



# Sistema de síntesis de hidróxidos dobles laminares con nitrato para reducir contaminación con carbonato y monitoreo de intercambio de nitrato interlaminar

Cecilia Sánchez Jiménez<sup>1</sup>, Gregorio Guadalupe Carbajal Arízaga<sup>2</sup>

<sup>1</sup>) Maestría en Ciencias en Química. Departamento de Química, Universidad de Guadalajara, Marcelino García Barragán 1421. C.P. 44430, Guadalajara, Jalisco, México.

<sup>2</sup>) Departamento de Química, Universidad de Guadalajara, Marcelino García Barragán 1421. C.P. 44430, Guadalajara, Jalisco, México.

(\*) [gregoriocarbjal@yahoo.com.mx](mailto:gregoriocarbjal@yahoo.com.mx)

Recibido: 14/08/2015

Revisado: 02/12/2015

Aceptado: 20/02/2016

## Resumen

Los hidróxidos dobles laminares son conocidos por su capacidad de intercambio aniónico. Una de las composiciones más comunes incluye la presencia de nitrato interlaminar que generalmente es intercambiado para preparar materiales con nuevas composiciones. En este trabajo se presenta un montaje para evitar la contaminación con iones carbonato que comúnmente ocurre al sintetizar estos compuestos y además se reporta el monitoreo de la liberación del ión nitrato (mediada por carbonato) por espectroscopía UV-vis y los cambios que sufre la estructura al tener el ión carbonato intercalado mediante difracción de rayos X y espectroscopía IR.

**Palabras claves:** arcilla sintética; cuantificación; hidróxido doble laminar; intercambio aniónico

## Abstract

Layered double hydroxides are well-know anion exchangers. A common composition involves nitrate ions in the interlayer space which are generally substituted to prepare materials with novel compositions. This work presents a novel setup to avoid the typical carbonate contamination occurring during synthesis of these compounds as well as an UV-vis method to follow the nitrate substitution by carbonate ions and the structural changes by means of X-ray diffraction and infrared spectroscopy.

**Keywords:** Synthetic clay; Quantification; Double laminar hydroxide; Anion exchange

## Introducción

Los hidróxidos dobles laminares (HDL) son compuestos formados por láminas que contienen cationes metálicos di- y trivalentes y las superficies quedan cubiertas por grupos hidroxilo. Dado que el catión trivalente genera un residuo de carga positiva en el interior de las láminas, es necesaria la presencia de aniones para satisfacer la neutralidad electrostática, lo que da como resultado que al generarse el apilamiento de láminas queden retenidos aniones interlaminares generalmente hidratados<sup>1-5</sup>.

Los HDL son representados por la siguiente fórmula general:  $[M^{2+}_{1-x} M^{3+}_x (OH)_2]^{X+} (A^{n-})_{X/n}^- mH_2O$ , donde  $M^{2+}$  y  $M^{3+}$  son los cationes metálicos y  $A^{n-}$  corresponde al anión interlaminar. Se han estudiado y sintetizado un gran número de HDL, conteniendo una amplia variedad de cationes metálicos. En las composiciones base más utilizadas están<sup>2-5</sup>  $M^{2+} = Ca^{2+}, Mg^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}$  y  $Mn^{2+}$ ;  $M^{3+} = Al^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}, Co^{3+}, Ni^{3+}$  y  $Mn^{3+}$ ; y  $A^{n-} = Cl^-, NO_3^-, ClO_4^-, CO_3^{2-}$  y  $SO_4^{2-}$ .

Respecto a los aniones hidratados del espacio interlaminar, éstos se pueden intercambiar para formar HDL con nuevas composiciones y consecuentemente, con diferentes propiedades. Los nuevos aniones pueden ser orgánicos o inorgánicos y su selección dependerá de la propiedad requerida. De esta manera, para aplicaciones biomédicas, se pueden colocar aniones que sean fármacos anticancerígenos, antibióticos, antiinflamatorios, anticoagulantes y antihipertensivos<sup>3,4,6,7</sup>; para aplicaciones catalíticas u optoelectrónicas se pueden insertar iones organometálicos<sup>8,9</sup>; o en la síntesis de nuevos materiales, se pueden intercalar monómeros que posteriormente se polimericen en el nanométrico espacio interlaminar<sup>10</sup>.

La propiedad de intercambio también puede ser aplicada bidireccionalmente para que el anión interlaminar sea liberado a un medio específico o para que un anión en el medio sea capturado por las partículas de HDL. Como ejemplo del primer caso están los HDL conteniendo fármacos que son liberados de manera controlada<sup>4,6</sup>, mientras que la remoción

de iones orgánicos de un medio acuoso ejemplifica el segundo caso<sup>11</sup>.

Un caso de liberación se tiene con HDL conteniendo iones nitrato. Dicho anión puede encontrarse en innumerables reportes científicos ya que el nitrato forma parte de las sales metálicas comercialmente accesibles que son utilizadas en la síntesis de HDL. El intercambio del nitrato por otro anión se puede llevar a cabo para diseñar un nuevo material, pero también se puede aprovechar su liberación para un fin específico como la dosificación de nitrato utilizado como fertilizante agrícola<sup>12-14</sup>.

Para evaluar el desempeño de los HDL liberadores de nitrato se requiere de una técnica que permita la cuantificación del anión intercambiado. El nitrato puede detectarse mediante ensayos colorimétricos que requieren la adición de reactivos y generación de residuos o mediante cromatografía iónica, que es una técnica de mayor costo y en ocasiones inaccesible en países emergentes<sup>15</sup>.

En el presente trabajo se propone un método de cuantificación rápido del ión nitrato mediante espectroscopía UV (que minimiza las desventajas de las técnicas anteriores) usando HDL constituidos por cationes de cinc y aluminio en una relación molar Zn:Al = 2,5:1. Los cationes y la relación molar fueron seleccionados para garantizar la formación de una sola fase cristalina en un rango amplio de pH, pues en una larga serie de experimentos del grupo de trabajo se ha detectado que otras composiciones pueden formar hidróxidos simples u óxidos como fases secundarias.

Además, se propone un montaje de síntesis sencillo que minimice la contaminación con iones carbonato ya que este ión se intercala durante la síntesis por su alta afinidad a las láminas cargadas positivamente y cuyo origen está en el dióxido de carbono disuelto en el agua<sup>16</sup>. Incluso, está demostrado que el CO<sub>2</sub> es adsorbido por HDL y puede mineralizar<sup>17</sup>. A nivel industrial se puede evitar la presencia de CO<sub>2</sub> mediante una purga del sistema de reacción con un gas inerte<sup>16</sup> como el nitrógeno. En este trabajo se plantea la generación de amoníaco como gas de purga para evitar la formación de carbonatos como una alternativa de síntesis en laboratorios sencillos donde la preparación de HDL es eventual, de esta manera la adquisición de un tanque de nitrógeno se substituiría por el uso de reactivos comunes.

## Metodología

### Síntesis de los hidróxidos dobles laminares

Todas las soluciones del siguiente experimento se prepararon a temperatura ambiente con agua desionizada y descarbonatada mediante ebullición. El HDL con el ión nitrato como especie interlaminares se preparó disolviendo 20,0258 g de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O y 10,0970 g de Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O dentro de un frasco con 400 mL de agua. El frasco se cerró herméticamente con una tapa de plástico. Por separado, en un matraz Kitasato se generó una corriente gaseosa de NH<sub>3</sub> mediante la



**Fig. 1:** Montaje de laboratorio utilizado para la síntesis de HDL con la purga previa de aire mediante la introducción de amoníaco.

adición gradual de 25 mL de NaOH 3M a 100 mL de una solución de NH<sub>4</sub>OH al 28 %. La corriente de amoníaco se transfirió hacia el frasco con la solución de sales para purgar el aire del frasco y eliminar el contenido de CO<sub>2</sub>, que es una fuente de formación de iones carbonato en solución<sup>16</sup>. El gas se transfirió directamente al seno de la solución para verificar la formación de burbujas, mientras que la salida del gas se dio a través de otra manguera identificada como salida de aire y CO<sub>2</sub> en la figura 1. El tiempo de purga se realizó durante 2 minutos.

Posterior a la purga, la síntesis se inició con la adición de una solución acuosa de NH<sub>4</sub>OH al 14 % hasta llegar a un pH de 8,2. La solución se mantuvo en agitación por 24 horas. El electrodo se mantuvo dentro del recipiente, desde que se disolvieron las sales hasta que se terminó la precipitación. El electrodo se introdujo por un orificio que cierra herméticamente. Una vez ajustado el pH, se retiró el electrodo y se tapó el orificio.

Al finalizar este periodo, el precipitado se separó por decantación y se hicieron lavados con agua desionizada hasta que la fase acuosa presentara un pH de 7. El sólido obtenido se transfirió a una cápsula de porcelana y se dejó secar en una estufa a una temperatura de 70 °C.

Una segunda muestra con carbonato como ión interlaminares se sintetizó disolviendo 1,0000 g de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, 0,5047 g de Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O y 0,4276 g de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. La solución se precipitó bajo atmósfera de aire convencional con una solución de NH<sub>4</sub>OH al 14 % hasta llegar a un pH de 8,2. El lavado y secado se realizó con las mismas condiciones de la muestra anterior. La relaciones molares Zn/Al en ambos HDL fue de 2,5:1 y las muestras se identificaron como HDL-NO<sub>3</sub> y HDL-CO<sub>3</sub> en referencia al contenido del ión nitrato y carbonato en el espacio interlaminares.

### Caracterización en estado sólido

Los HDL-NO<sub>3</sub>, HDL-CO<sub>3</sub> y los polvos recuperados de las reacciones de intercambio se analizaron por las técnicas de difracción de rayos X (DRX) y espectroscopía infrarroja (IR). Para el primer ensayo, los polvos se trituraron en un mortero de ágata y se colocaron sobre el portamuestras del difractómetro presionando al final con un portaobjetos de vidrio para lograr una superficie uniformemente plana. El portamuestras se introdujo en un difractómetro de rayos X marca STOE, modelo SEIFERT Analytical X-ray y los análisis se realizaron en el modo 2θ en un intervalo de 5 a 70°, con una intensidad de corriente de 20 mA y un potencial de 30 kV, usando una fuente de rayos X de cobre (Kα = 1,5418 Å).

Las lecturas de espectroscopía infrarroja se realizaron en un intervalo de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup>, con una resolución de 4 cm<sup>-1</sup>, promediando un total de 16 barridos y aplicando transformada de Fourier. Se utilizó un equipo ThermoScientific, modelo NICOLET iS5 iD5 ATR. La muestra en polvo se colocó directamente sobre el área de muestras para su lectura en el modo de reflectancia.

### Reacciones de intercambio iónico y cuantificación de nitratos

En un vaso de precipitado se colocó 0,315 g de la muestra HDL-NO<sub>3</sub> y se añadieron 10,0 mL de una solución de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> con las concentraciones listadas en la Tabla 1. El experimento control se realizó colocando 0,315 g del HDL-NO<sub>3</sub> en 10,0 mL de agua desionizada. Las muestras se mantuvieron en agitación durante 3 días. Pasado el tiempo, los sólidos se separaron por centrifugación a 3500 rpm y la fase líquida se utilizó para la cuantificación de nitrato.

**Tabla 1:** Cantidades de HDL y carbonatos utilizados en las reacciones de intercambio.

HDL-NO <sub>3</sub> (g)	Volumen de Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (mL)	[Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ] (mol/L)	Relación molar CO <sub>3</sub> <sup>=</sup> /NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
0,315	10,0	0,30	3,53
0,315	10,0	0,15	1,77

### Cuantificación de nitrato

La detección y cuantificación de iones nitrato pretendida en este estudio se realizó mediante la lectura de soluciones de nitrato de potasio o de la fracción líquida de los ensayos de intercambio iónico directamente en una celda de cuarzo. Los espectros se colectaron en el modo de absorción en el rango de 200 a 800 nm con un equipo ThermoSCIENTIFIC modelo GENESYS 10S UV-Vis.

Las soluciones para la curva de calibración se prepararon con concentraciones molares de nitrato de 0,010; 0,050; 0,100; 0,150 y 0,200 mol/L de KNO<sub>3</sub>. En los estándares se utilizó una solución de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0,300 M como sistema

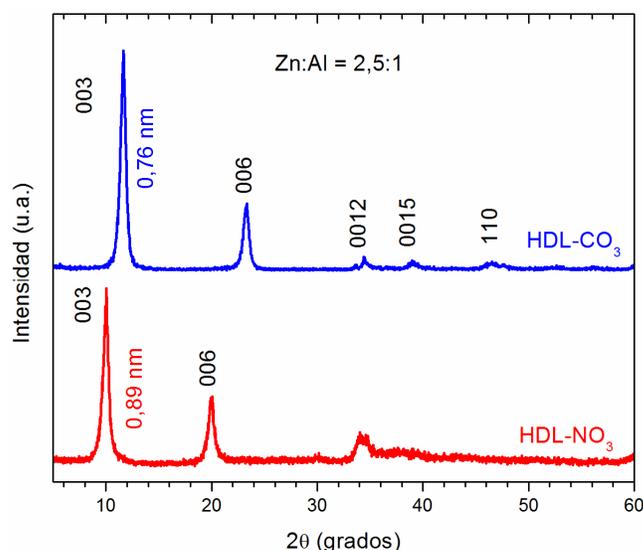
dilución, la misma que se reporta como concentración cero en los espectros de los estándares mostrados en los resultados.

## Resultados

### HDL nitrato y carbonato

El primer análisis realizado en los HDL es la DRX ya que proporciona información estructural y calidad cristalina. El perfil de difracción de las muestras HDL-NO<sub>3</sub> y HDL-CO<sub>3</sub> es semejante al de un HDL compuesto por magnesio y aluminio registrado en la base de datos del *International Centre for Diffraction Data* (ICDD) con la ficha 70-2151, por lo que se puede afirmar que las estructuras obtenidas son laminares.

Los difractogramas de los compuestos laminares se caracterizan por tener la primera reflexión (de más bajo ángulo) con una alta intensidad (figura 2) y corresponde al plano (003) que nos representa la distancia basal<sup>1</sup>. Utilizando la ecuación de Bragg se determinó que el compuesto HDL-CO<sub>3</sub> tiene una distancia basal con un valor de 0,76 nm y en HDL-NO<sub>3</sub> de 0,89 nm. Estos valores son coherentes con los reportes de la literatura donde el carbonato reduce la distancia de separación entre las láminas debido a una mayor densidad de carga<sup>18</sup>, mientras que el nitrato puede incluso acomodarse paralela o perpendicularmente entre las láminas y formar espacios basales mayores a 0,85 nm<sup>11,19</sup>. En el caso del compuesto HDL-NO<sub>3</sub> la orientación del nitrato es posiblemente perpendicular, en base al valor calculado y dicha orientación facilita las reacciones de intercambio iónico<sup>11</sup>. El difractograma del compuesto HDL-NO<sub>3</sub> presenta una reflexión amplia a los 34 grados (2θ) que se relacionan a turbostraticidad, es decir, a un apilamiento irregular de las láminas<sup>20</sup>.



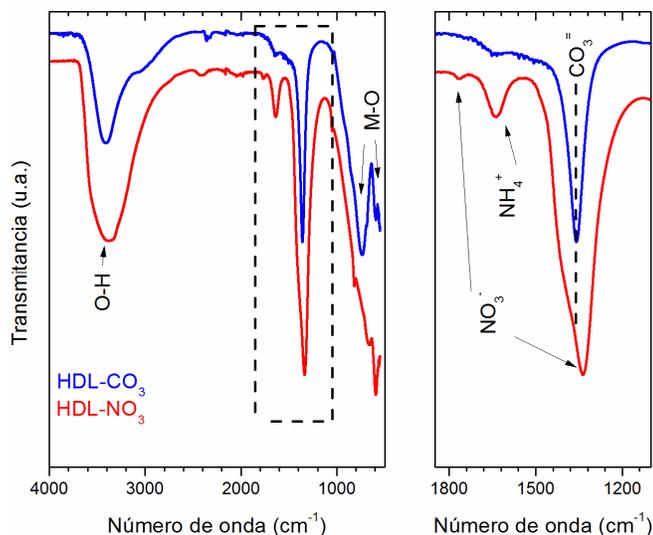
**Fig. 2:** Difractogramas de rayos X de HDL con carbonato y HDL con nitrato.

El análisis por espectroscopía infrarroja de los HDLs ofrece evidencias de la alta población de grupos -OH con una banda intensa y amplia alrededor de 3400 cm<sup>-1</sup> relacionado con estiramientos de este grupo funcional<sup>20</sup> (figura 3). En 1638

$\text{cm}^{-1}$  aparece la banda relacionada con una flexión de moléculas de agua<sup>20</sup>. En el extremo de bajos números de onda (alrededor de  $550 \text{ cm}^{-1}$ ) aparecen bandas de estiramientos M-O (M= Zn o Al) o O-M-O<sup>19</sup>. La región central del espectro de ambos HDL presenta bandas relacionadas con estiramientos simétricos de los iones interlaminares; el carbonato por su lado, genera una banda aguda en  $1360 \text{ cm}^{-1}$ , mientras que la del nitrato se desplaza ligeramente<sup>21</sup> a  $1333 \text{ cm}^{-1}$ . Estas ligeras diferencias se deben al pequeño cambio de masa entre el átomo de carbono y el nitrógeno. A pesar de la proximidad de las bandas de estiramiento simétrico, es posible diferenciar el ión nitrato<sup>22</sup> por la banda de baja intensidad en  $1769 \text{ cm}^{-1}$ .

Dado que la precipitación del HDL ocurre por la adición de amoníaco o la solución de hidróxido de amonio, es probable la presencia de amoníaco en la estructura del HDL, ya que el amoníaco puede estar físisorbido en el espacio interlaminar, al igual que lo hacen las moléculas de agua en estas estructuras<sup>23-25</sup>. La presencia de amoníaco podría intensificar la banda en  $1638 \text{ cm}^{-1}$  por superposición con señales de agua en la muestra HDL- $\text{NO}_3$ . Esta señal intensa se ha observado anteriormente en otros compuestos laminares<sup>25</sup>.

Hasta aquí, con la información de las técnicas DRX y espectroscopía IR se puede afirmar que la síntesis produjo las estructuras de HDL con los iones carbonato y nitrato intercalados.



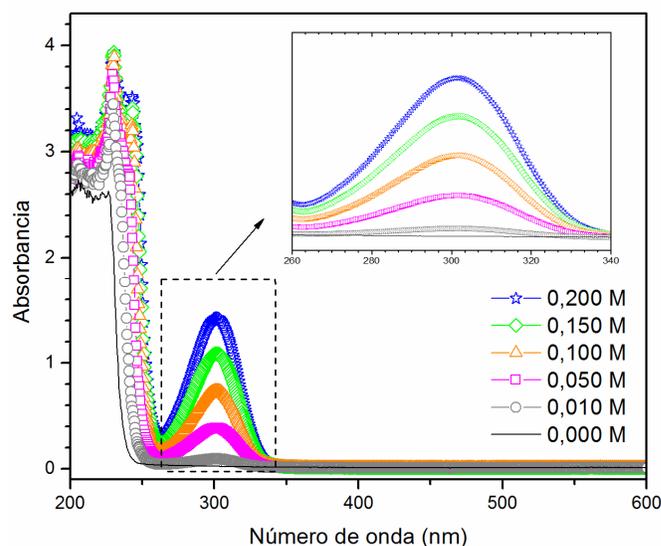
**Fig. 3:** Espectros en la región infrarroja de HDL con carbonato (HDL- $\text{CO}_3$ ) y nitrato (HDL- $\text{NO}_3$ ) en el espacio interlaminar.

Para corroborar el contenido de carbonato se realizó el análisis por espectroscopía EDS de la muestra HDL- $\text{NO}_3$  y se comparó con una muestra sintetizada sin el flujo de amoníaco. El resultado indicó que la muestra HDL- $\text{NO}_3$  preparada con  $\text{NH}_3$  tiene 5,67 %at de nitrógeno y la preparada sin amoníaco 0,51 %at; a su vez, la muestra preparada con  $\text{NH}_3$  tiene 3,75 %at de carbono y la preparada sin amoníaco 7,60 %at. Como análisis comparativo, el resultado de composición relativa es válido ya que se realizó bajo las mismas condiciones instrumentales; además de que la suma

de carbono más nitrógeno en cada muestra está entre 8 y 9 %at, dato que se aproxima al valor teórico de la composición  $\text{Zn}_{2,5}\text{Al}(\text{OH})_7\text{NO}_3$ , donde el contenido de N es 6,9 %at (descartando el hidrógeno en el cálculo ya que es un elemento que el equipo no detecta). Por lo tanto, es posible indicar que la muestra sintetizada en presencia de amoníaco presenta un menor contenido de carbono.

#### *Cuantificación de nitratos y evaluación de la capacidad de intercambio aniónico en el HDL Zn/Al- $\text{NO}_3$*

Antes de iniciar un estudio de intercambio iónico, es necesario establecer un método que permita cuantificar el anión intercambiado o el anión sustituyente. Experimentalmente nuestro grupo de trabajo ha detectado interferencias en la determinación de carbonatos en muestras de HDL mediante el método clásico de titulación por EDTA, por lo que se buscó una vía alternativa para la cuantificación de carbonato o nitrato. Mediante ensayos preliminares se identificó que soluciones acuosas de nitrato de potasio presentaban una banda de absorción alrededor de los 300 nm en espectros UV-vis, y por lo tanto, se decidió hacer una serie de soluciones estándar con  $\text{KNO}_3$  en un rango de 0,010 a 0,200 M y medir su absorbancia desde los 200 hasta los 800 nm (figura 4).

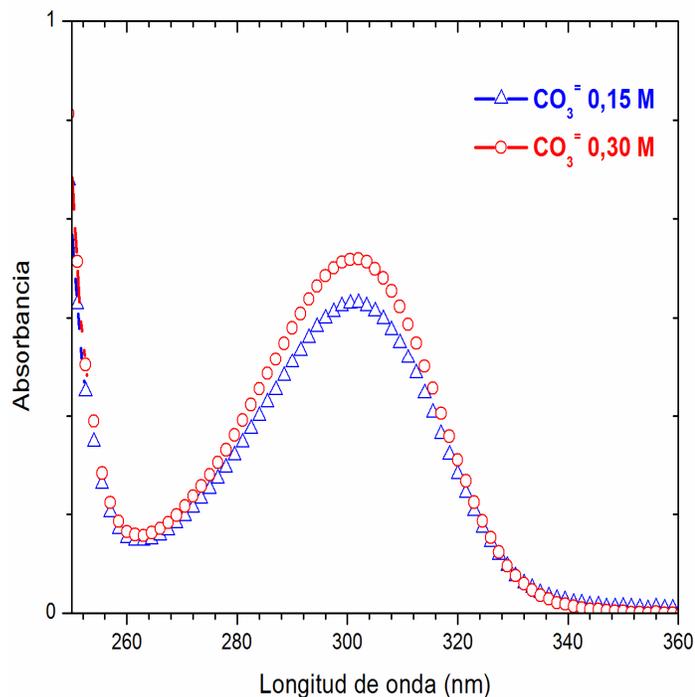


**Fig. 4:** Espectros UV-vis de soluciones acuosas de  $\text{KNO}_3$ . En el recuadro se muestra la región de máxima absorción centrada en 301 nm.

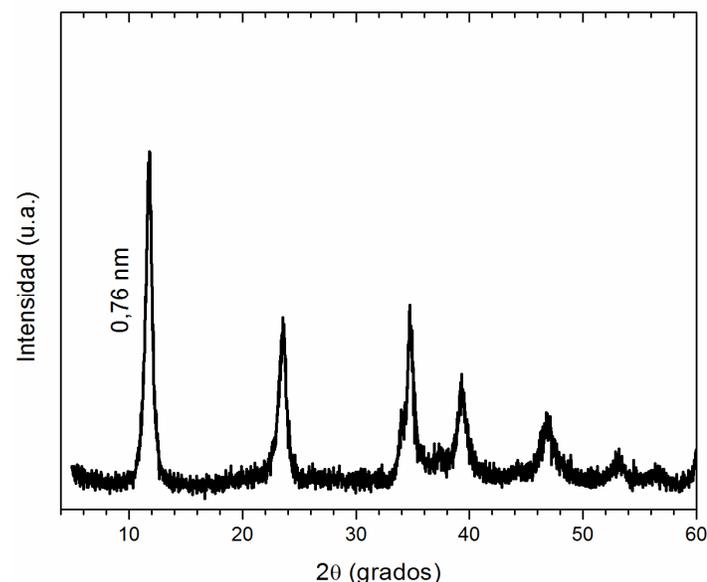
La máxima absorción detectada en los espectros UV-vis ocurrió a los 301 nm y los valores de absorbancia a esta longitud de onda graficados contra las concentraciones mostraron una relación lineal obteniéndose una correlación ( $r$ ) de 0,99995 con la recta definida por la ecuación:  $y = 7,032x + 0,028$ . Este experimento confirma que es posible la determinación del ión nitrato en medio acuoso y a pesar de que en la literatura ya existan registros de la absorción en esta región<sup>26</sup>, es necesario saber si pueden ocurrir interferencias cuando existe la presencia de otros iones en la fase acuosa.

El estudio de cuantificación de nitrato se hizo con la fase acuosa del experimento de intercambio donde el compuesto

HDL-NO<sub>3</sub> se colocó en agitación con las soluciones de carbonato de sodio. Los espectros de las soluciones presentaron la misma banda de absorción que las soluciones estándar (figura 5) y no se ve afectada por sobreposición de alguna otra banda derivada del anión carbonato. La definición de la banda permite obtener el valor máximo de absorción y consecuentemente determinar la concentración de nitrato liberado al medio acuoso mediante la ecuación de la recta. Dichos valores se presentan en la tabla 2.



**Fig. 5:** Espectro UV-vis donde se comparó la absorción del ión nitrato después de la reacción de intercambio iónico.



**Tabla 2:** Relación entre la masa de HDL, la concentración de carbonato a la que se expuso y la concentración de nitrato liberada en la solución de prueba.

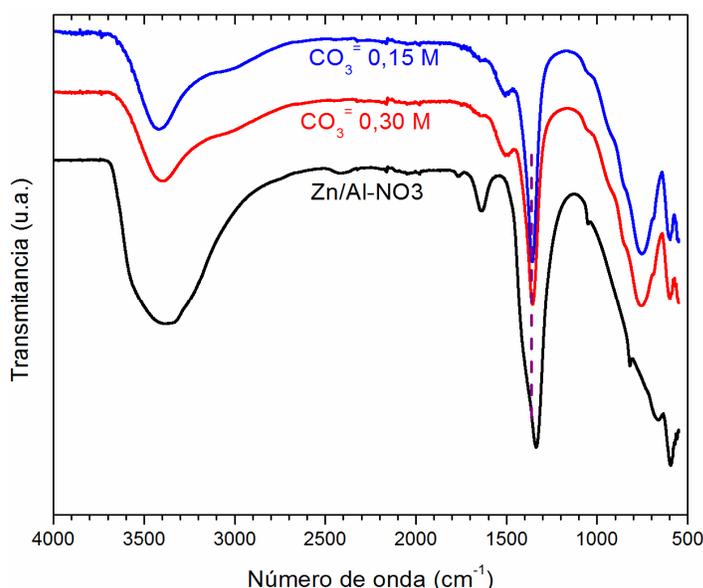
HDL-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> 2,5:1 (g)	[CO <sub>3</sub> <sup>=</sup> ] (mol/L)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> liberado* (mol/L)
0,315	0,30	0,0813
0,315	0,15	0,0705

\* La concentración máxima de nitrato que se puede liberar es 0,0848 M.

*Caracterización del HDL Zn/Al-NO<sub>3</sub> después de la reacción de intercambio aniónico.*

El perfil de difracción de la muestra intercambiada en la solución 0,3 M de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (figura 6) se comparó con el difractograma del compuesto inicial (Zn/Al-NO<sub>3</sub>). Se logró observar que ocurrió el intercambio iónico, pues la reflexión que corresponde al plano (003) encontrado en 10 grados (2 theta) se desplazó hasta los 11,6 grados (2theta) y al substituir datos en la ecuación de Bragg con el ángulo obtenido se obtiene que la distancia basal de HDL es la misma que la muestra que contiene carbonato entre las laminas inicialmente (0,76 Å).

La otra técnica utilizada para confirmar el intercambio iónico fue la espectroscopía infrarroja, se observa que el espectro de la muestra HDL-NO<sub>3</sub> (de la figura 6) tras someterse a las soluciones de carbonato de sodio en concentraciones 0,15 M y 0,30 M forman compuestos cuyos espectros recomponen al de la muestra HDL-CO<sub>3</sub>, por lo tanto, las evidencias de las técnicas de UV-vis, DRX e IR confirman que la estructura del HDL donde el ión nitrato estaba intercalado inicialmente (HDL-NO<sub>3</sub>) se substituye por iones carbonato tras la agitación en la solución de carbonato de sodio durante tres días.



**Fig. 6:** Difractograma de rayos X del sólido recuperado del experimento de intercambio iónico realizada con la muestra HDL-NO<sub>3</sub> en la solución 0,30 M de carbonato de sodio y espectros infrarrojos de la muestra HDL-NO<sub>3</sub> inicial y recuperada de la reacción de intercambio en la solución de carbonato de sodio 0,15 M (CO<sub>3</sub><sup>=</sup> 0,15 M) y 0,30 M (CO<sub>3</sub><sup>=</sup> 0,30 M).

## Conclusiones

El sistema de síntesis utilizado para este trabajo permitió obtener un HDL intercalado con el ión nitrato, hecho confirmado con los datos de DRX y espectroscopía IR que indicaron un cambio de composición y estructura en comparación con la muestra preparada con carbonato. Después de la reacción de intercambio, se detectó que el ión nitrato fue liberado a la fase acuosa mediante espectroscopía UV-vis. La presencia simultánea de aniones nitrato y carbonato en la solución no interfirió en la detección y cuantificación de nitrato. El carbonato se insertó entre las láminas y redujo el espacio interlamina confirmando que la reacción de intercambio fue exitosa.

## Agradecimientos

Los autores agradecen a la Dra. Sara Cortés (CUCEI, UdG) y al Dr. Arturo Barrera (CUCiénega, UdG) por facilitar el acceso a los equipos de espectroscopía infrarroja, UV-Vis y difracción de rayos X. Cecilia Sánchez agradece la beca CONACyT.

## Referencias

- DR Martínez, GG Carbajal. Hidróxidos dobles laminares: arcillas sintéticas con aplicaciones en nanotecnología. **Av. Quim.**, **7**, 87–99 (2012).
- V Rives. Layered double hydroxides: present and future. Nova Science Publishers, Inc. (2011).
- V Rives, M del Arco, C Martín. Intercalation of drugs in layered double hydroxides and their controlled release: A review. **Appl. Clay Sci.**, **88-89**, 239–269 (2014).
- U Costantino, V Ambroggi, M Nocchetti, L Perioli. Hydrotalcite-like compounds: Versatile layered hosts of molecular anions with biological activity. **Microporous Mesoporous Mater.**, **107**, 149–160 (2008).
- X Duan, DG Evans. Layered Double Hydroxides. **Microbiol. Mol. Biol. Rev.** **77**, Springer-Verlag (2006).
- C Del Hoyo, C. Layered double hydroxides and human health: An overview. **Appl. Clay Sci.**, **36**, 103–121 (2007).
- R Rojas, YG Linck, SL Cuffini, G Monti, CE Giacomelli. Structural and physicochemical aspects of drug release from layered double hydroxides and layered hydroxide salts. **Appl. Clay Sci.**, **109-110**, 119–126 (2015).
- S Nakagaki, M Halma, A Bail, GGC Arízaga, F Wypych. First insight into catalytic activity of anionic iron porphyrins immobilized on exfoliated layered double hydroxides. **J. Colloid Interface Sci.**, **281**, 417–423 (2005).
- L Sarakha, C Forano, P Boutinaud. Intercalation of luminescent Europium(III) complexes in layered double hydroxides. **Opt. Mater. (Amst.)**, **31**, 562–566 (2009).
- RMAQ Jamhour. Preparation and characterization of hybrid organic-inorganic composite material: polymerization of m-aminobenzoic acid-intercalated into Zn/Al-layered double hydroxides. **Am. J. Appl. Sci.**, **2**, 1028–1031 (2005).
- YF Chao, JJ Lee, SL Wang. Preferential adsorption of 2,4-dichlorophenoxyacetate from associated binary-solute aqueous systems by Mg/Al-NO<sub>3</sub> layered double hydroxides with different nitrate orientations. **J. Hazard. Mater.**, **165**, 846–852 (2009).
- V da Silva, AS Mangrich, F Wypych. Liberação de nitrato de hidróxidos duplos lamelares como potenciais fertilizantes de liberação lenta. **Rev. Bras. Ciencias do Solo**, **37**, 821–830 (2014).
- V da Silva, MY Kamogawa, R Marangoni, AS Mangrich, F Wypych. Hidróxidos duplos lamelares como matrizes para fertilizantes de liberação lenta de nitrato. **Rev. Bras. Ciencias do Solo**, **38**, 272–277 (2014).
- MR Berber, IH Hafez, K Minagawa, TA Mori. A sustained controlled release formulation of soil nitrogen based on nitrate-layered double hydroxide nanoparticle material. **J. Soils Sediments**, **14**, 60–66 (2013).
- American Water Works Association. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (1999).
- N Iyi, T Sasaki. Decarbonation of MgAl-LDHs (layered double hydroxides) using acetate-buffer/NaCl mixed solution. **J. Colloid Interface Sci.**, **322**, 237–245 (2008).
- M Reddy, Z Xu, GQ Lu, J Diniz da Costa. Effect of SO<sub>x</sub> adsorption on layered double hydroxides for CO<sub>2</sub> capture. **Ind. Eng. Chem. Res.**, **47**, 7357–7360 (2008).
- J Wang, J Zhoua, Z Lia, Q Liua, P Yanga, X Jinga, M Zhang. Design of magnetic and fluorescent Mg–Al layered double hydroxides by introducing Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles and Eu<sup>3+</sup> ions for intercalation of glycine. **Mater. Res. Bull.**, **45**, 640–645 (2010).
- JH Choy, JS Jung, JM Oh, M Park, J Jeong, YK Kang, OJ Han. Layered double hydroxide as an efficient drug reservoir for folate derivatives. **Biomaterials**, **25**, 3059–3064 (2004).
- C Nethravathi, JT Rajamathi, P George, M Rajamathi. Synthesis and anion-exchange reactions of a new anionic clay,  $\alpha$ -magnesium hydroxide. **J. Colloid Interface Sci.**, **354**, 793–7 (2011).
- K Nakamoto. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds Part B: Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry. John Wiley & Sons (2009).
- SA Hindocha, LJ Mcintyre, MF Andrew. Precipitation synthesis of lanthanide hydroxynitrate anion exchange materials, Ln<sub>2</sub>(OH)<sub>5</sub>NO<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O (Ln = Y, Eu- Er). **J. Solid State Chem.**, **182**, 1070–1074 (2009).
- P Bénard, JP Auffrédic, D Louër. An X-ray powder diffraction study of amine zinc hydroxide nitrate. **Powder Diffr.**, **10**, 20–24 (1995).
- P Bénard, JP Auffrédic, D Louër. A study of the thermal decomposition of ammine zinc hydroxide nitrates. **Thermochim. Acta**, **232**, 65–76 (1994).
- GG Carbajal Arízaga, F Wypych, F Castellón Barraza, OE Contreras Lopez. Reversible intercalation of ammonia molecules into a layered double hydroxide structure without exchanging nitrate counter-ions. **J. Solid State Chem.**, **183**, 2324–2328 (2010).
- A Skoog, FJ Holler, SR Crouch. Principios de análisis instrumental C. L. Editores. 6ta. Ed., México, D.F. (2009).