



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

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

SECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

**SÍNTESIS DE CATALIZADORES DE Pd SOPORTADOS
SOBRE MATERIALES TIPO HIDROTALCITA Y SU
EVALUACIÓN CATALÍTICA**

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRO EN CIENCIAS
CON ESPECIALIDAD EN INGENIERÍA METALÚRGICA**

P R E S E N T A:

ING. MIGUEL ÁNGEL DE LA ROSA GUZMÁN

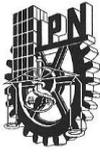
ASESORES

DRA. MARÍA DE JESUS MARTÍNEZ ORTIZ

DR. JORGE ROBERTO VARGAS GARCÍA



México, D.F. Enero, 2014.



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 17:00 horas del día 06 del mes de Diciembre del 2013 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de la Tesis, designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de ESIQUIE

para examinar la tesis titulada:
“Síntesis de catalizadores de Pd soportados sobre materiales tipo hidrotalcita y su evaluación catalítica”.

Presentada por el alumno:

DE LA ROSA	GUZMÁN	MIGUEL ÁNGEL
Apellido paterno	Apellido materno	Nombre(s)
Con registro:		
A	1	2
0	1	4
9		

aspirante de:

MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA METALÚRGICA

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

LA COMISIÓN REVISORA

Directores de tesis

DR. JORGE ROBERTO VARGAS GARCÍA

DRA. MARÍA DE JESÚS MARTÍNEZ ORTIZ

DR. JORGE LUIS FLORES MORENO

DRA. ELIA GUADALUPE PALACIOS BEAS

DR. HÉCTOR JAVIER DORANTES ROSALES

DRA. ELSA MIRIAM ARCE ESTRADA



PRESIDENTE DEL COLEGIO DE PROFESORES

ESCUELA SUPERIOR DE
 INGENIERÍA QUÍMICA E
 INDUSTRIAS EXTRACTIVAS
 SECCIÓN DE ESTUDIOS
 DE POSGRADO
 DE INVESTIGACIÓN

ING. MIGUEL ÁNGEL ÁLVAREZ GÓMEZ



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA CESIÓN DE DERECHOS

En la Ciudad de México, D.F. el día 06 del mes de Diciembre del año 2013, el (la) que suscribe Miguel Ángel de la Rosa Guzmán alumno(a) del Programa de Maestría en Ciencias en Ingeniería Metalúrgica, con número de registro A120149, adscrito(a) a la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, manifiesto(a) que es el (la) autor(a) intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección del (de la, de los) Dra. Ma. De Jesús Martínez Ortiz y Dr. Jorge Roberto Vargas García y cede los derechos del trabajo titulado "Síntesis de catalizadores de Pd soportados sobre materiales tipo hidrotalcita y su evaluación catalítica", 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 (de la) autor(a) y/o director(es) del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a las siguientes direcciones gr_angel1811@outlook.com. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

Miguel Ángel de la Rosa Guzmán
Nombre y firma del alumno(a)

RECONOCIMIENTOS

Al *CONACyT* por su apoyo económico, para poder desarrollar este trabajo de investigación y mis estudios de maestría.

Al *Instituto Politécnico Nacional*, por la oportunidad de pertenecer a esta respetable institución, así como los espacios y recursos destinados para el desarrollo de mi investigación.

Al departamento de *Ingeniería en Metalurgia y Materiales*, por su contribución a mi desarrollo profesional y experimental.

Finalmente al *Laboratorio de Catálisis, Química Fina y Materiales Porosos* de la ESIQIE, lugar donde se llevó a cabo la mayor parte de mi desarrollo experimental.

AGRADECIMIENTOS.

Gracias porque siempre has sido generoso con tus promesas.

A mi *mamá y mi hermana*, gracias por compartir esta experiencia conmigo, por estar al pendiente de lo que hago y por estar siempre a mi lado. Son parte importante de este logro y siempre me impulsan a tratar de conseguir más, sin duda, no estaría donde estoy sin su apoyo y comprensión.

Arturo e Irma, muchas gracias por confiar, creer en mí y por su apoyo incondicional, nunca podré pagar, el apoyo brindo por ambos. *Oscar, Salvador y Judith*, muchas gracias por su apoyo y siempre estar al pendiente.

Viridiana, Selene, Belem y Yasser, gracias por estar siempre a mi lado, por permanecer a pesar del tiempo y distancia; son definitivamente parte de mi familia. *Teresa, Amaranta y Raúl*, gracias por estar siempre interesados en mi trabajo, en preocuparse por mí, por esos momentos de risa y de ánimo en el laboratorio, y por estar en momentos en los que todo parecía imposible. *Jahel Valdez* agradezco mucho el haber estado siempre al pendiente de mí, del trabajo que estaba desarrollando y por tus valiosos consejos. *Adrián y Raúl*, gracias por su apoyo y amistad.

Dr. Jorge Flores gracias por creer en este trabajo, su valiosa contribución para contar con la mayor parte de caracterización que se presenta en esta investigación y *Dr. Luis Lartundo* gracias por su ayuda y enseñanza en la técnica de XPS.

A mis sinodales *Dr. Jorge Flores, Dr. Héctor Dorantes, Dra. Elia Palacios y Dra. Elsa Arce* muchas gracias por su contribución, revisiones y aportaciones para mejor este trabajo.

Dr. Roberto Vargas, agradezco el haber creído en este trabajo y sus comentarios para que se pudiera concluir de la mejor manera, así como aceptar ser mi asesor.

Finalmente a la *Dra. María de Jesús*, jamás existirán palabras escritas o dichas, que puedan demostrar lo agradecido que estoy con usted. Gracias por aceptar ser mi asesora, por estar siempre al pendiente y con la mejor disposición. Por compartir sus conocimientos conmigo, por creer en mí y en que podría llevar a cabo este proyecto, aun cuando yo no sabía que podría lograrlo. Agradezco su forma de guiarme, sus consejos y su amistad; sin duda ha sido un gran honor el haber podido completar este logro con usted como mi asesora.

INDICE

RESUMEN		I
ABSTRACT		II
INTRODUCCIÓN		III
OBJETIVOS		V
CAPÍTULO 1. GENERALIDADES		
1.1	Cinamaldehído	1
1.2	Hydrogenación selectiva de compuestos α,β -insaturados	1
1.3	Fase metálica	3
1.4	Soportes para reacciones de hidrogenación	3
1.5	Materiales tipo hidrotalcita (HDT)	6
1.5.1	Cationes divalentes y trivalentes	8
1.5.2	Aniones interlaminares	9
1.6	Propiedades de los materiales tipo hidrotalcita	9
1.6.1	Capacidad de intercambio aniónico	9
1.6.2	Formación de productos de calcinación (óxidos mixtos) y efecto memoria	10
1.6.3	Propiedades ácido-básicas modulables	11
1.7	Método de preparación del catalizador	11
1.7.1	Método de Impregnación vía orgánica	12
1.7.2	Método de Descomposición térmica	12
1.8	Aplicaciones de los materiales tipo hidrotalcita en catálisis	13
CAPÍTULO 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL		
2.1	Síntesis de materiales tipo hidrotalcita	16
2.2	Calcinación de las muestras	19
2.3	Método de Impregnación vía orgánica	19
2.4	Método de Descomposición térmica	20
2.5	Caracterización estructural y morfológica	22
2.5.1	Difracción de Rayos-X (DRX)	22
2.5.2	Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)	22
2.5.3	Análisis texturales	23
2.5.4	Espectroscopia de Fotoelectrones Inducidos por Rayos-X (XPS)	23
2.5.5	Técnicas Termoanalíticas (TPR y TPD)	23
2.5.6	Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)	24
2.5.7	Espectroscopia de Dispersión de Energía de Rayos-X (EDS)	24
2.6	Evaluación catalítica	24

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN		
3.1	Síntesis de soportes	26
3.1.1	Difracción de Rayos-X (DRX) para materiales frescos y calcinados	26
3.1.2	Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR) para materiales frescos	30
3.1.3	Análisis texturales por adsorción-desorción de nitrógeno para materiales calcinados	32
3.1.4	Espectroscopia de Fotoelectrones Inducidos por Rayos-X (XPS)	35
3.2	Incorporación de partículas de Pd ⁰	38
3.2.1	Termo-Desorción Programada en Temperatura de CO ₂ (TPD-CO ₂)	38
3.2.2	Termo-Reducción Programada en Temperatura de H ₂ (TPR-H ₂)	39
3.2.3	Morfología de los catalizadores	40
3.2.4	Microanálisis cualitativo y cuantitativo por EDS	47
3.3	Evaluación catalítica	51
3.3.1	Mecanismo de reacción	51
3.3.2	Condiciones de reacción	52
3.3.3	Actividad catalítica	54
3.4	Resumen de la discusión de resultados	60
CONCLUSIONES		63
REFERENCIAS		64
ANEXOS		
APENDICE A. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN		71
Lista de Figuras		76
Lista de Tablas		77

RESUMEN

Se sintetizaron una serie de materiales tipo hidrotalcita, modificando la relación molar Mg/Al con valores teóricos 2, 3 y 4. La síntesis de los materiales se realizó mediante el método de coprecipitación a pH constante y se sometieron a un proceso de calcinación para obtener los óxidos mixtos correspondientes, los cuales tendrán la función de soporte de los catalizadores. Una vez que se cuenta con los óxidos mixtos para los tres materiales sintetizados, se realiza la incorporación de una fase metálica de Pd 0.5% w teórico por dos métodos: impregnación en vía orgánica e descomposición térmica teniendo como precursor una sal de acetyl acetato de paladio.

Se caracterizaron las tres series de materiales frescos y calcinados con el fin de conocer sus propiedades fisicoquímicas. Los resultados de difracción de Rayos-X para muestras frescas tienen una estructura que corresponde a la estructura del mineral natural hidrotalcita. Por otra parte, los patrones de difracción realizados a los materiales calcinados muestran la estructura correspondiente a la fase periclase (MgO) presente una vez que los materiales han sido sometidos a un tratamiento térmico de 550 °C.

Mediante los análisis de Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR) realizado a los materiales frescos, se obtuvieron las bandas características correspondientes a la estructura de los materiales tipo hidrotalcita.

Una vez caracterizados los soportes y los materiales catalíticos impregnados vía orgánica y por descomposición térmica, se aplicaron en la reacción de hidrogenación selectiva de cinamaldehído empleando el etanol como solvente, con el fin de conocer sus propiedades catalíticas.

Evaluando lo anterior, los catalizadores impregnados por descomposición térmica resultaron ser los más favorables para reacción de hidrogenación selectiva del cinamaldehído.

ABSTRACT

Series of hydrotalcite-like materials synthesized by varying molar ratio Mg/Al with theoretical values of 2, 3 and 4. These materials were prepared by the coprecipitation method at constant Ph. The samples were submitted to a thermal treatment to obtain the corresponding mixed oxides which will have the function as support for the catalyst. After the metal oxides were obtained, the incorporation of a metallic phase of Pd 0.5%w theoretical is performed by two methods impregnation via organica and thermal descomposition having as precursor salt of palladium acetyl acetate. Moreover the samples were characterized by different methods in order to know their physicochemical properties. The results of the X-Ray Difraccion show that the fresh samples have a stucture corresponding to the structure of natural hydrotalcite mineral. Furthemore, the difraction patterns of the calcined materials show that they have the corresponding structure of periclasa phase (MgO) which it only appears when the hydrotalcite-like materials has been submitted to a thermal treatment at 550 °C. The spectral analysis by Fourier Transform Infrared (FTIR) that were performed in the fresh samples show the characteristic bands corresponding to the structure of hydrotalcite-like materials.

After the catalyst characterization, the catalytic materials were tested in the reaction of selective hydrogenation of cinnamaldehyde using ethanol as a solvent with the purpose of to know their catalytic properties.

The results obtained indicated the highest catalytic activity in the catalyst with thermal descomposition compared with via organica.

INTRODUCCIÓN

Los compuestos α,β -insaturados son aquellos que cuentan con una doble ligadura C=C en el primer átomo de carbono después de un grupo funcional carbonilo [1].

La hidrogenación selectiva de compuestos α,β -insaturados es una reacción de gran importancia en el campo de la síntesis orgánica por los productos que a través de esta se obtienen; principalmente en la elaboración de productos de alto valor comercial, como detergentes, cosméticos, industria farmacéutica, pinturas, fragancias, entre otros [1].

En resumen, el cinamaldehído pertenece a este tipo de compuestos y se utiliza en la industria de fragancias, por lo que la reacción de hidrogenación selectiva es de interés en el área de química fina, debido a los valiosos productos que se pueden generar a partir de él.

Por otra parte, se han propuesto diversos enfoques para aumentar la formación hacia uno de los productos en la hidrogenación selectiva sobre catalizadores heterogéneos, los cuales varían considerablemente con el método de preparación del catalizador, soporte, solvente y condiciones de reacción empleados, así como de la fase metálica utilizada [2-6].

Estudios previos indican que todos estos parámetros, así como la naturaleza de la fase metálica utilizada, son factores que pueden incrementar la selectividad en particular hacia uno de los productos en la hidrogenación de los compuestos α,β -insaturados [7, 8].

Con anterioridad se ha propuesto el uso de metales tales como Pd, Pt, Au, Ni, Co, Fe, entre otros, los cuales promueven la hidrogenación selectiva del cinamaldehído hacia la hidrogenación de la doble ligadura C=C o C=O, presentes en su estructura [2-5].

Diversos soportes han sido utilizados en la hidrogenación selectiva del cinamaldehído entre los que se encuentran: Al_2O_3 , Zeolitas, Nb_2O_5 , CeO_2 , K-10 y compuestos tipo hidrotalcita.

Los compuestos tipo hidrotalcita son también conocidos como hidróxidos dobles laminares, los cuales pertenecen al grupo de las arcillas aniónicas.

La hidrotalcita tienen una fórmula general $([\text{Mg}_3\text{Al}(\text{OH})_8][(\text{CO}_3)_{1/2} \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n)$, similar a la brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$). La brucita está construida por octaedros que están compartidos en sus aristas para el balance de las cargas; al remplazar algunos de los iones de Mg^{2+} por Al^{3+} en la hidrotalcita, resulta un exceso de carga, la cual es balanceada por aniones interlaminares y moléculas de H_2O localizados en la región interlaminar [2-5, 9-13].

Los compuestos tipo hidrotalcita son de gran utilidad para su aplicación como catalizadores o soportes de catalizadores multifuncionales, ya que cuentan con propiedades tales como: alta área superficial, propiedades ácido-básicas modulables, efecto memoria, entre otras [7, 8].

Al incorporar una fase metálica como el Pd sobre compuestos tipo hidrotalcita se han reportado resultados favorables. El método de impregnación vía orgánica, con una relación molar de cationes divalentes entre trivalentes igual a 3, ha promovido un alto grado de dispersión de la fase metálica, tamaño de partícula homogéneo y resultados favorables de conversión y selectividad [7].

Debido a lo anterior se sugiere una investigación donde se emplearán los compuestos tipo hidrotalcita con relaciones molares $\text{M}^{\text{II}}/\text{M}^{\text{III}} = 2, 3$ y 4 , modificando así sus propiedades fisicoquímicas.

Adicional a la impregnación vía orgánica; la incorporación de la fase metálica se hará mediante el método de descomposición térmica, con el cual se han obtenido dispersiones homogéneas de las partículas metálicas y tamaño de partícula adecuado [14]. Este método no ha sido estudiado utilizando como soporte a los compuestos tipo hidrotalcita.

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Desarrollo de catalizadores de Pd soportados sobre materiales tipo hidrotalcita para la evaluación catalítica de la reacción de hidrogenación selectiva del cinamaldehído.

OBJETIVOS PARTICULARES

- Síntesis de una serie de materiales tipo hidrotalcita, con relaciones molares Mg/Al = 2, 3, 4, mediante el método de coprecipitación a pH constante y baja sobresaturación.
- Incorporación de la fase metálica de Pd sobre los óxidos mixtos, obtenidos a partir de materiales tipo hidrotalcita, mediante los métodos de impregnación vía orgánica y descomposición térmica.
- Evaluación de la actividad catalítica de los catalizadores de Pd soportados en la reacción de hidrogenación selectiva del cinamaldehído.

CAPÍTULO 1.

GENERALIDADES

1.1. Cinamaldehído

El cinamaldehído pertenece al grupo de compuestos α,β -insaturados y es utilizado en la industria de fragancias, ya que es el compuesto orgánico responsable del sabor y olor característico de la canela.

Se trata de un líquido amarillo pálido y viscoso que se presenta de forma natural en la corteza del árbol de la canela y otras especies del género *Cinnamomum*.

El aceite esencial de la canela se compone en un 90% de cinamaldehído.

En la Figura 1.1, se muestra la estructura química del cinamaldehído, la cual presente una doble $C=O$ y otra conjugada $C=C$ formadas por el carbono α y β .

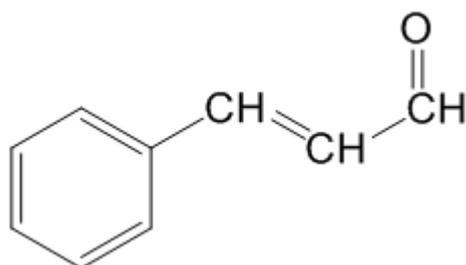


Figura 1.1. Estructura química del cinamaldehído.

1.2. Hidrogenación selectiva de compuestos α,β -insaturados

La hidrogenación selectiva de compuestos α,β -insaturados es una reacción de gran importancia en el campo de la síntesis orgánica por los productos que a través de esta se obtienen; principalmente en la elaboración de productos de alto valor comercial, como detergentes, cosméticos, pinturas, fragancias, industria farmacéutica, entre otros [1].

La hidrogenación catalítica, a diferencia de la mayor parte de las reacciones orgánicas, es un proceso heterogéneo. Es decir, esta reacción no se efectúa en una solución homogénea, sino sobre la superficie del catalizador [1].

La doble ligadura $C=C$ reacciona con H_2 en presencia de un catalizador metálico dando lugar a la hidrogenación o reducción de dicho enlace [2]. El Pd ha sido uno de los metales nobles más utilizados en la hidrogenación de doble ligadura $C=C$ [3].

Las diferentes reacciones de hidrogenación del cinamaldehído se pueden observar en el esquema de la Figura 1.2 [4-7]:

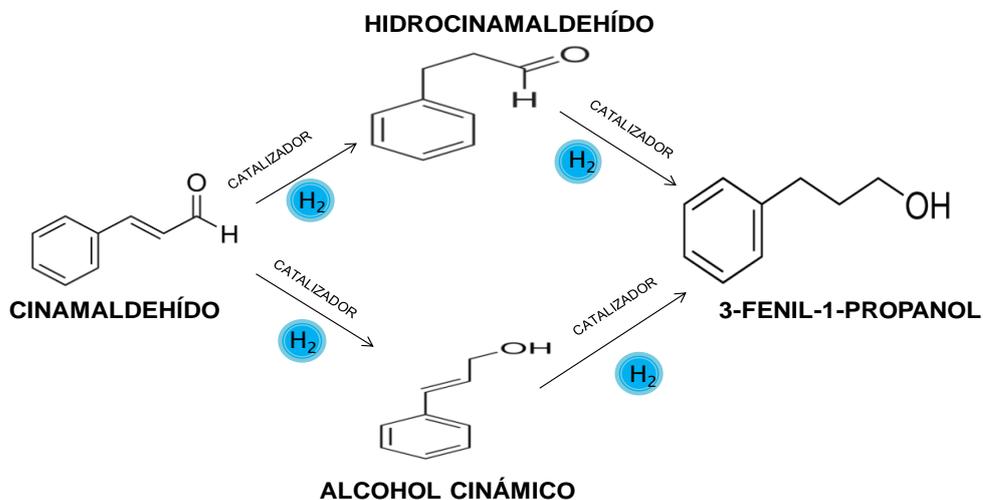


Figura 1.2. Reacciones de hidrogenación del cinamaldehído.

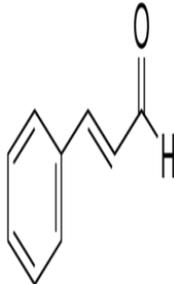
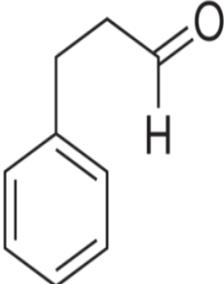
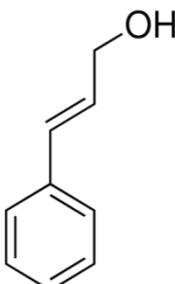
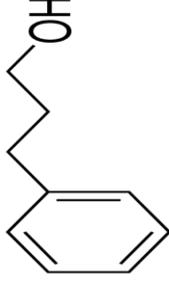
El hidrocinamaldehído y el alcohol cinámico tienen diversas aplicaciones en la industria de las fragancias, cosméticos, saborizantes y farmacológica; así como también son intermediarios relevantes para síntesis en química fina [8-11].

Para modular la selectividad de la reacción de hidrogenación, se han realizado diversas investigaciones, realizando la modificación de varios parámetros, tales como [11-14]:

- Fase metálica.
- Soporte.
- Método de preparación del catalizador.

La nomenclatura utilizada para el cinamaldehído y los productos obtenidos mediante la hidrogenación selectiva se muestran en la Tabla 1.1.

Tabla 1.1. Nomenclatura de reactivos y productos de la reacción de hidrogenación selectiva del cinalmaldehído.

ESTRUCTURA QUÍMICA				
REACTIVO	CINAMALDEHÍDO	HIDROCINAMALDEHÍDO	ALCOHOL CINÁMICO	3-FENIL-1-PROPANOL
NOMENCLATURA	CINA	HICI	CIOL	HICIOR

1.3. Fase metálica

Los catalizadores que contienen una fase metálica son especialmente útiles para la hidrogenación de compuestos α,β -insaturados, debido a la dispersión superficial que presentan las partículas metálicas, efecto conocido como interacción fuerte metal-soporte (SMSI), que consiste fundamentalmente en la disminución de la relación H/Me (donde Me: Metal) [15, 16].

A fin de obtener catalizadores con una dispersión elevada, la fase metálica es depositada sobre la superficie de un soporte poroso, capaz de aumentar la estabilidad térmica y por consecuencia, la durabilidad del catalizador [17].

Los resultados mostrados en la Tabla 1.2 permiten indicar que, metales como Pd, Co, Os, Rh, Cu promueven la hidrogenación selectiva de la doble ligadura C=C, mientras que Pt, Zn, Ru, Au tienden a favorecer la selectividad hacia el alcohol insaturado.

1.4. Soportes para reacciones de hidrogenación

Se han realizado diversos estudios para la síntesis de catalizadores que se han aplicado en la reacción de hidrogenación del cinalmaldehído, entre los que se encuentran:

- Al_2O_3 [8, 10, 12].
- Zeolitas [4].
- Sílica Mesoporosa (MS) [7].
- SiO_2 [12].
- TiO_2 [12].
- Nb_2O_5 [15].
- CeO_2 [8].
- Fe_2O_3 [8].
- K-10 [9].
- Policetona [6].
- Materiales tipo hidrotalcita (HDT) [19, 20].

Para este trabajo, el soporte que se empleará serán los materiales tipo hidrotalcita debido a sus propiedades fisicoquímicas y a su capacidad de ser materiales multifuncionales.

Tabla 1.2. Hidrogenación selectiva de compuestos α,β -insaturados en diversos catalizadores metálicos soportados.

REACTIVO	CATALIZADOR	CONVERSIÓN (%)	SELECTIVIDAD (%)			REFERENCIA
			ALDEHIDO SATURADO	ALCOHOL INSATURADO	ALCOHOL SATURADO	
Cinamaldehído	[RuH(CO)(CH ₃ CN)(TPPMS) ₃][BF ₄]	75	11	55	34	Melean et al. [11]
	[Rh(CO)(P ₂)(TPPMS) ₂]	65	80	13	7	
	RhMo ₆ /Al ₂ O ₃	11	90	10	0	Bertolini et al. [10]
	Pt/K-10	95.2	0.2	93.5	4.8	Szóllösi et al. [9]
	Cu/CeO ₂	25	40	35	22	Gutiérrez et al. [18]
	Ir/Nb ₂ O ₅	10	6.4	74.5	3.4	Rojas Sarmiento et al. [15]
	0.9Pd/PK	100	76.8			Raspolli-Galletti et al. [6]
	Pd/C	15	85			Yang et al. [7]
Co/Al ₂ O ₃	10	80	3	15	Raj et al. [12]	
Crotonaldehído	[RuH(CO)(CH ₃ CN)(TPPMS) ₃][BF ₄]	100	0	100	0	Melean et al. [11]
	[Rh(CO)(P ₂)(TPPMS) ₂]	100	100	0	0	
Citral	[RuH(CO)(CH ₃ CN)(TPPMS) ₃][BF ₄]	96	0	62	38	Melean et al. [11]
	[Rh(CO)(P ₂)(TPPMS) ₂]	28	83	14	3	
α -metil-cinamaldehído	[RuH(CO)(CH ₃ CN)(TPPMS) ₃][BF ₄]	76	13	75	12	Melean et al. [11]
	[Rh(CO)(P ₂)(TPPMS) ₂]	45	84	11	5	

1.5. Materiales tipo hidrotalcita (HDT)

Los materiales tipo hidrotalcita (HDT) también conocidos como hidróxidos dobles laminares (HDL) pertenecen al grupo de las arcillas aniónicas. Sólo pocas arcillas aniónicas se pueden encontrar en la naturaleza, por lo que la mayoría deben ser sintetizadas en el laboratorio [21].

Por otra parte, la hidrotalcita cuenta con una fórmula general $([Mg_3Al(OH)_8][CO_3]_{1/2} \cdot 2H_2O)$, similar a la brucita ($Mg(OH)_2$). La brucita está construida por octaedros que están compartidos en sus aristas para el balance de las cargas. En la Figura 1.3 se puede ver que cada octaedro consiste en un Mg^{2+} en el centro y seis grupos OH^- en los vértices [21].

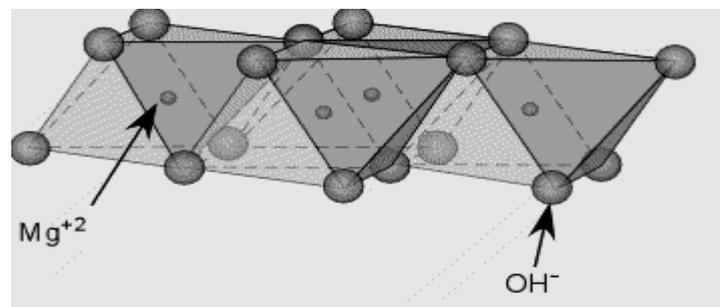


Figura 1.3. Representación de una lámina tipo brucita.

Al remplazar algunos de los iones de Mg^{2+} por Al^{3+} en la hidrotalcita, resulta una lámina tipo brucita con exceso de carga positiva, la cual es balanceada por aniones interlaminares de compensación y moléculas de H_2O localizados en la región interlaminar, dando como resultado materiales tipo hidrotalcita (HDT), como se muestra en la Figura 1.4 [21, 22].

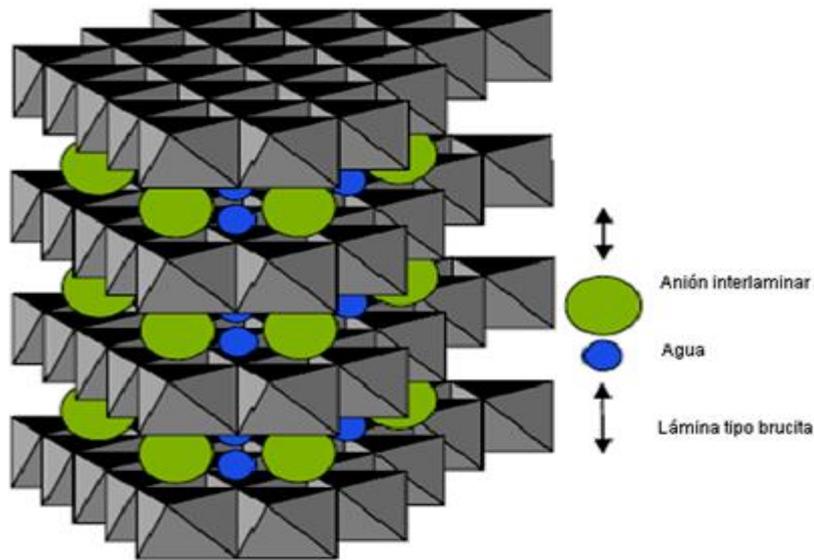
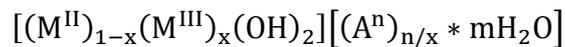


Figura 1.4. Estructura de los materiales tipo hidrotalcita (HDT).

La fórmula general de los materiales tipo hidrotalcita es:



Donde:

M^{II} = cationes divalentes: Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , etc.

M^{III} = cationes trivalentes: Al^{3+} , Fe^{3+} , Ga^{3+} , etc.

A^n = anión interlaminar (CO_3^{2-} , Cl^- , $(NO_3)^-$, $(SO_4)^{2-}$ entre otros.

$$x = \frac{M^{III}}{M^{II} + M^{III}}$$

m = moléculas de agua.

Aminoff y Broomé realizaron estudios cristalográficos mediante el análisis de Difracción de rayos-X en 1930, reconociendo la existencia de hidrotalcitas con simetría romboédrica en la estructura cristalina y hexagonal (manasseita) [23].

En la Tabla 1.3, se presentan los valores de los parámetros de red y simetría que se ha encontrado para algunos materiales tipo hidrotalcita.

Tabla 1.3. Valores de parámetros de red y simetría para materiales tipo hidrotalcita.

Nombre	Composición química teórica	Parámetro a (Å)	Parámetro c (Å)	Simetría
Hidrotalcita	$Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	3.054	22.81	3R
Manasseita	$Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	3.100	15.60	2H
Pyroaurita	$Mg_6Fe_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4.5H_2O$	3.109	23.41	3R
Sjogrenita	$Mg_6Fe_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4.5H_2O$	3.113	15.61	2H
Stichtita	$Mg_6Cr_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	3.100	23.40	3R
Barbertonita	$Mg_6Cr_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	3.100	15.60	2H
Takovita	$Ni_6Al_2(OH)_{16}CO_3OH \cdot 4H_2O$	3.025	22.59	3R
Reevesita	$Ni_6Fe_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	3.080	22.77	3R
Meixnerita	$Mg_6Al_2(OH)_{18} \cdot 4H_2O$	3.050	22.92	3R
Coalingita	$Mg_{10}Fe_2(OH)_{24}CO_3 \cdot 2H_2O$	3.120	37.50	3R

1.5.1. Cationes divalentes y trivalentes

Se ha demostrado que se pueden sintetizar una serie de materiales tipo hidrotalcita con diferentes estequiometrias, así como diferentes combinaciones de iones metálicos divalentes o trivalentes, también sistemas binarios, ternarios o multicomponentes.

Para poder obtener materiales tipo hidrotalcita es necesario que los radios iónicos de los cationes que contendrá material sean similares. En la Tabla 1.4 se muestran algunos radios iónicos de cationes divalentes y trivalentes.

Tabla 1.4. Radios iónicos de algunos cationes (Å).

M ^{II}	Mg	Be	Cu	Ni	Co	Zn	Fe	Mn	Cd	Ca
	0.65	0.30	0.69	0.72	0.74	0.74	0.76	0.80	0.97	0.98
M ^{III}	Al	Ga	Ni	Co	Fe	Mn	Cr	V	Ti	In
	0.50	0.62	0.62	0.63	0.64	0.66	0.69	0.74	0.76	0.81

1.5.2. Aniones interlaminares

Los aniones interlaminares presentes en los materiales tipo hidrotalcita deben compensar la carga positiva de las láminas tipo brucita. Los aniones más comunes que pueden contener los materiales tipo hidrotalcita son carbonatos, cloruros, nitratos o sulfatos, ya sea por síntesis o por intercambio aniónico.

1.6. Propiedades de los materiales tipo hidrotalcita

Dentro del área de materiales funcionales, los materiales tipo hidrotalcita (HDT) son de gran utilidad para su aplicación como catalizadores o soportes de catalizadores multifuncionales, ya que cuentan con propiedades interesantes tales como:

- Capacidad de intercambio aniónico.
- Formación de productos de calcinación (óxidos mixtos).
- Efecto memoria.
- Propiedades ácido-básicas modulables.

1.6.1. Capacidad de intercambio aniónico

Los materiales tipo hidrotalcita presentan una capacidad de intercambio aniónico elevada, entre 2 y 3 meq/g, que permiten utilizar estos materiales en diversos campos [17]. Por ejemplo, la sustitución de resinas de intercambio aniónico para la purificación de agua en la captura de nitratos, cloruros o fosfatos, pero también son utilizados como adsorbentes de metales pesados y elementos radioactivos.

A continuación se muestra una escala de afinidad para el intercambio aniónico en los materiales tipo hidrotalcita [24].

- Aniones monovalentes: $\text{OH}^- > \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > (\text{NO}_3)^- > \text{I}^-$.
- Aniones divalentes: $(\text{CO}_3)^- > (\text{SO}_4)^{2-}$.

Realizar la intercalación de un ion metálico en el espacio interlaminar de un material tipo HDT, es una gran ventaja para la síntesis de catalizadores, ya que

podemos por lo tanto, introducir un metal que por efecto de la orientación no puede ser parte de la estructura de las láminas. De igual forma, con el objetivo de inducir a una selectividad de forma, se puede realizar mediante la intercalación de especies aniónicas y puentes [17, 25].

1.6.2. Formación de productos de calcinación (óxidos mixtos) y efecto memoria

La estructura laminar de los materiales tipo hidrotalcita, es generalmente estable a 250°C [17].

Los materiales tipo hidrotalcita, en un intervalo de 400°C-600°C causan la formación de óxidos mixtos, es decir $(M^{2+}, M^{3+})-O$, ya que se elimina primeramente el agua fisisorbida en el espacio interlaminar así como por la humedad del ambiente, posteriormente se produce la deshidroxilación de las láminas, así como la descomposición de los aniones de compensación alojados entre las láminas tipo brucita, produciendo el colapso de la estructura del material tipo hidrotalcita y formando los óxidos mixtos [26].

A su vez, estos óxidos mixtos formados tienen la capacidad de recuperar su estructura laminar al ponerse en contacto con agua o las soluciones aniónicas deseadas. Esta conversión de los óxidos mixtos a una estructura laminar, se conoce como “efecto memoria”; afectando principalmente la fuerza de los sitios básicos, después de someter a los materiales a varios procesos de calcinación/hidratación [27].

Debido a lo anterior, podemos afirmar que la calcinación de los materiales tipo hidrotalcita tiene un efecto importante, ya que provoca diversos cambios en sus propiedades, lo cual depende de la temperatura a la que se sometan durante los tratamientos térmicos [28].

- a) A temperaturas menores de 150°C se expulsan las moléculas de agua, sin que se altere la estructura laminar.

- b) A temperaturas entre 300°C y 500°C ocurre la deshidroxilación de las láminas y descomposición del anión interlaminar, lo que genera un colapso en el arreglo laminar.
- c) A temperaturas entre 500°C y 600°C se forma una solución sólida de óxidos mixtos $M^{II}(M^{III})O$.
- d) A temperaturas superiores a los 600°C, se produce la MgO libre y la espinela ($MgAl_2O_4$), en el caso de materiales que contienen estos cationes en su estructura.

Los procesos de calcinación y reducción de los materiales tipo hidrotalcita, nos permiten incrementar la dispersión y estabilidad de las partículas metálicas soportadas. Por otra parte, los sitios básicos fuertes de Lewis aparecen sólo después del tratamiento a altas temperaturas donde se obtienen los óxidos mixtos correspondientes del tipo $MgAl(O)$ y las partículas metálicas que se necesitan para la función hidrogenante [3, 16, 29].

1.6.3. Propiedades ácido-básicas modulables

La variación de las propiedades fisicoquímicas de estos materiales se puede llevar a cabo mediante la modificación de la relación molar M^{II}/M^{III} ; por lo que resulta atractivo estudiar la estabilidad y dispersión de la fase metálica utilizando materiales tipo hidrotalcita (HDT) como soporte y con diferentes valores de relación molar.

Los materiales tipo hidrotalcita, una vez que han sido sintetizados, cuentan principalmente con sitios básicos de Brønsted, y una vez que han sido calcinados para formar los óxidos mixtos correspondientes cuentan principalmente con sitios básicos de Lewis [16, 28].

1.7. Método de preparación del catalizador

Debido a las propiedades y ventajas de modificar, tanto química como estructuralmente los materiales tipo hidrotalcita (HDT), se contempla la preparación de dos series de catalizadores metálicos-soportados mediante dos métodos de incorporación de la fase metálica:

- Impregnación vía orgánica.
- Impregnación en por descomposición térmica.

La variación del método de impregnación proporcionará diferencias en cuanto a la dispersión de la fase metálica sobre el soporte y, por lo tanto de los sitios activos presentes en el catalizador, modificando la eficiencia y selectividad de la reacción de estudio.

1.7.1. Método de Impregnación vía orgánica

La impregnación vía orgánica sobre los materiales tipo hidrotalcita (HDT), es un método que ha sido estudiado utilizando precursores de soportes provenientes de estos materiales con relación molar $M^{II}/M^{III}=3$, dando como resultado estabilidad y buena dispersión de la fase metálica. También se ha demostrado que el uso de este tipo de impregnación sobre los compuestos tipo hidrotalcita influye en la selectividad debido al arreglo de la fase metálica sobre el soporte [3].

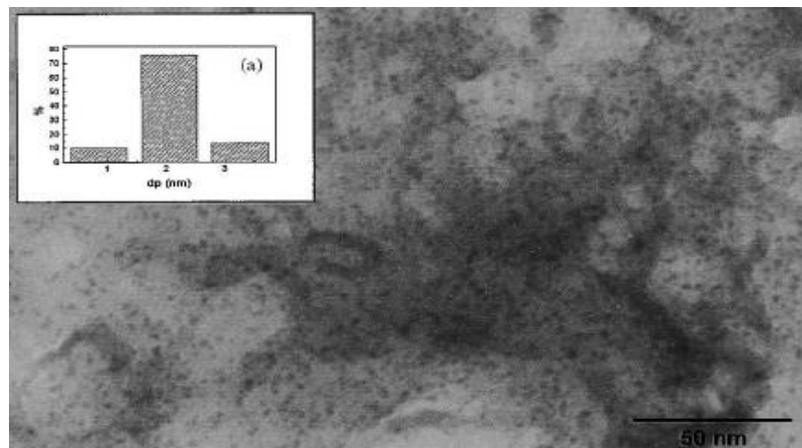


Figura 1.5. Dispersión y distribución de partículas de Pd sobre materiales tipo hidrotalcita, empleando el método de impregnación vía orgánica [3].

1.7.2. Método de Descomposición térmica

El método de descomposición térmica es un método que ha sido empleado sobre otro tipo de soportes. Este método se ha empleado sobre nanotubos de Titania incorporando una fase metálica de Pt, obteniéndose una dispersión homogénea

de las partículas metálicas y tamaño de partícula adecuado [30, 31]. Podemos verificar en la Figura 1.5., la dispersión homogénea de las partículas de Pt sobre el soporte utilizado, así como homogeneidad en la distribución de tamaño de partícula sobre los nanotubos de Titania obtenida mediante este método.

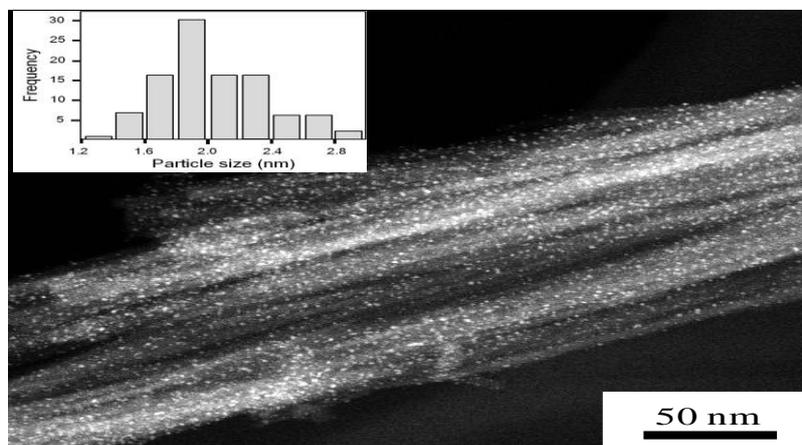


Figura 1.6. Dispersión y distribución de partículas de Pt sobre nanotubos de Titania, empleando descomposición térmica [31].

1.8. Aplicaciones de los materiales tipo hidrotalcita en catálisis

Gracias a las aplicaciones de los materiales tipo hidrotalcita ya mencionadas, a partir de los óxidos mixtos obtenidos después de la calcinación de los mismos y debido a su carácter multifuncional son aplicados en diversas reacciones, entre las que se encuentra la hidrogenación selectiva de compuestos α,β -insaturados, epoxidación, esterificación, condensación aldólica, entre otras.

Las aplicaciones en catálisis, se presentan en la Tabla 1.5.

Tabla 1.5. Aplicaciones en catálisis utilizando materiales tipo hidrotalcita como soporte.

Tipo de reacción	Catalizador	Ejemplos	Referencia
Hidrólisis	(CoNiAl-Ce)O	COS	H. Wang et al. [32]
Hidrogenación	MgFe/O	Etilbenceno	X. Fe et al. [33]
	K/(MgMnAl)O	Benzoato de metilo	A. Chen et al. [34]
	MgFeCoAl(O)	Etilbenceno	L. Atanda et al. [35]
	MgFeMnAl(O)		
	MgFeNiAl(O)		
Oxidación catalítica	Pd/Co ₃ AlO	Tolueno	P. Li et al. [36]
	CuNiAlCO ₃	Fenol + H ₂ O ₂	S. Zhou et al. [37]
Descomposición catalítica	K/NiAlO	N ₂ O	W. Hai-Peng et al. [38]
	ZnAlRh/O		J. Oi et al. [39]
	(Co/Mg-Mn/Al)O		L. Obalová et al. [40]
	CoMg/AlTiO	NO	J. Cheng et al. [41]
	CoMg/AlO		
Transterificación	MgAlNi/O	Haba de soja + metanol	Y. B. Wang et al. [42]
	MgAlFe/O		S. H. Wang et al. [43]
	Mg(Al)O	Glicerol	M. G. Alvarez et al. [44]
	Mg(Al)O	Aceite de calza	H. Y. Zeng et al. [45]
Electrocatalítica	Pt/(CoAl)O	Ácido salicílico	I. Gualandi et al. [46]
Epoxidación	Mg(Al)O	Ciclohexeno	E. Angelescu et al. [47]
	MgZn(Al)O		
	Mg(AlGa)O		
Condensación aldólica	Mg(Al)O	Citral + acetona	P. Kuśtrowski et al. [48]
Esterificación	K ₂ CO ₃ /Mg(Al)O	Aceite crudo	W. Yan et al. [49]
Alquilación de aromáticos	Mg(Al)O	Fenol + metanol	S. Velu et al. [50]
	Mg(Fe)O		
	Mg(Cr)O		

CAPÍTULO 2.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

La Figura 2.1, muestra el diagrama de flujo del procedimiento experimental propuesto en esta investigación. La parte experimental de este trabajo comienza con la síntesis de una serie de soportes, utilizando el método de coprecipitación a pH constante, para obtener los materiales tipo hidrotalcita variando la relación molar M^{II}/M^{III} . Posteriormente se realizó la calcinación de los soporte con la finalidad de promover la activación de los mismos. Enseguida se lleva a cabo la incorporación de la fase metálica de Pd, mediante los métodos de impregnación vía orgánica e descomposición térmica. Se muestran las técnicas de caracterización empleadas, para conocer las propiedades fisicoquímicas de los soportes sintetizados, así como de la fase metálica de Pd. Finalmente, se determinó la actividad catalítica de los materiales preparados.

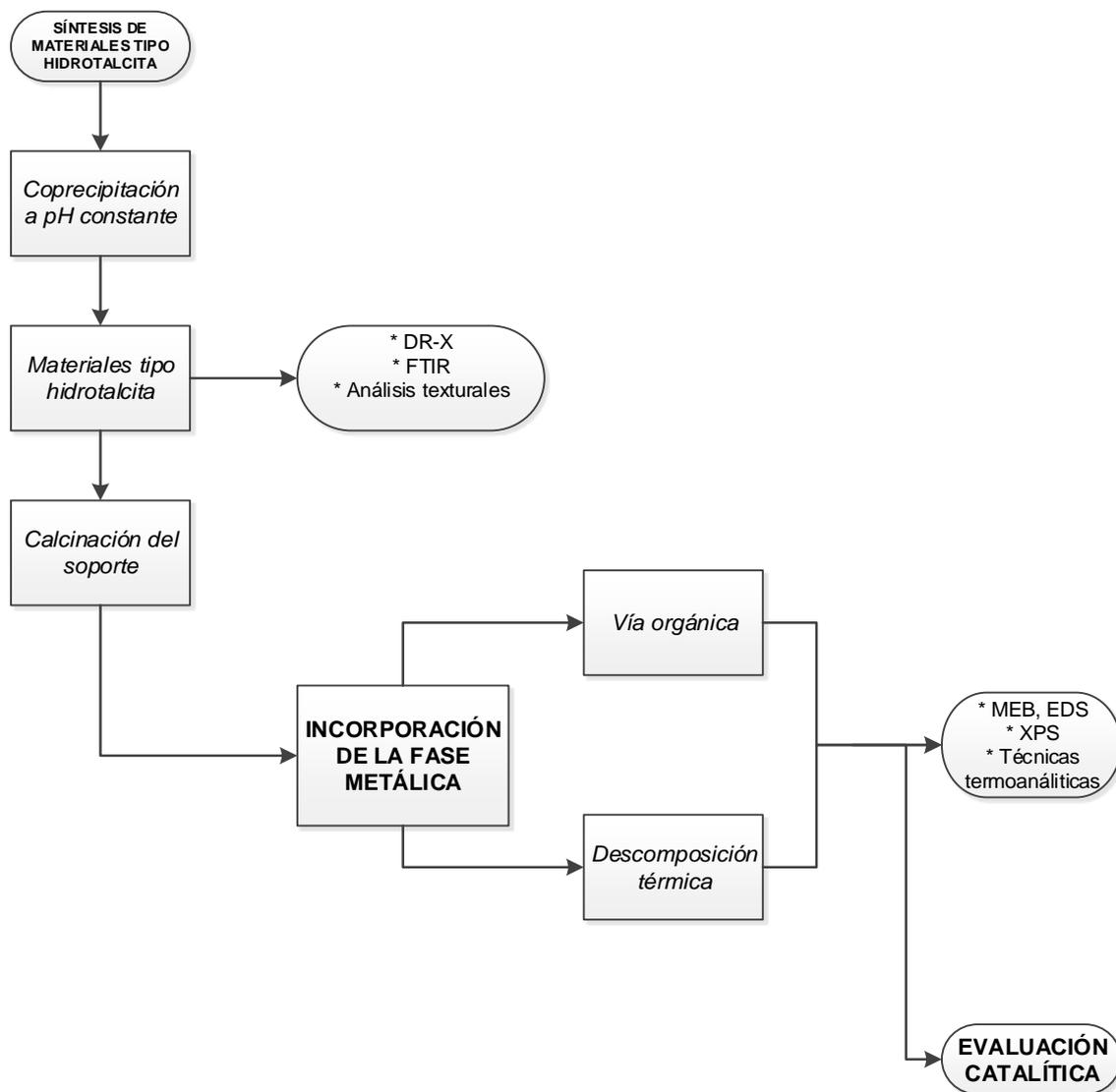


Figura 2.1. Diagrama de flujo desarrollo experimental.

2.1 Síntesis de materiales tipo hidrotalcita

La síntesis de los materiales tipo hidrotalcita (HDT), se realizó utilizando el método de coprecipitación a condiciones de baja sobresaturación y pH constante con un valor de 10.

Los parámetros considerados en el procedimiento de síntesis son: pH constante, naturaleza de los cationes divalentes y trivalentes utilizados, así como el agente precipitante.

El equipo utilizado en la síntesis de los compuestos tipo HDT es un titulador automático marca Metrohm, el cual mantiene el pH constante de la síntesis mediante una unidad de dosificación controlada y condiciones preestablecidas.



Figura 2.2. Equipo para la síntesis de compuestos tipo HDT.

Para la síntesis de los compuestos tipo HDT se utilizaron con dos soluciones. La primera de ellas es una solución de nitratos (A), la cual contiene los cationes metálicos del compuesto tipo HDT con la relación correspondiente (M^{II} : Mg^{2+} y M^{III} : Al^{3+}); con las cantidades estequiométricas que permitan obtener la formulación correspondiente, en base a la relación M^{II}/M^{III} .

La segunda solución (B), es de hidróxido de sodio (NaOH) con una concentración 2 M, la cual permitió la precipitación de los cationes metálicos y la conservación del pH constante. Esta se deposita en un contenedor con un dosificador, conectado al equipo de titulación.

Una vez que se tienen las soluciones en el equipo de titulación se ajusta la velocidad de dosificación de la solución A. Las condiciones durante este proceso fueron temperatura ambiente y una agitación a velocidad constante durante todo el proceso de dosificación, con el objetivo de mantener el pH constante.

Una vez finalizada la precipitación; la suspensión se sometió a un proceso de añejamiento a 80°C durante 15 horas con agitación constante. Al finalizar, se realizó una serie de lavados con agua desmineralizada, con el objetivo de eliminar el NaNO₃ formado durante el periodo de precipitación. Ya que se han realizado los lavados correspondientes, las muestras se sometieron a un proceso de secado a una temperatura de 80°C por un lapso de 15 horas.

En la Figura 2.3 se muestra el proceso de síntesis para los compuestos tipo HDT.

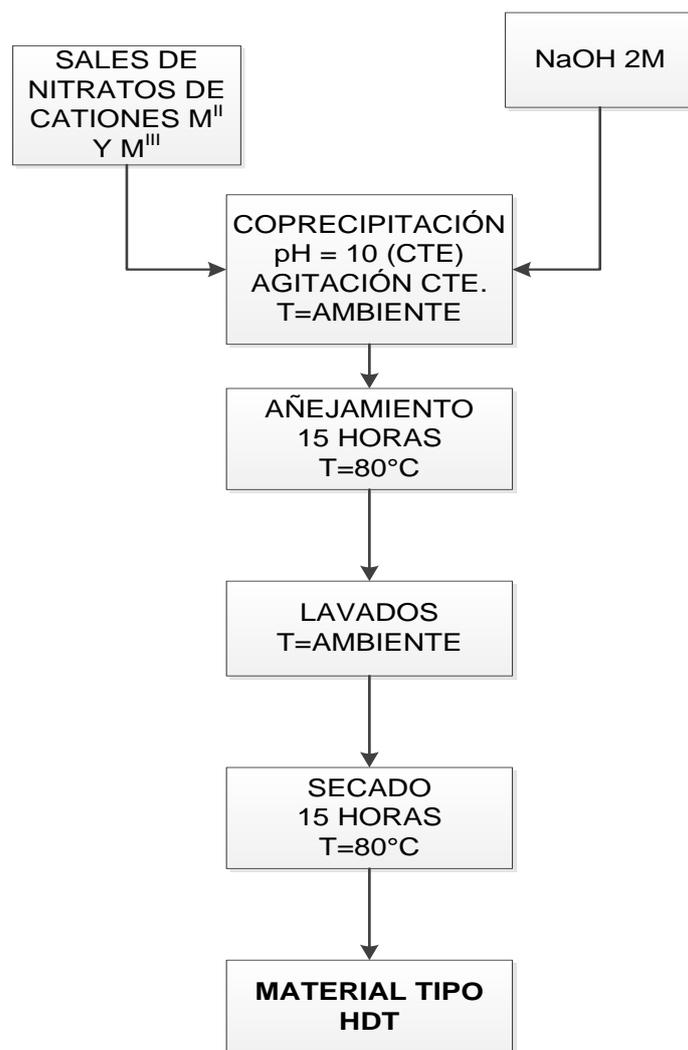


Figura 2.3. Procedimiento de síntesis de compuestos tipo HDT.

Considerando la relación M^{II}/M^{III} teórica de los materiales tipo hidrotalcita, en la Tabla 2.1 se muestran las fórmulas teóricas desarrolladas.

Tabla 2.1. Fórmulas teóricas.

MUESTRAS FRESCAS	RELACIÓN M^{II}/M^{III} (TEÓRICA)	FÓRMULA TEÓRICA
HDT1R2	2	$Mg_{5.33}Al_{2.67}(OH)_{16}(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$
HDT2R3	3	$Mg_6Al_2(OH)_{16}(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$
HDT3R4	4	$Mg_{6.4}Al_{1.6}(OH)_{16}(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$

2.2. Calcinación de las muestras

Los compuestos tipo HDT fueron calcinados en un intervalo de temperatura entre 400°C-550°C para formar los óxidos mixtos de sus respectivos cationes.

El programa utilizado para los tratamientos térmicos de las muestras se presenta a continuación:

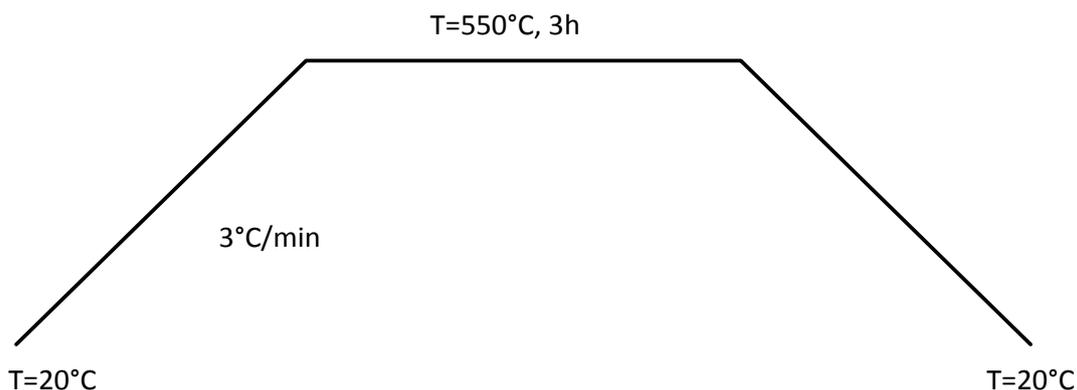


Figura 2.4. Programa de calcinación.

2.3. Método de Impregnación vía orgánica

Una vez que se cuenta con el soporte calcinado, se realizó la incorporación de Pd⁰ utilizando acetil acetato de paladio (Pd(acac)₂), y como solvente tolueno libre de agua. Este procedimiento se lleva a cabo a una temperatura de 25°C y agitación media durante 8h. Posteriormente, se realiza la extracción del solvente mediante un rotavapor que trabaja a vacío a una temperatura de 70°C.

Finalmente, se realizó el secado del material a 80°C durante 12 h y posteriormente se llevó a cabo la calcinación en un flujo de aire a 550°C, seguida de la reducción con flujo de H₂ a 200°C, para obtener Pd⁰ sobre el soporte.

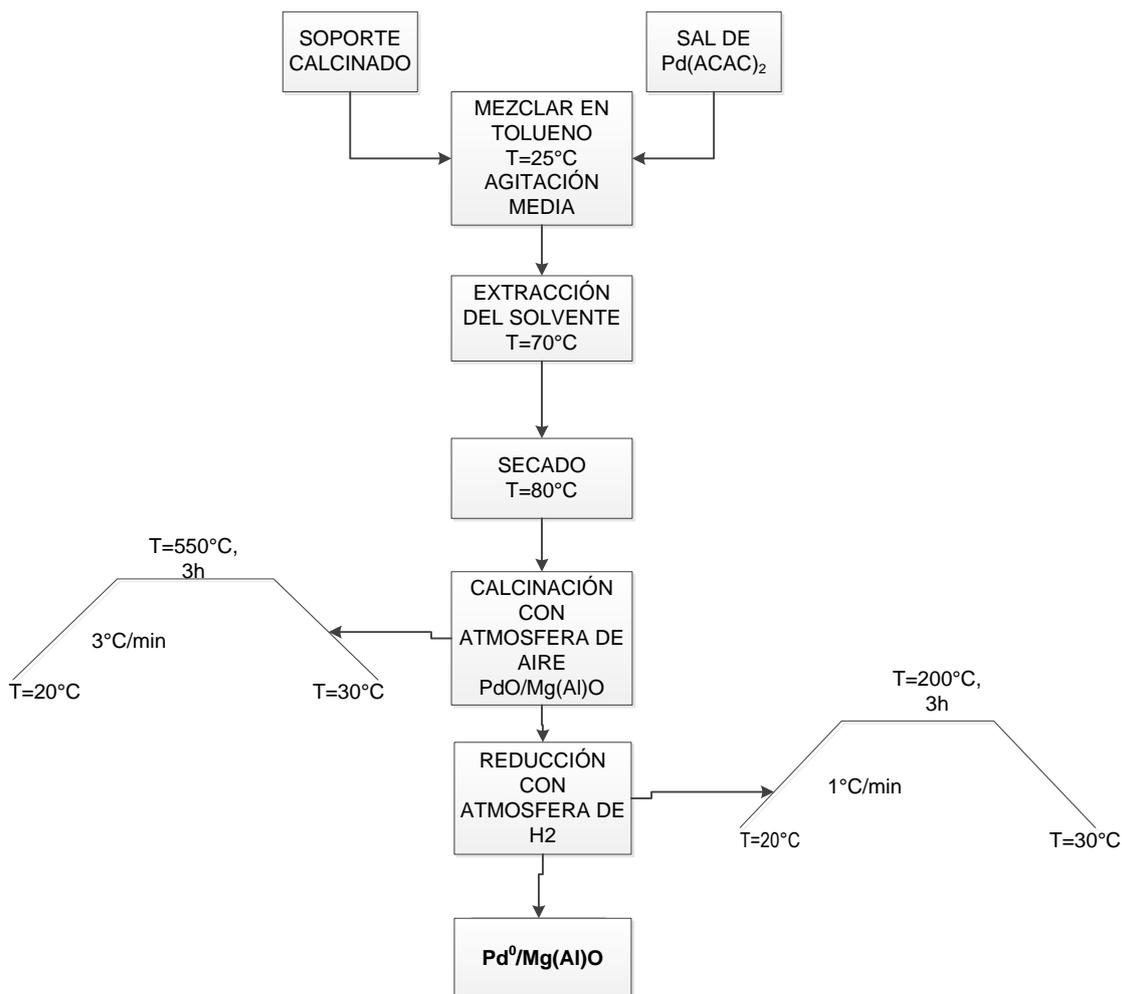


Figura 2.5. Procedimiento de impregnación vía orgánica.

2.4. Método de Descomposición térmica

El método de descomposición térmica se divide en 2 etapas; en la primera etapa, se calienta a 180°C la mezcla mecánica del precursor de Pd y el soporte de óxidos mixtos provenientes de los materiales tipo hidrotalcita sintetizados. Esta mezcla se coloca dentro de un reactor de cuarzo con membrana porosa, el cual se mantiene dentro del reactor CVD por 10 minutos. En la segunda etapa, el reactor de cuarzo con membrana porosa es reubicado dentro del reactor CVD a una temperatura de 400°C, donde se introduce gas Ar con un flujo de 100cm³/min., permaneciendo así por otros 10 minutos.

En la Figura 2.6 se muestra el procedimiento experimental por descomposición térmica.

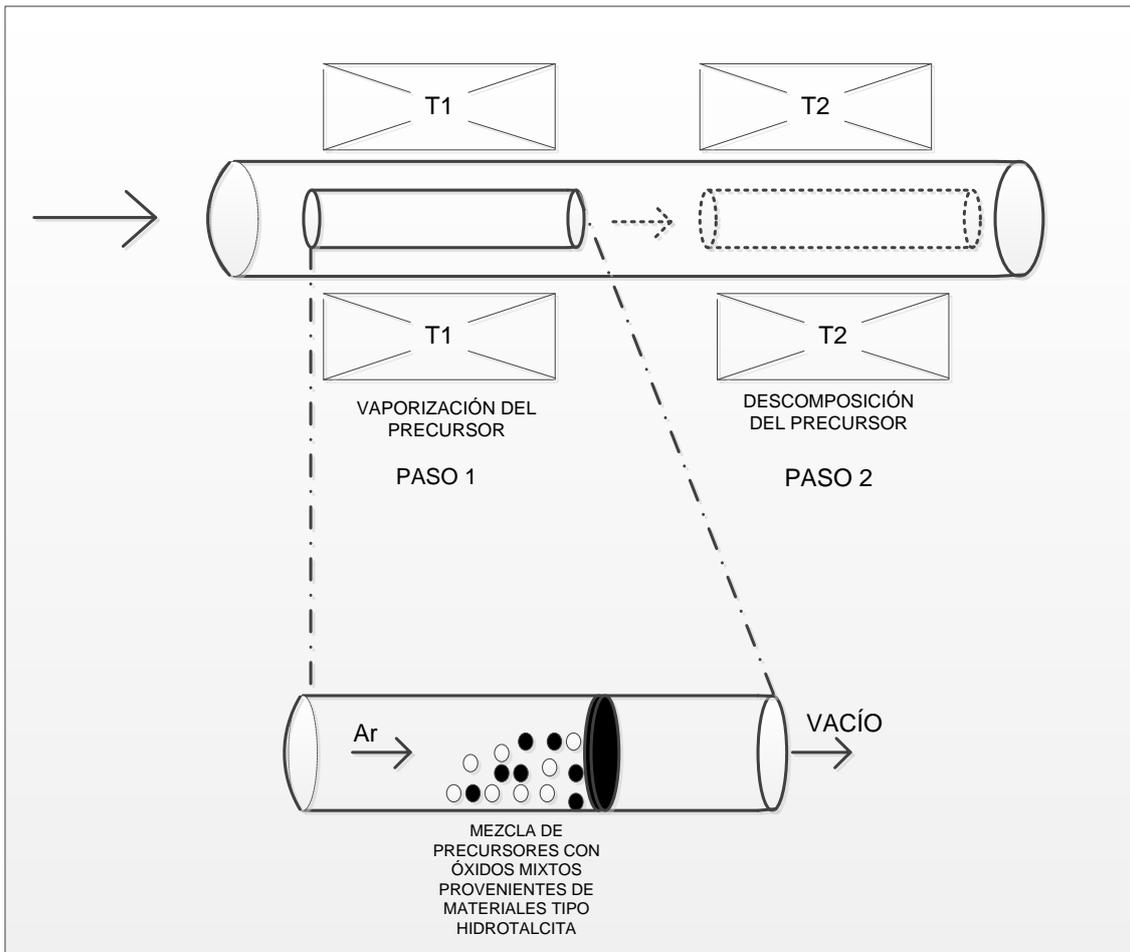


Figura 2.6. Procedimiento de descomposición térmica.

La nomenclatura que se asignó a los materiales obtenidos se muestra en la Tabla 2.2.

Tabla 2.2. Nomenclatura.

RELACIÓN MOLAR M ^{II} /M ^{III} (TEÓRICA)	MATERIALES FRESCOS	MATERIALES CALCINADOS	CATALIZADORES IMPREGNADOS VÍA ORGÁNICA 0.5%w Pd	CATALIZADORES IMPREGNADOS POR DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA 0.5%w Pd
2	HDT1R2	HDT1R2-TT	HDT1R2-5VO	HDT1R2-5DT
3	HDT2R3	HDT2R3-TT	HDT2R3-5VO	HDT2R3-5DT
4	HDT3R4	HDT3R4-TT	HDT3R4-5VO	HDT3R4-5DT

2.5. Caracterización estructural y morfológica

La caracterización de los sólidos es de gran importancia, en la manufactura de catalizadores, el desarrollo de catalizadores más resistentes a la desactivación, así como a la activación, reactivación y regeneración de catalizadores.

Se puede decir que en la caracterización de un catalizador, se busca los siguientes tres tipos de información:

- Composición y estructura química.
- Textura y propiedades fisicoquímicas.
- Actividad catalítica.

2.5.1. Difracción de Rayos-X (DRX)

Las mediciones se realizaron en un Difractómetro D8 Focus Broker AXS, configurado según la geometría Bragg-Brentano. Este equipo trabaja con un tubo de Rayos-X de cobre a un potencial de 35 kV y 25 mA, utilizando la radiación $K\alpha$ del Cu ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$). Los difractogramas se realizaron de 4 a 70° (2θ).

Las diferentes fases cristalinas obtenidas se identificaron utilizando los patrones de difracción comprendidos en la base de datos JCPDS de la ICDD (International Center for Diffraction Data).

2.5.2. Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)

El equipo FT-IR que se utilizó para realizar los experimentos fue un espectrómetro Magna-IR Nicolet 750.

Para la caracterización de las muestras mediante esta técnica se prepararon pastillas del material, mezclando 0.05 mg de muestra con 0.8 mg de KBr (Aldrich, 99%).

Los análisis de FT-IR fueron realizados en un intervalo de números de onda comprendido entre 4000 a 400 cm^{-1} , con una resolución de 4 cm^{-1} y con 64 barridos por muestra a temperatura ambiente.

2.5.3 Análisis texturales

El equipo utilizado para la determinación de las áreas BET es un analizador de superficies (Micromeritics, modelo ASAP 2000).

El método tradicional para analizar la distribución de diámetro de poros en el intervalo de mesoporos es el Barrett-Joyner-Halenda (BJH), basado en un modelo de poros cilíndricos y es esencialmente una aproximación a una ecuación integral.

Los gases utilizados fueron N₂ (99.995%) y He (99.995%). La temperatura de calentamiento durante la desgasificación fue de 280°C durante 8 horas y el análisis se llevó a cabo a un vacío secundario de 10⁻⁵ torr y 77K.

2.5.4. Espectroscopia de Fotoelectrones Inducidos por Rayos-X (XPS)

El equipo XPS que se utilizó para realizar los experimentos fue un espectrómetro Thermo Scientific "K-Alpha". Este aparato cuenta con una fuente de Al "K-Alpha" monocromada.

Para realizar el análisis XPS se hizo un barrido amplio con una energía de paso de 160 eV, posteriormente para obtener los espectros de alta resolución se utilizó una energía de paso de 50 eV y se tomaron 40 μ² de muestra para el análisis.

También se utiliza en el equipo un sistema de compensación de carga en base carbono (C) 245.

2.5.5. Técnicas termoanalíticas (TPR y TPD)

El análisis de TPR-H₂ se llevaba a cabo con un flujo de 30 cc/min de mezcla 5% H₂/Ar, con una rampa de calentamiento desde temperatura ambiente a 525°C a 5°C/min y una masa de catalizador de 30 mg.

Para realizar el análisis de TPD-CO₂ se realiza en tres etapas:

1.- Activación: Se realiza una rampa de calentamiento del material desde temperatura ambiente hasta 500°C durante 1 h a razón de 5°C/min y se desciende la temperatura a 100°C.

2.- Adsorción: Se realiza la adsorción de CO₂ A 100°C durante 1 h.

3.- TPD-CO₂: Se realiza la desorción de CO₂ con una rampa de calentamiento desde 100°C hasta 550°C con un incremento de 5°C/min.

2.5.6. Microscopia Electrónica de Barrido (MEB).

El equipo utilizado para el análisis microestructural de los catalizadores fue un Microscopio Electrónico de Barrido marca JEOL, modelo JSM6701F. Así mismo se realizó un recubrimiento de Au – Pd sobre la muestra, para aumentar su conductividad. Con una diferencia de potencial de 5.0 kV, para todas las muestras.

2.5.7. Espectroscopia de dispersión de energía de rayos-X (EDS).

El equipo mediante el cual se realizó el estudio fue un equipo de microanálisis marca OXFORD modelo INCA X-act, con 20 KeV de energía del haz de electrones incidente, acoplado a un Microscopio Electrónico de Barrido marca JEOL, modelo JSM6701F. Con una diferencia de potencial de 20 kV y una intensidad de corriente del haz de 20 µA, para todas las muestras.

2.6. Evaluación catalítica.

La evaluación catalítica se llevó a cabo en un reactor de acero inoxidable. El reactor cuenta con un controlador de temperatura, manómetro, entrada de gases, agitador, toma de muestra y purga.

La reacción se realizó a presión atmosférica, con la cantidad de catalizador mínima y la velocidad de agitación lo suficiente alta para minimizar la resistencia por transferencia de masa y se utiliza etanol como solvente.

La reacción se monitoreó cada 30 minutos hasta un tiempo total de 3 h. Las muestras se analizaron mediante cromatografía de gases.

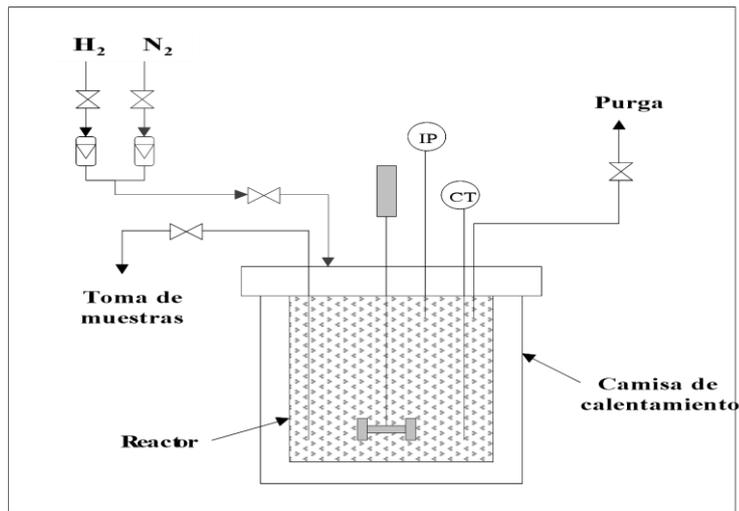


Figura 2.7. Esquema del sistema de reacción.

CAPÍTULO 3.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Síntesis de soportes

A continuación se presentan y analizan los resultados de caracterización realizados a los soportes provenientes de los materiales tipo hidrotalcita. Estos resultados permiten obtener información sobre las propiedades fisicoquímicas de dichos materiales, ya que nos permiten obtener información de la estructura, propiedades ácido-básicas, entre otras.

3.1.1. Difracción de Rayos-X (DRX) para materiales frescos y calcinados

En la Figura 3.1 se muestran los patrones de difracción (DRX) obtenidos para cada uno de los materiales frescos: HDT1R2, HDT2R3 y HDT3R4. En la Figura se observa que los difractogramas corresponden a la estructura de los materiales tipo HDT, ya que las reflexiones que exhibe cada material coinciden apropiadamente con los reportados en el patrón de difracción del mineral natural de la hidrotalcita, el cual se reporta en la tarjeta JCPDS: 22-0700 [17].

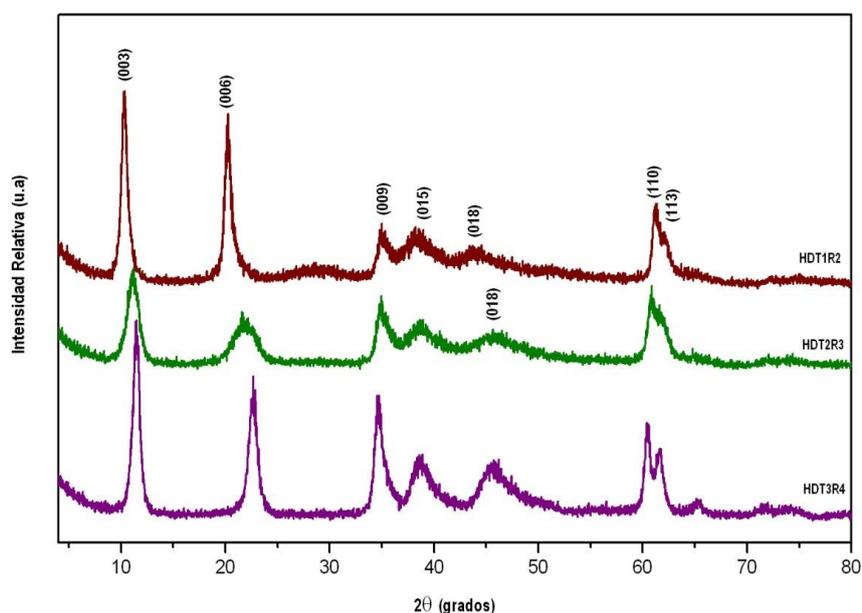


Figura 3.1. Difractogramas de Rayos-X de los materiales frescos: HDT1R2, HDT2R3 y HDT3R4.

En la Tabla 3.1, se muestran los ángulos 2θ correspondientes a la tarjeta JCPDS: 22-0700, correspondientes para los materiales frescos, mostrándose los valores de 2θ determinados para los planos (003), (110) y (113), mediante los cuales se determinan los parámetros cristalográficos de estos materiales.

Tabla 3.1. Angulo 2θ para los planos (003), (100) y (110) para los materiales frescos.

PLANO	ANGULO 2θ			
	JCPDS: 22-0700	HDT1R2	HDT2R3	HDT3R4
(003)	11.498	10.306	11.22	11.399
(110)	60.459	61.205	60.750	60.485
(113)	61.799	62.024	61.577	61.577

En la Figura 3.1 se observa que a medida que la relación M^{II}/M^{III} incrementa en los materiales frescos, la intensidad de los picos correspondientes a los planos (110) y (113) aumentan, generando reflexiones más grandes y definidos, lo cual implica que la cristalinidad de las muestras se incrementa a medida que la relación Mg/Al aumenta.

Así mismo, se encuentran todas las reflexiones correspondientes a los materiales tipo hidrotalcita puros, sin ninguna adicional, sugiriendo que no se lleva a cabo la formación de una segunda fase cristalina.

Adicionalmente a esto, en la Figura 3.1 y Tabla 3.1, se observa un corrimiento en las reflexiones correspondientes al plano (003) hacia los ángulos más altos conforme la relación Mg/Al aumenta, este fenómeno es provocado por la presencia de agua, así como por la cantidad, tamaño, orientación y carga del anión localizado entre las láminas tipo brucita, asegurando la presencia de mayor cantidad de aniones interlaminares y agua conforme se aumenta la relación M^{II}/M^{III} [57].

Al utilizar el ángulo correspondiente al plano (003) y mediante la Ley de Bragg, se puede calcular la distancia interlaminar (d_{003}) [57]:

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

En base a estudios de difracción de rayos-X realizados a este tipo de materiales y sus resultados obtenidos, se estableció que los materiales tipo hidrotalcita sintetizados en laboratorio presentan una estructura romboédrica con tres láminas de repetición, por lo cual, para obtener los parámetros cristalográficos se hace uso de las siguientes fórmulas simplificadas [21, 24, 51, 55, 57-60]:

$$a = 2d_{110} = \frac{\lambda}{\text{sen}\theta} \quad c = 3d_{003}$$

En base a la Figura 3.2, podemos definir el parámetro reticular a , como la distancia entre cationes adyacentes en una misma lámina y está en función de la naturaleza del catión, radio iónico y la relación M^{II}/M^{III} .

Por otra parte, se encuentra el parámetro reticular c , el cual depende de la secuencia de apilamiento de las láminas, estando en función del tamaño del anión y del grado de hidratación, correspondiente a 3 veces la distancia entre láminas de hidróxidos adyacentes. También podemos relacionar los parámetros a y c de la celda, en función de los planos (003) y (110) respectivamente [60]. Los parámetros a y c se muestran de manera esquemática, en la Figura 3.2.

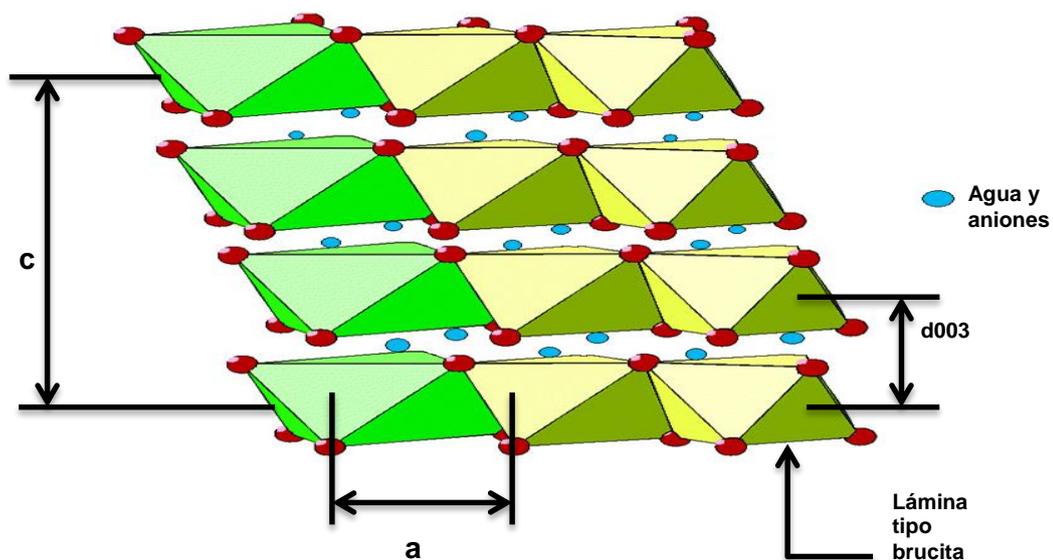


Figura 3.2. Parámetros de celda (a) y (c).

Los parámetros de red de los materiales frescos se muestran en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2. Parámetros de red de los compuestos tipo HDT.

MATERIALES FRESCOS	d_{003} (Å)	a (Å)	c (Å)
HDT1R2	8.54	3.02	25.62
HDT2R3	7.90	3.04	23.70
HDT3R4	7.68	3.06	23.04

Los resultados obtenidos del parámetro reticular a indican que al realizar una variación de la relación M^{II}/M^{III} , ésta modifica la distancia promedio entre los cationes, por lo que el aumento en la cantidad de aluminio (Al); modifica los parámetros cristalográficos de los materiales tipo hidrotalcita y los aleja de los correspondientes a la lámina tipo brucita.

La presencia del catión aluminio (Al) y magnesio (Mg) dentro de la estructura, modifica el espesor de la lámina y por lo tanto una variación en el parámetro reticular c, y como ya se mencionó anteriormente, está directamente relacionado con la distancia interlaminar (d_{003}).

Por otra parte, en la Figura 3.3 se presentan los patrones de difracción para las muestras calcinadas a una temperatura de 550°C.

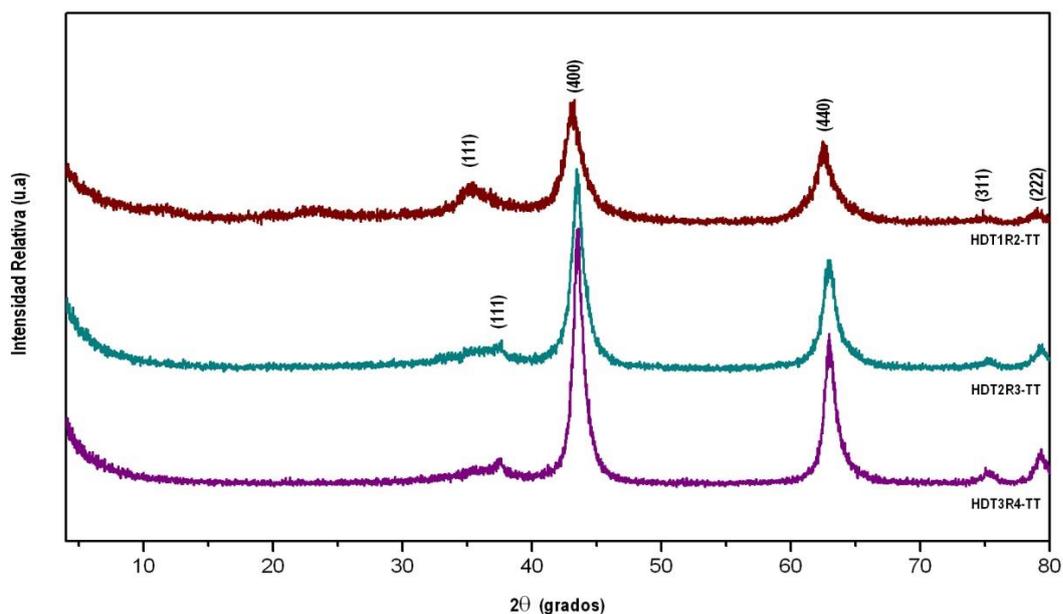


Figura 3.3. Difractogramas de Rayos-X de los materiales calcinados: HDT1R2-TT, HDT2R3-TT, HDT3R4-TT.

La Tabla 3.3 muestra los ángulos 2θ correspondientes a los planos principales (400) y (440), para los materiales calcinados, comparados con respecto a los mostrados en la tarjeta JCPDS: 4-0829 de la fase periclasa.

Tabla 3.3. Ángulo 2θ para los planos (400) y (440) para los materiales calcinados.

PLANO	ÁNGULO 2θ			
	JCPDS: 4-0829	HDT1R2	HDT2R3	HDT3R4
(400)	42.909	43.250	43.509	43.604
(440)	62.283	62.616	62.875	62.875

En los patrones de difracción, mostrados en la Figura 3.3, se puede observar la estructura cristalina que corresponde a la fase periclasa de MgO, de acuerdo a la carta JCPDS: 4-0829 [17], mostrando reflexiones sobresalientes de los planos (400) y (440). Debido a ello, podemos indicar que efectivamente corresponden a esta fase periclasa, típica de los óxidos mixtos Mg(Al)O, obtenidos a partir de la calcinación de los materiales tipo hidrotalcita. Adicionalmente a esto, se observa la presencia de las reflexiones correspondientes a los planos (111), (311) y (222), también característicos de los óxidos mixtos, lo que nos indica un buen grado de cristalinidad en las muestras obtenidas después del proceso de calcinación de las muestras originales.

3.1.2. Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR) para materiales frescos

Los espectros obtenidos mediante la técnica FTIR realizados a los materiales frescos: HDT1R2, HDT2R3, HDT3R4, se presenta en la Figura 3.4.

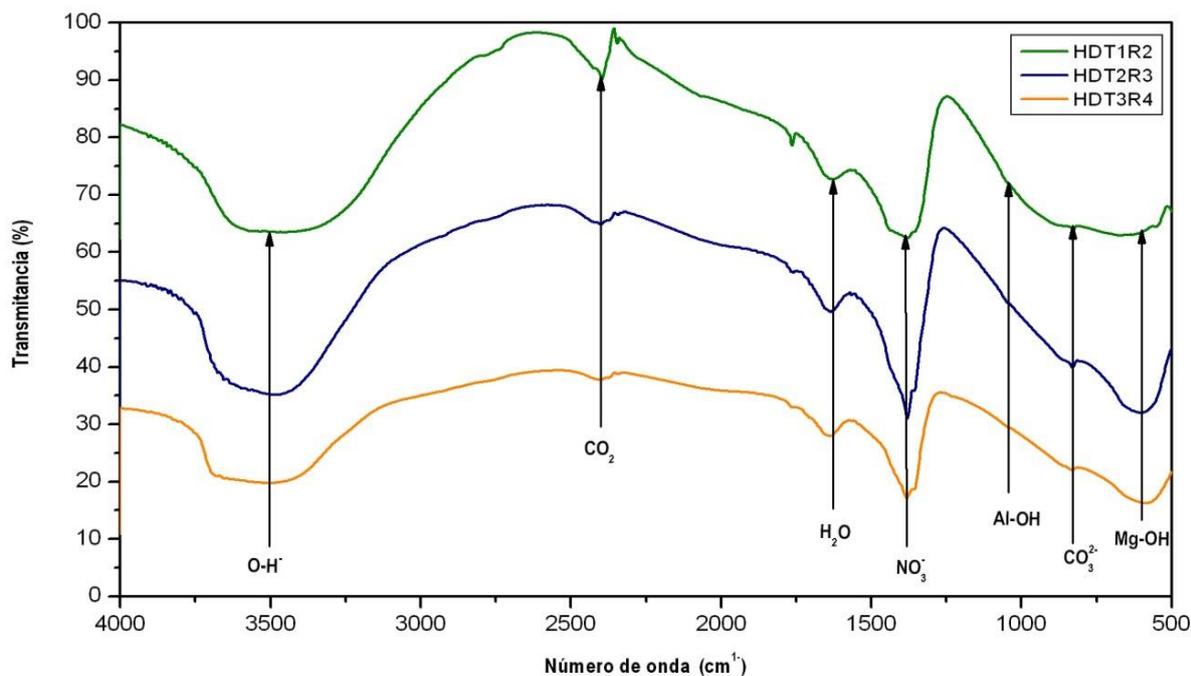


Figura 3.4. Espectros FTIR de los materiales frescos: HDT1R2, HDT2R3, HDT3R4.

En los espectros de la Figura anterior, se puede encontrar la primer banda alrededor de $3400\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$, la cual está relacionada con la vibración del grupo funcional OH^- que se encuentra presente en la lámina tipo brucita, posteriormente se encuentra una banda alrededor de 1640 cm^{-1} , asignada a los puentes de hidrógeno existentes entre el agua y los aniones presentes en la zona interlaminar. También se observa una banda en 1380 cm^{-1} correspondiente a los nitratos (NO_3^-) presentes en la interlámina del material. Entre más anchas sean éstas bandas, reflejaran la existencia de un mayor contenido de aniones interlaminares como son los (NO_3^-) y (CO_3^{2-}) [53].

Por otra parte, la zona entre 500 y 1000 cm^{-1} es característica de los octaedros que forma la lámina de un hidróxido doble laminar, centrándose alrededor de 1080 cm^{-1} y para los enlaces Al-OH y en 600 cm^{-1} se observa la banda característica del enlace del Mg-OH .

El grupo carbonato (CO_3^{2-}) que se encuentra presente en el hidróxido doble laminar Mg/Al sintetizado, por el simple contacto con el ambiente, se encuentra localizado en la banda de vibración alrededor de 750 cm^{-1} [53].

En la Tabla 3.4 se resumen de las bandas características encontradas en los compuestos tipo HDT sintetizados.

Tabla 3.4. Número de onda y bandas características de los materiales frescos: HDT1R2, HDT2R3, HDT3R4.

NÚMERO DE ONDA (cm⁻¹)	ASIGNACIÓN DE BANDAS
3400-3600	Estiramiento de OH- y H ₂ O interna
1640	Puentes de hidrógeno H ₂ O y aniones
1380	(NO ₃) ⁻
1080	Al-OH
750	(CO ₃) ²⁻
600	Mg-OH

3.1.3. Análisis textural por adsorción-desorción de nitrógeno para materiales calcinados

Las Figuras 3.5 a 3.7 muestran las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno, realizado a los materiales calcinados, así como la curva de histéresis generada una vez que se lleva a cabo la desorción sobre los materiales, una vez que han sido calcinados a 550°C.

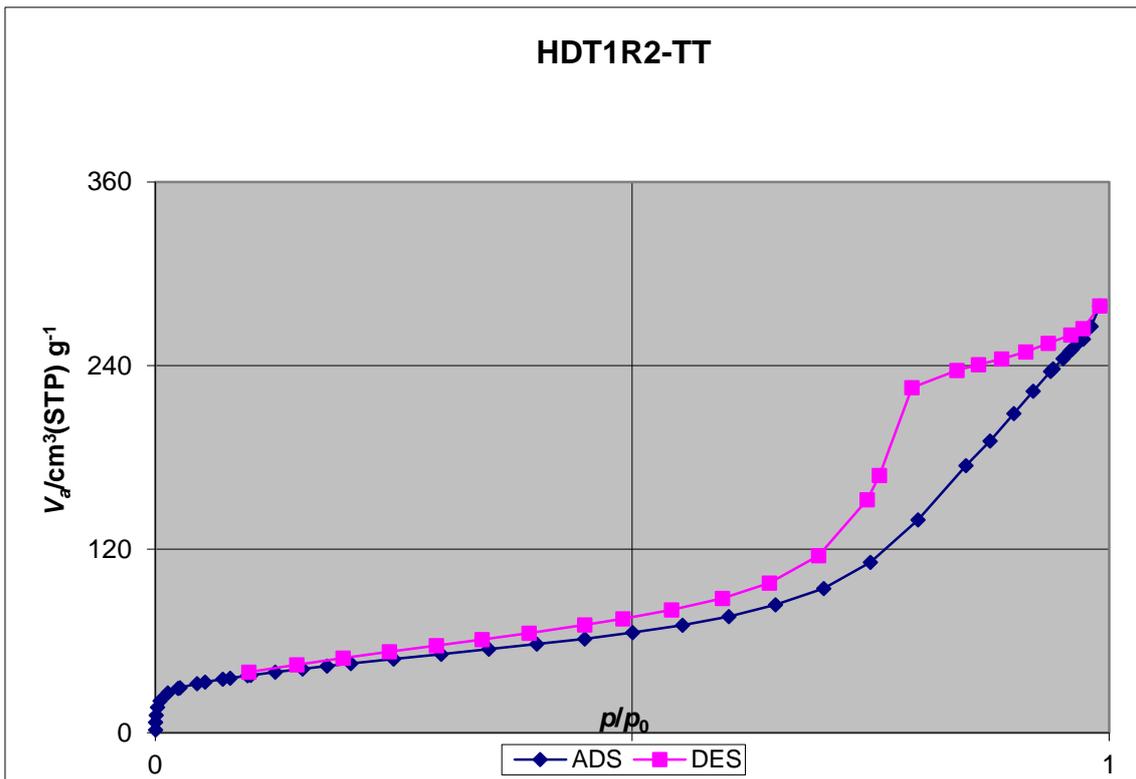


Figura 3.5. Isothermas adsorción - desorción de nitrógeno, del material calcinado HDT1R2-TT.

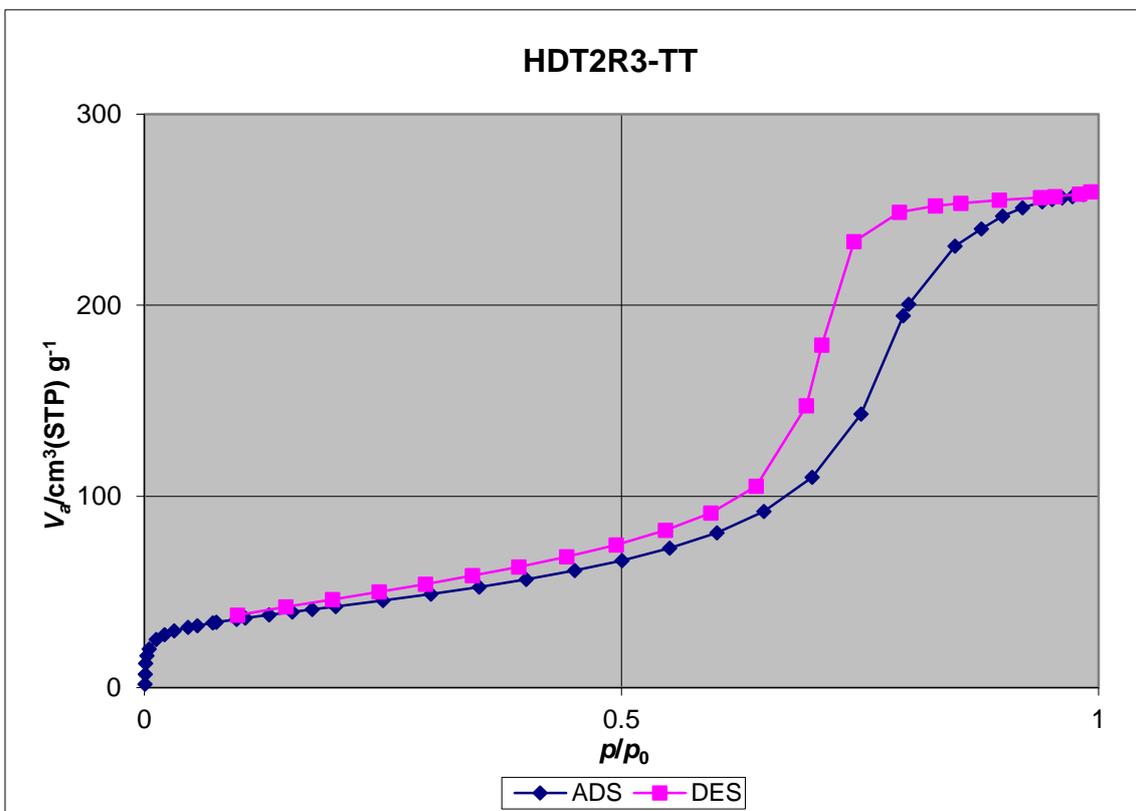


Figura 3.6. Isothermas adsorción - desorción de nitrógeno, del material calcinado HDT2R3-TT.

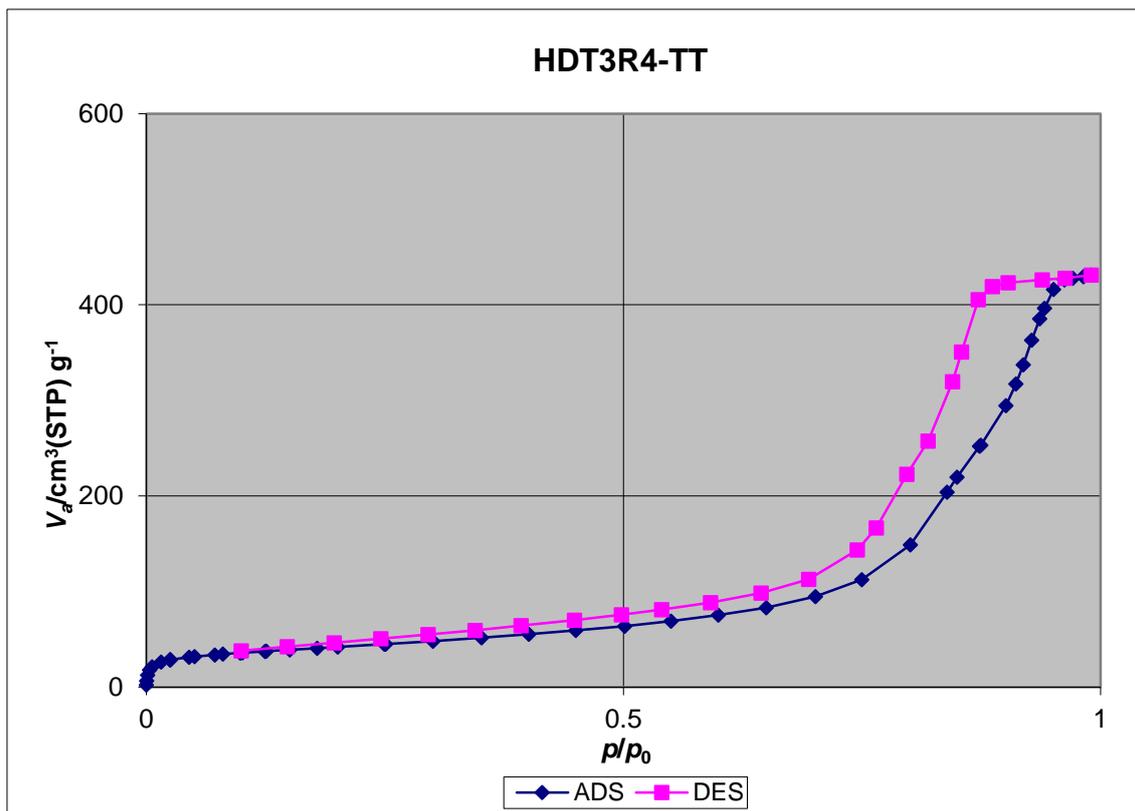


Figura 3.7. Isothermas adsorción - desorción de nitrógeno, del material calcinado HDT3R4-TT.

Las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno de los materiales calcinados: HDT1R2-TT, HDT2R3-TT y HDT3R4-TT corresponden al tipo IV, de acuerdo a la clasificación de la IUPAC, propias de los materiales mesoporosos [54, 62].

Los materiales calcinados HDT1R2-TT, HDT2R3-TT y HDT3R4-TT presentan curvas de histéresis del tipo H3, las cuales son características de sólidos con poros en forma de placas, con tamaño y forma no uniformes. Las curvas de histéresis de tipo H3 usualmente son obtenidas para materiales como las arcillas [17, 51].

En la Tabla 3.5 se muestran las áreas específicas determinadas por el método BET, así como volumen y diámetro promedio de poro obtenidos por medio del método BJH.

Tabla 3.5. Propiedades texturales de los materiales calcinadas a 550°C.

MUESTRA	ÁREA ESPECÍFICA (m²/g)	VOLUMEN DE PORO (cm³/g)	DIÁMETRO PROMEDIO DE PORO (Å)
HDT1R2-TT	162	0.431	106
HDT2R3-TT	151	0.400	106
HDT3R4-TT	149	0.665	179

De la Tabla 3.5 se observa que a medida que la relación Mg/Al aumenta, el volumen de poro y diámetro promedio de poro aumentan. Por el contrario, los valores de área superficial son inversamente proporcional a la relación M^{II}/M^{III} . Este parámetro es importante para el área de catálisis, ya que una de las características de los soportes catalíticos es contar un área específica mayor con el fin de tener una mayor superficie de contacto cuando se lleva a cabo una reacción catalítica. Así mismo, y en base a que los diámetros promedio de poro obtenidos se encuentran entre 106 y 179 Å, podemos ubicar los soportes dentro de la clasificación de materiales mesoporosos de acuerdo a la clasificación de la IUPAC.

3.1.4. Espectroscopia de Fotoelectrones Inducidos por Rayos-X (XPS)

En las Figuras 3.6 a 3.8, se muestran los espectros obtenidos para los soportes frescos. De acuerdo a la bibliografía, el Mg 2p muestra un pico simple en 51.0 ± 0.1 eV, característico de Mg^{2+} [55], como se puede observar en la Figura 3.6.

Por otra, la muestra HDT3R4 presenta un pico más intenso, que tiene un mayor contenido de magnesio, mientras que la muestra HDT1R2 presenta un pico más bajo debido a que cuenta con el menor contenido de dicho elemento.

La curva de deconvolución para el magnesio está representada solo por un pico que ajusta correctamente con los tres soportes, debido a que sólo se encuentra presente una especie de magnesio en la estructura de los soportes.

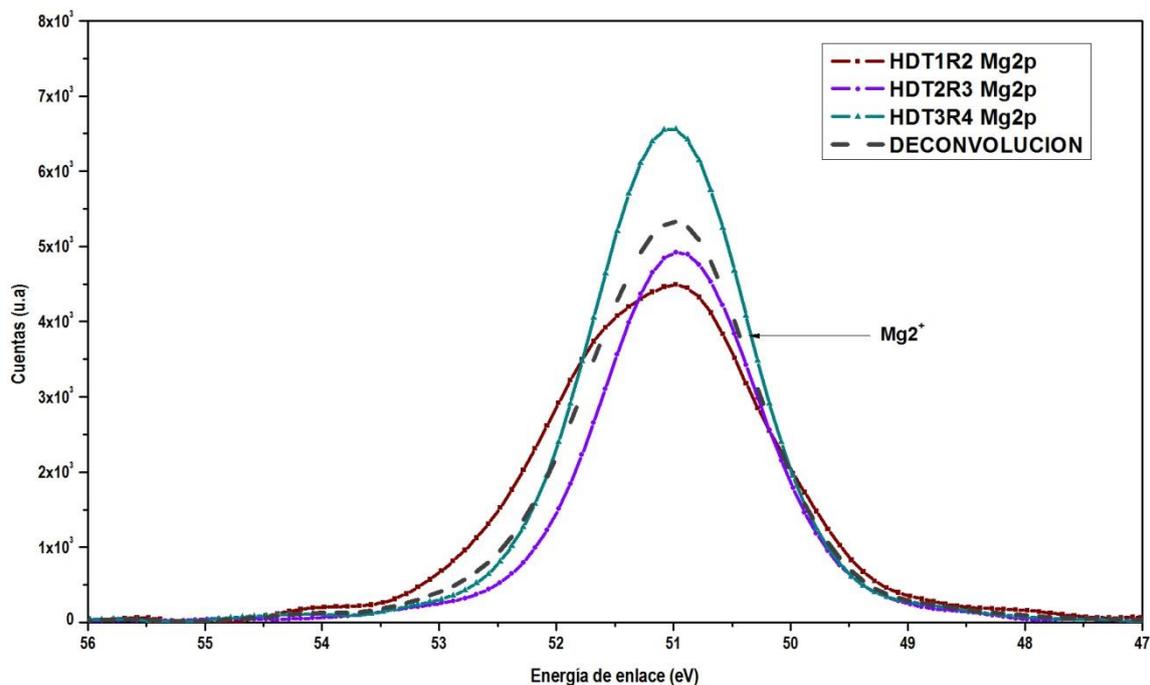


Figura 3.6. Espectro XPS de Mg 2p para las muestras HDT1R2, HDT2R3 y HDT3R4.

La gráfica correspondiente al Al 2p mostrado en la Figura 3.7 para los soportes, presenta un pico centrado en 74.0 ± 0.1 eV, correspondiente al Al^{3+} octaédrico de la estructura de los compuestos tipo hidrotalcita [55].

De acuerdo al espectro obtenido se puede observar que entre mayor es la relación Mg/Al, los picos son más bajos. Así, la muestra HDT3R4 presenta el pico menor, mientras que la muestra HDT1R2 cuenta con el pico más alto ya que es la que cuenta con el mayor contenido de aluminio.

En este caso al igual que con el magnesio, la curva de deconvolución para aluminio, ajuste en un solo pico con respecto a los tres soportes, debido a que se cuenta con una especie presente.

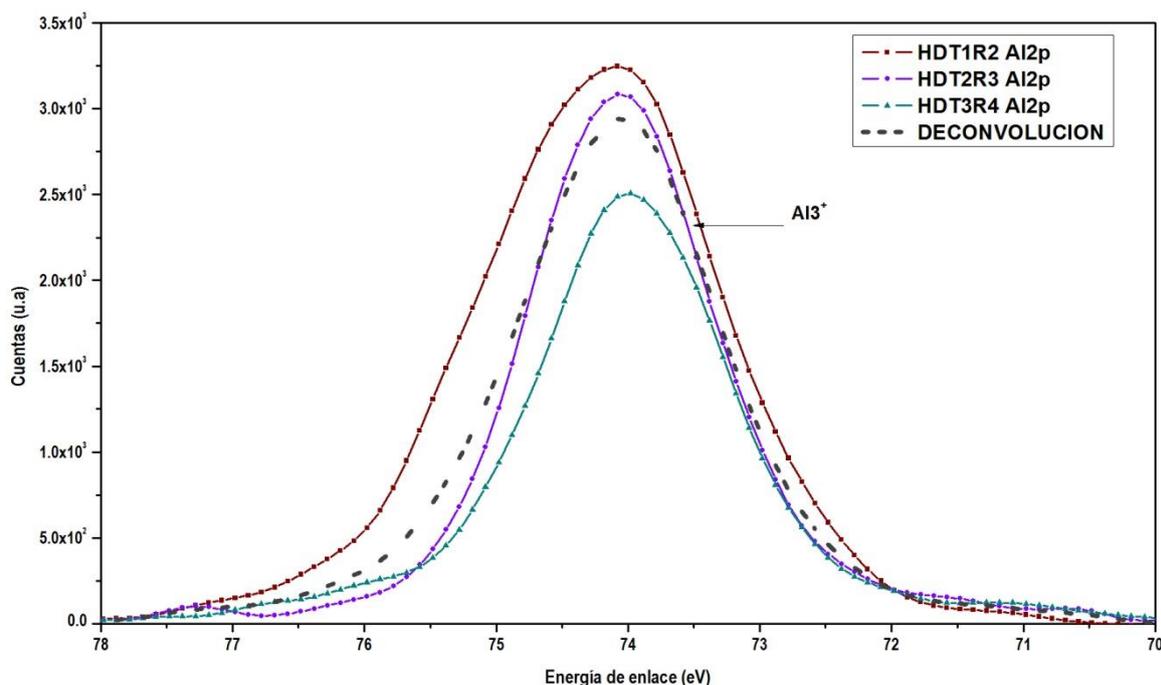


Figura 3.7. Espectro XPS de Al 2p para las muestras HDT1R2, HDT2R3 y HDT3R4.

La Figura 3.8 corresponde al O 1s, el cual presenta bibliográficamente dos picos con posiciones alrededor de 531.0-531.6 y 528.0-529.0 Ev, el primero con una gran intensidad que corresponde al oxígeno presente en la estructura y el segundo con menor intensidad que corresponde al oxígeno enlazado al carbón que se encuentra en la interlámina como anión (carbonato CO_3^{2-}) [55].

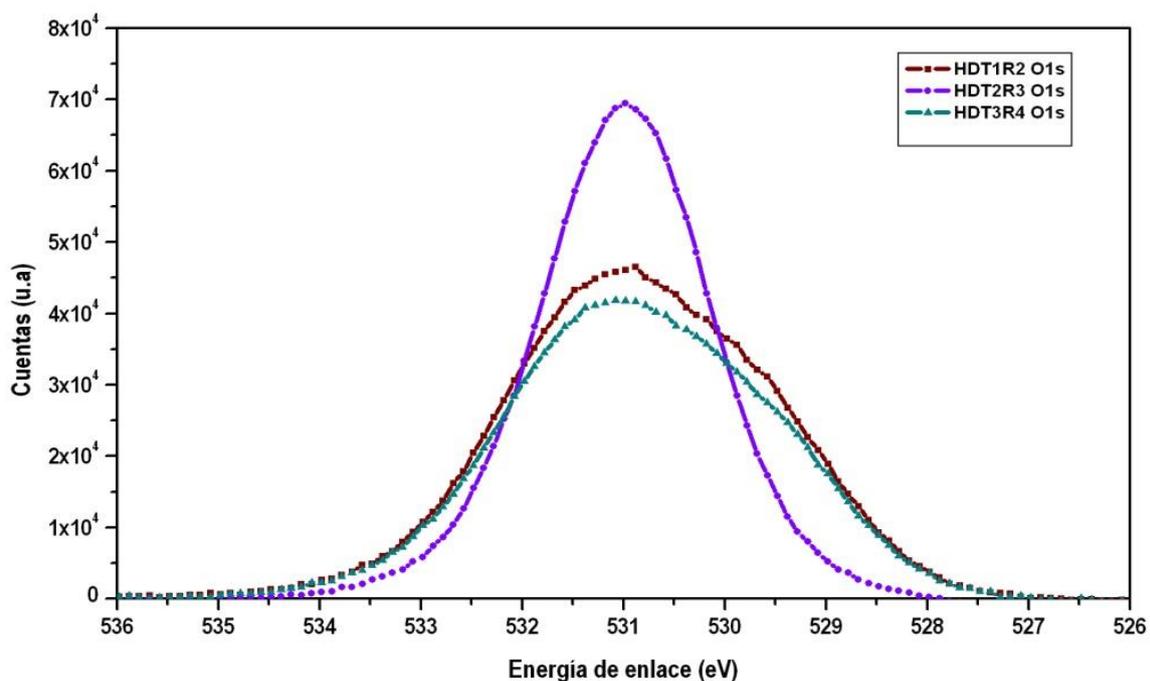


Figura 3.8. Espectro XPS de O 1s para las muestras HDT1R2, HDT2R3 y HDT3R4.

3.2. Incorporación de partículas de Pd⁰

La técnica de DRX, XPS y MEB, presentan un límite de detección en %w dependiendo las características del equipo y muestra utilizada. El porcentaje en peso de Pd para los catalizadores impregnados tanto vía orgánica como por descomposición térmica es en promedio de 0.5%, por lo que al intentar identificar la especie metálica presente en cada uno de los catalizadores, debido a la limitante que se tiene en la detección, no se pudo obtener información certera respecto a la presencia del Pd⁰.

3.2.1. Termo-Desorción Programada en Temperatura de CO₂ (TPD- CO₂)

Los perfiles obtenidos mediante Termo-Desorción Programada en Temperatura de CO₂, permiten estimar cualitativamente la fuerza de los sitios básicos presentes en los catalizadores.

Los perfiles TPD-CO₂ de los catalizadores impregnados vía orgánica, calcinados a una temperatura de 550°C, se presentan en la Figura 3.9.

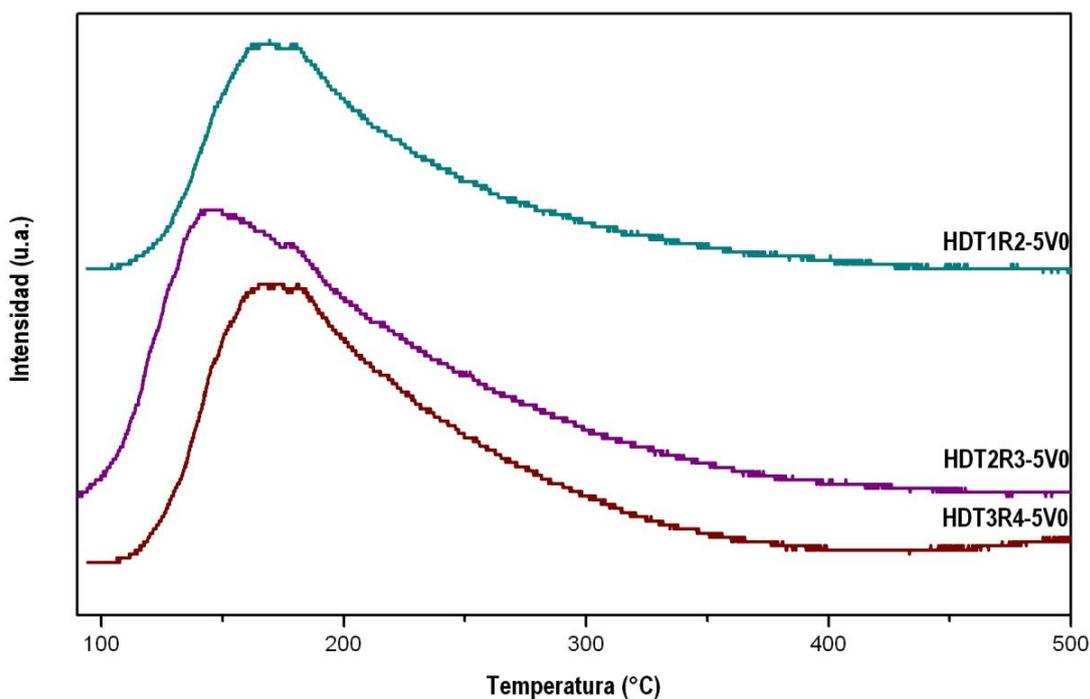


Figura 3.9. Perfiles TPD-CO₂ de catalizadores impregnados vía orgánica: HDT1R2-5VO, HDT2R3-5VO y HDT3R4-5VO.

Las temperaturas de desorción que permiten estimar cualitativamente la fuerza de los sitios básicos, se encuentra alrededor de 140 y 175°C para todas las muestras impregnadas vía orgánica. Esto es indicativo de que este tipo de materiales presenta un grado de basicidad de fuerza media-baja según la clasificación de la IUPAC [3, 17, 54].

También se puede concluir que no existe una gran diferencia en las propiedades ácido-básicas de los catalizadores sintetizados [3].

3.2.2. Termo-Reducción Programada en Temperatura de H₂ (TPR-H₂)

Los perfiles de la Termo-Reducción Programada en Temperatura de H₂, permitirán conocer la temperatura de reducción de la fase metálica en los materiales catalíticos, en este caso Pd⁰ presente en los materiales, así como información sobre las diferentes fases metálicas presentes en los catalizadores preparados, de acuerdo a las diferentes temperaturas de reducción.

Los perfiles de reducción de las muestras impregnadas vía orgánica con Pd se muestran en la Figura 3.10.

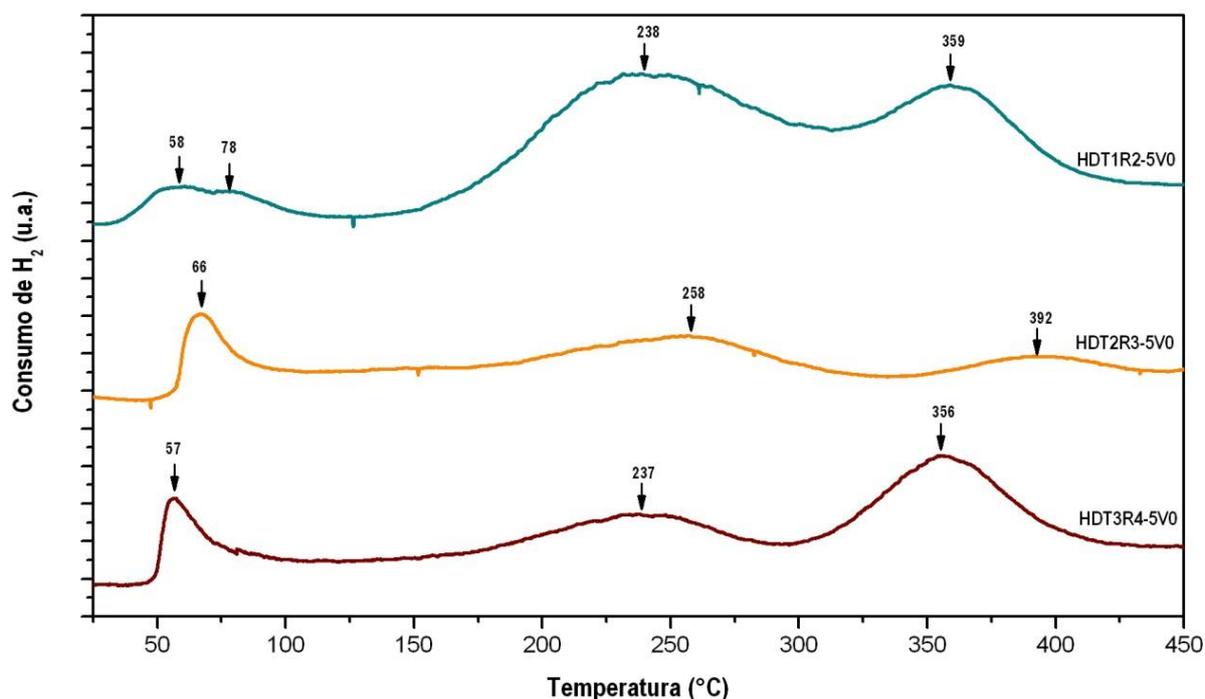


Figura 3.10. Perfiles TPR-H₂ de los catalizadores impregnados vía orgánica: HDT1R2-5V0, HDT2R3-5V0 y HDT3R4-5V0.

En la Figura anterior se observan dos picos de reducción correspondientes al Pd, a 50 y 80°C, sin embargo en estudios anteriores de este tipo de materiales y realizando los análisis TPR-H₂ a una temperatura a partir de 0°C [17], se encontró un primer pico de consumo de hidrógeno a temperaturas entre 14 y 18°C. En cualquier caso, se determinó que la reducción de las partículas metálicas de Pd se lleva a cabo a bajas temperaturas, simplemente por poner en contacto los materiales con un flujo de hidrógeno, lo que implica un grado de reductibilidad completo a bajas temperaturas [17].

Por otra parte, se observó que una calcinación a 550°C podría asegurar la descomposición completa de especies orgánicas residuales provenientes del precursor de la fase metálica de Pd, así como de los aniones nitrato, responsables de los picos de reducción entre 230 y 250°C, así como 350 y 400°C [17].

3.2.3. Morfología de los catalizadores

La Figura 3.11 muestra 2 imágenes de MEB del catalizador HDT1R2-5VO y 2 imágenes de MEB para el catalizador HDT1R2-5DT, registradas para diferentes ampliaciones. En la Figura 3.12 se muestran las correspondientes para los catalizadores HDT2R3-5VO y HDT2R3-5DT y por último, en la Figura 3.13, las correspondientes para los catalizadores HDT3R4-5VO y HDT3R4-5DT. En estas imágenes se puede observar la morfología de cada uno de los catalizadores, así como las dimensiones y morfología de las partículas que los componen.

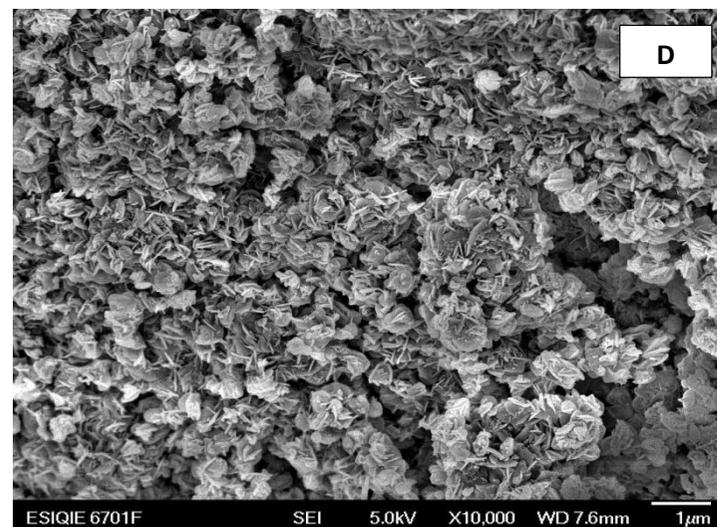
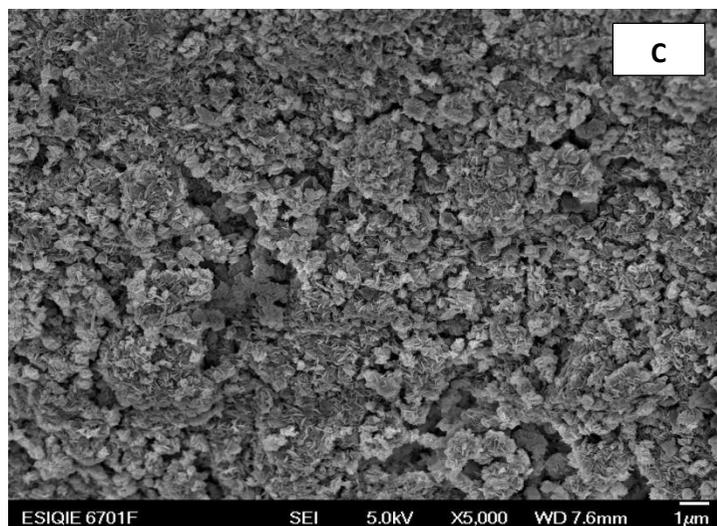
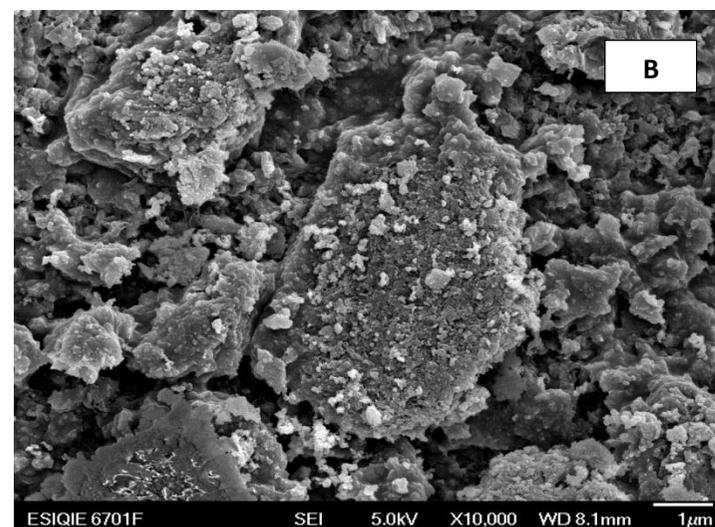
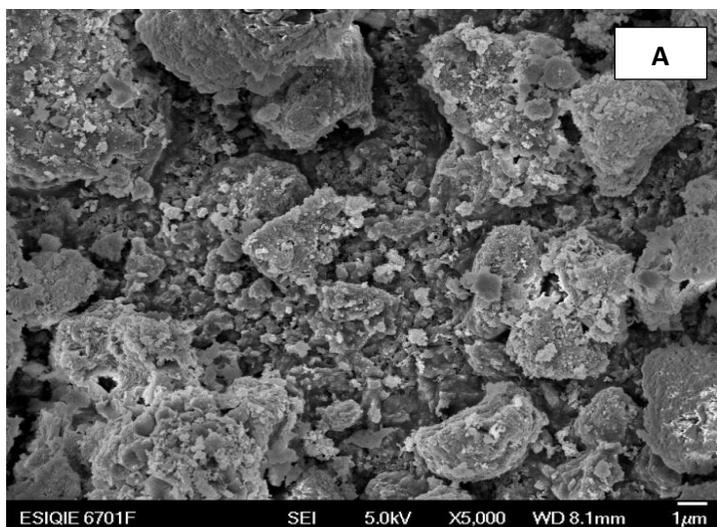


Figura 3.11. Imágenes de MEB de los catalizadores HDT1R2-5VO: A) X5000 y B) X10000 y HDT1R2-5DT: C) X5000 y D) X10000.

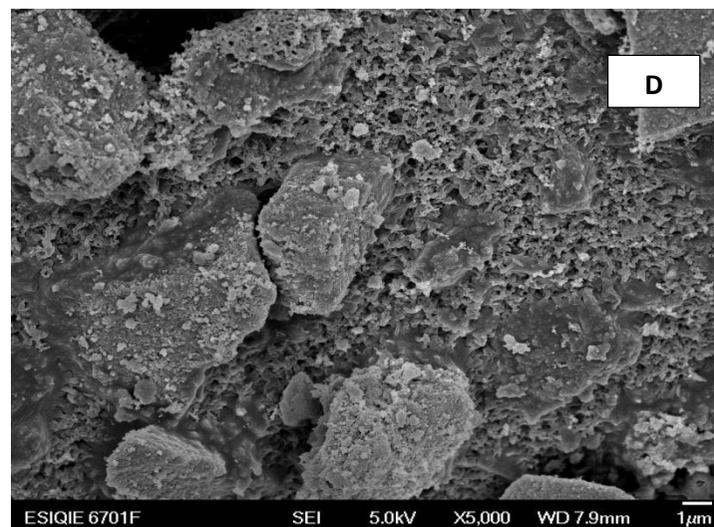
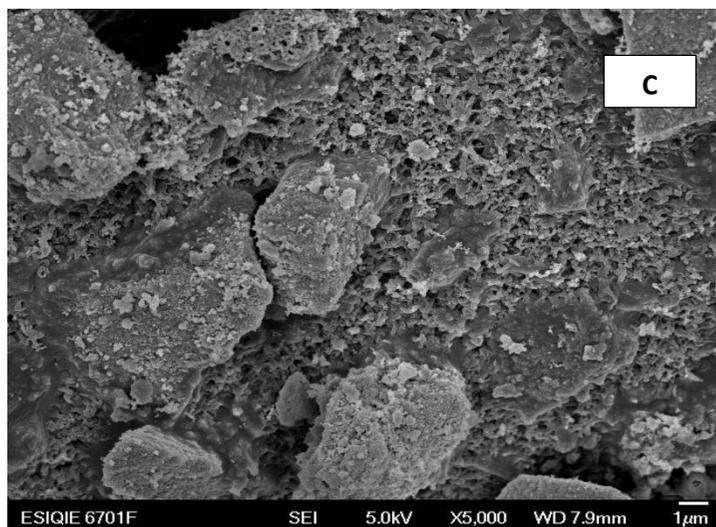
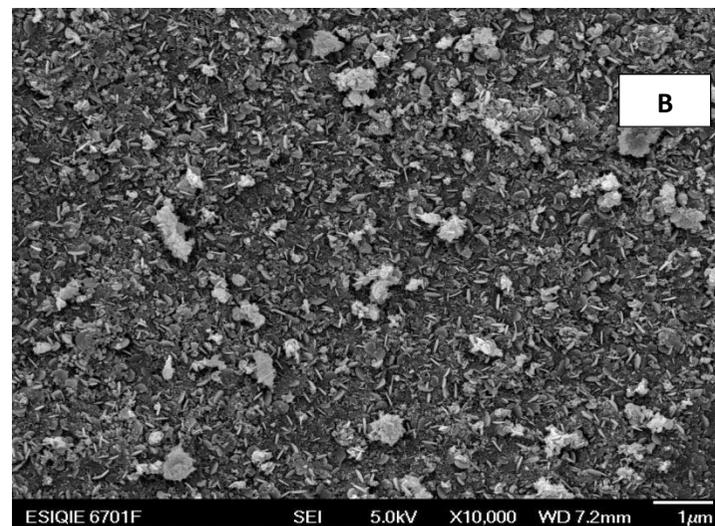
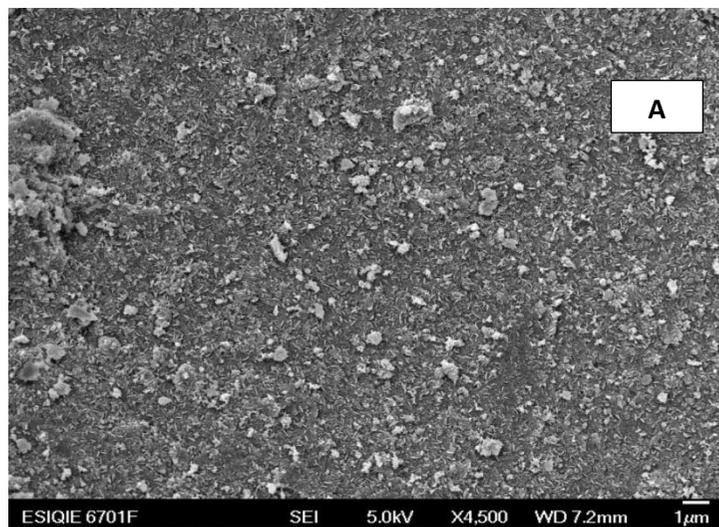


Figura 3.12. Imágenes de MEB de los catalizadores HDT2R3-5VO: A) X5000 y B) X10000 y HDT2R3-5DT: C) X5000 y D) X10000.

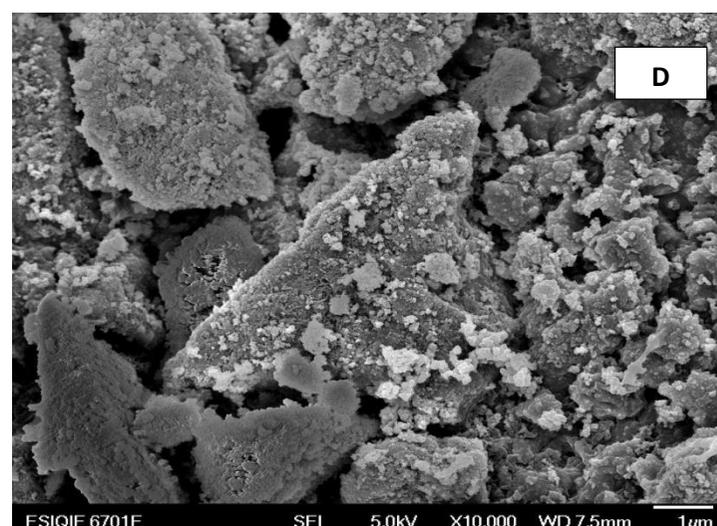
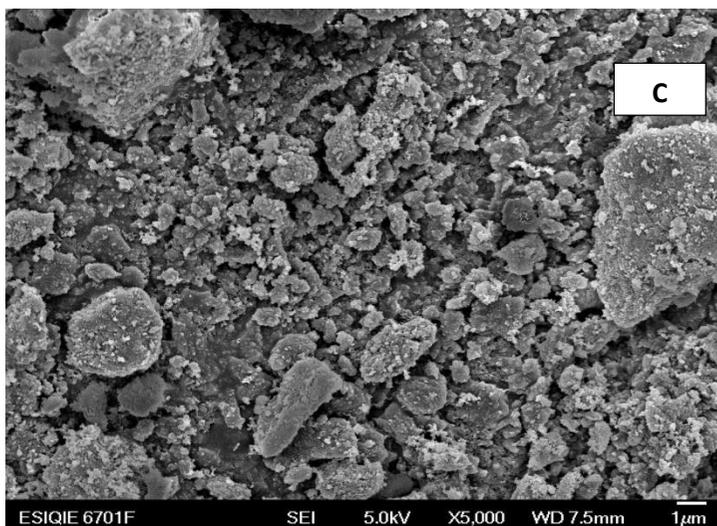
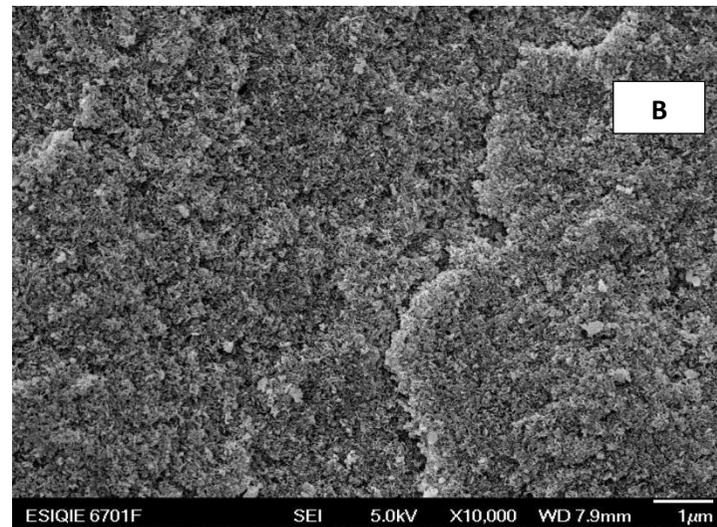
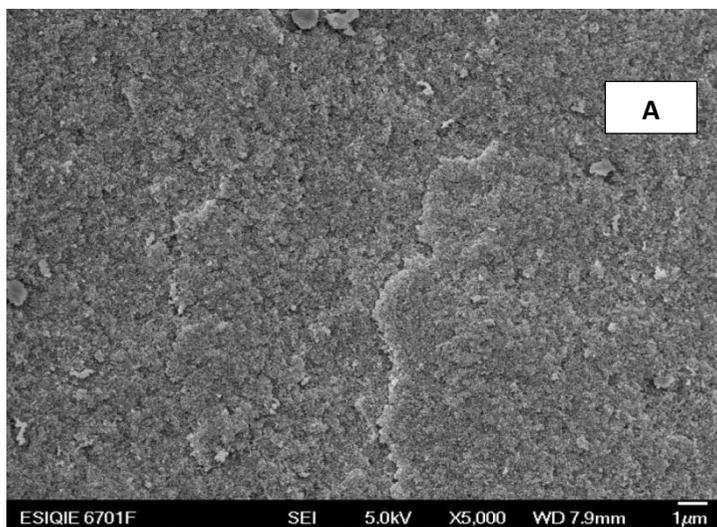


Figura 3.13. Imágenes de MEB de los catalizadores HDT3R4-5VO: A) X5000 y B) X10000 y HDT3R4-5DT: C) X5000 y D) X10000.

En la Figura 3.11, las imágenes A y B corresponden al catalizador HDT1R2-5VO. En estas imágenes podemos observar aglomerados de partículas de 2 dimensiones. Las primeras de $3.91 \times 3 \mu\text{m}$ y las más pequeñas de $0.94 \times 0.62 \mu\text{m}$. En la imagen B a más aumentos, se comienzan a distinguir diversos tamaños de partícula con dimensiones: $5.29 \times 4.09 \mu\text{m}$, $3.34 \times 2.46 \mu\text{m}$, $2.55 \times 1.49 \mu\text{m}$, $1.31 \times 0.86 \mu\text{m}$, $0.66 \times 0.49 \mu\text{m}$ y las más pequeñas de $0.41 \times 0.22 \mu\text{m}$. Debido a la orientación de las hojuelas no es posible el medir el espesor de las mismas. En ambas imágenes se observan partículas en forma de hojuelas apiladas entre sí, características de los materiales arcillosos y poros en la estructura.

Las imágenes C y D corresponden al catalizador HDT1R2-5DT. La imagen C presenta partículas de dimensiones $0.47 \times 0.35 \mu\text{m}$ y un espesor promedio de $0.06 \mu\text{m}$. En la micrografía mostrada en la imagen D, a mayor amplificación, se observan partículas cuya dimensión es $0.43 \times 0.37 \mu\text{m}$ y un espesor $0.06 \mu\text{m}$. Encontramos que las partículas tienen forma de hojuelas características de las arcillas, apiladas entre si formando aglomerados y poros en la estructura.

En base a la morfología obtenida para los catalizadores de relación molar igual a 2 impregnados por vía orgánica y por descomposición térmica, podemos concluir que aunque ambos catalizadores presentan partículas en forma de hojuelas formando aglomerados, no hay una porosidad elevada en ambos catalizadores, sin embargo en el catalizador HDT1R2-5FV, las hojuelas presentan una orientación diferente, lo que permite la estimación del espesor de las mismas.

La Figura 3.12 muestra la morfología obtenida para los catalizadores HDT2R3-5VO (A y B) y HDT2R3-5DT (C y D). En la micrografía A podemos observar una superficie compacta con pocas partículas en forma de hojuelas y de dimensiones $0.97 \times 0.66 \mu\text{m}$ y las más pequeñas de $0.49 \times 0.36 \mu\text{m}$ con espesor de $0.06 \mu\text{m}$, dispersas sobre la superficie y en algunos casos apiladas formando un aglomerado de mayor tamaño sin poros presentes a simple vista. En el caso de la imagen B, se puede visualizar de mejor manera las partículas en forma de hojuelas característica de materiales arcillosos de dimensiones $1.34 \times 0.81 \mu\text{m}$ y las más pequeñas de $0.63 \times 0.41 \mu\text{m}$, con un espesor de $0.11 \mu\text{m}$, con pocos poros presentes en la superficie.

Para la imagen C, se observan aglomerados de partículas con dimensiones $6.62 \times 5.27 \mu\text{m}$ y partículas dispersas sobre la superficie del catalizador de formas irregulares con dimensiones $2.66 \times 1.84 \mu\text{m}$ y las más pequeñas de $0.80 \times 0.50 \mu\text{m}$. Debido a la orientación de las partículas no es posible realizar la estimación del espesor de las partículas. La forma de las partículas es de hojuelas apiladas entre sí para formar los aglomerados de mayor tamaño o dispersas y con uniones entre si formando canales en la superficie del catalizador. En la imagen D, se observan de manera más definida las hojuelas que conforman aglomerados de mayor tamaño con dimensiones de $2.49 \times 2.06 \mu\text{m}$, así como partículas dispersas sobre la superficie del catalizador con dimensiones $0.77 \times 0.47 \mu\text{m}$ y las más pequeñas de $0.12 \times 0.09 \mu\text{m}$, las partículas presentan la forma característica de los materiales arcillosos, así como la unión entre partículas de menor tamaño que forman una red entre ellas mostrando los poros definidos en la morfología del catalizador.

Los resultados anteriores indican que los catalizadores HDT2R3-5VO y HDT2R3-5DT, presentan diferente morfología, ya que el catalizador impregnado vía orgánica presenta una superficie más compacta sin poros de gran tamaño. Sin embargo, ambos cuentan con partículas en forma de hojuelas, que apiladas entre sí, propician la formación de aglomerados de mayor tamaño en ambos catalizadores, las cuales son características de los materiales arcillosos.

Para los catalizadores HDT3R4-5VO (A y B) y HDT3R4-5DT (C y D), mostrados en la Figura 3.13; en la imagen A casi no se observan partículas dispersas sobre la superficie y las únicas que se encuentran presentan dimensiones de 0.87×0.61 de formas irregulares, en las cuales no se puede determinar la forma. Para el mismo catalizador; en la imagen B a mayor cantidad de aumentos, no es posible obtener dimensiones de las partículas presentes sobre la superficie, ya que las partículas se encuentran muy compactas entre sí, lo que da la apariencia de la formación de capas sobre la superficie, por lo que podemos concluir que son partículas en forma de hojuelas apiladas entre si formando aglomerados de partículas de gran tamaño, sin poros visibles sobre la superficie del material.

En el caso de la imagen C, podemos observar partículas irregulares en forma de hojuelas que apiladas entre si formas aglomerados de mayor tamaño con dimensiones $7.07 \times 4.72 \mu\text{m}$, 4.15×2.87 , $2.32 \times 1.36 \mu\text{m}$ y partículas dispersas sobre la estructura del catalizador de dimensiones $0.95 \times 0.68 \mu\text{m}$ y poros que

se pueden observar a simple vista. En la imagen D se observan aglomerados de gran tamaño, forma irregular y dimensiones $5.74 \times 3.88 \mu\text{m}$. Al igual que aglomerados de tamaño medio, con dimensiones de $1.92 \times 1.24 \mu\text{m}$. De igual forma se observan partículas que no se encuentran totalmente apiladas dentro de los aglomerados de forma irregular y dimensiones de $0.85 \times 0.69 \mu\text{m}$. Confirmamos la presencia de partículas en forma de hojuelas y enlazadas entre sí para formar poros sobre la superficie del catalizador.

Podemos concluir que los catalizadores de relación molar 4 impregnados vía orgánica y en fase vapor cuenta con una morfología muy distinta, ya que aun cuando en ambas imágenes podemos visualizar partículas en forma de hojuelas, para la impregnación vía orgánica se encuentra una superficie más compacta con mayor cantidad de aglomerados, mientras que en el catalizador impregnado por descomposición térmica, aun cuando hay aglomerados de partículas de gran tamaño, se observa una mayor cantidad de poros en la superficie.

La determinación de la morfología de los catalizadores es de gran importancia, ya que afectará los resultados obtenidos en la evaluación catalítica. El hecho de que en algunos de los catalizadores sintetizados, las partículas se encuentran tan compactas, presentando una superficie casi lisa, lo que dificultarían el contacto del reactivo sobre la superficie del catalizador reduciendo así la conversión obtenida. De igual forma, la presencia de poros en algunos de los catalizadores puede producir un incremento en la superficie de contacto del reactivo sobre la fase metálica del catalizador, aumentando por consecuencia su actividad catalítica.

Por otra parte, no es posible verificar partículas metálicas de Pd^0 , ya que para la obtención de las micrografías se realizó un recubrimiento de Pd-Au sobre los catalizadores, con el fin de aumentar su conductividad y aumentar la resolución de las mismas.

3.2.4. Microanálisis cualitativo y cuantitativo por EDS.

Mediante esta técnica de caracterización se determinó la composición química de los materiales tipo hidrotalcita de manera puntual, así como el porcentaje de fase activa impregnado en cada uno de los catalizadores. Los espectros se obtuvieron sin realizar un recubrimiento de Pd-Au sobre los catalizadores para evitar interferencia con el Pd⁰ presente en sobre la superficie.

En la Tabla 3.6 se muestra la relación molar M^{II}/M^{III} teórica y real de los materiales tipo hidrotalcita sintetizados, en la cual se tiene el magnesio (Mg) como catión divalente y el aluminio (Al) como catión trivalente.

Tabla 3.6. Relación M^{II}/M^{III} real, para los materiales: HDT1R2, HDT2R3 y HDT3R4.

MATERIAL TIPO HIDROTALCITA	RELACIÓN MOLAR (M ^{II} /M ^{III}) TEÓRICA	RELACIÓN MOLAR (M ^{II} /M ^{III}) REAL
HDT1R2	2	2.28
HDT2R3	3	3.38
HDT3R4	4	4.10

El porcentaje en peso de Pd (%w), presente en cada uno de los catalizadores, ya sea impregnados por vía orgánica y en fase vapor, se muestra en la Tabla 3.7; considerando que el porcentaje en peso teórico para ambos métodos es de 0.5 %w.

Tabla 3.7. %w de Pd real para los catalizadores: HDT1R2-5VO, HDT1R2-5DT, HDT2R3-VO, HDT2R3-DT, HDT3R4-VO y HDT3R4-DT.

CATALIZADOR	MÉTODO DE IMPREGNACIÓN	%w Pd TEÓRICO	%w Pd REAL
HDT1R2-5VO	VÍA ORGÁNICA	0.50	0.50
HDT1R2-5DT	DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA	0.50	0.53
HDT2R3-5VO	VÍA ORGÁNICA	0.50	0.38
HDT2R3-5DT	DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA	0.50	0.35
HDT3R4-5VO	VÍA ORGÁNICA	0.50	0.34
HDT3R4-5DT	DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA	0.50	0.13

Al comparar el %w de Pd real para cada uno de los catalizadores, podemos observar que para los catalizadores con HDT1R2-5VO y HDT1R2-5DT, no hay variación significativa respecto al %w teórico. Los catalizadores HDT2R3-5VO, HDT2R3-5DT y HDT3R4-5VO, aunque se presentan un mismo %w, hay una variación del 28%w en promedio para los catalizadores respecto al teórico.

El catalizador HDT3R4-5DT presentó una variación del 78%w de Pd teórico e inferior comparado con el resto de los catalizadores, lo cual nos permite indicar que el procedimiento de impregnación en fase vapor para este soporte fue el menos eficiente, ya que es posible que existan diferentes concentraciones de Pd⁰ en la superficie del catalizador.

De igual forma, debemos considerar que en el caso de los microanálisis obtenidos por EDS, en los cuales la composición se encuentra entre 0.5 – 10 %w, la técnica presenta un menor grado de confiabilidad [56]. Sin embargo, ésta permite tener una idea del contenido real de fase hidrogenante en los catalizadores sintetizados.

Por otra parte, en la Figura 3.11, se muestran los espectros de EDS obtenidos para los catalizadores impregnados vía orgánica: HDT1R2-5VO, HDT2R3-5VO y HDT3R4-5VO. De manera similar, en la Figura 3.12, se presentan los espectros EDS para los catalizadores obtenidos por descomposición térmica: HDT1R2-5DT, HDT2R3-5DT y HDT3R4-5DT.

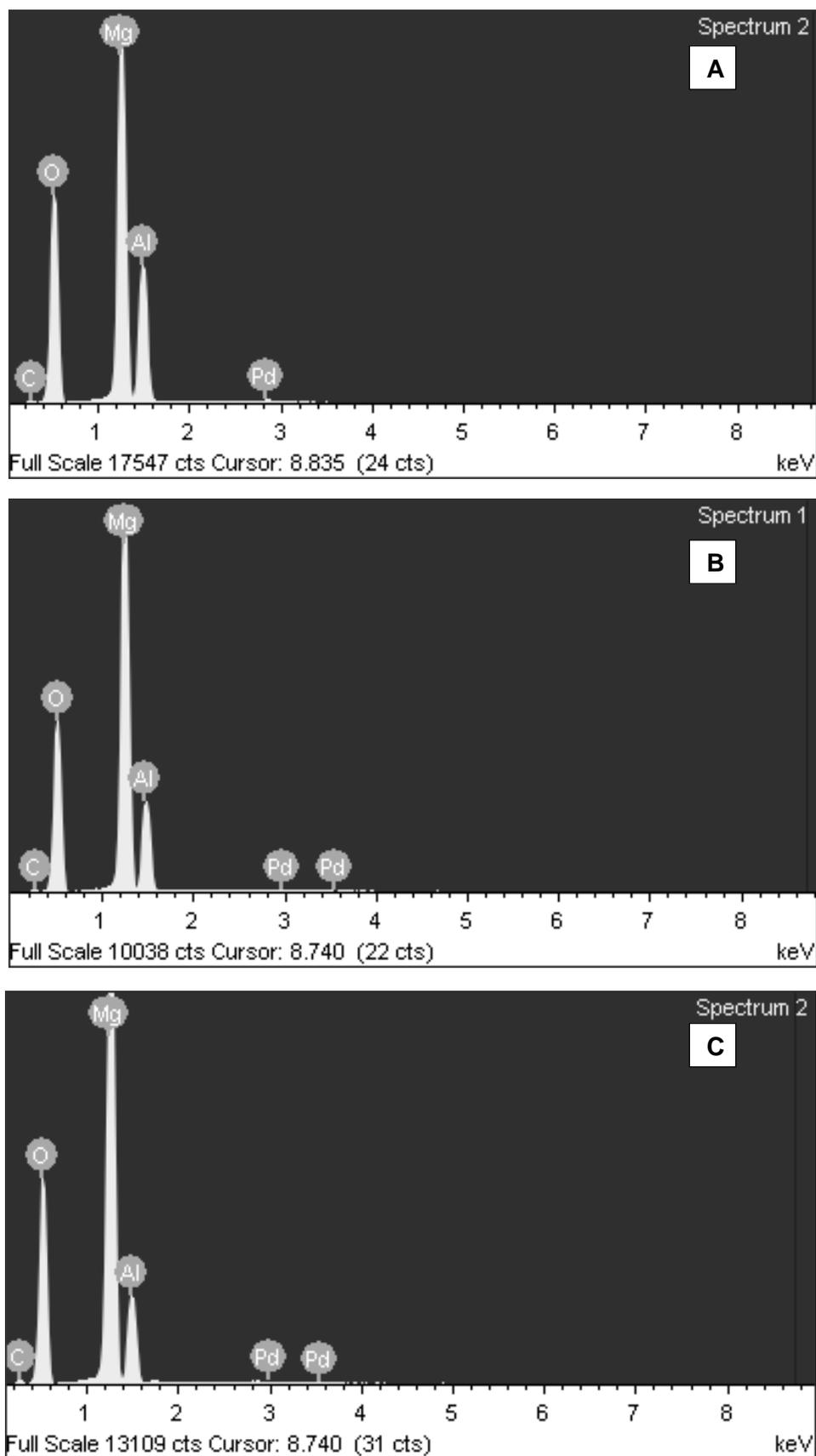


Figura 3.14. Espectros EDS obtenidos para catalizadores impregnados vía orgánica a X10000: HDT1R2-5VO, HDT2R3-5VO y HDT3R4-5VO.

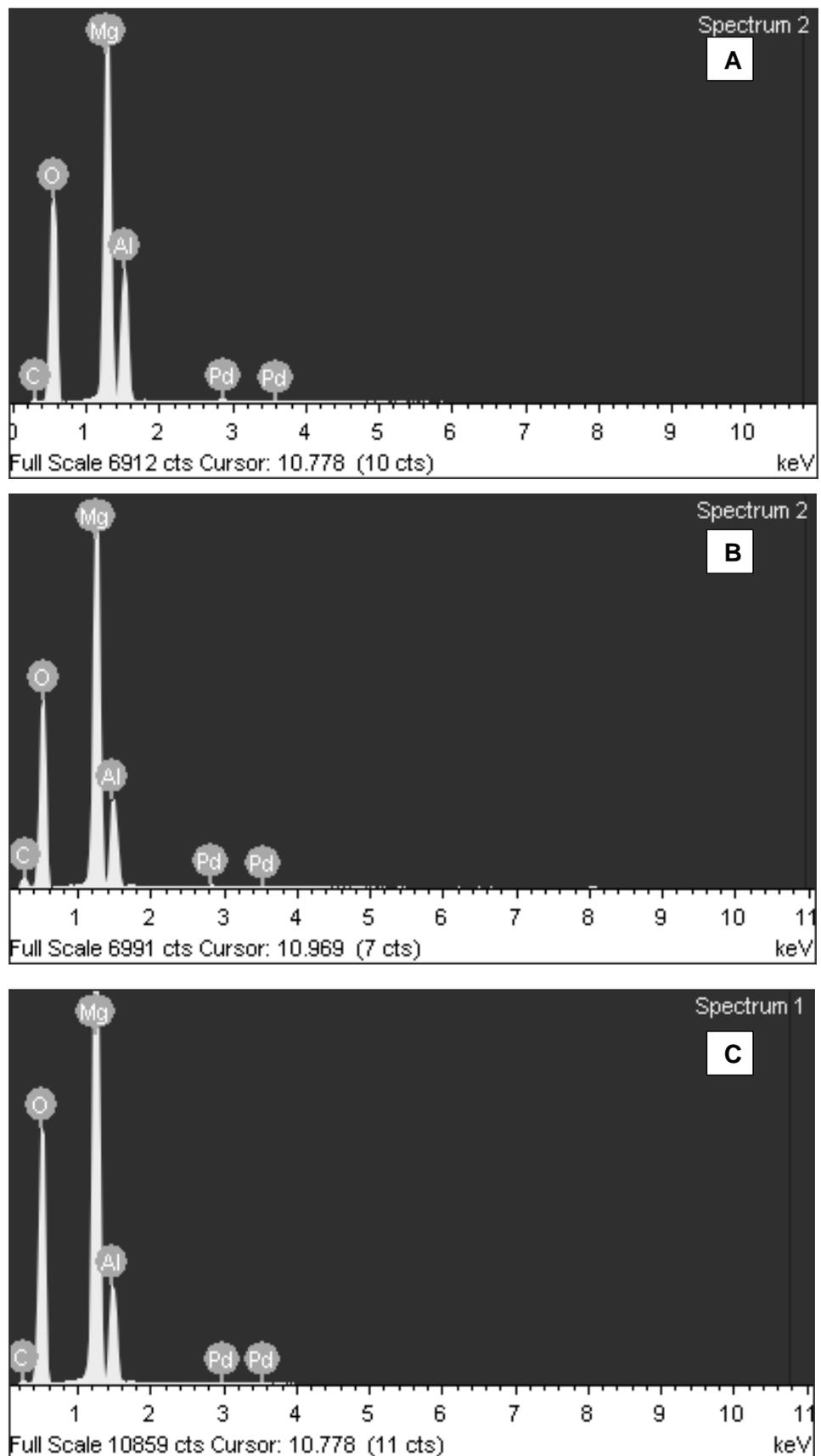


Figura 3.15. Espectros EDS obtenidos para catalizadores por descomposición térmica a X10000: HDT1R2-5DT, HDT2R3-5DT y HDT3R4-5DT.

3.3 Evaluación catalítica.

El uso de catalizadores es de gran utilidad en la industria química, ya que nos permite convertir las materias primas en productos químicos valiosos, económicos y eficientes.

Así mismo, la catálisis heterogénea brinda la posibilidad de sustituir los procesos que se llevan a cabo de manera homogénea, para hacerlos ambientalmente amigables.

3.3.1 Mecanismo de reacción.

Como se mencionó anteriormente, los materiales tipo hidrotalcita se aplicaron como precursores de soportes de catalizadores metálicos de Pd en la reacción de hidrogenación selectiva del cinamaldehído con el objetivo de hidrogenar la doble ligadura presente entre C=C. Las reacciones de hidrogenación selectiva, a diferencia de la mayor parte de las reacciones orgánicas, es un proceso heterogéneo, no homogéneo. Es decir, está reacción no se efectúa en una sola fase, sino sobre la superficie de un catalizador poroso sólido. Por lo general, la hidrogenación selectiva se lleva a cabo mediante estereoquímica sin, es decir, ambos átomos de hidrógeno se adicionan a la misma cara en el doble enlace [1]. El primer paso de la reacción es la adsorción del H₂ en la superficie del catalizador. Posteriormente, se efectúa la formación del complejo entre el catalizador y la doble ligadura, llevándose a cabo la interacción de un orbital vacío del metal con un orbital π lleno de la doble ligadura. En los pasos finales se inserta el hidrógeno en el doble enlace y el producto saturado se difunde y se aleja del catalizador, como se muestra en la Figura 4.1 [1].

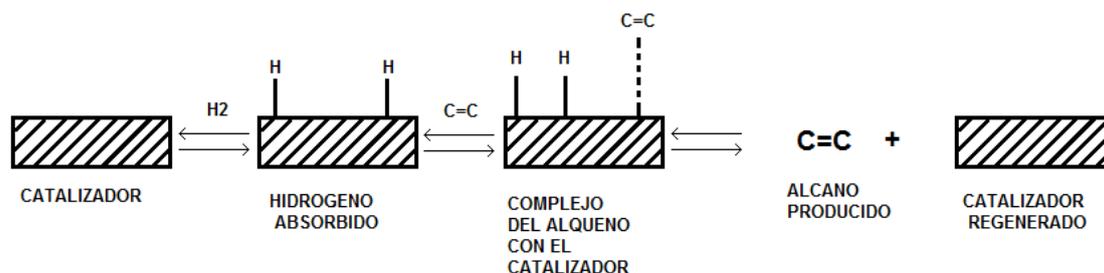


Figura 3.16. Mecanismo de la hidrogenación selectiva de una doble ligadura C=C.

3.3.2 Condiciones de reacción.

Para poder establecer los parámetros de reacción es necesario tener en cuenta los siguientes parámetros:

- Temperatura de reacción.
- Presión.
- Masa del catalizador.
- Solvente.

Al llevar a cabo la reacción de hidrogenación selectiva del cinamaldehído se modificaron parámetros tales como la presión de H₂, la temperatura y la cantidad de solvente antes de verificar la conversión y selectividad en base a los métodos de incorporación de la fase metálica. Por lo que las condiciones mostradas en la Tabla 3.8, son las óptimas obtenidas después de haber realizado algunas pruebas preliminares.

Tabla 3.8. Condiciones de reacción.

Temperatura	120 °C
Presión H₂	5 bar
Tiempo	3 h
Revoluciones por minuto	210
Solvente	Etanol
Relación reactivo / catalizador	3.9 mL/g

Para la reacción de hidrogenación selectiva de cinamaldehído, se siguió el procedimiento mostrado en la Figura 3.17.

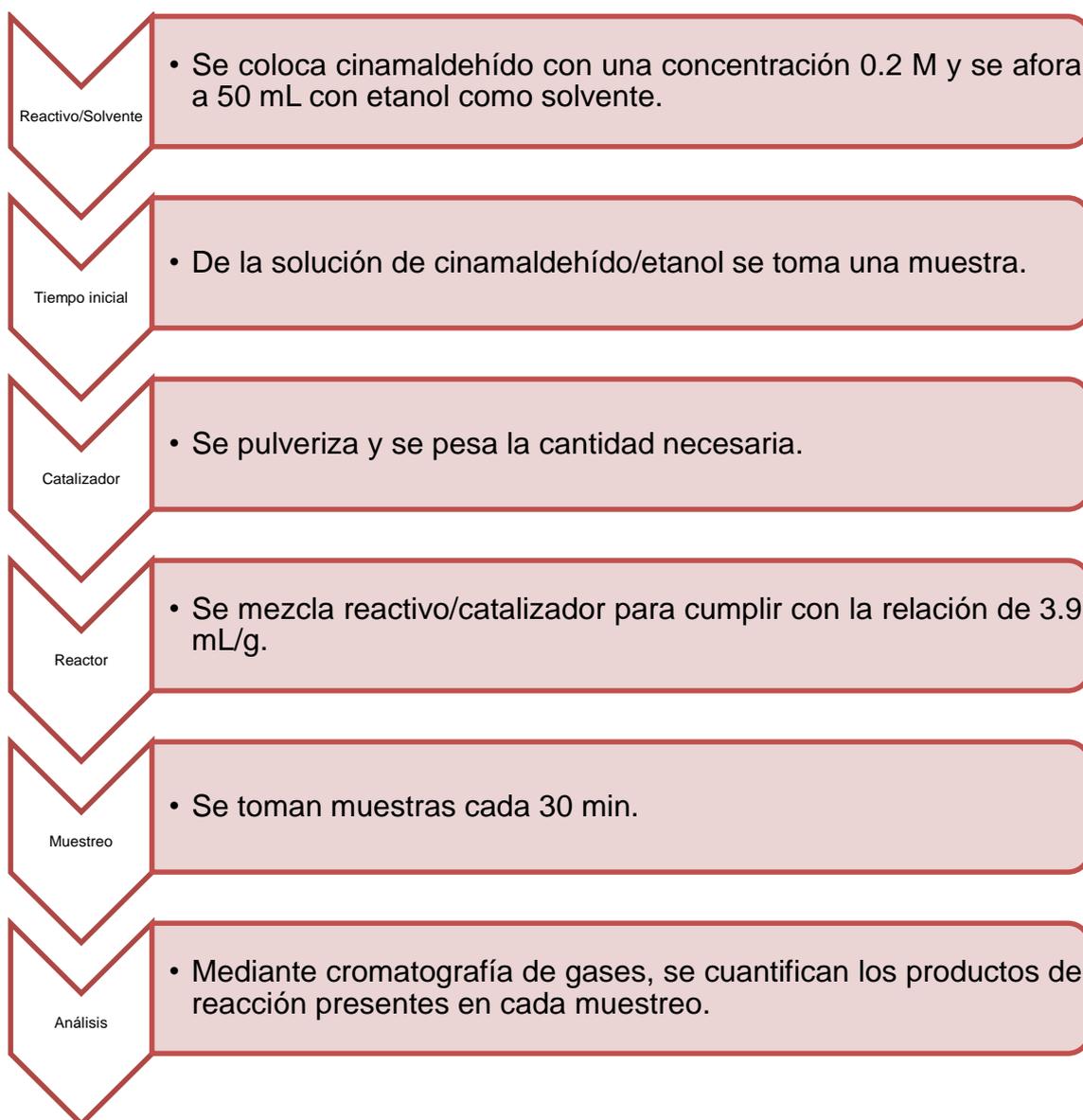


Figura 3.17. Procedimiento experimental para la hidrogenación selectiva de cinamaldehído.

Para determinar la concentración real de reactivo y productos en cada uno de los muestreos, se realizaron curvas de calibración, con soluciones de concentración conocidas, correspondientes al cinamaldehído (CINA), hidrocinaldehído (HICI), alcohol cinámico (CIOL) e hidrocinaól alcohol (HICIOAL). Con ayuda de las áreas (obtenidas mediante cromatografía de gases) y la concentración real se realizaron los cálculos de conversión y selectividad, lo que nos permite obtener resultados de actividad catalítica.

3.3.3 Actividad catalítica.

La evaluación catalítica de la hidrogenación selectiva de cinamaldehído se llevó a cabo utilizando como soporte de los catalizadores materiales tipo hidrotalcita con relaciones molares Mg/Al=2, Mg/Al=3 y Mg/Al=4.

Estos materiales fueron impregnados mediante vía orgánica y fase vapor con 0.5%w de Pd teórico, con el objetivo de hidrogenar selectivamente la doble ligadura C=C, presente en la estructura del cinamaldehído y obtener una selectividad mayor hacia el hidrocinaldehído.

Se realizó una serie de cálculos de conversión de cinamaldehído y selectividad de los productos de la hidrogenación selectiva, con ayuda de las siguientes ecuaciones:

$$\text{conversión}_{CINA} = \left(1 - \frac{n_f}{n_i}\right) \times 100$$

$$\text{selectividad}_{HICI} = \left(\frac{n_{prod}}{n_{reacc}}\right) \times 100$$

$$\text{selectividad}_{CIOL} = \left(\frac{n_{prod}}{n_{reacc}}\right) \times 100$$

$$\text{selectividad}_{HICIOI} = \left(\frac{n_{prod}}{n_{reacc}}\right) \times 100$$

$$\text{Rendimiento} = (\text{conversión}_{CINA})(\text{selectividad}_{HICI})$$

Donde:

n_i = moles iniciales de CINA

n_f = moles finales de CINA

n_{prod} = moles producidas

n_{reacc} = moles que reacción de CINA

A continuación, en la Figura 3.18, se presenta la gráfica de conversión de cinamaldehído a un máximo de 3h, para los catalizadores obtenidos mediante vía orgánica y por descomposición térmica.

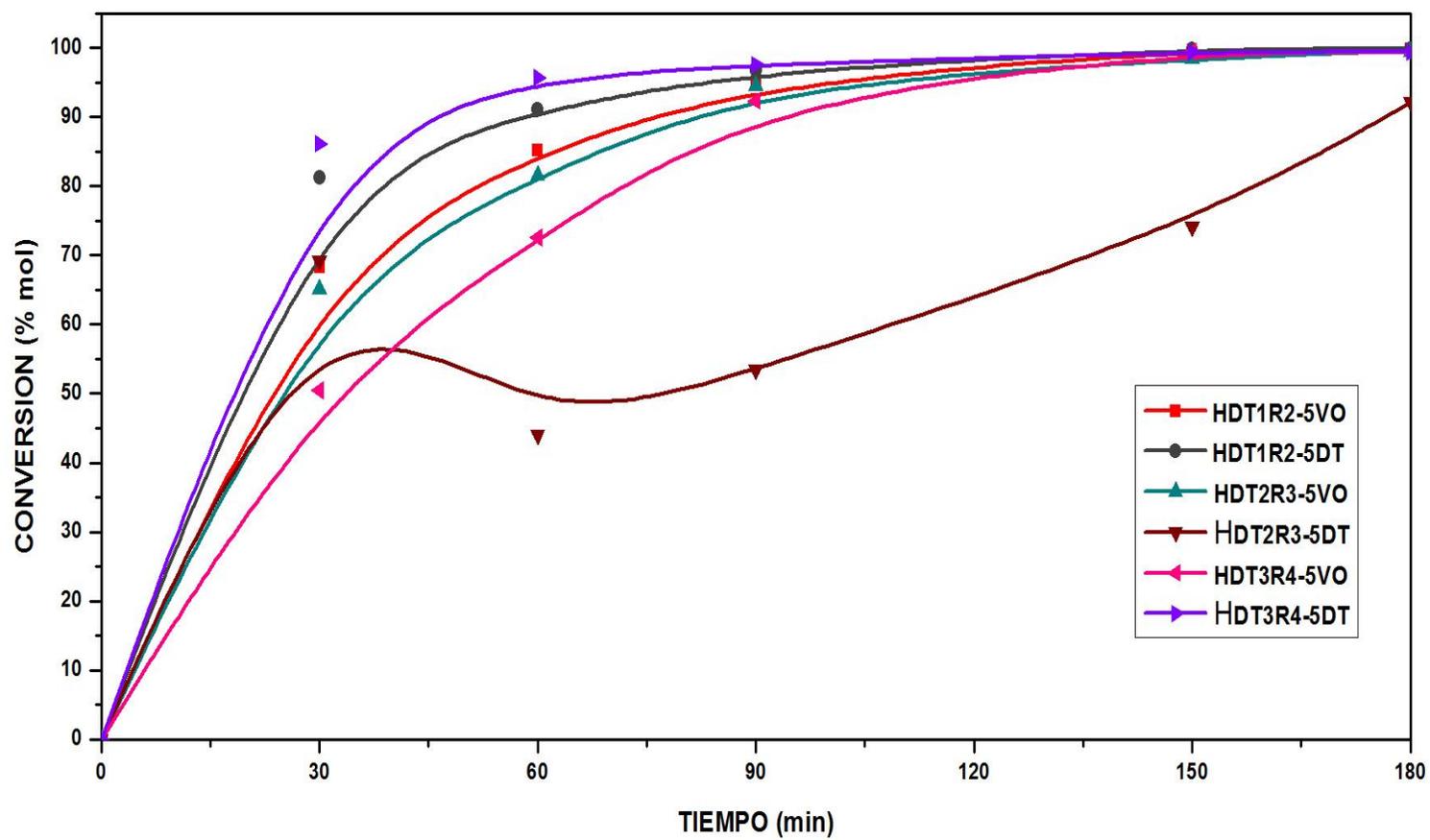


Figura 3.18. Conversión de cinamaldehído en función del tiempo de reacción.

De acuerdo a la Figura 3.9, podemos ver que los catalizadores HDT1R2_5VO, HDT2R3_5VO, HDT3R4_5VO, HDT1R2_5DT y HDT3R4_5DT, presentan una conversión máxima de cinamaldehído en promedio del 98% una vez que transcurrieron 180 minutos de reacción. El catalizador HDT2R3_5DT, presenta una diferencia, obteniéndose una conversión máxima de 90% al mismo tiempo de reacción.

De forma general, podemos asegurar que no hay una variación significativa en cuanto a la conversión máxima obtenida a los 180 minutos de reacción para los catalizadores impregnados mediante vía orgánica o por descomposición térmica. Sin embargo, la selectividad hacia el HICI, el cual es el compuesto que se busca obtener en mayor proporción, se a un tiempo de 30 minutos, aun cuando la conversión no es la máxima obtenida.

Por lo cual en la Tabla 3.9, se muestra la conversión de CINA una vez que ha transcurrido 30 minutos de reacción y la selectividad para HICI, CIOL e HICIOL al mismo tiempo, por ser la máxima selectividad obtenida, tanto para los catalizadores impregnados mediante vía orgánica como por descomposición térmica.

Tabla 3.9. Conversión de cinamaldehído y selectividad hacia los productos de hidrogenación selectiva.

CATALIZADOR	MÉTODO DE IMPREGNACIÓN	Conversión (%mol)	Selectividad (% mol)*			Rendimiento (% mol)
		CINA	HICI	CIOL	HICIOL	
HDT1R2-5VO	Vía orgánica	68.29	97.96	0.38	1.66	66.89
HDT1R2-5DT	Descomposición térmica	81.28	96.92	0.15	2.93	78.78
HDT2R3-5VO	Vía orgánica	65.10	92.32	4.16	3.52	60.10
HDT2R3-5DT	Descomposición térmica	69.18	93.69	0.32	6.00	64.81
HDT3R4-5VO	Vía orgánica	50.47	95.37	0.22	4.40	48.13
HDT3R4-5DT	Descomposición térmica	86.14	93.14	1.45	5.40	80.24

* A los 30 min de reacción.

La Tabla 3.9 nos muestra un resumen de los resultados de la actividad catalítica de los materiales impregnados por vía orgánica y por descomposición térmica después de 30 minutos de reacción. De manera general se observa que todos los materiales presentaron una excelente selectividad hacia el HICI con respecto a los otros subproductos de la reacción de hidrogenación como son el CIOL y el HICIOL, por lo que el objetivo de este trabajo se cumplió satisfactoriamente, obteniéndose selectividades que van desde el 92.3 al 98 %.

Con respecto a los resultados de conversión del cinamaldehído, después de 30 minutos de reacción se lograron diferentes grados de conversión, variando desde 50.5 hasta 86.1 % para el catalizador más activo. Cabe señalar que en todos los casos de variación de la relación molar Mg^{II}/Al^{III} , los catalizadores impregnados por descomposición térmica resultaron ser más activos con respecto a sus similares preparados por la vía orgánica. Esto nos da un indicativo de que la fase metálica de Pd^0 se encuentra mejor dispersa sobre la superficie de los poros de los soportes provenientes de los materiales tipo hidrotalcita. Estos resultados se pueden relacionar con los obtenidos mediante MEB, ya que se pudo observar que la morfología de ambas series de catalizadores son muy diferentes y fuertemente dependientes del método de incorporación de la fase metálica sobre los soportes.

Ahora bien, si analizamos los resultados del rendimiento de la reacción con respecto a las relaciones molares de Mg/Al , se observa que de igual manera que en la conversión, el rendimiento de la reacción de hidrogenación selectiva del cinamaldehído se logró mediante el uso de los catalizadores impregnados por descomposición térmica, lográndose valores de rendimientos que van del 48.1 % para el catalizador menos activo, hasta el 80.2 % de rendimiento para el catalizador HDT3R4-5DT.

Por otra parte, para los catalizadores obtenidos en vía orgánica y por descomposición térmica, el porcentaje de CIOL obtenido es muy bajo, como se esperaba inicialmente. Esto se debe a la presencia de sitios básicos de Lewis presentes en los soportes, ya que se realizó un tratamiento térmico a $550^{\circ}C$, así como el uso de Pd^0 como fase metálica, parámetros que favorecen la

hidrogenación de la doble ligadura C=C y confirmándolo con los resultados de evaluación catalítica obtenidos.

En el caso del HIClOL obtenido, aun cuando es menor a la selectividad de HCl, se obtuvo un pequeño porcentaje del producto completamente hidrogenado. Esto sería indicativo de que la cantidad disponible de Pd⁰ sobre el soporte es suficiente o con cierto exceso, lo que hace que tienda a hidrogenar completamente al cinamaldehído o bien que el Pd⁰ aun cuando no esté en exceso, se encuentra muy expuesto sobre la superficie de los catalizadores, lo que favorece la hidrogenación completa del reactivo.

Finalmente, los catalizadores de Pd soportados sobre óxidos mixtos provenientes de materiales tipo hidrotalcita con diferentes relaciones molares Mg/Al resultaron ser muy eficientes en la reacción de hidrogenación selectiva del cinamaldehído obteniéndose rendimientos elevados hacia el hidrocinaldehído, producto de interés en este trabajo de investigación.

La selección adecuada de los materiales catalíticos, así como de las condiciones de reacción permitió lograr resultados favorables en la actividad catalítica. Adicionalmente a esto, los métodos de incorporación de la fase metálica sobre los soportes tuvieron una gran influencia sobre los resultados de actividad catalítica, concluyendo que la serie de catalizadores preparados por descomposición térmica fueron los materiales con mejor desempeño en la hidrogenación selectiva del cinamaldehído.

3.4. Resumen de la discusión de resultados.

Se sintetizaron materiales tipo hidrotalcita con relaciones Mg/Al teóricas 2, 3 y 4, para ser utilizados como soporte de un catalizador que contará con una fase metálica de Pd⁰ y comprobar su actividad catalítica en la reacción de hidrogenación selectiva del cinamaldehído.

Mediante análisis de difracción de Rayos-X se encuentran todas las reflexiones que corresponden a los materiales tipo hidrotalcita, mostrando que los picos correspondientes a los planos (110) y (113) generan picos más grandes y definidos conforme la relación molar Mg/Al aumenta indicando un mayor grado de cristalinidad. También se presenta un desplazamiento del plano (003) hacia ángulos más grandes conforme la relación molar teórica aumenta, asegurando la presencia de mayor cantidad de aniones interlaminares y agua en la estructura.

Por otro lado, las muestras calcinadas presentan la estructura típica de la fase periclasa, asegurando la formación de los óxidos mixtos correspondientes una vez que los materiales se han sometido a un tratamiento térmico a altas temperaturas (550 °C).

La técnica de Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR) confirma la presencia de las especies presentes en los materiales sintetizados como son: O-H, H₂O, NO₃⁻, CO₃²⁻, AlOH y MgOH, correspondiente a las bandas características en la región del infrarrojo medio.

En cuanto a los resultados de adsorción-desorción de N₂, realizada a los óxidos mixtos correspondientes, muestran isothermas del tipo IV de acuerdo a la clasificación de la IUPAC, propias de materiales mesoporosos, originando histéresis del tipo H3, las cuales son características de sólidos con poros en forma de placas, con tamaño y forma no uniformes, este tipo de histéresis son usualmente obtenidas para materiales como las arcillas. Así mismo, se obtuvo un volumen de poro de 0.400 a 0.665 cm³/g, un diámetro promedio de poro de 106 a 179 Å por lo que podemos ubicar a los soportes dentro de los materiales

mesoporosos según la clasificación de la IUPAC y área específica de 149 a 162 m²/g que va disminuyendo conforme la relación molar Mg/Al aumenta.

Por medio de la técnica de Espectroscopia de Fotoloelectrones Inducidos por Rayos-X, se obtuvieron resultados que muestran que a medida que la relación Mg/Al aumenta la cantidad de Mg²⁺ aumenta generando un pico más grande para el material con relación molar teórica de 4 para el espectro Mg 2p.

Mientras que el para el espectro Al 2p, la muestra con relación molar teórica 2 genera un pico más grande, confirmando que cuenta con mayor contenido de Al³⁺. Así mismo, las curvas de deconvolución para Mg²⁺ y Al³⁺ confirman la presencia de una sola especie para ambos cationes.

Los perfiles de Termo-Desorción Programada en Temperatura de CO₂ (TPD-CO₂) muestra los picos de desorción alrededor de 140 a 175 °C para los catalizadores impregnados en vía orgánica, indicativo de que este tipo de materiales presentan un grado de basicidad de fuerza media-baja según la clasificación de la IUPAC.

Los perfiles de Termo-Reducción Programada en Temperatura de H₂ (TPR-H₂) muestran picos de reducción correspondientes al Pd⁰ a 50 y 80 °C, lo que implica un grado de reductibilidad completo a bajas temperaturas.

La morfología de los catalizadores nos muestra que las partículas presentes sobre la superficie se presentan en forma de hojuelas características de materiales arcillosos. En algunos de los catalizadores sintetizados, las partículas se encuentran tan compactas mostrando una superficie casi lisa, lo que dificulta el contacto del reactivo sobre la superficie del catalizador reduciendo la conversión obtenida. De igual forma, la presencia de poros en algunos catalizadores permitirá un incremento en la superficie de contacto aumentando por consecuencia su actividad catalítica.

Mediante un análisis cuantitativo puntual por EDS se obtuvo la relación molar real Mg/Al para los soportes sintetizados obteniendo como resultado: 2.28, 3.38 y 4.10.

Los catalizadores HDT2R3-5VO, HDT2R3-5DT y HDT3R4-5VO, aunque se presentan un mismo %w, hay una variación del 28%w en promedio para los catalizadores respecto al teórico.

El catalizador HDT3R4-5DT presentó una variación del 78%w de Pd teórico e inferior comparado con el resto de los catalizadores, lo cual nos permite indicar que el procedimiento de descomposición térmica para este soporte fue el menos eficiente, ya que es posible que existan diferentes concentraciones de Pd⁰ en la superficie del catalizador.

Los resultados obtenidos de actividad catalítica indican que todos los materiales presentaron excelente selectividad hacia el HICI con respecto a los otros subproductos de la reacción de hidrogenación, obteniendo selectividades que van desde el 92.3 al 98 %.

Los resultados de conversión a los 30 minutos de reacción van de 50.5 hasta 86.1 % para el catalizador más activo. Es importante señalar que para todos los casos de variación de relación molar de Mg/Al los catalizadores impregnados por descomposición térmica resultaron ser más activos con respecto a sus similares impregnados por vía orgánica. Confirmando la dependencia que existe entre la morfología de los catalizadores obtenida mediante MEB y los resultados de evaluación catalítica.

Finalmente, podemos concluir que óxidos mixtos obtenidos una vez que se ha realizado el tratamiento de los materiales tipo hidrotalcita con diferentes relación molares de Mg/Al son muy eficientes en la reacción de hidrogenación selectiva del cinamaldehído obteniéndose altos rendimientos y selectividad hacia el hidrocinaldehído, resultando aún más atractivo debido al bajo contenido de Pd⁰ utilizado en la preparación de los catalizadores.

CONCLUSIONES

Se sintetizaron los materiales tipo hidrotalcita como soporte de un catalizador de Pd⁰ para investigar su actividad catalítica en la reacción de hidrogenación selectiva del cinamaldehído. Las conclusiones derivadas de este estudio son las siguientes:

- Se sintetizaron los materiales tipo hidrotalcita con relación molar teórica igual a 2, 3 y 4, mediante el método de coprecipitación a pH constante y baja sobresaturación. Así como los óxidos mixtos que fueron utilizados como soporte de los materiales catalíticos.
- Una fase metálica de Pd⁰ se incorporó mediante impregnación en vía orgánica y por descomposición térmica, siendo mayor el número de etapas necesarias para llevar a cabo el método de vía orgánica.
- La evaluación catalítica realizada en la reacción de hidrogenación selectiva del cinamaldehído, arrojó altos rendimientos y selectividad hacia el hidrocinaldehído, así como altos valores de conversión teniendo un bajo contenido de Pd⁰ metálico. Los catalizadores obtenidos por descomposición térmica son los que proporcionan mejores resultados de conversión y selectividad hacia el hidrocinaldehído.

REFERENCIAS

1. J. McMurry, *Química Orgánica*, 8a. ed., (2012): p. 222, 751-755.
2. D. Tichit, B. Coq, *Catalysis by hydrotalcites and related materials*, *Cattech*, **7** (2003): p. 206-217.
3. M. J. Martínez Ortiz, D. Tichit, P. Gonzalez, B. Coq, *The "one-pot" synthesis of 4-methyl-2-pentanone (methyl isobutyl ketone) from acetone over PdCu catalysts prepared from layered double hydroxides*, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **201** (2003): p. 199-210.
4. G. Neri, I. Arrigo, F. Corigliano, L. de Luca, A. Donato, *Selective hydrogenation of cinnamaldehyde on Pt and Pt-Fe catalysts supported on zeolite P*, *Catal. Lett.*, **141** (2011): p 1590-1597.
5. A. Mehri, H. Kochkar, S. Daniele, V. Mendez, A. Ghorbel, G. Berhault, *One-pot deposition of palladium on hybrid TiO₂ nanoparticles and catalytic applications in hydrogenation*, *J. Colloid Int. Sci.*, **369** (2012): p. 309-316.
6. A. M. Raspolli-Galletti, L. Toniolo, C. Antonetti, C. Evangelisti, C. Forte, *New palladium catalysts on polyketone prepared through different smart methodologies and their use in the hydrogenation of cinnamaldehyde*, *Appl. Catal. A: Gen.*, (2012), <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2012.09.003>
7. X. Yang, D. Chen, S. Liao, H. Song, Y. Li, Z. Fu, Y. Su, *High-performance Pd-Au bimetallic catalyst with mesoporous silica nanoparticles as support and its catalysis of cinnamaldehyde hydrogenation*, *J. Catal.*, **291** (2012): p. 36-43.
8. V. Gutierrez, M. Alvarez, M. A. Volpe, *Liquid phase selective hydrogenation of cinnamaldehyde over copper supported catalysts*, *Appl. Catal. A: Gen.*, **413-414** (2012): p. 358-365.
9. G. Szöllösi, B. Török, L. Baranyi, M. Bartók, *Chemoselective hydrogenation of cinnamaldehyde to cinnamyl alcohol over Pt/K-10 catalyst*, *J. Catal.*, **179** (1998): p. 619-623.
10. G. R. Bertolini, C. I. Cabello, M. Muñoz, M. Casella, D. Gazzoli, I. Pettiti, G. Ferraris, *Catalysts based on Rh(III)-hexamolybdate/ γ -Al₂O₃ and their application in the selective hydrogenation of cinnamaldehyde to*

- hydrocinnamaldehyde*, J. Mol. Catal. A: Chem., (2012), <http://dx.doi.org/10.1016/j.molcata.2012.09.013>.
11. L. G. Melean, M. Rodriguez, A. González, B. González, M. Rosales, P. J. Baricelli, *Biphasic hydrogenation of α , β -unsaturated aldehydes with hydrosoluble rhodium and ruthenium complexes*, Catal. Lett, **141** (2011): p. 709-716.
 12. K. J. A. Raj, M. G. Prakash, T. Elangovan, B. Viswanathan, *Selective hydrogenation of cinnamaldehyde over cobalt supported on alumina, silica and titania*, Catal. Lett., **142** (2012): p. 87-94.
 13. N. Castillo, R. Pérez, M. J. Martínez-Ortiz, L. Díaz-Barriga, L. García, A. Conde-Gallardo, *Structural analysis of platinum-palladium nanoparticles disperse don titanuim dioxide to evaluete cyclo-olefines reactivity*, J. Alloys Comp., **495** (2010): p. 453-457.
 14. P. Mäki-Arvela, N. Kumar, K. Eränen, T. Salmi, D. Y. Murzin, *Inverse temperatura dependence due to catalyst deactivation in liquid phase citral hydrogenation over Pt/Al₂O₃*, Chem. Eng. J., **122** (2006): p. 127-134.
 15. H. A. Rojas Sarmiento, J. J. Martínez Zambrano, P. A. Reyes, *Kinetic study of the hydrogenation of trans-cinnamaldehyde over Ir/Nb₂O₅ catalysts*, Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia, **55** (2010): p. 9-17.
 16. F. Prinetto, M. Manzoli, G. Ghiotti, M. J. Martínez Ortiz, D. Tichit, B. Coq, *Pd/Mg(Al)O catalysts obtained from hydrotalcites: investigation of acid-base properties and nature Pd phases*, J. Catal., **222** (2004): p. 238-249.
 17. M. J. Martínez-Ortiz, *Syntheses et caracterisation de catalyseurs Pd et Pd-Cu supports obtenus a partir de precurseurs hydroxides doubles lamellaires pour les syntheses "One-pot" d'aldehydes et cetones*, Tesis doctoral, Universite de Montpellier II, (2003).
 18. V. Gutierrez, M. Alvarez, M. A. Volpe, *Liquid phase selective hydrogenation of cinnamaldehyde over copper supported catalysts*, Appl. Catal. A: Gen., **413-414** (2012): p. 358-365.
 19. K. J. You, C. T. Chang, B. J. Liaw, C. T. Huang, Y. Z. Chen, *Selective hydrogenation of α,β -unsaturated aldehydes over Au/Mg_xAlO₃hydrotalcite catalysts*, Appl. Catal. A: Gen., **361** (2009): p. 65-71.

20. K. J. You, C. T. Chang, B. J. Liaw, C. T. Huang, Y. Z. Chen, *Selective hydrogenation of α,β -unsaturated aldehydes over Au/Mg_xAlO₃ hydrotalcite catalysts*, Appl. Catal. A: Gen., **361** (2009): p. 65-71.
21. Z. P. Xu, J. Zhang, M. O. Adebajo, H. Zhang, C. Zhou, *Catalytic applications of layered double hydroxides and derivatives*, Appl. Clay Sci., **53** (2011): p. 139-150.
22. S. Miyata, *Physico-chemical properties of synthetic hydrotalcites in relation to composition*, Clays Clay Miner., **28** (1980): p. 50-56.
23. G. Aminoff and B. Broomé, Kungl. Sven. Vetensk. Handl., 1930.5: p. 23.
24. S. Miyata, *Anion-exchange properties of hydrotalcite-like compounds*, Clays Clay Miner., **31** (1983): p. 305-311.
25. V. Rives, M. A. Ulibarri, *Layered double hydroxides (LDH) intercalated with metal coordination compounds and oxometalates*, Coord. Chem. Rev., **181** (1999): p. 61-120.
26. F. Prinetto, D. Tichit, R. Teissier, B. Coq, *Mg- and Ni-containing layered double hydroxides as soda substitutes in the aldol condensation of acetone*, Catal. Today, **55** (2000): p. 103-116.
27. F. Teodorescu, A.-M. Pălăduță, O. D. Pavel, *Memory effect of hydrotalcites and its impact on cyanoethylation reaction*, Mater. Res. Bull., **48** (2013): p. 2055-2059.
28. D. Tichit, A. Rolland, F. Prinetto, G. Fetter, M. J. Martínez Ortiz, M. A. Valenzuela, P. Bosch, *Comparison of structural and acid-base properties of Ga- and Al- containing layered double hydroxides obtained by microwave irradiation and conventional ageing of synthesis gels*, J. Mater. Chem., **12** (2002): p. 3832-3838.
29. S. Abelló, S. Dhir, G. Colet, J. Pérez Ramírez, *Accelerated study of the citral-acetone condensation kinetics over activated Mg-Al hydrotalcite*, Appl. Catal. A: Gen., **325** (2007): p. 121-129.
30. C. E. Gómez, J.R. Vargas García, J. A. Toledo Antonio, M. A. Cortes Jacome, C. Ángeles Chávez, *Pt nanoparticles on titania nanotubes prepared by vapor-phase impregnation-decomposition method*, J. Alloys and Compounds, **495** (2010): p.458-461.
31. S. C. Colindres, J. R. Vargas García, J. A. Toledo Antonio, C. A. Chavez, *Preparation of platinum-iridium nanoparticles on titania nanotubes by*

- MOCVD and their catalytic evaluation*, *J. Alloys and Compounds*, **483** (2009): p. 406-409.
32. H. Wang, H. Yi, X. Tang, P. Ning, L. Yu, D. He, S. Zhao, K. Li, *Catalytic hydrolysis of COS over calcined CoNiAl hydrotalcite-like compounds modified by cerium*, *Appl. Clay Sci.*, **70** (2012): p. 8-13.
33. X. Fe, N. Ma, W. Hua, Y. Yue, C. Micro, Z. Xie, Z. Gao, *Dehydrogenation of ethylbenzene in the presence of CO₂ over catalysts prepared from hydrotalcite-like precursors*, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **217** (2004): p. 103-108.
34. A. Chen, H. Xu, Y. Yue, W. Hua, W. Shen, Z. Gao, *Hydrogenation of methyl benzoate to benzaldehyde over manganese oxide catalysts prepared from Mg/Mn/Al hydrotalcite-like compounds*, *Appl. Catal. A: Gen.*, **274** (2004): p. 101-109.
35. L. Atanda, N. Al-Yassir, S. Al-Khattaf, *Kinetic modeling of ethylbenzene dehydrogenation over hydrotalcite catalysts*, *Chem. Eng. J.*, **171** (2011): p. 1387-1393.
36. P. Li, C. He, J. Cheng, C. Yan-Ma, B. Juan-Dou, Z. Ping-Hao, *Catalytic oxidation of toluene over Pd/Co₃AlO catalysts derived from hydrotalcite-like compound: Effects of preparation methods*, *Appl. Catal. B: Environ.*, **101** (2011): p. 570-579.
37. S. Zhou, Z. Qian, T. Sun, J. Xu, C. Xia, *Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over Cu-Ni-Al hydrotalcite*, *Appl. Clay Sci.*, **53** (2011): p. 627-633.
38. W. Hai-Peng, Q. Zhen-Ying, X. Xiao-Ling, X. Xiu-Feng, *N₂O decomposition over K-promoted NiAl mixed oxides derived from hydrotalcite-like compounds*, *J. Fuel Chem. Technol.*, **39** (2011): p. 115-121.
39. J. Oi, A. Obuchi, A. Ogata, G. R. Bamwenda, R. Tanaka, T. Itibino, S. Kushiyama, *Zn, Al, Rh-Mixed oxides derived from hydrotalcite-like compound and their catalytic properties for N₂O decomposition*, *Appl. Catal. B: Environ.*, **13** (1997): p. 197-203.
40. L. Obalová, K. Jirátová, F. Kovanda, K. Pacultová, Z. Lachý, Z. Mikulová, *Catalytic decomposition of nitrous oxide over catalysts prepared from Co/Mg-Mn/Al hydrotalcite-like compounds*, *Appl. Catal. B: Environ.*, **60** (2005): p. 289-297.

41. J. Cheng, X. Wang, C. Ma, Z. Hao, *Novel Co-Mg-Al-Ti-O catalyst derived from hydrotalcite-like compounds for NO storage decomposition*, J. Environ. Sci., **24** (2012): p. 488-493.
42. Y. B. Wang, J. M. Jehng, *Hydrotalcite-like compounds containing transition metals as solid base catalysts for transesterification*, Chem. Eng. J., **175** (2011): p. 548-554.
43. S. H. Wang, Y. B. Wang, Y. M. Dai, J. M. Jehng, *Preparation and characterization of hydrotalcite-like compounds containing transition metal as a solid base catalyst for the transesterification*, Appl. Catal. A: Gen., **439-440** (2012): p. 135-141.
44. M. G. Alvarez, A. M. Segarra, S. Contreras, J. E. Sueiras, F. Medina, F. Figueras, *Enhanced use of renewable resources: Transesterification of glycerol catalyzed by hydrotalcite-like compounds*, Chem. Eng. J., **161** (2010): p. 340-345.
45. H. Y. Zeng, Z. Feng, X. Deng, Y. Q. Li, *Activation of Mg-Al hydrotalcite catalysts for transesterification of rape oil*, Fuel, **87** (2008): p. 3071-3076.
46. I. Gualandi, E. Scavetta, S. Zappoli, D. Tonelli, *Electrocatalytic oxidation of calicylic acid by a cobalt hydrotalcite-like compound modified Pt electrode*, Biosensors and Bioelectronics, **26** (2011): p. 3200-3206.
47. E. Angelesco, O. D. Pavel, R. Bîrjega, M. Florea, R. Zăvoiano, *The impact of the "memory effect" on the catalytic activity of Mg/Al; Mg, Zn/Al, Mg/Al, Ga hydrotalcite-like compounds used as catalysts for cyclohexene epoxidation*, Appl. Catal. A: Gen., **341** (2008): P. 50-57.
48. P. Kuśtrowski, D. Sulkowski, L. Chmielarz, R. Dziembaj, *Aldol condensation of citral and acetone over mesoporous catalysts obtained by thermal and chemical activation of magnesium-aluminum hydrotalcite-like precursors*, Appl. Catal. A: Gen., **302** (2006): p. 317-324.
49. W. Yan, W. Hao, Z. Ting, Z. Wei-Wei, Z. Ying-Chun, *Preparation of hydrotalcite-supported potassium carbonate catalysts by microwave for removing acids from crude oil by esterification*, J. Fuel Chem. Technol., **39** (2011): p. 831-837.
50. S. Velu, C. S. Swamy, *Effect of substitution of Fe³⁺/Cr³⁺ on the alkylation of phenol with methanol over magnesium-aluminium calcined hydrotalcite*, Appl. Catal. A: Gen., **162** (1997): p. 81-91.

51. M. Sanchez-Cantu, L. M. Perez-Diaz, A. M. Maubert, J. S. Valente, *Dependence of chemical composition of calcined hydrotalcite-like compounds for SO_x reduction*, Catal. Today, **150** (2010): p. 332-339.
52. B. D. Cullity, Elements of X-Ray diffraction. 2a Ed. 1978: Addison-Wesley Pub. Co. 299.
53. J. S. Valente, E. Lima, J. A. Toledo-Antonio, M. A. Cortes-Jacome, L. Lartundo-Rojas, R. Montiel, J. Prince, *Comprehending the thermal decomposition and reconstruction process of sol-gel MgAl layered double hydroxides*, J. Phys. Chem. C, **114** (2010): p. 2089-2099.
54. G. Aminoff and B. Broomé, Kungl. Sven. Vetensk. Handl., 1930.5: p. 23.
55. P. Li, C. He, J. Cheng, C. Y. Ma, B. J. Dou, Z. P. Hao, *Catalytic oxidation of toluene over Pd/Co₃AlO catalysts derived from hydrotalcite-like compounds: Effects of preparation methods*, Appl. Catal. B: Environ., **101** (2011): p. 570-579.
56. R. Zăvoianu, R. Ionescu, O. D. Pavel, R. Bîrjega, E. Angelescu, *Comparison between Me^{II}Mg/Al hydrotalcites and hydrotalcite-supported Me(II) acetylacetonates (Me(II)=Co, Cu or Ni) catalysts for the epoxidation of cyclohexene with molecular oxygen*, Appl. Clay Sci., **52** (2011): p. 1-10.
57. S. R. Crouch, F. J. Holler, D. A. Skoog, Principios de Análisis Instrumental. 2000: Ed. Cengage Learning.
58. G. Ertl, H. Knozinger, J. Weitkamp, Handbook of Heterogeneous Catalysis. 1997: A Wiley Company.
59. Y. B. Wang, J. M. Jehng, *Hydrotalcite-like compounds transition metal as solid base catalysts for transesterification*, Chem. Eng. J., **175** (2011): p. 548-554.
60. B. D. Cullity, Elements of X-Ray diffraction. 2a Ed. 1978: Addison-Wesley Pub. Co. 299.
61. F. Teodorescu, A.-M. Pălăduță, O. D. Pavel, *Memory effect of hydrotalcites and its impact on cyanoethylation reaction*, Mater. Res. Bull., **48** (2013): p. 2055-2059.
62. S. R. Crouch, F. J. Holler, D. A. Skoog, Principios de Análisis Instrumental. 2000: Ed. Cengage Learning.
63. G. Ertl, H. Knozinger, J. Weitkamp, Handbook of Heterogeneous Catalysis. 1997: A Wiley Company.

64. J. S. Valente, E. Lima, J. A. Toledo-Antonio, M. A. Cortes-Jacome, L. Lartundo-Rojas, R. Montiel, J. Prince, *Comprehending the thermal decomposition and reconstruction process of sol-gel MgAl layered double hydroxides*, J. Phys. Chem. C, **114** (2010): p. 2089-2099.
65. J. I. Goldstein, D. E. Newbury, P. Echlin, Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis, 3^o. Ed., (2003): p. 4-20.
66. M. Sanchez-Cantu, L. M. Perez-Diaz, A. M. Maubert, J. S. Valente, *Dependence of chemical composition of calcined hydrotalcite-like compounds for SO_x reduction*, Catal. Today, **150** (2010): p. 332-339.

ANEXOS.

APENDICE A. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

A.1 Difracción de Rayos-X (DRX)

La difracción de Rayos-X es una técnica ampliamente utilizada para la caracterización de materiales en general, herramienta aplicada en la investigación de la estructura cristalina de los materiales. Utilizada a partir de 1912, cuando Max von Laue demostró que los cristales difractan Rayos-X, lo que permite revelar la estructura del cristal [60].

Posteriormente se descubrieron mayor cantidad de aplicaciones, por lo que este método en la actualidad se aplica además en la identificación de estructuras cristalinas, así como en la identificación de compuestos, los cuales deberán ser cristalinos. Para efectos de esta técnica, un cristal se define como un sólido compuesto por átomos ordenados en un arreglo periódico en 3 dimensiones; sin embargo, es necesario mencionar que no todos presentan estructuras uniformes, ya que hay partículas amorfas [60].

Como principal objetivo en esta técnica de caracterización se tiene la identificación cualitativa de los materiales tipo hidrotalcita sintetizados, considerando que cuentan con una estructura cristalina, necesaria para la aplicación de la difracción de Rayos-X [60].

A.2 Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)

En el espectro electromagnético la radiación infrarrojo (IR) se encuentra a continuación de la zona visible, hacia longitudes de onda superiores. Esta región se puede dividir en el infrarrojo cercano, medio y lejano [61].

Generalmente se utiliza la región del infrarrojo medio, la cual en espectroscopia de absorción se extiende entre 2.5 y 50 μm y hablando en términos de número de onda se extiende entre 4000 y 670 cm^{-1} [62].

Aunque se pueden considerar algunas excepciones, podemos establecer que cualquier molécula que contenga enlaces covalentes, absorbe radiación en la región infrarroja del espectro electromagnético [61].

El espectro infrarrojo va a ser característico para cada compuesto y proporciona información útil para su identificación. En cada espectro aparecen una serie de bandas o picos a determinadas frecuencias de radiación, las cuales son el resultado de las distintas transiciones energéticas que se producen en las moléculas [61, 62].

Aunque el uso más importante de la espectroscopia de infrarrojo es para análisis de identificación y estructura, es útil en el análisis cuantitativo de mezclas complejas de compuestos similares debido a que algunos máximos de absorción de cada compuesto se presentan en longitudes de onda definidas y selectivas [61].

Para la utilización de esta técnica en muestras en estado sólido, se realiza la preparación de pastillas de KBr mediante mezcla y prensado alta presión de una cantidad muy pequeña de la muestra que se va analizar con una cantidad grande de KBr, el cual debido a su naturaleza no absorbe en la región del infrarrojo, en un molde con forma de pastilla que se instala en el compartimiento porta muestras de acuerdo al equipo del que se haga uso.

A.3 Análisis texturales

En el área de catálisis, específicamente para el estudio de un sólido, es necesario conocer su área específica, esto con el fin de valorar la capacidad de la superficie de contacto del material catalítico con los compuestos presentes en una reacción química.

Así mismo, es necesario especificar la naturaleza del poro para tener un posible control en el proceso de adsorción y desorción de los reactivos y productos de

una reacción catalítica, ya que en algunos casos, el desarrollo de una reacción es influenciada por el tamaño y tipo de poro.

Antes de mencionar el procedimiento para la determinación del área superficial y porosidad del catalizador, se debe definir el número de términos asociados con la caracterización de materiales porosos. El tamaño de poro generalmente se define como el ancho de poro, sin embargo, para algunos propósitos es conveniente referirse al radio de poro, ya que algunos términos sólo tienen un significado preciso cuando el tipo de poro se encuentra bien definido. Anteriormente un tipo cilíndrico era usualmente asumido, pero es ahora conocido que con algunos catalizadores otro tipo de estructuras geométricas es más realista [63].

La clasificación recomendada por la IUPAC nos indica que, los poros con diámetro mayor a 50 nm se denominan macroporos, aquellos menores 2 nm microporos y los del tamaño intermedio mesoporosos [63].

A.4 Espectroscopia de Fotoelectrones Inducidos por Rayos-X (XPS)

La espectroscopia de fotoelectrones inducidos por Rayos-X (XPS), es uno de los métodos de caracterización de superficies más empleados hoy en día. La popularidad de esta técnica deriva del alto contenido de información que suministra y la flexibilidad para ser utilizada en una gran variedad de muestras [64].

La técnica XPS se cataloga dentro de las técnicas analíticas de espectroscopia electrónica denominadas así, ya que se miden electrones. Un análisis XPS de una superficie genera información cualitativa y cuantitativa de los elementos presentes en la muestra exceptuando al H y He. Sin embargo, en análisis más sofisticados de esta técnica se obtiene información detallada de la organización y morfología de la superficie.

Además genera información acerca del entorno molecular: estado de oxidación, átomos adyacentes enlazados y orbitales moleculares en perfiles de profundidad de 8-10 nm.

A.5 Técnicas termoanalíticas (TPR y TPD)

Las técnicas termonanalíticas son de las más usadas e importantes para la caracterización de las propiedades y reactividad de materiales sólidos.

Los experimentos TPD permiten conocer la fuerza de los sitios ácidos o básicos del catalizador. Mientras que el análisis TPR permite la determinación de la cantidad total de hidrógeno consumido, dando información respecto el grado de reducción de las fases metálicas así como de las diferentes especies reductibles que pueden estar presentes en los materiales sintetizados [63].

A.6 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB).

La Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) permite la observación y caracterización de materiales heterogéneos tanto orgánicos e inorgánicos y a una escala nanométrica (nm) o micrométrica (μm).

En MEB, el área que se desea examinar es irradiada con un haz de electrones, ya sea a través de la superficie para formar una imagen de la muestra o estático para obtener un análisis de un punto en específico. Los tipos de señales producidas por la iteración del haz de electrones con la muestra incluyen electrones secundarios, electrones retro dispersados, rayos-X característicos, entre otros fotones de varias energías.

Estas señales permiten examinar muchas características de la muestra, como son [65]:

- Topografía de la superficie.
- Cristalografía.
- Composición.

Los electrones secundarios y retro dispersados, son de gran interés, debido a que proporcionan información topográfica de la muestra y permiten la obtención

de imágenes que parecieran estar en tercera dimensión, debido a la profundidad de campo, característica del microscopio electrónico de barrido [65].

A.7 Espectroscopia de dispersión de energía de rayos-X (EDS).

Los rayos-X característicos, emitidos como resultado de la incidencia de un haz de electrones, permite la caracterización cualitativa y cuantitativa de los componentes de una muestra. Esto se realiza mediante el acoplamiento de un detector de estado sólido o espectrómetro de dispersión de energía al MEB para obtener la composición química elemental del material de estudio [65].

La señal de rayos-X característicos proveniente de la muestra pasa a través de una ventana delgada de berilio, llegando a un detector de estado sólido de Si(Li). Los pulsos de carga generados en el detector, son convertidos por un preamplificador en un nivel de rampa de voltaje. Mediante un procesador de pulsos se convierte la señal en un pulso de voltaje bien formado con una amplitud proporcional a la energía del fotón de rayos-X. Con el objetivo de minimizar el ruido inducido térmicamente o fuga de corriente, el detector es operado a temperaturas criogénicas. Por lo cual la mayoría de los detectores están equipados con un contenedor de nitrógeno líquido.

La señal obtenida pasa a un analizador multicanal, donde se clasifican los pulsos de voltaje, para pasar a un procesador de datos y obtener un espectro con picos de identificación y programa de cuantificación [65].

Usualmente, elementos presentes ($> 10\%$ w) pueden ser identificados con alto grado de confianza, pero elementos presentes ($0.5\% - 10\%$ w) y trazas ($< 0.5\%$ w) requieren de un proceso cuidadoso de identificación [65].

LISTA DE FIGURAS

	PÁG.
1 Estructura química del cinamaldehído	1
2 Reacciones de hidrogenación del cinamaldehído	2
3 Representación de una lámina tipo brucita	6
4 Estructura de los materiales tipo hidrotalcita (HDT)	7
5 Dispersión y distribución de partículas de Pd sobre materiales tipo hidrotalcita, empleando el método de impregnación vía orgánica	12
6 Dispersión y distribución de partículas de Pt sobre nanotubos de Titania, empleando descomposición térmica	13
7 Diagrama de flujo desarrollo experimental	15
8 Equipo para la síntesis de compuestos tipo HDT	16
9 Procedimiento de síntesis de compuestos tipo HDT	18
10 Programa de calcinación	19
11 Procedimiento de impregnación vía orgánica	20
12 Procedimiento de descomposición térmica	21
13 Esquema del sistema de reacción	25
14 Difractogramas de Rayos-X de los materiales frescos: HDT1R2, HDT2R3 y HDT3R4	26
15 Parámetros de celda (a) y c	28
16 Difractogramas de Rayos-X de los materiales calcinados: HDT1R2-TT, HDT2R3-TT, HDT3R4-TT	29
17 Espectros FTIR de los materiales frescos: HDT1R2, HDT2R3, HDT3R4	31
18 Isotermas adsorción - desorción de nitrógeno, del material calcinado HDT1R2-TT	33
19 Isotermas adsorción - desorción de nitrógeno, del material calcinado HDT2R3-TT	33
20 Isotermas adsorción - desorción de nitrógeno, del material calcinado HDT3R4-TT	34
21 Espectro XPS de Mg 2p para las muestras HDT1R2, HDT2R3 y HDT3R4	36
22 Espectro XPS de Al 2p para las muestras HDT1R2, HDT2R3 y HDT3R4	36
23 Espectro XPS de O 1s para las muestras HDT1R2, HDT2R3 y HDT3R4	37
24 Perfiles TPD-CO ₂ de catalizadores impregnados vía orgánica: HDT1R2-5VO, HDT2R3-5VO y HDT3R4-5VO	38
25 Perfiles TPR-H ₂ de los catalizadores impregnados vía orgánica: HDT1R2-5VO, HDT2R3-5VO y HDT3R4-5VO	39
26 Imágenes de MEB de los catalizadores HDT1R2-5VO: A) X5000 y B) X10000 y HDT1R2-5DT: C) X5000 y D) X10000	41
27 Imágenes de MEB de los catalizadores HDT2R3-5VO: A) X5000 y B) X10000 y HDT2R3-5DT: C) X5000 y D) X10000	42
28 Imágenes de MEB de los catalizadores HDT3R4-5VO: A) X5000 y B) X10000 y HDT3R4-5DT: C) X5000 y D) X10000	43
29 Espectros EDS obtenidos para catalizadores impregnados vía orgánica a X10000: HDT1R2-5VO, HDT2R3-5VO y HDT3R4-5VO	49
30 Espectros EDS obtenidos para catalizadores por descomposición térmica a X10000: HDT1R2-5DT, HDT2R3-5DT y HDT3R4-5DT	50
31 Mecanismo de la hidrogenación selectiva de una doble ligadura C=C	51
32 Procedimiento experimental para la hidrogenación selectiva de cinamaldehído	53
33 Conversión de cinamaldehído en función del tiempo de reacción	55

LISTA DE TABLAS

	PÁG.
1 Nomenclatura de reactivos y productos de la reacción de hidrogenación selectiva del cinaldehído	3
2 Hidrogenación selectiva de compuestos α,β -insaturados en diversos catalizadores metálicos soportados	5
3 Valores de parámetros de red y simetría para materiales tipo hidrotalcita	8
4 Radios iónicos de algunos cationes (Å)	8
5 Aplicaciones en catálisis utilizando materiales tipo hidrotalcita como soporte	14
6 Fórmulas teóricas	18
7 Nomenclatura	21
8 Angulo 2θ para los planos (003), (100) y (110) para los materiales frescos	27
9 Parámetros de red de los compuestos tipo HDT	29
10 Ángulo 2θ para los planos (400) y (440) para los materiales calcinados	30
11 Número de onda y bandas características de los materiales frescos: HDT1R2, HDT2R3, HDT3R4	32
12 Propiedades texturales de los materiales calcinadas a 550°C	35
13 Relación M^{II}/M^{III} real, para los materiales: HDT1R2, HDT2R3 y HDT3R4	47
14 %w de Pd real para los catalizadores: HDT1R2-5VO, HDT1R2-5DT, HDT2R3-VO, HDT2R3-DT, HDT3R4-VO y HDT3R4-DT	48
15 Condiciones de reacción	52
16 Conversión de cinamaldehído y selectividad hacia los productos de hidrogenación selectiva	57