

UNIVERSIDAD
AUTONOMA
METROPOLITANA
Casa abierta al tiempo



Iztapalapa

SINTESIS DE CATALIZADORES
A PARTIR DE COMPUESTOS
TIPO HIDROTALCITA

TESIS QUE PRESENTA

MARIA LIDICE SOTO PORTAS

PARA LA OBTENCION DEL GRADO DE
MAESTRO EN QUIMICA

SEPTIEMBRE 1998

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA
DIVISION DE CIENCIAS BASICAS E INGENIERIA

Este trabajo se realizó bajo la asesoría del Dr. Juan Méndez Vivar y del Dr. Guillermo E. Negrón Silva en el laboratorio del Area de Química Aplicada del Departamento de Ciencias Básicas de la Universidad Autónoma Metropolitana Azcapotzalco.

AGRADECIMIENTOS

A los miembros del jurado.

Dr. Juan Méndez Vivar
Dra. Ana Marisela Maubert Franco
Dr. Geolar Fetter

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), por el apoyo financiero otorgado a través de la Beca de Maestría.

A la Ing. Elizabeth Garfias G. y Dr. Mario A. Romero R. por su valiosa ayuda en la Microscopía Electrónica.

INDICE

	Pág.
INTRODUCCION	i
OBJETIVO	ii
CAPITULO 1. COMPUESTOS TIPO HIDROTALCITA	
Naturaleza de los compuestos tipo hidrotalcita	2
1.1 Propiedades estructurales	
1.1.1 La estructura de la hidrotalcita	5
1.1.2 Compuestos tipo hidrotalcita con fórmula: $[M(II)_{1-x}M(III)_x(OH)_2]^{+n}(A^{n-})_{x/n} \cdot mH_2O$	6
1.2 Métodos preparativos	9
1.3 Aplicaciones	11
CAPITULO 2. EMPLEO DE IRRADIACION DE MICROONDAS EN SINTESIS QUIMICAS	
2.1 Mecanismo de calentamiento por microondas	14
2.1.1 Polarización dipolar	15
2.1.2 Mecanismo de conducción	16
2.2 Aplicaciones químicas del calentamiento por microondas	17
2.2.1 Aplicación de las microondas a la química orgánica	17
2.2.2 Síntesis orgánica en soportes	18
2.2.3 Materiales cerámicos	19
2.2.4 Intercalación	19
CAPITULO 3. TECNICAS DE CARACTERIZACION	
3.1 Difracción de rayos X	21
3.2 Análisis térmicos	23
3.3 Espectroscopía infrarroja	24
3.4 Fisisorción de Nitrógeno	25
3.5 Microscopía electrónica de barrido	26
3.6 Espectrometría de masas con ionización química	26
CAPITULO 4. PARTE EXPERIMENTAL	
4.1 Obtención de los compuestos tipo hidrotalcita	32
4.2 Obtención de los catalizadores	35
4.3 Evaluación de la actividad catalítica	35
CAPITULO 5 RESULTADOS Y DISCUSION	
5.1 Método convencional	
5.1.1 Difracción de rayos X	38
5.1.2 Morfología	39
5.1.3 Espectroscopía de infrarrojo	42
5.1.4 Estabilidad térmica	44
5.1.5 Areas específicas	45
5.1.6 Actividad catalítica	46
5.2 Radiación de microondas	
5.2.1 Difracción de rayos X	49
5.2.2 Morfología	44
5.2.3 Espectroscopía de infrarrojo	47
5.2.4 Estabilidad térmica	49
5.2.5 Areas específicas	51
5.2.6 Actividad catalítica	54
CONCLUSIONES	54
BIBLIOGRAFIA	62
	64

INTRODUCCION.

La denominación de un producto como químico fino está determinado por sus características de manufactura y mercado. El área de química fina se puede delimitar por condiciones de volúmenes de producción bajos, precios altos y requerimientos de un alto grado de investigación y desarrollo [ref. 1].

La importancia actual de la química fina se debe primordialmente a los grandes beneficios económicos que reporta. Aunque implica altos costos de producción, principalmente debidos a los procesos de purificación y separación requeridos. Precisamente a causa de la necesidad de disminuir tales costos de producción, la catálisis ha incursionado con gran éxito en esta disciplina.

La posibilidad de obtener procesos cada vez más selectivos, que utilicen catalizadores fáciles de separar, que no ocasionen daños al ambiente y permitan ahorro de energía, ha incrementado el uso de catalizadores heterogéneos.

Se ha reportado el empleo de zeolitas en una amplia gama de reacciones de química fina [ref. 2, 3]; como catalizadores heterogéneos poseen ventajas sobre los sistemas homogéneos: facilidad de separación, en el manejo y en la regeneración. Su estabilidad térmica permite que sean empleadas a altas temperaturas permitiendo la obtención de altos rendimientos. Todas estas características y especialmente la posibilidad de controlar su estructura y acidez, presentan a las zeolitas como un catalizador adecuado para una amplia gama de reacciones de química fina. Adicionalmente, las zeolitas sustituyen satisfactoriamente otro tipo de catalizadores como el HF, H₂SO₄, etc. lo que representa una alternativa atractiva desde el punto de vista ambiental. Sin embargo se presenta un problema en cuanto a la aplicación de las zeolitas en reacciones que requieren condiciones básicas, esto debido al hecho de su acidez inherente.

Los catalizadores heterogéneos con carácter básico marcado y carentes de sitios ácidos son relativamente raros. El interés por desarrollar catalizadores sólidos básicos que permitan realizar reacciones tales como alquilaciones, condensaciones, isomerizaciones, etc. bajo condiciones menos agresivas para el ambiente, a conducido al empleo de zeolitas y resinas básicas [ref. 4]. Ciertas arcillas naturales y sintéticas, después de calcinación, conducen a materiales que funcionan efectivamente como catalizadores en reacciones que requieren condiciones básicas [ref. 5].

La hidrotalcita representa la clase más importante de arcillas aniónicas; debido a su escasa presencia en la naturaleza se han desarrollado diferentes metodologías para su obtención; se han empleado generalmente métodos de precipitación y recientemente se ha aplicado el método sol-gel [ref. 6, 7, 8].

El empleo de la radiación de microondas en síntesis orgánica, que se ha extendido a la síntesis de nuevos materiales ha permitido la obtención de compuestos tipo hidrotalcita por

INTRODUCCION.

tratamiento de muestras precipitadas evitando las altas temperatura de tratamiento, así como, el largo tiempo de cristalización requeridos en los métodos convencionales de síntesis. De esta manera con sólo unos minutos de radiación se puede obtener una hidrotalcita bien cristalizada [ref. 9].

OBJETIVO.

El objetivo perseguido en el presente trabajo es la obtención de compuestos tipo hidrotalcita, mediante métodos convencionales y empleo de la radiación de microondas, su caracterización y utilización como precursores para la obtención de catalizadores que presenten características básicas, así como la evaluación de la actividad catalítica.

CAPITULO 1

COMPUESTOS TIPO HIDROTALCITA

La hidrotalcita es un hidroxicarbonato de magnesio y aluminio. Es un mineral que se puede triturar fácilmente dando como resultado un polvo blanco similar al talco; fue descubierto en Suecia alrededor de 1842. Simultáneamente se descubrió, otra mezcla de hidroxicarbonato de hierro y magnesio, llamada piroaurita (debido a su semejanza con el oro cuando se calienta). Posteriormente se descubrió que es isoestructural con la hidrotalcita y con otros minerales que contienen elementos diferentes pero que presentan características similares.

La primer fórmula exacta para la hidrotalcita, $[Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O]$ la determinó E. Manasse [ref. 5], quien fue el primero en establecer que los iones carbonato eran componentes esenciales de este tipo de estructura.

La hidrotalcita está constituida por láminas de hidróxidos mixtos de Al y Mg, conteniendo carbonatos en la región interlaminar, algunos compuestos contienen iones metálicos y aniones diferentes a los anteriores y se denominan compuestos tipo hidrotalcita. La razón por la que el nombre hidrotalcita se usa como referencia en muchas aplicaciones para este tipo de compuestos se relaciona con el hecho de que se han realizado numerosas caracterizaciones fisicoquímicas de ésta por diferentes autores, en comparación con otras estructuras similares; la hidrotalcita es simple y relativamente barata como para poder ser preparada en el laboratorio.

Las investigaciones sobre la hidrotalcita y compuestos similares así como su aplicación en catálisis se realizaron de manera independiente hasta antes de los años 70, década en que apareció la primera patente relacionada con estructuras similares a la hidrotalcita como precursores óptimos para la preparación de catalizadores empleados en hidrogenación [ref. 5].

NATURALEZA DE LOS COMPUESTOS TIPO HIDROTALCITA

Las arcillas aniónicas naturales y sintéticas son hidróxidos mixtos laminares que contienen aniones intercambiables; son menos conocidas y difundidas en la naturaleza que las arcillas catiónicas consideradas como su contraparte. Las hidrotalcitas corresponden a la clase más grande de las arcillas aniónicas, y pueden ser tomadas como un nombre de referencia para muchos otros compuestos isomórficos y politipos (se pueden entender éstos en base a la estructura de la celda unitaria que presentan compuestos de la misma composición dependiendo del empaquetamiento que presenten los átomos dentro la región interlaminar).

Las arcillas aniónicas basadas en compuestos tipo hidrotalcita tienen varias aplicaciones prácticas (Fig. 1.1). Han sido empleadas como tales pero principalmente después de

calcinarlas. Las propiedades más interesantes de los óxidos obtenidos después de una calcinación son las siguientes:

1. Alta área superficial
2. Propiedades básicas
3. Formación de óxidos mixtos homogéneos con tamaño de cristal muy pequeño, estables a tratamientos térmicos, y que por reducción forman metales cristalinos térmicamente estables.
4. “Efecto memoria”, el cual permite la reconstrucción, bajo condiciones suaves, de la estructura original de la arcilla aniónica cuando se pone en contacto el producto del tratamiento térmico con soluciones acuosas que contienen aniones.

Las propiedades 1, 2 y 3 han encontrado aplicación en el campo de la catálisis heterogénea (hidrogenación, reformación, catalizadores básicos y como soporte). Mientras que las propiedades 1, 2 y 4 son utilizadas en aplicaciones tales como eliminación de iones cloruro y la purificación de agua de desecho que contienen aniones (orgánicos e inorgánicos).

Se toma como base la siguiente nomenclatura:

HT Hidrotalcita $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$

HTlc Compuesto tipo hidrotalcita

$M(II)M(III)A-HT = [M(II)_{1-x}M(III)_x(OH)_2]^{x+}(A^{n-}_{x/n}) \cdot mH_2O$, donde A=anión.

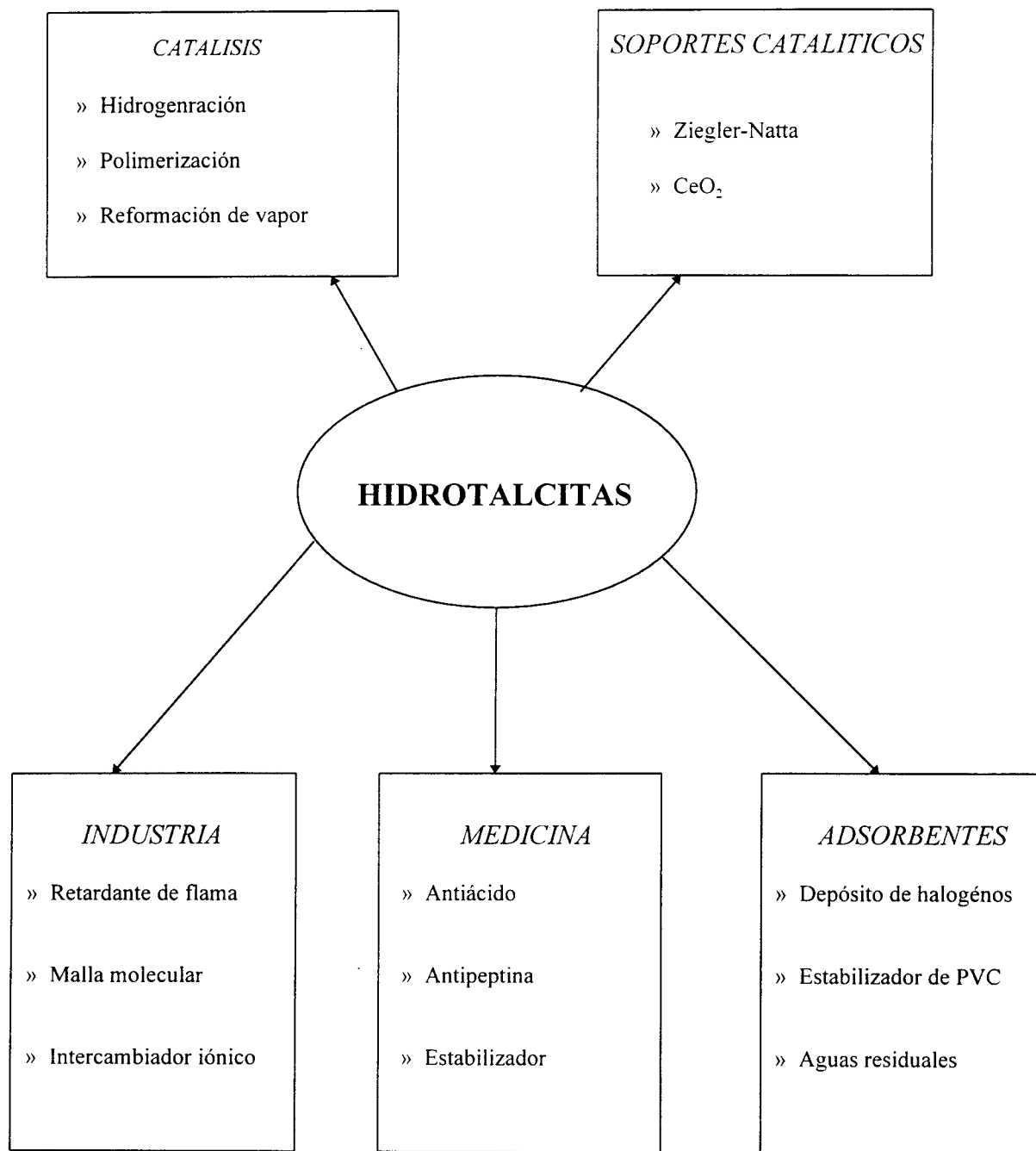


Fig. 1.1 Esquematización de las posibles aplicaciones de los compuestos tipo hidrotalcita.

1.1. PROPIEDADES ESTRUCTURALES

1.1.1. La estructura de la hidrotalcita

Para entender la estructura de este tipo de compuestos es necesario partir de la estructura de la brucita, $Mg(OH)_2$, donde iones Mg^{2+} octaédricos (coordinados 6 veces con OH^-) comparten las aristas para formar láminas infinitas. Estas láminas están apiladas unas sobre otras y se mantienen unidas a través de enlaces de hidrógeno (Fig. 1.2).

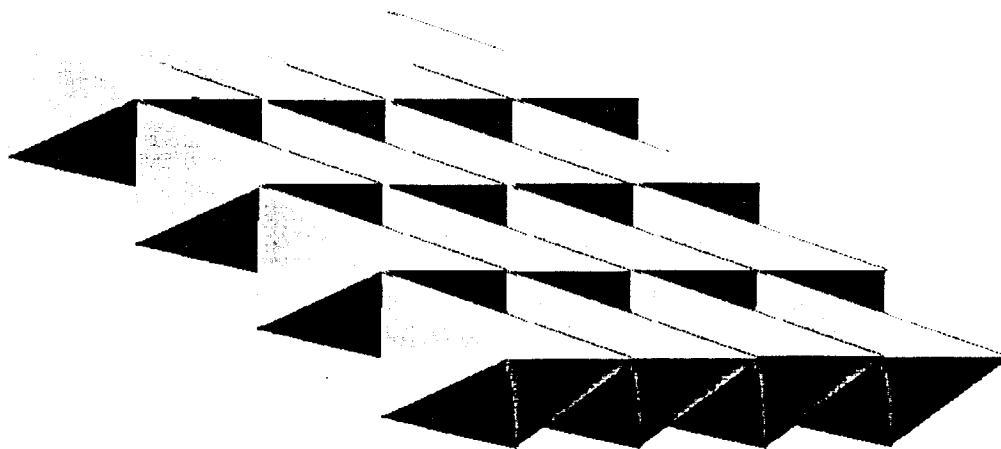


Figura 1.2 Estructura de la Brucita.

Cuando los iones Mg^{2+} son sustituidos por iones trivalentes que no presentan una gran diferencia de radio iónico (tal como el Al^{3+} para hidrotalcita), se origina una carga positiva en la lámina de hidroxilos. Esta carga neta positiva es compensada por aniones $(CO_3)^{2-}$, los cuales están situados en la región interlaminar entre dos láminas tipo brucita (Fig. 1.3). En el espacio libre interlaminar se encuentran adicionalmente moléculas de agua de cristalización.

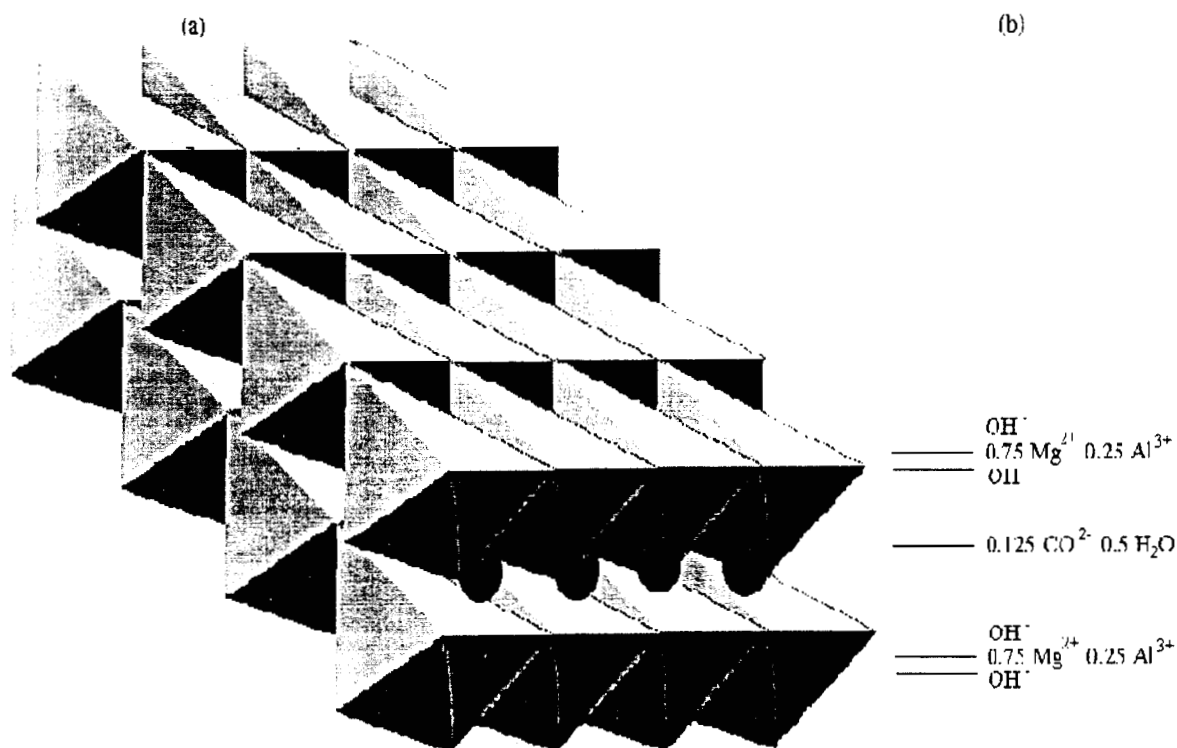


Figura 1.3 Estructura de la hidrotalcita.

Las características estructurales de los compuestos tipo hidrotalcita son determinadas por la naturaleza de las láminas tipo brucita, la posición de los aniones y las moléculas de agua en la región interlaminares, y por el tipo de empaquetamiento que presenten las láminas.

Las láminas conteniendo al menos dos tipos de cationes están construidas como en la brucita, donde los diferentes cationes ocupan al azar las cavidades de la configuración en el empaquetamiento cerrado de los iones OH⁻.

1.1.2. *Compuestos tipo hidrotalcita con fórmula:*



La fórmula anterior indica que es posible sintetizar compuestos con diferentes estequiometrías adicionalmente con más de dos tipos de metales y aniones; para elementos naturales el valor de x es generalmente igual a 0.25, y el anión carbonato es el más común.

1.1.2.1. *La naturaleza de M(II) y M(III)*

Los iones M(II) y M(III) que pueden estar contenidos en las cavidades del empaquetamiento cerrado de los grupos OH⁻ en las láminas tipo brucita (que no presentan

una gran diferencia de radio iónico con respecto al Mg^{2+}). pueden formar compuestos tipo hidrotalcita. En la Tabla 1.1 se reportan los radios iónicos de algunos cationes divalentes y trivalentes. El Be^{2+} es demasiado pequeño para una coordinación octaédrica en las cavidades de las láminas tipo brucita, considerando que para un número de coordinación de 6 con la formación de una estructura octaédrica, debe existir una relación entre los radios de los cationes involucrados de $r_c/r_{OH}=0.414$, para el berilio la relación resultante es: $r_{Be}/r_{OH} = 0.30/1.23$, en este caso la relación de radios es 0.243; valor que no asegura la distancia mínima requerida para que los átomos de los iones de la misma no se toquen. Bajo esta consideración el Ca^{2+} y el Ba^{2+} son demasiado grandes, $r_{Ca}/r_{OH} = 0.796$ y $r_{Ba}/r_{OH} = 1.21$, para estos valores de las relaciones de radios indican la formación de otro tipo de estructura con un número de coordinación mayor; estos metales en efecto, forman otro tipo de estructuras [ref. 10, 11]. Sin embargo, compuestos tipo hidrotalcita naturales y sintéticos con pequeñas cantidades de Ca^{2+} dentro de las láminas tipo brucita han sido reportadas [ref. 12].

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

Tabla 1.1 Radios iónicos de algunos cationes (Å)

1.1.2.2. El valor de x

No obstante el debatir que las estructuras de compuestos tipo hidrotalcita pueden existir para valores de x en el rango 0.1-0.5, numerosas investigaciones muestran que es posible obtener compuestos tipo hidrotalcita puros sólo en el rango $0.2 \leq x \leq 0.33$. La Tabla 1.2 reporta los valores de x óptimos para la obtención de compuestos tipo hidrotalcita puros, acorde a diferentes autores. Para valores de x fuera del rango anterior los hidróxidos puros u otros compuestos con diferentes estructuras han sido obtenidos [ref. 13]. En algunos casos la formación de compuestos tipo hidrotalcita puros han sido reportados cuando se opera con Al en exceso. En tales casos es probable que la formación de $Al(OH)_3$ amorfo ocurra.

X	Compuesto	Referencia
0.24-0.44	$MgAlOH-HTlc$	Pausch et al [ref. 14]
0.23-0.33	$MgAlOH-HTlc$	Mascolo et al. [ref. 13]
0.20-0.33	$MgAlClO_4-HTlc$	Brindley et al. [ref. 15]
0.20-0.337	$MgAlCO_3-HTlc$	Miyata [ref. 16]
0.17(0.2)-0.33	$NiAlCO_3-HTlc$	Brindley et al. [ref.15]
0.20-0.50	$NiAlCO_3-HTlc$	Kannan et al. [ref. 17]
0.25-0.50	$ZnCrCO_3-HTlc$	Clause et al. [ref. 18]

Tabla 1.2 Valores óptimos de x para obtener HTlcs puros.

1.1.2.3. La naturaleza del anión

No existe prácticamente limitación en cuanto a la naturaleza de los aniones que pueden compensar la carga positiva de las láminas tipo brucita; el único problema puede estar relacionado con la preparación de materiales puros o bien cristalizados. Por ejemplo, cuando se preparan HTlcs conteniendo aniones diferentes del carbonato, es muy difícil evitar la introducción de éste a causa del CO₂ ambiental que es soluble en la solución acuosa.

Se han reportado HTlcs conteniendo los aniones siguientes:

i) Aniones inorgánicos:

F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, (ClO₄)⁻, (NO₃)⁻, (ClO₃)⁻, (IO₃)⁻, OH⁻, (CO₃)²⁻, (SO₄)²⁻, (S₂O₃)²⁻, (WO₄)²⁻, (CrO₄)²⁻, [Fe(CN)₆]³⁻, [Fe(CN)₆]⁴⁻, [SiO(OH)₃]⁻;

ii) Heteropoliácidos:

(PMo₁₂O₄₀)³⁻, (PW₁₂O₄₀)³⁻ y otros;

iii) Acidos orgánicos:

adípico, oxálico, succínico, malónico, ácido 1,12-dodecanodicarboxílico, acril y arilsulfonatos, y complejos metalorgánicos: [Ru(4,7-difenil-1,10-fenantrolinadisulfonato)₃]⁴⁻;

*iv) Compuestos laminares, como en el mineral clorita: (Mg₂Al(OH)₆)⁺
[Mg₃(OH)₂/Si₃AlO₁₀]⁻.*

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

1.1.2.4. Los valores de m

En aquellos sitios que no son ocupados por los iones se localizan moléculas de agua en la región interlaminar. Usualmente, la cantidad de moléculas de agua se determina por mediciones termogravimétricas [ref. 16].

Cuando se localiza un anión demasiado voluminoso en la región interlaminar, existe la posibilidad que las moléculas de agua asociadas a ésta formen dos o tres capas. Consecuentemente, las moléculas de agua asociadas con los aniones causan una expansión en el espesor de la región interlaminar [ref. 11].

1.2. METODOS PREPARATIVOS

El primer requerimiento para obtener un HTlc es elegir la relación correcta de cationes y aniones. El anión que se desea introducir dentro de HTlc deben ser la especie presente en alta concentración en la solución, y con alta afinidad con el HTlc. Se debe tener cuidado en orden de evitar que los aniones de las sales metálicas se incorporen o contaminen el HTlc (por esta razón se emplean usualmente los nitratos).

Particularmente difícil resulta la preparación de HTlc con aniones diferentes del carbonato, ya que el CO_2 atmosférico se incorpora fácilmente a las soluciones dando origen al anión carbonato que tiene gran afinidad por este tipo de estructuras; para lograr este propósito es frecuentemente necesario recurrir a técnicas de intercambio iónico.

Se pueden señalar principalmente los siguientes métodos de preparación:

1. precipitación (método de incremento de pH, o coprecipitación a baja o alta sobresaturación);
2. síntesis y tratamientos hidrotérmicos, envejecimiento;
3. métodos de intercambio.

1.2.1. Métodos de precipitación

En orden de precipitar dos o más cationes es necesario realizar la precipitación en condiciones de sobresaturación. Usualmente las condiciones de sobresaturación se alcanzan por métodos físicos (evaporación) o químicos (variación de pH etc.). En el caso de la preparación de HTlcs el método de variación de pH es el que se emplea con mayor frecuencia. En particular, es necesario precipitar a un pH más alto o igual a aquel en el que el hidróxido más soluble precipita.

Los métodos de precipitación más comunes son:

1. Titulación con NaOH y/o NaHCO_3 (precipitaciones secuenciales o método de incremento de pH);
2. pH constante a baja sobresaturación; el pH es controlado por la adición lenta en un contenedor simple de dos corrientes diluídas (conc. 0.5-2 mol/L); la primer corriente contiene los iones M(II) y M(III), y la segunda una base (KOH, NaOH, NaHCO_3);
3. pH constante a alta sobresaturación; las soluciones conteniendo M(II) y M(III) son adicionadas muy rápidamente a una conteniendo NaHCO_3 o NaOH.

Método de titulación.

La titulación con una solución básica definitivamente no implica una precipitación secuencial simple, sin embargo ocurre la coprecipitación.

El primer HTlc fue preparado por titulación de soluciones muy diluidas de Mg y Al con una solución cáustica diluida con un pH cercano a 10.

Precipitación a baja sobresaturación.

La coprecipitación a baja sobresaturación, a pH constante, es el método más frecuentemente empleado en la preparación de HTlcs. Las condiciones utilizadas comúnmente son las siguientes: rango de pH de 7 a 10, temperatura 333-353K, bajas concentraciones de reactivos y flujos bajos de las dos corrientes. El lavado se hace con agua tibia, y en ocasiones se efectúa un envejecimiento bajo las condiciones de precipitación; la temperatura de secado no excede 393K.

Las condiciones de baja sobresaturación usualmente dan origen a precipitados los cuales son más cristalinos con respecto a aquellos obtenidos a condiciones de alta sobresaturación.

Precipitación a alta sobresaturación.

Las preparaciones bajo condiciones de alta sobresaturación generalmente dan origen a materiales menos cristalinos, debido al alto número de núcleos de cristalización existentes. Sin embargo es digno de mención que la primer patente de HTlcs: $MgAlCO_3$ -HTlc, $NiAlCO_3$ -HTlc, $CoMnCO_3$ -HTlc, $CoMnMgAlCO_3$ -HTlc; como precursores de catalizadores, hace mención de la obtención de éstos a partir de condiciones de alta supersaturación, [ref. 19].

1.2.2. Tratamientos hidrotérmicos

Una preparación hidrotérmica implica el tratamiento de hidróxidos mixtos precipitados o mezclas mecánicas de los óxidos con agua (posiblemente en presencia de otros aniones) en orden de:

1. sintetizar el HTlc;
2. transformar los cristales pequeños de HTlc en grandes y bien cristalizados
3. transformar precipitados amorfos en HTlc cristalinos

Generalmente se emplean dos condiciones de tratamiento hidrotérmico:

1. temperaturas mayores que 373K, bajo presión en un autoclave;
2. temperaturas menores que 373K; en este caso es mejor hablar de un tratamiento de “envejecimiento”.

Tratamientos hidrotérmicos a alta temperatura.

El primer reporte de la síntesis de $MgAlCO_3$ -HT a partir de una mezcla mecánica de MgO y Al_2O_3 , o de mezclas obtenidas por descomposición de los dos nitratos. Se realizó a partir del tratamiento de las mezclas en un autoclave a temperaturas menores que 598K (con un rango de presión total de 13 a 130 MPa; la presión parcial de CO_2 varia de 0.7 a 133.3 MPa, la presión del agua de 6.7 a 133 MPa). El producto de síntesis fue un HTlc junto con magnesita e hidromagnesita (la última sólo a temperaturas menores a 458K). La síntesis a temperaturas mayores producen la descomposición del HTlc [ref. 5].

Envejecimiento

Mascolo y colaboradores [ref. 13] tuvieron éxito en preparar $MgAlOH$ -HTlc libre de CO_2 a partir de una suspensión de Al_2O_3 y MgO en agua, mantenida en un contenedor de teflón sellado durante una semana a 353K.

El envejecimiento a baja temperatura ha sido utilizado por Reichle [ref. 20] para sintetizar $ZnCrCO_3$ -HTlcs y $NiCrCO_3$ -HTlc cristalinos libres de precipitados amorfos.

1.3. APLICACIONES

1.3.1. Aplicaciones catalíticas

Se han reportado aplicaciones catalíticas de HTlcs para las siguientes reacciones:

1. catálisis básica (polimerización de óxidos de alquenos, condensaciones aldólicas);
2. reformación de hidrocarburos (nafta y CH_4) con H_2O ;
3. reacciones de hidrogenación (producción de CH_4 , CH_3OH , parafinas y olefinas de gas de síntesis; hidrogenación de nitrobenceno);
4. reacciones de oxidación;
5. soportes para catalizadores Ziegler-Natta.

1.3.2. Aplicaciones farmacéuticas

La principal aplicación de $\text{MgAlCO}_3\text{-HT}$ es como agente en el tratamiento de úlceras pépticas [ref. 21]. Un método efectivo para tratamiento de úlceras gástricas es inhibir la acción del ácido clorhídrico y pepsina en el jugo gástrico.

Un buen antiácido debe se caracteriza por

- i) rápido efecto neutralizante;
- ii) poder para amortiguar el pH del jugo gástrico en el rango de 3-5;
- iii) actividad estable, ante la presencia de otros componentes del jugo gástrico.

Los compuestos tipo hidrotalcita cumplen los requerimientos impuestos a un antiácido, y esta actividad ha sido atribuída a sus características estructurales. En efecto, la velocidad de reacción de la hidrotalcita con los ácidos gástricos es similar a aquella para Mg(OH)_2 , mientras el pH es amortiguado por la disolución del monómero Al(OH)_3 , alcanzando un valor de pH alrededor de 4.

La alta actividad antipéptica de la hidrotalcita ha sido atribuida a la adsorción de la pepsina cargada negativamente dentro de las superficies cargadas positivamente, y a la amortiguación del pH alrededor de 4 por un largo tiempo.

1.3.3. Aplicaciones como intercambiadores de iones y/o adsorbentes

Los compuestos tipo hidrotalcita han sido empleados como intercambiadores de iones [ref. 22, 23], en razón de la accesibilidad de la región interlaminar, la cual depende de la naturaleza del anión presente. Los estudios realizados indican que estos materiales presentan una capacidad de intercambio similar a la de las resinas de intercambio, caracterizándose adicionalmente por su estabilidad térmica, que permite a los compuestos tipo hidrotalcita ser empleados en algunas aplicaciones a altas temperaturas, tales como el tratamiento de agua de enfriamiento de reactores nucleares [ref. 5].

Las propiedades de adsorción de los compuestos tipo hidrotalcita encuentran aplicación en varios campos, tales como la adsorción de óxidos de azufre, la refinación de jugo de remolacha y la purificación de ciclohexanona de productos ácidos orgánicos [ref. 5].

Los HTIcs muestran una marcada capacidad de remover pequeñas cantidades de impurezas de ácidos, las cuales no pueden ser eliminadas por otros adsorbentes convencionales. Este es el caso con trazas de impurezas presentes en aceites lubricantes sintéticos y en plastificantes. Los compuestos tipo hidrotalcita pueden aplicarse además para absorber el HCl generado durante la descomposición térmica de cloruros de vinilo, de este modo estabilizando y previniendo contra degradación por calentamiento y luz UV [ref. 22, 24].

CAPITULO 2

EMPLEO DE LA IRRADIACION DE MICROONDAS EN SINTESIS QUIMICAS

El empleo de la radiación de microondas se ha incrementado como método de tratamiento de muestras de laboratorio. Se presenta como una alternativa limpia, barata y conveniente de calentamiento, que ofrece resultados con alto rendimiento y tiempos de reacción cortos. A pesar de su popularidad y un notable incremento en la cantidad de artículos aparecidos en el campo, las microondas permanecen como un área de “misterio y mágica” para algunas personas. Existen algunos mitos acerca de la aplicabilidad de las microondas, los cuales desafortunadamente conducen a un desprecio cuando no se obtienen los resultados deseados en algún caso en particular. Las microondas no son la panacea, pero cuando son usadas correctamente y bajo comprensión de su principio, pueden ser de valioso beneficio para los químicos, permitiendo un ahorro de tiempo y dinero.

2.1. MECANISMO DE CALENTAMIENTO POR MICROONDAS

Las microondas se localizan en la región del espectro electromagnético que comprende de la radiación infrarroja hasta la radiofrecuencia. Específicamente, son definidas como aquellas ondas con longitud de onda entre 0.01 y 1 m, correspondiendo a frecuencias entre 30 y 0.3 GHz (Figura 2.1).

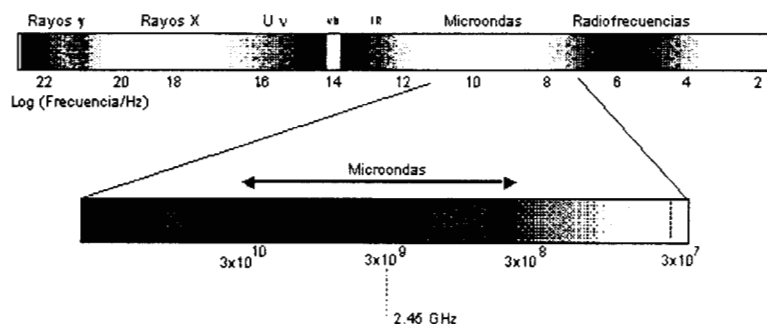


Figura 2.1. Localización de la radiación de microondas en el espectro electromagnético.

Los equipos de radar en el rango de las microondas operan a longitudes de onda bajas (0.01 - 0.25 m). En orden de prevenir una interferencia con estos usos, las longitudes de onda para las cuales pueden operar los aparatos de microondas industriales y domésticos es regulada a nivel nacional e internacional. En la mayoría de los países, 2.450 (± 0.050) GHz es la frecuencia de mayor operación para estos propósitos. Todos los hornos domésticos operan a 2.45 GHz, y su popularidad en los años recientes es resultado del abaratamiento de las fuentes de microondas a esta frecuencia.

Se sabe que los materiales pueden ser calentados con el uso de ondas electromagnéticas de alta frecuencia. El efecto de calentamiento se alcanza como resultado de la interacción de la componente del campo eléctrico de la onda con las partículas cargadas en el material. Los dos efectos responsables del calentamiento son resultantes de esta interacción. Si las partículas cargadas son libres de viajar a través del material (electrones en una muestra de carbón, por ejemplo), es posible que una corriente resultante por inducción viaje en fase con el campo. Por otra parte, las partículas cargadas están ligadas en regiones específicas del material; la componente del campo eléctrico puede causar en ellas movimiento hasta originar fuerzas de oposición para lograr el balance eléctrico. El resultado es una polarización dipolar en el material. La conducción y la polarización dipolar pueden presentarse durante el calentamiento bajo radiación de microondas.

2.1.1. Polarización dipolar

Este fenómeno es el responsable principal de los efectos de calentamiento bajo radiación de microondas observado en sistemas con disolventes. En sustancias tales como el agua, la diferencia de electronegatividades entre los átomos da origen a la existencia de un dipolo eléctrico permanente en la molécula. El dipolo es sensible a campos eléctricos externos, y puede intentar alinearse con él por rotación, la energía de esta rotación es provista por el campo (Figura 2.2). Este alineamiento es rápido para una molécula libre, pero en un líquido los alineamientos instantáneos están prohibidos, debido a la presencia de otras moléculas. De esta manera se impone una restricción en la velocidad de respuesta del dipolo con respecto al campo, la que dependerá de igual manera de la frecuencia de éste.

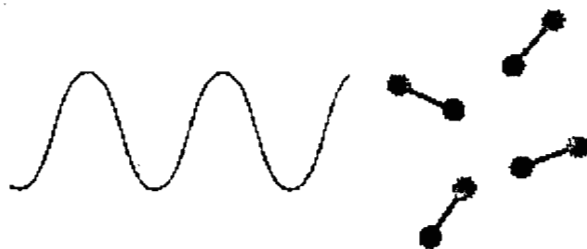


Figura 2.2 Orientación de un dipolo respecto a un campo externo.

Bajo una radiación de baja frecuencia, el dipolo puede reaccionar alineándose en fase con el campo eléctrico. Mientras que la molécula gana algo de energía bajo este comportamiento, otra parte es perdida por colisiones, el efecto total de calentamiento es pequeño. Bajo la influencia de un campo eléctrico de alta frecuencia, por el lado contrario los dipolos no tienen suficiente tiempo para responder al campo, por consiguiente no existe rotación. Como no se induce movimiento en las moléculas, no ocurre transferencia de energía, y de esta manera, no se produce calentamiento.

Entre estos dos extremos, la región de microondas posee frecuencias que permiten dar respuesta a los dipolos. La frecuencia de la radiación de microondas es suficientemente baja para que los dipolos tengan tiempo para responder al campo alternante, y de esta manera rotar, pero suficientemente alta para que la rotación no se presente precisamente siguiendo el campo. Como los dipolos se reorientan para alinearse con el campo, un campo variable, existe una diferencia de fase entre la orientación del campo y del dipolo. Esta diferencia de fase causa pérdida de energía del dipolo debido a las colisiones al azar con las moléculas vecinas, dando lugar a un calentamiento.

2.1.2. Mecanismo de conducción

Cuando la muestra radiada es un conductor eléctrico, los transportadores de carga (electrones, iones, etc.) se mueven a través del material bajo la influencia de un campo eléctrico, E , resultando una polarización, P (Figura 2.3). Estas corrientes inducidas pueden causar calentamiento en la muestra debido a una resistencia eléctrica. Para los materiales que presentan propiedades de conductividad muy buenas, la polarización completa puede ser alcanzada aproximadamente en 10^{-18} segundos, indicando que bajo la influencia de un horno de microondas con una frecuencia de 2.45 GHz, los electrones de conducción se mueven precisamente en fase con el campo.



Figura 2.3 Polarización resultante de la exposición a un campo eléctrico.

Si la muestra es demasiado conductora, tal como un metal, la mayoría de la energía de microondas no penetra la superficie del material, es reflejada. Sin embargo, los altos voltajes superficiales que pueden ser inducidos son los responsables del arco eléctrico observado en los metales bajo radiación de microondas.

2.2. APLICACIONES QUÍMICAS DEL CALENTAMIENTO POR MICROONDAS

Los reportes de la aplicación de las microondas en síntesis químicas datan al menos de 1981; y fue con la publicación de varios artículos en 1986 que su potencial inició a ser explotado. A partir de esto, sus aplicaciones se han extendido a casi todas las áreas de la química.

2.2.1. *Aplicación de las microondas a la química orgánica*

La popularidad del tratamiento de muestras con radiación de microondas en la síntesis orgánica se ha incrementado. Dentro de las aplicaciones en este campo se pueden resaltar:

a) Síntesis a presión atmosférica.

Los hornos de microondas proveen una alternativa limpia y barata a los baños convencionales de aceite. Las reacciones pueden ser realizadas a presión atmosférica en condiciones de reflujo, en hornos que han sido modificados para aceptar un condensador adecuado. Un disolvente dipolar es esencial en el tratamiento por radiación de microondas, siendo necesario en ocasiones realizar una adaptación para una síntesis dada en base a éste. Los disolventes deben ser substituidos para los sistemas de síntesis bajo radiación de microondas, resultando más adecuado el uso de disolventes con altos puntos de ebullición. En base a estas condiciones es posible desarrollar eficientemente reacciones de síntesis orgánica.

Las técnicas de microondas han mostrado ser aplicables dentro de una variedad de sistemas debido a su limpieza y facilidad de uso.

El desarrollo de reacciones a la misma temperatura bajo condiciones de calentamiento convencional y de radiación de microondas, reporta un incremento en la velocidad de reacción bajo éstas últimas. El incremento de la velocidad de reacción depende fundamentalmente del disolvente, sugiriendo que el supercalentamiento de éste puede ser el responsable.

b) Síntesis orgánica bajo presión.

La naturaleza del acoplamiento entre la fuente de microondas y la muestra permite el calentamiento directo del disolvente contenido en un recipiente transparente a las microondas. La mejoría en la velocidad de reacción mostrada bajo radiación de microondas es incrementada por efecto de la presión sobre el punto de ebullición del solvente permitiendo que la reacción se realice a una temperatura mayor. En los trabajos iniciales en

esta área, Gedye [ref. 25] y Giguere [ref. 26] desarrollaron una serie de reacciones en recipientes de teflón con tapa de rosca, el uso posterior de una variedad de compuestos con diferentes puntos de ebullición permitió estimar la temperaturas alcanzadas en los recipientes. Usando recipientes de 150 cm³ para las reacciones encontraron incrementos en la velocidad de reacción hasta de 240 veces con respecto a los métodos convencionales.

Los parámetros que influyen en el mejoramiento de la velocidad de reacción son principalmente:

- a) El volumen del recipiente.
- b) El disolvente y la relación espacio-volumen.
- c) Punto de ebullición del solvente.

Claramente el incremento en la velocidad de reacción puede ser grande para aquellas reacciones realizadas con disolventes de bajo punto de ebullición. El volumen del recipiente, por otro lado, muestra una relación inversa con la aceleración observada, indicando que es directa la relación del volumen con la presión que se puede desarrollar dentro de éste. Para el disolvente, la relación espacio-volumen muestra una relación más compleja con el mejoramiento de la velocidad, la presión desarrollada se incrementa con la disminución en el espacio en volumen, pero conforme el volumen del disolvente se incrementa la temperatura se alcanza más lentamente, provocando que la velocidad pase a través de un máximo de la relación óptima. Conociendo la relación óptima es posible la optimización de la síntesis, logrando incrementos en la velocidad de reacción de hasta 180 veces respecto a los métodos de síntesis convencionales.

La rápida expansión de la aplicación de la radiación de microondas en la síntesis química ha permitido reportar una gran variedad de reacciones bajo estas condiciones:

- a) Reacciones Diels-Alder.
- b) Racemización de moléculas orgánicas vía cicloconversiones Diels-Alder.
- c) Reacciones de hidrólisis, esterificación, epoxidación y ciclización.

2.2.2. Síntesis orgánica en soportes

Una proporción considerable del trabajo en síntesis química ha sido realizada en soportes. Esto se logra disolviendo los componentes de la reacción en solventes volátiles, y mezclándolos en solución con un soporte; de esta manera es posible activar reacciones químicas en las que el sustrato se encuentra soportado y es sometido a un calentamiento. Los materiales empleados como soporte incluyen arcillas del tipo Montmorillonita, Alúmina, Aluminosilicatos dopados con fluoruros de metales alcalinos, y tierras Bentoníticas comerciales. La relación sustrato/soporte es usualmente pequeña (en el orden de unos 10 mmol de reactante a unos 2 gramos de soporte). Una vez desarrollada la

reacción, los productos pueden ser recuperados lavando el soporte con un solvente adecuado y tratando el extracto de manera usual. La radiación de microondas ha sido utilizada exitosamente para activar este tipo de reacciones.

2.2.3. Materiales cerámicos

El procesamiento de materiales cerámicos bajo radiación de microondas ha alcanzado un grado de madurez. Los trabajos iniciales en este campo fueron principalmente concernientes con la remoción de solventes de muestras sólidas [ref. 27], haciendo uso de sus propiedades de pérdida dieléctrica (parámetro que mide la eficiencia con la que la energía de radiación electromagnética puede ser convertida en calor). Se estima que cuando el contenido de agua es de ~5%, el secado bajo radiación de microondas de estos materiales es energéticamente más eficiente que bajo métodos convencionales para este fin. Se han empleado sistemas híbridos, incorporando ambos métodos en diferentes etapas haciendo el proceso más eficiente. En algunos casos la radiación de microondas ofrece propiedades de secado superiores a las técnicas térmicas, debido a que la potencia puede ser uniformemente distribuida a través de la muestra, conduciendo a perfiles de secado más uniformes.

2.2.4. Intercalación

Mientras algunas reacciones de intercalación ocurren extremadamente rápido y sin necesidad de activación, otras requieren el uso de técnicas de tratamiento térmico, ultrasónicas o en ocasiones de agitación mecánica. Desafortunadamente, estos métodos pueden conducir a una degradación indeseable de la estructura cristalina de los productos, provocando dificultades en la caracterización.

En el desarrollo de un tipo de reacciones de intercalación se emplea el tratamiento de la muestra en ampollas selladas a temperatura específica. Este requiere de largos tiempos de reacción para lograr un buen grado de intercalación, así como un material con un buen patrón de difracción. Se efectuó esta reacción en recipientes sellados bajo radiación de microondas, logrando un mejoramiento en la velocidad de intercalación; mientras el tratamiento térmico convencional requiere de horas bajo radiación de microondas se obtiene después de algunos minutos un producto con las mismas propiedades magnéticas que aquellas que presentan los productos obtenidos por el método convencional además de un buen patrón de difracción de rayos X [ref. 28].

CAPITULO 3

TECNICAS DE CARACTERIZACION

Los productos tipo hidrotalcita sintetizados deben de ser caracterizados con el propósito de establecer la presencia de una o más fases, así como, para la determinación de los parámetros interlaminares mediante difracción de rayos X. La estabilidad térmica y modificación estructural se determina a partir de análisis térmicos; el tipo de enlaces presentes y la interacción que presentan por medio de espectroscopia infrarroja. La determinación de áreas específicas se hace de acuerdo al método BET, y la microscopía electrónica de barrido para la determinación morfológica y textural.

Los productos de reacción de la evaluación catalítica de los catalizadores obtenidos a partir de precursores de tipo hidrotalcita serán caracterizados mediante cromatografía de gases acoplada a espectrofotómetro de masas.

3.1. DIFRACCION DE RAYOS X

Poco después del descubrimiento de la difracción de los rayos X, W. H. Bragg descubrió que la geometría del proceso es análoga a la reflexión de la luz por un espejo plano. Una consecuencia de la periodicidad tridimensional de una estructura cristalina, es que, perpendicularmente a ciertas direcciones es posible construir conjuntos de planos que son paralelos entre sí, igualmente espaciados y conteniendo disposiciones atómicas idénticas. Si un rayo incidente forma un ángulo θ con tal conjunto de planos, el rayo “reflejado” también forma un ángulo θ con los planos, como en el caso de una reflexión óptica. Se deduce, por lo tanto, que el ángulo entre los rayos incidente y reflejado es 2θ .

Físicamente el proceso consiste en la dispersión de los rayos X por las nubes electrónicas que rodean a los átomos del cristal. El patrón observado es el resultado de la interferencia constructiva y destructiva de la radiación dispersada por todos los átomos.

Puesto que hay muchos planos paralelos implicados en la dispersión de los rayos X, las reflexiones procedentes de los planos sucesivos interferirían entre sí, y habrá interferencia constructiva sólo cuando la diferencia de longitud de camino entre los rayos procedentes de planos sucesivos es igual a un número entero de longitudes de onda. Como se muestra en la Figura 3.1, en donde los rayos X de longitud de onda λ inciden, formando un ángulo θ , sobre un conjunto de planos con separación d .

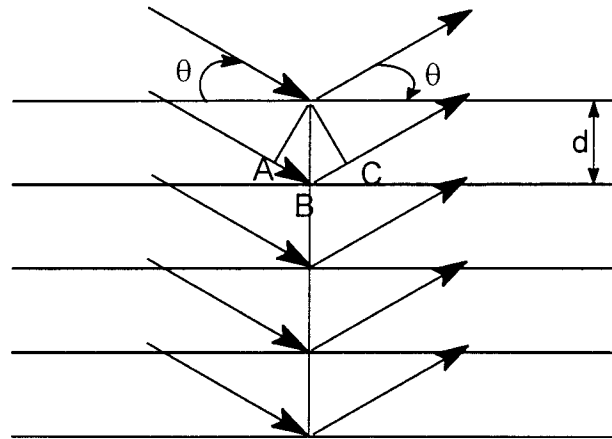


Figura 3.1 Representación de la difracción de rayos X por una estructura cristalina.

El rayo incidente sobre el segundo plano recorre una distancia $AB + BC$ más allá que el rayo incidente sobre el primer plano. Estos dos rayos están en fase solamente si

$$AB + BC = n\lambda$$

en donde n es un entero. Se deduce por geometría elemental que:

$$AB = BC = d \sin\theta$$

Por consiguiente,

$$2 d \sin\theta = n\lambda \quad (3.1)$$

La ecuación anterior representa la Ley de Bragg, siendo posible aplicarla para la determinación de distancias reticulares.

Para los compuestos tipo hidrotalcita, se han realizado análisis de rayos X de un monocristal sólo para pocos minerales, cuando éstos se encuentran disponibles. Para los HTlcs restantes, naturales o sintéticos ha sido posible solamente efectuar análisis de difracción de rayos X en polvos.

Se presentan dificultades en el análisis de patrones de rayos X para HTlcs debido al hecho que los materiales presentan frecuentemente pobreza cristalina; por lo tanto, las líneas de difracción son anchas y asimétricas. Adicionalmente se presentan irregularidades en el empaquetamiento de las láminas, disminuyendo la simetría y dando origen a diferencias considerables en las intensidades relativas.

No obstante las fuentes de imprecisión, los análisis de rayos X permanecen como la principal técnica analítica para la caracterización de HTlcs. Un patrón típico para este tipo de compuestos se caracteriza por la presencia de líneas finas e intensas a bajos valores del ángulo 2θ , y líneas menos intensas y generalmente asimétricas a valores angulares altos.

3.2. ANALISIS TERMICOS

Al someterse a un intervalo de temperaturas, una sustancia es susceptible de sufrir transformaciones físicas y químicas, reaccionar con la atmósfera circundante o desprender agua de cristalización y otros productos. Todas están acompañadas por absorción o liberación de energía en forma de calor. Algunas implican además ganancia o pérdida de peso.

Los principales análisis térmicos realizados se presentan en la Tabla 3.1:

Designación	Propiedad medida	Instrumentación
Análisis termogravimétrico (TGA)	Variación de peso	Termobalanza
Análisis térmico diferencial (DTA)	Calor desprendido o absorbido	Termómetro diferencial

3.2.1. Análisis termogravimétrico

Este tipo de análisis proporciona una medición cuantitativa de cualquier cambio de peso asociado a una transición. Permite registrar directamente la pérdida de peso respecto al tiempo o la temperatura, debida a deshidrataciones o descomposiciones. Las curvas termogravimétricas se presentan características para cada compuesto o sistema, debido a la secuencia de las reacciones fisicoquímicas que se verifican en determinados intervalos de temperatura y a velocidades que son función de la estructura molecular. Las variaciones de peso son resultado de la ruptura y/o formación de diversos enlaces físicos y químicos a una temperatura específica, que producen desprendimiento de materiales volátiles o la formación de productos de reacción más pesados. A partir de estas curvas se obtienen datos relacionados con la termodinámica y cinética de diversas reacciones químicas, de los mecanismos de reacción y de los productos intermedios y finales de reacción.

3.2.2. Análisis térmico diferencial

Para este tipo de análisis se efectúan la medición de la temperatura de la muestra y de un material de referencia térmicamente inerte en función de una temperatura programada. Cualquier transición de la muestra implicará un desprendimiento o absorción de energía, presentándose una desviación en la temperatura con respecto a la muestra referencia. Esta temperatura diferencial (ΔT) graficada en función de la temperatura programada (T) a la que es sometido el sistema, indica la temperatura a la que se verifica una transición y si ésta es endotérmica o exotérmica.

El comportamiento térmico de HTlcs se caracteriza por dos transiciones:

1. La primera, endotérmica, a baja temperatura corresponde a la pérdida de agua interlaminar sin colapsamiento de la estructura; este paso es reversible [ref. 5, 16].
2. La segunda, endotérmica, a alta temperatura es debida a la pérdida de grupos hidroxilo de las láminas tipo brucita, así como de los aniones.

Estas dos transiciones dependen cuanti y cualitativamente de varios factores, tales como: la relación M(II)/M(III), tipo de aniones, temperaturas de tratamiento (hidratación, secado, etc.), tratamiento térmico atmosférico.

Para HTlcs conteniendo Al, el primer rango de transición es de 370 a 570K [ref. 13] y el segundo de 620 a 750K; adicionalmente, la primera y segunda transición pueden ocurrir en dos etapas. Por ejemplo, con MgAlOH-HTlc, se observan dos picos a baja temperatura (T_{max} 483 y 533K). Esto se relaciona con la presencia de dos diferentes tipos de agua interlaminar; como resultado se presentan dos pérdidas de peso. El pico de alta temperatura puede además ocurrir en dos estados: en la primera se pierde parte los grupos hidroxilo enlazados a Al, en el segundo los correspondientes a Mg(OH)₂ (cuando está presente) y la descomposición de los carbonatos. Este resultado se puede relacionar a la naturaleza del anión contenido en la región interlaminar y al tipo de interacción que presente con las láminas tipo brucita.

Los análisis DT y TG no pueden ser usados como herramienta de diagnóstico; sin embargo, estas técnicas hacen posible distinguir la presencia de impurezas u otros compuestos.

3.3. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

La región infrarroja del espectro electromagnético se extiende desde el extremo rojo al final del espectro visible hasta las microondas; este región incluye radiaciones de longitudes de

onda entre $14\ 000\text{ cm}^{-1}$ y 20 cm^{-1} . El intervalo espectral de mayor uso comprende la región del infrarrojo medio, que cubre las frecuencias de $4\ 000\text{ cm}^{-1}$ a 200 cm^{-1} .

Al interactuar los átomos de una molécula con la radiación infrarroja, algunas porciones de la radiación incidente se absorben a determinadas longitudes de onda. Este fenómeno conduce a la formación de un espectro de absorción altamente complejo, que depende de las características de los grupos funcionales que constituyen la molécula, así como de la configuración total de los átomos.

La absorción de radiación infrarroja está relacionada a enlaces covalentes, de tal forma que el espectro puede proveer información detallada de la estructura molecular de un compuesto.

Este tipo de análisis es útil para distinguir tipos de vibraciones tales como:

- a) alargamiento (stretching).
- b) torsión (distortion).
- c) flexión (bending).

Las longitudes de onda de infrarrojo bajas, $12\ 500$ a 2500 cm^{-1} incluyen la mayoría de las vibraciones de estiramiento de los enlaces entre hidrógeno y átomos pesados; esta incluye la región del infrarrojo cercano, y es muy útil para la identificación de grupos funcionales que contienen hidrógeno.

La absorción en la región de infrarrojo lejano, alrededor de 400 cm^{-1} , corresponde a los modos de vibración que incluyen metales pesados y grupos de átomos, incluyendo enlaces entre carbono y fósforo, silicio, y metales pesados, y además entre metales pesados y oxígeno, y otros enlaces similares [ref. 29, 30].

Los análisis de espectroscopia infrarroja no son una herramienta de diagnóstico para HTIcs, mas pueden ser empleados para identificar la presencia de aniones diferentes a los deseados en la región interlaminar. Adicionalmente, se puede obtener información acerca del tipo de enlaces formados por los aniones y su orientación.

3.4 FISISORCION DE NITROGENO

El método utilizado para la determinación del área específica es el desarrollado por Brunauer-Emmet-Teller (BET), basado en la adsorción de nitrógeno a una temperatura próxima a la temperatura de licuefacción. Estos autores establecieron la ecuación de la isoterma de adsorción tomando en cuenta la formación de multicapas:

$$\frac{P}{V_a(P_o - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \frac{P}{P_o} \quad (3.2)$$

donde:

P	Presión de equilibrio.
P_o	Presión de saturación.
V_a	Volumen adsorbido a la presión de equilibrio.
V_m	Volumen de gas correspondiente a la monocapa.
C	Constante relacionada con el calor de adsorción.
P/P_o	Presión relativa.

Cuando se grafican los valores de $P/V_a(P_o - P)$ en función de P/P_o para presiones relativas entre 0.5 y 0.35, la pendiente y la recta obtenida permiten determinar V_m , con lo que se deduce el área específica del sólido.

3.5. MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO

El microscopio electrónico de barrido es un instrumento diseñado para estudiar, con relativamente alta resolución, la superficie de los sólidos, en este sentido, el microscopio electrónico de barrido (MEB) posee una resolución y profundidad de foco y/o campo mayores, comparado con el microscopio óptico.

El microscopio electrónico de barrido presenta mayores ventajas que el microscopio óptico, debido a la utilización de un mayor número de señales que provienen de la interacción de los electrones con los sólidos y que permiten obtener mayor información sobre la orientación cristalina, la composición química, la estructura magnética o el potencial eléctrico del material en observación.

En casi todas las versiones del microscopio electrónico se producen imágenes y en cierto sentido se "ve" a través de él. Sin embargo, la imagen depende en gran medida del modo en que se formó. En el caso de un microscopio electrónico de barrido dependerá de la capacidad de la muestra para emitir electrones. La imagen formada refleja la habilidad de diferentes zonas de la muestra para dispersar electrones.

3.6 ESPECTROMETRIA DE MASAS CON IONIZACION QUIMICA.

La técnica de ionización química (chemical ionization CI), introducida por Munson y Field [ref. 31] en 1966, es resultado directo de los estudios fundamentales sobre las interacciones ion/molécula. Desde su introducción, la espectrometría de masas con ionización química

(CIMS) se ha convertido en una herramienta poderosa y versátil para la identificación y cuantificación de moléculas orgánicas y, consecuentemente, ha encontrado una amplia aplicación en varios campos: la química, y la bioquímica además de la medicina y las ciencias ambientales.

En CIMS, la ionización de la muestra de interés se efectúa en fase gaseosa mediante reacciones ion/molécula de una manera más adecuada que por impacto electrónico, impacto fotónico o campo ionización-desorción; frecuentemente CIMS provee información que resulta complementaria más que suplementaria a estas técnicas. Particularmente para lograr la elucidación de una estructura, es común determinar ambos espectros de masas: impacto electrónico (EI) e ionización química (CI).

Las reacciones esenciales en ionización química se representan en forma general mediante las reacciones 3.3 a 3.5. La ionización del gas regente (presente en exceso), se realiza frecuentemente por impacto electrónico, seguida usualmente por reacciones ion/molécula que envuelven interacciones entre el gas regente neutral y los iones o arreglos de iones resultantes de su ionización química (reacción 3.3). Este ion o arreglo de iones del gas regente representan el producto(s) final(es) estable(s) de las reacciones ion/molécula que conciernen al gas regente. Las colisiones de los iones del gas regente R^\pm , con otro gas adicional (presente a bajas concentraciones, usualmente <1% del gas regente) produce un ion A_1^\pm característico del gas adicional (reacción 3.4). Este ion adicional puede fragmentarse por una o más vías, como en la reacción 3.5, o simplemente, reaccionar con el gas regente; el conjunto final de iones A_1^\pm a A_i^\pm cuando se analiza el espectro de masas, usualmente provee el espectro de masas del gas adicional A como una consecuencia de la reacción con el gas regente R.



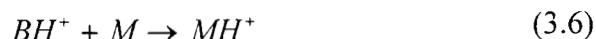
Parte de la utilidad de CIMS reside en el hecho de que una amplia variedad de gases regentes y, por lo tanto, iones regentes pueden ser empleados para efectuar la ionización. En la mayoría de los casos, la elección del gas regente puede ser efectuada en base al problema a solucionar. Los problemas que pueden ser abordados empleando la técnica de CI pueden ser divididos en tres grandes categorías:

1. Determinación de masas moleculares.
2. Elucidación de estructura.
3. Identificación y cuantificación.

3.6.1. Determinación de masa molecular

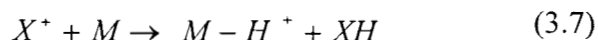
Cuando una muestra gaseosa de especies poliatómicas es bombardeada con electrones manteniendo la muestra a presiones de $\sim 10^{-5}$ torr, la interacción inicial electrón/molécula produce un conjunto de iones moleculares con energías internas en el rango de 0 hasta 10 eV. Los fragmentos de la molécula ionizada forman el conjunto de iones observados en el espectro de masas [ref. 31]. Para algunas clases de compuestos, la energía crítica requerida para la fragmentación de la molécula es extremadamente baja (o cero), el resultado es que no se observan iones moleculares en el espectro de masas; en efecto, la fragmentación bajo estas condiciones es tal que no sobreviven iones moleculares para los $\sim 10^{-5}$ s que pasan antes de que ocurra el análisis de masas. Cuando esto sucede, la masa molecular puede ser determinada sólo con dificultad considerable por métodos de EI. El propósito bajo las condiciones de CI es producir, mediante la elección adecuada del gas regente, una cantidad considerable de iones característicos de la muestra y de esta manera determinar la identidad de los componentes de la muestra.

En CI la reacción de ionización más empleada para tales propósitos ha sido la transferencia de protón (Reacción 3.6) del ion(s) del gas regente, BH^+ , a la molécula muestra M .



La extensión de la fragmentación de MH^+ depende la energía interna, la cual a su vez depende de la exotermicidad de la reacción de transferencia del protón. La extensión de la fragmentación de MH^+ usualmente puede ser controlada por la elección adecuada del gas regente; además, la estabilidad de los electrones del mismo nivel del ion MH^+ puede ser considerablemente mas alta que la estabilidad de los electrones de diferentes niveles de las especies M^+ formadas en el proceso EI.

Se pueden emplear otras reacciones adicionales para obtener información de la masa molecular. Estas incluyen extracción de hidruros (Reacción 3.7), adhesión de electrones (Reacción 3.8), transferencia de electrones (Reacción 3.9), y formación de aductos o clusters de iones (Reacción 3.10).





En la literatura, el ion característico de la masa molecular ha sido llamado ion cuasimolecular independientemente de su identidad exacta como MH^+ , $[M-H]^{\pm}$ o MX^{\pm} . Esta terminología, que ha sido criticada, debe ser discontinuada, ya que los iones para los cuales la masa molecular se determina deben ser claramente identificados y no etiquetados bajo ningún nombre genérico.

3.6.2. *Elucidación de estructura*

Cuando una muestra de estructura química desconocida es examinada, se desea usualmente determinar: información estructural además de la masa molecular a partir del espectro de CI. Idealmente, se desea tener un conjunto de iones, el cual sea característico de las reacciones de cada posible grupo funcional, de este modo señalando la presencia o ausencia de un grupo particular. Excepto para algunos casos aislados, este ideal no ha sido encontrado y, consecuentemente, se deben emplear otras aproximaciones.

3.6.3. *Identificación y cuantificación*

Esta aplicación de la espectrometría de masas es indudablemente la más común, empleando EI o CI. El propósito es identificar una sustancia desconocida y medir cuantitativamente la cantidad de ésta presente en una matriz frecuentemente compleja. En la mayoría de los estudios, la separación de la mezcla en tiempo es realizada por aplicación de la técnica cromatográfica con la introducción directa del efluente cromatográfico dentro de un espectrómetro de masas. La reacción de ionización sólo requiere que se produzca una cantidad relativamente pequeña de iones de la muestra, de forma tal que alcance el límite de detección. En general es deseable la aplicación de dos o más métodos de ionización, desde este modo la identificación se realiza de una forma más adecuada.

3.6.4. *Sistemas de iones regentes en ionización química*

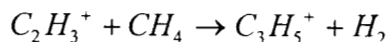
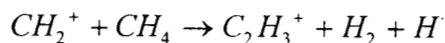
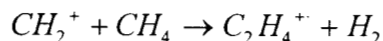
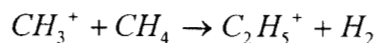
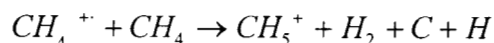
Una amplia variedad de sistemas de iones regentes para ionización química han sido empleados a la fecha.

Los sistemas de gas regente más utilizados han sido aquellos que conducen a ácidos de Brønsted (BH^+); estos reaccionan primariamente por transferencia de protones a especies de mas alto peso molecular que B. La tabla 3.2 proporciona una lista de gases regentes y los iones reactantes (BH^+) producidos a partir de éstos.

Gas regente	Ion reactante (BH^+)
H_2	H_3^+
N_2/H_2	N_2H^+
CO_2/H_2	CO_2H^+
N_2O/H_2	N_2OH^+
CO/H_2	HCO^+
CH_4	CH_5^+
	$C_2H_5^+$
H_2O	$H^+(H_2O)_n$
CH_3OH	$H^+(CH_3OH)_n$
C_3H_8	$C_3H_7^+$
i- C_4H_{10}	$C_4H_9^+$
NH_3	$H^+(NH_3)_n$

Tabla 3.2. Regentes ácidos de Brønsted de ionización química.

El metano, es el gas regente ácido de Brønsted mas ampliamente usado. A 1 torr de presión total, los iones principales y sus abundancias relativas aproximadas son: CH_5^+ (48%), $C_2H_5^+$ (41%), y $C_3H_5^+$ (6%); además en cantidades menores se encuentran presentes también: $C_2H_4^+$ y $C_3H_7^+$. La cantidad depende de la presión de la fuente y otras variables instrumentales. Los iones primarios formados en mayores cantidades bajo EI son CH_4^+ , CH_3^+ y CH_2^+ . Los iones que se observan principalmente se forman a partir de las reacciones siguientes:



CAPITULO 4

PARTE EXPERIMENTAL

4.1 OBTENCIÓN DE LOS COMPUESTOS TIPO HIDROTALCITA.

Los compuestos fueron preparados siguiendo el método empleado por Riechle [ref. 20], que consiste en la precipitación de nitratos metálicos utilizando NaOH y Na_2CO_3 . Los precipitados obtenidos fueron tratados de acuerdo con las metodologías siguientes:

⇒ Envejecidas a 65°C por 18 horas.

⇒ Tratadas en un horno de microondas a 90 W a diferentes tiempos: 2.5, 5, 7.5 y 10 minutos.

En el diagrama mostrado en la Figura 4.1 se resume la metodología empleada para la obtención de los compuestos tipo hidrotalcita.

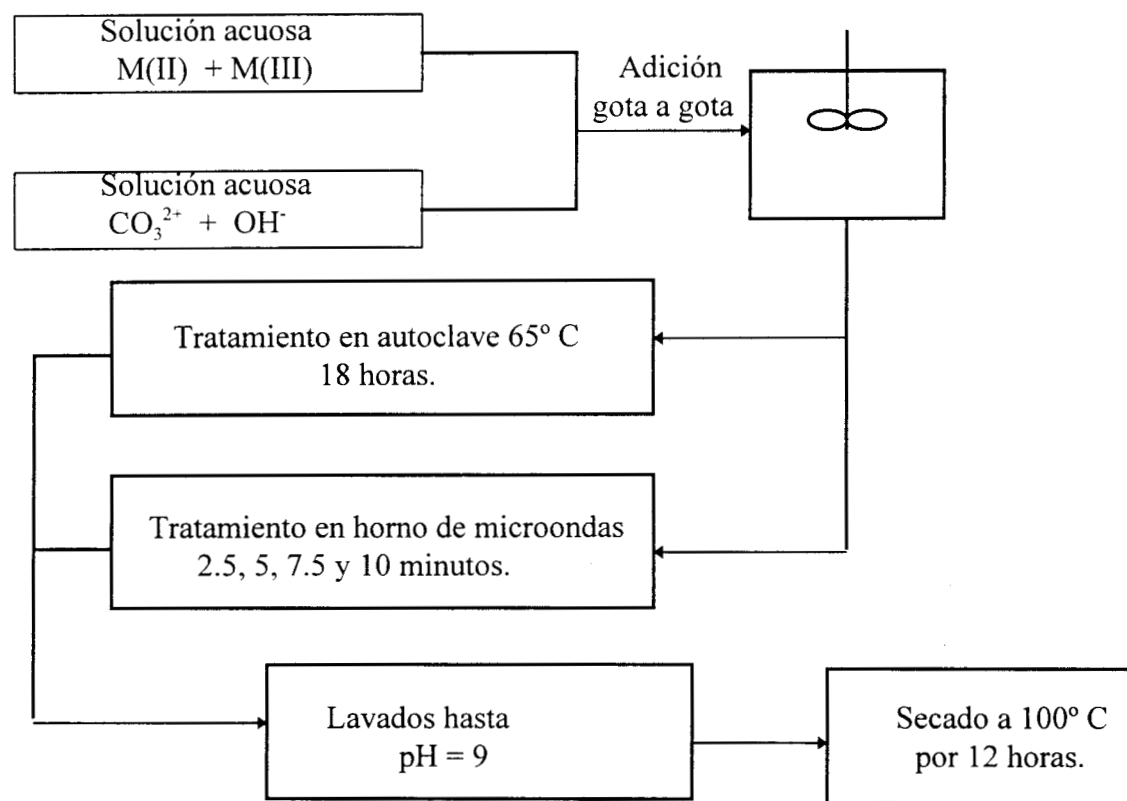


Figura 4.1. Diagrama del procedimiento general para la obtención de compuestos tipo hidrotalcita.

Es importante notar que el tiempo y temperatura de cristalización determina la morfología y, en particular, el área superficial. De acuerdo con esto, a 65°C y 18 horas de tratamiento se obtienen áreas alrededor de $120\text{ m}^2/\text{g}$, mientras que a 200°C se obtienen cristales hexagonales con áreas de $12\text{ m}^2/\text{g}$ (BET/ N_2) [ref. 20].

Los sistemas que se sintetizaron son los siguientes:

Mg-Al-CO₃

Ni-Al-CO₃

Co-Al-CO₃

4.1.1 Compuestos tipo hidrotalcita Mg-Al-CO₃.

Una solución de 25.6 g de Mg(NO₃)₂•6H₂O (0.1 mol) y 18.75 g de Al(NO₃)₃ •9H₂O (0.05 mol) en 70 mL de agua destilada fue adicionada a una solución acuosa de 28 g , 50% peso de NaOH (0.35 mol) y 10g de Na₂CO₃ anhidro (0.0943 mol) en 100 mL de agua destilada. La adición fue efectuada en un matraz con agitación magnética, mediante un embudo de adición y en un baño de aceite. La adición se efectuó en 4 horas con agitación vigorosa. La temperatura se mantuvo a 35° C. Al término de la adición de la cual se obtiene un gel blanco, el contenido del matraz es tratado de la siguiente manera:

- a) Para el tratamiento térmico es colocado en un autoclave a 65° C por 18 horas con agitación a presión autógena. Este paso permite que el precipitado fundamentalmente amorfo se cristalice. Al término del calentamiento, se permite el enfriamiento a temperatura ambiente, el producto es transferido a un matraz erlenmeyer en el cual se efectúan lavados con agua destilada hasta que se obtiene un pH de 9. El compuesto es secado a 100° C toda la noche resultando un polvo de color blanco.
- b) Para el tratamiento bajo radiación de microondas, se colocan 50 mL del gel obtenido en un tubo con tapa de rosca y son radiados. Se prepararon cuatro muestras las cuales se radiaron durante 2,5, 5, 7.5 y 10 minutos respectivamente a 90 W de potencia en un horno de microondas SHARP doméstico a 2.45 GHz. Se permite el enfriamiento de la muestra la cual es transportada a un matraz erlemeyer y sometida al igual que en el caso de tratamiento térmico a lavados con agua destilada hasta obtener un pH de 9. El compuesto es secado a 100° C toda la noche, obteniéndose un sólido blanco en todos los casos.

4.1.2 Compuestos tipo hidrotalcita Ni-Al-CO₃.

Una solución de 29.1 g de Ni(NO₃)₂•6H₂O (0.1 mol) y 18.75 g de Al(NO₃)₃ •9H₂O (0.05 mol) en 70 mL de agua destilada fue adicionada a una solución acuosa de 28 g , 50% peso de NaOH (0.35 mol) y 10g de Na₂CO₃ anhidro (0.0943 mol) en 100 mL de agua destilada. La adición fue efectuada en un matraz con agitación magnética, mediante un embudo de adición. La adición se efectuó en 4 horas con agitación vigorosa a temperatura ambiente. Al término de la adición se obtiene un gel verde, el cual es tratado de la siguiente manera:

- a) Tratamiento térmico en autoclave de la misma manera que para el compuesto de Mg-Al-CO₃, se efectúan igualmente lavados y secado al término del cual se obtiene un sólido verde.
- b) Tratamiento bajo radiación de microondas bajo el mismo procedimiento que para el compuesto de Mg-Al-CO₃, lavados y secado que conduce a la obtención de sólidos de color verde.

4.1.3 Compuestos tipo hidrotalcita Co-Al-CO₃.

Una solución de 29.10 g de Co(NO₃)₂•6H₂O (0.1 mol) y 18.75 g de Al(NO₃)₃ •9H₂O (0.05 mol) en 70 mL de agua destilada fue adicionada a una solución acuosa de 28 g , 50% peso de NaOH (0.35 mol) y 10g de Na₂CO₃ anhidro (0.0943 mol) en 100 mL de agua destilada. La adición fue efectuada en un matraz con agitación magnética, mediante un embudo de adición. La adición se efectuó en 4 horas con agitación vigorosa a temperatura ambiente. Al término de la adición de la cual se obtiene un gel color rosa, el contenido del matraz es tratado de la siguiente manera:

- a) Tratamiento térmico en autoclave al igual que para los casos anteriores de Mg-Al-CO₃ y Ni-Al-CO₃, lavado y secado al final del cual se obtiene un sólido de color rosa.
- b) Tratamiento bajo radiación de microondas bajo el mismo procedimiento que en los casos anteriores, lavado y secado que conduce a la obtención de sólidos color rosa.

4.1.4 Equipos empleados.

La identificación de la estructura cristalina de los compuestos obtenidos fue realizada mediante análisis de difracción de rayos X (método de polvos) utilizando un difractor marca Siemens con radiación monocromática CuK_α en un rango de 4 a 70°.

La obtención de los espectros de infrarrojo fue a partir de pastillas que contenían 1% en peso del compuesto en KBr. Los espectros fueron realizados en un espectrofotómetro Nicolet Magna 750 con transformada de Fourier (FT-IR).

La determinación de las áreas específicas se realizó a una temperatura de 75.25 K en un equipo volumétrico de adsorción Micromeritics ASAP 2000, la muestra se desgasificó a una temperatura de 250° C.

Los análisis termogravimétricos fueron realizados en una termobalanza 951 Dupont utilizando He como gas de arrastre y una velocidad de calentamiento de 10° C/min.

Una muestra de los diferentes compuestos tipo hidrotalcita obtenidos se desgasificó a temperatura ambiente en un vacío de 1×10^{-4} torr. Posteriormente se recubrieron por “sputtering” con una capa de una aleación oro-paladio para asegurar su conductividad eléctrica, se colocaron sobre una película adherente de carbono en discos portamuestras de carbono y se observaron en un Microscopio Electrónico de Barrido Stereoscan LEO 440 acoplado a un sistema de microanálisis EDS.

4.2 OBTENCION DE LOS CATALIZADORES.

Los catalizadores fueron obtenidos por calcinación de los productos tipo hidrotalcita. Se colocó 1 gramo del precursor en un horno, sometiéndose a una velocidad de calentamiento de $2^\circ \text{C}/\text{min}$ hasta una temperatura de 500°C a la cual se mantiene por 2 horas bajo un flujo de aire de 200 mL/min.

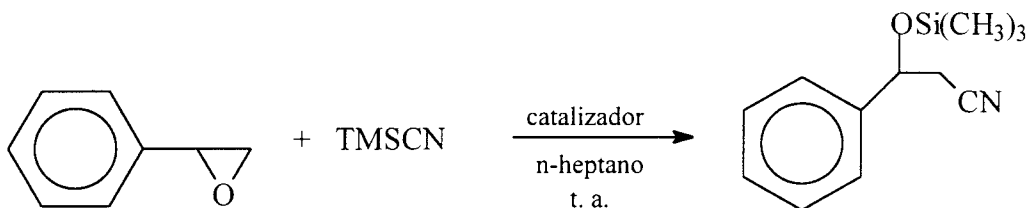
En el caso de los compuestos de Mg-Al-CO_3 al final de la calcinación se obtiene un sólido blanco, para el caso de los compuestos de Ni-Al-CO_3 el producto de calcinación presenta una coloración verde oscura y para el caso de los compuestos de Co-Al-CO_3 se obtienen productos de calcinación con una coloración negra.

4.3 EVALUACION DE LA ACTIVIDAD CATALITICA.

Los catalizadores obtenidos fueron empleados en la reacción de apertura nucleofílica del óxido de estireno.

Previo a su utilización el catalizador es tratado a 120°C bajo vacío por 1 hora, con el propósito de eliminar la humedad presente en éste y asegurar el desarrollo adecuado de la reacción debido a la naturaleza higroscópica de algunos de los reactivos empleados en ésta. Posterior al calentamiento se permite el enfriamiento a temperatura ambiente y el catalizador se maneja bajo una atmósfera de Argón.

El desarrollo de la reacción es bajo la metodología siguiente: en una matraz de bola con agitador magnético se colocan 200 mg de catalizador, 5 mL de n-heptano anhidro, 255 μL de óxido de estireno (120 g/mol, 0.1mol) y 400 μL de cianotrimetilsilano (TMSCN) (99 g/mol, 0.15 mol) a temperatura ambiente bajo atmósfera inerte.



La reacción es monitoreada mediante análisis de cromatografía de gases con detector selectivo de masas. Para esto se empleó un cromatógrafo Hewlett Packard 5890 con detector de masas 5972.

Inicialmente se identificaron los productos de reacción empleando la espectrometría de masas con impacto electrónico, lo que condujo a ciertas imprecisiones en la identificación de los productos de reacción esperados.

A causa de lo anterior, fue necesario el empleo de la espectrometría de masas con ionización química. El gas reigente empleado fue el metano y se trabajó bajo las siguientes condiciones:

Inyector:	250° C.
Detector:	280° C.
Rampa de temperatura:	70° C 2 minutos 5° C/min. hasta 120° C, 5 min. 10° C/min. hasta 180° C, 2min.
Columna:	HP-5
Gas de arrastre:	Helio ultra alta pureza.
Split:	1:150.

CAPITULO 5

RESULTADOS Y DISCUSION

5.1. METODO CONVENCIONAL

5.1.1. Difracción de rayos X

En la Figura 5.1 se muestra el patrón de difracción de rayos X para las muestras obtenidas por el método convencional. Los difractogramas se asemejan al patrón del mineral natural hidrotalcita; exhiben picos finos y simétricos para los planos (003), (006), (110) y (113); picos anchos y asimétricos para los planos (102), (105) y (108) característicos de arcillas minerales con estructura laminar [ref. 22, 32].

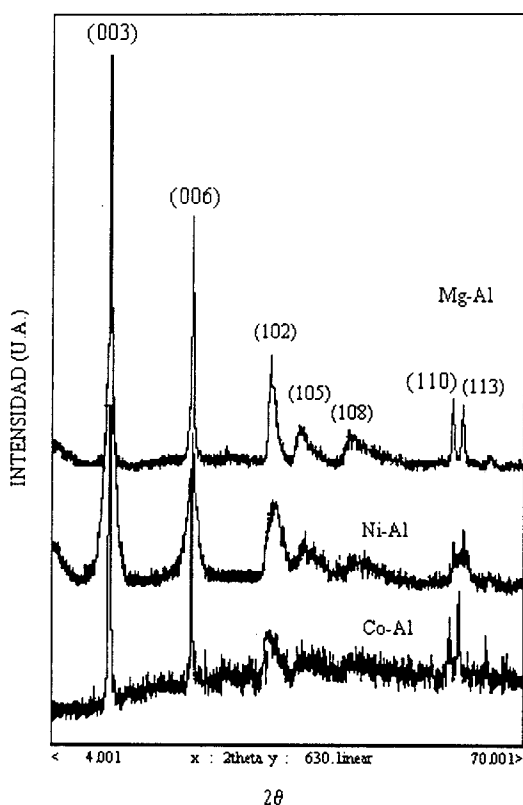


Figura 5.1. Difractogramas de rayos X de las muestras obtenidas por el método convencional.

Se puede observar que la cristalinidad del material que contiene Mg-Al es mayor que para los dos restantes. De acuerdo al patrón de difracción el material obtenido a partir de Co-Al es el que presenta menor cristalinidad y menor tamaño del cristal.

5.1.2. Morfología

El estudio de la morfología tiene por objeto estudiar las variaciones que presentan los materiales dependiendo del tipo de tratamiento térmico al que son sometidos.

En las figuras 5.2, 5.3 y 5.4 se muestran las micrografías para los materiales conteniendo Mg-Al Ni-Al y Co-Al, respectivamente, obtenidos por el método convencional.

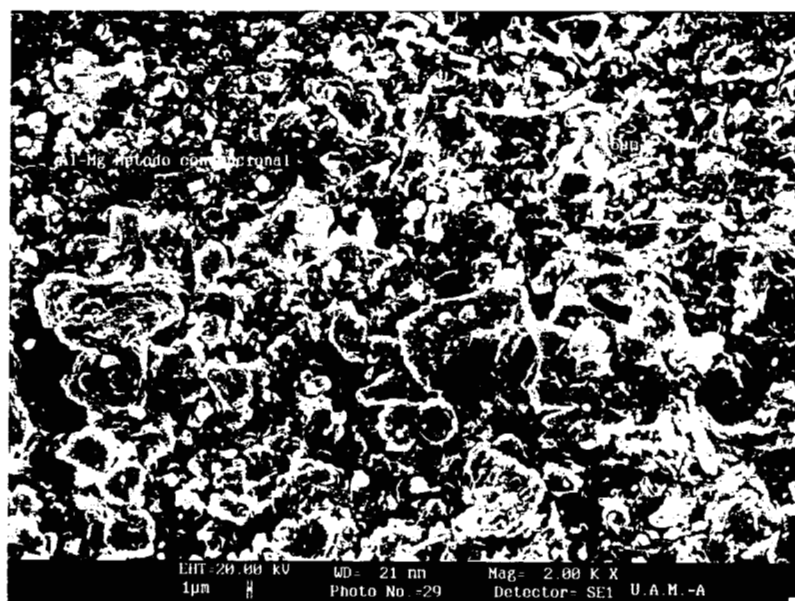


Figura 5.2 Micrografía del compuesto tipo hidrotalcita Mg-Al.
Método convencional.

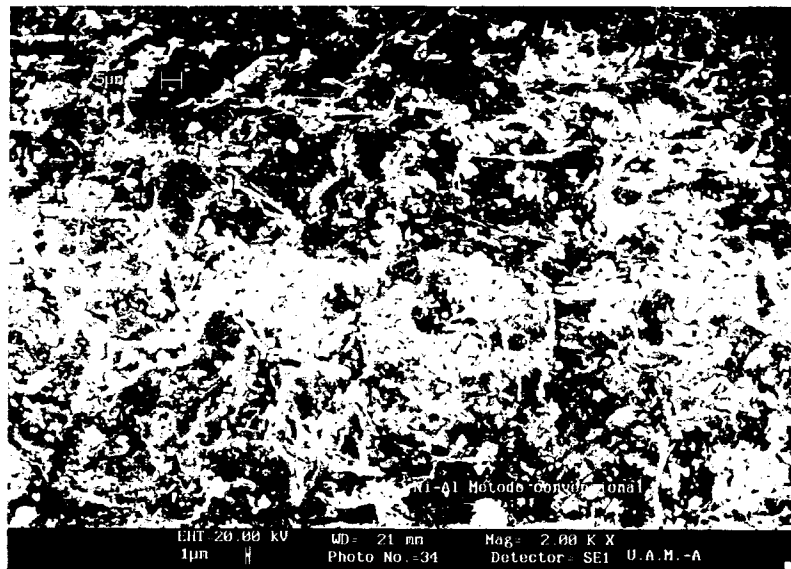


Figura 5.3. Micrografía del compuesto tipo hidrotalcita Ni-Al. Método convencional.

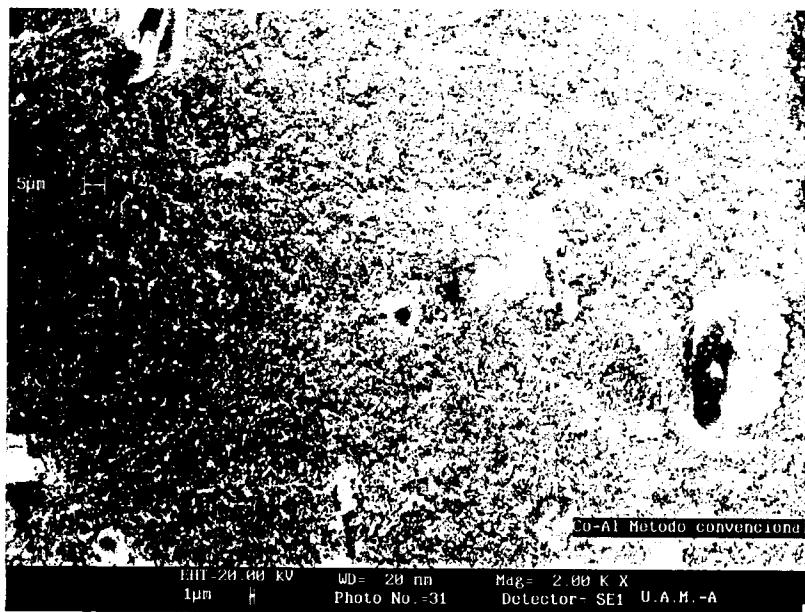


Fig. 5.4. Micrografía para el compuesto tipo hidrotalcita Co-Al. Método convencional.

Se puede observar que las muestras obtenidas presentan morfologías completamente diferentes, la correspondiente a Mg-Al presenta formación de conglomerados por asociación de partículas de diferentes tamaños; la de Ni-Al presenta una distribución de partículas no homogénea, se pueden observar partículas más pequeñas aun que las presentes para el compuesto Mg-Al, sin embargo forman bloques más consolidados; la de Co-Al a

diferencia de las anteriores presenta una distribución de partículas más homogénea con dimensiones mucho menores a las observadas para Mg-Al y Ni-Al.

En las Figuras 5.5 y 5.6 se muestran las micrografías para los compuestos tipo hidrotalcita que contienen Mg-Al y Co-Al, respectivamente, calcinadas a 500° C. En ellas se puede observar que el material esta constituido por conglomerados de diferentes tamaños.

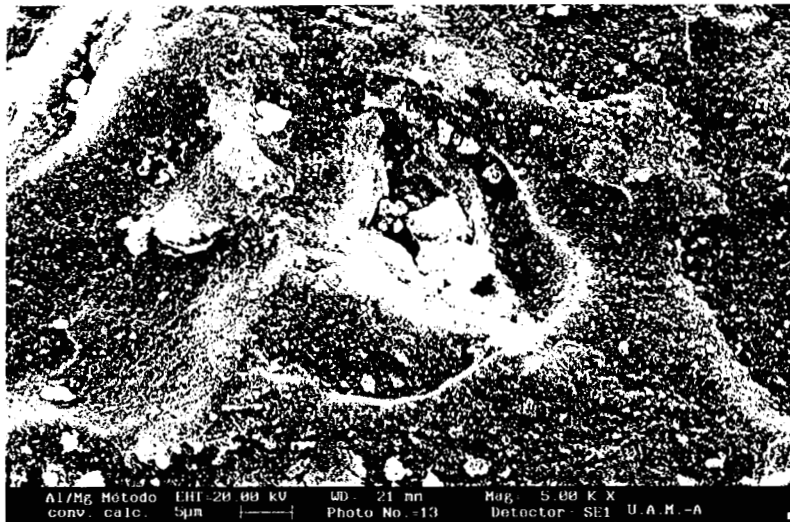


Fig. 5.5. Micrografía para el compuesto tipo hidrotalcita Mg-Al. Método convencional, calcinada a 500° C.

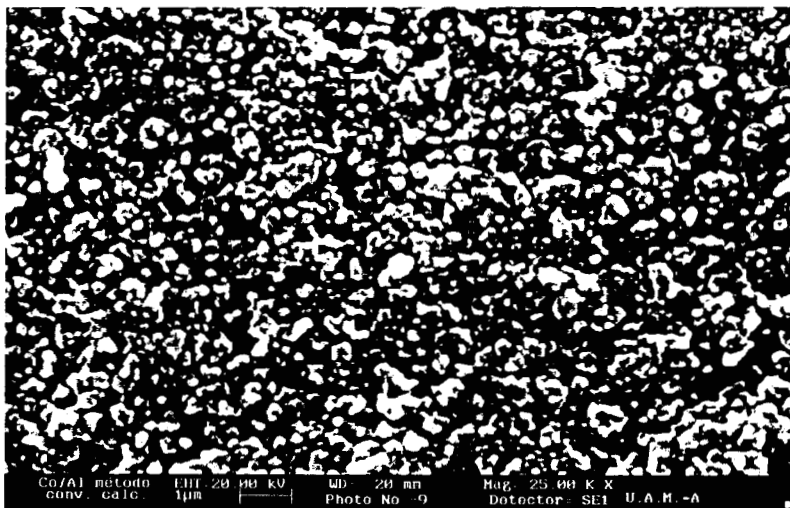


Fig. 5.6. Micrografía para el compuesto tipo hidrotalcita Co-Al. Método convencional calcinada a 500° C.

5.1.3. Espectroscopía de infrarrojo

En las Figuras 5.7, 5.8 y 5.9 se muestran los espectros de absorción infrarroja para los compuestos tipo hidrotalcita obtenidos por el método convencional.

Se puede observar la presencia de las bandas de absorción características para los compuestos tipo hidrotalcita:

- ⇒ Alrededor de 3450 cm^{-1} atribuida al estiramiento (stretching) de los grupos OH presentes en las láminas tipo brucita.
- ⇒ Alrededor de 1640 cm^{-1} atribuida al modo de torsión de grupos OH.
- ⇒ Alrededor de 1370 cm^{-1} atribuida al alargamiento (stretching) del CO_3^{2-} , localizado en la región interlaminar.

En la región correspondiente a $800\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ podemos observar vibraciones de red tipo M(II)-O-M(III) estiramiento (stretching) y flexión (bending); y M-O estiramiento (stretching).

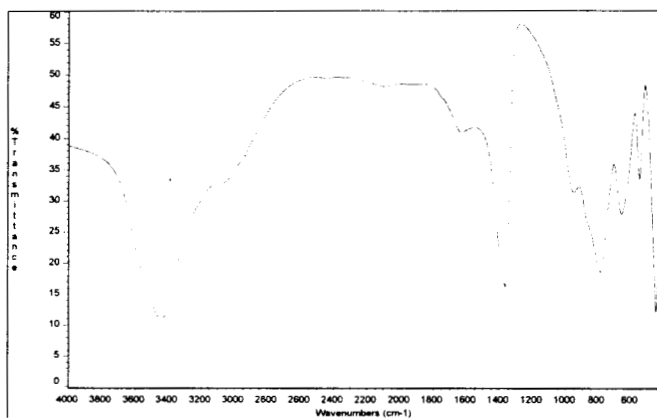


Figura 5.7. Espectro IR para compuesto Mg-Al
Método convencional.

Las bandas alrededor de 3450 cm^{-1} y 1638 cm^{-1} se atribuye al estiramiento y deformación de los grupos OH presentes en las láminas tipo brucita, las bandas a 1365 cm^{-1} y 680 cm^{-1} corresponde a la deformación del carbonato, la débil absorción alrededor de 3050 cm^{-1} se atribuye al enlace de hidrógeno formado por el agua localizada en la región interlaminar con los iones carbonato, las vibraciones alrededor de 600 cm^{-1} y 425 cm^{-1} corresponden a interacciones del tipo Mg-O-Al y Mg (Al) -O [ref. 33].

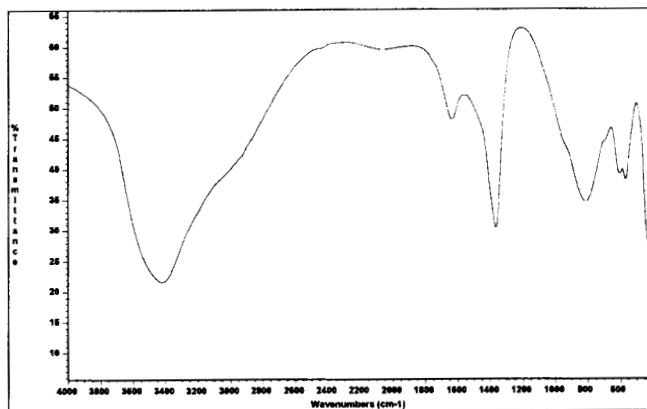


Figura 5.8. Espectro de IR para compuesto Ni-Al
Método convencional.

Las bandas alrededor de 3450 cm^{-1} y 1638 cm^{-1} se atribuye al estiramiento y deformación de los grupos OH presentes en las láminas tipo brucita, la banda a 1365 cm^{-1} corresponde a la deformación del carbonato, las bandas a 600 cm^{-1} , 560 cm^{-1} y 430 cm^{-1} son atribuidas a vibraciones de estiramiento y deformación Ni-O-Al y Ni (Al) -O [ref. 34].

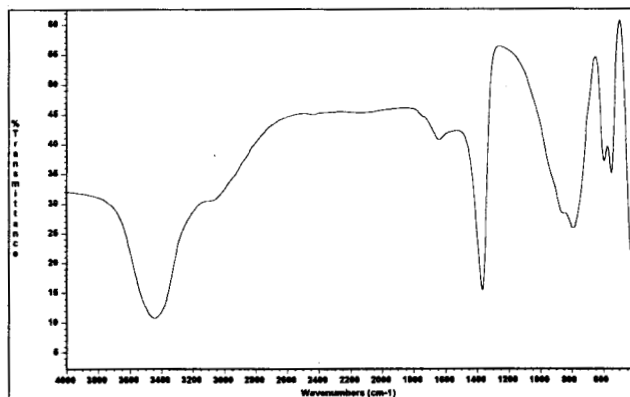


Figura 5.9. Espectro IR para compuesto Co-Al
Método convencional.

Las bandas alrededor de 3450 cm^{-1} y 1638 cm^{-1} se atribuye al estiramiento y deformación de los grupos OH presentes en las láminas tipo brucita, la banda a 1365 cm^{-1} corresponde a la deformación del carbonato, el hombro presente alrededor de 3100 cm^{-1} se presenta debido al enlace de hidrógeno de las moléculas de agua en la región interlamilar con los iones carbonato, el hombro alrededor de 860 cm^{-1} es atribuido al carbonato, las vibraciones alrededor de 600 cm^{-1} , 560 cm^{-1} y 425 cm^{-1} se atribuyen a vibraciones de estiramiento y deformación Co-O-Al y Co (Al) -O [ref. 35].

5.1.4. Estabilidad térmica

En las Figuras 5.10, 5.11 y 5.12 se presentan los termogramas para los compuestos tipo hidrotalcita a partir del método convencional.

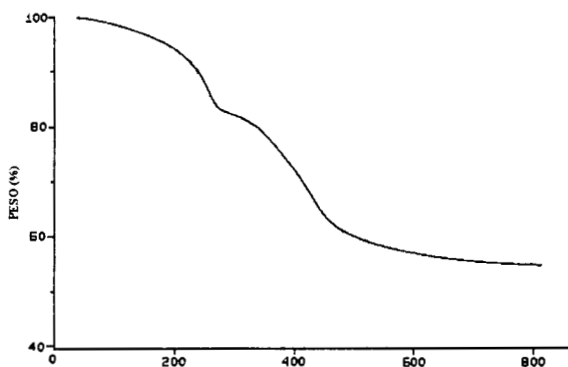


Figura 5.10. Termograma para compuesto tipo hidrotalcita Mg-Al.
Método convencional

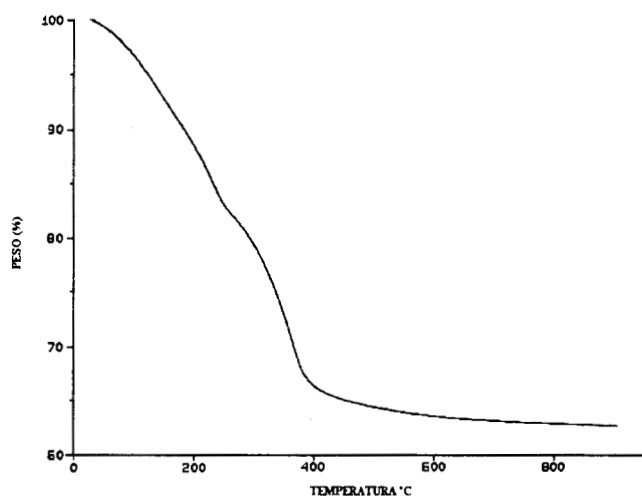


Figura 5.11. Termograma para compuesto tipo hidrotalcita Ni-Al.
Método convencional

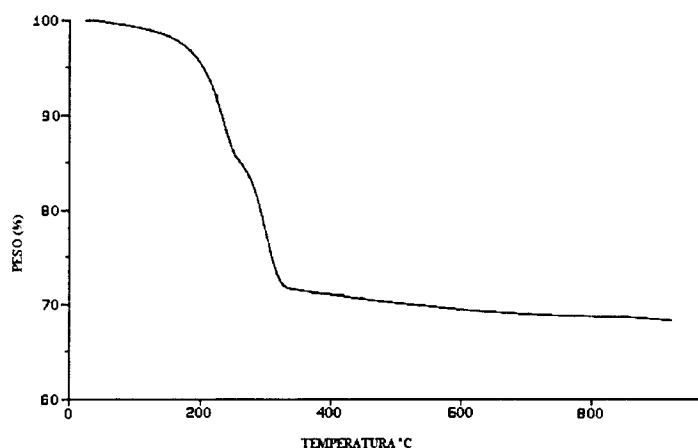


Figura 5.12. Termograma para compuesto tipo hidrotalcita Co-Al.
Método convencional

Podemos observar que el comportamiento para las tres muestras sigue el patrón general para los compuestos tipo hidrotalcitas: se observan dos pérdidas de peso la primera debida a la eliminación de agua interlamilar y la segunda correspondiente a la deshidroxilación de las láminas tipo brucita así como la descomposición del carbonato en forma de CO_2 [ref. 32, 36, 37].

Para los compuestos tipo hidrotalcita obtenidos por el método convencional las pérdida de peso corresponden a los valores siguientes:

Compuesto	1er pérdida	Temperatura	2da pérdida	Temperatura
Mg-Al	10%	240° C	40%	500° C
Ni-Al	15%	220° C	36%	500° C
Co-Al	15%	260° C	30%°	340° C

De acuerdo a los datos anteriores se puede observar que los compuestos: Mg-Al y Ni-Al presentan una estabilidad térmica mayor al que contiene Co-Al.

5.1.5. Areas específicas

Las áreas específicas para los compuestos tipo hidrotalcita obtenidos por el método convencional son las siguientes:

Compuesto	Area (m^2/g)
Mg-Al	118
Ni-Al	105
Co-Al	79

5.1.6. Actividad catalítica

Inicialmente se evaluó la actividad catalítica de los catalizadores obtenidos a partir de precursores tipo hidrotalcita obtenidos por el método convencional. El seguimiento de la reacción se realizó con la ayuda de un cromatógrafo de gases con detector selectivo de masas. La ionización de la muestra se efectuó empleando impacto electrónico.

La reacción se efectuó empleando como catalizador el producto obtenido de la calcinación de un compuesto tipo hidrotalcita conteniendo magnesio y aluminio. Simultáneamente se colocó una reacción bajo las mismas condiciones sin catalizador para verificar su actividad.

En la Figura 5.13 se muestra el cromatograma correspondiente a 4 horas para la mezcla de reacción en la cual fue colocado el catalizador.

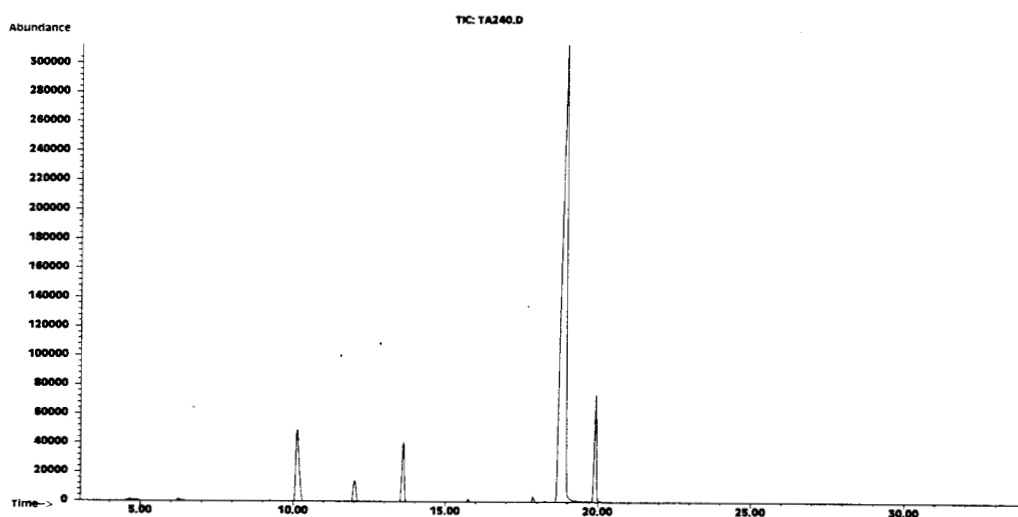


Figura 5.13 Cromatograma para el catalizador Mg-Al a 4 horas de reacción.

En la Figura 5.14 se muestra el cromatograma para el mismo tiempo de reacción de la muestra en la que no se empleó catalizador.

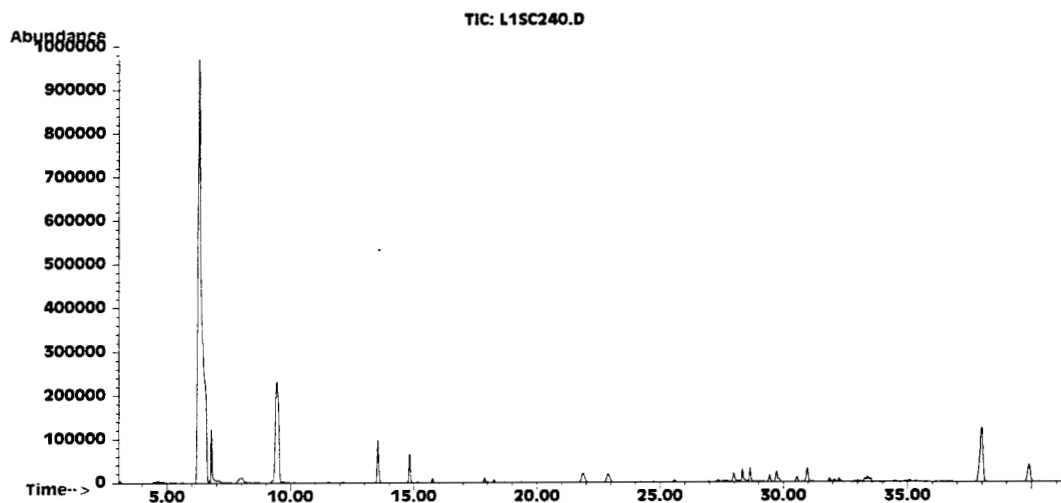


Figura 5.14. Cromatograma para la reacción sin empleo de catalizador a 4 horas de reacción.

De acuerdo con los cromatogramas en el caso en que se emplea catalizador posterior a 4 horas de reacción la materia prima se ha consumido (tiempo de retención aprox. 6.5 minutos), aparece como producto principal el correspondiente a un tiempo de retención de aproximadamente 19 min. Como es posible observar el producto de reacción mencionado se encuentra presente sólo en el caso en que se ha empleado catalizador, en ausencia de éste se observan otros subproductos pero esencialmente el óxido de estireno se encuentra sin sufrir transformación.

Los resultados obtenidos para la actividad catalítica definido por el % de conversión, a un tiempo de reacción de 4 horas, para los catalizadores correspondientes al método convencional son presentados en la Tabla 5.1.

Precursor de catalizador	Conversión de óxido de estireno (%)
Mg-Al.	100
Ni-Al	60
Co-Al	30

Tabla 5.1. Actividad catalítica para los catalizadores empleados.

El catalizador obtenido a partir del precursor de Mg-Al presenta los resultados más atractivos, mientras que los resultados obtenidos para el catalizador obtenido a partir del compuesto que contiene Co-Al indican que la utilización en este tipo de reacción no es muy adecuada .

CAPITULO 5. RESULTADOS Y DISCUSION.

En la Figura 5.15 se muestra el espectro de masa obtenido a partir de impacto electrónico para el producto de reacción del óxido de estireno ($C_{12}H_{17}OSiN$ P.M. 219.08).

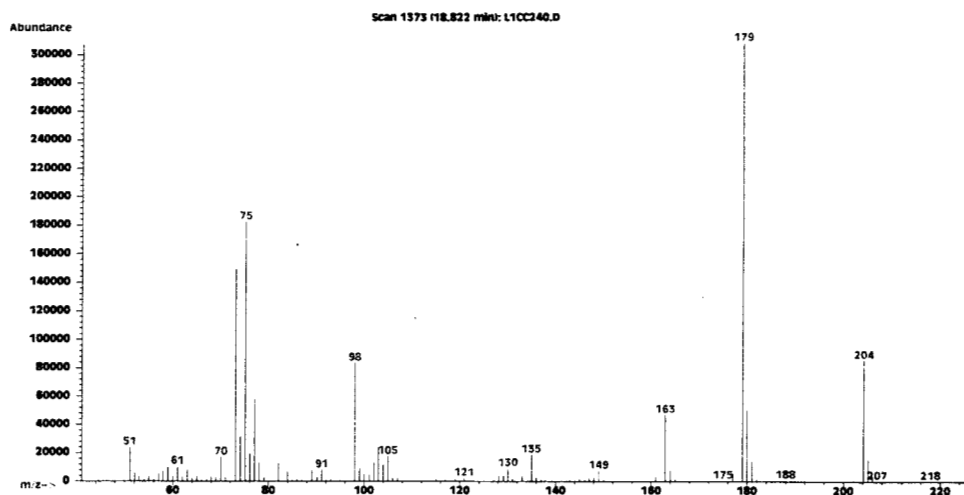


Figura 5.15. Espectro de masas para el producto de reacción.

En el espectro podemos observar la fragmentación de la molécula de la cual se identifican los valores de algunos picos de acuerdo con lo siguiente: $[M-1]^+ = 218$ pérdida de un protón, $[M-15]^+ = 204$ pérdida de CH_3 , $[M-40]^+ = 179$ pérdida de CH_2-CN .

5.2. RADIACION DE MICROONDAS

5.2.1 Difracción de rayos X

En la Figura 5.16 se presentan los patrones de difracción de rayos X para los compuestos que contienen Mg-Al obtenidos empleando irradiación de microondas.

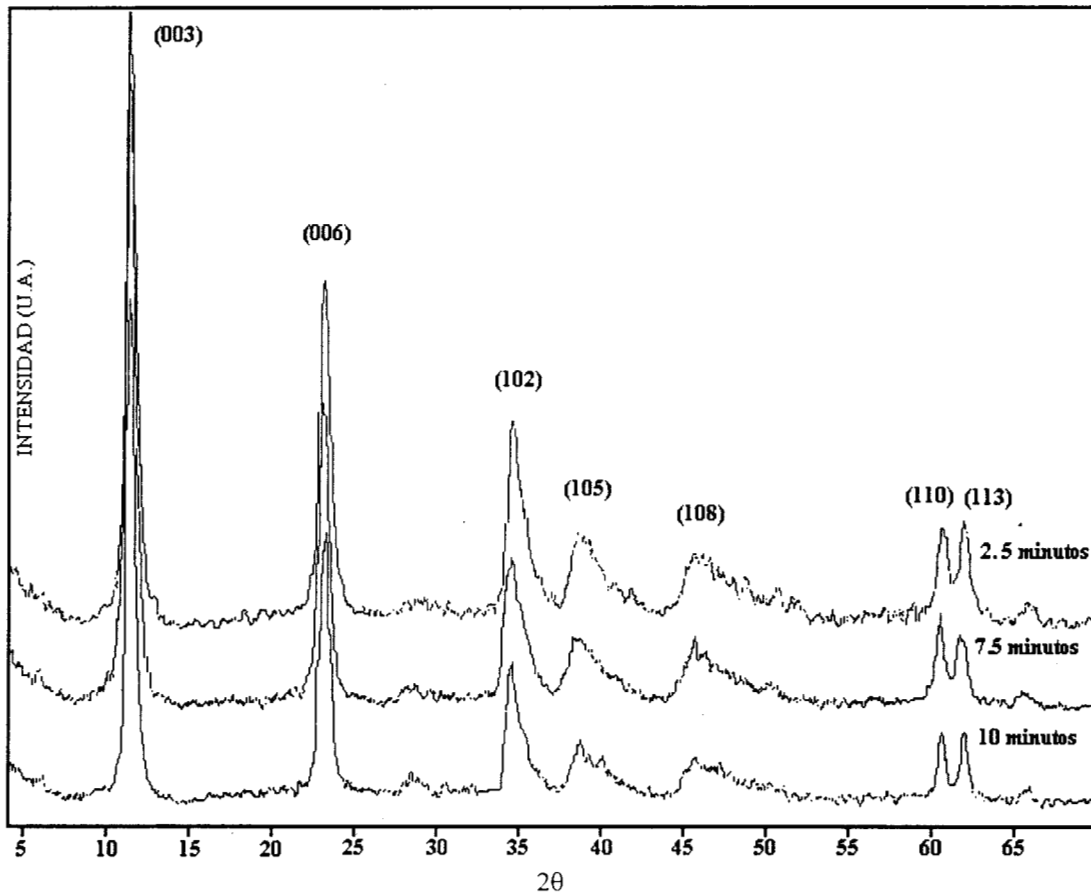


Figura 5.16. Difractogramas de rayos X para muestras Mg-Al
Irradiación de microondas.

Los difractogramas anteriores nos muestran que los compuestos Mg-Al obtenidos mediante irradiación de microondas presentan una buena cristalinidad, guardando el patrón que presentan los compuestos tipo hidrotalcita.

En la Figura 5.17 se presentan los patrones de difracción de rayos X para los compuestos que contienen Ni-Al obtenidos a partir de irradiación de microondas.

A diferencia del compuesto tipo hidrotalcita obtenido por el método convencional en donde se observan conglomerados de diferentes tamaños formados por asociación de partículas en las correspondientes a irradiación de microondas, se observa un tamaño de partícula menor que forman algunos conglomerados además de la presencia de bloques de diferentes tamaños.

En las Figuras 5.21 y 5.22 se presentan las micrografías para los compuestos tipo hidrotalcita Ni-Al obtenidos mediante irradiación de microondas. En ambos casos se observa la similitud a la micrografía del compuesto obtenido por el método convencional, la formación de bloques y la presencia de partículas de diferentes tamaños.

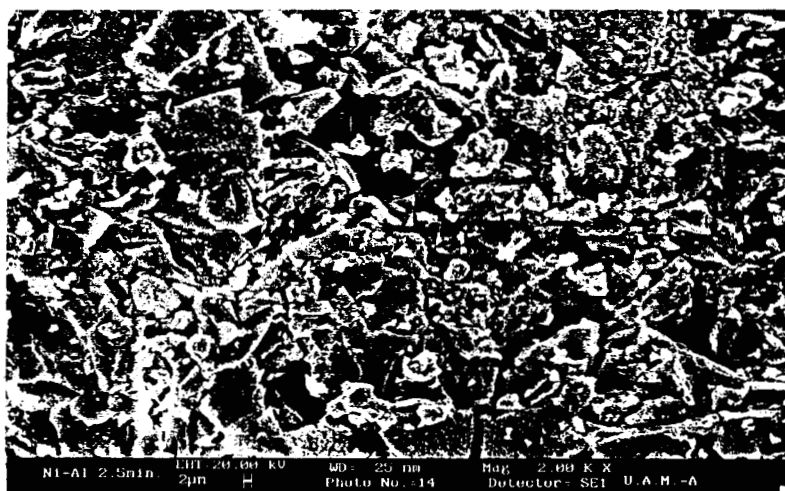


Figura 5.21. Micrografía para compuesto Ni-Al
Irradiación de microondas 2.5 minutos.

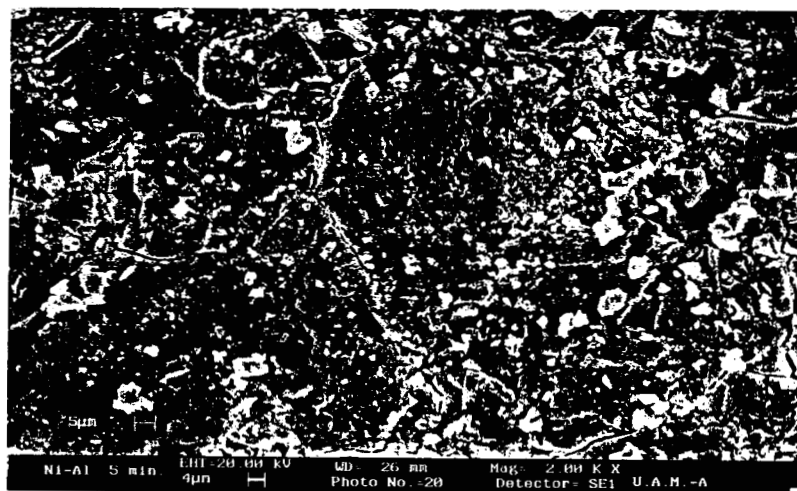


Figura 5.22. Micrografía para compuesto Ni-Al
Irradiación de microondas 5 minutos.

5.2.3 Espectroscopía de infrarrojo

En las Figuras 5.23, 5.24 y 5.25 se muestran los espectros de infrarrojo para los compuestos de Mg-Al, Ni-Al y Co-Al, respectivamente, para los diferentes tiempos de irradiación empleados y la comparación con el compuesto obtenido mediante el método convencional.

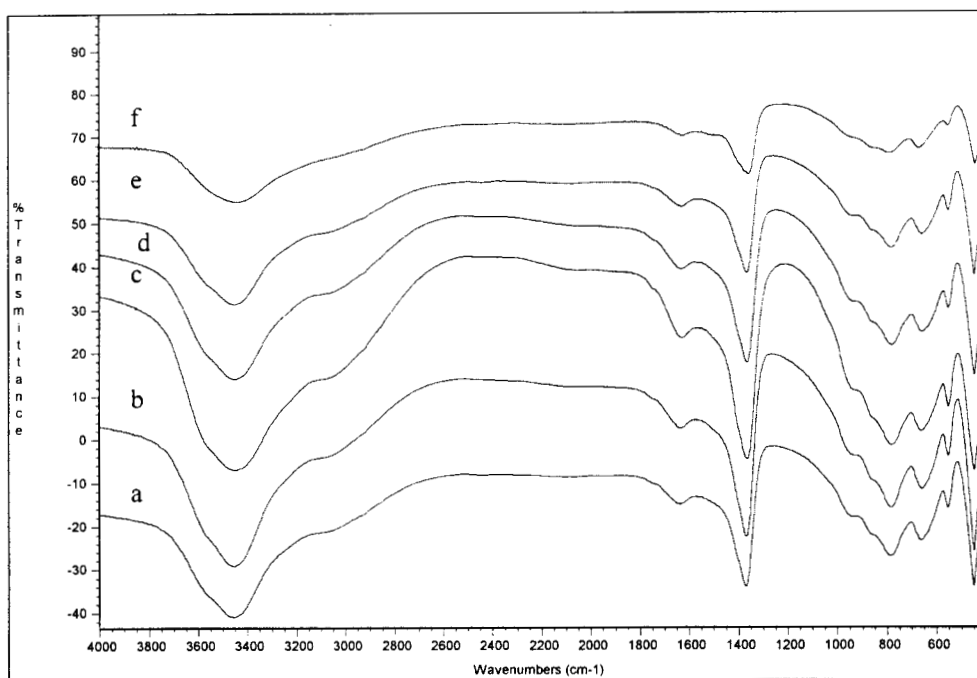


Figura 5.23 Espectros IR para los compuestos Mg-Al. a) Método convencional, b) 2.5 minutos, c) 5 minutos, d) 7.5 minutos, e) 10 minutos, f) sin tratamiento térmico.

En la Figura anterior podemos observar en general el mismo comportamiento para los compuestos obtenidos mediante irradiación de microondas que el observado para el compuesto obtenido por el método convencional. Se pueden hacer las siguientes observaciones: a medida que se incrementa el tiempo de irradiación se observa más definida la absorción débil alrededor de 3050 cm^{-1} atribuida al enlace de hidrógeno entre las moléculas de agua de la región laminar y los iones carbonato.

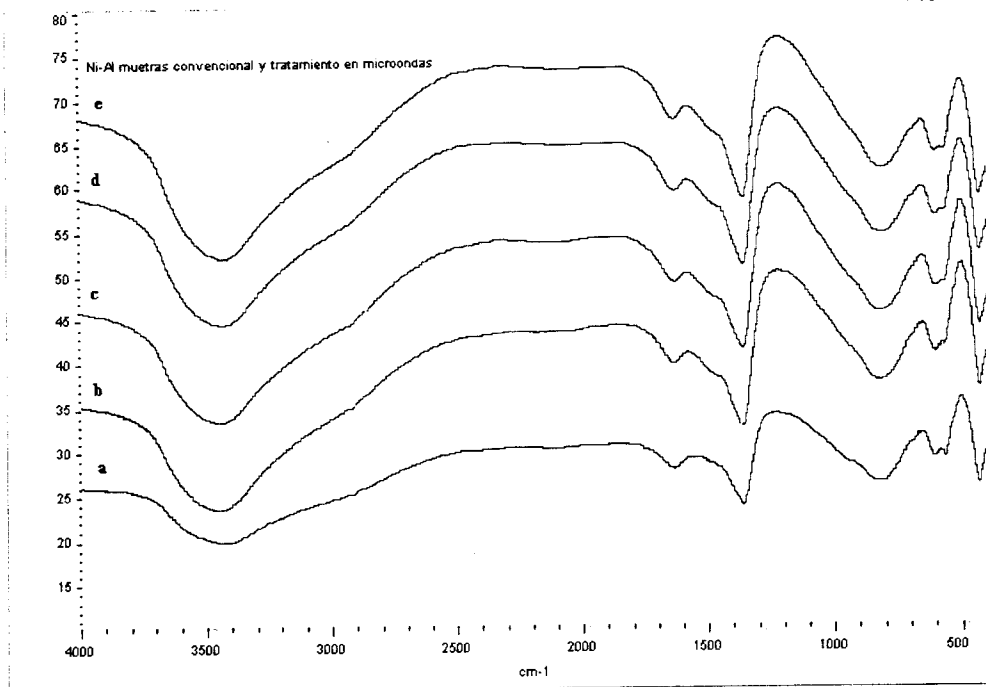


Figura 5.24. Espectros IR para los compuestos Ni-Al. a) Método convencional, b) 2.5 minutos, c) 5 minutos, d) 7.5 minutos, e) 10 minutos.

Los espectros de absorción infrarroja para los compuestos tipo hidrotalcita Ni-Al obtenidos mediante irradiación de microondas presentan el mismo comportamiento que el correspondiente al obtenido por el método convencional.

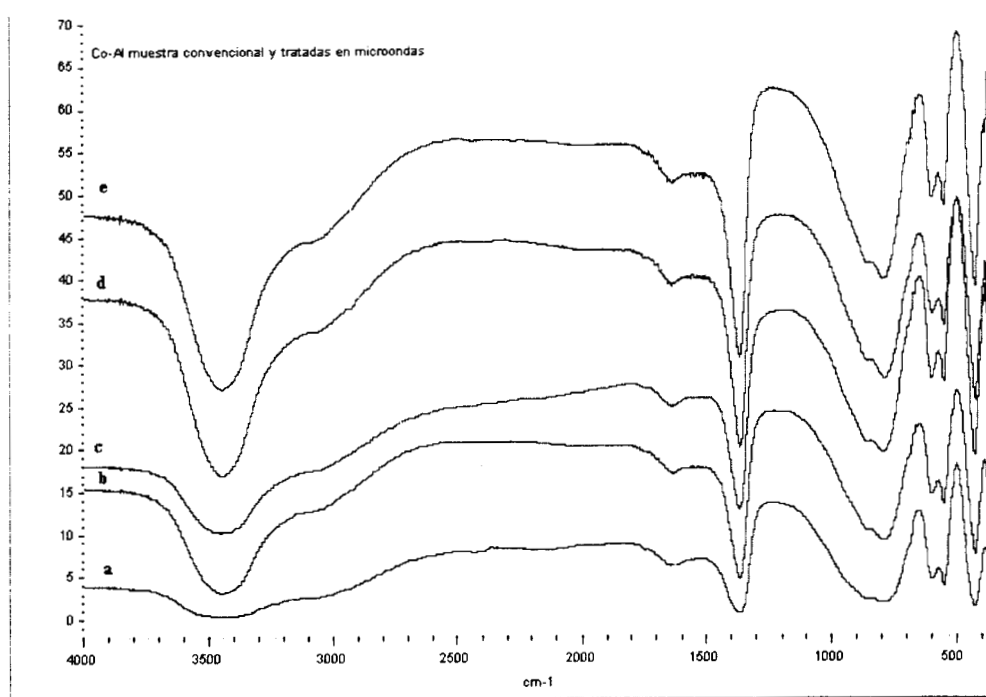


Figura 5.25. Espectros IR para los compuestos Co-Al. a) Método convencional, b) 2.5 minutos, c) 5 minutos, d) 7.5 minutos, e) 10 minutos.

Como en el caso anterior, para los compuestos tipo hidrotalcita Co-Al los espectros de absorción infrarroja presentan el mismo comportamiento que el correspondiente obtenido por el método convencional.

En base a los resultados anteriores se puede observar que no existe diferencia en los resultados obtenidos en los espectros de absorción infrarroja para los compuestos obtenidos a partir de irradiación de microondas y aquellos obtenidos por el método convencional.

5.2.4. Estabilidad térmica

En base a los resultados obtenidos para los diferentes catalizadores obtenidos a partir de precursores sintetizados mediante el método convencional se realizaron los análisis de estabilidad térmica para los compuestos que contienen Mg-Al y Ni-Al.

En las Figuras 5.26 y 5.27 se muestran los termogramas para los compuestos tipo hidrotalcita con Mg-Al para los tiempos de irradiación de 7.5 y 10 minutos.

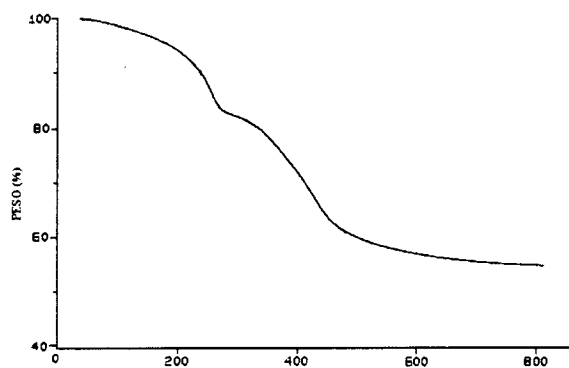


Figura 5.26. Termograma para compuesto tipo hidrotalcita Mg-Al.
Irradiación de microondas 7.5 minutos

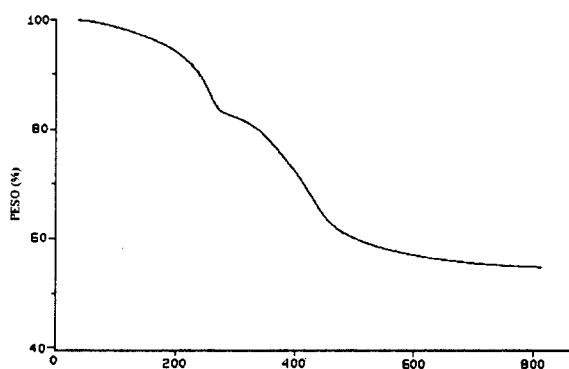


Figura 5.27. Termograma para compuesto tipo hidrotalcita Mg-Al.
Irradiación de microondas 10 minutos

En las Figuras 5.27 y 5.28 se muestran los termogramas para los compuestos tipo hidrotalcita con Ni-Al para los tiempos de irradiación de 2.5 y 5 minutos

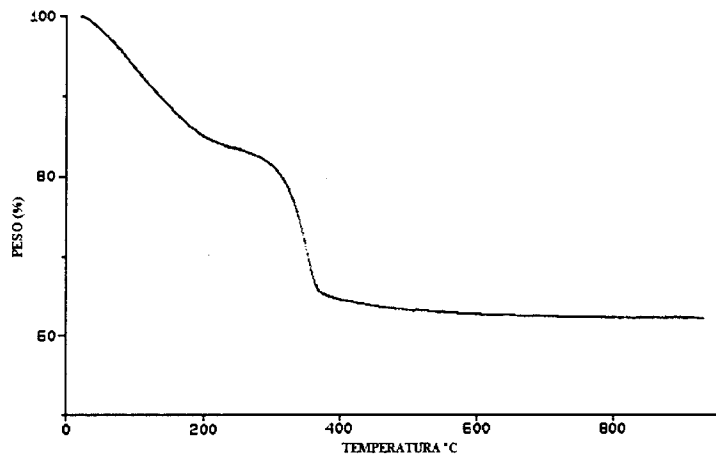


Figura 5.25. Termograma para compuesto Ni-Al
Irradiación de microondas 5 minutos.

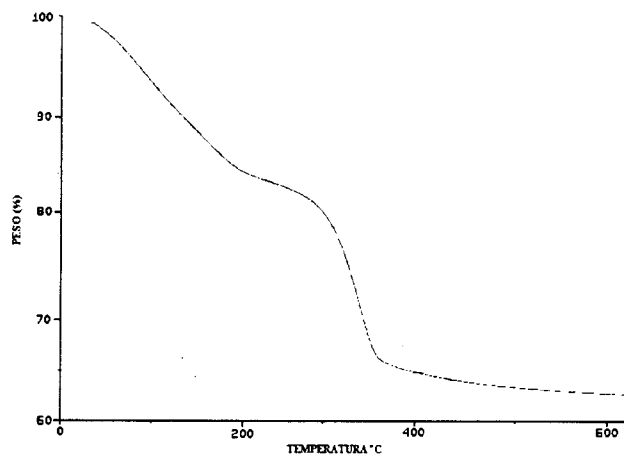


Figura 5.26. Termograma para compuesto Ni-Al
Irradiación de microondas 2.5 minutos

La pérdidas de peso para los compuestos obtenidos a partir de radiación de microondas son los siguientes:

Compuesto	1er pérdida %	Temperatura °C	2da pérdida %	Temperatura °C
Mg-Al 7.5 min	17	240	40	500
Mg-Al 10 min	18	240	40	500
Ni-Al 5.0 min	15	220	35	500
Ni-Al 7.5 min	17	241	36	500

En base a la comparación con los termogramas correspondientes a los compuestos obtenidos por el método convencional, podemos observar que es el mismo comportamiento para aquellos obtenidos a partir de irradiación de microondas.

5.2.5. Areas específicas

En función de los resultados de la actividad catalítica para los catalizadores obtenidos a partir de precursores sintetizados por el método convencional se determinaron únicamente las áreas específicas para los compuestos Mg-Al obtenidos mediante irradiación de microondas.

Compuesto	Area (m ² /g)
Mg-Al 2.5 minutos	136
Mg-Al 7.5 minutos	106
Mg-Al 10 minutos	102

Se puede observar que los valores obtenidos para las áreas son mayores a la correspondiente al compuesto obtenido por el método convencional, esto debido al tamaño de cristal, el cual se incrementa al aumentar el tiempo de radiación de esta manera se observa una disminución en el valor del área específica.

5.2.6. Actividad catalítica

La actividad catalítica para los catalizadores obtenidos a partir de los compuestos Ni-Al y Co-Al sintetizados mediante radiación de microondas fue menor a la obtenida para los catalizadores correspondientes de precursores sintetizados por el método convencional. Los resultados más atractivos corresponden a los catalizadores obtenidos a partir de precursores HTlc Mg-Al preparados mediante irradiación de microondas.

Los resultados de la actividad catalítica a 4 horas de reacción se presentan en la Tabla 5.3.

Compuesto	Conversión (%)
Mg-Al 2.5 minutos	100
Mg-Al 5.0 minutos	100
Mg-Al 7.5 minutos	100
Mg-Al 10 minutos	100
Ni-Al 2.5 minutos	50
Ni-Al 5.0 minutos	47
Ni-Al 7.5 minutos	48
Ni-Al 10 minutos	47
Co-Al 2.5 minutos	18
Co-Al 5.0 minutos	22
Co-Al 7.5 minutos	20

Tabla 5.3. Actividad catalítica para los catalizadores obtenidos mediante irradiación de microondas.

Para lograr establecer con mayor precisión la identidad de los productos de reacción se empleó ionización química al momento de realizar el monitoreo de la reacción.

En la Figura 5.27 se muestra el espectro de masas para el producto de reacción de apertura nucleofílica del óxido de estireno.

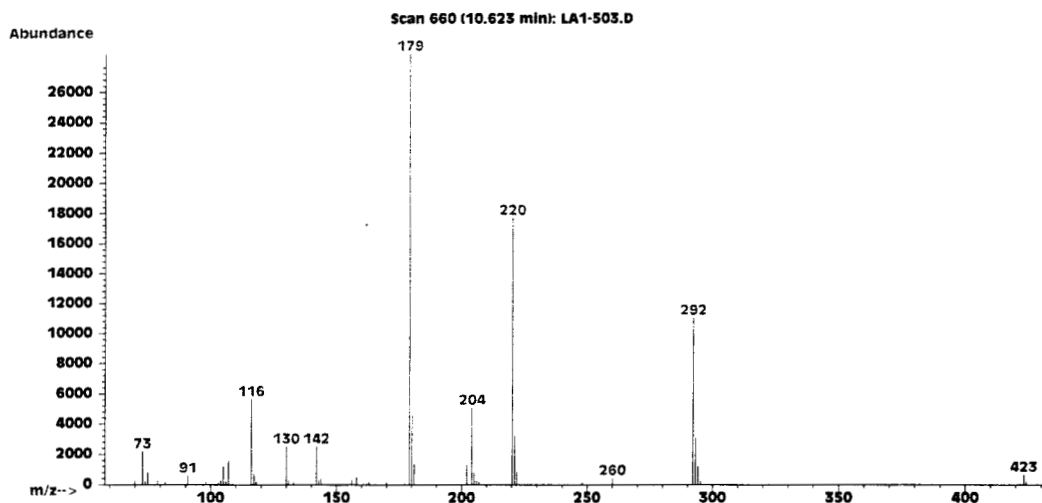


Figura 5.27. Espectro de masas con ionización química.

Se pueden observar los fragmentos $[MH^+] = 220$ y $[M+C_3H_5]^+ = 260$ característicos cuando se emplea el metano como gas regente para ionización química [ref. 32]. Adicionalmente se observan los fragmentos: $[M-15]^+ = 204$ pérdida de CH_3 , $[M-40]^+ = 179$ pérdida de CH_2-CN .

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES.

Se logro la síntesis de compuestos tipo hidrotalcita mediante el empleo de la radiación de microondas. Los de Mg-Al presentan la mayor similitud en cuanto a la caracterización fisicoquímica a su correspondiente obtenido por el método convencional.

La cristalinidad para el compuesto Mg-Al es mayor a los compuestos Ni-Al y Co-Al tanto en la síntesis correspondiente al método convencional como para los correspondientes a irradiación de microondas.

Los compuestos obtenidos mediante las dos técnicas no presentan diferencias en la espectroscopía de absorción de infrarrojo.

Para los compuestos tipo hidrotalcita Mg-Al se presentaron valores de área específica mayores para aquellos obtenidos mediante irradiación de microondas. Los obtenidos mediante irradiación de microondas presenta tamaño de cristal menor respecto al correspondiente obtenido por el método convencional, lo cual se puede confirmar en función de los resultados de difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido.

Las estabilidades térmicas presentan el mismo comportamiento para los compuestos obtenidos mediante las dos metodologías.

Los catalizadores obtenidos a partir de la calcinación de los compuestos tipo hidrotalcita resultaron activos en la reacción de apertura de óxido de estireno, presentando una mayor actividad los correspondientes a los compuestos que contienen Mg-Al.

En función de la actividad catalítica presentada por los catalizadores de Mg-Al obtenidos de precursores sintetizados mediante irradiación de microondas, se presenta este método altamente atractivo ya que permite un considerable ahorro energético y de tiempo.

Se sugiere la aplicación de este tipo de catalizadores a otro tipo de reacciones que requieren propiedades básicas, ya que representan facilidad de preparación y separación, además de la ventaja de presentar un impacto ambiental menor a aquellos empleados de manera tradicional.

BIBIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA.

1. Kline, C., Chemtech, 1991, 148.
2. Van Bekkum, H.; Kouwenhoven, H. W. Heterogeneous catalysis and fine chemicals. M. Guinet . Eds, Elsevier, Amsterdam, 1988, 45.
3. Dartt, C. B.; Davis, M. E., Catalysis Today **19**, 1994, 151.
4. Corma, A., Fornés, V., Martín-Aranda, R. M., García, H.; Primo J., Applied Catalysis. **59**, 1990, 237.
5. Cavani, F., Trifiró, F., and Vaccari A., Catalysis Today, **11**, 1992, p. 173.
6. Ramos, E.; López T.; Bosch, P.; Asomoza, M.; Gómez R., Journal of Sol-Gel Science and Technology, **8**, 1997, 437.
7. López, T.; Bosch, P.; Asomoza, M.; Gómez, R.; Ramos, E.; Materials letters, **30**, 1997, 279.
8. López. T.; P. Bosch, P.; Ramos, E.; Gómez R.; Novaro, O.; Acosta, D.; Figueras, F., Langmuir, **12**, 1996, 189.
9. Fetter, G., Hernández, F., Maubert, A. M., Lara, V. H., Bosh P., Journal of Porous Materials, **4**, 1997, 27.
10. Huheey, J. E.; Keiter, E. A.; Keiter R. L., Inorganic Chemistry. Principles of Structure and Reactivity. 4 Edition, Harper Collins College Publishers, USA, 1995.
11. Miyata, S.; and T. Kumura, Chemistry Letters, 1973, 843.
12. López-Salinas, E; Llanos S., M. E.; Cortés J., M. A.; Schifter, I., Journal of Porous Materials, **2**, 1996, 291.
13. Mascolo, G.; Marino, O., Miner. Mag, **43**, 1980, 619.
14. Pausch, I.; Lohse, H. H.; Schürmann, K.; Allmann R., Clays and Clay Minerals, **34**, 1986, 507.
15. Brindley, G. W.; Kikkawa, S., American Mineralogist, **64**, 1979, 836.
16. Miyata, S., Clays and Clay Minerals, **28**, 1980, 50.
17. Kannan, S.; Narayanan, A.; Swamy, S., Journal of Materials Science, **31**, 1996, 2353.
18. Clause, O.; Rebours, B.; Merlen E.; Trifirò, F.; Vaccari, A., Journal of Catalysis, **133**, 1992, 231.

BIBLIOGRAFIA.

19. Frech Patent 2,091,785, 1971, BASF AG.
20. Riechle, W. T.; Kang, S. Y.; Everhardt, D.S., *Journal of Catalysis*, **101**, 1986, 352.
21. Nobuhara, Y.; Takeuchi, K.; Okabe, S., *Japan. Journal of Pharmacology*, **38**, 1985, 219.
22. Miyata, S., *Clays and Clay Minerals*, **31**, 1983, 305.
23. Bish, D. L., *Bull Mineral*, **103**, 1980, 170.
24. Miyata, S.; Kuroda, M., US Patent 4,299,759, 1981, Kyowa Chem. Ind. Ltd.
25. Gedye, R., *Tetrahedron Letters*, **27**, 1986, 279.
26. Giguere, R. J., *Tetrahedron Letters*, **28**, 1987, 6553.
27. Hirai, T.; Tari, I.; Ohzuku, T., *Bulletin of Chemical Society Japanese*, **53**, 1980, 1477.
28. Flores M., J. L. Síntesis y caracterización de compuestos de intercalación MPS_3 por radiación de microondas. Proyecto terminal, Ingeniería Química, UAM-Azcapotzalco, 1995.
29. Willard, H. H.; Merritt, L.; Dean, J. A., *Métodos instrumentales de análisis*, CECSA, México, 1981, 175.
30. Ewing, G. W., *Instrumental Methods of Chemical Analysis*, McGraw Hill, USA, 1985, 78.
31. Harrison, A. G., *Chemical Ionization Mass Spectrometry*, CRC Press, USA, 1992.
32. Kannan, S.; Swamy, C. S., *Applied Catalysis B: Environmental*, **3**, 1994, 109.
33. López-Salinas, E.; García-Sánchez, M.; Ramón-García, M. L.; Schifter, I., *Journal of Porous Materials*, **3**, 1996, 169.
34. Kannan, S.; Narayanan, A.; Swamy, C. S., *Journal of Materials Science*, **31**, 1996, 2353.
35. Kannan, S.; Velu, S.; Ramkumar, V.; Swamy, C. S., *Journal of Materials Science*, **30**, 1995, 1462.
36. Tichit, D.; Hassane, L.; Guida, A.; Huong, B.; Figueras, F.; Auroux, A.; Bartalini D; Garrone E., *Journal of Catalysis*, **151**, 1995, 40.
37. Riechle, W. T., *Journal of Catalysis*, **94**, 1985, 547.