



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

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

***INFLUENCIA DE CATIONES DIVALENTES EN
MATERIALES TIPO HIDROTALCITA Y SU
EFECTO EN LA REACCIÓN DE CONDENSACIÓN
ALDÓLICA DE ACETONA***

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERO QUÍMICO INDUSTRIAL

PRESENTAN:

**LORENA BASAVE CARREÓN
BRENDA MARBÁN GARCÍA**

DIRECTORA DE TESIS:

DRA. MARÍA ELENA MANRÍQUEZ RAMÍREZ

FEBRERO DE 2014





INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS
DEPARTAMENTO DE EVALUACIÓN Y SEGUIMIENTO ACADÉMICO



T-087-13

México, D. F., 24 de junio del 2013.

A las C. Pasantes:

LORENA BASAVE CARREÓN
BRENDA MARBÁN GARCÍA

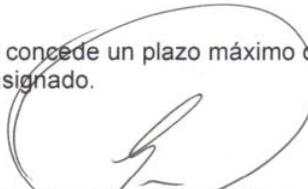
| | | |
|------------|----------|-------------|
| Boleta: | Carrera: | Generación: |
| 2008320045 | IQI | 2007-2011 |
| 2008320248 | IQI | 2007-2011 |

Mediante el presente se hace de su conocimiento que este Departamento acepta que la C. **Dra. María Elena Manríquez Ramírez**, sea orientadora en el tema que propone usted desarrollar como prueba escrita en la opción **Tesis Colectiva**, con el título y contenido siguiente:

"Influencia de cationes divalentes en materiales tipo hidrotalcita y su efecto en la reacción de condensación aldólica de acetona"

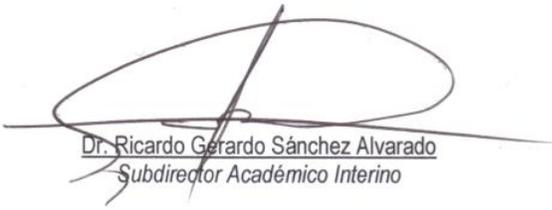
Resumen.
Introducción.
I.- Fundamentación teórica.
II.- Síntesis de hidrotalcitas.
III.- Técnicas de caracterización.
IV.- Evaluación de la actividad catalítica.
V.- Resultados y discusión.
Conclusiones.
Bibliografía.
Anexos.

Se concede un plazo máximo de un año, a partir de esta fecha, para presentarlo a revisión por el Jurado asignado.


Ing. Antonio Salvador Pérez Cárdenas
Presidente de la Academia de
Fisicoquímica


Dra. María Elena Manríquez Ramírez
Directora de Tesis
Ced. Prof. 2299161


Lic. Guillermo Alberto de la Torre Arteaga
Jefe del Departamento de Evaluación y
Seguimiento Académico


Dr. Ricardo Gerardo Sánchez Alvarado
Subdirector Académico Interino



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS
DEPARTAMENTO DE EVALUACIÓN Y SEGUIMIENTO ACADÉMICO



T-087-13

México, D. F., 17 de octubre del 2013.

A las C. Pasantes:

LORENA BASAVE CARREÓN
BRENDA MARBÁN GARCÍA
PRESENTE

Boleta:
2008320045
2008320248

Carrera:
IQI
IQI

Generación:
2007-2011
2007-2011

Los suscritos tenemos el agrado de informar a usted, que habiendo procedido a revisar el borrador de la modalidad de titulación correspondiente, denominado:

"Influencia de cationes divalentes en materiales tipo hidrotalcita y su efecto en la reacción de condensación aldólica de acetona".

encontramos que el citado Trabajo de **Tesis Colectiva**, reúne los requisitos para autorizar el Examen Profesional y **PROCEDER A SU IMPRESIÓN** según el caso, debiendo tomar en consideración las indicaciones y correcciones que al respecto se le hicieron.

Atentamente

JURADO


Dra. Lucia Graciela Diaz Barriga Arceo
Presidente


Dra. María Elena Manríquez Ramírez
Vocal


Dra. Carmen Magdalena Reza San Germán
Secretario

c.c.p.- Expediente
GATA/rcr

RECONOCIMIENTOS

Al Instituto Politécnico Nacional por abrirnos sus puertas y brindarnos el orgullo de ser politécnicos.

A la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas por la formación profesional, la enseñanza de vida, el apoyo brindado en estos años y en la realización de este trabajo.

Al instituto Mexicano del Petróleo por facilitarnos las instalaciones para la realización de esta Tesis.

AGRADECIMIENTOS

A la Dra. María Elena, nuestra directora de tesis por su apoyo incondicional, por su paciencia, por creer en este proyecto, gracias por su invaluable tiempo en la realización de este trabajo.

Con especial cariño a todas las personas que de alguna manera u otra han trascendido en nuestras vidas. Gracias por estar presentes en los momentos difíciles.

ÍNDICE

| | Pág. |
|--|------|
| ÍNDICE DE FIGURAS..... | i |
| ÍNDICE DE TABLAS..... | iii |
| ABREVIATURAS..... | iv |
| RESUMEN..... | v |
| INTRODUCCIÓN..... | 1 |
| PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA..... | 3 |
| HIPÓTESIS..... | 4 |
| OBJETIVOS..... | 4 |
| | |
| CAPÍTULO I: FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA..... | 6 |
| I.1 Condensación aldólica de acetona..... | 6 |
| I.1.1 Catalizadores..... | 7 |
| I.1.2 Mecanismo de reacción en medio básico..... | 12 |
| I.1.3 Productos..... | 14 |
| I.2 Compuestos tipo hidrotalcita..... | 16 |
| I.2.1 Características y propiedades..... | 16 |
| I.2.2 Vías de síntesis..... | 18 |
| I.2.3 Influencia de la relación Mg/Al y de los cationes..... | 23 |
| I.2.4 Descomposición térmica y calcinación..... | 27 |
| I.2.5 Aplicaciones de materiales tipo hidrotalcita..... | 30 |
| | |
| CAPÍTULO II: SÍNTESIS DE HIDROTALCITAS..... | 35 |
| II.1 Metodología de síntesis por coprecipitación..... | 36 |
| II.2 Síntesis de hidrotalcitas binarias..... | 39 |
| II.3 Síntesis de hidrotalcitas terciarias..... | 40 |
| | |
| CAPÍTULO III: TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN..... | 44 |
| III.1 Adsorción/Desorción de N ₂ a -196 °C..... | 44 |

| | |
|---|----|
| III.2 Difracción de Rayos X | 46 |
| III.3 Espectroscopia Raman | 48 |
| III.4 Microscopia Electrónica de Barrido | 50 |
| | |
| CAPÍTULO IV: EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA..... | 53 |
| IV.1 Activación del catalizador..... | 53 |
| IV.2 Reacción de condensación | 55 |
| | |
| CAPÍTULO V: DISCUSIÓN Y RESULTADOS | 58 |
| V.1 Discusión y resultados de las técnicas de caracterización | 58 |
| V.1.1 Adsorción/Desorción de N ₂ a -196 °C | 58 |
| V.1.2 Difracción de Rayos X..... | 59 |
| V.1.3 Espectroscopia Raman | 62 |
| V.1.4 Microscopia Electrónica de Barrido | 64 |
| V.2 Discusión y resultados de la evaluación catalítica | 66 |
| | |
| CONCLUSIONES | 71 |
| BIBLIOHEMEROGRAFÍA | 73 |
| ANEXOS | 82 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | Pág. |
|---|------|
| Figura 1.1 Modelo de activación de AC propuesto para HDT por medio de sitios básicos de Brönsted | 11 |
| Figura 1.2 Reacciones involucradas en la formación de IF | 14 |
| Figura 1.3 Estructura de la HDT | 17 |
| Figura 1.4 Representación del efecto “memoria” de las HDT | 28 |
| Figura 1.5 Principales aplicaciones de HDT | 30 |
| Figura 2.1 Procedimiento de síntesis de HDT por coprecipitación a baja saturación | 36 |
| Figura 2.2 Sistema utilizado para la síntesis | 38 |
| Figura 3.1 Reflexión de RX a partir de dos planos de átomos en un sólido cristalino | 47 |
| Figura 3.2 Difractómetro Panalytical Modelo X’Pert MRD..... | 48 |
| Figura 3.3 Zonas Rayleigh, Stokes y anti-Stokes en el eje energético | 49 |
| Figura 3.4 Espectrómetro de Raman..... | 49 |
| Figura 3.5 Trayectoria producida por MEB | 50 |
| Figura 3.6 Microscopio Quanta 3D FEG, Marca FEI | 51 |
| Figura 4.1 Rampa de calcinación de HDT | 54 |
| Figura 4.2 Instalación experimental del sistema de reacción | 56 |
| Figura 5.1 Difracción de rayos X de HDT sintetizadas | 60 |
| Figura 5.2 Difracción de rayos X de HDT Mg-Al a partir de Mg(OH) ₂ | 61 |
| Figura 5.3 Espectros Raman a) Mg-Al, b)Mg-Zn-Al, c)Mg-Cu-Al, d)Mg-Ni-Al | 63 |
| Figura 5.4 Espectro Raman Mg-Fe-Al | 63 |
| Figura 5.5 Microscopia Electrónica de Barrido de Mg-Cu-Al | 64 |
| Figura 5.6 Microscopia Electrónica de Barrido de Mg-Zn-Al..... | 64 |
| Figura 5.7 Microscopia Electrónica de Barrido de Mg-Ni-Al | 65 |

| | |
|--|----|
| Figura 5.8 Microscopia Electrónica de Barrido de Mg-Fe-Al..... | 65 |
| Figura 5.9 Microscopia Electrónica de Barrido de Mg-Al a partir de Mg(OH) ₂ | 66 |
| Figura 5.10 Gráfica de Conversión vs Tiempo | 67 |
| Figura 5.11 Gráfica de Selectividad de OM | 69 |
| Figura 5.12 Gráfica de Selectividad IF y F | 70 |

ÍNDICE DE TABLAS

| | Pág. |
|---|------|
| Tabla 1.1 Factores que influyen en la preparación de HDL..... | 19 |
| Tabla 1.2 Metales divalentes y trivalentes comunes en la formación de HDL y sus respectivos radios iónicos | 25 |
| Tabla 1.3 Cationes tetravalentes capaces de incorporarse a la estructura HDT, con sus respectivos radios iónicos | 26 |
| Tabla 2.1 pH de precipitación de cationes..... | 35 |
| Tabla 2.2 Reactivos utilizados para la síntesis..... | 37 |
| Tabla 2.3 HDT Mg-Al a partir de Nitratos | 40 |
| Tabla 2.4 HDT Mg-Al a partir de Mg(OH) ₂ | 40 |
| Tabla 2.5 HDT Mg-Ni-Al | 41 |
| Tabla 2.6 HDT Mg-Cu-Al | 41 |
| Tabla 2.7 HDT Mg-Zn-Al | 41 |
| Tabla 2.8 HDT Mg-Fe-Al | 42 |
| Tabla 5.1 Propiedades texturales de HDT..... | 59 |
| Tabla 5.2 Parámetros de celdas y tamaño de cristal de HDL..... | 61 |

ABREVIATURAS

| | |
|-------|---|
| AC | Acetona |
| BET | Brunauer, Emmett, Teller |
| BJH | Barret, Joyner, Halenda |
| DAA | Diacetona alcohol |
| DIF | Detector de ionización de Flama |
| DRX | Difracción de rayos X |
| F | Forona |
| HDL | Hidróxido doble laminar |
| HDT | Hidrotalcita |
| IF | Isoforona |
| IMP | Instituto Mexicano del Petróleo |
| IOM | Iso-Óxido de Mesitilo |
| IUPAC | Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (Siglas en Inglés) |
| MEB | Microscopia Electrónica de Barrido |
| MES | Mesitileno |
| MIC | Metil Isobutil Cetona |
| OM | Óxido de Mesitilo |
| RX | Rayos X |

RESUMEN

El presente estudio muestra el efecto de la incorporación de cationes divalentes en la estructura de materiales tipo HDT sintetizados por coprecipitación. Las estructuras obtenidas fueron identificadas por técnicas de Adsorción/Desorción de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$, MEB, DRX y Raman, lo que mostró la incorporación de los iones en el material, su morfología y las características de HDL. Después de haberse activado cada una de las muestras por medio de calcinación, se llevó a cabo la evaluación de la actividad catalítica, mediante reacciones de condensación aldólica de acetona en fase líquida. Los productos de la reacción fueron identificados por cromatografía de gases y se encontró que la isoforona fue el más abundante en la mayoría de los casos. Los catalizadores mostraron un aumento en su basicidad, lo que promovió una buena conversión del reactivo y productos más estables.

INTRODUCCIÓN

Los catalizadores son utilizados ampliamente en los procesos de síntesis química, ya que además de aumentar significativamente la velocidad de reacción y disminuir la energía de activación necesaria, ofrecen ventajas en la mejora de la producción, eliminando o transformando subproductos no deseados o tóxicos. En cuanto a cuestiones medioambientales, también permiten una producción más limpia y a menudo más barata.

Debido a los costos que suponen las materias primas y la separación de los productos del medio reaccionante, es importante una evaluación de la actividad catalítica, para lo que se debe tomar en cuenta parámetros como la estabilidad del catalizador y principalmente la selectividad. La actividad del catalizador puede optimizarse eligiendo las condiciones de temperatura, presión, concentración del catalizador, de reactivos y el sistema de reacción adecuado; también pueden adicionarse modificadores o promotores de la selectividad. De esta manera solo se consideran métodos catalíticos viables cuando se obtienen selectividades mayores al 90%.

Otro aspecto importante sobre el uso de catalizadores se refiere al tipo de catálisis que se efectúa de acuerdo a las condiciones de la reacción y a la fase de los reactivos. Así la catálisis es diferente según se lleve a cabo en fase homogénea o heterogénea.

En las reacciones homogéneas el catalizador forma una fase con la mezcla reaccionante a diferencia de las reacciones heterogéneas donde el sistema puede ser polifásico, en estos el catalizador generalmente se encuentra en fase sólida y los reactivos pueden encontrarse en cualquier estado además de que conforme se va desarrollando la reacción pueden ocurrir cambios de fase en los reactivos y productos. Esta última resulta de mayor importancia industrial ya que tienen lugar fenómenos superficiales, principalmente de

absorción, por lo que los catalizadores empleados deben de tener buena porosidad y estabilidad mecánica y térmica.

Otras ventajas significativas que ofrece la catálisis heterogénea es la facilidad para recuperar el catalizador, al encontrarse éste en fase distinta a los productos y además estos pueden emplearse sobre un intervalo más amplio de condiciones de operación.

Dentro de la catálisis heterogénea básica se encuentran los catalizadores tipo hidrotalcita (HDT), que pertenecen al grupo de las arcillas aniónicas y representan una amplia área de investigación, que aún se encuentra en desarrollo. Estos materiales están compuestos por una estructura laminar a base de magnesio y aluminio, esta disposición molecular genera cierto exceso de carga positiva por lo que dicho exceso es compensado mediante la intercalación de aniones que generalmente suelen ser carbonatos y agua en el dominio de sus capas, confiriéndole así mayor estabilidad.

Aunque estos materiales se encuentran presentes en la naturaleza también es posible sintetizarlos por diversas vías de manera sencilla y económica, siendo el más empleado la coprecipitación.

Durante la síntesis se pueden introducir elementos que aporten un aumento de sitios básicos en estos materiales, con el fin de mejorar la catálisis. También se consiguen cambios en las propiedades fisicoquímicas calcinando las HDT antes de ocuparlas en una reacción.

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Los materiales tipo HDT representan una área de interés reciente debido a las aplicaciones que se han encontrado para estos materiales, sin embargo su estudio aún se encuentra en desarrollo. Como catalizadores, estos materiales ofrecen ventajas considerables en costos de producción, ya que su síntesis es relativamente barata y en cuanto a cuestiones medioambientales han remplazado o evitado exitosamente el uso de bases tóxicas. Es por ello que se utilizan para catalizar una gran cantidad de reacciones orgánicas.

En vista que la condensación aldólica de acetona sin catalizador solo muestra conversiones menores al 2%, y que además requiere usar temperaturas más altas y equipos especiales comparada con la condensación aldólica de aldehídos, el uso de catalizadores resulta de suma importancia, por lo que requiere que estos demuestren su efectividad, ya sea aumentando la conversión o modificando la selectividad. Sabiendo que un aumento en las propiedades básicas de las hidrotalcitas puede optimizar su actividad catalítica la evaluación de estos materiales a través de la reacción de condensación aldólica a partir de acetona resulta significativa para el estudio de estos catalizadores.

HIPÓTESIS

Es posible aumentar las propiedades básicas de catalizadores tipo hidrotalcita sintetizadas por coprecipitación mediante la inclusión de metales divalentes en su estructura; modificando así su actividad catalítica y evaluando este efecto a través de una reacción de condensación aldólica.

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

- Obtener catalizadores heterogéneos con propiedades básicas del tipo hidrotalcita, así como su caracterización y evaluación en una reacción de condensación aldólica de acetona.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar hidrotalcitas binarias por el método de coprecipitación.
- Sintetizar hidrotalcitas terciarias con cationes divalentes.
- Caracterización de los materiales por Adsorción/Desorción de N₂, Difracción de Rayos X, Espectroscopia Raman y Microscopia Electrónica de Barrido.
- Evaluación del desempeño de los catalizadores por medio de una reacción de condensación aldólica de acetona.

The background features a decorative graphic consisting of three overlapping circles in shades of blue, arranged in a triangular pattern. Two thin, light blue lines intersect at the top left, forming a large 'V' shape that frames the central text. The circles are positioned in the top right, middle, and bottom right areas of the page.

FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA

CAPÍTULO I

CAPÍTULO I: FUNDAMENTACIÓN TEORICA

I.1 Condensación aldólica de acetona

Las reacciones de condensación aldólica son muy importantes en los procesos industriales, y se han convertido en las últimas décadas en uno de los métodos más versátiles para el control de la estereoquímica en compuestos acíclicos y en la preparación de productos naturales complejos.^[1] En combinación con hidrogenaciones posteriores pueden producir una variedad de compuestos clave incluyendo cetonas ramificadas, alcoholes superiores y polialcoholes.

La adición aldólica consiste esencialmente en la combinación de dos moléculas de un aldehído o cetona, produciendo un compuesto β -hidroxicarbonílico.

Para que esta reacción pueda tener lugar, es indispensable la presencia de hidrógenos α . Cuando estos son extraídos de la molécula de aldehído o cetona por la acción de una base, se genera el ion enolato que al ser altamente nucleofílico ataca al grupo carbonílico de la otra molécula, formando así el compuesto llamado aldol que es una contracción de las palabras aldehído y alcohol.

Propiamente la adición aldólica no constituye una reacción de condensación, a menos que dé lugar a la separación de agua o de algún compuesto hidrogenado polar característico de las condensaciones. Sin embargo, esta reacción por una separación posterior de agua, se transforma fácilmente en una verdadera condensación, razón por la cual se le considera entre las reacciones de condensación.

I.1.1 Catalizadores

La condensación aldólica tradicionalmente se realizaba en condiciones prácticas, en presencia de ácidos fuertes como el HCl y el enol se generaba de modo reversible. Por lo que en tiempos más recientes se han empleado bases fuertes como el NaOH acuoso y diluido^[2], que permiten que el ion enolato se forme con gran rapidez y de modo esencialmente irreversible antes de la adición del electrófilo.

Sí consideramos que la condensación aldólica de AC, depende fundamentalmente de la basicidad de los catalizadores, puede ser efectivamente catalizada por una variedad de bases sólidas tales como La_2O_3 , ZrO_2 , $\text{Ba}_7(\text{OH})_2$, y los óxidos alcalinotérreos.^[3]

También las arcillas aniónicas del tipo Hidróxido doble Laminar (HDL) y minerales como la marinerita similar a la Hidrotalcita (HDT), pueden catalizar efectivamente la condensación aldólica, ya que poseen alta selectividad hacia el producto deseado.^[4]

Los óxidos mixtos de Mg-Al obtenidos por descomposición térmica de las arcillas aniónicas HDT presentan propiedades ácidas o básicas superficiales, dependiendo de su composición química. Estos materiales son activos en condensaciones aldólicas y demás reacciones que involucran catálisis ácido-base, tales como Knoevenagel, isomerización de doble enlace, deshidrogenación y deshidratación de alcoholes primarios y secundarios.^[5]

El uso de estos catalizadores básicos sólidos ofrece la ventaja de disminuir los problemas ambientales y de corrosión, lo que permite una separación más fácil y su recuperación.^[6]

Características del catalizador

Dentro de las propiedades más importantes que tiene que reunir un buen catalizador para ser útil en un proceso químico destacan:

Actividad

La actividad puede definirse como la propiedad de aumentar la velocidad de la reacción, en las mismas condiciones de temperatura, presión, concentración, etc. con respecto a la actividad manifestada sin catalizador. En los catalizadores sólidos, la actividad depende directamente de la magnitud de la superficie activa por unidad de masa.

La superficie activa y el área superficial de un sólido dependen en gran medida de la porosidad y del tamaño de los poros del mismo, ya que la superficie de contacto en los sólidos porosos está constituida por sus paredes internas. Entre más pequeñas sean las partículas que constituyen un sólido poroso, más grande será su área superficial específica.

Los poros se clasifican por tamaño en tres grupos:^[7]

- Poros de diámetro superior a 50 nm, que se denominan macroporos.
- Poros de diámetro inferior a 2 nm, denominados microporos.
- Poros de diámetro intermedio (2-50 nm) se conocen como mesoporos.

Normalmente, el área externa de un sólido poroso es despreciable con relación a su área interna. Además el tamaño promedio de sus poros predetermina la forma del transporte de masa entre las fases fluida y absorbida.

Selectividad

La selectividad es la propiedad del catalizador de favorecer el mayor rendimiento de determinada especie entre el conjunto de productos de la reacción. Un catalizador con alta selectividad proporciona un buen rendimiento del producto de interés y reduce la formación de especies secundarias.

La selectividad es una de las propiedades más importantes del catalizador y es determinada por las propiedades de los sitios activos.

La selectividad de una reacción hacia un producto determinado (x) con respecto a un reactivo (A), y esta está definida de acuerdo a la ecuación (1.1):^[8]

$$S = \frac{N_x}{N_{A_0} - N_A} \quad (1.1)$$

Dónde:

N_{A_0} =Número de moles de A en la entrada del reactor.

N_A =Número de moles de A en la salida del reactor.

N_{A_x} =Numero de moles del producto.

Estabilidad

La estabilidad es la propiedad del catalizador de mantener sus cualidades, en especial la actividad y la selectividad durante un tiempo de reacción suficiente para aplicarlo industrialmente. La estabilidad puede expresarse también como el tiempo de vida útil del catalizador. Un buen catalizador debe mantenerse inalterable por un largo tiempo de funcionamiento.

En general, el catalizador pierde eficacia con el tiempo debido a cambios físicos o químicos ocurridos durante la reacción. Esta pérdida de estabilidad se debe a tres factores:

Envejecimiento: Es originado por la disminución de la porosidad y la superficie específica a causa de la cristalización o fusión mutua, generalmente debido al uso de altas temperaturas.

Ensuciamiento: Se debe al depósito de sustancias ajenas a la reacción que bloquean los centros activos del catalizador.

Envenenamiento: Consiste en la adsorción intensa de sustancias extrañas a la reacción que están presentes como impurezas en los reactivos y bloquean los sitios activos del catalizador. El proceso de envenenamiento anula la vida útil del catalizador y éste debe renovarse con una nueva carga de material o mediante un proceso de regeneración finito.^[9]

Catálisis heterogénea

Una de las razones por las que el estudio de la catálisis básica heterogénea no ha sido tan extenso como el de la catálisis ácida es debido a que requiere condiciones de pretratamiento muy severas para activar a los catalizadores. En el pasado los catalizadores básicos se sometían a un pretratamiento a temperaturas bajas, por lo que los centros básicos podían captar dióxido de carbono, agua u oxígeno y con ello perder su actividad. Para evitar la desactivación es preferible usar temperaturas elevadas para activar los centros básicos.^[10]

Comúnmente las reacciones de condensación aldólica se llevan a cabo con catalizadores básicos homogéneos, ya que estos son generalmente más

selectivos. Sin embargo la catálisis heterogénea resulta una mejor opción cuando se consideran los costos y los problemas del proceso de separación.^[11]

En la catálisis heterogénea tienen especial importancia los fenómenos superficiales, sobre todo los de adsorción y las interacciones ácido-base.^[12] Las reacciones tienen lugar en la superficie de los sólidos básicos, donde existen centros activos. Estos pueden actuar como base de Brønsted o de Lewis. En la *figura 1.1* se propone un modelo para explicar la activación de AC en catalizadores HDT, donde los sitios activos abstraen protones de las moléculas de los reactivos para formar carbaniones, comportándose como bases de Brønsted.

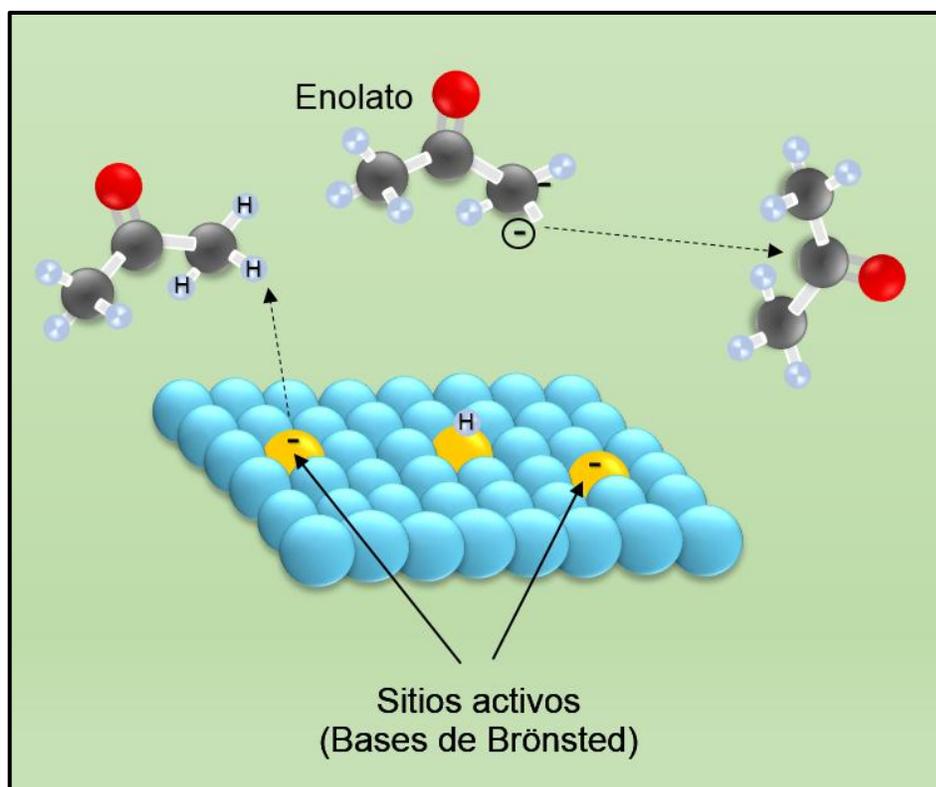


Figura 1.1 Modelo de activación de AC propuesto para HDT por medio de sitios básicos de Brønsted.

Sin embargo, reactivos como las cetonas y los aldehídos se activan en centros básicos sin la transferencia del protón por lo que en este caso los centros básicos actúan como base de Lewis.

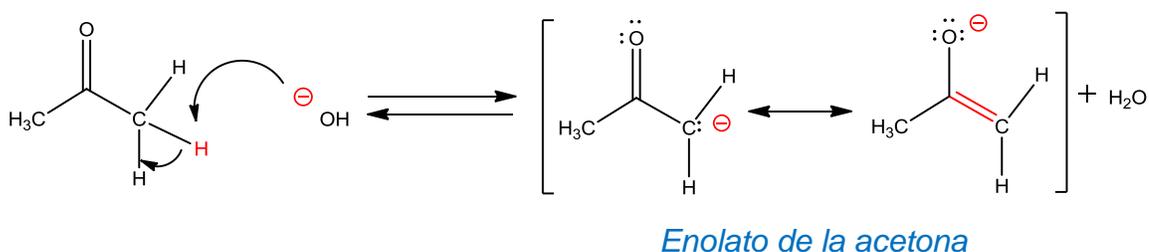
Los procesos catalíticos heterogéneos presentan una serie de características que los diferencian de los homogéneos, uno de los cuales es que el número de centros activos que están expuestos a los reactivos por unidad de volumen del reactor es más elevado, por lo que estos procesos suelen proporcionar elevada actividad y selectividades más bajas.

Los catalizadores heterogéneos industriales deben tener gran superficie específica, buena porosidad y estabilidad mecánica y térmica. Otra ventaja importante frente a los homogéneos es que los catalizadores heterogéneos pueden emplearse en un intervalo mucho más amplio de condiciones de operación, siendo esto de vital importancia cuando el equilibrio obliga a que la reacción se realice en condiciones extremas.

I.1.2 Mecanismo de reacción en medio básico

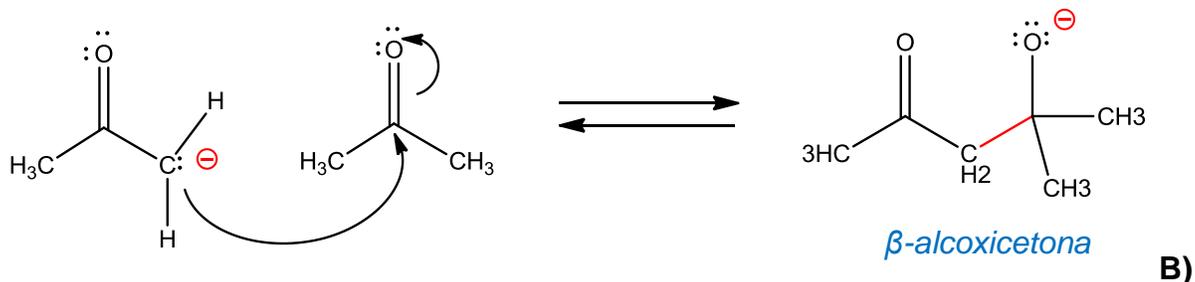
El mecanismo de la condensación aldólica de dos moléculas de AC sobre catalizadores con sitios básicos transcurre en tres etapas:

Etapa A.- Formación del ion *enolato* debido a la sustracción del hidrógeno α .

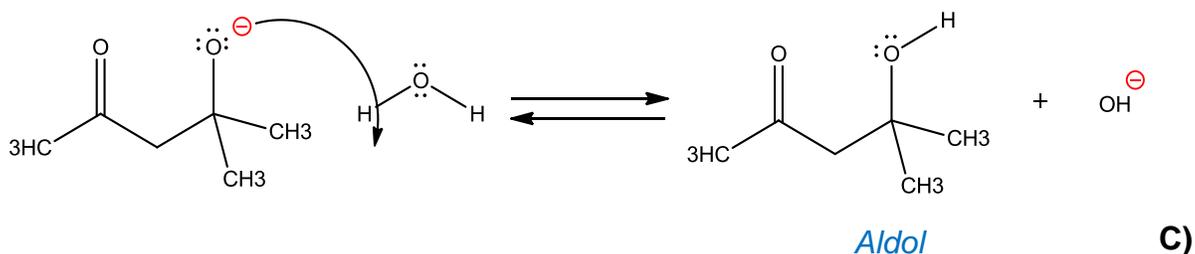


A)

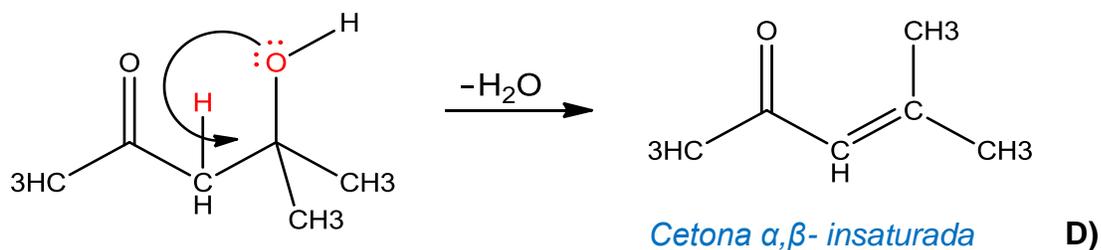
Etapa B.- Ataque nucleófilo del *enolato* al carbonilo de la otra molécula de AC para formar el alcóxido de la cetona.



Etapa C.- Protonación de la *β-alcoxicetona*. El alcóxido arranca un ion OH^- al agua para formar el *aldol*.



Etapa D.- Una vez que se ha formado el *aldol*, su deshidratación origina un compuesto α - β insaturado de tal manera que el doble enlace quede conjugado por el grupo carbonilo.



Esta reacción es altamente reversible y las concentraciones de los productos en el equilibrio suelen ser pequeñas, el agua producida en la

reacción es capaz de hidratar al óxido de mesitilo (OM) formando diacetonaalcohol (DAA), y posteriormente obtener AC (reactivo inicial). La forma de aumentar el rendimiento del proceso es estabilizar los productos, desplazando el equilibrio hacia la derecha, por lo que se debe tratar de eliminar el agua producida en la reacción.

I.1.3 Productos

El interés por los productos de la condensación aldólica resulta importante sobre todo por su uso industrial y en química fina.

Como se observa en la *Figura 1.2*, la condensación aldólica de AC produce inicialmente DAA, este es un líquido claro utilizado como solvente extractor en procesos de purificación para resinas y ceras. También en la fabricación artificial de seda, conservación de tejido animal, en compuestos de limpieza de metales, en la producción de películas fotográficas y en líquidos para frenos.

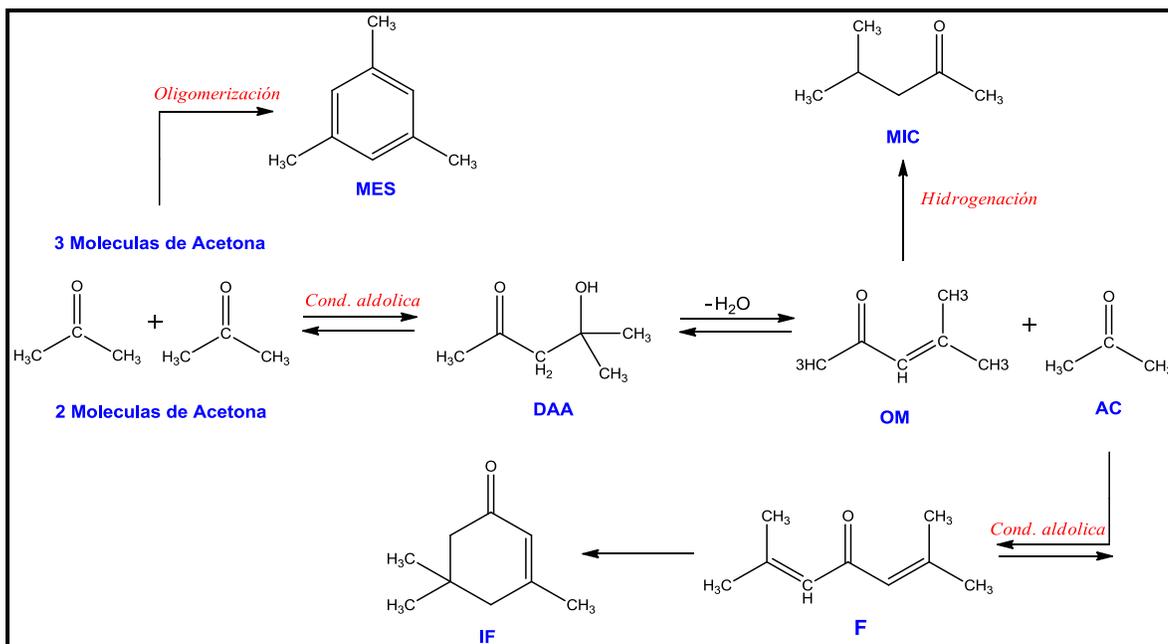


Figura 1.2 Reacciones involucradas en la formación de IF.

La DAA es un compuesto inestable debido a las condiciones de reacción utilizadas, por lo que se deshidrata fácilmente formando OM y también iso-óxido de mesitilo (IOM) como subproducto. El primero es un líquido que se presenta de incoloro a amarillo aceitoso, con olor a menta que es utilizado como disolvente para nitrocelulosa, gomas y resinas, particularmente en lacas, barnices y esmaltes.

En presencia de un metal del grupo VIII el doble enlace carbono-carbono del OM se hidrogena para producir metil Isobutil cetona (MIC). Es posible que este sea el derivado más valioso de la acetona y se utiliza principalmente como disolvente en las industrias de pinturas y recubrimiento; también en los procesos de fabricación, extracción, farmacéuticos y metalúrgicos.

También se usa como un precursor en la síntesis de productos químicos de especialidad incluyendo pesticidas, agentes tensoactivos, y antioxidantes para el caucho.^[13]

La condensación aldólica entre el OM y una tercera molécula de acetona forma Forona (F), la cual por medio de una ciclización interna de Michael, que se da entre el carbono 1 y 6, se reordena, obteniéndose así la isoforona (IF) como producto terminal estable.

La IF es un líquido amarillento con un olor peculiar a menta, de forma natural se encuentra en los arándanos y es comúnmente utilizado como disolvente en tintas de impresión, pinturas, adhesivos, lacas, recubrimientos y pesticidas. También se usa como ingrediente en conservadores de madera.

La oligomerización de acetona también procede vía catálisis ácida, produciendo como subproductos hidrocarburos y Mesityleno (MES). Este es un derivado del benceno utilizado como disolventes en los laboratorios, como materia prima en síntesis orgánicas y en la formación de aerosoles y ozono troposférico.

I.2 Compuestos tipo Hidrotalcita

Las HDT pertenecen a la clase más grande de las arcillas aniónicas, y su nombre es tomado como referencia para designar muchos otros compuestos isomórficos y politipos. La estequiometría de la HDT $[Mg_6Al_2(OH)_{16}][CO_3 \cdot 4H_2O]$ se determinó correctamente por primera vez en 1915 por Manasse^[14], quien además afirmó que los iones carbonato eran esenciales para mantener este tipo de estructura.

En 1942, Feitknecht sintetizó un gran número de compuestos con estructura tipo HDT, las cuales llamó "estructuras de doble capa". Feitknecht postuló que estos compuestos sintetizados estaban constituidos por una capa de hidróxido de un catión, intercalada con otra capa de un segundo hidróxido. Sin embargo esta propuesta fue eliminada por Allman, ya que en un análisis de rayos X, se mostró que los dos cationes se localizaban en la misma capa y sólo los iones de agua y carbonato se encontraban entre la zona interlamina.^[15]

Actualmente, hay incertidumbre acerca de la composición o la disposición de los átomos en las capas y las capas intermedias, los cuales están causando controversia en la literatura.^[16]

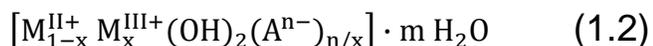
I.2.1 Características y propiedades

Las HDT se usan especialmente después de ser calcinadas^{[14][16]}, ya que se la calcinación les confiere importantes propiedades, tales como:

- Alta área superficial
- Propiedades básicas
- Formación de óxidos mixtos homogéneos estables a tratamientos térmicos, y que por reducción forman metales cristalinos térmicamente estables.

- "Efecto memoria", el cual permite la reconstrucción de la estructura original de las hidrotalcitas.

Los materiales tipo hidrotalcita, son hidróxidos dobles laminares con la siguiente fórmula general (ecuación 1.2):



En donde M^{II+} son los cationes divalentes (Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , etc.) y M^{III+} son cationes trivalentes (Al^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Ga^{3+} , etc.) y A^{n-} representa el anión (Cl^- , $(CO_3)^{2-}$, $(NO_3)^-$, $(SO_4)^{2-}$, iso y heteropolianiones, etc.) entre las capas y m es el agua de cristalización. En la *Figura 1.3*, muestra una estructura esquemática de las HDT's:

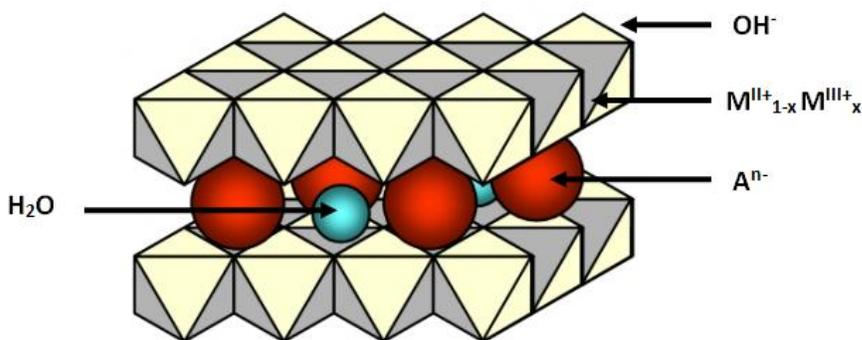


Figura 1.3 Estructura de la HDT.

La estructura de capas de la HDT se deriva de la brucita, $Mg(OH)_2$, donde octaedros de Mg^{2+} (coordinados 6 veces con hidroxilos) están conectados entre sí por sus bordes para formar capas infinitas. Estas capas se mantienen unidas por puentes de hidrógeno.^[18]

Cuando los cationes divalentes (Mg^{2+}) se sustituyen por cationes trivalentes (Al^{3+}) de un radio semejante entonces se tiene un exceso de cargas positivas en las capas y se obtiene la estructura HDT; este exceso se compensa por las cargas negativas (CO_3^{2-}) de los aniones intercalados entre las capas y de moléculas de agua absorbidas del medio ^{[5][16]}. Estas moléculas se encargan de estabilizar la estructura.^[19]

Las principales características estructurales de los materiales tipo HDT son determinadas por la naturaleza de los cationes que forman las capas tipo brucita, la posición de los aniones y las moléculas de agua en la zona interlaminar, y por el tipo de empaquetamiento que presenten las capas. Las capas que contienen al menos dos tipos de cationes tienen estructura como la brucita, donde los diferentes cationes ocupan las cavidades de la configuración en el empaquetamiento de los iones hidroxilos.

Los materiales tipo HDT presentan mayormente simetría romboédrica y son encontrados naturalmente. Mientras que el politipo con simetría hexagonal es la forma más estable a altas temperaturas. De cierto modo la fase hexagonal se ha descubierto en la parte inferior de algunos minerales, mientras que la fase romboédrica se mantiene en la parte extrema.

I.2.2 Vías de síntesis

La estructura de los HDL se debe a diferentes tipos de variables, tales como la relación de los cationes, la forma cristalina, el tamaño del cristal, el tipo de anión y la cantidad de agua en el área interlaminar entre otras. Sin embargo, muy pocas de las características mencionadas se obtienen de forma natural, por lo que el método de síntesis es importante para obtener materiales con las propiedades y composiciones requeridas para cada aplicación.

En la *Tabla 1.1* se muestran algunas variables, las cuales han sido reportadas como factores determinantes en las propiedades de los HDL hechos sintéticamente, estas variables hacen posible producir requerimientos específicos.^[20]

Tabla 1.1 Factores que influyen en la preparación de HDT.

| Variables estructurales | Variables de preparación |
|--|----------------------------|
| Tamaño de los cationes | pH |
| Valor de x | Métodos de preparación |
| Estereoquímica de los cationes | Temperatura de preparación |
| Mezcla de cationes (naturaleza y relación) | Concentración de reactivos |
| Naturaleza de los aniones interlaminares | Envejecimiento |
| Cantidad de agua interlaminar | Lavado y secado |
| Morfología y tamaño de cristal | Presencia de impurezas |

Para la síntesis de HDL existen varios métodos que han tenido éxito, algunos de estos son: coprecipitación, intercambio iónico, reconstrucción basada en el "efecto memoria", síntesis electroquímica, método de reconstrucción estructural, reacción de hidrólisis, síntesis hidrotérmica, entre otros. A continuación se muestran las características principales de las formas de síntesis más importantes.

Método por coprecipitación

La síntesis por coprecipitación consiste en la precipitación simultánea de dos ó más soluciones, dentro de las cuales se tienen cationes. Es el método más útil para preparar grandes cantidades de hidróxidos dobles laminares, permitiendo obtener una gran variedad de cationes y aniones tanto en las láminas como en la región interlaminar^[21]. Después de la coprecipitación,

comúnmente se realiza un tratamiento térmico para aumentar la eficiencia de la precipitación y la cristalinidad de las partículas.

El valor de pH en el cual ocurre la precipitación es muy importante, esto puede modificar tanto la naturaleza como las propiedades de los sólidos obtenidos. A pH bajo, la síntesis transcurre por un mecanismo más complejo y no se completa, por otro lado elevados valores de pH favorecen la segregación de fases. Para la preparación de la mayoría de las arcillas los valores óptimos del pH se encuentra en el intervalo de 8 a 10. También se debe tener en cuenta que una mezcla de cationes varía las condiciones de pH respecto a los cationes puros. La coprecipitación debe ser llevada a cabo en condiciones de baja o elevada sobresaturación, lo que a continuación se detallan.

Coprecipitación a alta sobresaturación

Este método consiste en añadir una solución alcalina que contiene el anión que va a ser intercalado a una solución que contiene cationes divalentes o trivalentes. El exceso de base inicial induce la existencia de un gran número de núcleos de cristalización, lo cual conduce a la formación de hidróxidos dobles laminares cristalizados y también, en algunos casos, la formación de otros compuestos como óxidos o hidróxidos de metales.

El método de coprecipitación de alta saturación se utiliza para:

- Síntesis de hidróxidos dobles laminares bimetálicos y multimetálicos; Carbonatos en la capa intermedia como Cu/Co/Zn-Al-CO_3 y Cu/Zn/Co-Cr-CO_3 que son precursores de catalizadores.^{[22][23]}
- La síntesis de HDL con aniones orgánicos tales como fenil fosfonato^[24], e indol etil-2-carboxilato (ICTA).^[25]

Coprecipitación a baja sobresaturación

Las condiciones de baja saturación son más usadas y requiere mecanismos experimentales controlados. Comúnmente dan origen a precipitados más cristalinos con respecto a aquellos obtenidos mediante condiciones de alta saturación.

A la solución que contiene el anión que va a ser intercalado se le añaden, lentamente y al mismo tiempo, la solución que contiene los cationes divalentes o trivalentes, y la solución de base, llevando un control del pH^[19]. Este método radica en insertar el anión en exceso, lo que puede conducir a su presencia casi únicamente en las capas de interconexión de los HDL formados. Muchos hidróxidos dobles laminares son intercalados con diversos aniones por este procedimiento, tales como: $(\text{CO}_3)^{2-}$, $(\text{NO}_3)^-$, naftaleno-2,6-disulfonato, el tetra-cianoquinodimetano y $[\text{Ni}(\text{EDTA})]^{2-}$.

Las condiciones más comúnmente utilizadas son:

- pH: 7-10.
- Temperatura: 333-353 K.
- Bajas concentraciones de los reactivos.
- Flujos lentos de alimentación de reactivos.
- Secado a bajas temperaturas alrededor de 393 K.

Una variante de este método de coprecipitación de baja sobresaturación es añadir la solución base a una que contenga cationes divalentes y trivalentes, y aniones intercalados. Esta variación ha sido utilizada por Boclair y Braterman.^[26]

Una de las ventajas de la coprecipitación de baja sobresaturación es que conduce a los compuestos cristalizados mejor que en coprecipitación de alta sobresaturación, con la adición lenta de los reactivos (básicos principalmente) y

el control del pH. Esto promueve el crecimiento de las partículas formadas en lugar de la nucleación de partículas de otros ^[16], obteniendo de este modo capas dobles de Mg-Al-NO₃ y Ni-Al-NO₃ con tamaños de partícula de hasta 300 nm.

Por otro lado, en el procedimiento de mezcla en la que los cationes metálicos y aniones se intercalan, puede llevar a la formación de un complejo entre el catión metálico y el anión, lo que hace más difícil la formación de HDL en estado puro o que puede conducir a una intercalación del complejo en la región interlaminar de los HDL, que es aniónico.

Método de reconstrucción de óxidos o estructural

En este método los HDL pasan por una calcinación, la cual provoca la obtención de óxidos mixtos correspondientes. Estos óxidos se ponen en contacto con una solución que contiene un nuevo anión, del que se produce la formación de HDL con el nuevo anión intercalado.

Método de sol-gel

Por este método los HDL se obtienen a partir de alcóxidos metálicos convenientes^[12], los cuales son el resultado de una hidrólisis y polimerización de la solución de alcóxidos metálicos. Con este procedimiento se dificulta la síntesis de HDT puras y frecuentemente se observa una fase excedentaria tipo brucita. Sin embargo, las propiedades texturales de los materiales sintetizados por este método son muy diferentes a los obtenidos por coprecipitación.

Tiene buena homogeneidad, un control relativamente bueno en estequiometría, altas áreas específicas y porosidad. Este proceso consiste en la formación de una suspensión coloidal móvil, la cual se solidifica formando un gel debido a uniones cruzadas internas.

Método de química suave

Este procedimiento llamado "química suave" fue propuesto por Delmas^[27] con el fin de evitar los problemas que presentan otros métodos; como la mala cristalización. Además de que en ocasiones la fórmula química del compuesto no refleja necesariamente la composición final de la solución, la cantidad de aniones incorporados a los HDL son difíciles de controlar y fluctuaciones presente en la composición relacionados con las diferencias en el pH de precipitación en el caso de la coprecipitación.

Aunque varios aniones son propensos a incorporarse por este método, sólo es aplicable para un pequeño número de síntesis de HDL, ya que requiere cationes metálicos con una configuración en 3d y en estado de oxidación.

I.2.3 Influencia de la relación Mg/Al y de los cationes

La relación molar entre cationes divalentes y trivalentes (M^{2+}/M^{3+}) tiene gran influencia sobre las propiedades catalíticas de la HDT. El parámetro x indica esta relación:

$$x = \frac{M^{III}}{[M^{II}+M^{III}]} \quad (1.3)$$

La ecuación 1.3 representa la *relación metálica molar*.^[27] Donde M^{II} y M^{III} son cationes divalentes y trivalentes respectivamente.

Para que se obtenga un compuesto del tipo HDT el parámetro x tiene que alcanzar un valor comprendido en el intervalo de 0.20 – 0.33^[29]. Aunque otros autores^[30], han encontrado que este intervalo es de 0.25 – 0.4. Si el valor de x cae fuera este rango significa que hay un incremento en la carga positiva de las láminas y este exceso tendría que compensarse con los aniones situados

en la región interlaminar dando lugar a la formación de hidróxidos u óxidos libres del catión en exceso mezclados con la HDT.

Si la relación Mg/Al alcanza valores altos se incrementa el número de octaedros que contienen Al, lo que dirige la síntesis hacia la formación de $\text{Al}(\text{OH})_3$. Análogamente valores menores de esta relación significa una elevada densidad de carga en los octaedros que contienen Mg, lo que favorece la obtención de $\text{Mg}(\text{OH})_2$.^[20] Además si el parámetro x es menor de 0.2 los aniones serán insuficientes para mantener las láminas separadas, lo que provocaría el colapso.

Influencia de los cationes

La sustitución de los cationes Mg^{2+} y Al^{3+} o del anión interlaminar por otros elementos, pueden modificar la basicidad de la HDT, la distancia entre cationes dentro de las láminas y el espaciado basal.

Ésta sustitución está condicionada por el tamaño iónico. No obstante, la estructura es lo suficientemente flexible como para permitir la sustitución de cationes trivalentes, divalentes o monovalentes en los huecos octaédricos cuyos radios iónicos varían entre 0,53 Å (Al^{3+}) y 0,99 Å (In^{3+}). Además el catión trivalente siempre se encontrará en menor cantidad que el divalente, de esta forma la carga residual de los cationes trivalentes, obliga a que se distribuyan entre los divalentes y no puedan estar muy cerca entre ellos por la repulsión electrostática (regla de Lowestein).

Existe una gran combinación de iones divalentes y trivalentes que pueden utilizarse para la formación de HDL. Se muestran algunos de los más importantes en la *Tabla 1.2*.

El ion Mg^{2+} puede ser sustituido en su totalidad por iones Ni^{2+} o hasta un 45% por los iones Cu^{2+} y Zn^{2+} . Los iones de Al^{3+} pueden ser sustituidos por otros iones trivalentes tales como Fe^{3+} , Cr^{3+} y V^{3+} .

Algunos iones grandes como: Pd, Cd, Y, Ca y La pueden incorporarse en la estructura de la HDT distorsionando el apilamiento cercano o haciendo combinaciones con otros cationes, como en el caso de los sistemas MgCdAl y MgAl-La.

Tabla 1.2 Metales divalentes y trivalentes comunes en la formación de HDL y sus respectivos radios iónicos.

| M^{+2} | Radio iónico (nm) | M^{+3} | Radio iónico (nm) |
|-----------|-------------------|-----------|-------------------|
| Fe | 0.061 | Al | 0.054 |
| Co | 0.065 | Co | 0.055 |
| Ni | 0.069 | Fe | 0.055 |
| Mg | 0.072 | Mn | 0.058 |
| Cu | 0.073 | Ga | 0.062 |
| Zn | 0.074 | Rh | 0.067 |
| Mn | 0.083 | Ru | 0.068 |
| Pd | 0.086 | Cr | 0.069 |
| Ti | 0.086 | V | 0.074 |
| Cd | 0.095 | In | 0.080 |
| Ca | 0.100 | Y | 0.090 |
| | | La | 0.103 |

Cuando los cationes que forman parte de la estructura laminar son metales de transición se pueden llevar a cabo reacciones de hidrogenación de anillos aromáticos o acetilénicos (cuando se incorpora Pd), oxidaciones y epoxidación de olefinas (cuando llevan incorporados V, Mo o W). Como

consecuencia de esta sustitución de iones Mg y Al, la HDT puede emplearse como precursor para la preparación de óxidos metálicos homogéneos o muestras metálicas con un elevado grado de dispersión sobre un soporte óxido.^[31]

Existen HDT compuestas de cationes divalentes y trivalentes del mismo metal tal es el caso de metales como Fe, Co y Ni, aunque no son comunes. Siendo las formadas por Fe (II) y Fe (III) las más estudiadas.

Aunque la síntesis de HDT con cationes tetravalentes también ha sido propuesta^[32] para sustituir parte de los iones trivalentes es menos común. Inclusive se han realizado sistemas monovalentes como Li-Na-Al.^[33] Por ello pueden utilizarse los siguientes iones que se muestran en la *Tabla 1.3*.

Tabla 1.3 Cationes tetravalentes capaces de incorporarse a la estructura HDT, con sus respectivos radios iónicos.

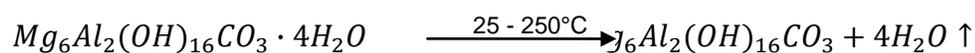
| M^{+4} | Radio Iónico (nm) |
|----------|-------------------|
| V | 0.058 |
| Ti | 0.061 |
| Sn | 0.069 |
| Zr | 0.072 |
| Li | 0.076 |
| Na | 0.102 |

Aun teniendo un radio iónico adecuado existen algunos cationes que no precipitan en forma de HDT y lo hacen en otras formas, tal es el caso del cobre que lo hace en forma de malaquita $[Cu(OH)_2 CO_3]$. Esto se debe a que es más favorable energéticamente en este caso la formación de estructuras octaédricas distorsionadas (efecto Jahn Teller).^[20]

I.2.4 Descomposición térmica y Calcinación

En los compuestos tipo HDT los cationes están muy próximos entre sí, por lo que generalmente un tratamiento térmico de calcinación permite obtener mezclas homogéneas de óxidos dispersos con una elevada superficie específica.^{[17][30]}

Las reacciones que tienen lugar durante este tratamiento térmico son las siguientes:



La descomposición se puede dividir en diferentes etapas^[34]:

- A temperaturas inferiores a 250°C, los compuestos tipo HDT expulsan las moléculas de agua interlaminar a través de los huecos de la superficie, sin cambios apreciables en la morfología o en la relación M^{2+}/M^{3+} del compuesto.
- A temperaturas comprendidas entre 250 y 450°C se desprenden los iones carbonatos y el sólido resultante está parcialmente deshidroxilado. Se forma la fase $Mg_6Al_2O_{18}(OH)_2$, esto trae consigo el colapso del arreglo laminar, lo que aumenta considerablemente el área superficial.
- Si se calcina a temperaturas comprendidas entre 450 y 900°C se transforma en una fase catalítica inactiva periclusa (MgO) y espinela

(MgAl_2O_4).^[35] Algunos investigadores han encontrado que entre 500° y 600°C se forma una solución sólida de óxidos mixtos y que por arriba de 600°C, el resultado de una mezcla de óxidos empieza a perder área superficial y volumen de poro.^{[29][36][37]}

Características de los productos de calcinación de HDT

La temperatura de calcinación de las HDT tiene un efecto muy importante y provoca diversos cambios en sus propiedades fisicoquímicas, ya que se da lugar la formación de fases meta-estables por lo que área superficial, volumen de poro y estructura depende de la temperatura de calcinación.

Además de que las HDT calcinadas tienen la capacidad de reconstruir su estructura laminar inicial cuando se ponen en contacto con soluciones acuosas que contengan al anión inicial u otra diferente (*Figura 1.4*), a esto se le conoce como "efecto memoria".^[17]

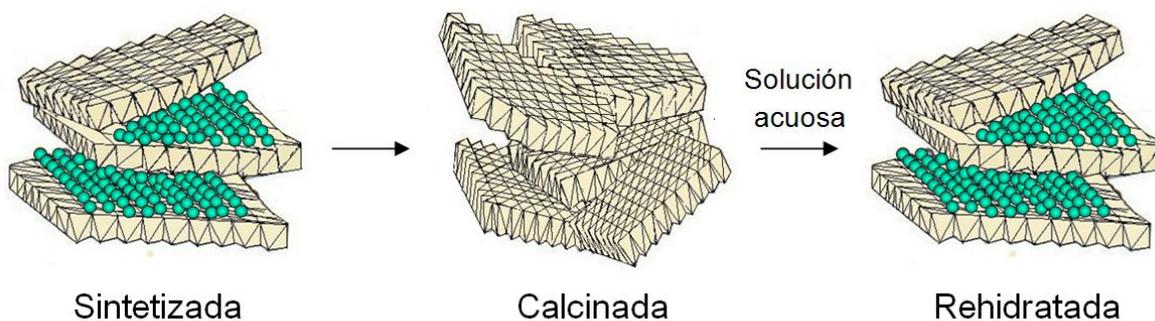


Figura 1.4 Representación del efecto “memoria” de las HDT’s

Descubrimientos recientes indican que la reconstrucción también puede llevarse a cabo en fase gaseosa al poner en contacto una HDT calcinada con el medio ambiente y sin necesidad de proporcionarle energía, ésta reaccionara con el vapor de agua y con el CO_2 presentes en el entorno.^[38]

El efecto memoria puede ser utilizado para modificar post-síntesis a los HDL, Este método permite obtener una base sólida de Brönsted de fuerza básica moderada pero suficiente para catalizar varias reacciones de interés en química orgánica (condensación aldólica, condensación de Knoevenagel, adición de Michael, etc.).^[39]

Esta reconstrucción será completa si se ha producido la calcinación a bajas temperaturas. Si contiene metales de transición en su estructura es más difícil que se produzca la reconstrucción que si contiene cationes con una configuración electrónica determinada probablemente debido a la estabilidad proporcionada por la espinela formada.

La fuerza de los sitios básicos en las HDT calcinadas arriba de 600°C es 150 veces mayor que en el caso de MgO puro calcinado a 600°C debido a que poseen tres tipos de centros básicos.^[40]

- Grupos hidroxilos terminales (se comportan como centros básicos de Brönsted).
- Pares ácido – base (O^{2-} - M^+). En este caso O^{2-} sería el centro básico y el Cation M^+ el centro ácido.
- Oxígenos terminales: O^{2-}

Esto sucede porque al someterse a calcinación se deshidroxilan y descarbonatan mostrando propiedades de base sólida de Lewis.

Adicionalmente, no solo los valores de área específica en las HDT calcinadas arriba de 600°C son entre 3 y 4 veces mayores, sino que la resistencia a la sinterización en condiciones de 50 % vapor de agua 50 % N_2 es de 3 a 4 veces mayor que el MgO.^[41]

Resulta de gran interés el estudio del tratamiento térmico de las HDT obtenidas, ya que ésta conduce a la obtención de una mezcla de óxidos de los

cationes involucrados en la síntesis, confiriéndoles importantes propiedades catalíticas a estos materiales al obtenerse una buena dispersión metálica de los cationes. Además de que la calcinación permite obtener catalizadores específicos que permiten efectuar reacciones con moléculas orgánicas de gran tamaño, evitándose el impedimento estérico característico en sólidos microporosos.

I.2.5 Aplicaciones de los materiales tipo hidrotalcita.

Los materiales tipo HDT están despertando en la actualidad un elevado interés, que se encamina en gran medida a la obtención de productos en química fina con un impacto ambiental menor, además de muchas otras aplicaciones prácticas (*Figura 1.5*), donde son utilizadas tal cual o principalmente después de su calcinación.^[42]



Figura 1.5 Principales aplicaciones de HDT's

Aplicación en la catálisis de reacciones orgánicas

El estudio de reacciones orgánicas catalizadas por HDT presenta ventajas importantes como son la fácil modificación de la estructura porosa y superficial, fácil separación del medio de reacción, área superficial en el intervalo $100-300 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, ser un catalizador reutilizable, dispersión homogénea de sus elementos, efectos sinérgicos entre los elementos que la componen lo que favorece sus propiedades básicas y efecto de memoria, lo que permite la reconstrucción del material en condiciones suaves.

En catálisis básica se pueden utilizar las propias arcillas aniónicas tipo HDT, o los óxidos mixtos metálicos que se obtienen en su calcinación, para catalizar gran cantidad de reacciones:

- Soporte de catalizadores de Ziegler en la polimerización de olefinas.^[43]
- Condensación aldólica entre compuestos carbonílicos.^[44]
- Reacción de Wittig para la síntesis de alquenos, por interacción de una sal de fosfonio con una cetona o un aldehído.^[45]
- Condensación de Knoevenagel de benzaldehído con compuestos que poseen grupos metilénicos activados (U. Constantino, 2003).
- Condensación de Claisen-Schmidt mediante la cual se sintetizan chalconas, utilizadas en la industria farmacéutica.^[46]
- Alquilación de compuestos aromáticos por alcoholes.^[47]
- Reacción de oxidación de Baeyer-Villiger de varias cetonas usando oxígeno molecular y benzaldehído, y como catalizadores compuestos tipo hidrotalcita que incorporan pequeñas cantidades de iones metálicos de transición.^[48]
- Condensación de Michael.

Aplicación como intercambiadores aniónicos y como adsorbentes

Las HDT pueden ser utilizadas como intercambiadores aniónicos ya que muestran una capacidad de intercambio de 2-3 meq/g, la cual es similar a la que poseen las resinas comunes de intercambio iónico. Aunque se debe tomar en cuenta que la accesibilidad hacia la región interlaminar depende de la naturaleza del anión en cuestión. También son utilizadas como intercambiadores iónicos en el tratamiento del agua de enfriamiento procedente de reactores nucleares.^[49]

Además la síntesis de las HDT por si mismas pueden ser directamente aplicada al tratamiento de aguas residuales, en la eliminación de aluminio de los sistemas de recuperación de los molinos de pulpa cerrados del tipo kraft.^[50]

Las propiedades de adsorción de las HDT calcinadas permiten aplicaciones tales como: adsorción de óxidos de azufre^[51], eliminación de impurezas, y la purificación de ciclohexanona obtenida a partir de ácidos orgánicos.^[52] También se ha demostrado que Las HDT despliegan una marcada capacidad para la eliminación de pequeñas cantidades de impurezas ácidas, las cuales no pueden ser removidas por otros adsorbentes convencionales. Este es el caso de las trazas de impurezas que están presentes en aceites lubricantes y en plastificantes sintéticos. También pueden ser utilizadas para adsorber el HCl generado durante la descomposición térmica del cloruro de vinilo, actuando así como estabilizador en contra de su degradación por calor o luz UV.^[53]

Aplicaciones farmacéuticas

La aplicación principal de HDT's tipo MgAl es como agente para el tratamiento de las úlceras pépticas, por sus propiedades básicas actúa como un efectivo antiácido además de que inhibe la actividad de la pepsina.

Además debido a su buena capacidad de absorción ha sido utilizada para: producir anti-inflamatorios (reemplazando el carbonato con ácido salicílico) y para estabilizar derivados de isocarbostiril (usado en el tratamiento terapéutico de enfermedades cardíacas) al reducir fuertemente su degradación. Sin embargo, esta gran capacidad de absorción puede ser asociada con efectos negativos durante su uso en conjunto con agentes anticolinérgicos y/o citoprotectores.

También ha sido reportada la utilización de materiales del tipo HDT que contienen hierro en el tratamiento de deficiencias de este elemento y también su uso en la preparación de pomadas y cataplasmas para la protección de piel dañada.

Otras aplicaciones

Una de las principales aplicaciones de las HDT es su uso como retardadores de flama^[54], ya que el producto de su descomposición actúa como diluyente lo cual mejora su efecto retardador por lo que son preferidos sobre otros materiales tales como la alúmina hidratada.

También se emplea como aditivos de polímeros que trabajan a altas temperaturas, de hecho en los últimos años una gran cantidad de patentes ha sido desarrollada para la utilización de estos materiales en la purificación y estabilización de polímeros.

The background features three overlapping circles in shades of blue, arranged in a triangular pattern. Two thin, light blue lines intersect to form a large 'V' shape that frames the central text. The circles have a layered, 3D effect with varying shades of blue.

SÍNTESIS DE HIDROTALCITAS
CAPÍTULO II

CAPÍTULO II: SÍNTESIS DE HIDROTALCITAS

La elección del método adecuado de síntesis está determinada, en algunos casos, por la naturaleza de los cationes a precipitar, debido a la simplicidad y los buenos resultados que ofrece el método de coprecipitación, es el más utilizado para la preparación de diversos tipos de arcillas aniónicas, entre ellas las HDT.

La síntesis de compuestos tipo HDT por el método de coprecipitación se puede efectuar en condiciones de baja y alta saturación. Estas condiciones pueden ser alcanzadas por métodos físicos (evaporación) o químicos (variación del pH, etc.). En el caso de las HDT, la variación del pH es el más empleado.

El valor de pH adecuado para la síntesis tiene que ser mayor o igual al cual el hidróxido más soluble se precipita. En la *Tabla 2.1* se muestran el valor de pH al cual precipitan los hidróxidos más comunes empleados en la preparación de HDL y se puede observar que el rango para efectuar la coprecipitación de estos hidróxidos es de 8 a 10, siendo el Al^{3+} el primero en precipitarse.

Tabla 2.1 pH de precipitación de cationes.^[13]

| Catión | pH a $[10^{-2}]$ M | pH a $[10^{-4}]$ M |
|-----------|--------------------|--------------------|
| Al^{3+} | 3.9 | 8 |
| Cr^{3+} | 5 | 9.5 |
| Cu^{2+} | 5 | 6.5 |
| Zn^{2+} | 6.5 | 8 |
| Ni^{2+} | 7 | 8.5 |
| Fe^{2+} | 7.5 | 9 |
| Co^{2+} | 7.5 | 9 |
| Mn^{2+} | 8.5 | 10 |

Además de controlar el pH de precipitación, también se requiere controlar la temperatura de reacción, la velocidad de adición de la solución que contiene las sales metálicas y la solución alcalina empleada como agente de precipitación.

II.1 Metodología de síntesis por coprecipitación

Las HDT's utilizadas en este trabajo fueron sintetizadas mediante coprecipitación a sobresaturación baja, empleando soluciones acuosas de nitratos como precursores de los cationes, de acuerdo al procedimiento de síntesis que se ilustra en la *Figura 2.1*.

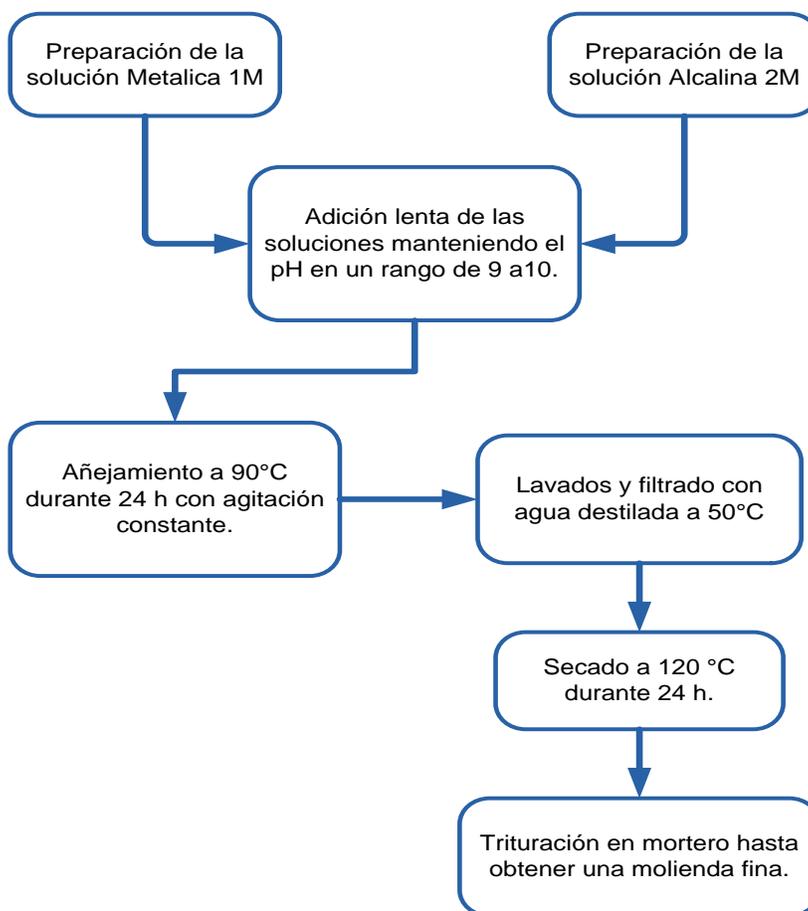
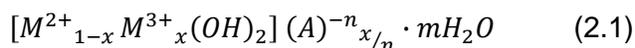


Figura 2.1 Procedimiento de síntesis de HDT's por coprecipitación a baja saturación.

Para la preparación de 25 g de material se realizaron cálculos en base a una relación molar de cationes $M^{2+}/M^{3+} = 3$ ($X=0.25$) y un porcentaje del 5% del catión terciario, de acuerdo a la ecuación 2.1 estequiométrica.



Las soluciones requeridas para la síntesis fueron preparadas con reactivos marca sigma- Aldrich que se enlistan en la *Tabla 2.2*.

Tabla 2.2 Reactivos utilizados para la síntesis.

| Compuesto | Formula | Peso molecular | % pureza |
|---------------------------------------|--|----------------|----------|
| Nitrato de aluminio nonahidratado | Al(NO ₃) ₃ •9H ₂ O | 375.13 | 99.997 |
| Nitrato de Magnesio hexahidratado | Mg(NO ₃) ₂ •6H ₂ O | 256.41 | 99.6 |
| Nitrato de Cobre (II) | Cu(NO ₃) ₂ •XH ₂ O | 187.56 | 99.999 |
| Nitrato de Zinc (II) hexahidratado | Zn(NO ₃) ₂ •6H ₂ O | 297.49 | 98 |
| Nitrato de Níquel (II) hexahidratado | Ni(NO ₃) ₂ •6H ₂ O | 290.79 | 99.999 |
| Nitrato de Hierro (III) nonahidratado | Fe(NO ₃) ₃ •9H ₂ O | 403.85 | 98.2 |
| Hidróxido de Magnesio | Mg(OH) ₂ | 58.37 | 95 |
| Hidróxido de potasio | KOH | 56.1 | 100 |
| Carbonato de potasio | K ₂ CO ₃ | 138.2 | 100 |

El sistema utilizado para la síntesis se esquematiza en la *Figura 2.2*, se trata de un sistema discontinuo constituido por los siguientes elementos:

Sistema de adición-precipitación

Consiste en un matraz redondo de tres vías Pyrex de 3L de capacidad que actúa como un reactor de mezcla completa, conectado a él, dos embudos de adición, uno de los cuales contiene la solución metálica con los iones a precipitar y en el otro la solución alcalina que actúa como agente precipitante.

Sistema de calefacción-agitación

Formado por una canastilla de calentamiento con agitador magnético Electromantle serie EMA. Que mantiene los reactivos de la síntesis a una temperatura de 90°C y una velocidad de agitación de 200 rpm.

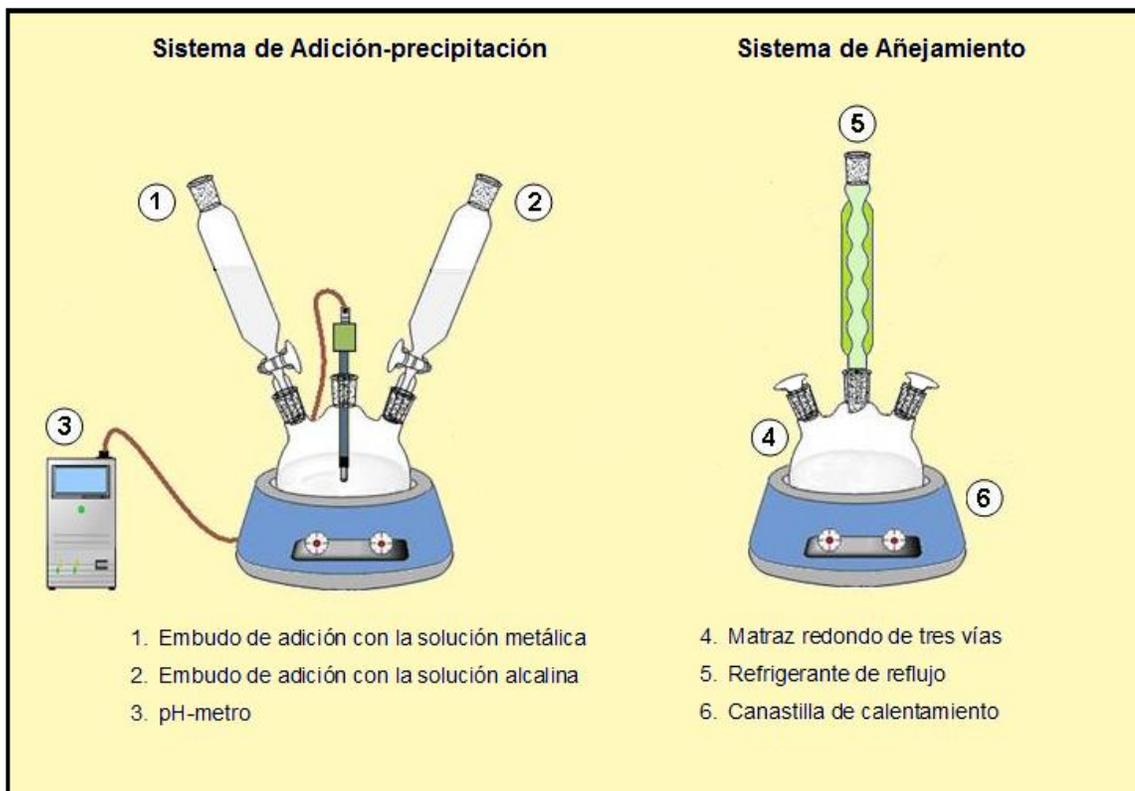


Figura 2.2 Sistema utilizado para la síntesis

Procedimiento

Para la solución alcalina 2 M se disolvieron 74.8 g de KOH y 92.14 g de K_2CO_3 y se aforó con agua destilada en un matraz para aforo Pyrex de 1L. Esta solución se ocupó tanto para las síntesis de las HDT binarias como para las terciarias sirviendo como reguladora del pH.

Las soluciones metálicas que contienen los iones de Magnesio, Aluminio y el catión divalente en el caso de las terciarias, se prepararon con las sales de estos elementos. Las cantidades fueron diferentes en cada caso, de acuerdo a los cálculos realizados para cada muestra.

La adición de las dos soluciones fue simultánea con goteo lento y continuo y regulación manual de la velocidad de adición, El monitoreo de pH se efectuó con un pH metro marca Orión de 250 A y se mantuvo en un rango de 9 a 10.

Una vez que la solución metálica terminó de precipitarse, se mantuvo el sistema en añejamiento con reflujo por 24 horas, agitación y temperatura constante de 90°C. Pasado ese tiempo, la suspensión obtenida fue filtrada al vacío y lavada con agua destilada tibia, monitoreando el pH de las aguas de lavado hasta obtener un valor de 7, aproximadamente después de 6 lavados.

La torta obtenida fue secada en una estufa a 120 °C por 24 h. Una vez seco el material obtenido, se trituró, se pesó y se etiquetó.

II.2 Síntesis de HDT's Binarias

Los reactivos y las cantidades necesarias para la preparación de las soluciones metálicas de las HDT binarias Mg-Al a partir nitratos y de hidróxido de Magnesio se presentan en la *Tabla 2.3* y *Tabla 2.4* respectivamente.

Tabla 2.3 HDT Mg-Al a partir de Nitratos.

| SOLUCIÓN METÁLICA 1 M | |
|---|-----------|
| Mg(NO₃)₂•6H₂O | 66.62 g |
| Al(NO₃)₃•9H₂O | 32.36 g |
| H₂O | 303.01 mL |

Tabla 2.4 HDT Mg-Al a partir de Mg(OH)₂

| SOLUCIÓN METÁLICA 1M | |
|---|-----------|
| Mg(OH)₂ | 15.90 g |
| Al(NO₃)₃•9H₂O | 32.36 g |
| H₂O | 331.07 mL |

El procedimiento para la elaboración de la solución activa con los iones a precipitar es el mismo para todos los casos. Los reactivos se pesan en una balanza analítica y se disuelven en un vaso de precipitados con agua destilada. La solución alcalina que se ocupó para regular el pH fue la misma.

II.3 Síntesis de HDT terciarias

Para la preparación de las HDT terciarias Mg-Ni-Al, Mg-Cu-Al y Mg-Zn-Al se ocuparon sales precursoras de los cationes divalentes y se siguió el mismo procedimiento que el de las binarias tanto en la síntesis como en la preparación de las soluciones. La diferencia consistió en los cálculos de la relación de iones divalentes/trivalentes de acuerdo al sistema terciario, para un porcentaje de 5% del catión divalente. Las cantidades necesarias de los reactivos se presentan en las siguientes tablas.

Tabla 2.5 HDT Mg-Ni-Al

| SOLUCIÓN METÁLICA 1M | |
|---|-----------|
| Mg(NO₃)₂•6H₂O | 42.15 g |
| Al(NO₃)₃•9H₂O | 23.26 g |
| Ni(NO₃)₂•6H₂O | 6.49 g |
| H₂O | 217.87 mL |

Tabla 2.6 HDT Mg-Cu-Al

| SOLUCIÓN METALICA 1M | |
|---|-----------|
| Mg(NO₃)₂•6H₂O | 42.77 g |
| Al(NO₃)₃•9H₂O | 23.25 g |
| Cu(NO₃)₂•XH₂O | 3.72 g |
| H₂O | 219.92 mL |

Tabla 2.7 HDT Mg-Zn-Al

| SOLUCIÓN METÁLICA 1M | |
|---|-----------|
| Mg(NO₃)₂•6H₂O | 42.71 g |
| Al(NO₃)₃•9H₂O | 23.21 g |
| Zn(NO₃)₂•6H₂O | 6.01 g |
| H₂O | 217.42 mL |

Se sintetizó también, una HDT terciaria a partir de nitrato de hierro III, aportando así un catión trivalente que sirvió como parámetro para la comparación del efecto en la actividad catalítica. En la *Tabla 2.8* se describen las cantidades de los reactivos para la elaboración de la solución formadora de la HDT.

Tabla 2.8 HDT Mg-Fe-Al

| SOLUCION METÁLICA 1M | |
|---|-----------|
| Mg(NO₃)₂•6H₂O | 56.80 g |
| Al(NO₃)₃•9H₂O | 18.75 g |
| Fe(NO₃)₃•9H₂O | 9.68 g |
| H₂O | 258.26 mL |

Los cálculos realizados para determinar las cantidades de los reactivos necesarios para la síntesis de las HDT's y de la solución alcalina, se explican con detalle en los anexos (Ver anexos 1-4).

The background features a decorative graphic consisting of three overlapping circles in shades of blue, arranged in a triangular pattern. Two thin, light blue lines intersect at the top center, forming a large 'V' shape that frames the circles. The text is centered within this graphic.

TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN
CAPÍTULO III

CAPÍTULO III: TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

III.1 Adsorción/Desorción de N₂ a -196 °C

Esta técnica de análisis nos proporciona el área superficial, el volumen y la distribución del tamaño de los poros. Está fundamentada en el fenómeno de fisisorción, el cual se produce cuando un gas absorbible interactúa por Van der Waals con la superficie de un sólido, produciendo así un equilibrio entre las moléculas en fase gaseosa y las moléculas absorbidas, lo que nos permite obtener información sobre el área y la estructura porosa de un sólido.^[55]

Es una de las técnicas más utilizada para la determinación del área superficial de sólidos porosos. Este proceso criogénico se lleva a cabo a la temperatura de saturación del nitrógeno líquido (-196°C a presión atmosférica). Se mide la cantidad de N₂ absorbido sobre la muestra, en función a la presión parcial del gas. Cuanto más progresa la adsorción, disminuye la presión del sistema hasta alcanzar el equilibrio. Con la cantidad adsorbida a diferentes presiones, se traza una isoterma de adsorción en la cual se presenta el volumen adsorbido en función de la presión de equilibrio.

De las isotermas de adsorción se obtiene información de la distribución de tamaño de poro de la muestra, con la ayuda de la gasificación normalizada por la IUPAC.

La manera comúnmente usada para calcular el área superficial de un sólido, partiendo de la isoterma de adsorción de gases, es encontrar el valor de la monocapa a partir de la ecuación 3.1 del método Brunauer, Emmett y Teller (BET):

$$\frac{p}{V(p^0-p)} = \frac{1+(c-1)}{V_m c} \cdot \frac{p}{p^0} \quad (3.1)$$

Siendo: V_m es la capacidad de la monocapa, c es una constante que relaciona la energía libre, entalpía y entropía de adsorción e indica el calor de adsorción del gas sobre el sólido^[56], p es la presión de equilibrio y p^0 es la presión de saturación del vapor.

A partir de la ecuación anterior se obtiene el volumen de la monocapa (V_m) y a partir del área transversal de la molécula de N_2 adsorbida, se calcula el área específica del adsorbente de acuerdo a la ecuación 3.2:

$$S_{BET} = \frac{V_m \cdot N \cdot A_m \times 10^{-20}}{V_n \cdot M} \quad (3.2)$$

Siendo: S_{BET} es el área específica, N el número de Avogrado, M es la masa del sólido, A_m es el área transversal del adsorbato y V_n es el volumen de un gas condiciones normales de temperatura y presión.

La teoría BET está desarrollada por Langmuir, incorporando el concepto de multicapa, donde las fuerzas de activación en la condensación de gases son también responsables de la energía de enlace en la adsorción multicapa.

La distribución de volumen de poro se determina cuando la isoterma de adsorción permite relacionar la cantidad de adsorbato adquirido en un paso, con el tamaño medio de los poros llenados en ese mismo paso. El cálculo de la distribución de volumen de poro se puede determinar mediante el método desarrollado por Barrett, Joiner y Halenda (BJH)^[57] denominado más comúnmente como modelo B.J.H., según la ecuación 3.3:

$$V_k = R_k \left[V_k^c - (t_{x(k-1)} - t_{xk}) \sum_{i=1}^{k-1} S_i \frac{(r_i - t_x)}{r_i} \right] \quad (3.3)$$

Siendo: V_k es el volumen de los poros que se han vaciado de condensado; k comprendido entre las presiones $x_{(k-1)}$ y x_k ; V_k^c es la variación total de volumen entre las presiones $x_{(k-1)}$ y x_k ; t_{xk} y $t_{x(k-1)}$ son los espesores de

la capa adsorbida correspondientes a las presiones x_{k-1} y x_k ; r_i es el radio medio correspondiente al intervalo i y S_i se área; y R_k se calcula según la siguiente ecuación 3.4:

$$R_k = \left(\frac{r_k}{r_k - t_{xk}} \right)^2 \quad (3.4)$$

Donde r_k representa el radio medio.

El método BJH es para poros cilíndricos, pero puede generalizarse para diferentes modelos geométricos de porosidad utilizando en cada caso factores geométricos adecuados.

III.2 Difracción de Rayos X

La DRX es una técnica de vital importancia para el análisis cualitativo y cuantitativo de compuestos cristalinos.

Los rayos X son una radiación electromagnética de longitud de onda corta de aproximadamente 1 \AA (10 a 0.01 nanómetros), que es la medida del tamaño de un átomo. Son producidos por la desaceleración de electrones de elevada energía o por transiciones electrónicas que implican a los orbitales atómicos más internos.

DRX consiste básicamente en hacer incidir un haz de rayos X sobre una muestra sólida, el cual es difractado en el espectro por las fases cristalinas en función de la distancia entre los planos atómicos de la fase y el ángulo de difracción 2θ . Este comportamiento se rige por la ley de Bragg (ecuación 3.5):

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \text{sen}\theta \quad (3.5)$$

Siendo d es la distancia interplanar, n el orden de refracción, λ es la longitud de onda de los rayos x y θ el ángulo de difracción. Este patrón de

difracción se utiliza para identificar las fases cristalinas del espécimen y para medir sus propiedades estructurales.^[58]

En el análisis de DRX se realiza un barrido desde los pequeños ángulos θ hasta los ángulos más altos. La radiación que es difractada se recoge por un detector movable que va siguiendo la dirección de los rayos difractados. Al finalizar se consigue un difractograma que nos representa la intensidad de la radiación difractada en función del ángulo θ o 2θ .

En la *Figura 3.1* se muestra un haz de RX (rayos X) que incide sobre un cristal, éste haz es difractado en cada plano de átomos presente. El ángulo de incidencia es siempre igual al ángulo de difracción. La distancia interplanar d se determina empleando la ecuación de Bragg.

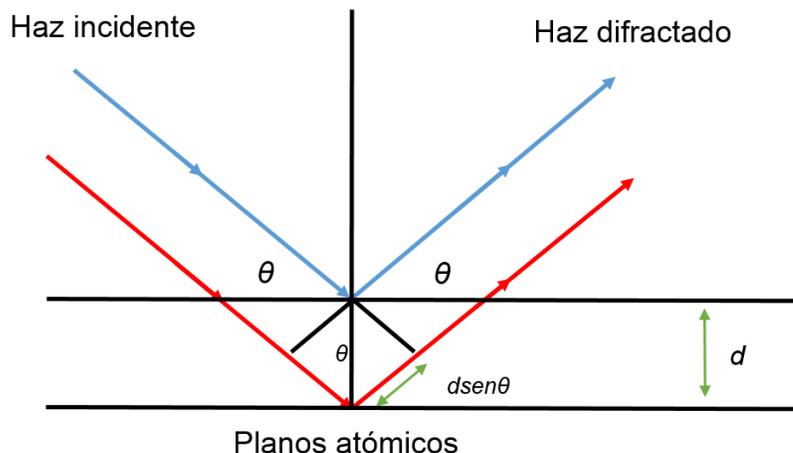


Figura 3.1 Reflexión de RX a partir de dos planos de átomos en un sólido cristalino.

Esta técnica espectrofotométrica se llevó a cabo en un Difractómetro Panalytical Modelo X'Pert MRD (*Figura 3.2*). Para realización de esta prueba se prepararon pastillas delgadas con las HDT ya sintetizadas.



Figura 3.2 Difractómetro Panalytical Modelo X'Pert MRD.^[59]

III.3 Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una técnica no destructiva, que nos proporciona información química y estructural de todos los compuestos en los que se produce una modificación de la polarizabilidad molecular en su enlace.^[46] En Raman se miden las frecuencias vibracionales como un desplazamiento entre la energía del haz incidente y el haz dispersado.

La Espectroscopía Raman funciona cuando se hace inducir un haz de luz monocromática que suele ser un láser sobre la muestra a estudiar, gran parte de la luz dispersada presenta la misma frecuencia de luz incidente (dispersión Rayleigh), lo que se conoce como radiación elástica. Pero una pequeña porción de la luz es dispersada inelásticamente, y devuelve frecuencias características de cada molécula que compone la muestra analizada e independiente de la frecuencia de la luz incidente (dispersión Raman).

Existen dos casos de dispersión Raman: cuando la molécula después de la dispersión queda en un estado vibracional más elevado (dispersión Stokes),

o cuando al contrario queda en un nivel energético inferior (Antistokes). Los análisis Raman suelen hacerse en la zona Stokes, ya que es la que presenta mayor intensidad. En la *Figura 3.3* se muestran los tipos de dispersión Raman sobre el eje energético.

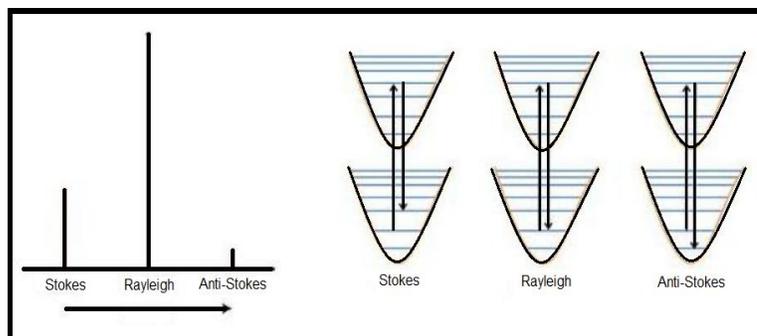


Figura 3.3 Zonas Rayleigh, Stokes y anti-Stokes en el eje energético.

Para esta técnica de caracterización se toman pequeñas cantidades del catalizador en polvo, y se colocan las muestras en un portaobjetos. Para las mediciones de espectroscopia Raman se empleó un espectrómetro Raman de Microraman Confocal, Marca LabRam modelo HR800 Horiba JOBIN YVON, el cual se utiliza un láser de Helio con una potencia de 20 mW y una longitud de onda de 514.5 nm.

La muestra se enfocó con un objetivo de 50X, en un rango de 200-1100 cm^{-1} y en un tiempo de barrido de 120 s, ver *Figura 3.4*.



Figura 3.4 Espectrómetro de Raman.

III.4 Microscopia Electrónica de Barrido

MEB es una técnica de caracterización para el análisis morfológico de sólidos. Desde su desarrollo en la década de 1950, se han desarrollado microscopios electrónicos de barrido para nuevas áreas de estudio en las comunidades de las ciencias médicas y físicas.^[60] MEB ha permitido a los investigadores examinar una variedad mucho más grande de muestras.

En un microscopio electrónico de barrido, contiene un sistema de lentes electromagnéticas por el que un haz de electrones pasa. Este haz incide sobre la muestra a analizar, y emite un haz de electrones que se recogen en un tubo de rayos catódicos (parecido a una pantalla de televisión). La imagen que se muestra en la pantalla, y que a su vez puede ser fotografiada representa las características de la superficie de la muestra.

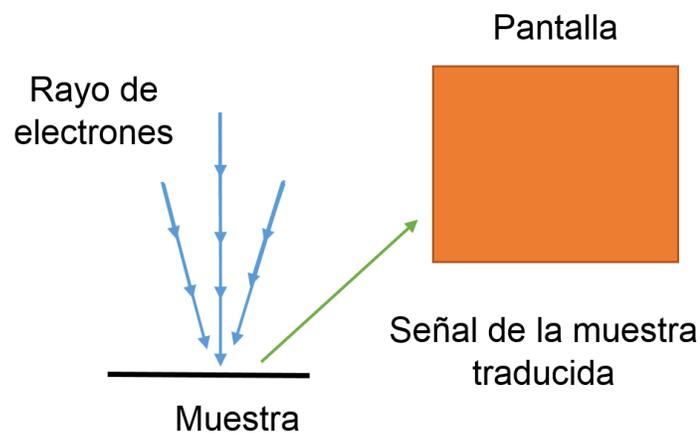


Figura 3.5 Trayectoria producida por MEB.

Los electrones secundarios representan las características de la superficie de la muestra que se forman en la imagen.

MEB se destaca por una elevada resolución y una gran profundidad de campo, lo que permite una visualización tridimensional. MEB abarca un amplio campo de aplicación, como el estudio de estados de agregación, determinación

de cambios de composición, morfología de materiales, estudio de microestructura de metales, identificación de minerales de pequeño tamaño, entre otras.

El análisis de MEB se llevó a cabo en un Microscopio Quanta 3D FEG, Marca FEI. Para llevar a cabo esta técnica de caracterización las HDT fueron depositadas sobre botones los cuales fueron sopleteados con aire comprimido, con el fin de eliminar partículas de polvo sueltas, y debido a que los elementos constituyentes de las aleaciones son metálicos no se necesitó de algún tratamiento previo. La *Figura 3.6* muestra el microscopio usado para realizar esta técnica de caracterización.

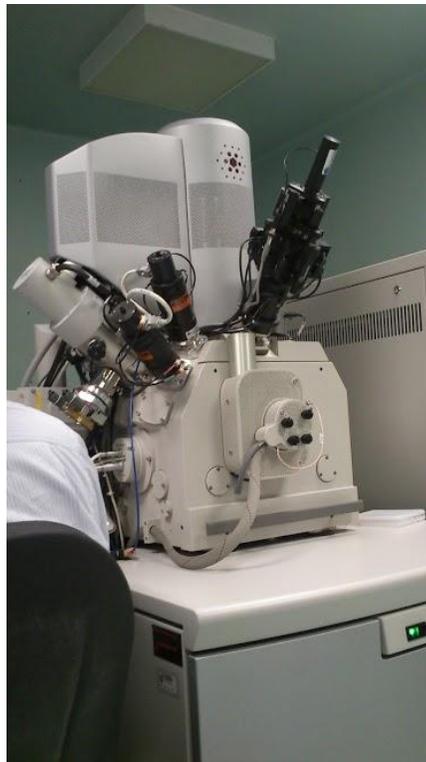
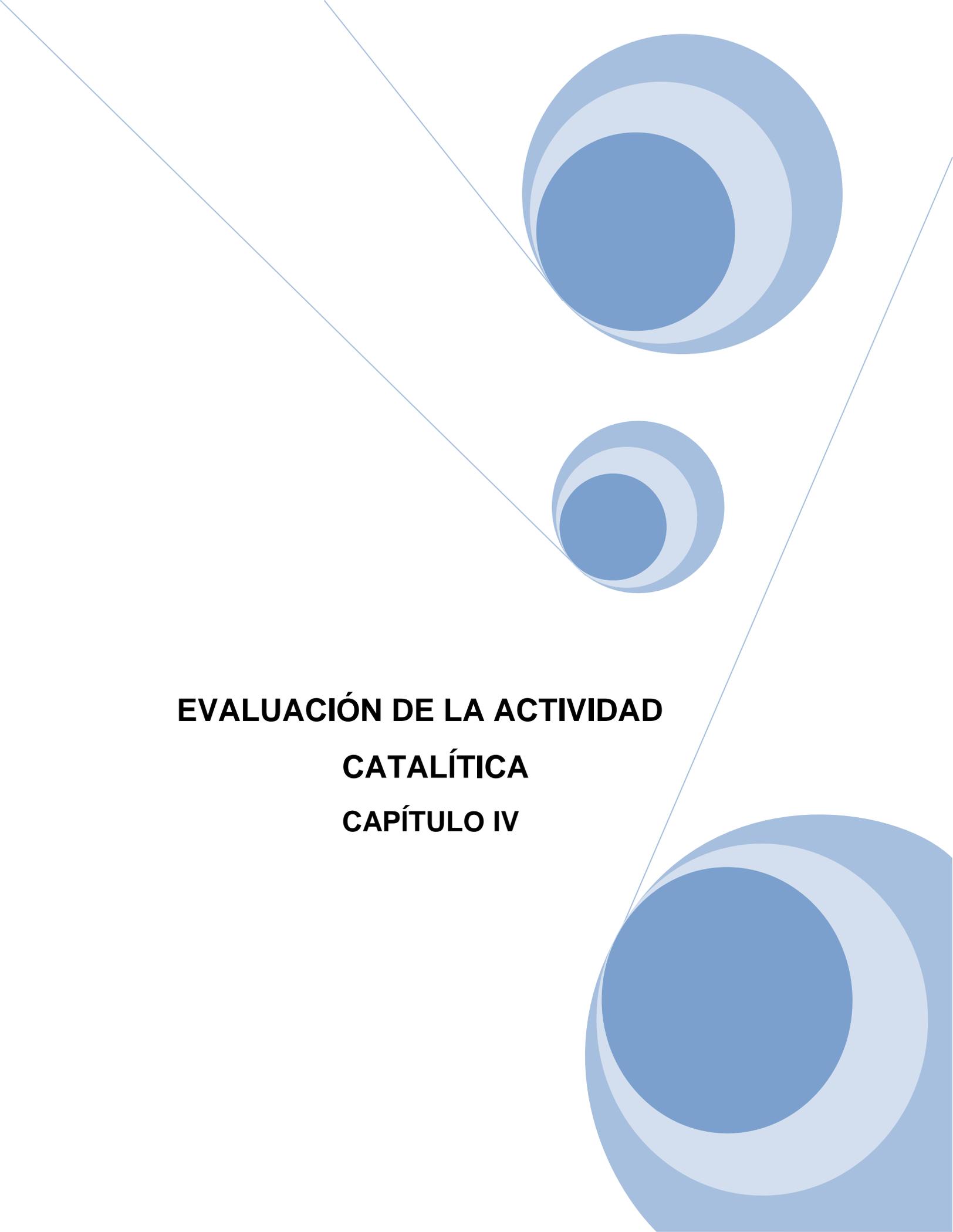


Figura 3.6 Microscopio Quanta 3D FEG, Marca FEI.

The background features a white page with three large, overlapping blue circles of varying sizes. Each circle is composed of concentric layers of different shades of blue, creating a 3D effect. Two thin, light blue lines intersect at the top center and extend diagonally towards the bottom corners, framing the central text.

**EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD
CATALÍTICA
CAPÍTULO IV**

CAPÍTULO IV: EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA

La evaluación catalítica tiene la finalidad de complementar la información recogida de la caracterización de los catalizadores, ya que pone de manifiesto el comportamiento de estos al ser sometidos a condiciones de operación similares a los procesos industriales.

Para llevar a cabo estos ensayos catalíticos existen múltiples reacciones que transcurren mediante mecanismos básicos y que pueden ser utilizadas por tanto como patrón para evaluar las HDT. Dentro de estas reacciones destacan: hidrogenación– deshidratación de alcoholes, alquilación de la cadena lateral de alquilbencenos y heteroaromáticos, reducción de 2-metil-3-butinol y monoetanolamina, isomerización del doble enlace de los alquenos y la condensación aldólica, de Knoevenagel y de Michael.^[40]

Dentro de todas estas reacciones catalizadas por sólidos básicos la condensación aldólica resulta una buena opción debido a su sencillez, rapidez, comerciabilidad de todos sus productos y la posibilidad de su análisis mediante cromatografía de gases. Además de que la acetona, el reactivo utilizado para el ensayo es relativamente económico y de fácil acceso.

IV.1 Activación del catalizador

La activación de las HDT se dio mediante calcinación a temperaturas elevadas y por tratamiento térmico *in situ* previo a la reacción.

Para la calcinación se tomaron 500 µg de cada una de las muestras y se calentaron en una mufla de calcinación de acuerdo a la rampa de temperaturas mostrada en la *Figura 4.1*. Esto con la finalidad de evaporar moléculas de agua y aniones interlaminares absorbidos durante la síntesis o del medio ambiente y así provocar un incremento en la fuerza de los sitios básicos y el área superficial específica de las HDT.

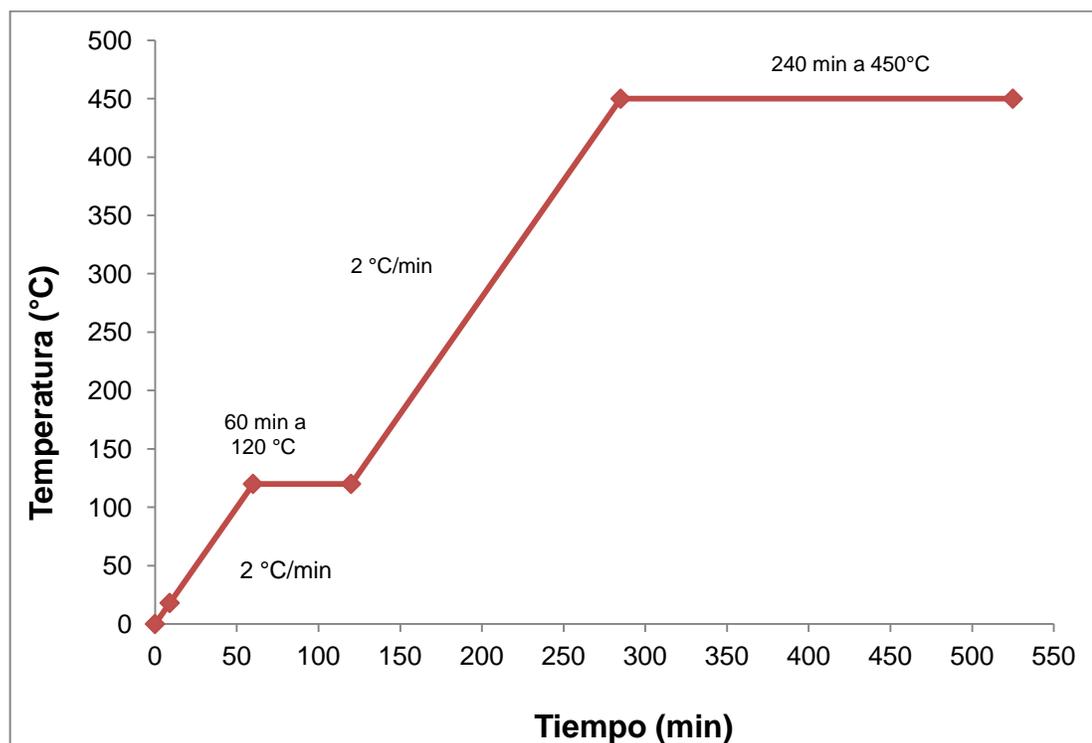


Figura 4.1 Rampa de calcinación de HDT.

Las muestras se calentaron desde temperatura ambiente hasta alcanzar los 120°C con un incremento de temperatura constante de 2°C/min. Después de mantenerse a esas condiciones por 1h, nuevamente se incrementó la temperatura hasta alcanzar los 450°C y se conservó así por un periodo de 4h. El tiempo total de calcinación fue de 8h y 36 min. Pasado ese tiempo las muestras se dejaron enfriar a temperatura ambiente para permitir que recobraran su arreglo laminar (efecto memoria).

Después de que las muestras se sometieran a calcinación se llevó a cabo la segunda parte de la activación. Ésta se realizó en el reactor de lecho catalítico antes de alimentar la acetona. El procedimiento consistió en:

- Pesar 200 µg de catalizador previamente calcinado y colocarlo en el reactor.

- Alimentar al sistema una corriente de Helio, como gas de arrastre a un flujo constante de 50 mL/min.
- Elevar la temperatura en el reactor hasta 350 °C.

El sistema se mantuvo a esas condiciones durante 60 minutos. Este procedimiento además de continuar con la activación del catalizador, también preparó el sistema para la reacción, permitiendo que el gas de arrastre inunde el sistema.

IV.2 Reacción de condensación

Después de que el catalizador fue activado, se inició la reacción de condensación aldólica como método de evaluación catalítica para las HDT.

Se utilizó acetona grado analítico como único reactivo y fue llevada a cabo en las instalaciones del IMP en una microplanta escala laboratorio.

El sistema de reacción consistió en un reactor tubular de vidrio de lecho fijo catalítico que contiene en su interior una placa porosa, donde se deposita el catalizador; un horno de calentamiento, un controlador de temperatura West 4400, un sistema de inyección de flujo programable EW-749000 Cole-Palmer para la alimentación de la acetona, un recirculador de refrigerante Fisher Scientific, juego de válvulas reguladoras de flujo y un condensador. En la *Figura 4.2* se esquematiza el montaje para la reacción.

Después de haber transcurrido el tiempo de activación del catalizador, se prepara el sistema para la reacción.

El procedimiento para efectuar la evaluación fue el siguiente:

- Disminuir la temperatura en el reactor a 300 °C
- Disminuir el flujo de gas de arrastre (Helio) a 5 mL/min.
- Alimentar la acetona con un flujo de 0.7 mL/h

La reacción se llevó a cabo a presión ambiente, temperatura constante y con un tiempo de 4 horas. Se extrajeron condensados cada 60 min de iniciada la reacción. En total se tomaron 4 muestras de las reacciones de cada uno de los catalizadores.

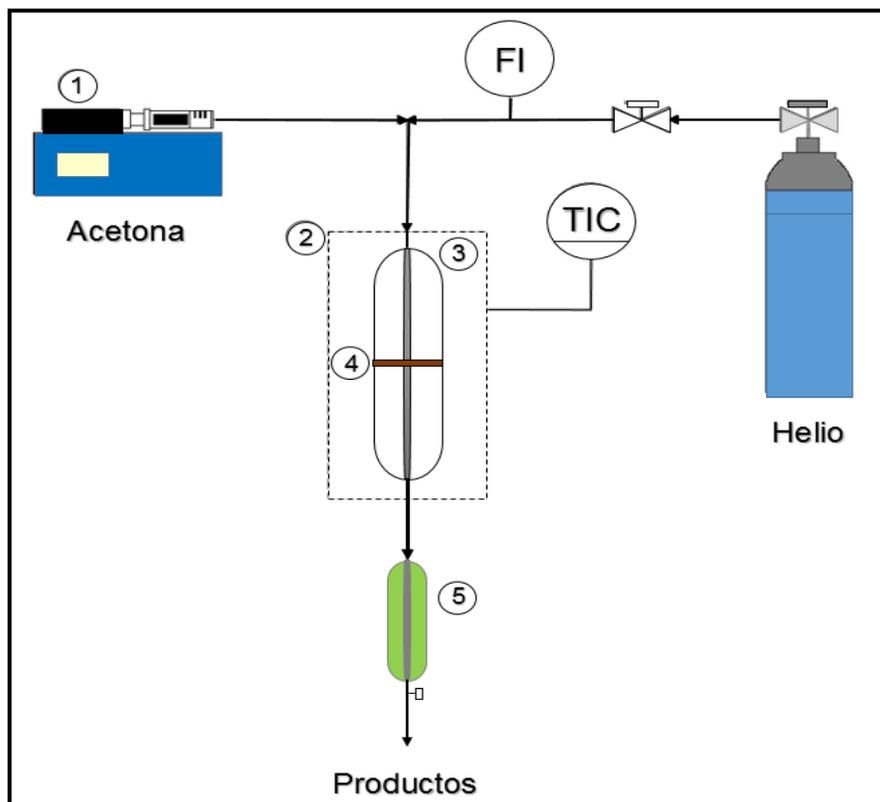


Figura 4.2 Instalación experimental del sistema de reacción. ① Jeringa de flujo programable, ② horno de calentamiento, ③ reactor, ④ lecho catalítico, ⑤ condensador.

Los productos de reacción se analizaron en un cromatógrafo de gases Varian modelo Star 3600 CX con detector FIT dotado con una columna capilar HP-5. Se tomaron 3 μ L aproximadamente de condensado de cada muestra con una jeringa de vidrio marca Hamilton especial para cromatografía en capa fina y se inyectaron en el cromatógrafo. El análisis de las muestras se realizó por duplicado.

The page features a minimalist design with three overlapping blue circles of varying sizes. The largest circle is at the top right, a medium one is in the center, and another large one is at the bottom right. Two thin blue lines intersect to form a large 'V' shape that frames the central text. The text is centered and consists of two lines: 'DISCUSIÓN Y RESULTADOS' and 'CAPÍTULO V'.

DISCUSIÓN Y RESULTADOS
CAPÍTULO V

CAPÍTULO V: DISCUSIÓN Y RESULTADOS

En el presente trabajo se llevaron a cabo diferentes metodos para la determinación de las propiedades de los materiales sintetizados. Estos fueron por medio de técnicas de caracterización que nos brindaron información fisicoquímica de los materiales y mediante ensayos catalíticos, para conocer su comportamiento químico.

V.1 Discusión y resultados de las técnicas de caracterización

Se utilizaron técnicas no destructivas para el análisis morfológico, cuantitativo y cualitativo de los compuestos. Los resultados se describen a continuación.

V.1.1 Adsorción/Desorción de N₂ a -196 °C

Las áreas específicas, el volumen de poro y diámetro promedio de poro de los sólidos calcinados a 450 °C, fueron obtenidos en un equipo Micromeritics Digisorb ASAP-2045 por medio de la adsorción de nitrógeno a 77 K.

La estimación de área específica se realizó mediante el método propuesto por Brunauer, Emmet y Teller. Para el cálculo de la distribución del tamaño del poro se tomó como referencia la isoterma de desorción utilizándose el método propuesto por Barret-Joyner-Halenda.

La *Tabla 5.1* muestra las propiedades superficiales de los materiales tipo HDT sintetizados. Se puede ver una disminución del área superficial con el incremento del radio iónico del catión. Sin embargo se presenta una excepción para el sólido de Mg-Fe-Al, se obtuvo un área mayor de 11.5% con respecto a la de Mg-Al, la razón puede ser el método de síntesis, ya que éste tiene gran influencia sobre las propiedades texturales finales así como el añejamiento y los tratamientos hidrotérmicos de los precipitados.

Tabla 5.1 Propiedades texturales de HDT

| Catalizador | Area BET (m ² /g) | Diámetro de poro Promedio | Volumen de Poro (cc/g) |
|-----------------------------------|------------------------------|---------------------------|------------------------|
| Mg-Al a partir de Nitratos | 253 | 180Å | 1.14 |
| Mg-Fe-Al | 286 | 127 | 0.909 |
| Mg-Ni-AL | 248 | 82.6 | 0.514 |
| Mg-Cu-Al | 204 | 73.1 | 0.373 |
| Mg-Zn-Al | 234 | 134 | 0.786 |

El sólido de Mg-Zn-Al presenta mayor área con respecto al Mg-Cu-Al, siendo el Cu⁺² el elemento con un radio iónico menor al de Zn⁺². La razón es nuevamente la síntesis y el añejamiento. Se puede ver que las aéreas de todos los sólidos están por encima de 200 m²/g.

Se observó la misma tendencia con el volumen de poro, una disminución gradual con el aumento del radio iónico del catión divalente con excepción del sólido Mg-Zn-Al.

V.1.2 Difracción de Rayos-X

El análisis por difracción de Rayos-X de las muestras sintetizadas se presentan en la *Figura 5.1*, se observa que todas las muestras corresponden a un material tipo HDT, sin ninguna otra fase presente, ya que presentan los picos de los planos característicos de la HDT natural.

Aparecen picos finos y simétricos en los planos (003), (006) y picos anchos y asimétricos en los planos (009), (015) y (018). Los patrones DRX dan una serie de picos (00l) agudos y simétricos a bajos ángulos 2θ, correspondientes al espacio basal de ~ 7.7 Å y un elevado orden de difracción (tarjeta JCPDS 22700).

El resultado ilustra que las muestras consisten en una fase cristalizada Tipo HDT. Sin embargo, se observa que al comparar con la muestra de Mg-Al, que la intensidad del pico característico (003) se incrementa con el reemplazo del hierro, níquel, cobre y zinc respectivamente en el entorno de la coordinación octaédrica laminar tipo brucita, indicativa de un incremento en la integralidad estructural. Si se asume que el apilamiento de las capas es romboédrico trilaminar.^[61-64]

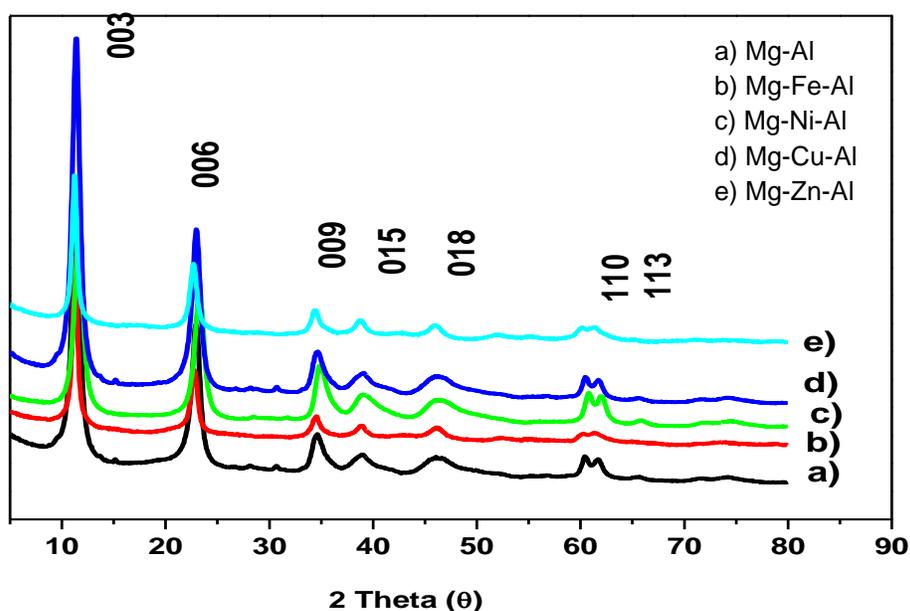


Figura 5.1 Difracción de rayos X de HDT sintetizadas

El espectro de difracción de Mg-Al a partir de Hidróxido de Mg mostrado en la *Figura 5.2* presenta una mezcla de fases, se puede ver la formación de la fase HDT a 2θ en los planos (003), (006), (009), (018) y (110) respectivamente, pero también se aprecia la formación de otras fases. El pico más intenso localizado en 2θ a 18.41° corresponde a la fase cristalina brucita del MgO.

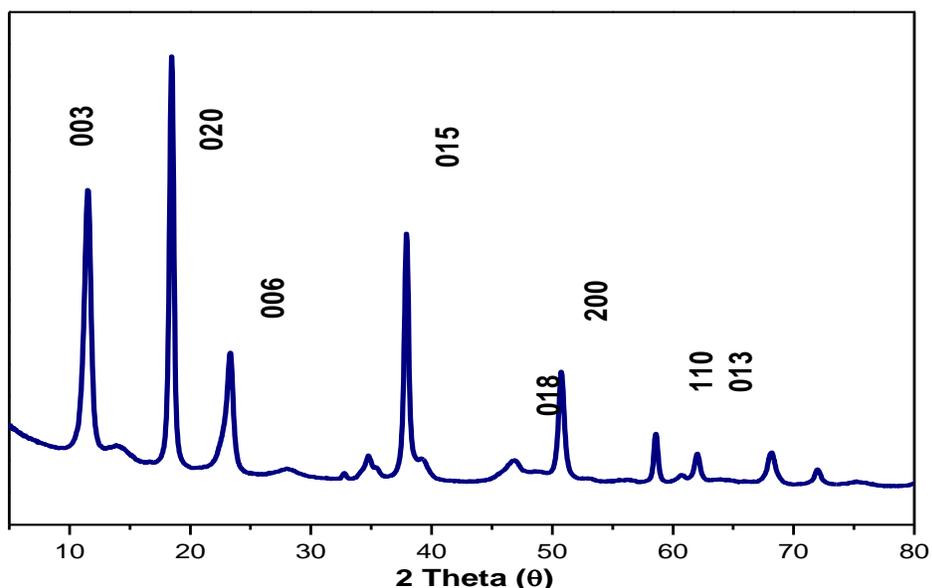


Figura 5.2 Difracción de rayos X de HDT Mg-Al a partir de $Mg(OH)_2$.

Los compuestos tipo hidrotalcita presentan sistemas monoclinicos, siendo los sistemas romboédricos y hexagonal los reportados generalmente para los compuestos del tipo hidrotalcita. Tomando en cuenta el efecto de distorsión Jahn-Teller puede explicarse el hecho de la formación de sistemas monoclinicos. El cálculo de los parámetros de celda a y c se realizó tomando las mismas consideraciones para compuestos tipo hidrotalcita (ver *Tabla 5.2*).

Tabla 5.2 Parámetros de celdas y tamaño de cristal de HDT

| Muestra | d(110) | d(003) | a (Å) | c (Å) | L_{003} (Å) | L_{110} (Å) |
|----------|--------|--------|-------|-------|---------------|---------------|
| MgAl | 1.5314 | 7.863 | 3.060 | 23.46 | 207.35 | 197.72 |
| Mg-Fe-Al | 1.5359 | 7.8 | 3.072 | 23.56 | 295.66 | 251.58 |
| Mg-Cu-Al | 1.5229 | 7.88 | 3.058 | 23.68 | 302.99 | 253.57 |
| Mg-Ni-Al | 1.5290 | 7.6 | 3.045 | 22.87 | 148.01 | 288.27 |
| Mg-Zn-Al | 1.5371 | 7.863 | 3.074 | 23.26 | 172.49 | 417.28 |

Se percibe un ligero aumento en el parámetro de celda “a” (distancia entre cationes en las láminas del tipo brucita) cuando se adiciona un tercer catión en la estructura laminar. Se observa también un ligero aumento con el tamaño del radio iónico del catión.

La distancia interplanar fue determinada en el plano (003) siendo el pico más intenso y representa la distancia entre las placas de la hidrotalcita, una disminución de este parámetro significa mayor atracción entre las placas. Finalmente en la *Tabla 5.2* se midió el tamaño de cristal y se encontró que una disminución del tamaño de cristal es obtenido para la hidrotalcita Mg-Ni-Al, no se observa una tendencia del tamaño de cristal con la adición del tercer catión.

V.1.3 Espectroscopia Raman.

La *Figura 5.3* de Raman denota los espectros de las diferentes muestras tipo HDT, y se presentan en una región de 0 a 2000 cm^{-1} . La región que comprende entre 1300 y 1500 cm^{-1} presenta las especies orgánicas adheridas dentro de la estructura de la HDT, en particular las especies carbonato (CO_3)⁻² que se encuentran intercaladas dentro de la lámina de la HDT. A 1059 cm^{-1} puede ser asignada a especies de CO_3 enlazados a hidrógenos de los OH^- superficiales, la banda de baja intensidad asignada a 1188, puede ser debido a vibraciones anti simétricas también de especies CO_3 .

La banda a 688 y 482 cm^{-1} corresponde al material de Mg-Al-Zn HDT enlazada a especies OH y CO_3 respectivamente. La observación de estas dos bandas es indicativa de la baja degeneración simétrica del grupo C_{3v} para el CO_3 . En la región de 1600 cm^{-1} se asigna a moléculas de agua adsorbida, solo se ve en la *Figura 5.3 (a y b)*.^[65]

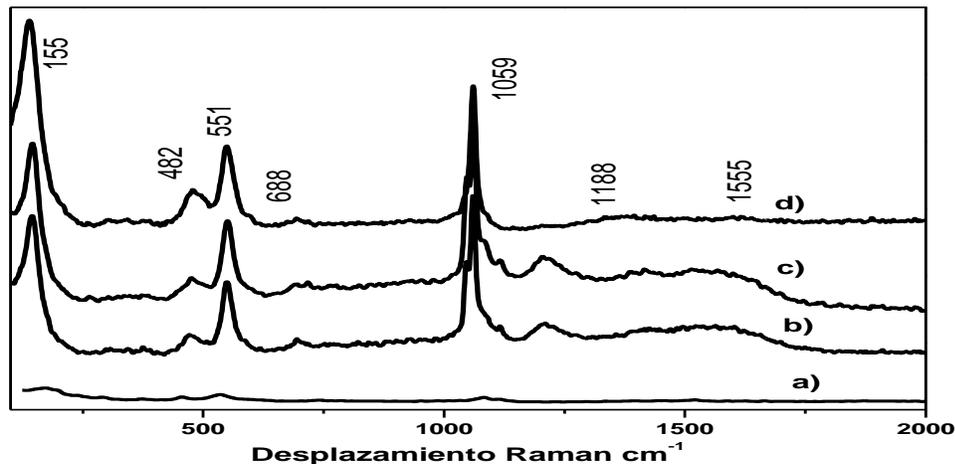


Figura 5.3 Espectros Raman a) MgAl, b) Mg-Zn-Al, c) Mg-Cu-Al, d) Mg-Ni-Al.

En la *Figura 5.4* se muestra el espectro Raman de la HDT de Fe, se observa una banda aproximadamente a 2000 cm^{-1} correspondiente a especies de Fe (III) representando también la interacción de Fe (II) y Fe (III). La existencia de especies Fe (III) y Fe (II), es debido a que el Fe (III) se reduce a Fe (II) durante la intercalación, estos mismos resultados han sido reportados por J.Theo Klprogge^[66] y C. Misra.^[67] En el espectro también se puede apreciar la presencia de especies de carbonatos, las señales alrededor de 1300 y 2000 cm^{-1} , se muestran intensas y bien definidas.

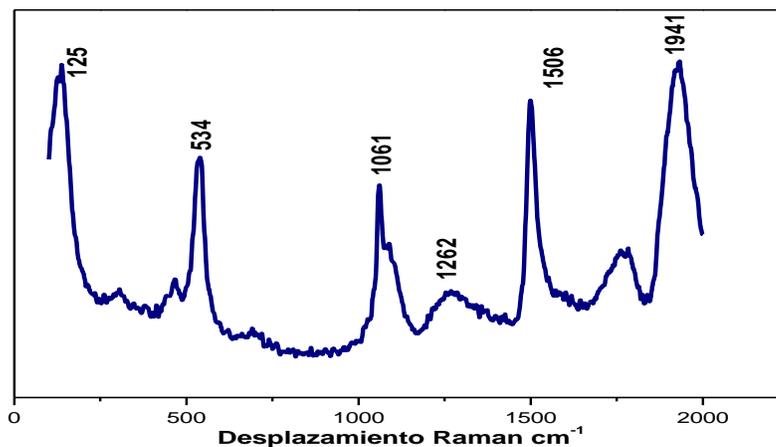


Figura 5.4 Espectro Raman Mg-Fe-Al

V.1.4 Microscopia Electrónica de Barrido

En la *Figura 5.5* se puede apreciar morfologías tipo placa, se ve que las placas se apilan una sobre las otras sin la formación de huecos, las placas son aglomerados de pequeñas partículas difícilmente medibles, similares morfologías fueron encontradas por Hong-yan Zeng.^[68]

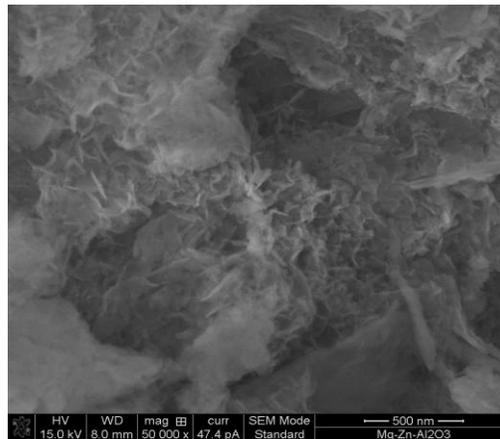


Figura 5.5 Microscopia Electrónica de Barrido de Mg-Cu-Al.

También se puede ver en la *Figura 5.6* las formaciones tipo aguja con un tamaño aproximado de 100 nm, entrando en el rango de las nanopartículas.

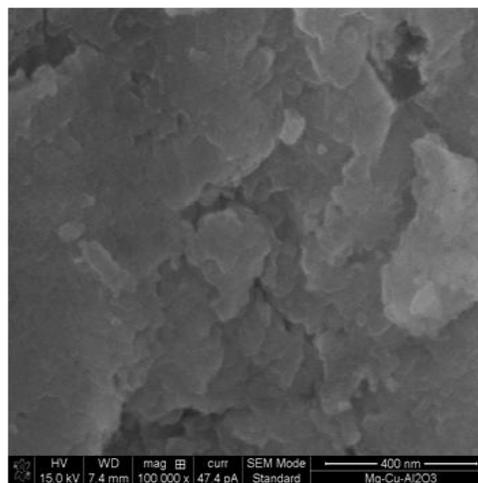


Figura 5.6 Microscopia Electrónica de Barrido de Mg-Zn-Al.

La *Figura 5.7* se muestra estructuras similares tipo aguja pero más gruesas, y con un diámetro de aproximadamente 200 nm.

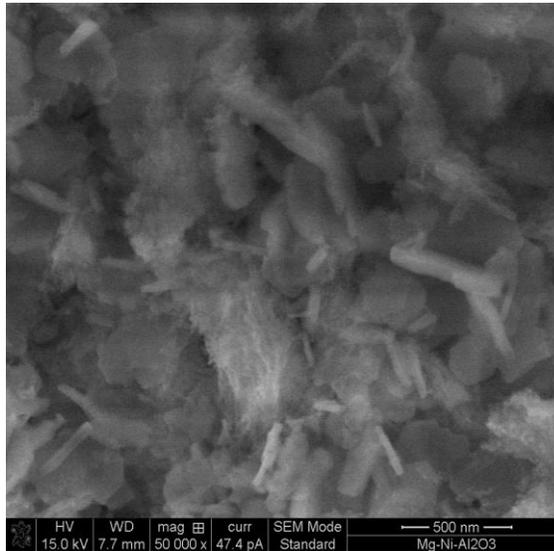


Figura 5.7 Microscopia Electrónica de Barrido de Mg-Ni-Al.

La *Figura 5.8* presenta estructuras tipo placas con un tamaño aproximado de 150 nm, similares estructuras fueron obtenidas para materiales tipo HDT por Takehira.^[69]

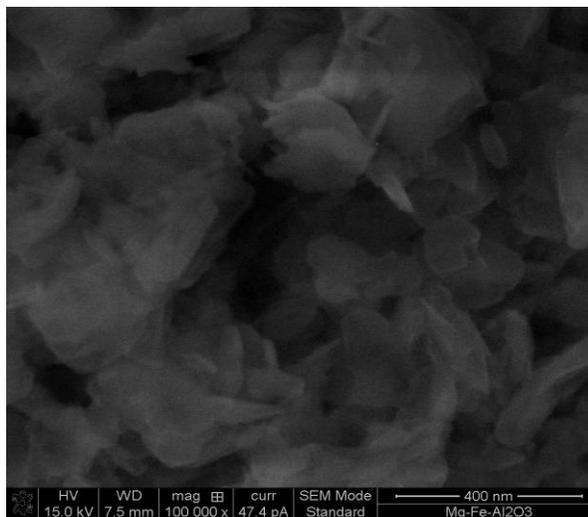


Figura 5.8 Microscopia Electrónica de Barrido de Mg-Fe-Al.

La *Figura 5.9* presentada por MEB de Mg-Al a partir de hidróxido de Mg, con morfologías similares a las preparaciones de la *Figura 5.5* y *Figura 5.7* pero con un crecimiento considerable de las agujas en grosor y tamaño, su tamaño se encuentra aproximadamente en 541 nm.

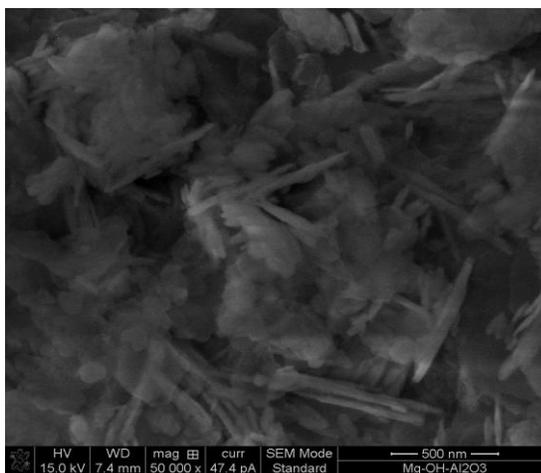


Figura 5.9 Microscopia Electrónica de Barrido de Mg-Al a partir de $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Comparando las preparaciones anteriores podemos observar que el cambio del catión divalente produjo un cambio considerable en la morfología, se observa una disminución del tamaño con el catión de Zn^{+2} , Fe^{+2} y Ni^{+2} respectivamente. Para el Cu^{2+} fue difícil la medición y no se puede correlacionar para asignar tendencia.

V.2 Discusión y resultados de la evaluación catalítica

Los catalizadores fueron probados en la reacción de la condensación aldólica de la cetona ver *Figura 5.10*, se muestra la conversión en función del tiempo, se puede ver que la conversión disminuye con el tiempo. Aproximadamente a los 200 minutos se observa una conversión constante, no se muestra desactivación. Este efecto solo es presentado en los catalizadores que presentan mayor conversión.

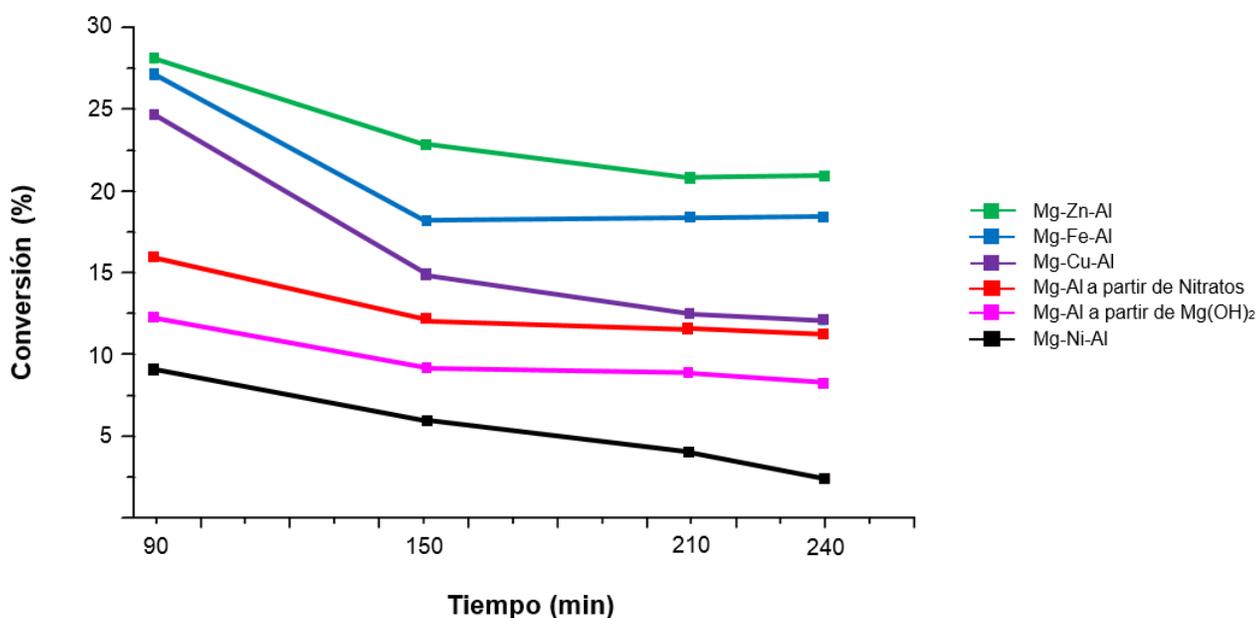


Figura 5.10 Gráfica de Conversión vs Tiempo

La mejor conversión fue presentada para el catalizador de Mg-Zn-Al con una conversión del 28%, para el catalizador de Mg-Fe-Al y Mg-Cu-Al, la conversión fue de 27 y 24% respectivamente.

La conversión presenta un efecto con el tamaño en la estructura morfológica, la conversión se incrementa con la disminución del tamaño de las agujas presentadas por MEB.

La condensación aldólica en medio básico se guía por varias etapas, es por ello que se obtienen varios productos de reacción. En primer lugar de la acetona se obtiene DAA que posteriormente se deshidrata para producir OM. Según el mecanismo de reacción la selectividad se ve limitada a la producción de DAA, por lo que la producción de OM será proporcional a la producción de DAA.

Además la producción de OM se ve limitada por la presencia del medio acuoso, si este es mínimo la reacción será irreversible y favorecerá su formación, si es mayor la cantidad de agua en el medio producción de OM se verá limitada y el catalizador será desactivado. Por otro lado la desactivación del catalizador se puede atribuir a dos fuentes posibles:

- a) La acumulación de productos de alto peso molecular dentro de los poros del catalizador.
- b) La neutralización de los sitios catalíticos por trazas de impurezas en la alimentación de acetona.

Asimismo el contenido de agua de la acetona juega un papel muy importante en el mecanismo de reacción, que influye en la actividad del catalizador, selectividad y vida útil.^{[70][71]} Por otro lado a partir de la formación de OM se da paso a la formación de otros productos como la F e IF, que resultan de la reacción de una acetona y el OM.

Los resultados de selectividad de OM, se puede ver una mejor producción en la muestra de Mg-Ni no se muestra una tendencia clara con respecto al catión divalente, ni tampoco al cambio de estructura. Sin embargo es evidente que la selectividad a OM es mayor cuando se introduce un tercer catión, como se puede ver hay mayor producción de OM para $Ni^{+2} > Fe^{+2} > Cu^{+2}$ y Zn^{+2} respectivamente (*Figura 5.11*).

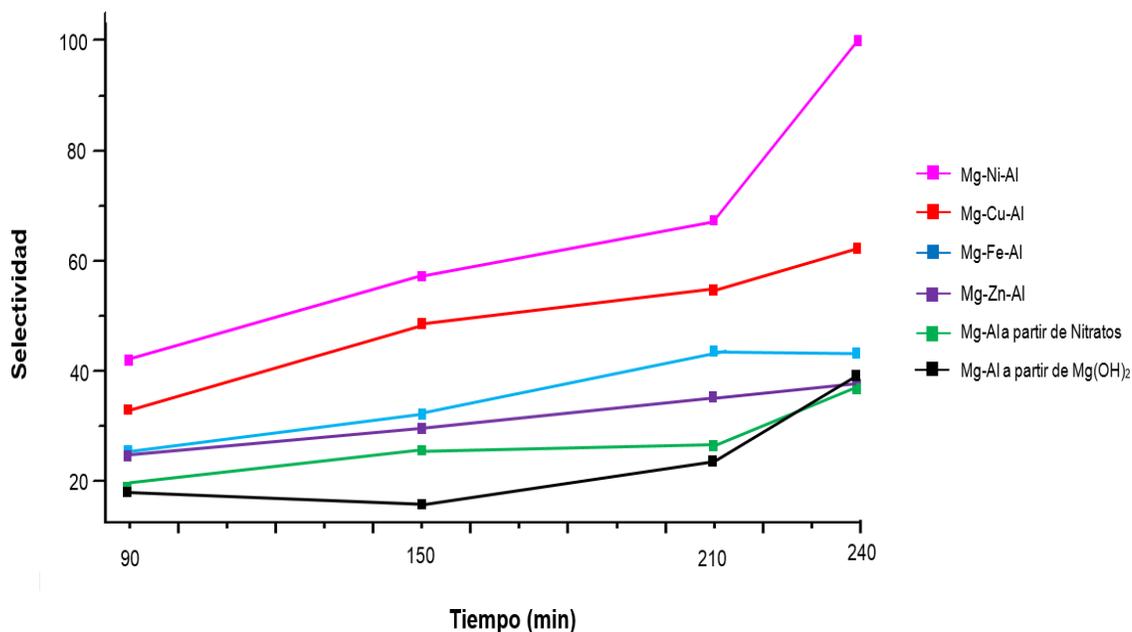


Figura 5.11 Gráfica de Selectividad de OM.

Después de hacer el análisis del mecanismo, y observando los resultados obtenidos en la selectividad de isoforona y Forona, se puede ver que hay mayor producción de isoforona con respecto a la Forona.

Para la producción de Forona se requiere de una molécula de OM con una molécula de acetona, y suponiendo que no hay exceso de acetona, la producción de Forona se ve limitada a la cantina de acetona en el medio. Sin embargo para la producción de isoforona solo se requiere de tener las condiciones adecuadas de reacción para que se lleve a cabo la deshidratación. Ver *Figura 5.12*.

Por los resultados obtenidos se puede asumir que la transformación de OM es un proceso espontaneo para producción de isoforona, y si hay producción de forona quizás la deshidratación se realiza al momento de la producción de la misma.^{[72][73]}

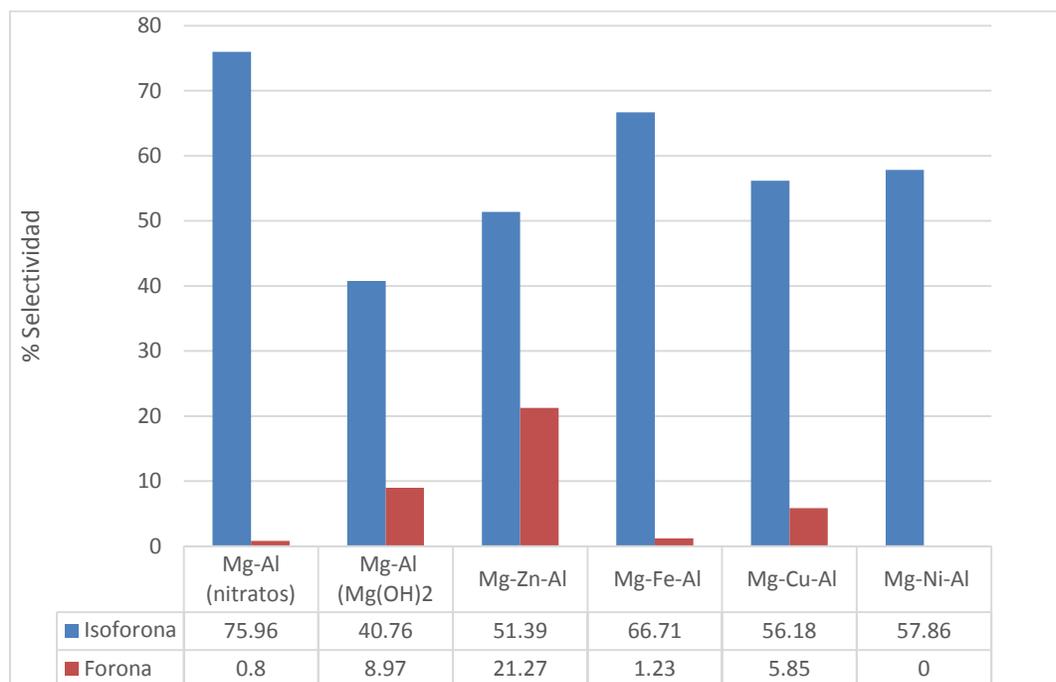


Figura 5.12 Selectividad IF y F.

Se ha reportado que a bajas temperaturas la formación del aldol es estable, y para su formación solo se requiere de la fuerza básica y su posterior transformación a OM es muy estable.

CONCLUSIONES

Se lograron sintetizar por el método de coprecipitación estructuras tipo hidrotalcita según lo muestra el análisis por DRX, donde se pueden observar picos característicos de estos materiales. Las HDT con el tercer catión divalente presentan difractogramas muy similares y buena cristalinidad que aumenta de acuerdo a la secuencia: Fe^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} y Zn^{+2} en consecuencia al tamaño del radio iónico del catión.

El análisis SEM muestra la morfología de la estructura laminar de las HDT y el análisis Raman muestra una buena distribución de los elementos presentes en la fase. Por medio de BET podemos observar buena área superficial, lo que favorece la catálisis. La fase brucita también se encuentra presente, debido a que este apilamiento es más estable.

La calcinación aumenta las propiedades básicas de las HDT al eliminar los aniones interlaminares y el agua absorbida que inhibe el acceso a los centros básicos de la superficie.

Los resultados del análisis de los productos de la reacción por cromatografía, muestra cantidades mayores de isoforona, exclusivamente en estas condiciones de reacción, lo cual indica la formación de productos estables, y buena actividad catalítica.

La adición de los cationes divalentes aumenta los sitios básicos de los materiales lo cual se ve reflejado en las gráficas de conversión de acetona, donde se aprecia un aumento considerable en la conversión para el caso de las hidrotalcitas a las que se le incluyeron los cationes. Al analizar la gráfica también se observa una tendencia lineal al final de la reacción lo cual indica que el catalizador sigue conservando sus propiedades catalíticas sin envenenamiento del mismo.

De acuerdo a lo anterior podemos decir que la incorporación de un tercer cation para estas condiciones de reacción aumenta la conversión de acetona y la selectividad hacia la IF.

BIBLIOHEMEROGRAFÍA:

- [1] Falomir, E. “Adiciones aldólicas estereoselectivas con derivados de Eritrulosa”, [En línea] Disponible en: <http://repositori.uji.es/xmlui/bitstream/handle/10234/29682/falomir.pdf?sequence=1> [2013, 3 de Diciembre].
- [2] Fernández, G. (2013) “Condensación aldólica” [En línea] Disponible en: <http://www.quimicaorganica.net/condensacion-aldolica.html> [2013, 3 de Diciembre].
- [3] Hattori, H. (1995) “Heterogeneous Basic Catalysis”, *Chemical Reviews*, 95, 537-558.
- [4] Tichit, D.; Bennani, M. N.; Figueras, F.; Teissier, R.; Kervennal, J. (1998) “Decomposition processes and characterization of the surface basicity of Cl^- and CO_3^{2-} Hydrotalcites”, *Langmuir*, 14 (8), 2086-2091.
- [5] Apesteguía, C. R.; Padró, C. L.; Diez, V. K.; Di Cosimo, J. I.; Trasarti, A. F.; Marchi, A. J. (2004) “Desarrollo de materiales catalíticos para la síntesis de productos químicos valiosos vía reacciones multifuncionales y multisitios”, [En línea] Centro de Investigaciones en Ciencias e Ingeniería de Materiales (CenMat)-Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE), FIQ (UNL)-CONICET. Disponible en: <http://www.materiales-sam.org.ar/sitio/biblioteca/laserena/137.pdf> [2013, 3 de Diciembre].
- [6] Mantilla, A.; Tzompantzi, F.; Manríquez, M.; Mendoza, G.; Fernández, J. L.; Gómez R. (2010) “ZnAlFe mixed oxides obtained from LDH type materials as basic catalyst the gas phase acetone condensation”, *Advanced Materials Research*, 132, 55-60.

- [7] Gregg, S. J.; Sing, K. S. W. (1995) *“Adsorption, surface área and porosity”*, (2da. Ed.), Academic Press.
- [8] Aguilar-Ríos, G.; Salmones, J. (2003) *“Fundamentos de catálisis”*, Alfa-Omega Grupo Editor, S. A. de C. V.
- [9] Gil, U. (2005) *“Estudio textural de hidrotalcitas pristinas e impregnadas con niobio y su evaluación catalítica para la reacción de deshidrogenación de n-Propano”*, Tesis de licenciatura, Universidad Autónoma Metropolitana, México, D. F.
- [10] Handa, H.; Fu, Y; Baba, T.; Ono, Y. (1999) *“Characterization of strong solid bases by test reactions”*, Catalysis Letters, 59 (2-4), 1195-200.
- [11] Khalaf, A. G. (2011) *“An investigation of heteroheneous base catalysed acetone conversion”*, Tesis doctoral, Universidad de Glaslow, Glaslow, Escocia.
- [12] Nambo, H. A. (2011) *“Óxidos mixtos tipo hidrotalcita Zn-Al-La como catalizadores”*, Tesis de maestría, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Morelia, Michoacán.
- [13] O’Keefe, W. K.; Ng, F. T. T.; Rempel, G. L. (2007) *“Experimental studies on the syntheses of mesityl oxide and methyl isobutyl ketone via catalytic distillation”*, Ind. Eng. Res., 46, 716-725.
- [14] Manasse, E. (1915) *“Idrotalcite e piroaurite”*, Stralcio dagli Atti della Società Toscana di Scienze Naturali, 24, 92-105.
- [15] Allmann, R.; Jepsen, H. P. (1969) *“Die Struktur des Hydrotalkits”*, Neues Jahrbuch für Mineralogie, 544-551.
- [16] Duan, X.; Evans, D. G.; Mingos, D. M. P. (Ed.) (2005) *“Layered Double Hydroxides: structure and bonding”*, New York: Springer.

- [17] Cavani, F.; Trifirò, F.; Vaccari A. (1991) "*Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications*", *Catalysis Today*, 11 (2), 173-301.
- [18] Wang, J.; Kalinichev, A. G.; Kirkpatrick, R. J. (2004) "*Molecular modeling of water structure in nano-pores between brucite (001) surfaces*", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68, 3351-3365.
- [19] De Roy, A.; Forano, C.; Besse, J. P.; Rives, V. (Ed.) (2006) "*Layered Double Hydroxides: present and Future*", New York: Nova Science Publishers.
- [20] Vaccari, A. (1998) "*Preparation and catalytic properties of cationic and anionic clays*", *Catalysis Today*, 41 (1), 53-71.
- [21] Aisawa, S.; Takahashi, S.; Ogasawara, W.; Umetsu, Y.; Narita, E. (2001) "*Direct Intercalation of Amino Acids into Layered Double Hydroxides by Coprecipitation*", *Journal of Solid State Chemistry*, 162 (1), 52-62.
- [22] Marchi, A.J.; Apesteguia, C. R. (1998) "*Impregnation-induced memory effect of thermally activated layered double hydroxides*", *Applied Clay Science*, 13 (1), 35-48.
- [23] Porta, P.; Morpurgo S. (1995) "*Cu/Zn/Co/Al/Cr-containing hydrotalcite-type anionic clays*", *Applied Clay Science*, 10 (1-2), 31-44.
- [24] Carlino, S. (1997) "*The intercalation of carboxylic acids into layered double hydroxides: a critical evaluation and review of the different methods*", *Journal of Solid State Ionics*, 98 (1), 73-84.
- [25] Liu, P.; Wang, H.; Feng, Z.; Ying, P.; Li, C. (2008) "*Direct immobilization of self-assembled polyoxometalate catalyst in layered double hydroxide for heterogeneous epoxidation of olefins*", *Journal of Catalysis*, 256 (2), 345-348.

- [26] Bocclair, J. W.; Braterman, P. S. (1999) "*Layered double hydroxide stability. 1. Relative stabilities of layered double hydroxides and their simple counterparts*", Journal of Chemistry of Materials, 11 (2), 298-302.
- [27] Paulhiac, J. L.; Clause, O. (1993) "*Surface coprecipitation of cobalt (II), nickel (II), or zinc (II) with aluminum (III) ions during impregnation of γ -alumina at neutral pH*", Journal of the American Chemical Society, 115 (24), 11602-11603.
- [28] Sommer, E. A.; Rivera, J. A.; Fetter, G.; Bosch, P. (2006) "*Utilización de arcillas aniónicas sintetizadas por radiación de microondas en la condensación aldólica de la acetona*", Revista Mexicana de Ingeniería Química, 5 (3), 245-251.
- [29] Miyata, S. (1980) "*Physico-chemical properties of synthetic hydrotalcites in relation to composition*", Clays and clay mineral, 28 (1), 50-56.
- [30] De Roy, A.; Forano, C.; Malki, E.; Besse, J. P.; Ocelli & Robson, H. E. (Eds.) (1992) "*Expanded clays and other microporous solids*", Synthesis of macroporous materials, New York, Cap. 7, 108-169.
- [31] Prinetto, F.; Ghiotti, G.; Graffin, P.; Tichit, D. (2000) "*Synthesis and characterization of sol-gel Mg/Al and Ni/Al layered double hydroxide and comparison with co-precipitated samples*", Microporous and Mesoporous Materials, 39 (1-2), 229-247.
- [32] Velu, S.; Suzuki, K.; Osaki, T.; Ohashi, F.; Tomura, S. (1999) "*Synthesis of new Sn incorporated layered double hydroxide and their evolution to mixed oxides*", Materials Research Bulletin, 34(10-11), 1707-1717.
- [33] Auerbatch, S. M.; Carrado A.; Dutta, P. K. (2004) "*Handbook of Layered Material*", Kindle Edition.

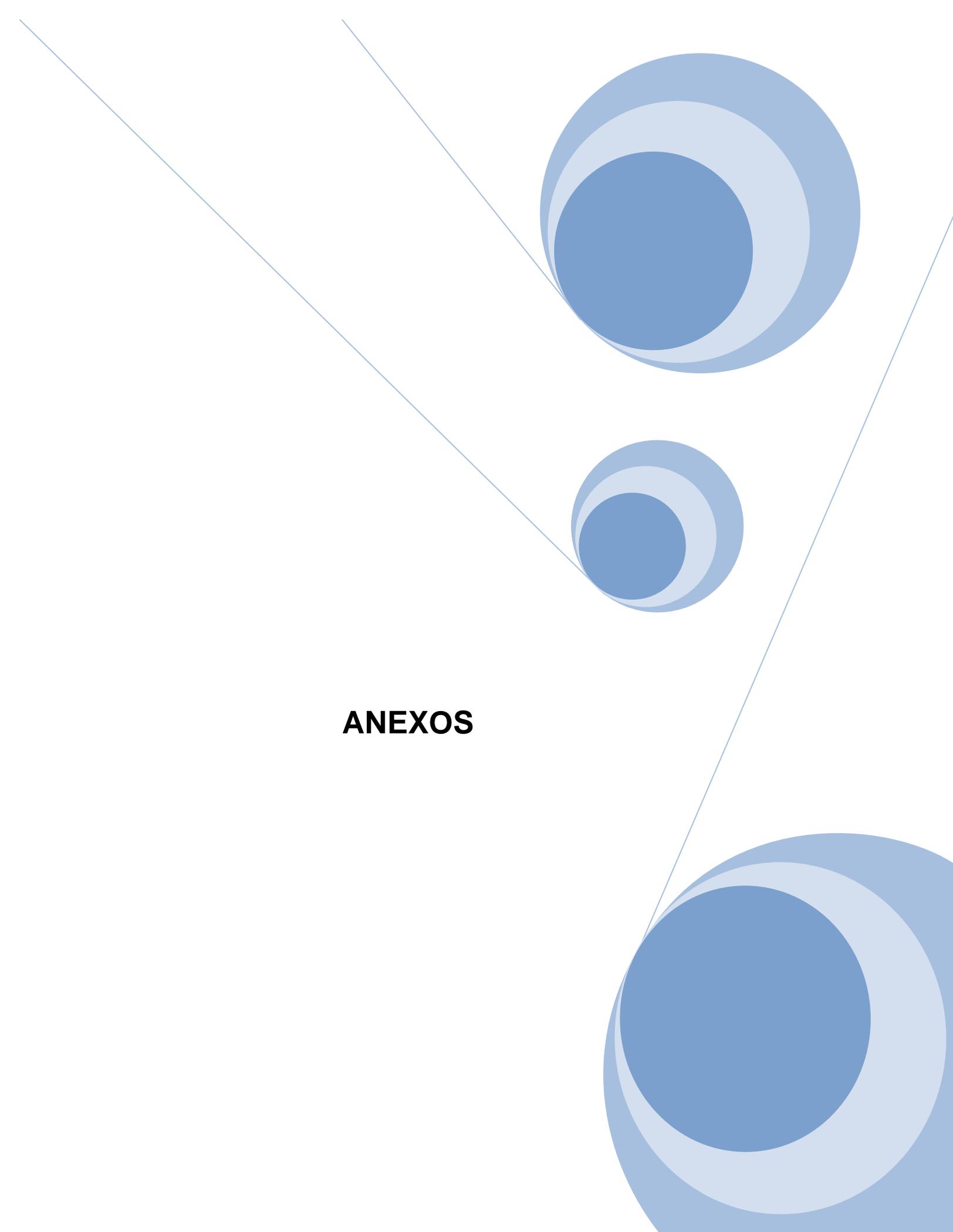
- [34] Rives, V. (2001) "*Study of Layered Double Hydroxides by Thermal Methods*" in *Layered Double Hydroxides: Present and Future*", New York: Nova Science Publisher Inc., 115-132.
- [35] Jitianu, M.; Balasoiu, M.; Marchidan, R.; Zaharescu, M.; Crisan, D.; Craiu, M. (2000) "*Thermal behaviour of hydrotalcite-like compounds: study of the resulting oxidic forms*", *International Journal of Inorganic Materials*, 2 (2-3), 287-300.
- [36] Reichle, W.T. (1986) "*Synthesis of Anionic Clay Minerals (Mixed Metal Hydroxides, Hydrotalcite)*", *Journal of Solid State Ionics*, 22, 135-141.
- [37] Pausch, I.; Lohse, H.H.; Schürmann, K.; Allmann, R. (1986) "*Synthesis of disordered and Al-rich hydrotalcite-like compound*", *Clays and Clay Minerals*, 34 (5), 507-510.
- [38] Salinas, L.E.; Pedraza, A. F. (2004) "*Hidrotalcitas: Precursores de materiales adsorbentes de SO_x*", [En línea] Instituto Mexicano del Petróleo, Subdirección de Transformación Industrial. Disponible en: <http://www.icp.csic.es/cyted/Monografias/Monografias1998/A3-091.pdf> [2013, 3 de Diciembre].
- [39] Rives, V.; Ulibarri, M. A.; Montero, A. (1995) "*Application of temperature-programmed reduction to the characterization of anionic clays*", *Applied Clay Science*, 10 (1-2), 83-93.
- [40] Ocaña Zarceño, M. A. (2005), "*Síntesis de hidrotalcitas y materiales derivados: aplicación en catálisis básica*", Tesis doctoral, Universidad Complutense de Madrid, España, 27-32.
- [41] Schaper, H.; Berg-Slot J. J.; Stork W. H. J. (1989) "*Stabilized magnesia: A novel catalyst (support) material*", *Applied Catalysis*, 54 (1), 79-90.

- [42] Silletti, B. A.; Adams, R. T.; Sigmon, S. M.; Nikolopoulos, A.; Spivey, J. J.; Lamb, H. H. (2006) "*A novel Pd/MgAlO_x catalyst for NO_x storage-reduction*", Catalysis Today, 114 (1), 64-71.
- [43] Müller-Tamm, H.; Frielingsdorf, H.; Schweier, G.; Reuter, L. (1971) German Patente 2.163.852 por BASF AG.
- [44] Campanati, M.; Franceschini, S. ; Piccolo, O. ; Vaccari, A.; Zicmanis A. (2004) "*Catalytic condensation of aromatic aldehydes with acetone on activated Mg-Al mixed oxides*", Catalysis communications, 5 (3), 145-150.
- [45] Sychev, M.; Prihod'ko, R.; Erdmann, K.; Mangel, A.; Van Santen, R.A. (2001) "*Hydrotalcites: relation between structure features basicity and activity in the Wittig reaction*", Applied Clay Science, 18 (1-2), 103-110.
- [46] Guida, A.; Louthy, M. H.; Tichit, D.; Figuras, F.; Geneste, P. (1997) "*Hydrotalcites as base catalysts. Kinetics of Claisen-Schmidt condensation, intramolecular condensation of acetonylacetone and synthesis of chalcone*", Applied Catalysis A: General, 164 (1-2), 251-264.
- [47] Padmasri, A. H.; Venugopal, A.; Krishnamurthy, J.; Rama Rao, K. S.; Kanta Rao, P. (2002) "*Novel calcined Mg-Cr hydrotalcite supported Pd catalysts for the hydrogenolysis of CCl₂F₂*", Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, Volumen 181 (1-2), 73-80.
- [48] Pillai, U. R.; Sahle-Demesie, E. (2003) "*Sn-exchanged hydrotalcites as catalysts for clean and selective Baeyer-Villiger oxidation of ketones using hydrogen peroxide*", Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 191 (1-2), 93-100.
- [49] Miyata, S. (1985) Eur Patent 152.010 Kyowa Chem. Ind. Co.
- [50] Ulmgren, P. (1987) "*The removal of aluminium from the recovery system of a closed kraft pulp mill*", Nordic Pulp and Paper Research J., 2 (1), 4-9.

- [51] Shinbori, K.; Sugimoto, Y. (1981) U. S. Patent 4.264.373 to Kyowa Chem. Ind. Ltd.
- [52] Miyata, S. (1984) Eur. Patent 133.696 to Kyowa Chem. Ind. Co.
- [53] Miyata, S.; Kuroda, M. (1981) U. S. Patent 4.299.759 to Kyowa Chem. Ind. Ltd.
- [54] Nakashio, S.; Takemura, T.; Ota, K. (1969) German Patent 2.061.115.
- [55] De Roy, S.; Hedge, M. S.; Madras, G. (2009) "*Catalysis for NO_x abatement*", Applied Energy, 86 (11), 2283-2297.
- [56] García- Cortés, J.; Pérez-Ramírez, J.; Illán-Gómez, M. J.; Kaptejin, F.; Moulijn, J. A.; Salinas-Martínez de Lecea, C. (2001) "*Comparative study of Pt-based catalysts on different supports in the low-temperature de NO_x-SCR with propene*", Applied Catalysis B, 30, 399-408.
- [57] Barret, E. P.; Joyner, L. G.; Halenda, P. P. (1951) "*The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from Nitrogen isotherms*", J. Am. Chem. Soc., 73 (1), 373-380.
- [58] Cao, G.; Wang, Y. (2011) "*Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, properties and applications*", World Scientific, 435.
- [59] Andraca, J. A. "*Difracción Rayos X*" Centro de Nanociencias y Micro y Nanotecnologías [En línea] Disponible en: <http://www.nanocentro.ipn.mx/WPS/WCM/CONNECT/6B87FC00/CATALOGO.PDF?MOD=AJPERES> [2013, 4 de Diciembre].
- [60] Khursheed, A. (2011) "*Scanning electron: Microscope optics and spectrometer*", World Scientific, 2.

- [61] Takehira K.; Shishido T. (2007) *“Preparation of supported metal catalysts starting from hydrotalcites as the precursors and their improvements by adopting memory effect”*, Catalysis Surveys, 11(1-2), 12.
- [62] Carriazo, D.; Martín, C.; Rives, V. (200) *“An ft-ir study of the adsorption of isopropanol on calcined layered double hydroxides containing isopolymolybdate”*, Catalysis Today, 126, 153.
- [63] Zâvoianua, R.; Bîrjega, R.; Pavel, O. D.; Cruceanu, A.; Alifanti, M. (2005) *“Hydrotalcite like compounds with low Mo-loading active catalysts for selective oxidation of cyclohexene with hydrogen peroxide”*, Applied Catalysis A, 286, 211.
- [64] Yu, X.; Wang, J.; Zhang, M.; Yang, P.; Yang, L.; Cao, D.; Li, J. (2009) *“One-step synthesis of lamellar molybdate pillared hydrotalcite and its application for AZ31 Mg alloy protection”*, Solid State Sciences, 11(2), 376.
- [65] Bankauskaite, A.; Baltakys, K. (2011) *“The hydrothermal synthesis of hydrotalcite by using different partially soluble and insoluble in water manganese and aluminium components”*, Science of Sintering, 43(3), 261.
- [66] Klopogge, J. T.; Weier, M. L.; Crespo, I.; Ulibarri, M. A.; Barriga, C.; Rives, V. (2004) *“Intercalation of iron hexacyano complexes in Zn,Al-hydrotalcite. Part 2. A Mid-infrared and Raman spectroscopic study”*, Journal of Solid State Chemistry, 177(4-5), 1382.
- [67] Misra, C.; Perrotta, A. J. (1992) *“Composition and Properties of Synthetic Hydrotalcites”*, Clays and Clay Mineral, 40, 145-150.

- [68] Zeng, H.; Feng, Z.; Deng, X.; Li, Y. (2008) “*Activation of Mg–Al hydrotalcite catalysts for transesterification of rape oil*”, *Fuel*, 87 (13-14), 3071.
- [69] Takehira, K.; Kawabata, T.; Shishido, T.; Murakami, K.; Ohi, T.; Shoro, D.; Honda, M.; Takaki, K. (2005) “*Mechanism of reconstitution of hydrotalcite leading to eggshell-type Ni loading on Mg-Al mixed oxide*”, *Journal of Catalysis* 231(1), 92.
- [70] Podrebarac, G. G.; Ng, F. T. T.; Rempel, G. L. (1997) “*A kinetic study of the aldol condensation of acetone using an anion exchange resin catalyst*”, *Chemical Engineering Science*, 52(17) 2991.
- [71] Díez, V. K.; Apesteguía, C. R.; Di Cosimo, J. I. (2006) “*Aldol condensation of citral with acetone on MgO and alkali-promoted MgO catalysts*”, *Journal of Catalysis*, 240(2), 235–244.
- [72] Chikán, V.; Molnár, A.; Balázsik, K. (1999) “*One-Step Synthesis of Methyl Isobutyl Ketone from Acetone and Hydrogen over Cu-on-MgO Catalysts*”, *Journal of Catalysis*, 184(1), 134.
- [73] Sádaba, I.; Ojeda, M.; Mariscal, R.; Richards, R.; López-Granados, M. (2011) “*Mg-Zr mixed oxides for aqueous aldol condensation of furfural with acetone: Effect of preparation method and activation temperature*”, *Catalysis Today*, 167(1), 77-83.

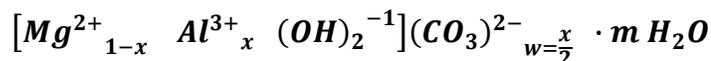
The image features a minimalist abstract design. Three overlapping circles in various shades of blue are arranged vertically on the right side. Two thin, light blue lines originate from the top left and extend towards the right, framing the circles. The word "ANEXOS" is centered in the lower-left quadrant in a bold, black, sans-serif font.

ANEXOS

ANEXO 1

HIDROTALCITAS BINARIAS

Formula general:



Relación de Molar entre cationes divalentes/trivalentes:

$$\frac{Mg^{2+}}{Al^{3+}} = \frac{1-x}{x} = 3$$

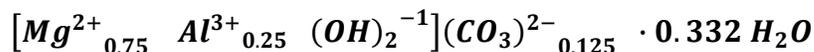
Despejando x :

$$x = 0.25$$

Resolviendo w :

$$w = \frac{x}{2} = \frac{0.25}{2} = 0.125$$

Sustituyendo en la Formula general:



Balance

| | | | | |
|------------------------------------|---|--------------------|-----------------|-----------|
| Mg²⁺ | : | $1 - x(PM Mg) =$ | $0.75(24.31) =$ | 18.2325 |
| Al³⁺ | : | $x(PM Al) =$ | $0.25(26.98) =$ | 6.7450 |
| OH¹⁻ | : | $2(PM OH) =$ | $2(17) =$ | 34.0000 |
| CO₃⁻² | : | $0.125(PM CO_3) =$ | $0.125(60) =$ | 7.5000 |
| H₂O | : | $0.332(PM H_2O) =$ | $0.332(18) =$ | 5.9760 |

$$PM_{total} = 72.4535 \text{ g/mol}$$

Cálculos para la preparación de HDT Mg-Al por nitratos

Cantidad a preparar: 25 g.

| Reactivos | Pureza | PM (g/mol) |
|--------------------------|--------|------------|
| $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ | 0.996 | 256.41 |
| $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ | 1 | 375.13 |

$$n_{total} = \frac{m}{PM_{total}} = \frac{25 \text{ g}}{72.4535 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0.345 \text{ mol}$$

Solución de cationes:

$$M = 1 \text{ mol/L}$$

$$M = \frac{n_{total}}{V} \quad \therefore \quad V = \frac{n_{total}}{M}$$

$$V_{de \text{ agua para la solución}} = \frac{0.345 \text{ mol}}{1 \text{ mol/L}} = 0.345 \text{ L}$$

$$n_{Mg} = (1 - x) \cdot n_{total} = 0.75(0.345 \text{ mol}) = 0.2588 \text{ mol}$$

$$n_{Al} = x \cdot n_{total} = 0.25(0.345 \text{ mol}) = 0.0862 \text{ mol}$$

Cantidad requerida de reactivos:

$$Mg(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O = \frac{PM_{Mg(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O}(n_{Mg})}{pureza} = \frac{(256.41 \text{ g/mol})(0.2588 \text{ mol})}{0.996}$$

$$Mg(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O = 66.6219 \text{ g}$$

$$Al(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O = \frac{PM_{Al(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O}(n_{Al})}{pureza} = \frac{(375.13 \text{ g/mol})(0.0862 \text{ mol})}{1}$$

$$Al(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O = 32.3595 \text{ g}$$

Cantidad de agua presente en las sales:

$$H_2O \text{ en sal} = \frac{(g \text{ sal})(PM_{H_2O})(n_{H_2O} \text{ en la sal})}{PM_{sal}}$$

$$H_2O \text{ en } Mg(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O = \frac{(66.6219 \text{ g})(18 \text{ g/mol})(6)}{256.41 \text{ g/mol}} = 28.0612 \text{ g}$$

$$H_2O \text{ en } Al(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O = \frac{(32.3595 \text{ g})(18 \text{ g/mol})(9)}{375.13 \text{ g/mol}} = 13.9745 \text{ g}$$

$$H_2O_{total} = 42.0357 \text{ g} \left(\frac{1 \text{ mL de } H_2O}{1 \text{ g}} \right) = 42.0357 \text{ mL}$$

Volumen de agua para la solución menos el volumen de agua que contienen las sales:

$$V_{de \text{ agua requerido}} = V_{de \text{ agua para la solución}} - V_{de \text{ agua en las sales}}$$

$$V_{de \text{ agua requerido}} = 345.0489 \text{ mL} - 42.0357 \text{ mL} = 303.0132 \text{ mL}$$

Cálculos para la preparación de HDT Mg-Al por Hidróxido de Mg

Cantidad a preparar: 25 g

Reactivos

| | Pureza | PM (g/mol) |
|---|--------|------------|
| Mg(OH)₂ | 0.95 | 58.37 |
| Al(NO₃)₃·9H₂O | 1 | 375.13 |

$$n_{total} = 0.345 \text{ mo}$$

Solución de cationes:

$$M = 1 \text{ mol/L}$$

$$V_{\text{de agua para la solución}} = 0.345 \text{ L}$$

$$n_{Mg} = 0.2588 \text{ mol}$$

$$n_{Al} = 0.0862 \text{ mol}$$

Cantidad requerida de reactivos:

$$Mg(OH)_2 = \frac{PM_{Mg(OH)_2}(n_{Mg})}{\text{pureza}} = \frac{(58.37 \text{ g/mol})(0.2588 \text{ mol})}{0.95}$$

$$Mg(OH)_2 = 15.9004 \text{ g}$$

$$Al(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O = \frac{PM_{Al(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O}(n_{Al})}{\text{pureza}} = \frac{(375.13 \text{ g/mol})(0.0862 \text{ mol})}{1}$$

$$Al(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O = 32.3595 \text{ g}$$

Cantidad de agua presente en las sales:

$$H_2O \text{ en sal} = \frac{(g \text{ sal})(PM_{H_2O})(n_{H_2O \text{ en la sal}})}{PM_{sal}}$$

$$Mg(OH)_2 = 0$$

$$H_2O \text{ en } Al(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O = \frac{(32.3595 \text{ g})(18 \text{ g/mol})(9)}{375.13 \text{ g/mol}} = 13.9745 \text{ g}$$

$$H_2O_{total} = 13.9745 \text{ g} \left(\frac{1 \text{ mL de } H_2O}{1 \text{ g}} \right) = 13.9745 \text{ mL}$$

Volumen de agua para la solución menos el volumen de agua que contienen las sales:

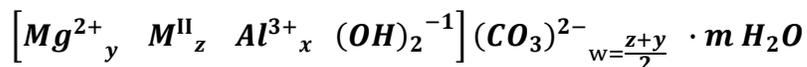
$$V_{\text{de agua requerido}} = V_{\text{de agua para la solución}} - V_{\text{de agua en las sales}}$$

$$V_{\text{de agua requerido}} = 345.0489 \text{ mL} - 13.9745 \text{ mL} = 331.0744 \text{ mL}$$

ANEXO 2

HIDROTALCITAS TERCEARIAS CON CATIONES DIVALENTES

Formula general:



Donde M^{II} es el catión divalente añadido a la estructura.

Relación de Molar entre cationes divalentes/trivalentes:

$$\frac{Mg^{2+} + M^{II}}{Al^{3+}} = \frac{y + z}{x} = 3 \quad 1)$$

Balance de literales:

$$x + y + z = 1$$

$$y + z = 1 - x \quad 2)$$

Sustituyendo Ec.2 en Ec.1. Resolviendo:

$$\frac{1 - x}{x} = 3$$

$$\boxed{x = 0.25}$$

Sustituyendo x en la Ec.2:

$$y + z = 1 - 0.25$$

$$y + z = 0.75$$

$$y = 0.75 - z \quad 3)$$

Resolviendo w :

$$w = \frac{z + y}{2} = \frac{0.75}{2} = 0.375$$

El parámetro "z" depende del cation divalente añadido a la estructura.

Preparación de HDT Mg-Ni-Al

Cantidad: 25g

% Ni⁺² : 5%

| REACTIVOS | PUREZA | PM (g/mol) |
|--|--------|------------|
| Mg(NO ₃) ₂ • 6H ₂ O | 0.996 | 256.41 |
| Al(NO ₃) ₃ • 9 H ₂ O | 0.9999 | 375.13 |
| Ni(NO ₃) ₂ • 6 H ₂ O | 0.9999 | 290.79 |

Balance

$$\begin{array}{l}
 \text{Mg}^{2+} : \quad y(\text{PM Mg}) = 0.75 - z(24.31) = 18.2325 \quad - \quad 24.31 \text{ Z} \\
 \text{Ni}^{2+} : \quad z(\text{PM Fe}) = \quad \quad \quad z(58.71) = \quad \quad \quad + \quad 58.71 \text{ Z} \\
 \text{Al}^{3+} : \quad x(\text{PM Al}) = \quad \quad \quad x(26.98) = \quad 6.745 \\
 \text{OH}^{1-} : \quad 2(\text{PM OH}) = \quad \quad \quad 2(17) = 34.0 \\
 \text{CO}_3^{-2} : \quad 0.125(\text{PM CO}_3) = \quad \quad \quad 0.375(60) = 22.5 \\
 \text{H}_2\text{O} : \quad 0.9(\text{PM H}_2\text{O}) = \quad \quad \quad 0.9(18) = 16.2 \\
 \\
 \text{PM}_{\text{total}} = \quad \quad \quad \underline{\underline{97.6775}} \quad + \quad \underline{\underline{34.4 \text{ Z}}}
 \end{array}$$

Para 5% w de Fe:

$$\frac{\%}{100} = \frac{z(\text{PM Ni})}{\text{PM}_{\text{total}}}$$

Sustituyendo

$$\frac{5}{100} = \frac{z(58.71)}{97.6775 + 34.4z}$$

Despejando z:

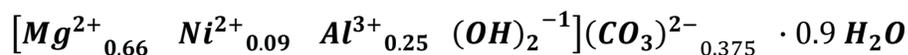
$$z = 0.08569 \approx \mathbf{0.09}$$

Sustituyendo z en la Ec.3 y Resolviendo:

$$y = 0.75 - 0.09$$

$$y = \mathbf{0.66}$$

Formula general Sustituida:



Sustituyendo z en la Ec. PM_{total} y Resolviendo:

$$PM_{total} = 97.6775 + 34.4(0.09)$$

$$PM_{total} = \mathbf{100.7735 g/mol}$$

$$n_{total} = \frac{m}{PM_{total}} = \frac{25 g}{100.7735 \frac{g}{mol}} = 0.2480 mol$$

Solución de cationes:

$$M = 1 mol/L$$

$$M = \frac{n_{total}}{V} \therefore V = \frac{n_{total}}{M}$$

$$V_{de\ agua\ para\ la\ solución} = \frac{0.2480 mol}{1 mol/L} = 0.2448 L$$

$$n_{Al} = x \cdot n_{total} = 0.25(0.2480 mol) = 0.0620 mol$$

$$n_{Mg} = y \cdot n_{total} = 0.66(0.2480 mol) = 0.1637 mol$$

$$n_{Ni} = z \cdot n_{total} = 0.09(0.2480 mol) = 0.0223 mol$$

Cantidad requerida de reactivos:

$$Al(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O = \frac{PM_{Al(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O}(n_{Al})}{pureza} = \frac{(375.13 \text{ g/mol})(0.0620 \text{ mol})}{0.9997}$$

$$Al(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O = 23.2726 \text{ g}$$

$$Mg(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O = \frac{PM_{Mg(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O}(n_{Mg})}{pureza} = \frac{(256.41 \text{ g/mol})(0.1637 \text{ mol})}{0.996}$$

$$Mg(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O = 42.1515 \text{ g}$$

$$Ni(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O = \frac{PM_{Ni(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O}(n_{Ni})}{pureza} = \frac{(290.79 \text{ g/mol})(0.0223 \text{ mol})}{0.9999}$$

$$Ni(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O = 6.4852 \text{ g}$$

Cantidad de agua presente en las sales:

$$H_2O \text{ en sal} = \frac{(g \text{ sal})(PM_{H_2O})(n_{H_2O} \text{ en la sal})}{PM_{sal}}$$

$$H_2O \text{ en } Al(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O = \frac{(32.3595 \text{ g})(18 \text{ g/mol})(9)}{375.13 \text{ g/mol}} = 13.9745 \text{ g}$$

$$H_2O \text{ en } Mg(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O = \frac{(66.6219 \text{ g})(18 \text{ g/mol})(6)}{256.41 \text{ g/mol}} = 28.0612 \text{ g}$$

$$H_2O_{total} = 42.0357 \text{ g} \left(\frac{1 \text{ mL de } H_2O}{1 \text{ g}} \right) = 42.0357 \text{ mL}$$

Volumen de agua requerido para la solución Metálica

$$V_{\text{de agua requerido}} = V_{\text{de agua para la solución}} - V_{\text{de agua en las sales}}$$

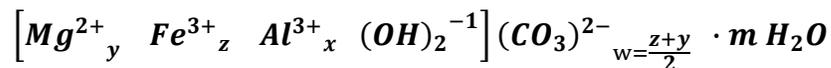
$$V_{\text{de agua requerido}} = 345.0489 \text{ mL} - 42.0357 \text{ mL} = 303.0132$$

- ❖ Nota. Las HDT Mg-Zn-Al y Mg-Cu-Al se prepararon con la misma secuencia de cálculo.

ANEXO 3

PREPARACIÓN DE HDT Mg-Fe³⁺-Al

Formula general:



Cantidad: 25g

% Fe³⁺ : 5%

| REACTIVOS | PUREZA | PM (g/mol) |
|--|--------|------------|
| Mg(NO ₃) ₂ • 6H ₂ O | 0.996 | 256.41 |
| Al(NO ₃) ₃ • 9 H ₂ O | 0.9999 | 375.13 |
| Fe(NO ₃) ₃ • 9 H ₂ O | 0.982 | 403.85 |

Relación de Molar entre cationes divalentes/trivalentes:

$$\frac{Mg^{2+}}{Fe^{3+} + Al^{3+}} = \frac{x}{z + y} = 3 \quad 1)$$

Balance de literales:

$$x + y + z = 1$$

$$z + y = 1 - x \quad 2)$$

Sustituyendo Ec.2 en Ec.1. Resolviendo:

$$\frac{x}{1 - x} = 3$$

$$\boxed{x = 0.75}$$

Sustituyendo x en la Ec.2:

$$y + z = 1 - 0.75$$

$$y + z = 0.25$$

$$y = 0.25 - z \quad 3)$$

Resolviendo w:

$$w = \frac{z + y}{2} = \frac{0.25}{2} = 0.125$$

Balance

| | | | | | |
|------------------------------------|---|------------------------------|-------------------|-------------------|--------------------------|
| Mg²⁺ | : | x(PM Mg) = | 0.75(24.31) = | 18.2325 | |
| Fe³⁺ | : | z(PM Fe) = | z(55.85) = | 6.745 | - 26.98 Z |
| Al³⁺ | : | y(PM Al) = | 0.25 - z(26.98) = | | + 55.85 Z |
| OH¹⁻ | : | 2(PM OH) = | 2(17) = | 34.0 | |
| CO₃⁻² | : | 0.125(PM CO ₃) = | 0.125(60) = | 7.5 | |
| H₂O | : | 0.9(PM H ₂ O) = | 0.9(18) = | 16.2 | |
| | | | | PM total = | 82.6775 + 28.87 Z |

Para 5% w de Fe:

$$\frac{\%}{100} = \frac{z(PM Fe)}{PM_{total}}$$

Sustituyendo

$$\frac{5}{100} = \frac{z(55.85)}{82.6775 + 28.87 z}$$

Despejando z:

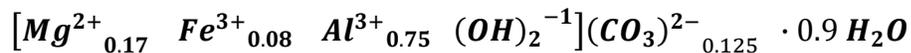
$$z = 0.0759 \approx \mathbf{0.08}$$

Sustituyendo z en la Ec.3 y Resolviendo:

$$y = 0.25 - 0.08$$

$$y = \mathbf{0.17}$$

Formula general Sustituida:



Sustituyendo z en la Ec. PM_{total} y Resolviendo:

$$PM_{total} = 82.6775 + 28.87(0.08)$$

$$PM_{total} = \mathbf{84.9871 \text{ g/mol}}$$

$$n_{total} = \frac{m}{PM_{total}} = \frac{25 \text{ g}}{84.9871 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0.2941 \text{ mol}$$

Solución de cationes:

$$M = 1 \text{ mol/L}$$

$$M = \frac{n_{total}}{V} \therefore V = \frac{n_{total}}{M}$$

$$V = \frac{0.2941 \text{ mol}}{1 \text{ mol/L}} = 0.2941 \text{ L}$$

$$n = V$$

$$n_{Mg} = x \cdot V = 0.75(0.2941) = 0.2206 \text{ mol}$$

$$n_{Fe} = z \cdot V = 0.08(0.2941) = 0.0500 \text{ mol}$$

$$n_{Al} = y \cdot V = 0.17(0.2941) = 0.0235 \text{ mol}$$

Cantidad de reactivos requeridos:

$$Mg(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O = \frac{PM_{Mg(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O}(n_{Mg})}{\text{pureza}} = \frac{(256.41 \text{ g/mol})(0.2206 \text{ mol})}{0.996}$$

$$Mg(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O = 56.7968 \text{ g}$$

$$Al(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O = \frac{PM_{Al(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O}(n_{Al})}{\text{pureza}} = \frac{(375.13 \text{ g/mol})(0.0235 \text{ mol})}{1}$$

$$Al(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O = 18.7518 \text{ g}$$

$$Fe(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O = \frac{PM_{Fe(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O}(n_{Fe})}{pureza} = \frac{(403.85 g/mol)(0.0500 mol)}{0.982}$$

$$Fe(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O = 9.6779 g$$

Cantidad de agua presente en las sales:

$$H_2O \text{ en sal} = \frac{(g \text{ sal})(PM_{H_2O} \cdot n_{H_2O} \text{ en la sal})}{PM_{sal}}$$

$$H_2O \text{ en } Mg(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O = \frac{(56.7968 g)(18 g/mol \cdot 6)}{256.41 g/mol} = 23.9228 g$$

$$H_2O \text{ en } Al(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O = \frac{(18.7518 g)(18 g/mol \cdot 9)}{374.98 g/mol} = 8.1012 g$$

$$H_2O \text{ en } Fe(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O = \frac{(9.6779)(18 g/mol \cdot 9)}{403.85 g/mol} = 3.8821 g$$

$$H_2O_{total} = 35.9063 mL$$

Volumen de agua requerido para la solución Metálica:

$$V_{de \text{ agua requerido}} = V_{solución} - V_{de \text{ agua en las sales}}$$

$$V_{de \text{ agua requerido}} = 294.16 mL - 35.9063 mL = 258.25 mL$$

ANEXO 4

PREPARACIÓN DE LA SOLUCIÓN ALCALINA

La proporción de KOH para la preparación de la solución alcalina, es 2 veces la cantidad de K_2CO_3 , para una molaridad de 2 mol/L.

$$n_{KOH} = 2 n_{K_2CO_3}$$

| Reactivos | PM (g/mol) |
|-----------|------------|
| KOH | 56.1 |
| K_2CO_3 | 138.2 |

Molaridad: 2M

Volumen: 1L

$$M = \frac{n_{total}}{V} \quad \therefore n_{total} = M \cdot V$$

$$n_{total} = (2 \text{ mol/L})(1 \text{ L}) = 2 \text{ mol}$$

$$n_{total} = n_{KOH} + n_{K_2CO_3}$$

$$n_{KOH} + n_{K_2CO_3} = 2 \text{ mol}$$

$$2n_{K_2CO_3} + n_{K_2CO_3} = 2 \text{ mol}$$

$$3 n_{K_2CO_3} = 2 \text{ mol}$$

$$n_{K_2CO_3} = \frac{2}{3} = 0.6666 \text{ mol}$$

$$n_{KOH} = 2 (0.6666) = 1.3333 \text{ mol}$$

Cantidad de reactivos

$$KOH = n_{KOH} \cdot PM_{KOH} = (1.3333 \text{ mol}) \left(56.1 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \right) = 74.8 \text{ g}$$

$$K_2CO_3 = n_{K_2CO_3} \cdot PM_{K_2CO_3} = (0.6666 \text{ mol}) \left(138.2 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \right) = 92.12 \text{ g}$$