



INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL

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

**“ETERIFICACIÓN DE GLICEROL MEDIANTE COMPUESTOS
TIPO HIDROALCITA COMO CATALIZADOR”**

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRIA EN CIENCIAS EN INGENIERIA QUÍMICA**

P R E S E N T A

ERI JOEL PAZ GARCÍA

DIRECTORES DE TESIS:

DR. SERGIO ODÍN FLORES VALLE

DRA. SILVIA PATRICIA PAREDES CARRERA



MÉXICO, D.F.

ENERO 2016



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

SIP-14 BIS

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de México, D. F., siendo las 10:00 horas del día 09 del mes de Diciembre del 2015 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de Tesis designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de ESIQIE para examinar la tesis titulada:

"Eterificación de glicerol mediante compuestos tipo hidrotalcita como catalizador".

Presentada por el alumno:

PAZ

Apellido paterno

GARCÍA

Apellido materno

ERI JOEL

Nombre(s)

Con registro:

B	1	3	1	1	1	8
---	---	---	---	---	---	---

aspirante de:

MAESTRÍA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA

Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **SU APROBACIÓN DE LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

LA COMISIÓN REVISORA

Directores de tesis

DR. SERGIO ODÍN FLORES VALLE

DRA. SILVIA PATRICIA PAREDES CARRERA

DR. MIGUEL ÁNGEL VALENZUELA ZAPATA

DR. JUAN RAMÓN AVENDAÑO GÓMEZ

DR. JIN AN WANG



DR. JOSÉ G. SALDAÑA BLASQUEZ

ESCUELA SUPERIOR DE
 INGENIERÍA QUÍMICA DE
 INDUSTRIAS EXTRACTIVAS
 EL PRESIDENTE DEL COLEGIO
 DE POSGRADO E
 INVESTIGACIÓN

DR. ELÍAS RANGEL SALINAS



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA CESIÓN DE DERECHOS

En la Ciudad de **México, D.F.** el día **18** del mes de **enero** del año **2016**, el que suscribe **I.Q.I. Eri Joel Paz García** alumno del Programa de **Maestría en Ciencias en Ingeniería Química**, con número de registro **B131118**, adscrito a la **Sección de Estudios de Posgrado e Investigación**, manifiesto que es el autor intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección del **Dr. Sergio Odín Flores Valle** y la **Dra. Silvia Patricia Paredes Carrera** y cede los derechos del trabajo titulado **“Eterificación de glicerol mediante compuestos tipo hidrotalcita como catalizador”**, al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o directores del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a las siguientes direcciones **eri_z4@hotmail.com**, **silviappcar@gmail**, **sergioodin@gmail.com**. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

Eri Joel Paz García
Nombre y firma del alumno(a)

AGRADECIMIENTOS

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

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

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

Al Dr. Sergio Odín Flores Valle, por su dirección en el desarrollo del presente trabajo, por no escatimar al compartir sus conocimientos y tener paciencia con cada duda que tuve al desarrollar la presente tesis.

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

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

DEDICATORIAS

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

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

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

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

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

ÍNDICE

RESUMEN	I
ABSTRACT	II
CAPÍTULO I	1
GENERALIDADES.....	1
1.1. Biodiesel.....	1
1.2. Glicerol.....	3
1.3. Eterificación de glicerol.....	6
1.3.1. Oligomerización de glicerol mediante catálisis homogénea	6
1.3.1. Oligomerización de glicerol mediante catálisis heterogénea	8
1.4 Diglicerol y triglicerol.....	10
1.5. Compuestos tipo hidrotalcita	12
1.6. Métodos directos de síntesis	17
1.6.1. Método de coprecipitación	17
1.6.2. Método sol-gel	17
1.7 Microondas en síntesis química	19
OBJETIVOS	22
CAPÍTULO II	23
DESARROLLO EXPERIMENTAL	23
2.1. Síntesis de los CTH.....	23
2.2. Calcinación de los CTH.....	26
2.3. Análisis de materiales.....	27
2.3.1. Difracción de rayos X (DR-X).....	27
2.3.2. Espectroscopia de infrarrojo (IR).....	27
2.3.3 Análisis Termo Gravimétrico (TGA).....	27
2.3.4. Fisorción de nitrógeno (Área BET)	28

2.4 Eterificación de glicerol.....	28
2.5 Análisis de productos	29
2.5.1 Índice de refracción.....	29
2.5.2 Espectroscopia de infrarrojo	29
CAPÍTULO III	30
RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	30
3.1 Compuestos Tipo Hidrotalcita (CTH)	30
3.1.1. DRX de los CTH Al/Mg	30
3.1.2. DRX de los CTH Cr/Zn.....	31
3.1.3. DRX de los CTH Cr/Cu	32
3.1.4. DRX de los CTH Cr/ZnCu	33
3.1.5. Tamaños de cristal.....	35
3.1.5 Análisis Térmico Gravimétrico ATG	36
3.1.7 Superficie específica BET	39
3.2. Óxidos mixtos.....	44
3.2.1 DRX de los óxidos mixtos Al-Mg	45
3.2.2 DRX de los óxidos mixtos Cr-Zn-Cu.....	45
3.2.3 DRX de los óxidos mixtos Cr-Zn	46
3.2.4 DRX de los óxidos mixtos Cr-Zn	47
3.2.5 Superficie específica BET	48
3.3 Evaluación en la reacción de eterificación de glicerol.....	51
3.3.1 Eterificación heterogénea de glicerol utilizando CTH Al/Mg	51
3.3.2 Eterificación de glicerol utilizando CTH y óxidos mixtos Al-Mg.....	53
3.3.3 Eterificación de glicerol utilizando CTH y óxidos mixtos.....	54
3.3.4 Eterificación de glicerol utilizando $\text{Li}_2(\text{CO}_3)$	55
Conclusiones.....	58
BIBLIOGRAFÍA	59

RESUMEN

En esta investigación se sintetizaron compuestos tipo hidrotalcita (CTH) Al/Mg, Cr/Cu, Cr/Zn y Cr/ZnCu, para ser usados como catalizador en la eterificación de glicerol. Estos materiales se sintetizaron por el método de coprecipitación con diferentes tratamientos hidrotérmicos: ultrasonido, microondas y modo combinado (microondas y ultrasonido de forma simultánea), con una relación metálica molar de 0.25. También se sintetizaron óxidos mixtos mediante la calcinación de los CTH.

Los CTH fueron caracterizados por difracción de rayos X, espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier, superficie específica BET y análisis térmico gravimétrico para conocer la temperatura óptima de calcinación. Los CTH calcinados fueron caracterizados por difracción de rayos X y superficie específica BET.

Mediante la caracterización de los CTH se encontró que los tratamientos hidrotérmicos generaron diferentes características cristalográficas y texturales en los CTH. Por otra parte las diferentes combinaciones metálicas generaron en los CTH diferentes tipos de poro e histéresis.

En la caracterización de los CTH calcinados se encontró que independientemente del tratamiento hidrotérmico con que fueron sintetizados los CTH, los óxidos mixtos producidos presentan prácticamente las mismas propiedades cristalográficas.

Para la eterificación de glicerol se desarrolló y optimizó la técnica de síntesis; utilizando microondas-ultrasonido. Se utilizó un catalizador homogéneo (Li_2CO_3) para la eterificación de glicerol, logrando una disminución en los tiempos de reacción de 4 horas a 6 minutos con conversiones del 94%. También se logró abatir los tiempos de reacción para catálisis heterogénea de 8 horas a 6 minutos mediante el uso de microondas; siendo los CTH Al/Mg y los óxidos mixtos Cr/Cu sintetizados por método cooperativo (microondas-ultrasonido), los que promovieron la mejor conversión de glicerol (89%).

ABSTRACT

Hydrotalcite-like compounds (HLC) and mixed oxides were synthesized and used as catalysts for glycerol etherification. Aluminum-magnesium, chromium-zinc, chromium-cooper and chromium-zinc-cooper HLC's were synthesized by ultrasonic, microwave and a simultaneous ultrasonic-microwave heat treatment with molar metallic ratio of 0.25. Mixed oxides were synthesized by calcining their corresponding hydrotalcites. Synthesized materials were analyzed by X-ray diffraction, infrared spectroscopy, nitrogen physisorption and thermogravimetric techniques. It was found that depending on hydrothermal treatments different crystallographic and textural properties were obtained. Homogeneous glycerol etherification microwave assisted was catalyzed with Li_2CO_3 as a reference reaction, the reaction time was reduced from 4 hours to 6 minutes using microwave heating compared with conventional heating, glycerol etherification microwave assisted showed similar conversion than the ones obtained with conventional heating. The reaction time for heterogeneous glycerol etherification was reduced from 8 hours to 6 minutes using microwave heating compared with conventional heating. Al/Mg HLC and Cr/Cu mixed oxides lead the highest glycerol conversion (89%) for heterogeneous glycerol etherification.

CAPÍTULO I

GENERALIDADES

En el presente capítulo se presenta un panorama general de la producción de biodiesel, así como los aspectos generales del glicerol debido a que es el principal subproducto generado en la producción de este biocombustible; posibles usos de este compuesto como materia prima abundando en la eterificación de glicerol. Además se presentan a grandes rasgos las generalidades de los compuestos tipo hidrotalcita (CTH) usados como catalizadores básicos y los cuales pudieran coadyuvar a la eterificación del glicerol. Por último se prestan a las microondas como energía de activación en reacciones químicas y como procedimiento de síntesis.

1.1. Biodiesel

Los combustibles alternativos para motores diésel son cada vez más importantes debido a la gran disminución de reservas fósiles, y a los problemas de contaminación que generan el uso de este tipo de combustibles; por lo que el estudio de alternativas viables para la producción de combustibles sustentables, con contenido bajo de azufre proveniente de fuentes renovables y ecológicas ha ganado importancia, razón por la cual la producción de biodiesel ha aumentado [1].

El biodiesel se define técnicamente como un combustible compuesto de esteres monoalquílicos de ácidos grasos con cadena larga derivados de aceites vegetales o ácidos grasos, este tipo de combustibles recibió por primera vez el nombre “biodiesel” en el año 1984, por lo que se puede decir que es un tipo de combustible relativamente nuevo [2].

Para obtener biodiesel se utiliza el proceso de trans-esterificación que consiste en combinar aceite con un alcohol ligero o de cadena corta catalizados en un medio alcalino o básico; siendo el producto principal de la reacción el biodiesel y el principal

subproducto el propanotriol, glicerina o glicerol. En la Figura 1.1 se representa esta reacción [3].

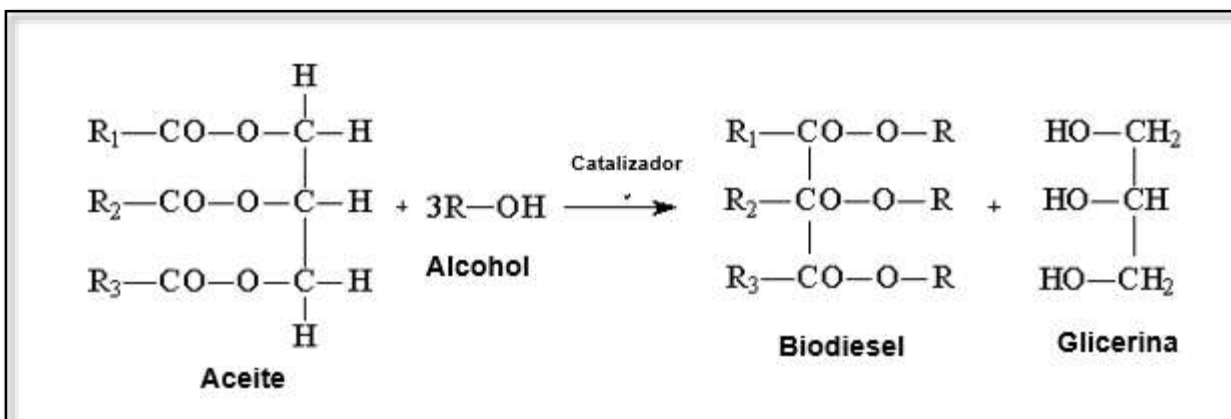


Figura 1.1. Reacción de transesterificación.

El uso de biodiesel proporciona un gran número de beneficios para el medio ambiente; este combustible al utilizarse emite 50% menos emisiones de monóxido de carbono y 78% menos emisiones de dióxido de carbono que el petrodiesel (combustible para motores diésel proveniente del petróleo), además de que durante los cultivos de las plantas aceitosas con que se produce el biodiesel, existe absorción de dióxido de carbono, por lo que se podría considerar que el proceso de producción del biodiesel tiene cero emisiones de contaminantes; adicionalmente al no contener sulfatos u óxidos de sulfuro, el biodiesel no contribuye a la lluvia ácida. La agencia de protección ambiental de Estados Unidos estipula que los hidrocarburos no consumidos, los cuales dañan la capa de ozono y producen cáncer son reducidos en un 50% al usar biodiesel. Por lo anterior en los últimos años (a partir del año 2000), se ha visto un aumento en la producción mundial de este biocombustible, como se puede observar en la Figura 1.2 [4].

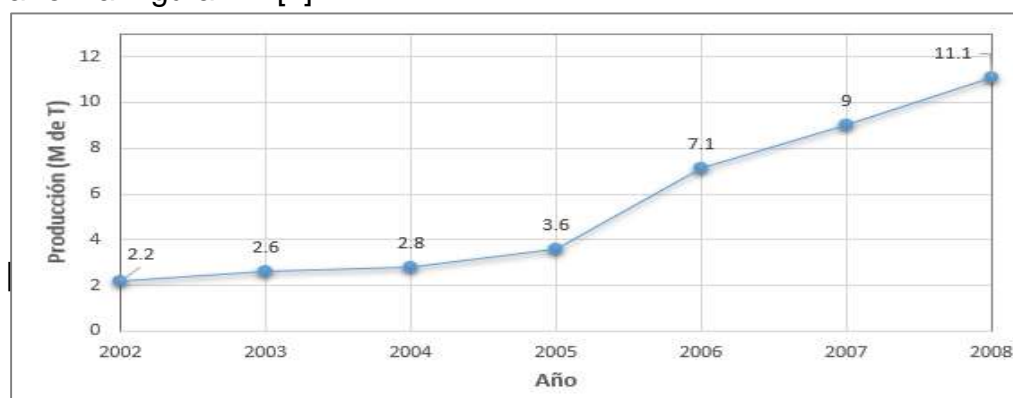


Figura 1.2. Producción mundial de biodiesel.

El aumento en la producción de biodiesel no solamente se ha dado en los últimos años, sino que según datos de la OECD (Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económicos) y la FAO (Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y Agricultura), el incremento en la producción de biodiesel continuará como puede observarse en la Figura 1.3 [5]; la cual muestra una proyección hacia el año 2020, por lo que es de gran relevancia la investigación relacionada con el biodiesel y sus subproductos.

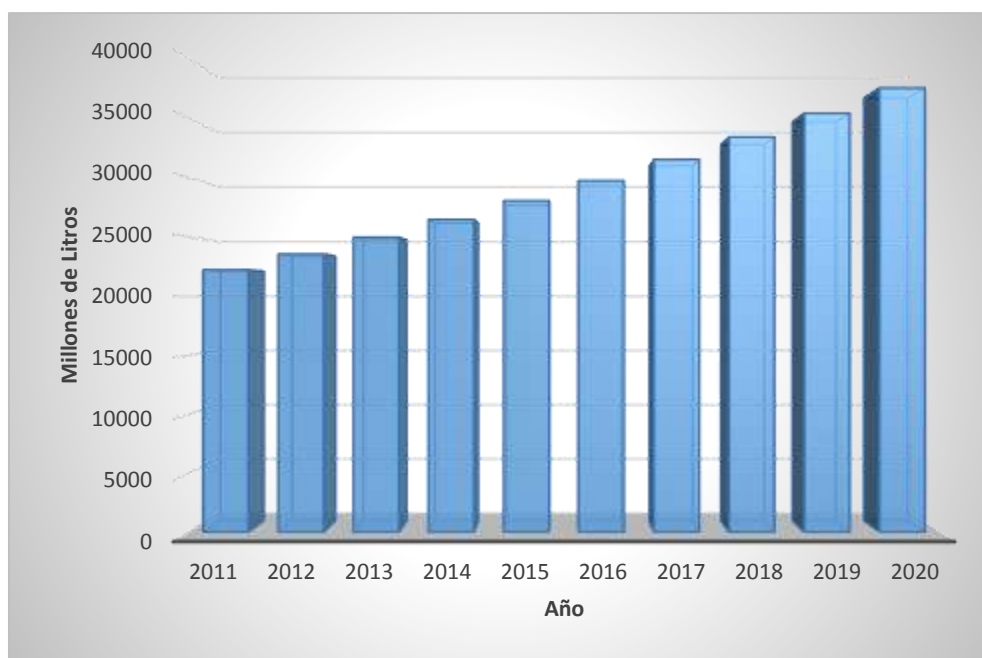


Figura 1.3. Proyección de la producción mundial de biodiesel.

1.2. Glicerol

El glicerol (1,2,3-propanotriol) es un compuesto incoloro, inodoro, líquido viscoso con sabor dulce, se obtiene de dos maneras: natural y a partir de la industria petroquímica. El nombre glicerol tiene un origen griego; proviene de la palabra *glykys* que significa dulce. Normalmente se utiliza la palabra glicerina como sinónimo de glicerol, aunque la palabra glicerina generalmente hace referencia a una solución comercial de glicerol en agua, en la cual el componente principal es glicerol. El glicerol crudo tiene un 70 y un 80% de pureza, normalmente se purifica y concentra para su venta comercial a una pureza de 95.5-99% [6].

El glicerol tiene una masa molecular de 92.1 g/mol, un punto de ebullición y fusión de 290 y 17.8°C respectivamente con una densidad de 1.26 g/cm³. Se utiliza en diversas aplicaciones en muchas industrias. En productos de cuidado personal como en: cosméticos, jabones, shampoos, lociones, pastas de dientes y enjuagues bucales; en la industria alimenticia como disolvente para colorantes y jarabes, para prevenir la cristalización de azúcar en dulces y productos congelados, como agente endulzante y conservador, además es utilizado en la producción de tabaco. Se puede encontrar además en lubricantes, pesticidas, adhesivos, anticongelantes, resinas y en espuma aislante, como se ha podido observar es ampliamente utilizado como materia prima en la producción de varias sustancias químicas como el propanodiol, la acroleína, el ácido tartrónico, el ácido oxálico, el diglicerol, entre otros [7] [8].

El glicerol que se obtiene como subproducto de la reacción de transesterificación en la producción del biodiesel se genera en una relación de 1 mol de glicerol por 3 moles de metil éster sintetizado; por lo que aproximadamente el 10% peso del total de esta reacción es glicerol [9]. En países europeos debido a la gran aceptación del biodiesel, la producción de glicerol ha aumentado significativamente; como consecuencia los precios han caído y la mayoría de las compañías que producían glicerol han dejado de producirlo. La situación en EUA no ha sido diferente para las compañías productoras de glicerol [10].

El bajo costo de glicerol hace factible su uso como materia prima en la producción de polímeros, éteres, entre otros. Desde un punto de vista técnico, la multifuncional estructura de glicerol y sus propiedades pueden ser usadas para realizar diversas reacciones como se muestra en la Figura 1.4 [11]. De estas reacciones la producción de los oligómeros diglicerol y triglicerol es el objeto de estudio del presente trabajo; ya que estos oligómeros tienen diversas aplicaciones de las que destaca su uso como aditivos de combustible, razón por la cual en la siguiente sección se describe en forma más detallada la esterificación de glicerol.

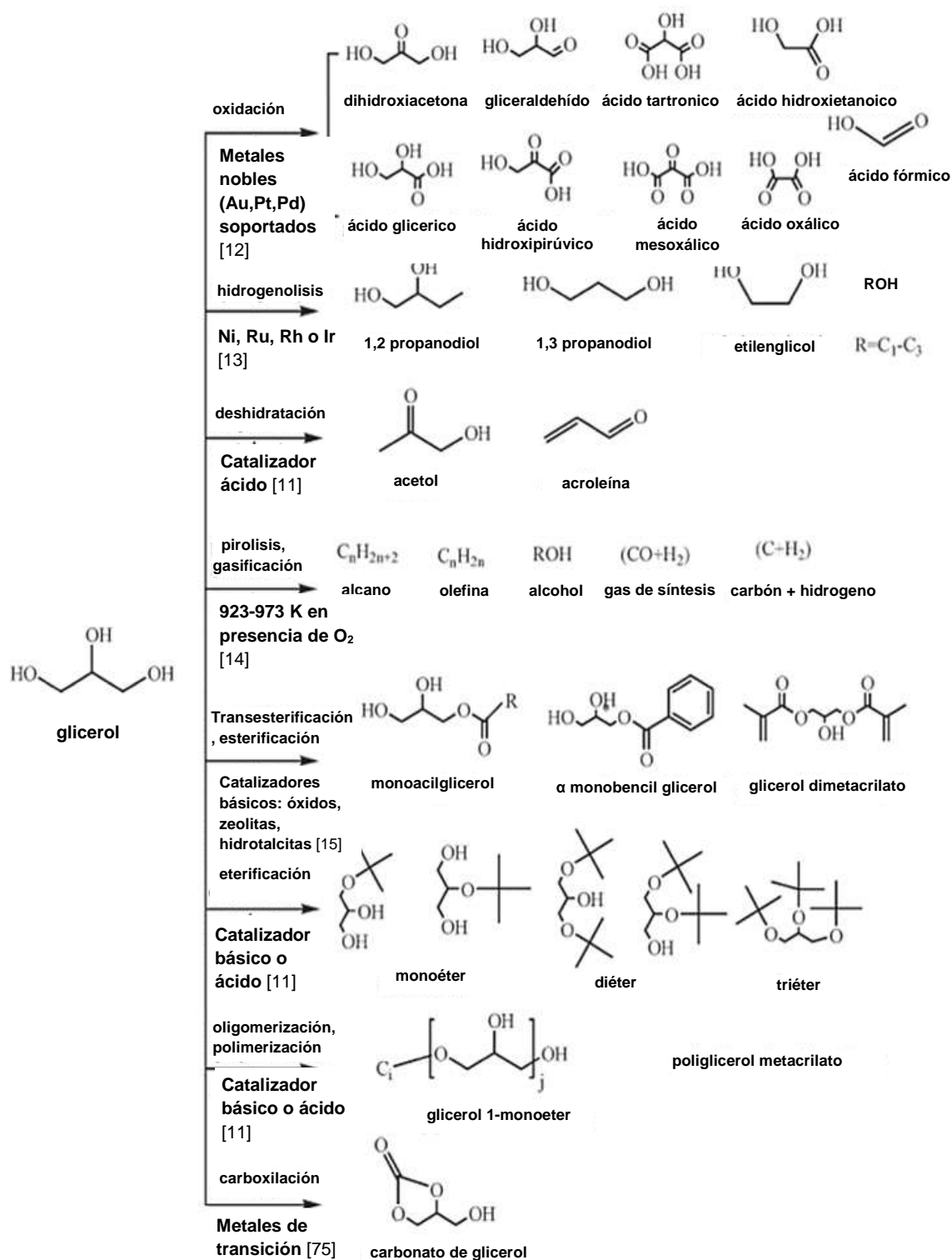


Figura 1.4. Procesos de conversión catalítica de glicerol a compuestos químicos de mayor valor.

1.3. Eterificación de glicerol

De entre los procesos de conversión de glicerol en compuestos de mayor valor agregado uno de los más prometedores es la eterificación; debido a que produce compuestos que pueden ser usados como aditivos de combustible. Los productos de esta eterificación también tienen aplicaciones en la industria farmacéutica, cosmética, en agroquímicos y como surfactantes no iónicos [16].

En proceso de producción de poliglicerol de cadena corta (mezcla de diglicerol y triglicerol principalmente) de forma industrial se utiliza como materia prima la epiclorhidrina, esta reacción tiene como desventaja el uso de muchos pasos de purificación lo que lo convierte en un proceso costoso, por lo que la eterificación catalítica de glicerol es una opción atractiva [17]. A continuación se describe los diferentes catalizadores utilizados en la eterificación de glicerol.

1.3.1. Oligomerización de glicerol mediante catálisis homogénea

La oligomerización de glicerol se ha estudiado catalizada por vía básica y ácida, las cuales se describen a continuación.

Catálisis ácida. La oligomerización del glicerol utilizando ácidos en fase líquida como catalizador se encuentra representada en la Figura 1.5. La principal desventaja de la catálisis ácida del glicerol es que se presentan reacciones secundarias como la deshidratación y la oxidación [18] [19].

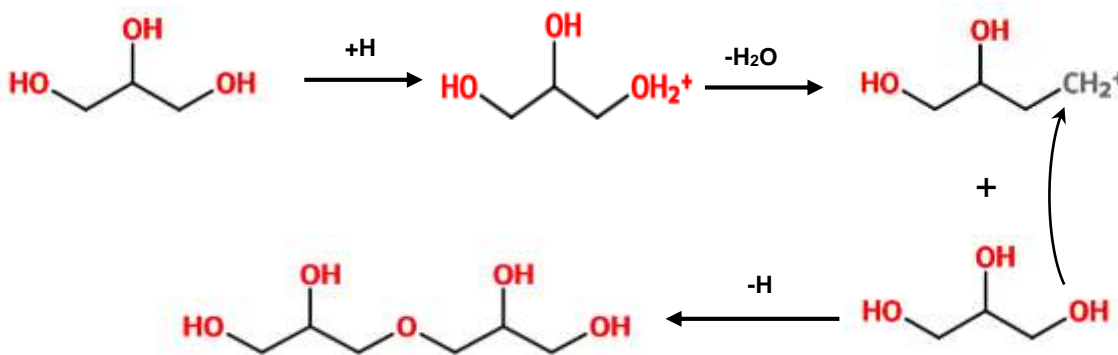


Figura 1.5. Eterificación de glicerol usando un catalizador ácido.

Este tipo de reacción se reconoce como una reacción rápida pero poco selectiva. Se ha trabajado con ácido sulfúrico, a 280°C, logrando conversiones de 90% con selectividades de 20% para tri- y tetraglicerol [20]. Usando el ácido dodecil bencensulfónico se ha obtenido un grado de conversión de 50% y una selectividad de 66 y 22% para diglicerol y triglicerol respectivamente al realizar la reacción a 150°C [21].

Este tipo de reacciones no han sido muy estudiadas en comparación con la catálisis básica, debido a la generación de reacciones secundarias como ya se mencionó.

Catálisis básica. Se ha probado la actividad de diversos catalizadores básicos solubles en glicerol, entre los cuales se encuentran hidróxidos y carbonatos; usando 2.5% mol de catalizador a 260°C por 4 horas, se ha encontrado el siguiente orden de actividad comparando diferentes tipos de catalizadores: $K_2CO_3 > Li_2CO_3 > Na_2CO_3 > KOH > NaOH > CH_3ONa > Ca(OH)_2 > LiOH > MgCO_3 > CaCO_3$ [22]. En la Figura 1.6 se observa la representación de la reacción de eterificación básica del glicerol [23].

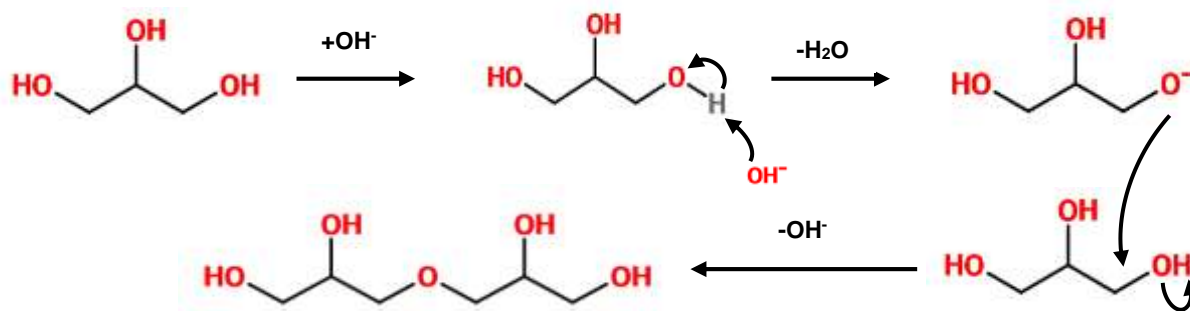


Figura 1.6. Eterificación de glicerol usando un catalizador básico.

Para el caso del Na_2CO_3 se ha utilizado 2% peso de éste, a 240°C y después de 9 horas de reacción, se ha reportado una conversión del 76% con una selectividad de 46 y 34% para diglicerol y triglicerol respectivamente. Con las mismas condiciones de reacción, pero utilizando NaOH se ha reportado una conversión de 63% con una selectividad de 60 y 32% para el di- y triglicerol respectivamente [24].

También se ha reportado el uso de 0.2% peso de CsHCO_3 , después de 8 horas de reacción a 260°C obteniendo un 64% de conversión con una selectividad de 23% y 9.5% de diglicerol y triglicerol respectivamente, mientras que al usar 0.3% de CsOH al mismo tiempo y temperatura de reacción se ha obtenido un 74% de conversión de 32 y 21% para di- y triglicerol [25], siendo éste último el de mayor conversión hasta el momento .

Como se ha observado, se han reportado diversos procesos de preparación de poliglicerol mediante catálisis homogénea; en donde se ha encontrado que éstas reacciones no son selectivas y se necesitan varios pasos para neutralizar y eliminar los disolventes y los catalizadores; razón por la cual se considera a los catalizadores heterogéneos como una opción más viable [26].

1.3.1. Oligomerización de glicerol mediante catálisis heterogénea

Este tipo de catalizadores de forma general son menos activos que los homogéneos, pero presentan la ventaja de separarse de forma completa mediante un proceso más simple que los catalizadores homogéneos [27] [28]. Al igual que la catálisis homogénea para este proceso, se han estudiado catalizadores heterogéneos ácidos y básicos para la oligomerización de glicerol; los cuales se describen a continuación.

Catálisis ácida. Para realizar la esterificación de glicerol se han utilizado diversos catalizadores heterogéneos; entre ellos las zeolitas ácidas, por ejemplo la zeolita Beta ($\text{Si}/\text{Al}=12$) donde se utilizó 4% peso de catalizador a 260°C y 7 horas de reacción obteniendo una conversión de 70% y una selectividad de 40% para diglicerol y 30% para el triglicerol [29]. También se ha usado la zeolita Beta ($\text{Si}/\text{Al}=12.5$) donde se alcanzó una conversión de 80% y una selectividad de 20% para diglicerol, llevando a cabo la reacción a 245°C por 12 horas [30].

Se ha hecho uso de la saponita de Mg, la cual obtiene un carácter ácido mediante un intercambio iónico con amonio y calcinación; utilizando 2.5% peso de catalizador, a 250° y después de 24h se obtuvo un 24% de conversión, mientras que

después de 78 horas se llegó a 70% de conversión con una selectividad de 17 y 40% para diglicerol [31].

Otro catalizador utilizado es el Nafión® que es un polímero de intercambio iónico perfluorado con grupos de ácido sulfónico, a 160°C y 2mbar se han obtenido conversiones del 85% con un contenido de diglicerol del 35% en reactor batch [32] [30].

Cabe mencionar que al utilizar un catalizador ácido en la eterificación de glicerol se obtiene como subproducto acroleína; este subproducto tendría que ser separado de los oligómeros, lo que genera un proceso más costoso. Debido a que mediante catálisis básica no se genera acroleína, se podría considerar a este tipo de catálisis como una mejor opción y motivo de estudio del presente trabajo, ya que al ser el catalizador fácilmente separable del medio de reacción y al no generar subproductos indeseable, este proceso se considera el mejor hasta el momento ensayado para este tipo de tipo de síntesis [33].

Catálisis básica. Se han utilizado diversos catalizadores heterogéneos básicos para realizar la eterificación de glicerol, entre los que destacan los óxidos metálicos, óxidos mixtos y los metales soportados sobre zeolitas o materiales mesoporosos [34].

Para los óxidos metálicos se ha encontrado el siguiente orden de actividad para la eterificación de glicerol: BaO>SrO>CaO>MgO. Logrando obtener una conversión máxima del 80%, usando BaO durante 20 h a 220°C [23] [35].

También se han utilizado materiales mesoporosos del tipo MCM-41 impregnados con diversos metales (La, Na, Li, Cs y Mg) llevando a cabo la reacción a 260°C, por tiempos entre 8 y 24 horas, con el uso de estos catalizadores se han obtenido rendimientos para diglicerol y triglicerol cercanos a 80% [36] [37] [38] [39].

Para en caso de zeolitas modificadas con el catión Na⁺ a 260°C, se ha encontrado el siguiente orden de actividad NaX(relación molar Si/Al de 1.1)>NaY(relación molar Si/Al de 2.3)>NaBeta(relación molar Si/Al de 11). Haciendo uso de la zeolita NaX a 260°C y después de 24h de reacción se ha llegado a una

conversión del 100% de glicerol, con una selectividad de 25 y 26% para el diglicerol y el triglicerol respectivamente [40].

También se han estudiado óxidos mixtos provenientes de compuestos tipo hidrotalcita Al/Mg calcinados, donde después de 24h a 220°C, se han obtenido conversiones del 50% con selectividades del 85 y 15% para el diglicerol y triglicerol respectivamente [33].

Como puede observarse de las reacciones descritas, se han obtenido conversiones de hasta 100% pero con selectividades menores al 100% para diglicerol y triglicerol, es importante destacar que de los catalizadores que han sido probados, solamente para el caso de los óxidos mixtos provenientes de compuestos tipo hidrotalcita se han presentado una selectividad de 100% para diglicerol y triglicerol; aunque con conversiones cercanas al 50%, por lo que es importante el estudio de este tipo de catalizadores provenientes de compuestos tipo hidrotalcita como óxidos mixtos del tipo Al/Mg e inclusive la combinación de otros metales; para con ello, obtener conversiones más altas, con la misma selectividad (100%), con tiempo de reacción más cortos, cabe destacar que ya que se han reportado tiempos entre 8 y 24 horas.

A continuación se describen las propiedades para el diglicerol y el triglicerol.

1.4 Diglicerol y triglicerol

El diglicerol o diglicerina es un poliol que consiste en dos moléculas de glicerol unidas por un éter, su fórmula es $C_6H_{14}O_5$, es un líquido incoloro con un peso molecular de 166.17 g/mol, una densidad a 20°C de 1.280 g/ml, un punto de fusión de 240°C y un índice de refracción de 1.489 [41] [42]. La representación de esta molécula se encuentra en la Figura 1.7.

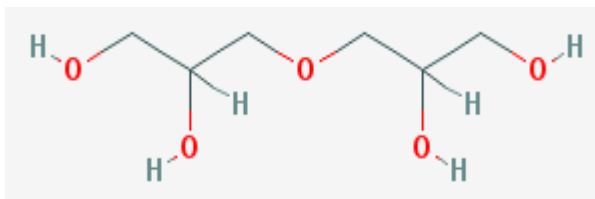


Figura 1.7. Molécula de diglicerol.

El diglicerol se ha incorporado en los productos de cuidado personal desde la década de 1980; es un humectante suave, proporciona brillo al cabello y puede mejorar el impacto de fragancia y del aroma [43].

El triglicerol por su parte es un líquido viscoso que consiste en tres moléculas de glicerol unidas por dos éteres, su fórmula es $C_9H_{20}O_7$, tiene un peso molecular de 240.25 g/mol, un punto de ebullición de 492 °C, una densidad a 20°C de 1.3 g/mol y un índice de refracción de 1.526 [44] [45]. La representación de la molécula de triglicerol se puede observar en la Figura 1.8.

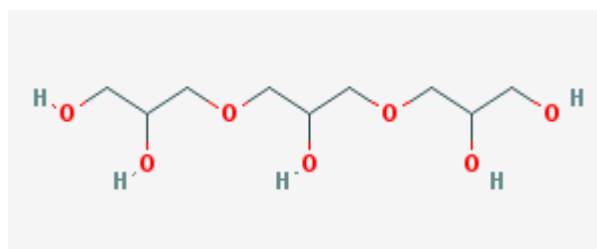


Figura 1.8. Molécula de triglicerol.

El diglicerol y triglicerol tienen diversas aplicaciones industriales, especialmente en aditivos. Las aplicaciones de estos compuestos incluyen:

- Aditivos de polímeros tales como agentes anticondensantes, lubricantes o plastificantes.
- Emulsificantes, estabilizantes, dispersantes, humectantes o en tintas y formulaciones agroquímicas.
- Agentes antiespumantes en la industria del papel o en aguas residuales.
- Lubricantes, fluidos de perforación, fluidos hidráulicos, aceites de corte, etc. [46].

Con base a la problemática planteada, para la obtención de diglicerol y triglicerol mediante la eterificación de glicerol, en el presente trabajo se plantea el uso de compuestos tipo hidrotalcita y de los óxidos mixtos provenientes de su calcinación; debido a que ambos pueden funcionar como catalizadores básicos heterogéneos, esperando tener conversiones mayores al 50%, con selectividades cercanas al 100% para los oligómeros en cuestión, con la ventaja de separar fácilmente el catalizador del sistema reaccionante en comparación con la catálisis homogénea. Adicionalmente, se plantea utilizar la síntesis de estos materiales asistida por microondas, ultrasonido y modo cooperativo (microondas-ultrasonido) esperando en cada caso generar diferentes propiedades morfológicas, las cuales se espera coadyuven al incremento de la conversión. A continuación se habla de los compuestos tipo hidrotalcita, los óxidos mixtos que se obtienen a partir de ellos y los métodos de síntesis para generarlos.

1.5. Compuestos tipo hidrotalcita

En la última década se ha generado un gran número de publicaciones referentes a estructuras y propiedades de los hidróxidos dobles laminar (HDL). Estos compuestos muestran propiedades físicas y químicas muy parecidas a las arcillas. [47]. La razón por la que se denomina a los compuestos tipo hidrotalcita (CTH) como arcillas aniónicas es porque presenta iones (aniones en lugar de cationes de las arcillas) intercambiables en su espacio interlaminar. Esta característica, junto con la facilidad de síntesis, es de lo que se toma ventaja para su utilización como fase orgánica precursora de nanocompositos poliméricos [48].

Las estructura de la hidrotalcita es similar a la estructura de la brucita, $Mg(OH)_2$, donde octaedros de Mg^{2+} se unen por las aristas para formar capas. Estas capas se empaquetan en unas encima de otras enlazadas por puentes de hidrógeno (Figura 1.9).

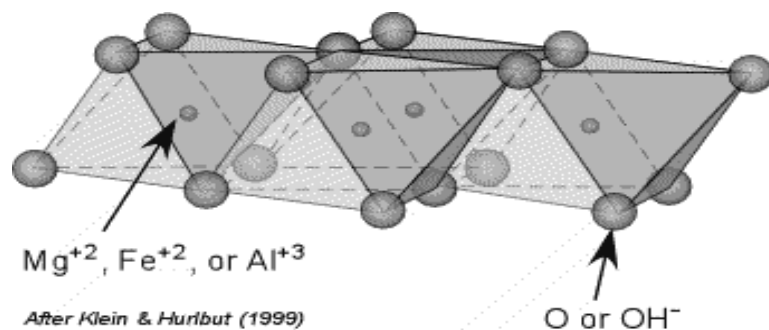


Figura 1.9 Estructura de la hidrotalcita.

Cuando los iones de Mg²⁺ son sustituidos por un ión trivalente con un radio semejante (M^{III}) se genera una carga positiva en la capa de los hidróxidos. Esta carga neta se compensa por el anión, este anión se sitúa en la región situada entre las capas de la brucita. En el espacio que queda libre en la interlámina que se acaba de describir se localiza el agua de cristalización, todo esto como se muestra en la Figura 1.10 [49].

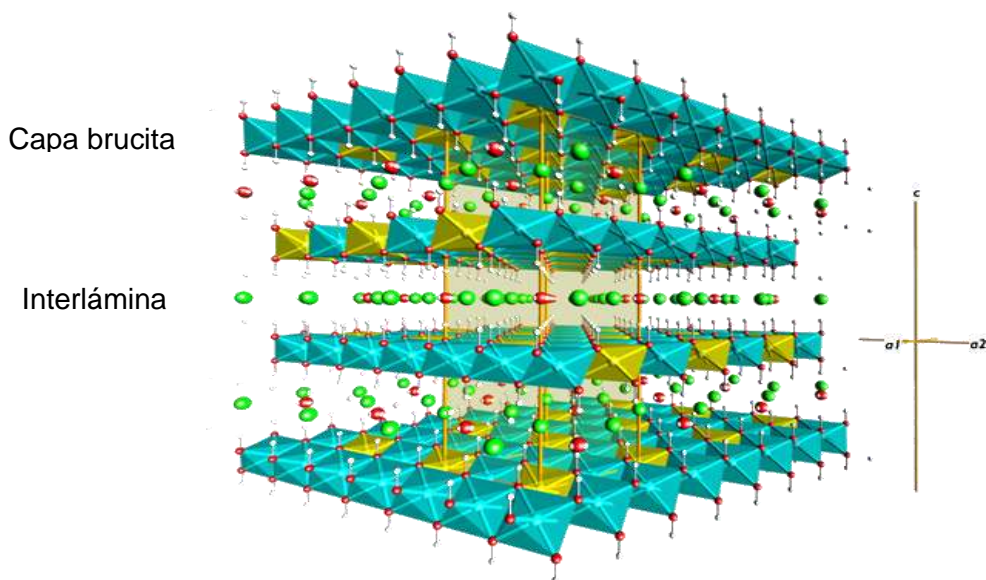
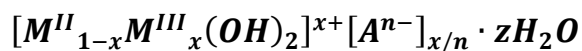


Figura 1.10. Estructura de la hidrotalcita.

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



Donde:

A^{n-}	Es un anión de carga negativa, n.
M^{II} y M^{III}	Representan respectivamente metales di y trivalentes.
x	La estequiometría del catión laminar, toma valores comprendidos entre 0.20 y 0.30 [48].
z	Número de moléculas de agua

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

Se han reportado CTH conteniendo los siguientes aniones [50]:

Aniones inorgánicos

F^- , Cl^- , Br^- , I^- , $(ClO_4)^-$, $(NO_3)^-$, $(ClO_3)^-$, $(IO_3)^-$, OH^- , $(CO_3)^{2-}$, $(SO_4)^{2-}$, $(S_2O_3)^{2-}$, $(WO_4)^{2-}$, $(CrO_4)^{2-}$, $[Fe(CN)_6]^{3-}$, $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[SiO(OH)_3]^-$;

Heteropoliácidos

$(PMo_{12}O_{40})^{3-}$, $(PW_{12}O_{40})^{3-}$ y otros;

Ácidos orgánicos

Adípico, oxálico, succínico, malónico, ácido 1,12-dodecanodicarboxílico, acril y arilsulfonatos, y complejos metalorgánico: $[Ru(4,7\text{-difenil-1,10-fenantrolinadisulfonato})_3]^{4-}$ [51];

Compuestos laminares, como el mineral clorita: $(Mg_2Al(OH)_6)^+$ $[Mg_3(OH)_2/Si_3AlO_{10}]^-$;

El número, tamaño, orientación e intensidad del enlace entre los aniones y los grupos hidróxilo de las láminas tipo brucita determinan el espesor de la región interlaminar [52].

Los valores de c' (los cuales son calculados de la reflexión basal 003) para diferentes aniones orgánicos se pueden observar en la Tabla 1.1. El espesor de la región interlaminar es la diferencia del parámetro c' y 4.8 Å (espesor de la capa brucita). La diferencia que existe entre el valor de la interlámina del ClO_4^- y el SO_4^{2-} no puede ser explicado en base al tamaño del anión ya que sus radios iónicos son iguales; por lo que el espesor de la interlámina no solo depende del radio iónico del componente interlaminar [50].

Tabla 1.1 Parámetro c' y espesor de la interlámina para CTH.

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

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

Cuando se calienta entre 500 y 800°C, las láminas del CTH se destruyen formándose una mezcla de óxidos de aluminio y magnesio, además de CO_2 y H_2O .

La estructura laminar original de los CTH se puede recuperar con una rehidratación, incorporando aniones de dicha estructura a pH controlado [53].

Los CTH tienen diversas aplicaciones como se muestra en la Figura 1.11 [54]. En lo que respecta al uso de estos materiales en catálisis básica, se han usado en la polimerización de óxidos de alquenos [55], condensación aldólica de aldehídos y cetonas [56]. También los óxidos mixtos provenientes de la calcinación de CTH han sido probados en catálisis básica para diversas reacciones como la transesterificación de carbonato de glicerol [57], la polimerización de óxido de propileno [58], la polimerización de β -propiolactona [59], entre otras. Debido a que los CTH y los óxidos mixtos provenientes de su calcinación son catalizadores básicos, en el presente trabajo se propone hacer la oligomerización de glicerol por vía básica utilizando estos compuestos.

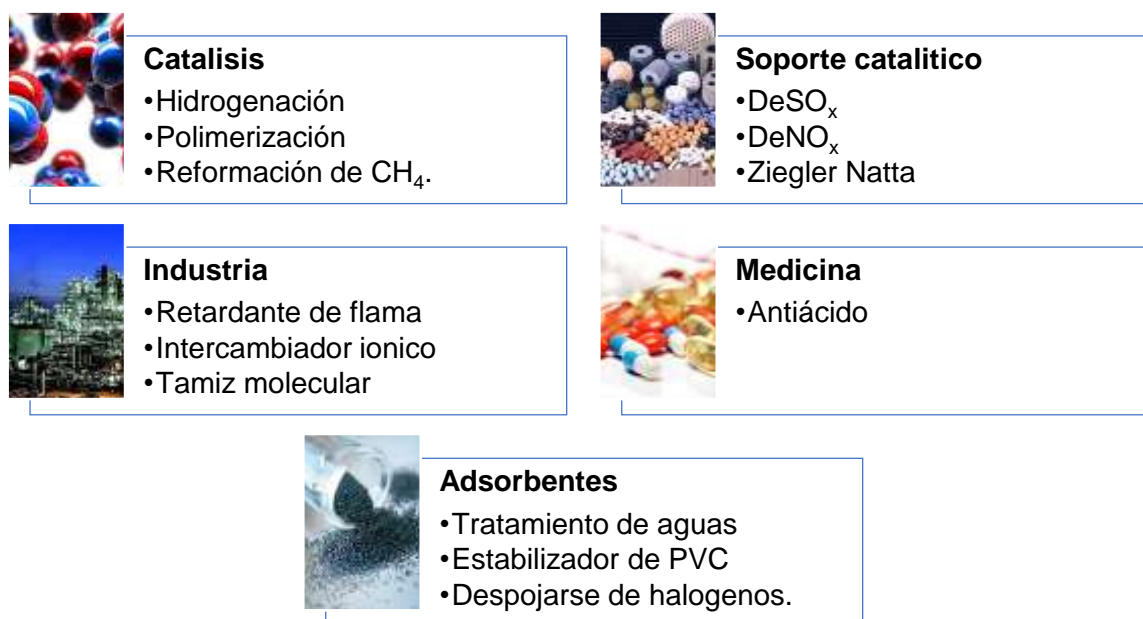


Figura 1.11. Aplicaciones de los CTH.

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

1.6. Métodos directos de síntesis

Los catalizadores heterogéneos a menudo se preparan por métodos químicos tales como coprecipitación y sol-gel. En estos métodos se utilizan sales, hidróxidos y/o alcóxidos metálicos de metales que formaran parte de la estructura de los CTH [60]. A continuación se describen los métodos mencionados.

1.6.1. Método de coprecipitación

Este es el método de preparación más habitual de los CTH que, con ligeras variantes, consiste en la precipitación a un pH controlado del hidróxido mixto a partir de sales disueltas de los cationes metálicos, en presencia del anión que se quiera incorporar en el espacio interlaminar [61].

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

- Calentamiento de autoclave (alrededor de 24 - 48 h a presión constante).
- Tratamiento con microondas.
- Tratamiento con ultrasonido.

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

Al terminar el tratamiento se procede a lavar en repetidas veces el gel, para finalizar secando los CTH [50].

1.6.2. Método sol-gel

Este método consiste principalmente de una fase de hidrólisis-condensación de alcóxidos precursores acompañada de un tratamiento térmico, este procedimiento

puede ir acompañado de una etapa de envejecimiento que contribuya a la cristalinidad de los materiales. En la actualidad se ha incorporado a las síntesis convencionales, la irradiación de microondas [62].

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

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

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

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

Después de la reacción se presenta una etapa llamada postgelación la cual incluye los fenómenos ocurridos durante el secado y si es el caso la calcinación del gel; evaporación de agua, evaporación del disolvente, desaparición de residuos orgánicos, deshidroxilación y cambios tanto estructurales como microestructurales [63].

Este método se usa ya que las propiedades texturales de los materiales que se sintetizan por el método sol-gel cambian en relación con los materiales sintetizados por coprecipitación [64].

Para realizar la eterificación de glicerol en el presente trabajo se propone el uso de microondas; como energía de activación, para reducir el tiempo de síntesis, comparado con el método de calentamiento tradicional (mediante calentamiento por convección), a continuación se abunda más en el tema.

1.7 Microondas en síntesis química

El término microondas se refiere a ondas electromagnéticas cuyas frecuencias se encuentran entre 1 y 30 GHz, esto ubica a las microondas entre los rayos infrarrojos y las ondas de radio como se muestra en la Figura 1.13 [65]. Las microondas, como radiación electromagnética constan de un campo eléctrico y otro magnético oscilando en un ángulo recto uno respecto al otro [66].

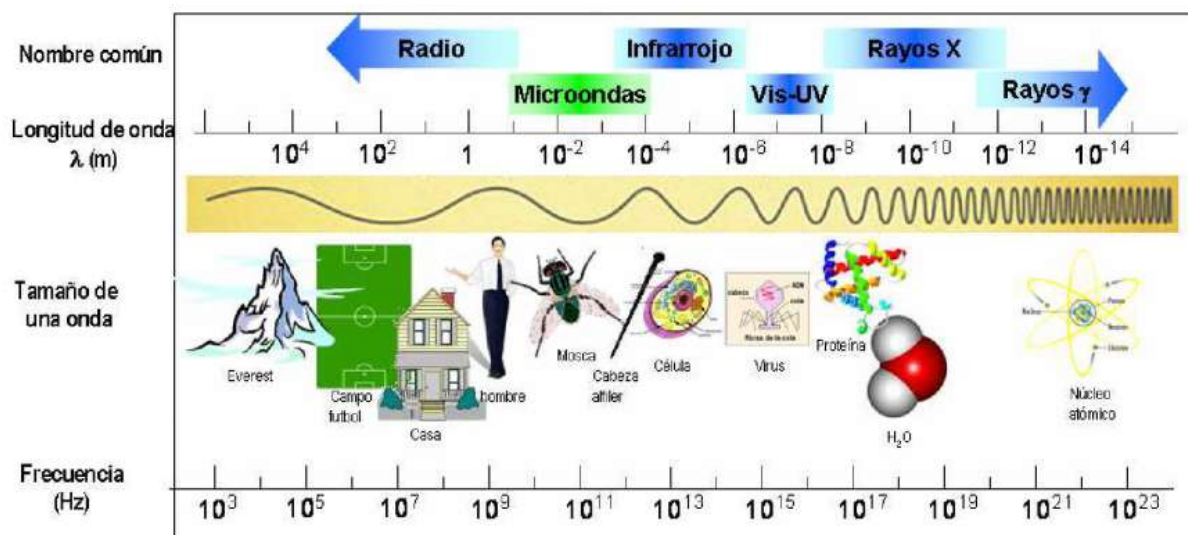


Figura 1.13. Espectro electromagnético

Los líquidos expuestos a energía de microondas se calientan por dos mecanismos: rotación dipolar y conducción iónica. Las moléculas polares tales como el agua o los ácidos, alinean sus dipolos con el campo eléctrico de las microondas, volviendo a su estado desordenado cuando el campo cesa, este proceso ocurre

aproximadamente 5×10^9 veces por segundo (para una frecuencia de 2450 MHz), lo que provoca un calentamiento muy rápido. Por otra parte los iones de la solución migran como consecuencia de la presencia de dicho campo eléctrico. Para ambos casos las moléculas y/o los iones colisionan generando un calentamiento de las sustancias expuestas a las microondas [66] [67]. De forma industrial se utilizan frecuencias cercanas a los 900 MHz o a 2400 MHz para disminuir la interferencia con los servicios de comunicación [68].

Las microondas han sido usadas para realizar síntesis orgánica. Los primeros trabajos del uso de microondas para acelerar transformaciones químicas se publicaron en 1986, en estos trabajos se demostró que compuestos orgánicos pueden ser sintetizados 1200 veces más rápido al utilizar microondas que utilizando técnicas convencionales de calentamiento. Además se ha encontrado que las reacciones químicas calentadas por microondas también presentan una mayor selectividad. En la Tabla 1.2 Se presentan aplicaciones recientes en la química orgánica [69] [70].

Tabla 1.2 Ejemplo de aplicaciones del uso de microondas en síntesis orgánica

Tipos de reacción
Alquilaciones, acetilaciones
Reacciones asimétricas
Reacciones de condensación
Reacciones de cicloadición
Síntesis organometálica
Reacciones de metátesis
Reacciones en fase sólida
Reacciones sin disolventes
Reacciones de reducción

Al calentar una sustancia mediante microondas se ha demostrado que las sustancias orgánicas pueden llegar a temperaturas más altas que su punto de ebullición sin generar un cambio de fase, por ejemplo el acetonitrilo que posee un punto de ebullición de 82 °C se calienta a 120 °C sin ebullición. Este hecho, podría llevar a aumentos de 10 a 50 veces en la velocidad de reacción [71].

Además de los efectos causados por el calentamiento al irradiar con microondas existen los efectos no térmicos, los cuales siguen siendo investigados ya que no se tiene una explicación concluyente respecto al aumento de la rapidez de reacción y cambio de la selectividad al usar microondas como energía de activación. Dentro de estos efectos destacan:

- Formación de puntos calientes mientras interactúan las microondas con el material.
- Aumento en el transporte de reactivos dentro de la mezcla de reacción; en particular, esto se refiere a las reacciones bajo condiciones libres de disolventes.
- La orientación de moléculas dipolares que genera cambios en la energía de activación [72] [71].

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

OBJETIVOS

Objetivo general

- Sintetizar y caracterizar compuestos tipo hidrotalcita (CTH) Al/Mg, Cr/Cu, Cr/Zn y Cr/Zn-Cu mediante el método de coprecipitación asistido por microondas, ultrasonido y modo cooperativo (microondas-ultrasonido); así como su evaluación en la producción de oligómeros a partir de glicerol.

Objetivos específicos

- Sintetizar CTH Al/Mg, Cr/Cu, Cr/Zn y Cr/Zn-Cu por método de coprecipitación asistido por microondas, ultrasonido y modo cooperativo.
- Obtener óxidos mixtos a partir de la calcinación de CTH.
- Caracterizar los materiales sintetizados mediante las técnicas: difracción de rayos X, espectroscopia de infrarrojo, microscopia electrónica de barrido, fisisorción de nitrógeno, análisis termogravimétrico.
- Encontrar las condiciones óptimas de reacción para la eterificación de glicerol: tiempo y potencia de irradiación.
- Evaluar los CTH sintetizados calcinados y sin calcinar, como catalizadores en la producción de oligómeros a partir de glicerol comparando con la eterificación usando Li_2CO_3 .

CAPÍTULO II

DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se describe la síntesis de los CTH; la caracterización de los mismos y el procedimiento para la eterificación de glicerol.

2.1. Síntesis de los CTH

En la tabla 2.1 se enlistan los reactivos utilizados para realizar la síntesis de los CTH.

Tabla 2.1 Lista de reactivos.

<i>Reactivo</i>	<i>Formula</i>	<i>Peso molecular g/gmol</i>	<i>Pureza</i>	<i>Marca</i>
<i>Sulfato de aluminio</i>	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	666.4	98	CALEDON
<i>Sulfato de magnesio</i>	$MgSO_4$	120.4	99	CALEDON
<i>Nitrato de zinc</i>	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	297.5	98	SIGMA-ALDRICH
<i>Nitrato de cromo III</i>	$Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	400.15	99	SIGMA-ALDRICH
<i>Nitrato de cobre II</i>	$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$	241.6	99	SIGMA-ALDRICH
<i>Hidróxido de sodio</i>	$NaOH$	40	97%	J.T.Baker

A continuación se describe, el método de síntesis que se llevó a cabo para la síntesis de los CTH (Al/Mg, Cr/Cu, Cr/Zn, Cr/ZnCu).

En la Figura 2.3 se puede observar el procedimiento con el que se realizó la síntesis de los CTH



Figura 2.1. Sistema de síntesis.

Preparación de la soluciones precursoras. Se pesaron las cantidades de las sales precursoras (del metal trivalente y divalente) necesarias para sintetizar 6 g de CTH y se diluyeron en 400 ml de agua destilada, se sometió a un tratamiento con ultrasonido por un periodo de 3 minutos.

Preparación de una solución de NaOH, se pesó la cantidad de sal necesaria para obtener una solución 1 M de NaOH, se disolvió en agua destilada y se sometió la solución a tratamiento con ultrasonido por 2 minutos.

Coprecipitación. Se montó el sistema como se observa en la Figura 2.2, donde se mantuvo una atmósfera inerte de nitrógeno. Se precipitaron la solución de las sales precursoras y la solución de NaOH manteniendo un pH de 10 y con agitación constante.

Tratamiento hidrotérmico. El gel que se obtuvo de la coprecipitación fue sometido a 5 minutos de tratamiento con ultrasonido, microondas o modo combinado (microondas-ultrasonido) según la muestra a preparar. Para los tres tipos de tratamiento se utilizó un reactor modelo CW-2000A (Figura 2.3). El reactor CW-2000A trabaja con una potencia de 50 W y una frecuencia de 40KHz para él modo ultrasónico, mientras que para el tratamiento de microondas se trabajó con 800 W de potencia y

2450 Hz, para el tratamiento combinado se usaron las condiciones ya mencionadas para ultrasonido y microondas pero de forma simultánea.



Figura 2.2. Sistema de síntesis.



Figura 2.3. Reactor CW-2000A.

Lavados. El gel obtenido después del tratamiento hidrotérmico se dejó reposar por 24h, se separó la fase clara, después se adicionó agua destilada y se agitó la solución; este procedimiento se repitió hasta que no se separará la fase cristalina.

Secado. El material resultante se secó en una estufa Memmert-un-55 a 70°C por 36 horas.

En la Tabla 2.2 se muestran los parámetros de síntesis de los CTH sintetizados, así como el nombre de identificación a una relación metálica molar aluminio-magnesio, $x = 0.25$.

Tabla 2.2 Nombres de identificación de las muestras sintetizadas, sales precursoras y tipo de tratamiento.

Nombre de identificación	Sales precursoras	Tipo de tratamiento
CTH Al/Mg MO	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ Y $MgSO_4$	Microondas
CTH Al/Mg US		Ultrasonido
CTH Al/Mg MO-US		Microondas y ultrasonido
CTH Cr/Cu MO	$Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ y $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$	Microondas
CTH Cr/Cu US		Ultrasonido
CTH Cr/Cu MO-US		Microondas y ultrasonido
CTH Cr/Zn MO	$Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ y $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Microondas
CTH Cr/Zn US		Ultrasonido
CTH Cr/Zn MO-US		Microondas y ultrasonido
CTH Cr/ZnCu MO	$Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$	Microondas
CTH Cr/ZnCu US		Ultrasonido
CTH Cr/ZnCu MO-US		Microondas y ultrasonido

Las muestras fueron sometidas a tratamiento hidrotérmico por 5 minutos, 800 W de potencia y 2450 Hz de frecuencia para microondas y para ultrasonido a 50 W y 40 KHz; en el modo combinado se utilizaron ambas condiciones de forma simultánea, según condiciones óptimas encontradas por nuestro grupo de trabajo en trabajos previos.

2.2. Calcinación de los CTH

Los CTH Cr/Zn-Cu y Al/Mg fueron sometidos a calentamiento durante 8 horas a 450°C en un horno VULCAN A-130. Los CTH Cr/Cu y Cr/Zn fueron calcinados a 300°C por 8 horas en el horno ya mencionado, en ambos casos para generar los óxidos mixtos correspondientes.

2.3. Análisis de materiales

A continuación se presentan las técnicas que se utilizaron para analizar las características físicas y químicas de los CTH sintetizados.

2.3.1. Difracción de rayos X (DR-X)

Esta técnica fue utilizada para identificar la estructura de los compuestos sintetizados; mediante cristalinidad y pureza.

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

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

2.3.2. Espectroscopia de infrarrojo (IR)

Con esta técnica se identificaron las bandas de absorción de los grupos funcionales característicos de los CTH sintetizado, así como los grupos funcionales del glicerol y de los productos de reacción en la eterificación de glicerol. Los análisis se realizaron usando el método de reflectancia difusa en un espectrómetro NEXUS 470, el cual se puede observar el la

2.3.3 Análisis Termo Gravimétrico (TGA)

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

Los análisis termogravimétricos de las muestras sintetizadas se realizaron en un Simultaneous Thermal Analysis STA i 1000, el cual opera en atmósfera inerte de N₂. Las muestras se calentaron a una velocidad de 10°C/min, de 80 a 800°C.

2.3.4. Fisisorción de nitrógeno (Área BET)

La medición del superficie específica se determinó mediante el método BET (Brunauer, Emmet y Teller) en un equipo Gemini VII, para tal efecto se efectuó un pretratamiento a 150°C durante 8 h a vacío en sistema de degas VacPrep 061. La medición del área realizó entre P/P_0 de 0.01 a 0.03.

2.4 Eterificación de glicerol

La reacción de eterificación se realizó en el reactor CW-2000A. A continuación se describe el procedimiento que se siguió:

- Se pesaron y agregaron en el reactor 0.3 g de catalizador.
- Posteriormente se agregaron 14.7 g de glicerol, se agitó para dispersar el catalizador.
- Se montó el sistema como se muestra en la Figura 2.4.
- Se programó el tiempo y potencia (300 W) de irradiación de microondas y se activó el modo combinado para irradiar con ultrasonido simultáneamente.
- El producto de la reacción se enfrió en un baño con hielos a 4°C, con la finalidad de detener la reacción.
- Por último el producto de reacción purificado para su identificación

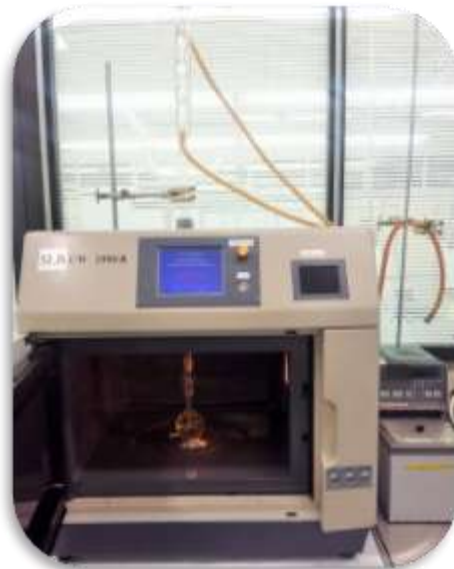


Figura 2.4. Reactor CW-2000 A.

2.5 Análisis de productos

A continuación se presentan las técnicas que se utilizaron para analizar los productos de reacción.

2.5.1 Índice de refracción

Para purificar los productos de la eterificación de glicerol, se agregaron 5 ml de etanol para disminuir su viscosidad, posteriormente se filtraron usando un filtro con membrana de teflón (PTFE) con un poro de 0.45 μm . Posteriormente se sometieron a agitación durante 24 horas a una temperatura de 90°C; para eliminar el etanol y el agua presentes en el producto de reacción.

Para conocer la conversión de glicerol en la eterificación de glicerol, se midieron los índices de refracción de los productos purificados con un refractómetro ABBE.

2.5.2 Espectroscopia de infrarrojo

Para analizar las bandas de absorción de los grupos funcionales de los productos de reacción se utilizó un Espectrómetro Perkin Elmer 100 FT-IR, los análisis se realizaron utilizando un accesorio universal ATR. Los espectrogramas fueron medidos por cuadruplicado en una longitud de onda entre 600 y 4000 cm^{-1} .

CAPÍTULO III

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presenta la caracterización de los CTH y los óxidos mixtos sintetizados, así como su evaluación en la eterificación de glicerol.

3.1 Compuestos Tipo Hidrotalcita (CTH)

En este apartado se presentan los resultados de la caracterización y de los CTH sintetizados con tratamiento de: ultrasonido, microondas y combinado (microondas-ultrasonido).

3.1.1. DRX de los CTH Al/Mg

En la Figura 3.1 se presentan los difractogramas de rayos X, correspondientes a las muestras CTH Al/Mg MO, CTH Al/Mg US, CTH Al/Mg MO-US sintetizados por microondas, ultrasonido y modo combinado (microondas y ultrasonido simultáneamente).

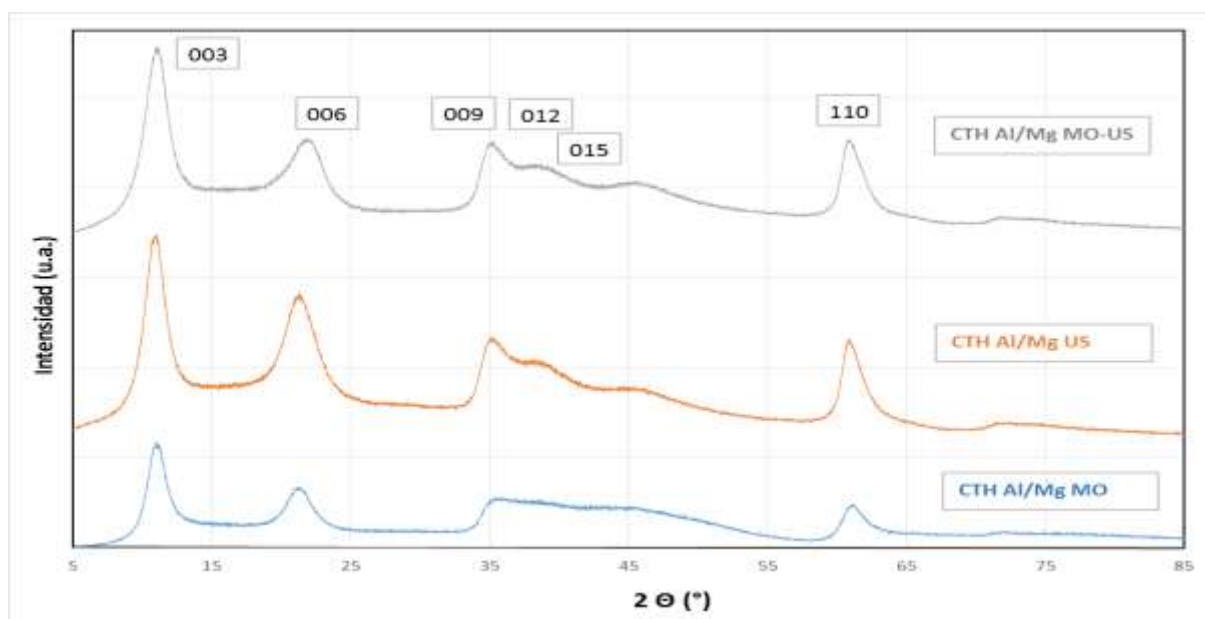


Figura 3.1. Difractogramas de rayos X de la muestras CTH Al/Mg MO, CTH Al/Mg US, CTH Al/Mg MO-US, sintetizados con diferentes métodos de tratamiento hidrotérmico.

En la Figura 3.1 se puede apreciar que los materiales sintetizados presentan los picos característicos a los compuestos tipo hidrotalcita (CTH) de acuerdo con la carta con número de identificación JCPDS 022-0700, los compuestos obtenidos no presentan impurezas cristalinas.

En los difractogramas se puede observar que hay un cambio en la cristalinidad al cambiar el tipo de tratamiento hidrotérmico para los CTH Al/Mg; siendo el CTH tratado con ultrasonido el que presentan una mayor cristalinidad y el tratado con microondas el de menor cristalinidad. Por otra parte se puede observar que independientemente del tratamiento hidrotérmico la distribución de tamaños de partícula para estos compuestos es el mismo.

Para el CTH con tratamiento hidrotérmico combinado (microondas –ultrasonido) se puede observar que existe una cristalinidad intermedia entre los CTH irradiados por microondas y los irradiados por ultrasonido, asemejándose más la cristalinidad a la que se genera al utilizar ultrasonido como tratamiento hidrotérmico.

3.1.2. DRX de los CTH Cr/Zn

La Figura 3.2 muestra los difractogramas de rayos X, correspondientes a las muestras CTH Cr/Zn MO, CTH Cr/Zn US, CTH Cr/Zn MO-US sintetizados por diferentes tratamientos hidrotérmicos.

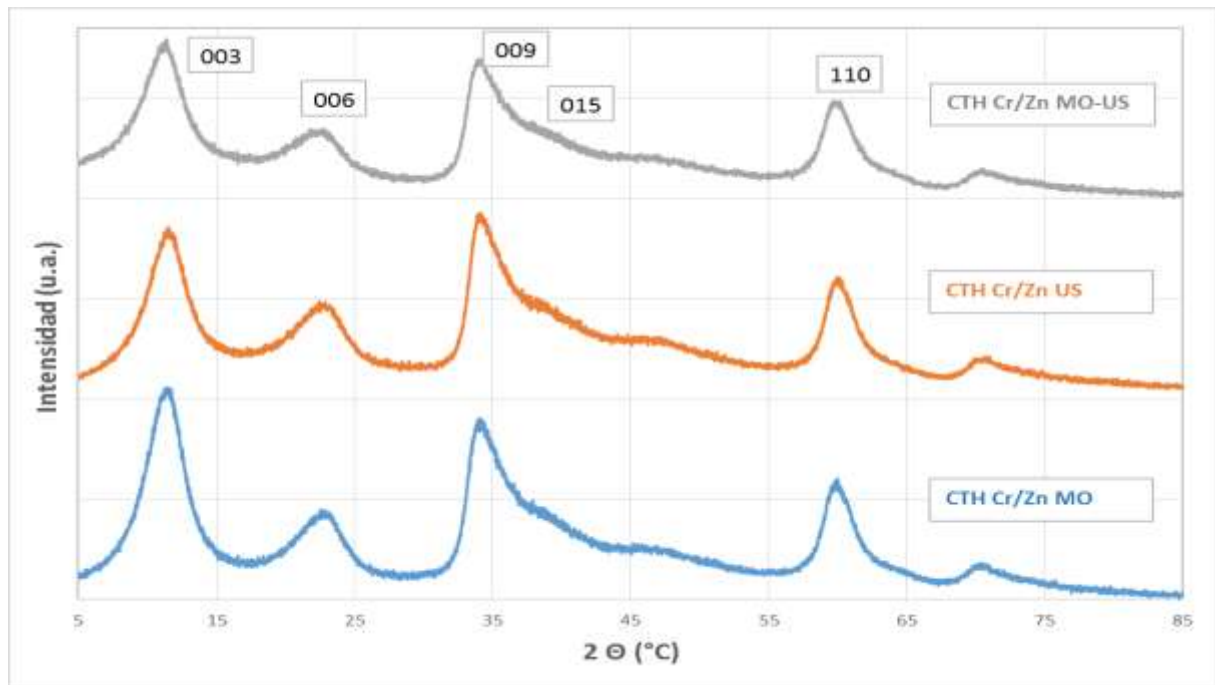


Figura 3.2. Difractogramas de rayos X de la muestras CTH Cr/Zn MO-US, CTH Cr/Zn US, CTH Cr/Zn MO, sintetizados con diferentes métodos de tratamiento hidrotérmico.

En este caso los difractogramas de los CTH Cr/Zn; se puede advertir que efectivamente se obtuvieron CTH, también se puede apreciar que los CTH sintetizados no presentan impurezas cristalinas.

En los difractogramas de la Figura 3.2 se puede observar que los CTH Cr/Zn sintetizado por microondas presenta una mayor cristalinidad, y el sintetizado por ultrasonido presentan la menor cristalinidad, este efecto es contrario a lo que sucedió con las CTH Al/Mg; la distribución de tamaños de partículas es similar independientemente del tratamiento hidrotérmico. Por otra parte el CTH Cr/Zn sintetizado por tratamiento hidrotérmico combinado presenta una cristalinidad intermedia entre la que se genera con los tratamientos de microondas y ultrasonido por separado; siendo más similar a la cristalinidad que presenta el CTH sintetizado por ultrasonido, este efecto fue similar al que presentaron los CTH Al/Mg.

3.1.3. DRX de los CTH Cr/Cu

Los difractogramas de las muestras CTH Cr/Cu MO, CTH Cr/Cu US, CTH Cr/Cu MO-US se muestran en la Figura 3.3.

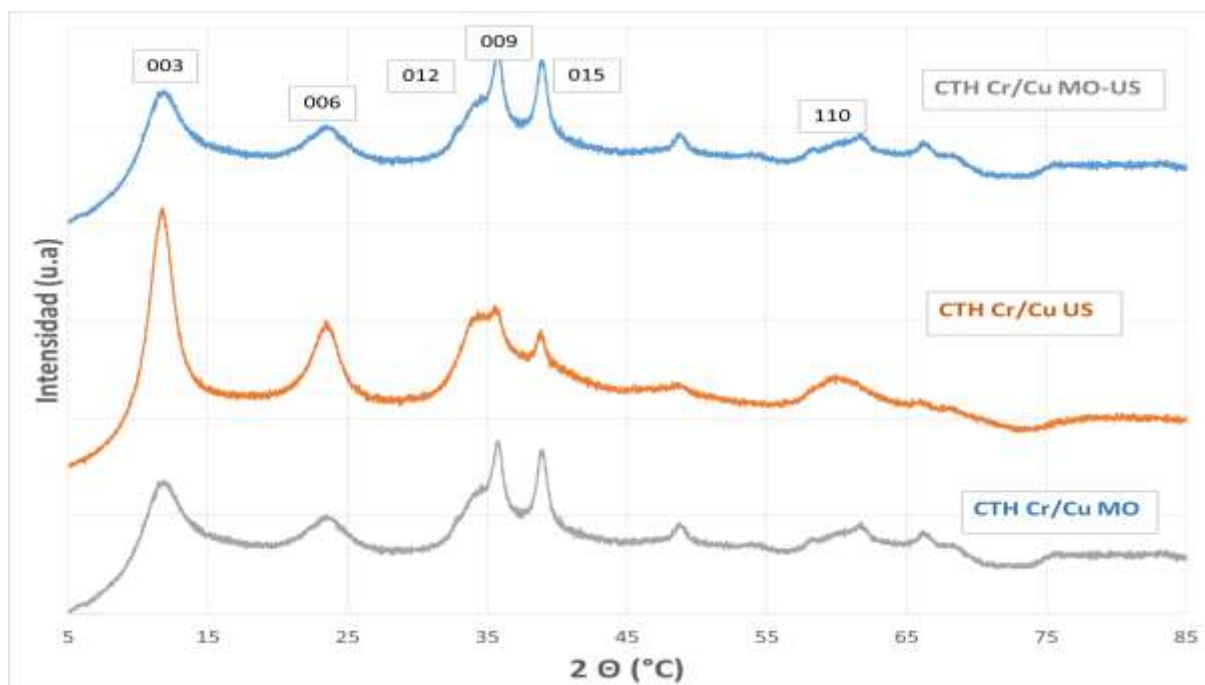


Figura 3.3. Difractogramas de rayos X de la muestras CTH Cr/Cu MO-US, CTH Cr/Cu US, CTH Cr/Cu MO, sintetizados con diferentes métodos de tratamiento hidrotérmico.

Los difractogramas de las muestras sintetizadas presentan los picos característicos de los CTH, además se observa que los compuestos no presentan impurezas cristalinas.

En la Figura 3.3 se aprecia que los CTH sintetizados por ultrasonido tienen un mayor ordenamiento en la dirección 003. Por otra parte las tres muestras presentan la misma distribución porosa. Además los CTH sintetizados por modo combinado presentan un comportamiento intermedio al que presentan el compuesto sintetizado por microondas y el sintetizado por ultrasonido; pero su cristalinidad se asemejan más a la cristalinidad generada por el método de ultrasonido, esto es contrario a lo que ocurrió con los CTH Al/Mg y Cr/Zn.

3.1.4. DRX de los CTH Cr/ZnCu

En la Figura 3.4 se presentan los difractogramas de las muestras CTH Cr/ZnCu MO, CTH Cr/ZnCu US y CTH Cr/ZnCu MO-US.

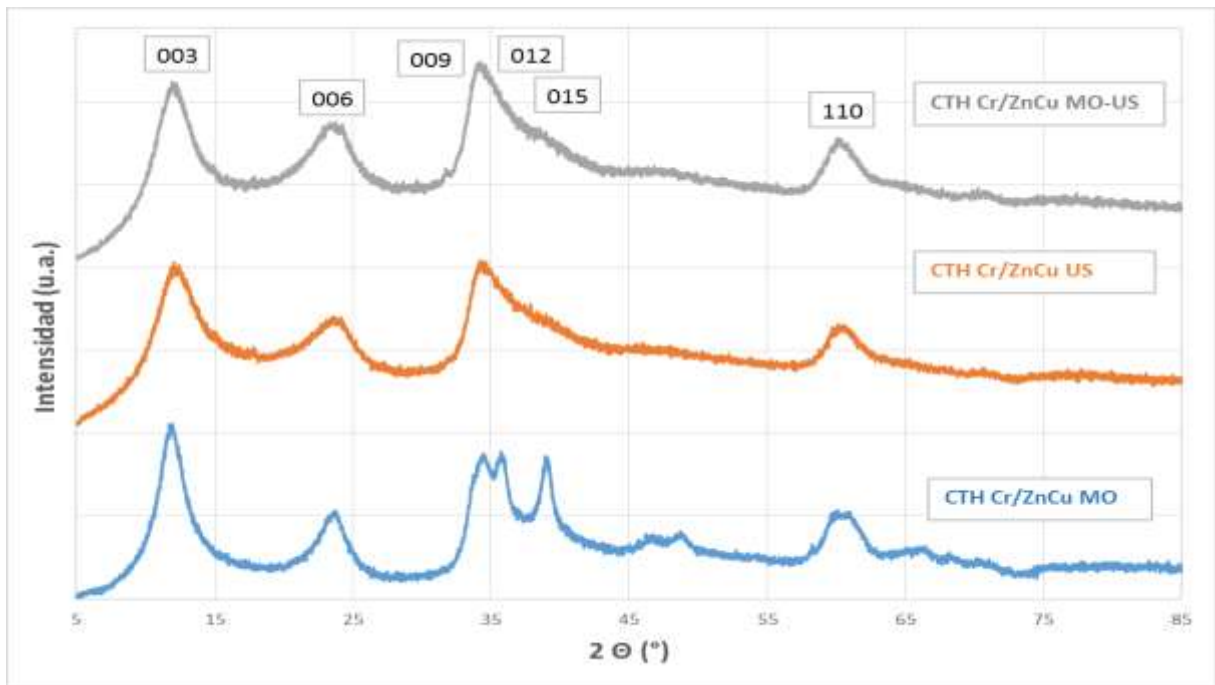


Figura 3.4. Difractogramas de rayos X de la muestras CTH Cr/ZnCu MO-US, CTH Cr/ZnCu US, CTH Cr/ZnCu MO, sintetizados con diferentes métodos de tratamiento hidrotérmico.

En la Figura 3.4 se puede observar que todas las muestras presentan las direcciones cristalográficas correspondientes a los CTH y que no se presen impurezas cristalinas.

Se puede observar en los difractogramas que los CTH Cr/ZnCu sintetizados con tratamiento hidrotérmico de microondas y los CTH con tratamiento combinado presentan distribuciones de tamaño de partícula similares. También se puede observar que para estas muestras, el CTH irradiado con microondas presenta la mayor cristalinidad considerando la altura de la dirección cristalográfica 003, además de que las direcciones 009, 012 y 015 están mejor definidas; de forma similar a los CTH Cr/Zn. Además se puede observar que el tratamiento hidrotérmico combinado presenta una cristalinidad intermedia entre la presentada por el tratamiento de microondas y ultrasonido por separado, teniendo una mayor similitud en la cristalinidad al CTH irradiado por microondas, lo cual es similar a lo ocurrido con los CTH Al/Mg y Cr/Zn.

Con base en los difractogramas presentados, de manera general puede establecerse que el tratamiento hidrotérmico combinado genera propiedades

cristalográficas intermedias, con respecto a los materiales sintetizados ya sea por microondas o por ultrasonido; siendo influenciado hacia una o hacia otra técnica dependiendo de la combinación metálica.

Para encontrar alguna relación entre el método de síntesis y el tipo de precursores se realizaron los siguientes análisis complementarios.

3.1.5. *Tamaños de cristal*

A partir de los difractogramas de rayos X se calcularon los tamaños de cristal utilizando el método Hadler-Wagner. Los tamaños de cristal de los CTH sintetizados se presentan en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2 Tamaños de cristal.

	Tamaños de cristal (Å)
CTH Al/Mg MO	19
CTH Al/Mg US	33
CTH Al/Mg MO-US	26.3
CTH Cr/Cu MO	25.8
CTH Cr/Cu US	29.7
CTH Cr/Cu MO-US	9.9
CTH Cr/Zn MO	20.4
CTH Cr/Zn US	24.3
CTH Cr/Zn MO-US	22.6
CTH Cr/ZnCu MO	28.1
CTH Cr/ZnCu US	14.2
CTH Cr/ZnCu MO-US	18

En la Tabla 3.2 se puede apreciar que para los compuestos CTH Al/Mg, CTH Cr/Zn y CTH Cr/ZnCu sintetizados mediante tratamiento combinado (microondas-ultrasonido); los tamaños de cristal obtenidos para estos materiales, presentan valores intermedios a los obtenidos mediante microondas o ultrasonido por separado. En donde los CTH Cr/Cu presentan tamaños de cristal más pequeños que los CTH Cr/Cu

sintetizados por tratamiento de microondas y ultrasonido por separado. Cabe señalar que por la técnica de irradiación de microondas exceptuando la serie de muestras CTH Cr/ZnCu, genera materiales con menor tamaño de cristal que con la técnica de irradiación ultrasónica.

3.1.5 Análisis Térmico Gravimétrico ATG

En la Figura 3.5 se reportan los termogramas para las muestras CTH Cr/ZnCu MO, CTH Cr/ZnCu US y CTH Cr/ZnCu MO-US.

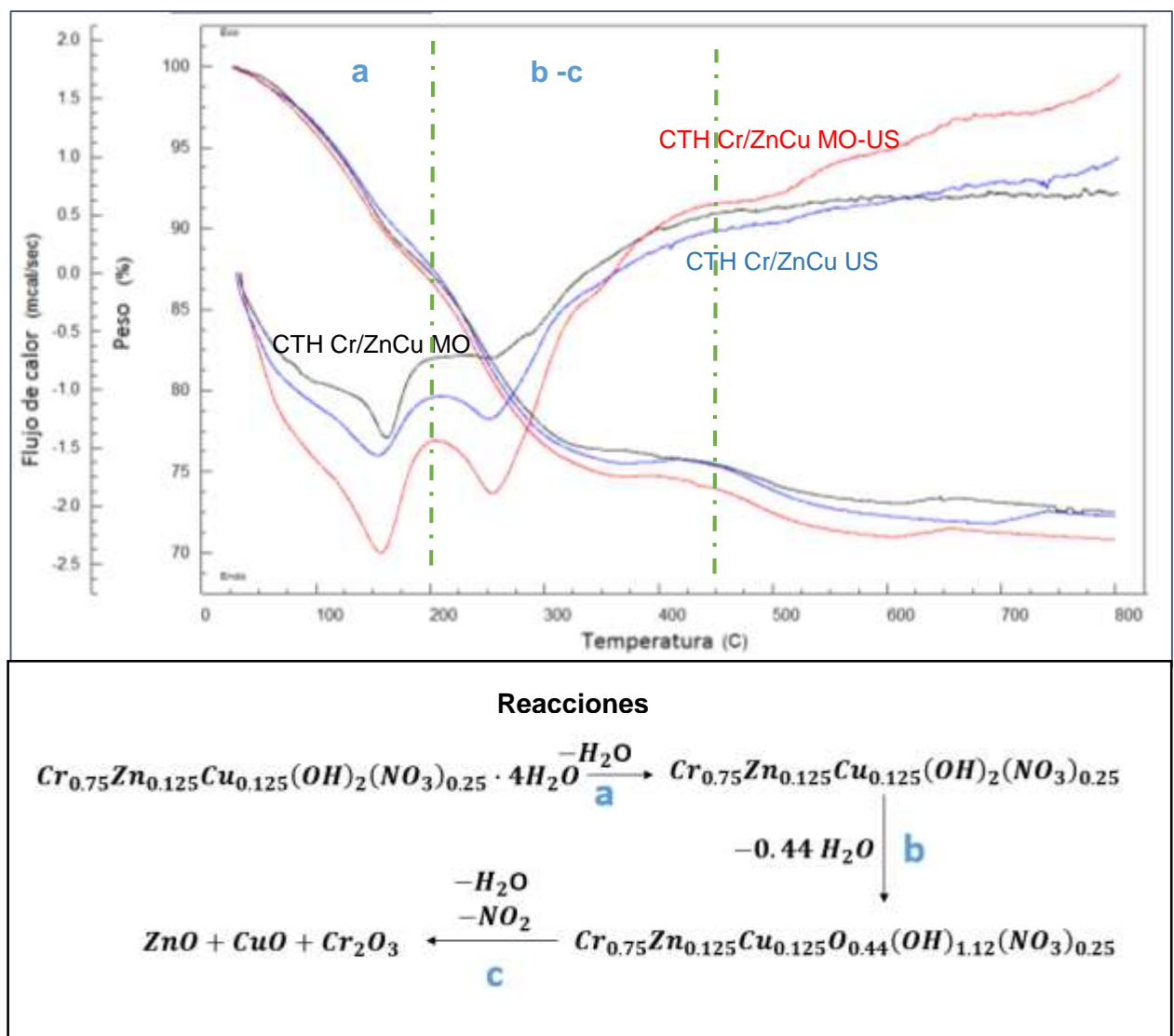


Figura 3.5. Termogramas de la muestras CTH Cr/ZnCu M-U, CTH Cr/ZnCu U, CTH Cr/ZnCu M, sintetizados con diferentes métodos de tratamiento hidrotérmico y las reacciones involucradas.

Se puede advertir en los termogramas, que existen las mismas transiciones para los CTH independientemente del tratamiento hidrotérmico con el que fueron tratados, también se observa que existen ligeras variaciones en las temperaturas de dichas transiciones (alrededor de 5°C de diferencia).

Los termogramas presentan una transición endotérmica entre 100 y 200 °C atribuidas a la pérdida de agua de la interlámina, en donde no existe un colapso de la estructura [73].

Entre 200 y 350°C existe una segunda transición endotérmica atribuida a la pérdida de los grupos oxidrilo y a los aniones de la interlámina; en esta transición existe un colapso de la estructura [74]. Posterior al colapso de la estructura se comienzan a formar óxidos mixtos; se puede apreciar en los termogramas que a 450°C la pérdida de peso permanece estable, por lo que se tomó dicha temperatura para calcinar los CTH y obtener óxidos mixtos sin la formación de la espinela.

Los termogramas permiten verificar que existe una diferencia de temperatura en las transiciones endotérmicas, siendo quien presenta mayores temperaturas el CTH sintetizado por microondas, el de menores temperaturas el irradiado por ultrasonido y con temperaturas intermedias el que se sintetizó con tratamiento combinado. Esto implica que para desprender los iones OH⁻ y los aniones de la interlamina el CTH sintetizado por microondas, se necesita de un tiempo mayor con respecto a los otros compuestos analizados; este efecto se atribuye a los tamaños de cristal siendo el CTH con mayor tamaño de cristal el sintetizado por microondas.

En la Figura 3.6 se presentan los termogramas de las muestras CTH Cr/Zn MO-US y CTH Cr/Cu MO-US.

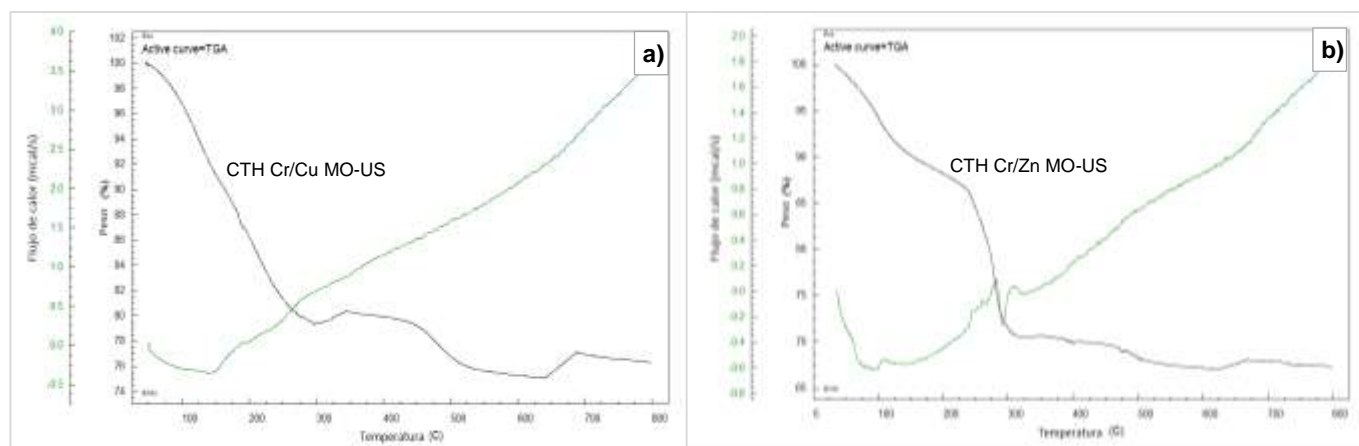


Figura 3.5. Termogramas de la muestras a) CTH Cr/Cu MO-US, b) CTH Cr/Zn MO-US.

En los termogramas de la Figura 3.5-a se puede observar que ambas muestras presentan las dos transiciones endotérmicas que presentaron los CTH Cr/ZnCu. Para la muestra CTH Cr/Cu MO-US la primera transición endotérmica se presenta entre 100 y 180°C, y otra entre 180 y 280°C, además se observa que la pérdida de peso se encuentra estable a 350°C. En el termograma b se puede observar que para los CTH Cr/Zn MO-US se presenta una primera transición endotérmica entre 100 y 240°C, una segunda entre 240 y 320°C y un porcentaje de pérdida de peso estable al igual que la anterior de 350°C, por lo que se escogió esta temperatura para la calcinación para ambas muestras.

El termograma de la muestra CTH Al/Mg se presenta en la Figura 3.6

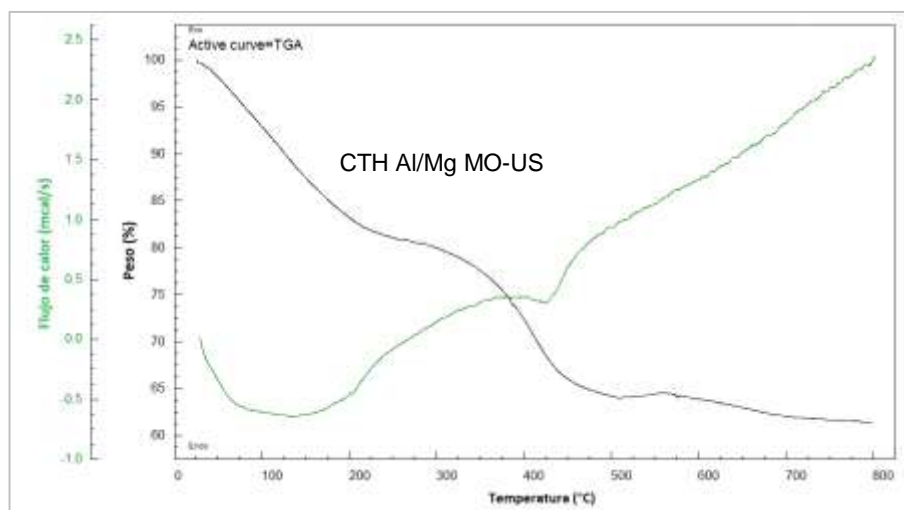


Figura 3.6. Termogramas de la muestra CTH Al/Mg MO-US

En la Figura 3.6 se puede observar que al igual que en los CTH antes descritos, se presentan dos transiciones endotérmicas entre 100 y 190°C, y una segunda transición entre 190 y 450°C, por lo que esta última temperatura se tomó como la temperatura de calcinación para este compuesto.

De forma general los CTH sintetizados presentaron dos transiciones endotérmicas a diferentes temperaturas, dependiendo de la combinación metálica de los precursores.

3.1.7 Superficie específica BET

En este apartado se presentan las isotermas de adsorción de los compuestos sintetizados, también se presentan las áreas, los radios de poro y los volúmenes de poro para los CTH sintetizados.

3.1.7.1 Isotermas de adsorción de los CTH Al/Mg

La Figura 3.7 muestra las isotermas de adsorción de los CTH Al/Mg; en la Tabla 3.3 se presentan los datos de área específica por el método BET, volumen promedio de poro y radio de poro.

Tabla 3.3. Área superficial, radio y volúmenes de poro, para los CTH Al/Mg con diferente tratamientos hidrotérmicos.

Muestra	Superficie específica – BET (m ² /g)	Radio de poro (Å)	Volumen de poro (cm ³ /g)
CTH – Al/Mg MO	<1	52.58	0.000814
CTH – Al/Mg US	<1	62.76	0.000171
CTH – Al/Mg MO-US	18.9958	60.73	0.05836

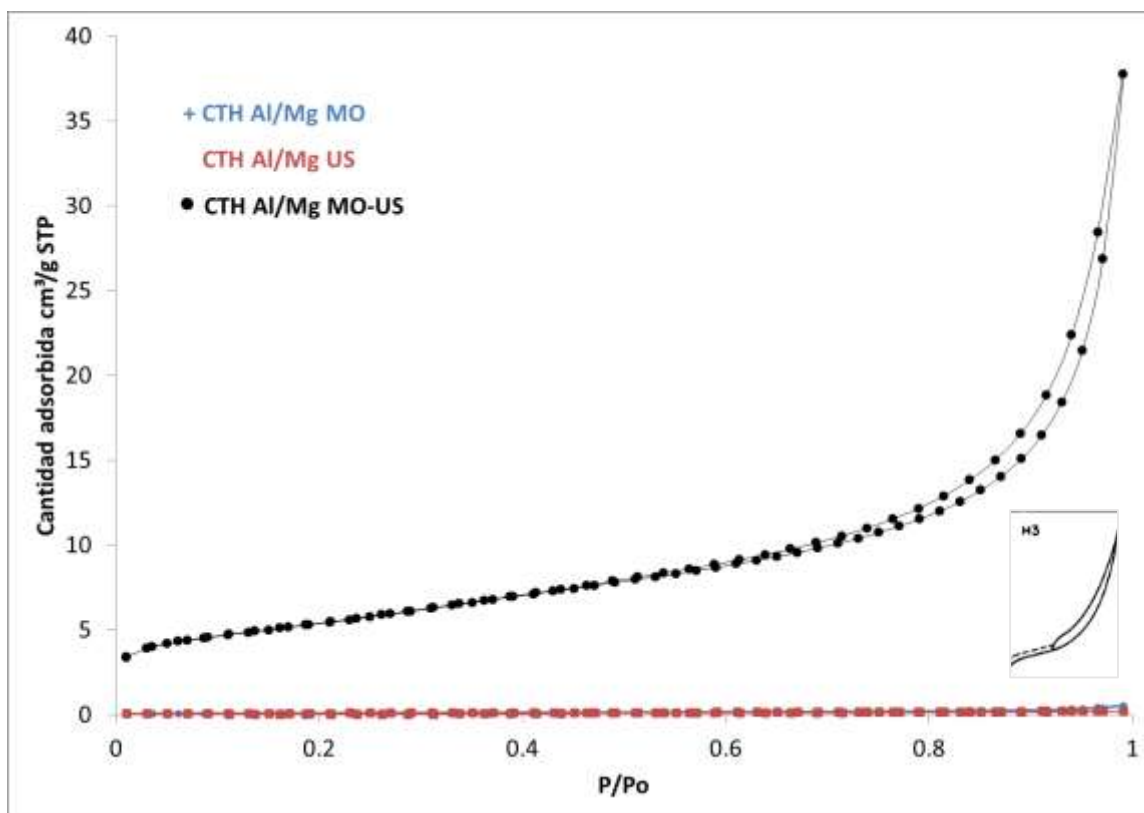


Figura 3.7. Isotermas de adsorción de los CTH Al/Mg sintetizados por diferentes tratamientos hidrotérmicos.

En la Figura 3.7 se observa que los CTH Al/Mg presentan una isoterma tipo IV con una histéresis H3, se puede apreciar estos compuestos son macroporosos. También se puede observar que las muestras sintetizadas por ultrasonido y microondas por separado son sólidos compactos, lo cual se confirma con las áreas presentadas en la Tabla 3.3; donde se aprecia que los CTH Al/Mg sintetizados por microondas o ultrasonido presentan áreas menores a $1 \text{ m}^2/\text{g}$. Por otra parte, para estas muestras los radios de poro de los CTH sintetizados por ultrasonido y tratamiento combinado son similares, mientras que para los compuestos sintetizado por microondas presenta un radio menor. En este caso el método combinado (microondas-ultrasonido) genera un material no compacto con mayor superficie específica, radio de poro intermedio y volumen de poro mayor, con base a la Figura 3.1 se observa una cristalinidad y tamaño de cristal intermedio.

3.1.7.2 Isotermas de adsorción de los CTH Cr/Cu

En la Figura 3.8 se presentan las isotermas de adsorción de los CTH Cr/Cu sintetizadas por diferentes tratamientos hidrotérmicos.

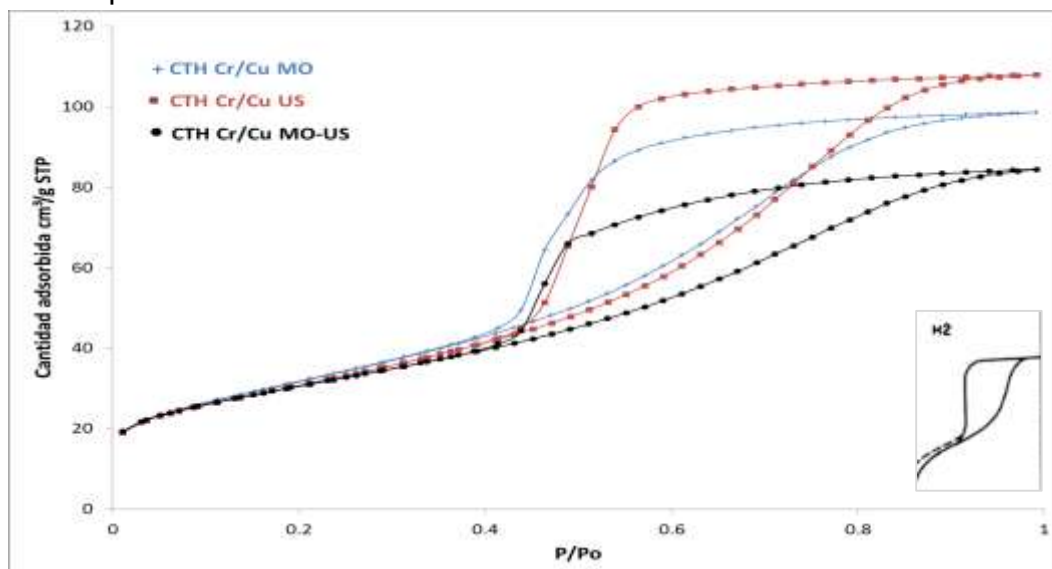


Figura 3.8. Isotermas de adsorción de la muestra CTH Cr/Cu MO, CTH Cr/Cu US, CTH Cr/Cu MO-US

En la isoterma de adsorción presentada en la Figura 3.8 se puede apreciar que los CTH reportados presentan un tipo de isoterma tipo IV y una histéresis H2, lo cual es diferente al comportamiento que presentaron los CTH Al/Mg, aunque también el material es mesoporoso. Además se observa que el CTH con menor adsorción es el sintetizado por tratamiento hidrotérmico combinado, y que el CTH que presenta la mayor adsorción es el que se sintetizó por tratamiento combinado.

En la Tabla 3.4 se presentan: superficie específica BET, radio de poro y volumen de poro de los CTH Cr/Cu sintetizados.

Tabla 3.4. Superficie específica, radio y volúmenes de poro; para los CTH Cr/Cu con diferentes tratamientos hidrotérmicos.

Muestra	Superficie específica – BET (m ² /g)	Radio de poro (Å)	Volumen de poro (cm ³ /g)
CTH – Cr/Cu MO	116.3	18.1	0.15
CTH – Cr/Cu US	111.5	18.9	0.16
CTH – Cr/Cu MO-US	107.5	20.5	0.13

En la Tabla 3.4 se puede observar que para los CTH sintetizados por los tres tipos de tratamiento hidrotérmico se presentan áreas específicas con una diferencia menor al 10% entre ellas, siendo el CTH irradiado por microondas el que presenta la mayor área y el CTH sintetizado por tratamiento combinado el de menor área. En cuanto a los radios de poro se encontró el siguiente orden en sus magnitudes $MO < US < MO-US$, mientras que para el volumen de poro el material que presenta mayor volumen de poro es el sintetizado por ultrasonido. Con respecto al método combinado el área específica resultante y el volumen de poro son intermedio con mayor radio de poro, al igual que en la síntesis de los CTH Al/Mg el método combinado genera propiedades intermedias en los sólido generados.

3.1.7.3 Isotermas de adsorción de los CTH Cr/Zn

Para los CTH Cr/Zn se presentan las áreas específicas, tamaños de poro y radios de poro en la Tabla 3.5.

Nota : En este caso no se presentan las isotermas de adsorción y desorción debido a que para materiales con áreas menores de $1\text{m}^2/\text{g}$, el equipo con el que se cuenta no tiene buena resolución gráfica y solo se realizó el cálculo en la zona de la adsorción en la parte lineal.

Tabla 3.5. Superficie específica, radio y volúmenes de poro; para los CTH Cr/Zn con diferentes tratamientos hidrotérmicos.

Muestra	Superficie específica – BET (m^2/g)	Radio de poro (Å)	Volumen de poro (cm^3/g)
CTH – Cr/Zn MO	<1	23.3	0.00125
CTH – Cr/Zn US	<1	22.8	0.000313
CTH – Cr/Zn MO-US	<1	22.3	0.000346

De acuerdo con las áreas reportadas en la Tabla 3.5 se puede considerar a los CTH Cr/Zn sintetizados por diferentes métodos hidrotérmicos como sólidos compactos; ya que estos compuestos tienen áreas menores a $1\text{m}^2/\text{g}$. Por otra parte los radios de poro de las tres muestras son cercanos a los 23Å y presentan volúmenes

de poro menores a $0.0015 \text{ cm}^3/\text{g}$. Al igual que la serie de muestras CTH Al/Mg se genera un superficie específica mayor con radios y volúmenes de poros similares al del método ultrasónico.

3.1.7.3 Isotermas de adsorción de los CTH Cr/ZnCu

En la Figura 3.9 se presentan las isotermas de adsorción para los CTH Cr/ZnCu, en la Tabla 3.6 se encuentran los datos de área, radio de poro y volumen de poro para las muestras mencionadas.

Tabla 3.6. Superficie específica, radio y volúmenes de poro; para los CTH Cr/ZnCu con diferentes tratamientos hidrotérmicos.

Muestra	Superficie específica – BET (m^2/g)	Radio de poro (Å)	Volumen de poro (cm^3/g)
CTH – Cr/ZnCu MO	178.2	22.8	0.26
CTH – Cr/ZnCu US	192.2	16.8	0.21
CTH – Cr/ZnCu MO-US	177.8	17.5	0.20

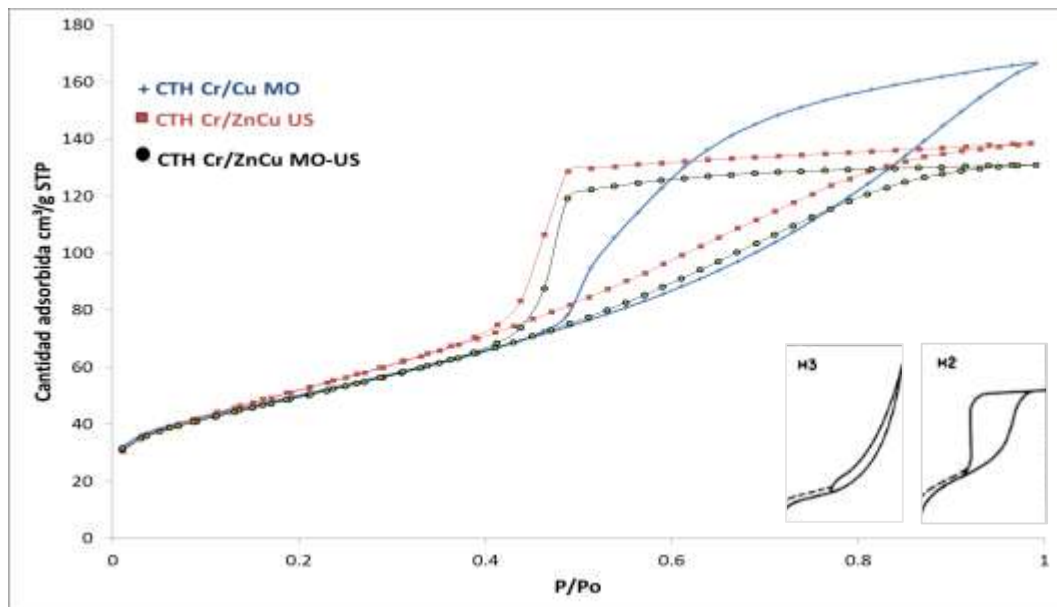


Figura 3.9. Isotermas de adsorción de la muestra CTH Cr/ZnCu MO, CTH Cr/ZnCu US, CTH Cr/Zn Cu MO-US

En la Figura 3.9 se puede apreciar que los CTH Cr/Cu reportados presentan isotermas tipo IV, los sintetizados por ultrasonido y los sintetizados por microondas-ultrasonido presentan histéresis tipo H2 y el CTH sintetizado por microondas presenta histéresis H3, esto es diferente a lo que se presentó con los CTH Al/Mg, Cr/Cu y Cr/Zn donde para los tres tipos de tratamiento hidrotérmico se presentó la misma histéresis. También se puede observar que los CTH que presentan histéresis H2 son materiales mesoporoso, mientras que el CTH con histéresis H3 presenta mesoporos y macroporos.

En la Tabla 3.6 se puede observar que los CTH Cr/ZnCu tienen áreas superficiales entre 178 y 192 m²/g, siendo el material que presenta mayor área superficial el CTH sintetizado por ultrasonido, además se observa que los CTH sintetizados por tratamiento de microondas y combinado presentan prácticamente la misma área. Por otra parte los radios de poros para estas muestras se encuentra en un intervalo entre 17 y 22 nm, siendo el material que presenta los radios más grandes el CTH sintetizado por microondas. Además se aprecia que los volúmenes de poro varían entre 0.20 y 0.26 cm³/g. En este caso el método combinado genera: áreas superficiales, radios y volúmenes de poros intermedios.

De manera general y con base a las caracterizaciones presentadas, puede inferirse que el tipo de histéresis y porosidad dependió del tipo de metales en la capa tipo brucita; mientras que el método de tratamiento hidrotérmico generó una tendencia definida en cuanto a las propiedades de textura (superficie específica, radio y volumen de poro) en cada combinación metálica.

Los CTH sintetizados fueron calcinados para generar los óxidos mixtos correspondientes, para utilizarse como catalizadores en la eterificación de glicerol debido a sus propiedades catalíticas básicas.

3.2. Óxidos mixtos

En este apartado se presenta la caracterización de los óxidos mixtos Al-Mg, Cr-Cu, Cr-Zn-Cu obtenidos mediante la calcinación de CTH.

3.2.1 DRX de los óxidos mixtos Al-Mg

Los difractogramas de los óxidos obtenidos de la calcinación de los CTH Al/Mg son presentados en la Figura 3.11.

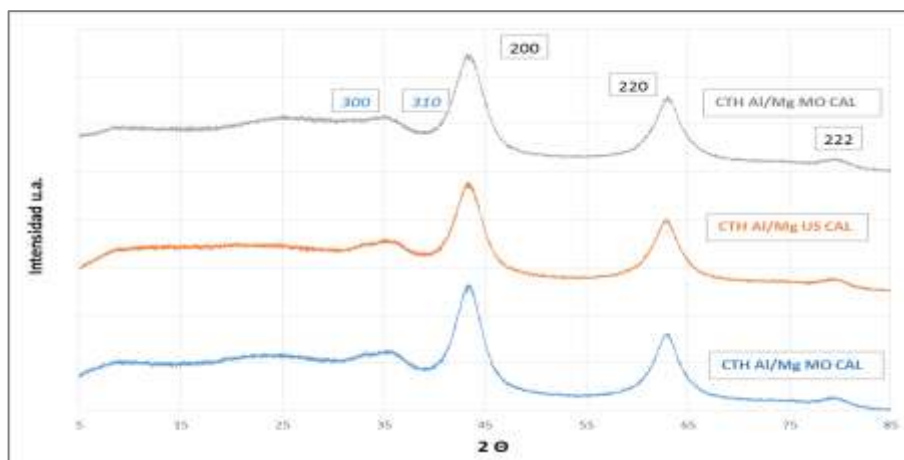


Figura 3.11. Difractogramas de las muestras CTH Al/Mg MO CAL, CTH Al/Mg US CAL, CTH Al/Mg MO-US CAL

En los difractogramas presentados en la Figura 3.11. se puede observar que se obtuvieron óxidos de magnesio y óxidos de aluminio III, de acuerdo con las cartas con número de identificación JCPDS 45-0945 y [JCPDS 2-1421](#) respectivamente, además los compuestos sintetizados, no presentan impurezas cristalinas. En esta figura también se puede apreciar que las tres muestras presentan cristalinidades y dispersiones de tamaño de cristal muy similares, cosa que no sucedía antes de ser calcinadas.

3.2.2 DRX de los óxidos mixtos Cr-Zn-Cu

En la Figura 3.12 se presentan los difractogramas de los CTH Cr/ZnCu sintetizados por diferente tratamiento hidrotérmico.

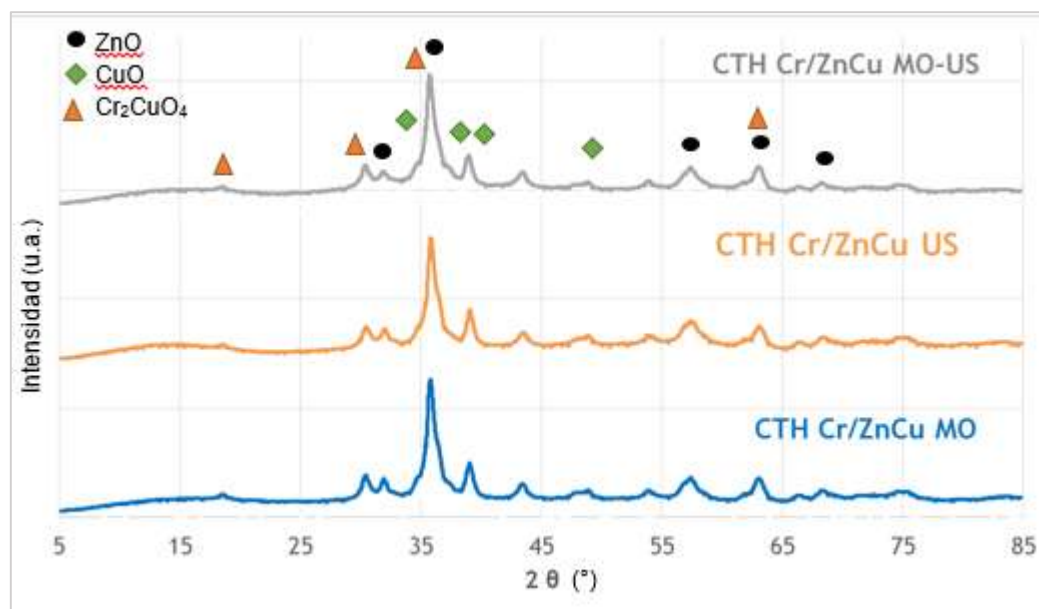


Figura 3.11. Difractogramas de las muestras CTH Al/Mg MO CAL, CTH Al/Mg US CAL, CTH Al/Mg MO-US CAL.

En los difractogramas se puede observar que los CTH Cr/ZnCu después de ser calcinados presentan las direcciones cristalográficas correspondientes a óxido de zinc, óxido de cobre y óxido de cromo cobre, según las cartas con número de identificación 1-1136, 41-0254 y 26-0509 respectivamente. También se puede observar que independientemente del método hidrotérmico con el que se sintetizaron los CTH; los óxidos obtenidos mediante la calcinación de los CTH son muy similares en cristalinidad y dispersión de tamaños de partícula, razón por la cual para los CTH Cr/Zn y Cr/Cu solamente se calcinó los CTH sintetizados por método hidrotérmico combinado.

3.2.3 DRX de los óxidos mixtos Cr-Zn

El difractograma del CTH Cr/Cu calcinado, sintetizado por método combinado se presenta en la Figura 3.12.

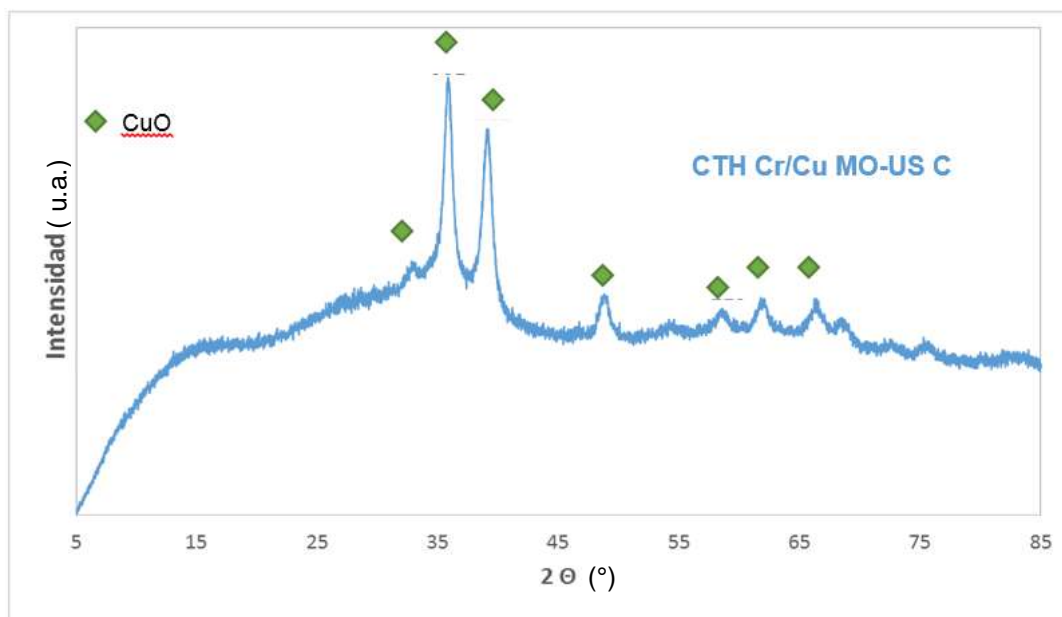
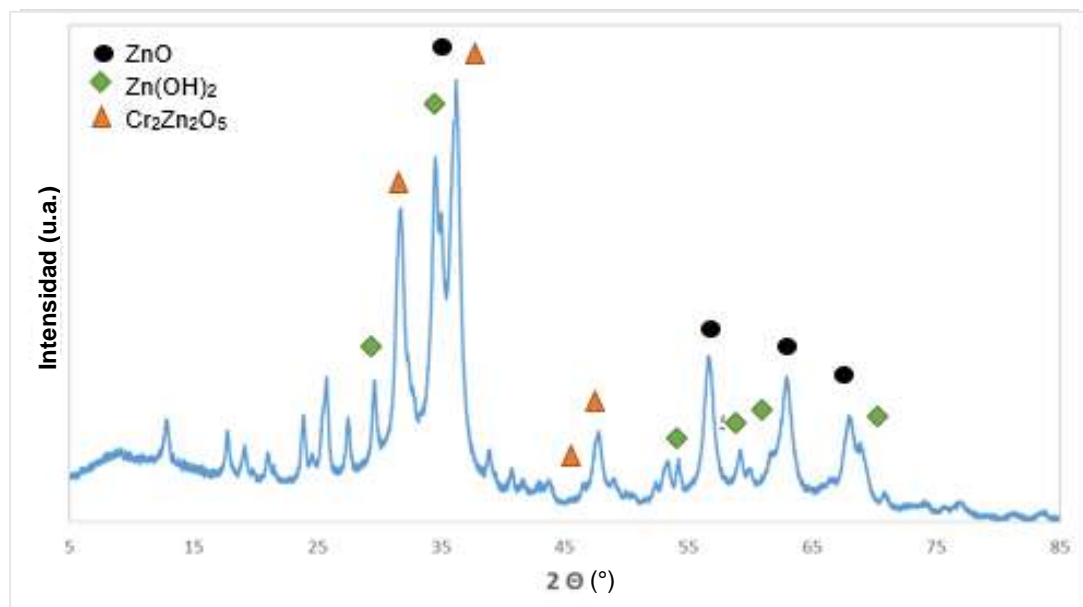


Figura 3.12. Difractogramas de la muestra CTH Cr/Cu MO-US CAL.

En el difractograma de la Figura 3.12 se puede observar que se presentan las direcciones cristalográficas correspondientes al óxido de cobre (CuO), tomando como referencia la carta con número de identificación 41-0254. Por otra parte no se presentan direcciones cristalográficas correspondientes al cromo, esto puede atribuirse a que el óxido de cromo generado se encuentra disperso en forma de cristales muy pequeños.

3.2.4 DRX de los óxidos mixtos Cr-Zn

En la Figura 3.13 se presenta el difractograma del CTH Cr/Zn calcinado que fue sintetizado mediante tratamiento hidrotérmico combinado.



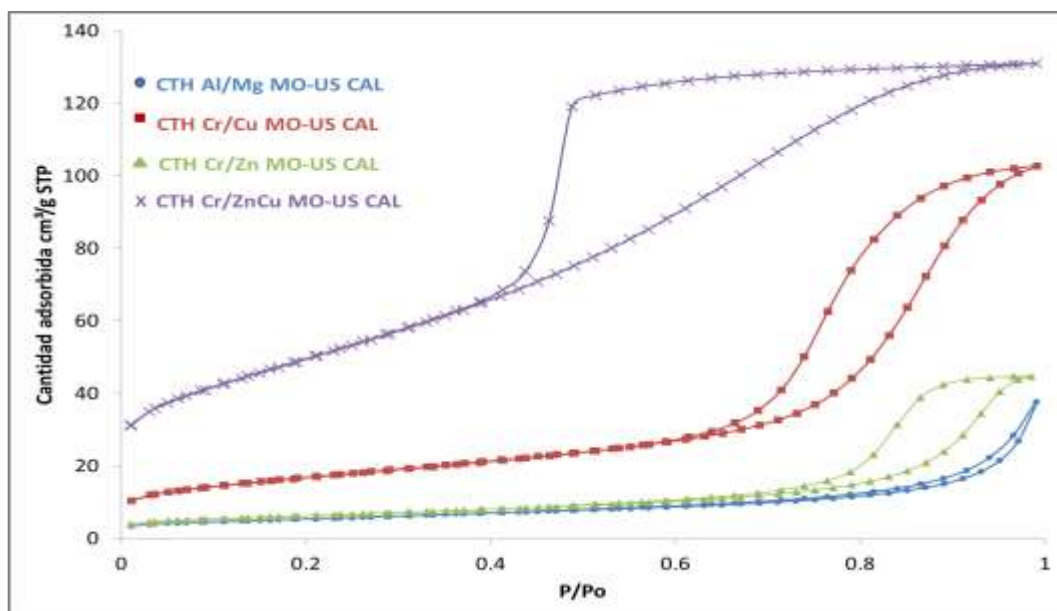
3.13. Difractograma de las muestras CTH Cr/Zn MO-US CAL.

En el difractograma de la Figura 3.13 se puede observar que se presentan las direcciones cristalográficas correspondientes al óxido de zinc, hidróxido de zinc y óxido de zinc-cromo, de acuerdo con las cartas con referencia 01-089-7102, 012-0142 y 01-087-0028 respectivamente.

A excepción de la muestra CHT Cr/Zn en todos los casos se obtuvieron los óxidos mixtos esperados: para el CTH Cr/Zn se observó que la transición de hidróxidos a óxidos mixtos y de óxidos mixtos a espinela se llevaron a cabo de manera simultánea dificultando la obtención de los óxidos puros.

3.2.5 Superficie específica BET

Se midieron las isotermas de adsorción para los CTH calcinados con diferentes combinaciones metálicas por método combinado (ver apartado 3.3.3), estas isotermas se presentan en la Figura 3.14; también se presentan en la Tabla 3.7 las superficies específicas, radios y volúmenes de poro de estos materiales.



3.13. Isotermas de adsorción de los CTH calcinados con diferentes combinaciones metálicas.

Tabla 3.7. Superficie específica, radio y volúmenes de poro; para los CTH Cr/Cu con diferentes tratamientos hidrotérmicos

Muestra	Superficie específica – BET (m ² /g)	Radio de poro (Å)	Volumen de poro (cm ³ /g)
CTH – Al/Mg MO-US	19.9406	63.47	0.05578
CTH – Cr/Cu MO-US	58.2798	44.319	0.158725
CTH – Cr/Zn MO-US	21.8071	52.648	0.069153
CTH – Cr/ZnCu MO-US	38.294	63.525	0.2901

En la Figura 3.13 se puede observar que todas las muestras presentan isotermas tipo IV con diferentes histéresis. Para el CTH Al/Mg calcinado se mantuvo la histéresis H3 que tenía el material antes de ser calcinado, el material continuó siendo un sólido compacto después de la calcinación y presentó un aumento de aproximadamente 5% en el superficie específica; este cambio se atribuye a la

deslaminación de los CTH. Por otro lado los radios de poro y los volúmenes de poro son prácticamente constantes.

El CTH Cr/Cu calcinado presentó un cambio de histéresis, teniendo una histéresis H2 antes de ser calcinados y H1 después de la calcinación; también cambió el tipo de poros ya que pasó de ser una estructura mesoporosa a una macroporosa. El área disminuyó aproximadamente un 50% después de la calcinación; estos cambios se atribuyen al colapso de las láminas provocando taponamiento de los mesoporos y dando lugar a macroporos, además se observa un aumento del volumen de poro de aproximadamente el 10% y del radio de poro en un 50% lo que corrobora esta teoría.

El CTH Cr/Zn mantuvo el tipo de histéresis (H1) antes y después de la calcinación y también presentó un aumento considerable en área específica pasando de 1 a 22m²/g, además presentó un aumento del doble en el radio de poro y el volumen de poro pasó de 0.000346 a 0.069153 cm³/g; estos aumentos se atribuyen a la presencia de diversas especies en el CTH calcinado (óxido de Zn, hidróxido de zinc y la espinela zinc-cromo) generándose una superficie heterogénea después de la deslaminación de los CTH.

Para el CTH Cr/ZnCu se observa en la Figura 3.13 que se mantuvo una histéresis H2 después de la calcinación, además se aprecia que permaneció siendo un material mesoporoso, por otra parte el CTH tuvo una disminución del 70% de superficie específica, el radio de poro se mantuvo constante y el volumen de poro disminuyó casi un 50%; esto nos dice que al colapsarse la estructura una fracción de los poros quedó bloqueada provocando una disminución en el volumen de poro y por lo tanto en el superficie específica.

La Figura 3.13 nos muestra como al cambiar la combinación metálica de los CTH cambia el tipo de histéresis; ya que dependiendo de la combinación metálica se pueden generar materiales mesoporosos o macroporosos; el cambio en área para las diferentes combinaciones metálicas se atribuye a los cristales que estas combinaciones forman y a la diferencia de tamaños atómicos. Por otra parte se

observó en los datos de área y volumen que la calcinación puede generar un aumento en el superficie específica cuando se crean superficies más heterogéneas, o el efecto contrario cuando se bloquean los poros por efecto de la deslaminación de los CTH.

Los CTH sintetizados y sus respectivos óxidos fueron evaluados como catalizadores heterogéneos en la reacción de eterificación de glicerol.

3.3 Evaluación en la reacción de eterificación de glicerol

El rendimiento de la reacción de eterificación de glicerol fue cuantificado utilizando el índice de refracción de los productos de reacción. Se tomó como referencia el índice de refracción del glicerol (1.455) como punto de inicio y el índice de refracción del poliglicerol marca Solvey (1.471) como el 100% de rendimiento.

El poliglicerol marca Solvey es una mezcla de triglicerol y diglicerol en una proporción 80-20 respectivamente y fungió en este trabajo como estándar de referencia.

Cabe mencionar que las reacciones de obtención de poliglicerol, fueron desarrolladas y optimizadas en este trabajo mediante el método cooperativo (microondas–ultrasonido) ya que de manera convencional la obtención de este poliglicerol se efectúa mediante el método de autoclave a largos tiempos de reflujo y entre 220 y 250 °C, por periodos de 4 a 24 horas de reacción [11]. Tanto en fase homogénea con Li_2CO_3 como en heterogénea con los CTH y los óxidos mixtos sintetizados.

A continuación se presentan los resultados obtenidos al realizar la eterificación de glicerol, utilizando los CTH y los óxidos mixtos sintetizados como catalizadores heterogéneos y como comparativo al Li_2CO_3 , que ha sido reportado como uno de los tres mejores catalizadores en fase homogénea para esta reacción.

3.3.1 Eterificación heterogénea de glicerol utilizando CTH Al/Mg

En la Figura 3.15 Se presentan las conversiones de glicerol, utilizando CTH Al/Mg sintetizados con tratamiento combinado debido a que este material presentó la

mayor superficie específica; la reacción se llevó a cabo entre 2 min y 8 min, tomando como referencia los tiempos de reacción del método homogéneo con Li_2CO_3 (sección 3.3.4).

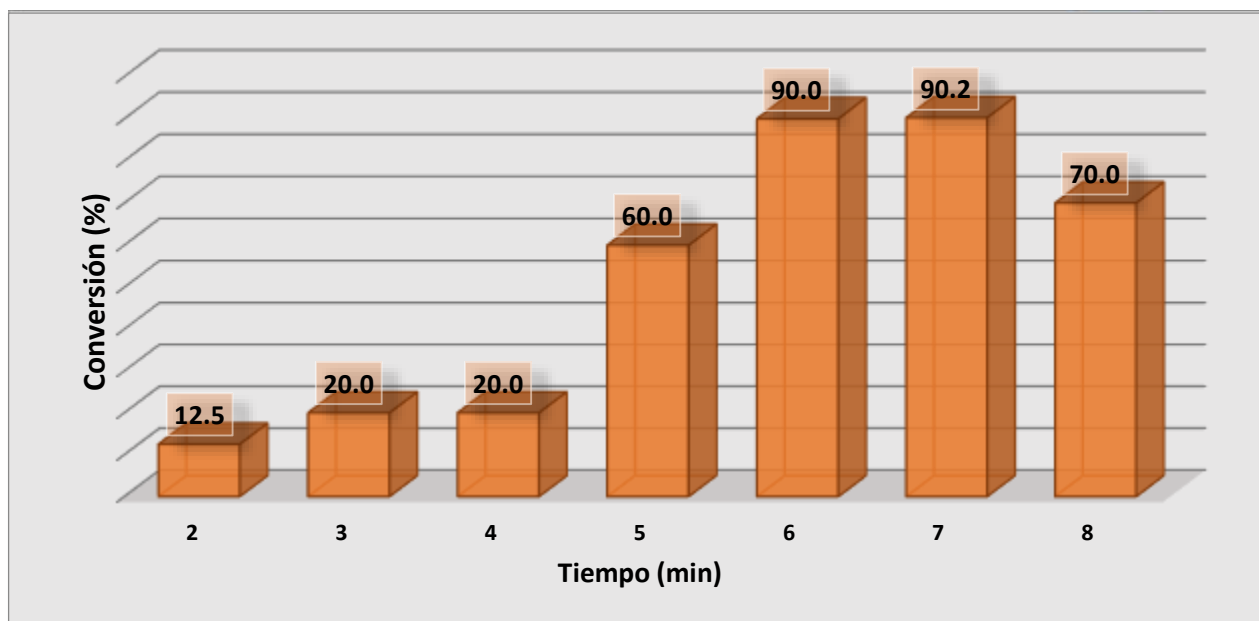


Figura 3.15. Conversiones de glicerol utilizando CTH Al/Mg MO-US como catalizador a diferentes tiempos de reacción.

En la Figura 3.15 se puede apreciar que la mayor conversión se encuentra a los 7 minutos, pero se tomó como óptima la que se obtiene a los 6 minutos debido a que hay un cambio de 0.2% de conversión entre 6 minutos y 7 minutos de reacción. Se tomó el tiempo de 6 minutos de reacción como óptimo para realizar la comparativa entre los diferentes materiales sintetizados, debido a que hay un ahorro energético y ya que la conversión es prácticamente igual a la que se obtiene con 7 minutos de reacción.

En la Figura 3.16 se presentan las conversiones de glicerol utilizando de los CTH Al/Mg sintetizados por irradiación de microondas, ultrasonido y modo combinado; llevando a cabo la reacción de eterificación por 6 minutos en el reactor CW-2000A.

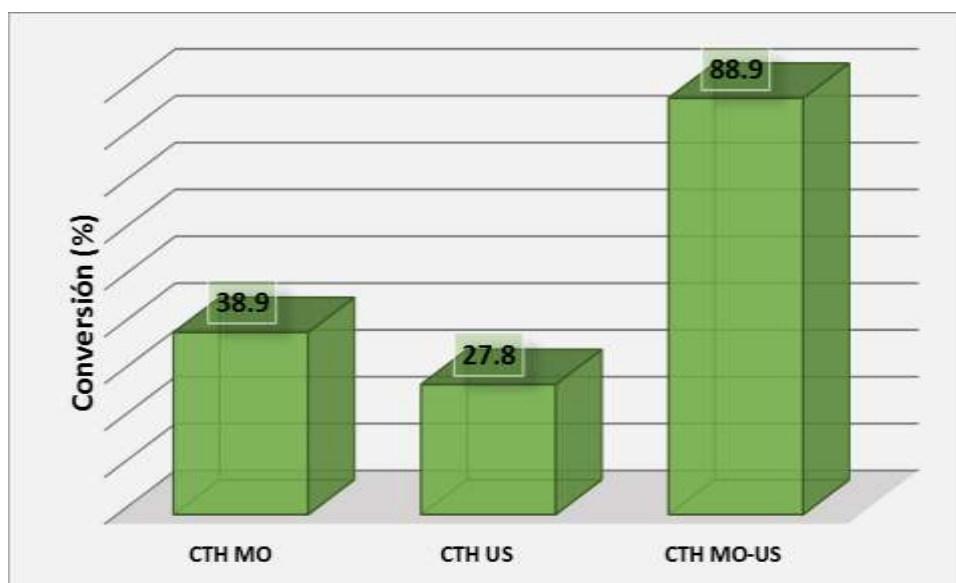


Figura 3.16. Conversiones de glicerol utilizando CTH Al/Mg sintetizado con diferentes tratamientos hidrotérmicos.

En la Figura 3.16 se puede observar que los CTH Al/Mg sintetizados por tratamiento combinado promueven una mayor conversión en la eterificación, esto está relacionado con el superficie específica ya que el CTH Al/Mg MO y el CTH Al/Mg US son sólidos compactos con superficie específica menor a $1 \text{ m}^2/\text{g}$ y el CTH con tratamiento combinado cuenta con un superficie específica de $19 \text{ m}^2/\text{g}$, ya que los tres materiales contienen la misma relación metálica molar Al/Mg $x=0.25$;

3.3.2 Eterificación de glicerol utilizando CTH y óxidos mixtos Al-Mg

En la Figura 3.17 se presenta las conversiones en la eterificación de glicerol, que se obtuvieron al utilizar como catalizadores CTH Al/Mg sintetizados por diferentes tratamientos hidrotérmicos (microondas, ultrasonido y combinado), también se presentan las conversiones de glicerol usando como catalizador los óxidos mixtos obtenidos al calcinar los CTH Al/Mg; a los diferentes tratamientos hidrotérmicos. Las reacciones se llevaron a cabo en un reactor CW-2000A por un tiempo de 6 minutos.

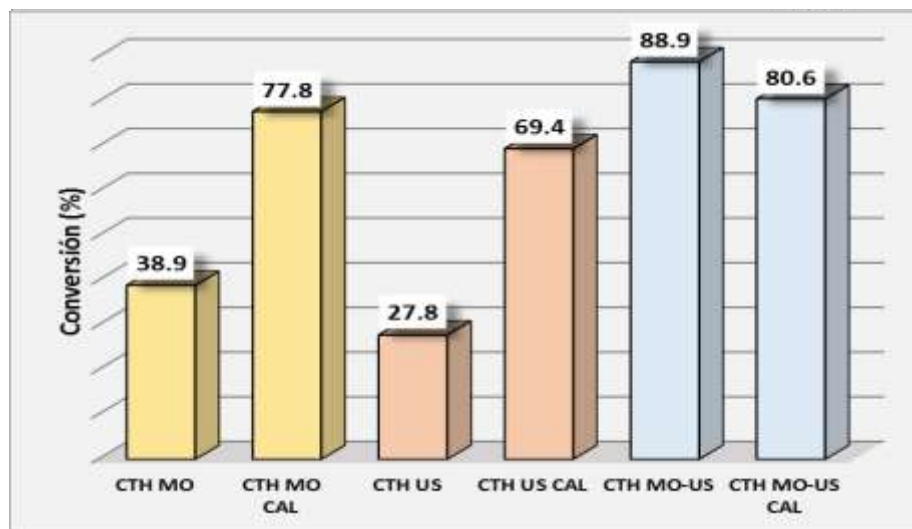


Figura 3.17. Conversiones de reacción en la eterificación de glicerol utilizando CTH Al/Mg y óxidos mixtos sintetizados con diferentes tratamientos hidrotérmicos.

En la Figura 3.17 se puede observar que para los CTH sintetizados por microondas y por ultrasonido los óxidos mixtos que se obtuvieron de su calcinación, presentaron mayor conversión. Por otra parte para los CTH sintetizados por tratamiento combinado presentan mayor conversión que los óxidos mixtos que se obtuvieron de su calcinación. Para las reacciones presentadas en la Figura 3.17, los CTH Al/Mg sintetizados por tratamiento hidrotérmico combinando presentan la mayor conversión con un 89%.

Debido a que el método cooperativo fue el que proporcionó mayor conversión de reacción, para el resto de las combinaciones metálicas de los CTH sintetizados (CTH Cr/Zn, Cr/Cu y Cr/ZnCu) así como de sus óxidos mixtos; fue seleccionado de entre cada una de las series a la muestra sintetizada por el método cooperativo.

3.3.3 Eterificación de glicerol utilizando CTH y óxidos mixtos

En la Figura 3.18 se presentan las conversiones que se obtuvieron en la reacción de eterificación de glicerol al usar como catalizadores CTH Al/Mg, Cr/Cu, Cr/Zn, Cr/ZnCu y los óxidos mixtos obtenidos de la calcinación de estos CTH; todos estos materiales fueron sintetizados por tratamiento hidrotérmico combinado de microondas-ultrasonido. Las reacciones se llevaron a cabo en un reactor CW-2000A por un tiempo de 6 minutos.

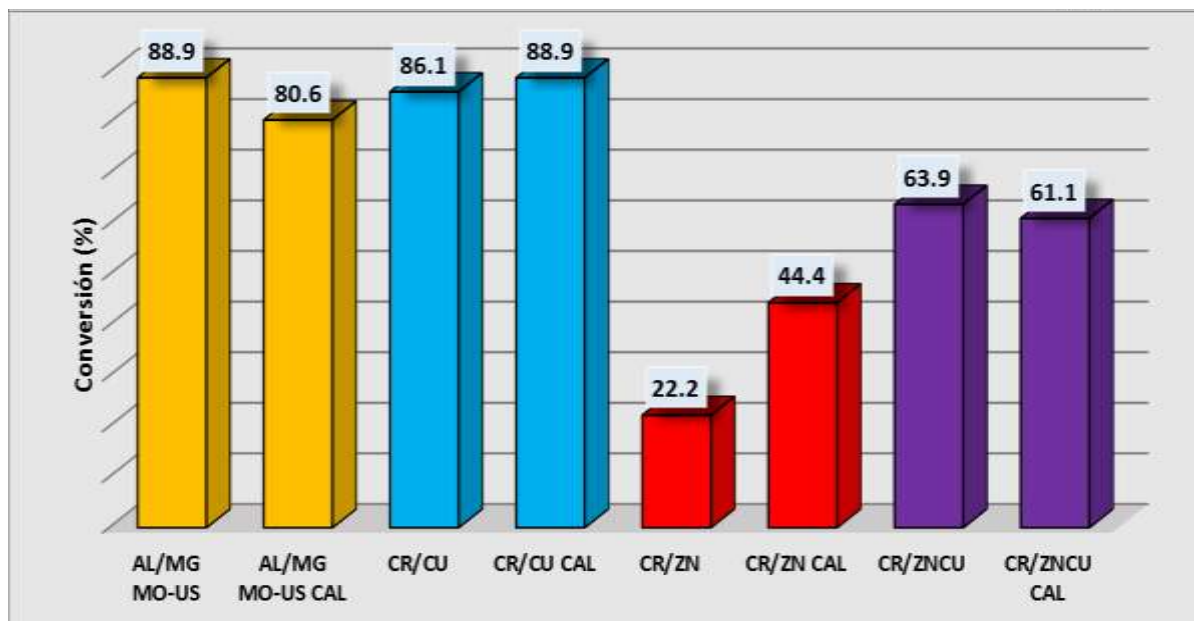


Figura 3.18. Conversiones de reacción en la eterificación de glicerol utilizando CTH y óxidos mixtos sintetizados con diferentes tratamientos hidrotérmicos.

Se puede apreciar en la Figura 3.18 que el material que presentó mayor actividad catalítica entre los CTH fue el de la combinación metálica Al-Mg, mientras que para los óxidos mixtos la combinación Cr/Cu fue la que presentó la mayor conversión de glicerol. Por otra parte la reacción con catalizador CTH Cr/ZnCu, presentó conversiones intermedias a las que presentaron las combinaciones metálicas por separado (Cr/Cu y Cr/Zn). Para los óxidos mixtos la combinación metálica que promovió la mayor conversión fue Cr-Cu. Los CTH Al/Mg, Cr/Cu y Cr/ZnCu presentaron conversiones de $\pm 9\%$ las que presentaron los óxidos mixtos obtenidos de la calcinación de estos CTH. Al comparar las conversiones utilizando todos los materiales reportados en la Figura 3.18, se puede apreciar que los que promovieron las mayores conversiones de glicerol con 89%, fueron los CTH Al/Mg y los óxidos mixtos Cr/Cu.

3.3.4 Eterificación de glicerol utilizando $\text{Li}_2(\text{CO}_3)$

En la Figura 3.14 se presentan las conversiones de glicerol en la eterificación usando Li_2CO_3 como catalizador. La reacción se realizó en modo combinado del reactor CW-2000A a diferentes tiempos a 300 W de potencia.

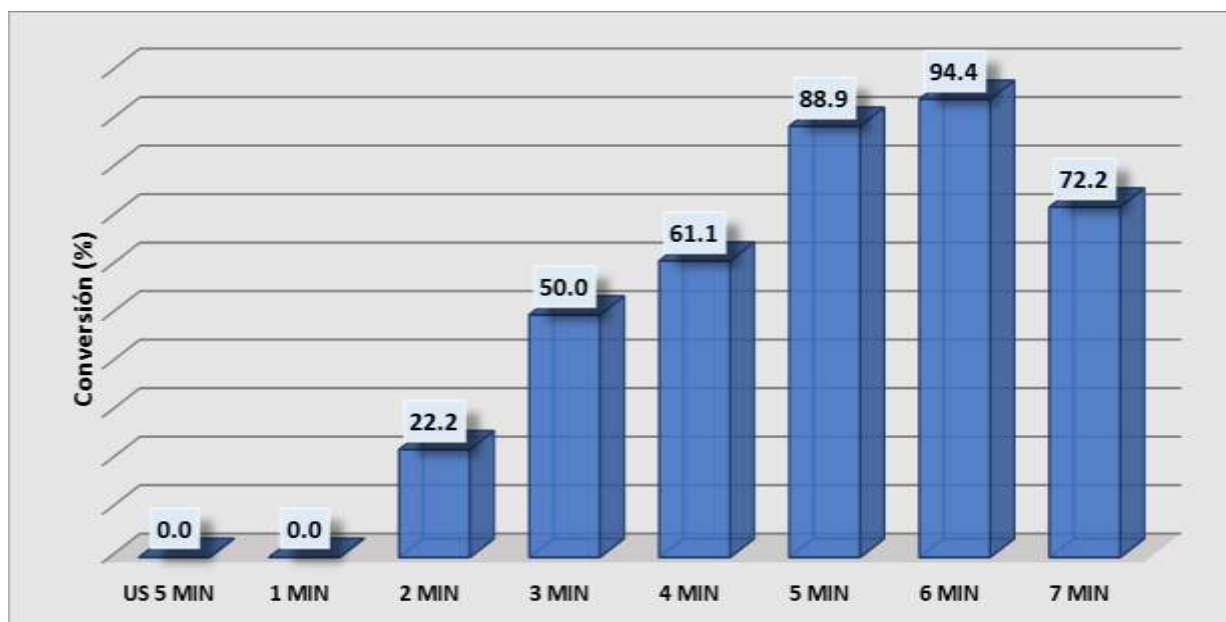


Figura 3.14. Conversiones de glicerol utilizando Li_2CO_3 como catalizador, a diferentes tiempos de reacción.

Se puede apreciar en la Figura 3.14 que al realizar la reacción con 5 minutos de irradiación de ultrasonido y sin irradiación de microondas se obtuvo una conversión del 0%, lo que demuestra que la irradiación de ultrasonido no proporciona la energía suficiente para que se realice la reacción de eterificación. De acuerdo con la Figura 3.14 el tiempo óptimo de síntesis es de 6 minutos, en dicho tiempo se obtiene un 94.4% de conversión de glicerol. La disminución de los índices de refracción después del minutos 7 se atribuye a la descomposición de los oligómeros de glicerol por efecto de la temperatura. Por lo que la obtención de poliglicerol en fase homogénea por el método cooperativa es factible a 6 min de reacción con una conversión máxima de glicerol del 94.4%, disminuyendo el tiempo de síntesis con respecto al método de autoclave el cual se reporta con tiempos de 4 horas, aunque persiste la problemática de la separación del catalizador del medio de reacción por destilación la cual es costosa.

Al analizar los resultados de esta sección se puede apreciar que: es factible la obtención de poliglicerol por el método cooperativo microondas-ultrasonido mediante catálisis heterogénea, la cual tiene la ventaja ante la catálisis homogénea; que la

separación del catalizador después de la reacción se efectúa por simple filtración. Cabe señalar que la irradiación ultrasónica en el método cooperativo funciona solo como el medio de agitación, ya que la reacción fue probada utilizando solo irradiación ultrasónica no teniendo actividad catalítica. También fue probada únicamente por microondas teniendo conversiones de glicerol ligeramente menores, por lo que se utilizó el método combinado para realizar las comparativas entre los diferentes materiales sintetizados.

Conclusiones

- Se obtuvieron los CTH Al/Mg (Puros), Cr/Zn(Puros), Cr/Cu(Puros), Cr/Zn-Cu (puros) en fase romboédrica.
 - Se obtuvieron óxidos mixtos Cr-Zn-Cu, Cr-Cu, Al-Mg sin impurezas cristalinas al calcinar los CTH correspondientes.
 - Se obtuvo una mezcla de óxidos mixtos Cr-Zn, espinela de cromo-zinc e hidróxidos de zinc al calcinar el CTH Cr/Zn sintetizado por método hidrotérmico combinado.
 - Existe un efecto en la fase cristalina al cambiar el método hidrotérmico (microondas, ultrasonido y modo cooperativo).
 - Dependiendo de la combinación metálica de los CTH se presentan diferentes tipos de poro e histéresis.
 - Invariablemente del método hidrotérmico se obtienen las mismas estructuras cristalinas para los óxidos mixtos provenientes de la calcinación de los CTH Al/Mg, Cr/Cu, Cr/Zn y Cr/ZnCu.
 - Al calcinar los CTH puede existir un aumento o una disminución en la superficie específica debido a que se generan superficies heterogeneas o al colapso de la estructura por la deslaminación.
 - Se redujo el tiempo de reacción para condiciones similares de reacción de 5 horas a 6 minutos tanto para catálisis homogénea y de 8 horas a 6 minutos de reacción para catálisis heterogénea; utilizando microondas como método de calentamiento.
 - Se obtuvieron las conversiones mayores (89%), en la eterificación de glicerol al utilizar CTH Al/Mg y óxidos mixtos Cr/Cu como catalizadores.
-

BIBLIOGRAFÍA

- [1] B. Bharathiraja, M. Chakravarthy, R. Ranjith-Kumar, D. Yuvaraj, J. Jayamuthunagai, R. Praveen y S. Palani, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 38, p. 368, 2008.
- [2] A. Sarin, *Biodiesel: production and properties*, Royal Society of Chemistry, 2012, p. 2.
- [3] C. Leiva, *Subproductos generados en el proceso de producción de biodiesel a partir de aceite de tempate*, UFG, 2011, p. 12.
- [4] E. Mendez, *Biodiesel: biodisel-Producción y Aplicaciones*, Draco, p. 32.
- [5] F. OECD, *OECD-FAO agricultural outlook*, 2006, p. 109.
- [6] M. Pagliaro y M. Rossi, *Royal Society of Chemistry*, vol. 8, p. 1, 2010.
- [7] Z. Wang, J. Zhuge, H. Fang y B. Prior, *Biotechnology Advances*, vol. 19, p. 201, 2001.
- [8] R. Myers, *The 100 most important chemical compounds: a reference guide*, ABC-CLIO, 2007, p. 138.
- [9] M. McCoy, *Chem Eng News*, vol. 84, p. 7, 2006.
- [10] Y. Dharmadi, A. Murarka y R. Gonzalez, *Biotechnol Bioeng*, vol. 94, p. 821, 2006.
- [11] C. Zhou, J. Beltramini, Y. Fan y G. Lu, *Chemical Society Reviews*, vol. 37, p. 527, 2008.
- [12] J. Duo, B. Zhang, H. Liu y J. Hong, «Carbon supported Pt9Sn1 nanoparticles as an efficient nanocatalyst for glycerol oxidation,» *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 280, nº -, p. 78, 2016.
- [13] C. Montassier, J. Dumas, P. Granger y J. Barbier, «Deactivation of supported copper based catalysts during polyol conversion in aqueous phase,» *Applied Catalysis A*, vol. 121, nº 2, p. 231, 1995.
- [14] Y. Stein, M. Antal y M. Jones, «A study of the gas-phase pyrolysis of glycerol,» *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 4, nº 4, p. 283, 1983.
- [15] A. Corma, S. Iborra, S. Miquel y J. Primo, «Catalysts for the production of fine chemicals: production of food emulsifiers, monoglycerides, by glycerolysis of fats with solid base catalysts,» *Journal of catalysis*, vol. 173, nº 2, p. 315, 1998.

-
- [16] N. Viswanadham y S. Saxena, *Fuel*, vol. 103, p. 980, 2013.
- [17] E. Pérez-Barrado, M. Pujol, M. Aguiló, J. Llorca, Y. Cesteros, F. Díaz, J. Pallarès, L. Marsall y P. Salagre, *Chemical Engineering Journal*, vol. 264, p. 547, 2015.
- [18] M. Richter, R. Eckelt, Y. Krisnandi y A. Martin, *Chemical Engineering and Technology*, vol. 80, p. 1573, 2008.
- [19] A. Martin y M. Richter, *European Journal of Lipid Science and Technology*, vol. 113, p. 100, 2011.
- [20] M. Silvaiah, S. Robles-Manuel, S. Valage y J. Barrault, *Catalysis Today*, vol. 198, p. 305, 2012.
- [21] R. Koter y K. Ceglowska. Polonia Patente 137052, 1986.
- [22] N. Garti, A. Aserin y B. Zaidman, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, vol. 180, p. 878, 1981.
- [23] A. Ruppert, J. Meeldijk, B. Kuipers, B. Erne y B. Weckhuysen, *Chemistry-a European Journal*, vol. 14, p. 2016, 2008.
- [24] K. Cottin, J.-M. Clacens, Y. Pouilloy y J. Barrault, *Oléagineux, corps gras, lipides*, vol. 5, p. 407, 1998.
- [25] M. Richter, Y. Krisnandi, R. Eckelt y A. Martin, *Catalysis Communications*, vol. 9, p. 2112, 2008.
- [26] J. Clecens, Y. Pouilloux, J. Barrault, C. Linares y M. Goldwasser, *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 111, p. 895, 1998.
- [27] D. Astruc, *Química organometálica con ejercicios corregidos*, Reverte, 2003, p. 350.
- [28] D. Shriver, P. Atkns y C. Langford, *Química inorgánica. II*, Reverte, 1998, p. 791.
- [29] K. Cottin, J.-M. Clacens, Y. Pouilloux y J. Barrault, *Corps Grass Lipids*, vol. 5, p. 407, 1999.
- [30] A. Martin y M. Richter, *European Journal of Lipid Science and Technology*, vol. 113, p. 100, 2011.
- [31] A. Kraft. EU Patente 1 316 577, 2002.

-
- [32] M. Richter, R. Eckelt, Y. Krisnandi y A. Martin, *Chemie Ingenieur Technik*, vol. 80, p. 1573, 2008.
- [33] C. García-Sancho, R. Moreno-Tost, M. Mérida-Robles, J. Samantamaría-García, A. Jiménez-López y T. Maireles, *Catalysis Today*, vol. 167, p. 84, 2011.
- [34] M. Sivaiah, S. Robles-Manuel, S. Valange y J. Barrault, *Catalysis Today*, vol. 198, p. 305, 2012.
- [35] M. Catalayud, A. Rupport y B. Weckhuysen, *Chemistry A European Journal*, vol. 15, p. 10864, 2009.
- [36] J.-M. Clacens, Y. Pouilloux y J. Barrault, *Applied Catalysis A-General*, vol. 227, p. 181, 2002.
- [37] J. Barrault, Y. Pouilloux, J. Clacens, C. Vanhove y S. Bancquart, *Catalysis Today*, vol. 75, p. 177, 2002.
- [38] J. Barrault, S. Bancquart y Y. Pouilloux, *Comptes Rendus Chimie*, vol. 7, p. 593, 2004.
- [39] J. Barrault, J. Clacens y Y. Pouilloux, *Lipid Technology*, vol. 17, p. 131, 2005.
- [40] Y. Krisnandi, R. Eckelt, M. Schneider, A. Martin y M. Richter, *ChemSusChem*, vol. 1, p. 835, 2008.
- [41] [En línea]. Available: http://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB3457869.htm. [Último acceso: 26 Abril 2015].
- [42] [En línea]. Available: <http://www.thegoodscentscompany.com/data/rw1363141.html>. [Último acceso: 26 Abril 2015].
- [43] «Polyglycerols in Personal Care,» [En línea]. Available: <http://www.solvaychemicals.com/EN/products/Polyglycerols/Diglycerol.aspx>. [Último acceso: 26 Abril 2015].
- [44] «Pubchem,» [En línea]. Available: <http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/92007#section=Top>. [Último acceso: 24 Abril 2015].
- [45] «Guidechem,» [En línea]. Available: <http://www.guidechem.com/reference/dic-523598.html>. [Último acceso: 20 Abril 2015].
-

-
- [46] «Polyglycerol in Industrial Applications,» [En línea]. Available: <http://www.solvaychemicals.com/EN/products/Polyglycerols/Polyglycerol-3.aspx>. [Último acceso: 25 Abril 2015].
- [47] F. Bruna, R. Celis, I. Pavlovic, C. Barriga, Cornejo J. y M. Ulibarri, *Journal of hazardous materials*, vol. 168, p. 1476, 2009.
- [48] J. Velasco, V. Realinho, M. Sanchez-Soto y A. Martinez, *Anales de mecánica de la fractura*, vol. 230, p. 22, 2005.
- [49] I. Diaz, V. Rivas, J. Rocha y J. Carda, *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, vol. 41, p. 411, 2002.
- [50] F. Cavani, F. Trifirò y A. Vaccari, *Catalysis Today*, vol. 11, p. 173, 1991.
- [51] E. Giannelis, D. Nocera y T. Pinnavaia, *Inorganic Chemistry*, vol. 26, p. 203, 1987.
- [52] M. Soto, Tesis doctoral: Síntesis de catalizadores a partir de compuestos tipo hidrotalcita, Universidad Autónoma Metropolitana, 1998, p. 6.
- [53] S. Miyata, *Clays and Clays Minerals*, vol. 31, p. 305, 1983.
- [54] T. Kim, Studies of Transport Phenomena in Hydrotalcite Membranes, and Their Use in Direct Methanol Fuel Cells, ProQuest, 2008, p. 23.
- [55] S. Kohjiya, T. Sato, T. Nakayama y S. Yamashita, *Makromolekulare Chemie Rapid Communications*, vol. 2, p. 232, 1981.
- [56] W. Reiche, *Journal of Catalysis*, vol. 94, p. 547, 1985.
- [57] R. Chimentano, R. Chimentao, F. Figueras y F. Medina, *Applied Clay Science*, vol. 58, p. 16, 2012.
- [58] S. Kohjiya, T. Sato, T. Nakayama y S. Yamashita, *Journal of Catalysis*, vol. 63, p. 295, 1980.
- [59] T. Nakatsuka, H. Kawasaki, S. Yamashita y S. Kohjiya, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, vol. 52, p. 2449, 1979.
- [60] C. Jiménez y G. Pañuela, Pesticidas tradicionales y contaminantes emergentes en la producción de hortofrutícola, Perspectivas y Avances de Investigación de la serie Lasalista Investigación y Ciencia, 2011, p. 266.
- [61] E. Ruiz, G. Aranda y A. Gonzáles, «Materiales composites micro-y nano-estructurados basados en hidróxidos dobles laminares de tipo hidrotalcita y silicatos de la familia de

las arcillas,» [En línea]. Available:

http://digital.csic.es/bitstream/10261/28579/1/2341637_A1.pdf. [Último acceso: 14 Febrero 2015].

- [62] E. Ramirez, N. Ortega y C. Contreras, «Actividad Catalítica de Materiales Tipo Hidrotalcita obtenidos por el método sol-gel asistido por irradiación de microondas en la descomposición del 2-propanol,» [En línea]. Available: <http://consultor-ti.com.mx/acat/files/CD%20XII%20CMC/PC/PC-14.pdf>. [Último acceso: 13 marzo 2015].
- [63] E. Ramos, Tesis doctoral: Obtención de hidrotalcitas por el proceso sol-gel, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, 1997, p. 14.
- [64] V. Dávila y E. Muñoz, Tesis de Maestría: Nuevos compuestos tipo hidrotalcita sintetizados por combustión: su efecto memoria, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, 2005, p. 8.
- [65] Hernández J., Teoría de líneas de transmisión e ingeniería de Microondas, Universidad Autónoma de Baja California, 1999, p. 16.
- [66] M. Lachica, *Información Tecnológica*, vol. 8, p. 365, 1997.
- [67] Tesis doctoral : Desarrollo de metodología analítica para determinación de Triclosán y Parabenos. Aplicación al estudio de su distribución y transformación en muestras ambientales, Universidad Santiago de Compostela, 2009, p. 36.
- [68] R. Meredith, *Engineers' Handbook of Industrial Microwave Heating*, The Institute of Electrical Engineers, 1998, p. 5.
- [69] A. Datta, *Handbook of microwave technology for food application*, CRC press, 2001, p. 174.
- [70] M. Cabildo, P. Cornago, C. Escolástico, S. Esteban, A. Farrán, M. Pérez y D. Sanz, *Procesos orgánicos de bajo impacto ambiental. Química verde*, 97-100 ed., UNED, 2012.
- [71] M. Carballido, Tesis doctoral: Síntesis asistida por microondas de compuestos de interés biológico e industrial: haloarenos, fulvenos, tricloropirrolidonas, azoles y flavonoides. Modelado de espectros de absorción electrónica de flavonoides, Universidad Santiago de Compostela, 2008, p. 18.
- [72] C. Kappe, A. Stadler y D. Dallinger, *Microwaves in Organic and Medicinal Chemistry*, John Wiley & Sons, 2013, p. 33.
- [73] G. Ross y H. Kodama, *American Mineralogist*, vol. 52, p. 1037, 1967.

[74] E. López, Tesis Doctoral: Intercalation Chemistry of Transition Metal Complex Anions in Mg/Al Layered Double Hydroxides and Their Properties, Tokio Institute of Technology, 1993.

[75] M. Aresta, A. Dibenedetto, F. Nocito y C. Pastore, «A study on the carboxylation of glycerol to glycerol carbonate with carbon dioxide: the role of the catalyst, solvent and reaction conditions,» *Journal of Molecular Catalysis A*, vol. 257, nº 1, p. 149, 2006.

