicas o arcillas sintéticas. Estos HDLs son una de las familias de arcillas más llamativas, gracias a su alta capacidad de adsorción, funcionalización, gran estabilidad química y térmica, de síntesis sencilla y económica, excelente biocompatibilidad, y por ello, con una gran gama de aplicaciones posibles.

Estructura

Desde la perspectiva de la química de materiales, la estructura de los HDLs se describe a partir de la estructura del hidróxido de magnesio, $Mg(OH)_2$, comúnmente llamado brucita. En la brucita las unidades básicas son láminas con cationes Mg^{2+} localizados en el centro y coordinados octaédricamente por seis grupos OH^- (figura 1). De acuerdo con el segundo postulado de Pauling⁵, cada catión Mg^{2+} comparte sus cargas con seis aniones por los que aporta $+2/6 = +1/3$ de carga; mientras que cada OH^- coordinado con tres centros de magnesio aportaría $-1/3 = -1/3$, lo que resulta en una carga electrostática total $(+1/3 - 1/3 = 0)$ neutra.⁶

Los HDLs son el resultado de la sustitución isomórfica de una fracción de los cationes magnesio por un catión trivalente (M^{3+}), generando así un residuo de carga positiva en las láminas, la cual se compensa con la presencia adicional de aniones interlaminares (figura 2).

La fórmula general de los HDL es $[M^{2+}_{1-x} M^{3+}_x (OH)_2]^{x+}$ (A^{n-})_{x/n}·mH₂O, donde M^{2+} es un catión divalente (Ca^{2+} ,

Mg^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+}), M^{3+} es un catión trivalente (Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Ni^{3+} , Mn^{3+}), A^{n-} es un anión (Cl^- , NO_3^- , ClO_4^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-}). Los cationes utilizados para la síntesis de HDLs no están limitados a cationes di y trivalentes. También es posible utilizar cationes monovalentes⁸, como el caso del Li^+ y tetravalentes^{9,10}, como Ti^{4+} , Zr^{4+} y Si^{4+} , pero se obtienen estructuras con láminas menos gruesas comparadas con un HDL conteniendo Mg/Al ^{11,12}. Incluso, se ha reportado el uso de Mo^{6+} como reemplazo del catión trivalente¹¹.

La fracción x del catión trivalente determina la carga electrostática de las láminas. Algunos minerales naturales contienen un valor fijo de $x = 0,33$, aunque la estructura puede ser estable en rangos que varían de 0,2 a 0,33. Aún cuando es posible sintetizar HDLs con valores de x fuera de este rango, es más probable que se encuentren arreglos diferentes y la cristalinidad disminuya^{14,14}. El valor de x también influye en la dimensión del espacio interlaminar y en la capacidad de intercambio iónico.

El tamaño de los radios catiónicos M^{2+} y M^{3+} es un parámetro importante en la síntesis de los HDLs. Generalmente, las sustituciones isomórficas son regidas por consideraciones del tamaño iónico y contienen metales con radios catiónicos semejantes¹⁵, aunque esto no es necesariamente una regla. La estructura de los HDLs es lo suficientemente flexible para permitir cualquier catión M^{3+} con una variación en radio iónico de 0,67Å (Al^{3+}) a 0,93Å (In^{3+})¹⁶ y se tornan inestables cuando el radio iónico de M^{2+} es menor a 0,6Å¹⁷.

Para M^{2+} , un catión grande como Ca^{2+} transforma el arreglo tipo hidrotalcita en hidrocalumita (aluminato de calcio).

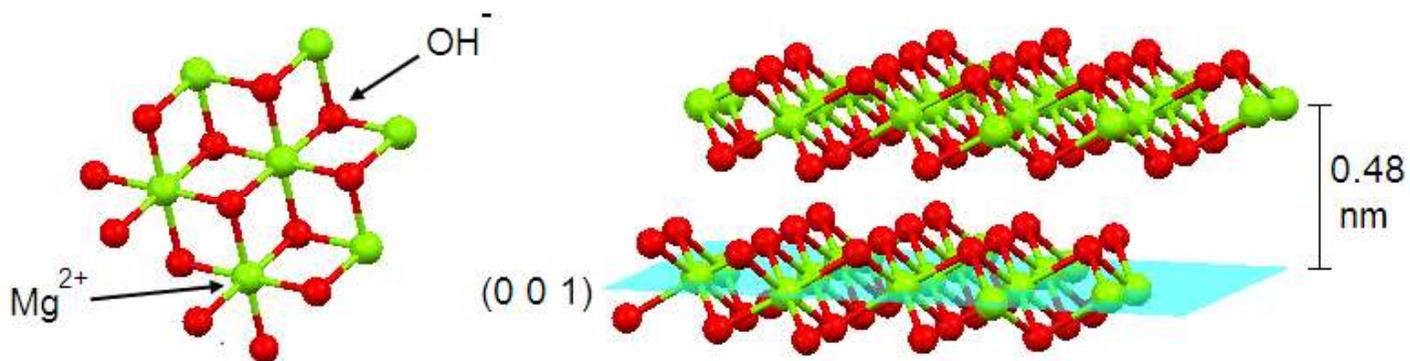


Fig. 1: Sección de una lámina de brucita que muestra los centros de Mg^{2+} coordinados con 6 aniones OH^- y cada OH^- coordinado con 3 cationes Mg^{2+} (izquierda); y dos láminas contiguas de brucita cuyo espesor corresponde a la distancia basal de 0,48nm (derecha). Imagen del archivo 9003076 de la Crystallography Open Database visualizada con Mercury 2.4.⁷

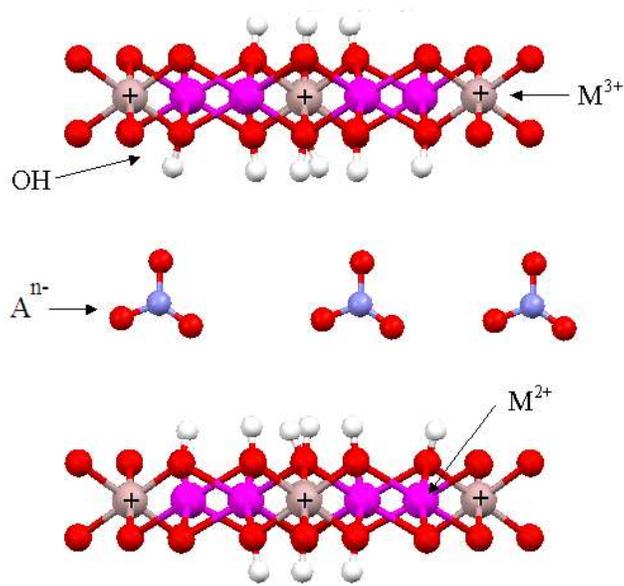


Fig. 2: Representación estructural de HDLs. La presencia de los cationes M^{3+} genera los residuos de carga (+) que se estabiliza con los aniones interlaminares A^{n-} , como el NO_3^- .

En la hidrotalcita, la gran diferencia de los radios iónicos (Ca^{2+} , 1,14Å; M^{3+} , 0,56 a 0,64Å) conlleva a fuertes distorsiones del arreglo octaédrico regular de un HDL a una coordinación heptaédrica¹⁸. Para M^{3+} , cationes de gran tamaño como Y^{3+} (1,04Å) pueden también desestabilizar el arreglo octaédrico¹⁹, o incluso impedir su formación. Sin embargo, hay antecedentes en los que la forma cristalina de las láminas se mantiene regular a pesar de contener cationes de gran tamaño^{20,21}.

En el espacio interlaminar, además de los aniones, están presentes las moléculas de agua conectadas tanto a las láminas de los cationes metálicos como a los aniones de la intercapa por medio de enlaces de hidrógeno. El concepto de que estos enlaces de hidrógeno están continuamente rompiéndose y reformándose, así como el que las moléculas de agua están en un estado continuo de flujo, se ha corroborado con experimentos realizados por resonancia magnética nuclear de protón, por lo tanto, la naturaleza de la región interlaminar es en extremo compleja¹³.

En relación a los aniones interlaminares, usualmente se tiene el contra-anión que proviene de la sal utilizada para la síntesis del HDL. Sin embargo, es posible modificar la composición de esta región intercalando otro tipo de iones o moléculas para estructurar un HDL con nuevas o mejores propiedades.

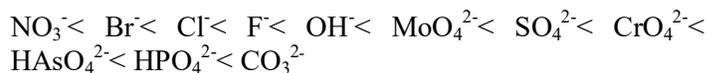
Síntesis

Las estructuras tipo hidrotalcita son poco comunes en la naturaleza, mientras que a nivel laboratorio e industrial su síntesis es relativamente sencilla y de bajo costo. Algunos

métodos para la síntesis de HDLs son la coprecipitación^{14,17,22,23}, método de la urea^{14,17,24}, reconstrucción (efecto memoria)^{4,17,14,22,25}, hidrólisis inducida^{17,26}, técnica sol-gel^{17,27,28}, electrosíntesis²⁸⁻³¹ y por métodos asistidos con tratamiento hidrotermal^{4,17,14,32}, ultrasonido^{10,17,33,34} y microondas.^{17,32,35} En el trabajo de Kuang *et al.*³⁶ se revisa la combinación de las distintas metodologías de síntesis y el efecto que genera en la morfología y acomodos que pueden presentar los HDLs. Dado que todos los métodos de síntesis generan productos de una buena cristalinidad, sólo se hará una revisión detallada del método de coprecipitación y el de intercambio iónico, ya que son los métodos más utilizados por su practicidad.

La coprecipitación consiste en la adición paulatina y por goteo de una solución alcalina (NaOH, NH_4OH o KOH) a una solución que contiene la mezcla de dos sales metálicas (M^{2+} y M^{3+}) con anión común. Los parámetros considerados de mayor importancia en la preparación de HDLs por este método son la temperatura, pH, concentración de las sales metálicas en la solución, solubilidad, velocidad de flujo de reactantes, convección al titular, lavado, secado y envejecimiento del precipitado³⁷. Crepaldi *et al.*²³ demostraron que los materiales preparados por coprecipitación muestran un alto grado de cristalinidad, bajo tamaño de partícula, área superficial específica elevada y un promedio elevado en diámetro de poro. Dichas propiedades resultan de gran interés para muchas aplicaciones tecnológicas.

Intercambio iónico es el método más común para modificar los aniones interlaminares en las estructuras de los HDLs con aniones interlaminares diferentes al presente en la sal utilizada en la síntesis. El proceso que ocurre en este método es una sustitución isomórfica del contenido interlaminar (la estructura laminar de los HDLs se mantiene inalterada y únicamente se modifica la dimensión del espacio interlaminar de acuerdo con el tamaño del nuevo anión) y puede ser reversible mediante tratamientos químicos o térmicos apropiados³⁸. Las propiedades de intercambio iónico para aniones inorgánicos simples están bien documentadas. El orden de preferencia por aniones inorgánicos sencillos (o capacidad para ser retenidos entre las láminas) en orden creciente es el siguiente³⁹:



Entonces, el utilizar HDLs con nitrato como anión precursor otorga mejores resultados de intercambio, gracias a la facilidad con la que puede ser desplazado de la región interlaminar. Por ejemplo, el ion nitrato de un HDL Mg/Al en relación molar 2:1 se puede intercambiar al 100% por iones cloruro o sulfato en una cantidad correspondiente a 46mg de nitrato por gramo de HDL o

46mg SO_4^{2-} por gramo de HDL⁴⁰. Esta capacidad de intercambio se ha explotado para aplicaciones ambientales, como la remoción de iones fosfato con HDL con Mg/Fe en relación molar 3:1 que es capaz de retener 0,17mg PO_4^{3-} por gramo de HDL⁴¹.

Los HDLs tienen mayor afinidad por aniones multivalentes o con mayor densidad de carga, gracias a la presencia de interacciones electrostáticas fuertes⁴². Debido a esto, un anión como el carbonato es retenido con mayor fuerza por las láminas de un HDL que el ión nitrato y, de la misma forma, el ion cloruro puede ser reemplazado fácilmente por un anión orgánico como los ácidos carboxílicos (figura 3). Por esta razón, es común utilizar cloruros y nitratos, ya que presentan poca atracción hacia las láminas²² y facilitan el intercambio, especialmente de moléculas o iones orgánicos. Ambas técnicas (co-precipitación e intercambio iónico) son muy sencillas y presentan gran eficiencia en la incorporación de especies interlaminares.

La capacidad de intercambio iónico es afectada por las especies iónicas en la interfase, la carga laminar y el radio catiónico. Sin embargo, no se ha encontrado dependencia en la composición de las especies iónicas, cristalinidad, morfología o tamaño de partícula sobre esta propiedad³⁷. Las reacciones de intercambio iónico son sencillas y consisten en poner en contacto al HDL en una solución concentrada del nuevo anión. Para hacer más exitoso el proceso, es necesario que el anión a intercalar en la región interlaminar presente una mayor afinidad (en términos de cargas electrostáticas) hacia las láminas metálicas que los aniones de las sales metálicas precursores, ya que generan competencia y son fuente de contaminación si se incorporan a la estructura.

Un problema común en la síntesis de HDLs por cualquier método, es la contaminación con el ión carbonato²², aún

cuando no se utilicen sales metálicas conteniendo dicho anión. Este ión proviene de la disolución del CO_2 gaseoso encontrado naturalmente en la atmósfera, el cual se oxida y produce CO_3^{2-} . El carbonato genera una gran competencia con los demás aniones o moléculas en la región interlaminar, por ello es común la utilización de agua decarbonatada, así como la realización de las síntesis con la menor exposición al ambiente, llegando a ser útiles los sistemas cerrados con atmósferas inertes.

Modificación de HDLs con moléculas orgánicas: intercalación y funcionalización

La intercalación y funcionalización de HDLs son términos que con frecuencia se utilizan para hacer referencia a la introducción (principalmente) de especies orgánicas entre las láminas. Un proceso de intercalación consiste en la introducción de iones¹³ o moléculas sin carga²⁵ entre las láminas de un HDL. Para el caso de la intercalación de iones mediante desplazamiento de iones pre-existentes como el ejemplificado en la figura 3, el proceso se denomina intercambio iónico.

El método práctico para obtener productos de intercalación en un solo paso es la co-precipitación, ya que esta síntesis permite el intercalado de moléculas orgánicas en un solo paso, disminuyendo el tiempo experimental, además de que aumenta la posibilidad de retener moléculas de gran tamaño entre las láminas, como las poliméricas.

Por el contrario, para lograr la intercalación de moléculas grandes por el método de intercambio iónico es necesario mantener en contacto el HDL y la solución por largos periodos (más de 2 días), considerando que en algunos casos la intercalación puede ser de muy bajo rendimiento o nulo.

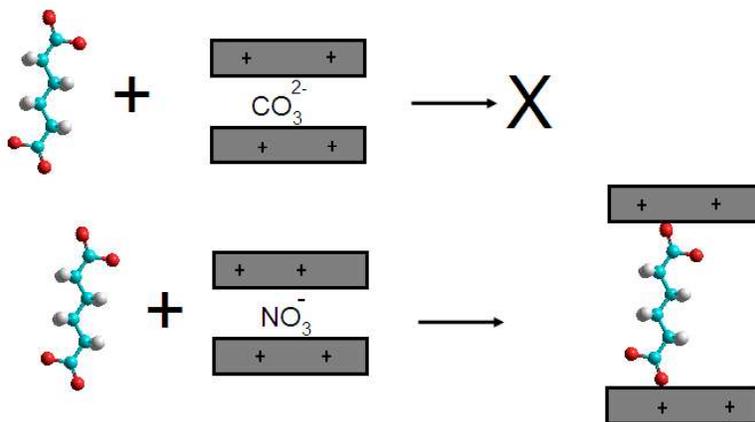


Fig. 3: Los aniones polivalentes como el carbonato tienen mayor densidad de carga e dificultan las reacciones de intercambio iónico. Aniones monovalentes como el nitrato son fácilmente retirados del espacio interlaminar.

El método de intercambio iónico se vuelve útil cuando el pH para ionizar una molécula orgánica supera al pH de formación de hidróxidos e hidroliza un HDL produciendo óxidos, tal y como ocurre con HDLs conteniendo zinc y algunos amino ácidos.

Por otro lado, la funcionalización es el proceso de añadir un nuevo grupo funcional a la superficie de un compuesto, por lo que este proceso también se conoce como modificación química superficial. Ésta se lleva a cabo al adjuntar moléculas o nanopartículas a la superficie de un material. Usualmente se da la formación de enlaces químicos entre las moléculas. De manera imprecisa, el término funcionalización se aplica constantemente a HDLs contienen moléculas orgánicas en su espacio interlaminar, independientemente de que se trate de una intercalación o funcionalización, sin embargo a todos estos productos se les puede agrupar dentro del concepto de materiales híbridos, ya que se componen por una parte inorgánica (las láminas del HDL) y una orgánica, resultando en compuestos sinérgicos que mejoran las propiedades de las partes individuales. Básicamente, se llega a combinar las propiedades de interés de los aniones intercalados (química, farmacológica, biológica, etc.) con la estabilidad química, mecánica y térmica de la matriz sólida.

Los derivados híbridos de HDLs se componen de una matriz u hospedero, que son las redes cristalinas formadas por un conjunto de láminas, mientras que al anión interlaminar se le denomina huésped. La estructura laminar facilita la incorporación de especies químicas en comparación con materiales tridimensionales ya que la energía para vencer las fuerzas de atracción entre las láminas se consiguen con condiciones suaves de laboratorio. En la región interlaminar de los HDLs ha sido posible colocar, oxoaniones, complejos aniónicos, aniones orgánicos¹⁷, surfactantes⁴⁵ monómeros, polímeros⁴⁶, aminoácidos, péptidos⁴⁷, complejos orgánicos¹³, vitaminas, enzimas, material genético⁴⁸ y fármacos como anticancerígenos, antibióticos, antiinflamatorios, anticoagulantes, antihipertensivos, bloqueadores solares⁴⁹. Los HDLs híbridos sirven como sistemas reservorios aniónicos, otorgan una mayor estabilidad y protección en sus compuestos huésped y, algunas veces, mejoran sus propiedades inherentes, volviéndose dispersable en ciertos medios o biocompatible en sistemas biológicos. Las publicaciones de Duan y Evans¹⁴, Choy *et al.*⁴¹, Williams y O'Hare⁵⁰ y Nalawade *et al.*⁵¹ comprenden apartados en donde revisan las diversas aplicaciones en las áreas biológicas, médicas y biotecnológicas de estas y otros compuestos laminares. La hibridación de HDLs también es útil para compatibilizar la adsorción de enzimas o polímeros mediante el control de la hidrofobicidad, y esto se logra con la selección de las moléculas orgánicas que se

inserten en los HDLs, por ejemplo, compuestos como ácidos carboxílicos, sulfónicos o fosfónicos con cadenas de carbono largas o anillos aromáticos incrementan la hidrofobicidad del producto híbrido, mientras que un aminoácido le conferirá un carácter hidrofílico^{45,46,52}.

Propiedades

La estabilidad química es de gran importancia para muchas aplicaciones prácticas de los HDLs. Desde el punto de vista geoquímico, la estabilidad de los HDLs se evalúa en términos de la solubilidad en agua⁵³. La estabilidad incrementa en el orden $Mg^{2+} < Mn^{2+} < Co^{2+} \approx Ni^{2+} < Zn^{2+}$ para cationes divalentes, y $Al^{3+} < Fe^{3+}$ para cationes trivalentes⁵⁵. Esta tendencia concuerda con los valores de pK_{ps} para los hidróxidos metálicos correspondientes, ya que el pK_{ps} de $Mg(OH)_2$ es menor que el de $Zn(OH)_2$. Por lo tanto, una solución acuosa de un HDL conteniendo Mg resulta más alcalina que una solución de uno con Zn. Soluciones acuosas saturadas de HDLs de composición Mg/Al-Cl y Zn/Al-Cl, en atmósferas de Ar, poseen valores de pH de 8,91 y 6,97, respectivamente⁵⁶.

La estabilidad térmica de los HDLs ha sido investigada de manera intensa, debido a que los productos de la descomposición térmica resultan de gran interés para aplicaciones en el área de catálisis⁵⁷. Aún con la diversidad en composición de metales, la mayoría exhiben un comportamiento similar que ocurre en tres etapas principales: i) deshidratación con la liberación del agua interlaminar; ii) descomposición química, que incluye la pérdida de los grupos hidróxido unidos a los cationes laminares y descomposición de los aniones interlaminares, formando una mezcla de óxidos; iii) cristalización de los óxidos^{60,61}.

Valente *et al.*⁶² encontraron que la estabilidad térmica incrementa en el orden: $Co/Al < Zn/Al \approx Cu/Al < Mg/Fe \approx Ni/Al < Mg/Al \approx Mg/Cr$. La temperatura de descomposición más alta es de 400°C aproximadamente para HDLs con Mg/Al y Mg/Cr; y la más baja encontrada es de 220°C para un HDL con Co/Al. La descomposición térmica en los óxidos correspondientes es afectada moderadamente por la naturaleza de los iones y moléculas interlaminares. Se ha comprobado que algunos aniones vuelven más estables a los HDLs en la fase de deshidratación, mientras que algunas moléculas orgánicas llevan a cabo procesos de expansión o contracción de las láminas en esta misma fase⁶³.

Técnicas de caracterización

Por ser un material sólido, los HDLs pueden ser estudiados desde distintos enfoques para lograr conocer su composición, características y propiedades. Sin embargo, una técnica indispensable para obtener información

estructural es la difracción de rayos X (DRX). A pesar de que las condiciones de síntesis son sencillas, por experiencia hemos notados que un mal control de los parámetros experimentales (pH, pureza de reactivos, temperaturas de secado) pueden llevar a la formación parcial de óxidos.

Un perfil de difracción típico de un HDL se muestra en la figura 4, donde la reflexión de menor ángulo (2Theta) corresponde a la reflexión del plano basal (003), definida como la distancia entre dos láminas contiguas análogas al plano (001) identificado en la figura 1. La reflexión basal (003) es la de mayor intensidad y, si el HDL es muy cristalino, podrán observarse reflexiones armónicas correspondientes a los planos (006), (009),..., (00n), siendo n un múltiplo de 3. De esta manera, si la reflexión (003) aparece en 4 grados (2Theta) como en el caso de la figura 4, las otras reflexiones podrían aparecer en 8, 12 ó 16 grados. La ecuación que relaciona a la reflexión basal con la distancia de separación es la ecuación de Bragg.

$$d_{hkl} = \lambda / 2 \sin\theta$$

Conocer el valor de la distancia basal, permite estimar el espacio interlamilar, ya que si a la distancia basal se le resta el grosor de una lámina de HDL, la diferencia resulta ser este espacio, que ha permitido inferir la orientación de las moléculas intercaladas²⁵.

La calidad de apilamiento de las láminas se observa en las reflexiones encontradas alrededor a los 35 grados (2Theta) de la figura 4, correspondientes al plano (012), donde la reflexión es asimétrica, y algunas veces presenta una forma de dientes de sierra. La asimetría indica que al apilarse las láminas sufren una pequeña rotación sobre su eje c. Cuando un HDL se sintetiza con alta calidad cristalina, se puede observar en su perfil de difracción una o dos

reflexiones después de los 60 grados (2Theta). Una de ellas, la reflexión (110), que en ocasiones puede aparecer acompañada por la reflexión (113), equivale a la distancia entre los cationes metálicos dentro de las láminas y al parámetro de celda a . Con la distancia de este plano es posible verificar la relación catiónica M^{2+}/M^{3+} ,⁶⁴ así como estimar el tamaño de los cristalitas aplicando la ecuación de Scherrer. Los detalles para estos cálculos se pueden consultar en la bibliografía⁶⁵.

Otras técnicas que han sido utilizadas en la caracterización de estas estructuras son el análisis elemental, análisis térmico diferencial (ATD), análisis termogravimétrico (ATG), calorimetría de escaneo diferencial (CED), resonancia magnética nuclear (RMN) y paramagnética electrónica (RPE), las microscopías electrónicas de barrido (MEB), de transmisión (MTE) y las espectroscopías UV-Vis, Infrarrojo con transformadas de Fourier (IR-TF) y Raman. La selección de estas técnicas dependerá de la información que se desee obtener o de las propiedades que se necesiten para una determinada aplicación.

Los HDLs y la nanotecnología: aplicaciones

El estudio de los HDL se generalizó en los años 90. De acuerdo con una búsqueda en Scopus⁶⁷, en el periodo de 1990 a 1995 se contabilizaban menos de 50 artículos científicos, mientras que en el reciente periodo de 2006 a 2010 aumentaron a más de 600 trabajos (figura 5).

Este aumento implica un mayor interés en estos materiales, debido a la facilidad de síntesis, versatilidad en el alojamiento de iones interlaminares y a las múltiples aplicaciones que se han descubierto en distintas áreas. A continuación, se mencionarán algunas de ellas.

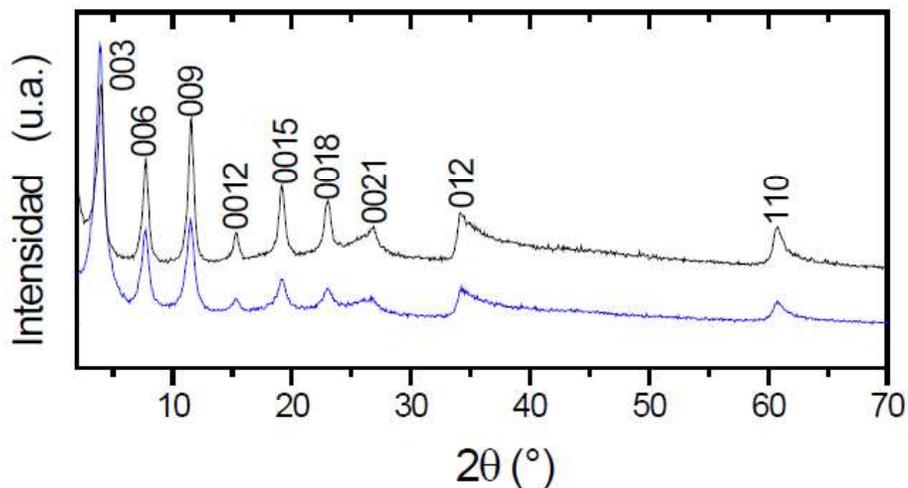


Fig. 4: Diffractogramas de rayos X indexados característicos de dos muestras de HDL. Adaptado de la figura 15 de Marangoni 2009⁶⁶.

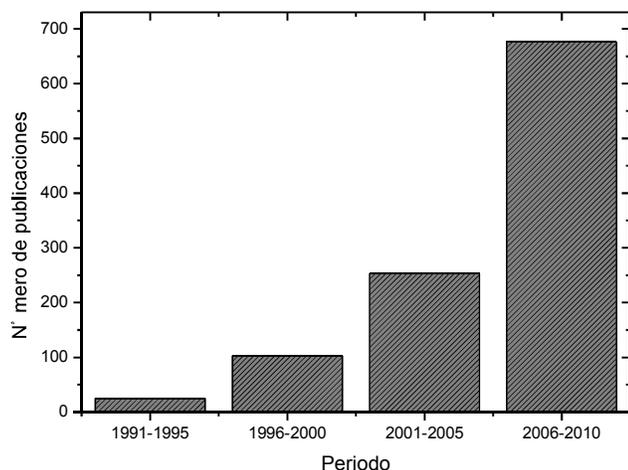


Fig. 5: Número de artículos científicos sobre hidróxidos dobles laminares registrados en la base Scopus⁶⁷.

Catálisis

En el área de catálisis, las estructuras de los HDLs pueden ser utilizadas como catalizadores, soportes catalíticos o precursores de óxidos catalizadores. En particular, los óxidos metálicos mixtos obtenidos por descomposición térmica controlada de HDLs presentan una gran área superficial, propiedades alcalinas, una dispersión térmicamente estable y homogénea de los componentes y efectos sinérgicos entre los cationes M^{2+} y M^{3+} . La selección de metales involucrados en la composición de un HDL, determinara el tipo de reacción que el compuesto laminar pueda catalizar. Así, un HDL Mg/Al con aniones nitrato, dodecilbencensulfonato o dodecilsulfato, son capaces de epoxidar el limoneno en presencia de nitrilos con conversiones del 63 al 97%⁶⁸. Hay reacciones en que el catalizador se activa con luz cuando contiene metales como el cerio, que al estar disperso en las láminas de un HDL Mg/Al, es capaz de catalizar la reacción de degradación de compuestos orgánicos⁶³. Con HDLs conteniendo Cu/Zn/Al en diversas relaciones molares, se ha logrado catalizar la hidroxilación de fenol con peróxido de hidrogeno, que es favorecida por la introducción del cobre en comparación con un HDL Zn/Al⁶⁹. Los HDL Mg/Al también se han utilizado como soportes para dispersar partículas nanométricas de platina o estaño y así lograr la deshidrogenación de etano⁷⁰. La diversidad de composiciones y efectos catalíticos es muy amplia y puede ser consultada en bibliografía relacionada con catálisis. Aquí, sólo mencionaremos que las reacciones catalíticas abarcan desde la reducción de aldehídos a alcoholes⁷¹, hidrogenación de metil-benzoato a benzaldehído⁷² e hidrogenación selectiva de aldehídos alfa-, beta- insaturados⁷³; condensaciones aldólicas de furfural⁷⁴ y de acetona⁷⁵; fotodegradación de compuestos fenólicos⁷⁶ y fenólicos clorados⁶², alquilaciones de fenol con 1-propanol y 2-propanol⁷⁷; e hidrólisis de nitrilos aromáticos⁷⁸.

Ambientales

Los HDLs se han utilizado con éxito en experimentos de remediación ambiental. Aplicaciones concretas se dan en la remoción organismos, como bacterias (*E. coli*) y virus de cepas indicadoras en aguas sintéticas, así como de carga biológica de aguas eutróficas⁷⁹; aniones, específicamente fluoruros y ioduros⁸¹; metales pesados, como Cu(II), Pb(II)⁸³, Cr(VI)⁸⁴, As(V)⁸⁵; y pesticidas ácidos como el 2,4-D, MCPA y picloram⁸⁶ y nitrofenólicos, como DNP y DNOC⁸⁷.

Anteriormente se mencionó la alta afinidad de los HDLs por retener el ión carbonato y que esto dificulta las posteriores reacciones de funcionalización e intercalación. Sin embargo, esta característica ha sido explotada para utilizarlos como agentes secuestradores de CO₂, gas de efecto invernadero. El hidróxido de magnesio e hidróxido de calcio (ambos laminares) y los HDLs derivados de ellos han sido estudiados como secuestradores de CO₂. Los trabajos pioneros mineralizaron el CO₂ en estas matrices laminares, transformándolo en carbonatos de calcio o magnesio^{88,89}. Posteriormente, otros trabajos estudiaron la regeneración de las láminas hidroxiladas y la liberación del CO₂. Un adsorbente de CO₂, basado en estos hidróxidos puede retener hasta 3 moles de CO₂ por kg⁹⁰. Los HDL también pueden secuestrar CO₂ y desorberlo a de 400°C⁹¹.

Medicina y biología

Las áreas médica y biológica han sido el enfoque de intensas investigaciones en años recientes. En un principio, los HDLs encontraron aplicaciones un tanto sencillas como medicamentos antiácidos. Sin embargo, al aumentar la compresión de su estructura y propiedades tuvieron aplicaciones más sofisticadas, utilizándose mayormente como matrices hospederas de moléculas con actividad biológica. En el área farmacéutica, los HDLs mejoran los procesos de disolución de fármacos hidrofóbicos⁹², participan en procesos de liberación controlada⁹³ e incrementan en la estabilidad térmica y mecánica³⁶.

Gracias a que la liberación de moléculas dentro de los HDLs es potencialmente controlable, estos materiales se han convertido en matrices prometedoras en el campo farmacéutico, además de retener biomoléculas, fármacos en el espacio interlaminar, es posible introducir material genético⁹⁴. Para las aplicaciones biológicas, los cationes se seleccionan para evitar la toxicidad en sistemas vivos, siendo común utilizar Mg²⁺, Ca²⁺, Al³⁺ para formar las láminas, que han resultado en HDLs con buena biocompatibilidad, baja toxicidad y capacidad de protección completa para el fármaco⁹⁵.

En la figura 6 se presenta la estructura de un HDL intercalado con iones de enalaprilato (medicamento para control de la hipertensión) con láminas formadas por

magnesio y aluminio⁹⁸. Nótese que, gracias al gran tamaño del ión orgánico, se requirió de un HDL con iones nitrato, los cuales son fácilmente desplazados de la región interlaminar. Sin embargo, en algunos casos la sustitución no es de forma total y existen iones nitrato remanentes, ya que son de menor tamaño y se pueden difundir en espacios interlaminares expandidos.

Hace algunos años se analizó la posibilidad de utilizar los HDLs como vectores no víricos en la transferencia de material genético, ya que la mayoría de estas biomoléculas son de carácter aniónico. Las aplicaciones clínicas de los vectores no víricos en transferencia genética ha sido limitada debido a la ineficiencia de los materiales en los procesos de captación celular, liberación del gen del endosoma y transporte nuclear^{99,100}. Sin embargo, los HDLs han sido estudiados de una forma extensiva en estos aspectos, pues se ha visto que pueden cumplir con las propiedades para llegar a ser sistemas reservorios y de captación génica muy efectivos. Se han reportado diversos experimentos involucrando el intercalado de genes en los HDLs¹⁰¹, toxicidad celular^{102,103}, captación celular¹⁰³⁻¹⁰⁵ y las pruebas de transfección génica in vitro en diferentes líneas celulares^{103,104}, así como entrega puntual por conjugación del anticuerpo¹⁰³. En el trabajo de Choy *et al.*,¹⁰⁶ se logró intercalar ADN y otras biomoléculas en un HDL conteniendo Mg/Al. Se observó que el material genético fue protegido de diversas condiciones adversas a las que fue expuesto, incluyendo ambientes de alta alcalinidad, ligeramente ácidos, al igual que de ataques enzimáticos con ADNasa. Además, el material genético pudo ser recuperado

con facilidad, exponiendo al híbrido a condiciones ácidas, donde se da la desintegración de las láminas.

Choy *et al.*¹⁰⁴ explican en su trabajo que la eficiencia en la captación celular de moléculas células u órganos de mamíferos es mejorada con estos sistemas híbridos. La neutralización de cargas facilita la penetración intracelular por endocitosis al reducir las interacciones repulsivas de carácter electrostático entre las membranas celulares cargadas negativamente y biomoléculas aniónicas. Una vez dentro de las células, las láminas se desintegran de forma gradual en el lisosoma. Al mismo tiempo, las moléculas interlaminares se reemplazan por otros electrolitos intracelulares, promoviendo con esto la liberación del anión en el interior de la célula.

Materiales poliméricos

La preparación de materiales macroscópicos compuestos de matrices poliméricas ha tenido contacto con la química de los HDLs. Si bien es conocido que el hidróxido de magnesio es un agente que se añade a los polímeros para retardar la ignición, por semejanza estructural y composición química, los HDLs también presentan dicha capacidad.

Aunado a esto, si los HDLs se funcionalizan con moléculas orgánicas es posible obtener materiales multifuncionales, o sea, con combinación de propiedades de la matriz polimérica, del HDL, de la molécula orgánica intercalada en el HDL, más las que puedan resultar por sinergia.

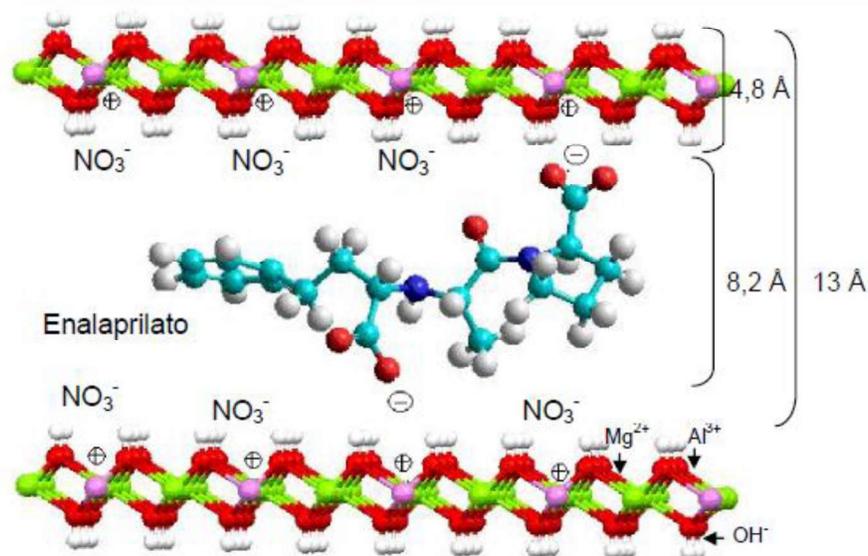


Fig. 6: Estructura de un HDL intercalado con moléculas de enalaprilato Este sistema se diseñó para la liberación controlada del medicamento.⁹⁸

La mejora en propiedades mecánicas de los polímeros depende de la compatibilidad química entre los HDLs y la matriz polimérica, controlada con la selección del anión

interlaminar; por ejemplo los HDLs con cloruro o nitrato se compatibilizan fácilmente con polímeros como la policaprolactona¹⁰⁷ o el poliestireno¹⁰⁸. Otra estrategia para

mejorar la compatibilización es la funcionalización del HDL con moléculas orgánicas. En diversos casos, la introducción de cadenas hidrofóbicas como el dodecil-sulfato, ácidos carboxílicos o éteres de cadenas largas¹⁰⁹ entre las láminas de un HDL permite que los cristalitas se dispersen de manera más uniforme en el polímero.

Es común pensar que los cationes que conforman a un HDL permanecen químicamente intactos dentro de las láminas hidroxiladas, pero el metal también ejerce un efecto en la compatibilidad con el polímero. Por ejemplo, se tiene reportado que un HDL modificado con iones oleato, se incorpora mejor en polimetil meta acrilato (PMMA) cuando está compuesto por Mg/Al comparado con Zn/Al. Lo contrario sucede en poliestireno, donde el HDL Zn/Al se dispersa mejor que el Mg/Al¹¹⁰. La explicación a este fenómeno no es todavía clara.

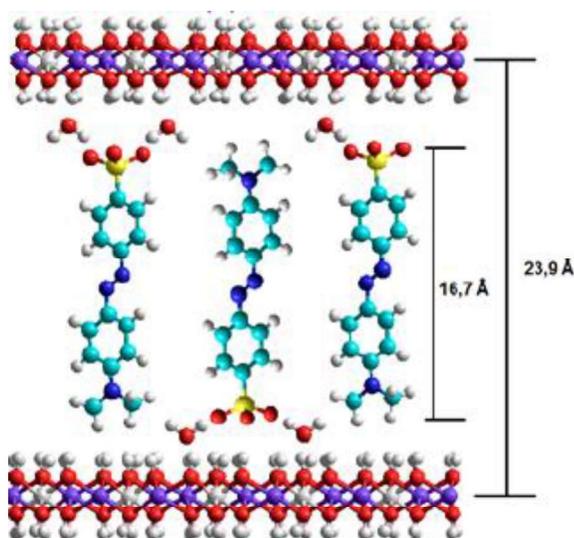


Fig. 7: Estructura de un HDL intercalado con el colorante Naranja II y la película de alcohol polivinílico conteniendo el HDL con el colorante⁶⁶.

El papel estratégico de los HDLs en la actualidad radica en el diseño de materiales multifuncionales o con funciones novedosas, como la incorporación de polímeros conductores por intercalado químico (poli-3-butiltiofeno), que ha mostrado mejorar el potencial de las celdas solares basadas en estos materiales¹¹¹. También se han producido materiales

multifuncionales colocando colorantes en el espacio interlamina y, posteriormente adicionándolos a una matriz polimérica. Este fenómeno provoca la dispersión del colorante y permite que se pueda regular la tonalidad final del producto (ver figura 7). Además, dado que el colorante es capaz de absorber radiación ultravioleta, la matriz polimérica queda protegida de la degradación, mientras que las láminas inorgánicas del HDL retardan la temperatura de combustión, mejoran las propiedades reológicas en poliestireno o duplican el módulo de elasticidad y aumentan la resistencia a la tracción en el alcohol polivinílico⁶⁶.

Por último, materiales compuestos de HDLs dispersos en matrices poliméricas pueden ser precursores de síntesis de otros productos, como lo es el depósito de una capa de HDL sobre un sustrato de cuarzo impregnado con poliestirensulfonato. El producto polímero/HDL se calcina para generar una película de óxidos transparente y antirreflejante e inhibidora de la opacidad por niebla¹¹².

Conclusiones

Las aplicaciones revisadas en este trabajo ofrecen un panorama de la versatilidad que tienen los HDLs para producir nuevos materiales mediante las reacciones principales de intercambio iónico e intercalación/funcionalización. A pesar de que anualmente se continúan produciendo cientos de artículos científicos utilizando estos compuestos como objetos de estudio, la posibilidad de diseñar nuevos materiales para alguna aplicación específica no está agotada y vale la pena considerarlos dada la facilidad de su síntesis, los bajos costos de producción y bajos riesgos ambientales durante su proceso, dando margen al surgimiento de materiales nanoestructurados con valor agregado.

Referencias

1. M Ruiz. Mineralogía y aplicaciones de las arcillas. Málaga (AN) Servicio de Publicaciones e intercambio Científico de la Universidad de Málaga, 87-93 (2001).
2. F Bergaya. Layered clay minerals. Basic research and innovative composite applications. **Micropor. Mesopor. Mater.**, **107**, 141-148 (2008).
3. J Bringley, C Morris. Doped anionic clays. U.S. Patent No. 7,312,252. New York (US) (2004).
4. S Bravo, M Páez, S Oyama. Review of the synthesis of layered double hydroxides: A thermodynamic approach. **Quim. Nova**, **27**, 601-614 (2004).
5. L Pauling. The principles determining the structure of complex ionic crystals. **J. Am. Chem. Soc.**, **51**, 1010-1026 (1929).
6. C Klein, J Hurlbut. Manual of mineralogy. USA, John Wiley & Sons (1993).
7. Mercury 2.4 (Build RC5). Copyright CCDC 2001-2010. Consultado el 12 de septiembre del 2011. Disponible en <http://www.ccdc.cam.ac.uk/mercury/>

8. D French, P Schifano, J Cortés, S Hargrove. Li-Al layered double hydroxides as catalysts for the synthesis of flavanone. **Catal. Commun.**, **12**, 92-92 (2010).
9. W Zhang, X Guo, Z Qian. Preparation of Ni(II)/Ti(IV) layered double hydroxide at high supersaturation. **J. Eur. Ceram. Soc.**, **28**, 1623-1629 (2007).
10. O Saber. Preparation and characterization of a new layered double hydroxide, Co-Zr-Si. **J. Colloid Interface Sci.**, **297**, 182-189 (2006).
11. K Muramatsu, O Saber, H Tagaya. Preparation of new layered double hydroxide, Zn-Mo-LDH. **J. Porous Mater.**, **14**, 481-484 (2007).
12. O Saber, H Tagaya. Preparation of new nano-layered materials and organic-inorganic nano-hybrid materials, Zn-Si-LDH. **J. Porous Mater.**, **16**, 81-89 (2009).
13. A Khan, D O'Hare. Intercalation chemistry of layered double hydroxides: recent developments and applications. **J. Mat. Chem.**, **12**, 3191-3198 (2002).
14. X Duan, D Evans (editores). Layered double hydroxides: Structure and Bonding. Berlín: Springer, p. 1-87 (2006).
15. G Carbajal, K Satyanarayana, F Wypych. Layered Hydroxide Salts: Synthesis, Properties and Potential Applications. **Solid State Ionics**, **178**, 1143-1162 (2007).
16. M Rajamathi, G Thomas, P Kamath. The Many Ways of Making Anionic Clays. **Proc. Indian Acad. Sci.**, **133**, 617-680 (2002).
17. C Forano, T Hibino, F Leroux, C Taviot-Guého. Layered double hydroxides. En: Handbook of clay science, Developments in Clay Science. F Bergaya, Elsevier, Netherlands. p. 1021-1096 (2006).
18. I Rousselot, C Taviot-Guého, F Leroux, P Leone, P Palvadeau, J Besse. Insights on the structural chemistry of hydrocalumite and hydrotalcite-like materials: investigation of the series $\text{Ca}_2\text{M}^{3+}(\text{OH})_6\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (M^{3+} : Al^{3+} , Ga^{3+} , Fe^{3+} and Sc^{3+}) by X-ray Powder Diffraction. **J. Sol. Stat. Chem.**, **167**, 137-144 (2002).
19. J Fernández, C Barriga, M Ulibarri, F Labajos, V Rives. New hydrotalcite-like compounds containing Yttrium. **Chem. Mater.**, **9**, 312-318 (1997).
20. N Zhuravleva, A Eliseev, A Lukashin. Luminescent materials based on Tb- and Eu-containing layered double hydroxides (traducción). **Doklady Chem.**, **396**, 87-91 (2004).
21. M Shao, J Han, M Wei, D Evans, X Duan. The synthesis of hierarchical Zn-Ti layered double hydroxide for efficient visible-light photocatalysis. **Chem. Eng. J.**, **168**, 519-524 (2011).
22. S Newman, W Jones. Synthesis, characterization and applications of layered double hydroxides containing organic guests. **New J. Chem.**, **22**, 105-115 (1998).
23. E Crepaldi, P Pavan, J Valim. Comparative study of the coprecipitation methods for the preparation of layered double hydroxides. **J. Braz. Chem. Soc.**, **11**, 64-70 (2000).
24. J Klopogge, L Hickey, R Trujillano, M Holgado, M Román, V Rives, W Martens, R Frost. Characterization of intercalated Ni/Al hydrotalcites prepared by the partial decomposition of urea. **Cryst. Growth Des.**, **6**, 1533-1536 (2006).
25. S Carlino. The intercalation of carboxylic acids into layered double hydroxides: A critical evaluation and review of different methods. **Solid State Ionics**, **98**, 73-84 (1997).
26. Q Tao, J Zhu, R Wellard, T Bostrom, R Frost, P Yuan, H He. Sylation of layered double hydroxides via an induced hydrolysis method. **J. Mater. Chem.**, **21**, 10711-10719 (2011).
27. Y Goto, M Nozawa, K Katagiri, K Koumoto. Functionalization of layered double hydroxides coating films fabricated via aqueous solution reaction for sol-gel derived films. **Proceedings of International Symposium on EcoTopia Science ISETS07**, 1265-1267 (2007).
28. J Prince, A Montoya, G Ferrat, J Valente. Proposed general sol-gel method to prepare multimetallic layered double hydroxides: synthesis, characterization and envisaged application. **Chem. Mater.**, **21**, 5826-5835 (2009).
29. V Prevot, C Forano, A Kjenifi, B Ballarin, E Scavetta, C Mousty. A template electrosynthesis of macroporous NiAl layered double hydroxides thin films. **Chem. Comm.**, **47**, 1761-1763 (2011).
30. M Dixit, P Kamath. Electrosynthesis and stabilization of a-cobal hydroxide in the presence of trivalent cations. **J Power Sourc.**, **56**, 97-100 (1997).
31. E Scavetta, A Mignani, D Prandstraller, D Tonelli. Electrosynthesis of thin films of Ni, Al Hydrotalcite like compounds. **Chem. Mater.**, **19**, 4523-4529 (2007).
32. P Benito, M Herrero, F Labajos, V Rives. Effect of post-synthesis microwave-hydrothermal treatment on the properties of layered double hydroxides and related materials. **Appl. Clay Sci.**, **48**, 218-227 (2010).
33. Y Seida, Y Nakano, Y Nakamura. Crystallization of layered double hydroxides by ultrasound and the effect of crystal quality on their surface properties. **Clay Miner. Soc.**, **50**, 525-532 (2002).
34. J Lee, YS Lee, H Kim, D Jung. Ultrasound-induced rapid intercalation of biselenite in layered double hydroxides. **Eur. J. Inorg. Chem.**, **2011**, 3334-3339 (2011).
35. P Benito, F Labajos, V Rives. Microwaves and layered double hydroxides: A smooth understanding. **Pure. Appl. Chem.**, **81**, 1459-1471 (2009).
36. Y Kuang, L Zhao, S Zhang, F Zhang, M Dong, S Xu. Morphologies, preparations and applications of layered double hydroxide micro/nanostructures. **Mater.**, **3**, 5520-5235 (2010).
37. M Kang, H Lim, S Lee, S Lee, K Kim. Layered double hydroxide and its anion exchange capacity. **J. Azo. Mater.**, **1**, 1-13 (2005).

38. L McIntyre. Synthesis and characterization of layered double hydroxyl anion exchange materials. Tesis de doctorado, University of Liverpool. p. 1-41 (2009).
39. S Miyata. Anion exchange properties of hydrotalcite-like compounds. **Clays Clay Miner.**, **31**, 305-311 (1983).
40. H Olf, L Torres-Dorante, R Eckelt, H Kosslick. Comparison of different synthesis routes for Mg–Al layered double hydroxides (LDH): Characterization of the structural phases and anion exchange properties. **Appl. Clay Sci.**, **3**, 459–464 (2009).
41. Y Seida, Y Nakano, Removal of phosphate by layered double hydroxides containing iron. **Water Res.**, **36**, 1306–1312 (2002).
42. B Choudary, B Kavita, N Chowdari, B Sreedhar, M Kantam. Layered double hydroxides containing chiral organic guests: Synthesis, characterization and application for asymmetric C-C bond-forming reactions. **Catal. Lett.**, **78**, 373-377 (2002).
43. N Nhlapo. Intercalation of fatty acids into layered double hydroxides. Tesis de maestría. University of Pretoria. 1-124 (2008).
44. JH Choy, SJ Choi, JM Oh, T Park. Clay minerals and layered double hydroxides for novel biological applications. **Appl. Clay Sci.**, **36**, 122-132 (2007).
45. F Costa, A Leuteritz, U Wagenknecht, D Jehnichen, L Häussler, G Heinrich. Intercalation of Mg-Al layered double hydroxide by anion surfactants: Preparation and characterization. **Appl. Clay Sci.**, **38**, 153-164 (2008).
46. F Kovanda, E Jindova, B Dousova, D Kolousek, J Plestil, Z Sedláková. Layered double hydroxides intercalated with organic anions and their application in preparation of LDH (polymer nanocomposites). **Acta Geodyn. Geomater.**, **6**, 11-119 (2009).
47. H Nakayama, N Wada, M Tsushako. Intercalation of amino acids and peptides into Mg-Al-layered double hydroxide by reconstruction method. **Int. J. Pharm.**, **269**, 469-478 (2004).
48. Z Xu, T Walker, K Liu, H Cooper, C Lu, P Bartlett. Layered double hydroxide nanoparticles as cellular delivery vectors of supercoiled plasmid DNA. **Int. J. Nanomedicine**, **2**, 163-174 (2007).
49. J Oh, T Biswick, J Choy. Layered nanomaterials for green materials. **J. Mater. Chem.**, **19**, 2553-2563 (2009).
50. G Williams, D O'Hare. Towards understanding, control and application of layered double hydroxide chemistry. **J. Mater. Chem.**, **2006**, 3065-3074 (2006).
51. P Nalawade, B Aware, V Kadam, R Hirlekar. Layered double hydroxides: A review. **J. Sci. Ind. Res.**, **68**, 267-272 (2009).
52. M Mora, M López, C Jiménez, J Ruiz. Study of organo-hybrid layered double hydroxides by medium and near infrared spectroscopy. **Spectrochim. Acta A.**, **78**, 989-995 (2010).
53. A Ford, D O'Hare. Study of the intercalation of lithium salt in gibbsite using time-resolved in situ X-ray diffraction. **Chem. Mater.**, **11**, 1771-1775 (1999).
54. K Scheckel, A Scheinost, R Ford, D Sparks. Stability of layered Ni hydroxide surface precipitates: a dissolution kinetics study. **Geochim. Cosmochim. Acta**, **64**, 2727-2735 (2000).
55. J Boclair, P Braterman. Layered double hydroxides stability. 1. Relative stabilities of layered double hydroxides and their simple counterparts. **Chem. Mater.**, **11**, 298-302 (1999).
56. B Shaw, Y Deng, F Strillacci, K Carrado, M Fessehaie. Electrochemical surface analysis of nonconducting solids: ferricyanide and phenol as electrochemical probes on the surfaces of layered double hydroxide anion-exchanging clays. **J. Electrochem. Soc.**, **137**, 3136-3143 (1990).
57. V Constantino, T Pinnavaia. Structure-reactivity relationship for basic catalysts derived from a $Mg^{2+}/Al^{3+}/CO_3^{2-}$ layered double hydroxide. **Catal. Lett.**, **23**, 361-367 (1994).
58. M Del Arco, A Fernández, C Martín, M Sayalere, V Rives. Solubility and release of fenamates intercalated in layered double hydroxides. **Clay Mater.** **43**, 255-265 (2008).
59. T Vulić, G Bošković. Mg-Cu-Al Layered double hydroxides based catalysts for the reduction of nitrates in aqueous solutions. **Acta Periodica Technologica**, 131-139 (2010).
60. F Kovanda, E Jindova, B Dousova, D Kolousek, J Plestil, Z Sedláková. Layered double hydroxides intercalated with organic anions and their application in preparation of LDH (polymer nanocomposites). **Acta Geodyn. Geomater.** **6**, 11-119 (2009).
61. T Stanimirova, T Hibino, V Balek. Thermal Behaviour of Mg-Al- CO_3 layered double hydroxide characterized by emanation thermal analysis. **J. Therm. Anal. Calor.**, **84**, 473-478 (2006).
62. J Valente, F Figueras, M Gravelle, P Kumbhar, J López, J Besse. Basic properties of the mixed oxides obtained by thermal decomposition of hydrotalcites containing different metallic compositions. **J. Catal.**, **189**, 370-381 (2000).
63. Z Xu, H Zeng. Decomposition pathways of hydrotalcite-like compounds $Mg_{1-x}Al_x(OH)_2(NO_3)_x \cdot nH_2O$ as a continuous function of nitrate anions. **Chem. Mater.**, **13**, 4564-4572 (2001).
64. F Leroux, M Adachi-Pagano, M Intissar, S Chauvière, C Forano, J Besse. Delamination and restacking of layered double hydroxides. **J. Mater. Chem.**, **11**, 105-112 (2001).
65. C Couduna, F Grillon, J Hochepeid. Surfactant effects on pH-controlled synthesis of nickel hydroxides. **Colloids Surfaces A**, **280**, 23–31 (2006).
66. R Marangoni. Materiais multifuncionais obtidos a partir da intercalação de corantes anionicos em hidróxidos duplos e hidroxissais lamelares e dispersos em polimeros. Tesis de doctorado. Universidade Federal do Paraná (2009).
67. Scopus. [<http://www.scopus.com>] Accesado en febrero de 2011.
68. M Aramendía, V Borau, C Jiménez, J Luque, J Marinas, J Ruiz, F Urbano. Epoxidation of limonene over hydrotalcite-

- like compounds with hydrogen peroxide in the presence of nitriles. **Appl. Catal. A: General.**, **216**, 257-265 (2001).
69. S Kannan, A Dubey, H Knozinger. Synthesis and characterization of CuMgAl ternary hydrotalcites as catalysts for the hydroxylation of phenol. **J. Catal.**, **231**, 381-392 (2005).
 70. V Galvita, G Siddiqi, P Sun, A Bell. Ethane dehydrogenation on Pt/Mg(Al)O and PtSn/Mg(Al)O catalysts. **J. Catal.**, **271**, 209-219 (2010).
 71. B Choudary, M Kantam, A Rahman, C Reddy. Selective reduction of aldehydes to alcohols by calcined Ni-Al hydrotalcite. **J. Mol. Catal. A Chem.**, **206**, 145-151 (2003).
 72. A Chen, H Xu, Y Yue, W Hua, W Shen, Z Gao. Hydrogenation of methyl benzoate to benzaldehyde over manganese oxide catalysts prepared from Mg/Mn/Al hydrotalcitelike compounds. **Appl. Catal. A Gen.**, **274**, 101-109 (2004).
 73. K You, C Chang, B Liaw, C Huang, Y Chen. Selective hydrogenation of α , β -unsaturated aldehydes over Au/Mg_xAlO hydrotalcite catalysts. **Appl. Catal. A Gen.**, **361**, 65-71 (2009).
 74. W Xu, X Liu, J Ren, P Zhang, Y Wang, Y Guo, Y Guo, G Lu. A novel mesoporous Pd/cobalt aluminate bifunctional catalyst for aldol condensation and following hydrogenation. **Catal. Commun.**, **11**, 721-726 (2010).
 75. Z Lv, F Zhang, X Lei, L Yang, S Xu, X Duan. In situ growth of layered double hydroxide films on anodic aluminum oxide/aluminum and its catalytic feature in aldol condensation of acetone. **Chem. Eng. Sci.**, **63**, 4055-4062 (2008).
 76. S Paredes, M Valenzuela, G Fetter, S Flores. TiO₂/MgAl layered double hydroxides mechanical mixtures as efficient photocatalysts in phenol degradation. **J. Phys. Chem. Sol.**, **72**, 914-919 (2010).
 77. S Velu, C Swamy. Alkylation of phenol with 1-propanol and 2-propanol over catalysts derived from hydrotalcite-like anionic clays. **Catal. Lett.**, **40**, 265-272 (1996).
 78. R Prihod'ko, M Sychev, I Kolomitsyn, P Stobbelaar, E Hensen, R Santen van. Layered double hydroxides as catalysts for aromatic nitrile hydrolysis. **Micropor. Mesopor. Mater.**, **56**, 241-255 (2002).
 79. S Jin, P Fallgren, J Morris, Q Chen. Removal of bacteria and viruses from waters using layered double hydroxide nanocomposites. **Sci. Tech. Adv. Mat.**, **8**, 67-70 (2007).
 80. J Park, C Lee, S Park, J Kim, S Kim. Microbial removal using layered double hydroxides and iron (hydr)oxides immobilized on granular media. **Environ. Eng. Res.**, **15**, 149-156 (2010).
 81. L Lv, J He, M Wei, X Duan. Kinetic studies on fluoride removal by calcined layered double hydroxides. **Ind. Eng. Chem. Res.**, **45**, 8623-8628 (2006).
 82. L Lv, L Li. Adsorption behavior of calcined layered double hydroxides towards removal of iodide contaminants. **J. Radioanal. Nuclear Chem.**, **273**, 221-226 (2007).
 83. M Park, C Choi, Y Seo, S Yeo, J Choi, S Komarneni, J Lee. Reactions of Cu²⁺ and Pb²⁺ with Mg/Al layered double hydroxide. **Appl. Clay Sci.**, **37**, 143-148 (2007).
 84. L Hsu, S Wang, Y Tzou, C Lin, J Chen. The removal and recovery of Cr(VI) by Li/Al layered double hydroxide (LDH). **J. Hazard. Mater.**, **142**, 242-249 (2007).
 85. K Goh, T Lim, Z Dong. Enhanced arsenic removal by hydrothermally treated nanocrystalline Mg/Al layered double hydroxide with nitrate intercalation. **Environ. Sci. Technol.**, **43**, 2537-2543 (2009).
 86. L Cardoso, J Valim. Study of acids herbicides removal by calcined Mg-Al-CO₃-LDH. **J. Phys. Chem. Sol.**, **67**, 987-993 (2006).
 87. D Chaara, I Pavlovic, F Bruna, M Ulbarri, C Barriga. Removal of nitrophenol pesticides from aqueous solutions by layered double hydroxides and their calcined products. **Appl. Clay Sci.**, **50**, 292-298 (2010).
 88. M McKelvy. Developing an atomic-level understanding to enhance CO₂ mineral sequestration reaction processes via materials and reaction engineering Proceedings. **Annual International Pittsburgh Coal Conference**, **17**, 1161-1173 (2000).
 89. D Dzedzic, K Gross, R Gorski, J Johnson. Feasibility study of using brine for carbon dioxide capture and storage from fixed sources. **J. Air Waste Manage. Assoc.**, **56**, 1631-1641 (2006).
 90. R Siriwardane, R Stevens. Novel Regenerable Magnesium Hydroxide Sorbents for CO₂ Capture at Warm Gas Temperatures. **Ind. Eng. Chem. Res.**, **48**, 2135-2141 (2009).
 91. M Reddy, Z Xu, G Lu. Layered double hydroxides for CO₂ capture: Structure evolution and regeneration. **Ind. Eng. Chem. Res.**, **45**, 7504-7509 (2006).
 92. L Perioli, V Ambrogli, L Di Nauta, M Nocchetti, C Rossi. Effects of hydrotalcite-like nanostructured compounds on biopharmaceutical properties and release of BCS class II drugs: The case of flurbiprofen. **Appl. Clay Sci.**, **51**, 407-413 (2011).
 93. C Ribeiro, G Arizaga, F Wypych, M Sierakowski. Nanocomposites coated with xyloglucan for drug delivery: In vitro studies. **Int. J. Pharmaceutics**, **367**, 204-210 (2009).
 94. Z Xu, G Lu. Layered double hydroxide nanomaterials as potential cellular drug delivery agents. **Pure Appl. Chem.**, **78**, 1771-1779 (2006).
 95. S Choi, J Oh, J Choy. Human-related application and nanotoxicology of inorganic particles: Complementary aspects. **J. Mater. Chem.**, **18**, 615-620 (2008).
 96. M Wei, M Pu, J Guo, J Han, F Li, J He, D Evans, X Duan. Intercalation of L-dopa into layered double hydroxides: Enhancement of both chemical and stereochemical stabilities of a drug through host-guest interactions. **J. Chem. Mater.**, **20**, 5169-5180 (2008).

97. E Seftel, E Popovici, E Beyers, M Mertens, H Zhu, P Cool, E Vansant. New MgAl-LDH/TiO₂ nanocomposites with photocatalytic application. **J. Nanosci. Nanotechnol.**, **10**, 8227-8233 (2010).
98. C Ribeiro. Intercalação de ânion enalaprilato em hidróxido duplo lamelar recoberto com xiloglucana: estudos de liberação in vitro. Tesis de maestría. Universidade Federal do Paraná (2008).
99. I Khalil, K Kogure, H Akita, H Harashima. Uptake pathways and subsequent intracellular trafficking in nonviral gene delivery. **Pharmacol. Review**, **58**, 32-45 (2006).
100. M van der Aa, E Mastrobattista, R Oosting, W Hennink, G Loning, D Crommelin. The nuclear pore complex: the Gateway to successful nonviral gene delivery. **Pharm. Res.**, **23**, 447-449 (2006).
101. L Desigaux, M Belkacem, P Richard, J Cellier, P Léone, L Cario, F Leroux, C Taviot, B Pitard. Self-assembly and characterization of layered double hydroxide/DNA hybrids. **Nano Letters**, **6**, 199-204 (2006).
102. W Kriven, S Kwak, M Wailig, J Choy. Bio-resorbable nanoceramics for gene and drug delivery. **MRS Bulletin**, **29**, 33-7 (2004).
103. K Tyner, M Roberson, K Berghorn, L Li, R Gilmour, C Barr, E Giannelis. Intercalation, delivery and expression of the gene encoding green fluorescence protein utilizing nanohybrids. **J. Controlled Release**, **100**, 399-409 (2004).
104. J Choy, S Kwak, Y Jeong, J Park. Inorganic layered double hydroxide as nonviral vectors. **Angew Chem. Int. Ed.**, **39**, 4042-4045 (2000)
105. J Choy, S Kwak, S Park, Y Jeong. Cellular uptake behavior of γ -³²P labeled ATP-LDH nanohybrids. **J. Mater. Chem.**, **11**, 1671-1674 (2001).
106. J Choy, S Kwak, J Park, Y Jeong, J Portier. Intercalative nanohybrids of nucleoside monophosphates and DNA in layered metal hydroxide. **J. Am. Chem. Soc.**, **121**, 1399-1400 (1999).
107. P Mangiacapra, M Raimondo, L Tammaro, V Vittoria. Nanometric dispersion of a Mg/Al layered double hydroxide into a chemically modified polycaprolactone. **Biomacromol.**, **8**, 773-779 (2007).
108. F Leroux, A Illaika, V Verney. A comprehensive study of an unusual jammed nanocomposite structure using hybrid layered double hydroxide filler. **J. Colloid Interface Sci.**, **332**, 327-335 (2009).
109. Z Xu, P Braterman. Synthesis, structure and morphology of organic layered double hydroxide (LDH) hybrids: Comparison between aliphatic anions and their oxygenated analogs. **Appl. Clay Sci.**, **48**, 235-242 (2010).
110. Ch Manzi-Nshutia, P Songtipya, E Manias, M Jimenez-Gasco, J Hossenlopp, Ch Wilkie. Polymer nanocomposites using zinc aluminum and magnesium aluminum oleate layered double hydroxides: Effects of LDH divalent metals on dispersion, thermal, mechanical and fire performance in various polymers. **Polymer**, **50**, 3564-3574 (2009).
111. B Schwenzer, J Neilson, K Sivulac, C Wooc, J Fréchet, D Morse. Nanostructured p-type cobalt layered double hydroxide/n-type polymer bulk heterojunction yields an inexpensive photovoltaic cell. **Thin Solid Films**, **517**, 5722-5727 (2009).
112. J Han, Y Dou, M Wei, D Evans, X Duan. Antireflection/antifogging coatings based on nanoporous films derived from layered double hydroxide. **Chem. Eng. J.**, **169**, 371-378 (2011).