

**UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA-
IZTAPALAPA**

DIVISION DE CIENCIAS BASICAS E INGENIERIA

**OBTENCION DE HIDROTALCITAS POR
EL PROCESO SOL-GEL**

TESIS QUE PRESENTA

ESTHELA RAMOS RAMIREZ

**PARA LA OBTENCION DEL GRADO DE:
DOCTOR EN CIENCIAS**

MEXICO, 1997

SINODALES

PRESIDENTE

DR. GABRIEL TORRES VILLASEÑOR
INSTITUTO DE MATERIALES DE LA U.N.A.M.

SECRETARIO Y ASESOR

DR. PEDRO BOSCH GIRAL
UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA-IZTAPALAPA

ASESOR

DRA. TESSY MARIA LOPEZ GOERNE
UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA-IZTAPALAPA

VOCAL

DR. GEOLAR FETTER
INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL

VOCAL

DRA. MARIA TERESA OLGUIN GUTIERREZ
INSTITUTO NACIONAL DE INVESTIGACIONES NUCLEARES

AGRADECIMIENTOS

A DIOS: Jesucristo es el mismo ayer, hoy y siempre (Heb. 13, 8).
y a la Santísima Virgen de Guadalupe.

A mis padres con amor (q.d.e.p.).

Con un amor profundo a Antonio, Esthelita, Gabriel y Lupita.

A mis hermanos .

A mis cuñados.

A toda mi familia.

A todos mis amigos.

A todo el decanato Guanajuato.

Se agradece el apoyo económico recibido por el CONACyT y por la COSUPERA de la Universidad de Guanajuato, para la realización de esta tesis.

Deseo agradecer muy especialmente al Dr. Pedro Bosch y a la Dra. Tessy María López Goerne por su invaluable labor de dirección durante la realización del presente trabajo.

Al Dr. Ricardo Gómez y al Dr. Maximiliano Asomoza del Departamento de Química, Area de Catálisis de la UAM-I por su apoyo.

Al Dr. Francisco Figueras del Laboratorio de Materiales Catalíticos y Química Orgánica, de la ENSCM/CNRS de Montpellier, Francia. Por sus valiosos comentarios.

A las Dras. Silvia Bulbulian y María Teresa Olguín del ININ, por su valiosa colaboración.

Al Dr. D. Acosta del Instituto de Física de la UNAM, por su apoyo.

Al Ing. Salvador Aquilar Becerra del C.I.Q.I. de la Univ. de Gto. por todas las facilidades otorgadas para mi formación y al Ing. Ramón Cuesta Moheno por su apoyo.

A todos los miembros del Depto. de Química, area de Catálisis de la UAM-I.

A todos mis compañeros del C. I. Q.I. de la Universidad de Guanajuato.

A todos mis maestros y amigos de la Facultad de Química de la Universidad de Guanajuato.

INDICE

	PAG
CAPITULO I. INTRODUCCION	
CAPITULO II. GENERALIDADES Y ANTECEDENTES.	
2.1 Hidrotalcita natural.	3
2.2 Métodos tradicionales de síntesis	10
2.2.1 Método de Feitknecht	10
2.2.2 Método de Taylor	10
2.2.3 Método de Miyata	10
2.2.4 Método de Reichle	11
2.2.5 Método de Yamaguchi	12
2.2.6 Método de Ulibarri	13
2.3 Método de síntesis por el proceso sol-gel	14
2.3.1 Etapa de preparación del gel.	14
2.3.2 Etapa de Postgelación	16
2.4 Intercambio aniónico y catálisis	18
2.4.1 Capacidad de Intercambio Aniónico	18
2.4.2 Catálisis	19
2.4.2.1 Actividad Catalítica	20
2.4.3 Adsorbente e Intercambiador Aniónico	22
2.5 Referencias	23
CAPITULO III SINTESIS DE HIDROTALCITAS POR EL PROCESO SOL-GEL	
3.1 Introducción	27
3.2 Parte Experimental	27
3.2.1 Hidrotalcitas sol-gel a partir de sales orgánicas	
3.2.1.1 Síntesis de HT-TB	27
3.2.1.2 Síntesis de HT-AcAc(Mg/Al = 6)	28
3.2.1.3 Síntesis de HT-AcAc(Mg/Al = 6.6)	28
3.3 Técnicas de Caracterización	30
3.3.1 Difracción de Rayos-X.	30
3.3.1.1 Medida de los parámetros de la celda unidad de las hidrotalcitas	30
3.3.1.2 Parámetro de celda de la hidrotalcita y efecto de la relación Al/(Al+Mg)	31
3.3.1.3 Diámetro promedio de cristalito	33
3.3.2 Espectroscopía Infrarroja con transformadas de Fourier (FTIR)	34
3.3.3 Análisis Térmico	34
3.3.3.1 Análisis Termogravimétrico (TGA)	34
3.3.3.2 Análisis Térmico Diferencial (DTA)	35
3.3.4 Análisis Textural	35

3.3.4.1	Determinación de la superficie específica	35
3.3.4.2	Determinación de la distribución de volumen de poro	36
3.3.5	Actividad Catalítica	37
3.3.5.1	Descripción del reactor	37
3.3.5.2	Reactivos empleados	38
3.3.5.3	Condiciones de trabajo en el cromatógrafo	39
3.3.5.4	Descripción del experimento	39
3.3.5.5	Determinación de la actividad específica	40
3.3.5.6	Selectividad	41
3.3.5.7	Reacción de descomposición del 2-propanol	41
3.4	Resultados y Discusión	42
3.4.1	Difracción de Rayos-X	42
3.4.2	Estudio de Espectroscopia Infrarroja con transformadas de Fourier (FTIR)	50
3.4.3	Análisis Térmico Diferencial (DTA) y Análisis Termogravimétrico (TGA)	55
3.5	Conclusiones	60
3.6	Referencias	60
CAPITULO IV EFECTO DEL PRECURSOR EN LA SINTESIS DE HIDROTALCITAS SOL-GEL		
4.1	Introducción	63
4.2	Parte Experimental	64
4.2.1	Hidrotalcitas sol-gel a partir de sales inorganicas	64
4.2.1.1	HT-NO ₃	64
4.2.1.2	HT-SO ₄	64
4.2.1.3	HT-Cl	64
4.3	Caracterización.	66
4.4	Resultados y Discusión	66
4.4.1	Difracción de Rayox-X.	66
4.4.2	Estudio de Espectroscopia Infrarroja transformadas de Fourier (FTIR)	72
4.4.3	Estudios de Análisis Térmico Diferencial (DTA) y Termogravimétrico (TGA)	78
4.5	Conclusiones	83
4.6	Referencias	83
CAPITULO V MORFOLOGIA Y ACTIVIDAD CATALITICA DE LAS HIDROTALCITAS SOL-GEL.		
5.1	Introducción	86
5.2	Caracterización	87
5.3	Resultados y Discusión	87
5.3.1	Areas Especificas BET	87
5.3.2	Actividad Catalítica de Hidrotalcitas Soportadas en la	

Reacción de 2-propanol	92
5.4 Conclusiones	95
5.5 Referencias	96

CAPITULO VI CONCLUSIONES GENERALES

CAPITULO 1**INTRODUCCION**

Las arcillas (naturales o sintéticas) se utilizan en campos tan diversos como el de los intercambiadores iónicos, la medicina o la catálisis. En medicina los antiácidos sintetizados con arcillas son de uso común para combatir los malestares estomacales.

Como intercambiadores aniónicos (mono o divalentes) las arcillas se utilizan para adsorber (o intercambiarse con) aniones provenientes de soluciones acuosas de desecho. Los catalizadores de Ziegler (1) se han podido preparar mediante la reacción de arcillas aniónicas con fosgeno (COCl_2) a elevadas temperaturas; algunas arcillas aniónicas descompuestas termicamente pueden usarse como catalizador para obtener óxido de propileno. Las arcillas también se utilizan en algunos campos de la petroquímica.

Las arcillas se pueden dividir en dos grupos: arcillas catiónicas que, en general, son naturales y arcillas aniónicas. Estas últimas son poco frecuentes en la naturaleza pero se pueden preparar en el laboratorio de manera simple (2-7). Se comportan como materiales básicos (8-11) y son muy útiles en reacciones de reformación catalítica, en particular la hidrotalcita.

En el presente trabajo se prepararon y se caracterizaron compuestos tipo hidrotalcita mediante el proceso sol-gel. Este proceso permite controlar la estructura y la textura del material cambiando los parámetros de reacción,

adicionalmente es posible obtener sólidos de alta pureza y alta homogeneidad a bajas temperaturas.

Los objetivos del presente trabajo son los siguientes:

- 1.- Establecer los parámetros de síntesis óptimos para preparar compuestos de tipo hidrotalcita por el proceso sol-gel.
- 2.- Modificar las propiedades texturales y estructurales en las hidrotalcitas sintetizadas, variando el método de síntesis.
- 3.- Evaluar la actividad catalítica de las hidrotalcitas obtenidas.

REFERENCIAS

- 1.- Carrado, K. A.; Kostapapas, A., *Solid State Ionics*, 1988, **26**, 78.
- 2.- Miyata, S., *Clays and Clay Minerals*, 1975, **23**, 369.
- 3.- Thevenot, F.; Saymanski, R. ; Chaumette, P., *Clays and Clay minerals*, 1989, **37**, 396.
- 4.- Pausch, I. ; Lohse, H. H.; Schürmann, K.; Allmann, R., *Clays and Clay Minerals*, 1986, **34**, 507.
- 5.- Dimotakis, E. D.; Pinnavaia, T. J., *Inorg. Chem.*, 1990, **29**, 2393.
- 6.- Cavani, F.; Trifiro, F.; Vaccari, A., *Catal. Today*, 1991, **11**, 173.
- 7.- Labajos, F. M.; Rives V.; Ulibarri, M. A., *J. Mat. Sci.*, 1992, **27**, 1546.
- 8.- Davis, R. J. ; Derouane, E. G., *Nature*, 1991, **349**, 313.
- 9.- Davis, R. J. ; Derouane, E. G. , *J. Catal.*, 1991, **132**, 269.
10. Corma, A. ; Fornés, V. ; Martin-Aranda, R. M. ; Rey F. , *J. Catal.*, 1992, **134**, 58.
- 11.-Mckenzie, A. L. Fishel, C. T. ; Davis,R. J. , *J. Catal.*, 1992, **138**, 547.

CAPITULO II**GENERALIDADES Y ANTECEDENTES****2.1 HIDROTALCITA NATURAL**

Las arcillas son los minerales más comunes de la superficie terrestre. Los suelos contienen en general, una gran cantidad de material arcilloso que se aprovecha para fabricar cerámicas y porcelanas así como para producir adsorbentes, catalizadores, intercambiadores iónicos, filtros y agentes decolorantes. Desde luego, estas aplicaciones están determinadas por las propiedades específicas que presentan las arcillas, a saber su poder adsortivo así como su alto poder de retención de agua.

Las arcillas están constituidas por pequeñas partículas laminares, menores a dos micrones, de tamaño coloidal, y por lo tanto, presentan areas superficiales altas. Dependiendo de su preferencia en el intercambio iónico, las arcillas se clasifican como arcillas catiónicas (generalmente naturales) y arcillas aniónicas. En este estudio se enfocó el interés hacia las arcillas aniónicas y, de ellas, a la hidrotalcita.

La primera aplicación catalítica de estos materiales fué reportada en 1970, cuando se patentó un catalizador basado en un compuesto de tipo hidrotalcita para diversos procesos de hidrogenación catalítica (1). Fue en la década de los ochenta cuando se describieron numerosas aplicaciones de estos materiales, principalmente en el campo de la catálisis básica, destacando los trabajos

pioneros realizados por Reichle (2). Además de estas aplicaciones se han descrito múltiples usos de los compuestos de tipo hidrotalcita, Figura 2.1.

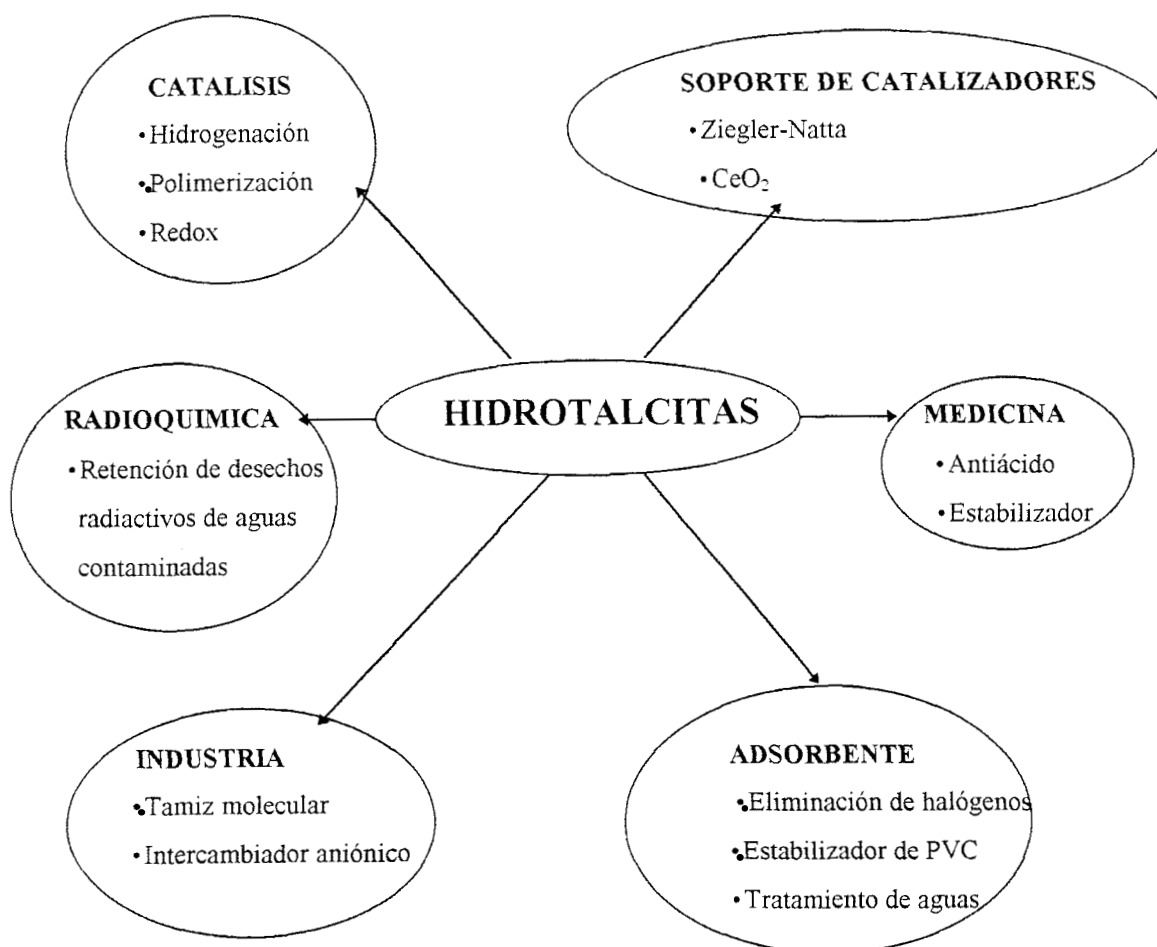


Figura 2.1. Algunos usos de los compuestos tipo hidrotalcita(3).

Hasta la fecha, se han publicado numerosos trabajos (3-16) en los que se describen los métodos de síntesis de estos materiales, se ha determinado su estructura y se han estudiado sus principales aplicaciones.

El uso de estos materiales como catalizadores y adsorbentes se debe, en gran medida, a las propiedades que presentan los óxidos que se obtienen por la

calcinación de las hidrotalcitas laminares originales. Entre dichas propiedades destacan : alta área específica, propiedades básicas, elevada estabilidad térmica y una capacidad para aceptar aniones tal, que la estructura original se regenera.

Mientras que las zeolitas y muchas arcillas catiónicas son sólidos cristalinos ácidos, especialmente importantes en reacciones de craqueo de petróleo, las hidrotalcitas son sólidos básicos bidimensionales, también muy interesantes como agentes activos en procesos químicos catalizados por bases. En cierto modo, las hidrotalcitas pueden considerarse como una clase de materiales complementaria de las arcillas catiónicas bidimensionales(17,18). Los hidróxidos de doble lámina, entre ellos la hidrotalcita, son los únicos compuestos laminares conocidos con capas cargadas positivamente. En cambio, existe un gran número de compuestos con capas cargadas negativamente (19). Estos hidróxidos dobles laminares al igual que las esmectitas pueden “hincharse”, separando sus láminas, para acomodar en el espacio interlaminar moléculas de agua o de otras sustancias. Sin embargo, las hidrotalcitas aumentan su espacio interlaminar en menor extensión que las esmectitas .

Los estudios estructurales más detallados datan de la década de los 60 y fueron realizados sobre piroaurita y sjogrenita (20-24) de fórmula mineralógica $Mg_6Fe_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ o sobre hidrotalcita (20,25) de fórmula $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$.

La estructura de las arcillas aniónicas se visualiza mejor si se analiza primero la brucita. El magnesio está rodeado octaédricamente por oxígenos en forma de hidróxidos. Las aristas del octaedro se comparten para formar una hoja infinita (26) como se muestra en la Figura 2.2. Las hojas estan colocadas unas

sobre otras de tal modo que la superficie de cada una esté unida a la otra por enlaces de hidrógeno.

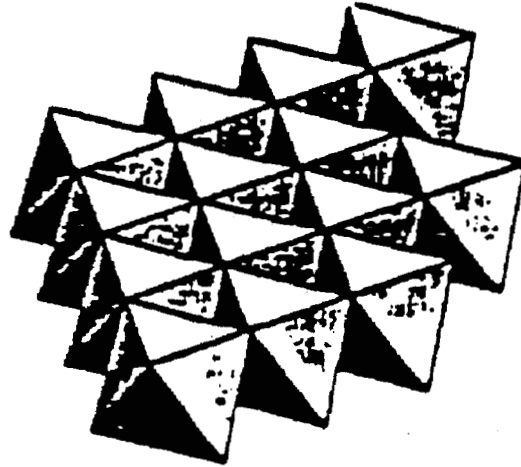


Figura 2.2 Red cristalina de la brucita vista desde arriba.

Para entender la estructura de la hidrotalcita es conveniente seguir analizando la de la brucita. La brucita, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, tiene una estructura del tipo CdI_2 , es decir, un empaquetamiento hexagonal compacto de iones hidroxilo con iones Mg^{+2} que ocupan la totalidad de los huecos octaédricos cada dos interláminas. La estequiometría se consigue así gracias a que el número de huecos octaédricos generados iguala al de aniones que forman la estructura, por lo que una ocupación de aquéllos al 50% conduce a la fórmula AX_2 . Una descripción alternativa de esta estructura consistiría en una estructura de octaedros AX_6 , que comparten una arista con cada uno de los seis grupos adyacentes. Una representación esquematizada se muestra en la Figura 2.3.

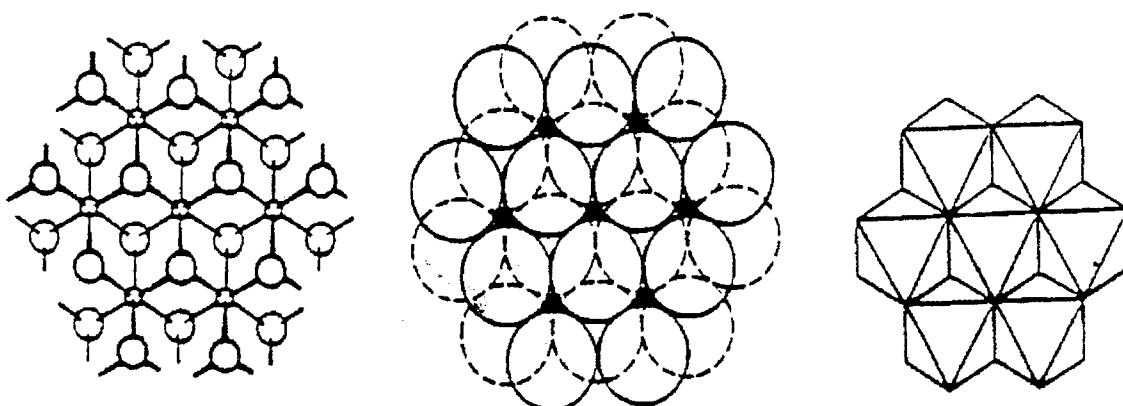


Figura 2.3. Capa de brucita formada por octaedros $[\text{Mg}(\text{OH})_6]$ que comparten las aristas.

Para obtener la estructura de la hidrotalcita basta con sustituir en la estructura de la brucita algunos iones Mg^{+2} por Al^{+3} , la especie Mg-Al-OH resulta entonces cargada positivamente: una unidad de carga positiva por cada ión Mg^{+2} sustituido. Para recuperar la neutralidad eléctrica, se localizan en el espacio interlaminar una serie de aniones de tipo y carga determinados, generando así la estructura de la hidrotalcita, cuando un 25% de los iones Mg^{+2} han sido sustituidos y el contra-anión es el carbonato. Naturalmente, moléculas de agua quedan también retenidas en el espacio interlaminar, Figura 2.4.

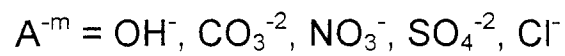
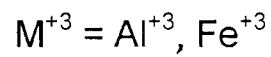
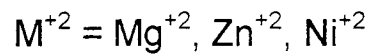
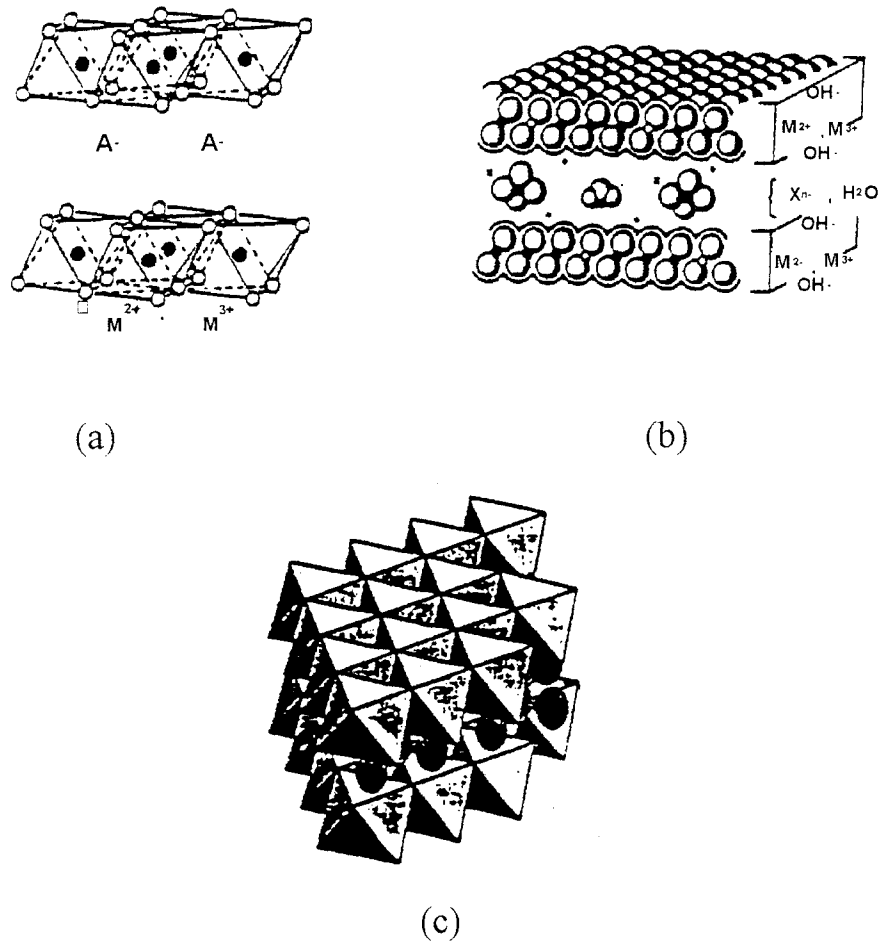
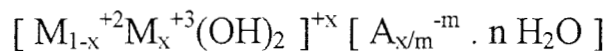


Figura 2.4 a) Estructura de la hidrotalcita especificando la posición de los átomos de oxígeno y de metal. b) Esquema de la red de hidrotalcita. c) Hidrotalcita vista desde arriba.

Los compuestos de tipo hidrotalcita pueden describirse con la fórmula general:



donde:

$$x = M^{+3} / (M^{+2} + M^{+3})$$

$$y \quad 0.20 \leq x \leq 0.33$$

La estructura es hexagonal y los parámetros de red, según la tarjeta 22-700 del JCPDS, son $a = 3.102$ y $c = 23.404 \text{ \AA}$ si la composición es:

$Mg_6Al_2CO_3(OH)_{16} \cdot 4H_2O$, como se muestra en la Figura 2.5.

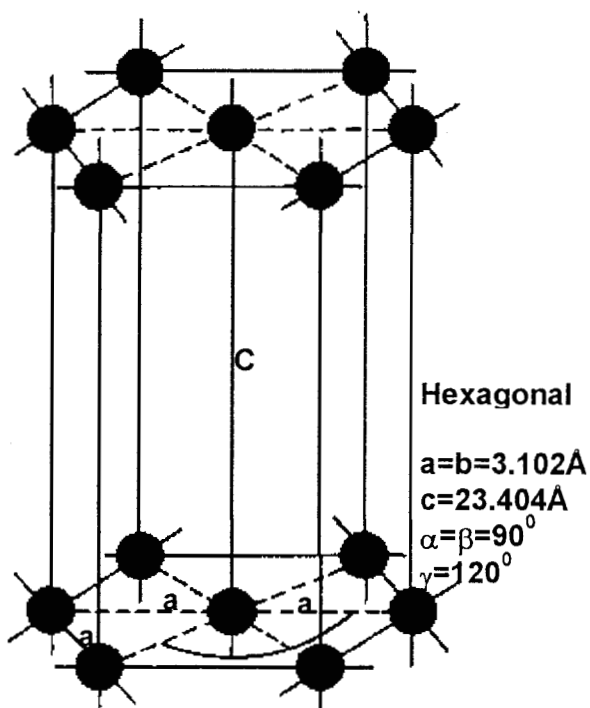


Figura 2.5 Celda elemental de la hidrotalcita con sus parámetros de red.

2.2 METODOS TRADICIONALES DE SINTESIS

Las hidrotalcitas se preparan por varios métodos entre los que destacan:

2.2.1 METODO DE FEITKNECHT

El procedimiento de preparación originalmente descrito por Feitknecht (27,28), también aplicado por Gastuche y col. (7) consiste en hacer reaccionar disoluciones muy diluídas de Mg^{+2} y Al^{+3} con disoluciones básicas diluídas. El precipitado se lava por medio de diálisis y se seca. Durante esta etapa de la preparación, el precipitado, originalmente amorfo, comienza a cristalizar en una estructura poco ordenada tipo de hidrotalcita. La desventaja del método es que sólo pueden prepararse pequeñas cantidades, dado que el precipitado, debido al pequeño tamaño de las partículas obtenidas, es difícil de filtrar y lavar.

2.2.2 METODO DE TAYLOR

Taylor (9) ha sintetizado a la hidrotalcita por adición de disoluciones de iones de Al^{+3} parcialmente hidrolizadas a disoluciones de iones Mg^{+2} , manteniendo el pH constante. Se deja envejecer la mezcla y luego se lava y se seca el precipitado. Este procedimiento, aunque aparentemente complejo, permite obtener materiales en los que iones tetravalentes, como el Si^{+4} (29), pueden formar parte de su composición.

2.3.3 METODO DE MIYATA

Miyata y col. (10, 11) han preparado estos materiales por reacción de disoluciones relativamente concentradas de sales de Mg^{+2} y Al^{+3} con disoluciones acuosas de mezclas de $NaCO_3$ y $NaOH$, a temperatura ambiente. El precipitado se filtra, se lava y se seca.

La combinación de óxidos de magnesio y de aluminio en presencia de una mezcla de CO_2 y agua, a temperatura y a presiones elevadas, permite la síntesis hidrotérmica de la hidrotalcita (30) ; en ausencia de CO_2 se puede obtener, mediante un procedimiento análogo, la hidroxí-hidrotalcita, en la que los aniones de intercambio, CO_3^{-2} , están sustituidos por grupos hidroxilo (31).

2.2.4 METODO DE REICHLE

Reichle(17) ha descrito la preparación de estos compuestos(hidrotalcitas) mezclando disoluciones muy concentradas de hidróxido y carbonato sódico, con disoluciones concentradas de sales de magnesio y aluminio, obteniendo así un gel que, después de una cristalización a $77-327^{\circ}C$ durante 18 horas, permite obtener una hidrotalcita cristalina. Con este método se logra controlar la morfología y la superficie específica del producto en función de las condiciones de cristalización.

Este mismo autor ha propuesto un método alternativo (18), consistente en la adición rápida de disoluciones acuosas de sales de magnesio y aluminio a una disolución enérgicamente agitada de hidróxido y de carbonato sódico, a temperatura ambiente, controlando el pH final de 8 a 11. La cristalización del compuesto se lleva a cabo dentro de un intervalo de temperatura de $77-327^{\circ}C$ durante un tiempo variable.

2.2.5 METODO DE YAMAGUCHI

En este método, Yamaguchi y col. (32) han señalado que los sistemas Mg-Al se pueden preparar a partir de los correspondientes alcóxidos. Preparan metóxido de magnesio $Mg(OCH_3)_2$ por la reacción de Mg metálico ($>99.99\%$) y metanol (grado analítico) conteniendo bromo-etano ($MeOH/EtBr = 4 : 1$) a la temperatura ambiente. Sintetizan también el isopropóxido de aluminio $Al(OC_3H_7)_3$ por calentamiento de Al metálico ($>99.99\%$) en un exceso de 2-propanol (grado analítico) con cloruro de mercurio (II) (10^{-4} mol/mol de metal) como catalizador, durante 10 horas a $82^\circ C$. Los alcóxidos así obtenidos, se mezclan en varias composiciones $Mg^{+2}/(Mg^{+2} + Al^{+3}) = 0.5-0.8$ y se reflujan 10 horas obteniéndose así hidróxidos dobles de Mg y Al, excepto para la relación molar $Mg^{+2}/(Mg^{+2} + Al^{+3}) = 0.9$ hidrolizada por la adición de $H_2O/NH_4OH = 2:1$ a temperatura ambiente, la temperatura se incrementa lentamente a $75^\circ C$ en agitación constante. Los productos de la hidrólisis se separan de la suspensión por filtración en agua caliente bajo presión reducida. En el gel de relación $Mg^{+2}/(Mg^{+2} + Al^{+3}) = 0.9$ se adiciona una solución acuosa de hidróxido de sodio a la mezcla de alcóxidos a temperatura ambiente, con agitación constante ajustando el pH a un valor óptimo de 11. La suspensión resultante se calienta lentamente a $75^\circ C$ y se sigue la misma técnica descrita anteriormente.

Un aspecto importante de la síntesis de estos materiales es la variación de la naturaleza del anión interlaminar. Desde el punto de vista práctico, sin embargo, existe un impedimento importante: el anión carbonato se incorpora tan fácilmente a la interlámina y se retiene tan tenazmente, que la preparación directa

de hidrotalcitas sin carbonatos no suele tener éxito. Por lo tanto, hay que recurrir a técnicas de intercambio aniónico, posteriores a la síntesis.

2.2.6 METODO DE ULIBARRI

Ulibarri y col. (33) han preparado compuestos con estructura del tipo hidrotalcita y de fórmula general $[Al_2Li(OH)_6]X_m \cdot nH_2O$ con aniones carbonato, nitrato y cloruro. El primer compuesto que obtuvieron tenía iones carbonato en el espacio interlaminar. Mediante la adición de una disolución acuosa de carbonato de litio a una disolución bencénica de trisec-butóxido de aluminio y posteriormente un tratamiento hidrotérmico, obtuvieron los derivados con nitrato y cloruro por intercambio iónico. Estos autores observaron que las propiedades texturales y morfológicas dependen del tipo de tratamiento hidrotérmico que hayan recibido las muestras. En un trabajo posterior (34) encontraron una buena correlación entre la disminución del área específica de estos materiales y el tiempo de tratamiento hidrotérmico. Es interesante señalar que durante el período de descomposición térmica se pasa de la estructura tipo hidrotalcita a $\gamma-Al_2O_3$ mal cristalizada al calcinar a $497^\circ C$. A medida que se sigue aumentando la temperatura hasta llegar a $977^\circ C$ se recupera la cristalinidad y se forman las fases $\gamma-LiAlO_2$ y $LiAl_5O_8$ (35).

En la síntesis de las hidrotalcitas se suele emplear cualquiera de los dos últimos métodos antes citados. A la fecha, se han sintetizado hidrotalcitas con metales trivalentes de radio iónico comprendido entre 0.5 y 0.8 Å (Al^{+3} - In^{+3}) a excepción de V^{+3} y Ti^{+3} que no son estables a la temperatura ambiente y con los metales divalentes de radio iónico comprendido entre 0.65 y 0.98 Å (Mg^{+2} -

Ca⁺²). Por lo tanto, existe una gran variedad de composiciones con estructura tipo de hidrotalcita.

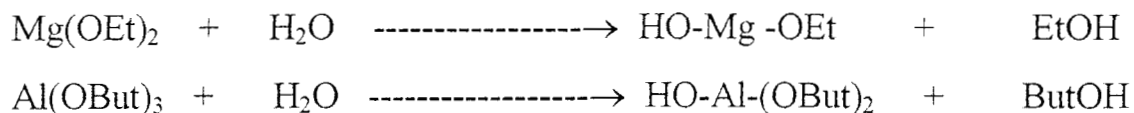
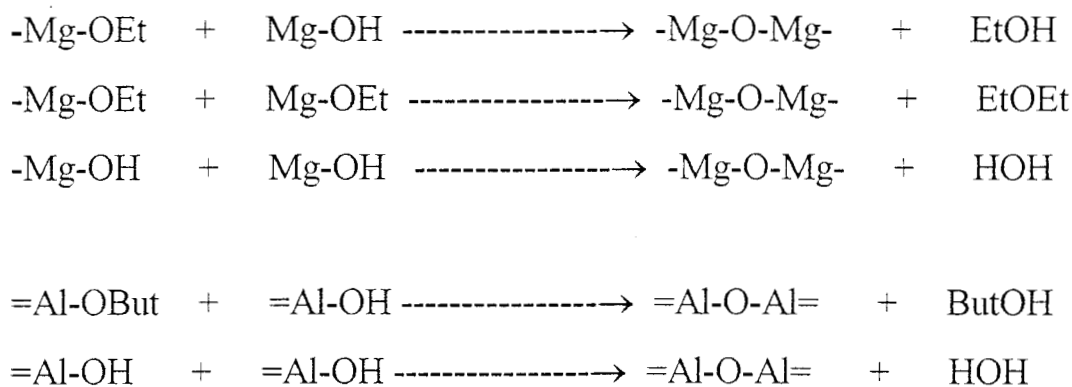
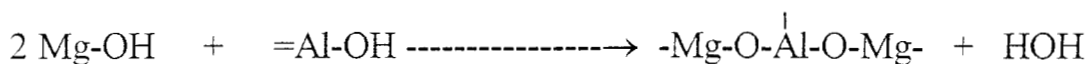
2.3 METODO DE SINTESIS, POR EL PROCESO SOL-GEL

2.3.1 ETAPA DE PREPARACION DEL GEL

Para preparar el gel, los reactivos (alcóxidos) se hidrolizan y se condensan o polimerizan. La hidrólisis ocurre cuando el alcóxido y el agua se mezclan, utilizando como disolvente el alcohol correspondiente, que también se obtiene como subproducto de reacción (36-40).

En la reacción de polimerización los grupos intermediarios alcoxi (-M-OEt) y los grupos hidroxí (-M-OH) reaccionan para formar metaloxanos (M-O-M). Esta etapa determina la estructura primaria de los geles (41). El método de los alcóxidos es el que se eligió para sintetizar las hidrotalcitas de este trabajo. Este método presenta la ventaja de que los precursores son más fáciles de manipular, así como su control químico durante la reacción es mejor, comparándolo con el método coloidal.

REACCION GENERAL PARA LA SINTESIS DE HIDROTALCITAS SOL-GEL

HIDROLISIS**CONDENSACION****REACCION TOTAL**

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

- a).- temperatura de reacción,
- b).- pH,
- c).- concentración de agua,
- d).- tipo de radical alquilo,
- e).- naturaleza del disolvente y
- f).- tiempo de reacción.

La condensación tiene gran influencia sobre la gelificación, ya que, dependiendo de las condiciones de reacción, se puede llegar por un lado, a la

precipitación y, por otro, a la formación del gel (42). Cuando se lleva a cabo la hidrólisis, se pueden formar oligómeros cíclicos, en donde un grupo hidroxilo se incorpora a la molécula, u oligómeros acíclicos con dos grupos hidroxilo dentro de la molécula. El mecanismo que siga la reacción depende del factor de impedimento estérico. Al llevarse a cabo la condensación, nuevamente se tiene un polímero cíclico o acíclico, dependiendo del intermediario con el cual reacciona.

El mecanismo que sigue la reacción es una sustitución nucleofílica (medio básico o neutro) o una sustitución electrofílica (medio ácido) tipo (SN_2), en donde el metal se protona rápidamente durante la primera etapa y posteriormente la molécula de agua ataca al metal generando como subproducto el alcohol correspondiente. Se forman entonces los intermediarios etoxi (-M-OEt) e hidroxilo (-M-OH), los cuales después polimerizan. Los subproductos obtenidos (agua y etanol) quedan ocluidos dentro del gel en el punto de gelificación. Es por esto que el producto se debe secar, primero a $70^\circ C$ y posteriormente, hay que darle el tratamiento térmico deseado.

2.3.2 ETAPA DE POSTGELACION

Se presenta después del punto de gelificación e incluye todos los fenómenos ocurridos durante el secado y la calcinación del gel (41-45): evaporación de agua, evaporación del disolvente, desaparición de residuos orgánicos, deshidroxilación y cambios, tanto estructurales como microestructurales. Durante el secado se presenta una contracción considerable

de la red hasta formar un gel de mayor resistencia, que se transforma después en un sólido poroso llamado xerogel.

Este sólido se trata térmicamente de 200°C a 900°C. Con este tratamiento el gel se hace más denso para, finalmente, formar un sólido que ha perdido las impurezas y los residuos orgánicos que pudiera contener aún después del secado.

El método presenta las siguientes ventajas:

- 1.- Los precursores (alcóxidos) son fáciles de purificar.
- 2.- Los materiales obtenidos tienen gran homogeneidad, ya que se parte de una solución homogénea.
- 3.- Es fácil introducir nuevos elementos en la red.
- 4.- Permite el control químico desde el inicio de la reacción.
- 5.- Existe la formación de pre-redes inorgánicas en la solución.
- 6.- La densificación de los sólidos se lleva a cabo a temperaturas relativamente bajas.
- 7.- La viscosidad del producto puede ser controlada.
- 8.- Existe una gran pureza en el material final.
- 9.- Se pueden preparar vidrios de composición novedosa.
- 10.- Facilita la síntesis de polvos cerámicos activos.
- 11.- El área específica del material puede variarse. Dependiendo de las condiciones de reacción varía desde 30 m²/g hasta 1200 m²/g.
- 12.- Permite el control del grado de hidroxilación de la superficie.
- 13.- La velocidad de reacción y las propiedades del sólido final, así como su estructura, pueden controlarse desde la primera etapa

mediante la adición de catalizadores ácidos y básicos.

2.4 INTERCAMBIO ANIONICO Y CATALISIS

2.4.1 CAPACIDAD DE INTERCAMBIO ANIONICO

No existe limitación en el tipo de aniones que pueden incluirse en el espacio interlaminar de los compuestos tipo hidrotalcita. Sin embargo, por los métodos tradicionales de síntesis, es difícil obtener fases completamente puras y con alta cristalinidad así como materiales exentos de CO_3^{-2} , debido a la enorme afinidad de estos materiales para incorporar este anión en su estructura. Por ello, si se desea sintetizar un compuesto tipo hidrotalcita con otro tipo de anión interlaminar, se debe trabajar en atmósfera inerte y con reactivos completamente exentos de carbonato. Como es fácil imaginar esto no siempre es posible, ya que la síntesis se realiza en medio básico y la base empleada suele llevar adsorbido en su superficie CO_3^{-2} , que se incluye en la estructura de la hidrotalcita. Es por ello que en la literatura siempre se describen materiales con un mayor o menor contenido de carbonatos.

Se han propuesto distintos métodos de intercambio iónico en hidrotalcitas, tales como: intercambio directo (46-51), intercambio en medio ácido (50-59) e intercambio por regeneración de hidrotalcitas calcinadas (60-67), siendo aplicable uno u otro en función de la composición química del compuesto tipo hidrotalcita y del anión estudiado.

2.4.2 CATALISIS

Los compuestos tipo hidrotalcita se utilizan como tales o después de calcinarlos a determinadas temperaturas. El tratamiento térmico conduce a la formación de mezclas de óxidos. Las propiedades más interesantes de los óxidos obtenidos tras calcinar son:

- a).- Elevada área superficial,
- b).- Propiedades básicas,
- c).- Formación de mezclas homogéneas de óxidos con tamaño de cristal muy pequeño, estables al tratamiento térmico,
- d).- Efecto de memoria, lo que permite la regeneración de la estructura de la hidrotalcita, en determinadas condiciones.

Debido a las propiedades citadas, las hidrotalcitas tienen importantes aplicaciones en catálisis heterogénea.

En el caso particular de su aplicación como catalizadores, cabe destacar la importancia que tienen en las siguientes reacciones (13):

- a).- Reacciones de polimerización y condensación aldólica,
- b).- Reformado de hidrocarburos,
- c).- Reacciones de hidrogenación,
- d).- Reacciones de oxidación y
- e).- Soporte de catalizadores Ziegler-Natta.

2.4.2.1 ACTIVIDAD CATALITICA

Se han descrito muy pocas aplicaciones catalíticas de las hidrotalcitas sin calcinar. Las reacciones descritas se basan en la capacidad de intercambio aniónico entre la hidrotalcita y el reactivo, como, por ejemplo reacciones de intercambio de halógenos entre distintos haluros alquílicos sobre hidrotalcitas-Cl (68-72). Paralelamente se ha descrito la reacción de intercambio entre compuestos tipo hidrotalcita Zn-Cr-X ($X = Cl^-, I^-$) y alquilbromuros (70). En este caso la reacción no está catalizada por la hidrotalcita, sino que este material es uno de los reactivos, que al finalizar la reacción puede ser fácilmente regenerado por tratamiento con una sal que contenga el anión X original.

Dentro del grupo de reacciones de intercambio se puede destacar la reacción de intercambio estereoselectiva de L y D histidina por Cl^- en el espacio interlaminar de una hidrotalcita Mg-Al (73). En esta reacción se ha encontrado que la velocidad de intercambio del isómero D es menor que la del L, obteniéndose al final una disolución enriquecida en el isómero D.

Además de las reacciones de intercambio aniónico, se han descrito reacciones en las que el anión intercalado en el compuesto tipo hidrotalcita es el centro activo del proceso catalítico. Así, se han publicado reacciones fotocatalizadas por complejos de rutenio situados entre las láminas de hidrotalcita(74), reacciones de oxidación de tioles catalizadas por complejos metálicos de ftalocianinas sulfonadas (63), etc. También se han estudiado las propiedades electroquímicas de los aniones situados en el espacio interlaminar (74-76).

Ross y col. (77,78) han estudiado las propiedades catalíticas de las hidrotalcitas que contienen níquel, siendo también un sistema ampliamente estudiado por otros autores en reacciones de metanación, en las cuales se relaciona la actividad catalítica y la estabilidad térmica, con los procedimientos de síntesis empleados. La deshidratación térmica de compuestos tipo hidrotalcita con níquel, $[\text{Ni}_2\text{Al}(\text{OH})_6]_2\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, precursores de estos catalizadores, transcurre mediante una reacción controlada por la difusión del vapor de agua hasta cierta temperatura, como consecuencia del colapso de la estructura laminar (79); al mismo tiempo se produce una drástica disminución de la superficie específica, aunque ésta se recupera al calcinar a 627°C , sin regenerarse la microporosidad, reduciéndose de nuevo al calcinar a 997°C (80). El mecanismo de descomposición, sin embargo, parece depender en cierta medida del anión de intercambio, carbonato o sulfato, así como también la cristalinidad y el área superficial de los productos finales (81).

Nakatsuka y col.(82) han utilizado hidrotalcita calentada en procesos de polimerización de propiolactona. La condensación aldólica en fase vapor puede conseguirse con hidrotalcitas activadas térmicamente (17-18), en las que se han sustituido los iones reticulares (magnesio y aluminio) por iones metálicos de la primera serie de transición, Fe^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} , Zn^{+2} , Fe^{+3} y Cr^{+3} . Como era de esperarse, la solubilidad del catión trivalente en el sólido aumenta al disminuir la diferencia entre los radios iónicos de ambos cationes laminares (83).

Estos sistemas resultan también activos para el intercambio deuterio/hidrógeno en acetona y tolueno, pero presentan baja actividad en la isomerización y aromatización de olefinas. En las reacciones de metanación

Rotgerink y col. (84) han estudiado el efecto de la relación Ni/Al sobre las propiedades de los catalizadores Ni/alúmina obtenidos por descomposición térmica de hidrotalcitas con níquel. Según estos autores, la ventaja de utilizar este tipo de precursores es que permite obtener catalizadores en los que los iones Ni^{+2} y Al^{+3} se encuentran muy próximos entre sí, lo que parece controlar el proceso de reducción del Ni^{+2} hasta conseguir el catalizador final.

2.4.3 ADSORBENTE E INTERCAMBIADOR ANIONICO

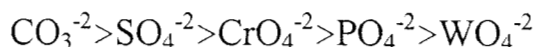
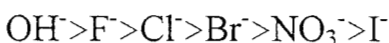
Mendiboure y Schöllhorn (85), han estudiado las propiedades de intercambio aniónico de las hidrotalcitas y han comprobado que existe una fuerte dependencia entre la distancia interlaminar y el tamaño y carga de los aniones intercalados. La distancia interlaminar aumenta en el sentido:



Al mismo tiempo, la hidrotalcita intercambia aniones selectivamente en la secuencia:



orden similar al que encontró Miyata (86) :



En general, la selectividad depende del radio iónico del anión.

Estas propiedades apuntan al importante papel que pueden desarrollar los hidróxidos dobles laminares, en particular la hidrotalcita, si se trata de eliminar

pigmentos aniónicos y aniones tales como: fosfatos, cianuros, cromatos, arseniatos, ferrocianuros, etc., de las aguas residuales.

Un aspecto importante relacionado con estas propiedades adsorbentes es que el uso conjunto de arcillas aniónicas y arcillas catiónicas constituye una vía que permite la incorporación de moléculas de ambas polaridades a regiones interlaminares, en las que sus propiedades pueden ser distintas de las que presentan en estado aislado o en disolución. Así, por ejemplo, mientras que las arcillas catiónicas se emplean generalmente como soporte de cationes y pueden utilizarse con efectos terapéuticos para la administración de drogas catiónicas, las hidrotalcitas pueden utilizarse para la administración de drogas aniónicas, difícilmente adsorbibles en estado neutro, sobre las primeras.

2.5 REFERENCIAS

- 1.- Bröcker, F. J.; Kainer, L., US Patent 1971, 1,342,020, to BASF AG.
- 2.- Reichle, W. T., U S Patent 1979, 4,165,339, to Union Carbide Co.
- 3.- Cavani, F.; Trifiro, F.; Vaccari, A., Catal. Today, 1991, **11**, 173.
- 4.- Davis, R. J.; Derouane, E. G., J. Catal., 1991, **132**, 269.
- 5.- Corma, A.; Fonés, V.; Martín-Aranda, R. M.; Rey, F., J. Catal., 1992, **134**, 58.
- 6.- Mckenzie, A. L.; Fishel, C. T.; Davis, R. J., J. Catal., 1992, **138**, 547.
- 7.- Gastuche, M. C. ; Brown, G.; Mortland, M. M., Clay Min., 1967, **7**, 177.
- 8.- Brindley, G. W.; Kikkawa, S., Am. Mineral., 1979, **64**, 836.
- 9.- Taylor, R. M., Clay Min., 1984, **19**, 591.
- 10.- Miyata, S. ; Okada, A., Clays and Clay Min., 1977, **25**, 14.
- 11.- Miyata, S., Clays and Clay Min., 1980, **28**, 50.
- 12.- Dimotakis, E. D.; Pinnavaia, T. J., Inorg. Chem., 1990, **29**, 2393.
- 13.- Davis, R. J.; Derouane, E. G., Nature, 1991, **349**, 313.
- 14.- De Roy A.; Forano, C.; El Malki, K. and Besse, J. P. en "Synthesis of microporous materials" (M. L. Occelli, H. Robson, Eds.) Vol 2 p. 108, Van Nostrand Reinhold Nueva York, 1992.
- 15.- Labajos, F.M.; Rives, V.; Ulibarri, M. A., J. Mat. Sci., 1992, **27**, 1546.

- 16.- Valcheva-Taykova, M. L.; Davidova, N. P.; Weiss, A. H., *J. Mat. Sci.*, 1993, **28**, 2157.
- 17.- Reichle, W. T., *J. Catal.*, 1985, **94**, 547.
- 18.- Reichle, W. T., *Solid State Ionics*, 1986, **22**, 135.
- 19.- Lagaly, G., *Solid State Ionics*, 1986, **22**, 43.
- 20.- Taylor, H. F. W., *Miner. Mag.*, 1973, **39**, 377.
- 21.- Allmann, R.; Lohse, H.H., *Neues Jahrb. Min., Monatsch.*, 1966, 161.
- 22.- Ingram, L.; Taylor, H. F.W., *Miner. Mag.*, 1967, **36**, 465.
- 23.- Allmann, R., *Neues Jahrb. Min., Monatsch.*, 1968, 140.
- 24.- Allmann, R., *Neues Jahrb. Min., Monatsch.*, 1969, 552.
- 25.- Allmann, R.; Jepsen, H. P., *Neues Jahrb. Min., Monatsch.*, 1969, 544.
- 26.- Reichle, W. T., *Anionic Clay Minerals*, *Chemtech* January, 1986, **16**, 58.
- 27.- Feitknecht, W.; Fischer, G., *Helv. Chim. Acta*, 1935, **18**, 555.
- 28.- Feitknecht, W., *Helv. Chim. Acta*, 1942, **25**, 131.
- 29.- Reichle, W. T., *Solid State Ionics*, 1986, **22**, 135.
- 30.- Roy, D. M.; Roy, R.; Osborn, E.F., *J. Science*, 1953, **251**, 337.
- 31.- Mascolo, G.; Marino, O., *Mineral. Mag.*, 1980, **43**, 619.
- 32.- Yamaguchi, O.; Taguchi, H.; Miyata, Y.; Yoshinaka, M.; Shimizu, K., *Polyhedron*, 1987, **6**, 1587.
- 33.- Ulibarri, M. A.; Hernández, M.J.; Cornejo, J.; Serna, C. J., *Materials Chem. Phys.*, 1986, **14**, 569.
- 34.- Ulibarri, M. A.; Cornejo, J.; Hernández, M. J., *J. Materials Sci.*, 1987, **22**, 1168.
- 35.- Hernández, M. J.; Ulibarri, M. A.; Cornejo, J.; Peña, M. J.; Serna, C. J., *Thermochim. Acta*, 1985, **94**, 257.
- 36.- Sakka, S., *Amer. Ceram. Soc. Bull.*, 1984, **63**, 1136.
- 37.- Wenaël J., *J. Non Cryst. Solids*, 1985, **73**, 693.
- 38.- Sánchez, C.; Livage J., *New J. Chem.*, 1990, **14**, 513.
- 39.- Reuter, H., *Advanced Materials*, 1991, **5**, 258.
- 40.- López, T.; Romero, A., *Contactos*, U.A.M.I. 1992, **6**, 69.
- 41.- Brinker, C. J., *J. Non. Cryst. Solids*, 1988, **100**, 93.
- 42.- Ulrich, D. R., *J. Non. Cryst. Solids*, 1988, **100**, 176.
- 43.- Schmidt, H., *J. Non. Cryst. Solids*, 1988, **100**, 51
- 44.- Mackenzie, J. D., *J. Non. Cryst. Solids*, 1988, **100**, 162.
- 45.- Mackenzie, J. D., *Ultrastructure processing of ceramic, glasses and composites*, Wiley, Nueva York., 1984, cap.3.
- 46.- Kwon, T.; Tsigdinos, G. A.; Pinnavaia, T.J., *J. Am. Chem. Soc.*, 1988,

- 110, 3653.
- 47.- Bochm, H. P.; Steinle, J.; Vieweger, C., *Angew. Chem., Int. Ed. Eng.*, 1977, **16**, 265.
- 48.- Schöllhorn, R.; Otto, B., *J. Chem. Soc., Chem. Commun*, 1986, 1222.
- 49.- Hopka, H.; Beneke, K.; Lagaly, G., *J. Colloid Interf. Scien.*, 1988, **123**, 427.
- 50.- Drezdon, M. A., *Inorg. Chem.*, 1988, **27**, 4268.
- 51.- Drezdon, M. A., U S Patent 1988, 4,774,212.
- 52.- Mendiboure, A.; Schöllhorn, R., *Revue Chim. Minérale*, 1986, **23**, 819.
- 53.- Bish, D. L., *Bull. Mineral.*, 1980, **103**, 170.
- 54.- Known, T.; Pinnavaia, T. J., *Chem. Mater.*, 1989, **1**, 381.
- 55.- Kwon, T.; Tsigdinos, A.; Pinnavaia, T.J., *J. Am. Chem Soc.*, 1988, **100**, 3653.
- 56.- Kwon, T. ; Pinnavaia, T.J., *J. Chem. Materials*, 1989,**1**, 381.
- 57.- Pérez - Bernal, M. E, Ruano-Casero, R.; Pinnavaia, T. J., *Catal. Lett.*, 1991, **11**, 55.
- 58.-Giannelis, E. P.;Nocera, D.C.; Pinnavaia, T. J., *Inorg.Chem.*, 1987, **26**, 203.
- 59.-Keita B.; Belhouari, A.; Nadjo, J., *J. Electroanal. Chem.*, 1991, **314**, 345.
- 60.-Sato, T.; Wakabayashi, T.; Shimada, M., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 1986, **25**, 89.
- 61.- Chibwe, K.; Jones, W., *Chem. Mater.*, 1989, **1**, 489.
- 62.- Wang, J.; Tian Y.; Wang, R. C.; Colon, J. L.; Clearfield, A., *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 1991, **233**, 63.
- 63.- Pérez-Bernal, M. E.; Ruano-Casero, R.; Pinnavaia, T.J., *Catal. Lett.*, 1991, **11**, 55.
- 64.- Chibwe, K.; Jones, W., *J. Chem. Soc., Chem. Commun*, 1989, 926.
- 65.- Chibwe, K.; Valim, J. B.; Jones, W., *Prep. Am. Chem. Soc., Div. Petrol. Chem.*, 1989, **34**, 507.
- 66.- Miyata, S.; Kumura, T., *Chem. Lett.*, 1973, 843.
- 67.- Miyata, S., *Clays Clay Miner.*, 1983, **31**, 305.
- 68.- Suzuki, E.; Okamoto, M.; Ono, Y., *J. Mol. Catal.*, 1990, **61**, 283.
- 69.- Suzuki, E.; Okamoto, M.; Ono, Y., *Chem. Lett.*, 1989, 1485.
- 70.- Martín, K. J.; Pinnavaia, T.J., *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, **106**, 541.
- 71.- Suzuki, E.; Okamoto, M.; Ono, Y., *Chem. Lett.*, 1989, 1487.
- 72.- Suzuki, E.; Okamoto y Ono, Y., U S Patent 1987, 4,667,048.
- 73.- Ikeda, T.; Amoh, H.; Yasanuga, T., *J. Am. Chem., Soc.*, 1984, **106**, 5772.
- 74.- Itaya, K.; Chang, H. C.; Uchida, Y., *Inorg. Chem.*, 1987, **26**, 624.
- 75.- Idemura, S.; Suzuki, E.; Ono, Y., *Clays Clay Miner.*, 1989, **37**, 553.

- 76.- Shaw, B. R.; Demg. Y.; Strillacci, F.E.; Carrado, K. A.; Fessehaie, M. G., J. Electrochem. Soc., 1990, **137**, 3136.
- 77.- Kruissink, E. C.; Van Reijde, L. L.; Ross, J. R. H., J. Chem. Soc., Faraday 1981, 1, **77**, 649.
- 78.- Almazora L. E.; Ross, J. R. H.; Kruissink, E. C.; Van Reijden, L. L.; M. J.; Ulibarri, M. A., J. Chem. Soc., Faraday , 1981, **77**, 665.
- 79.- Hernández Cornejo, J., J. Thermal Anal., 1986, **31**, 633.
- 80.- Ulibarri, M. A.; Hernández, M. J.; Cornejo, J., Materials Chem. Phys., 1986, **14**, 209.
- 81.- Hernández, M. J.; Ulibarri, M. A.; Rendon, J. L.; Serna, C. J., Thermochem. Acta, 1984, **81**, 311.
- 82.- Nakatsuka, T.; Kawasaki, H.; Yamashita, S.; Kokjiya, S., Bull. Chem. Soc. Jpn., 1979, **52**, 244.
- 83.- Sato, T.; Fujita, H.; Endo, T.; Shimada, M., Reactivity Solids, 1988, **5**, 219.
- 84.- Rotgerink, H. G. J. L.; Bosch, H.; Van Ommen, J. G.; Ross, J. R. H., Appl. Catal., 1986, **27**, 41.
- 85.- Mendiboure, A.; Schöllhorn, R., Rev. Chim. Min., 1986, **23**, 819.
- 86.- Miyata, S., Clays and Clay Min., 1983, **31**, 305.

CAPITULO III**SINTESIS DE HIDROTALCITAS POR EL PROCESO SOL-GEL****3.1 INTRODUCCION**

En este capítulo se presenta la síntesis de hidrotalcitas Mg-Al por el proceso sol-gel. En este trabajo se utilizó como fuente de magnesio, óxido de magnesio y como fuente de aluminio diferentes precursores orgánicos. La gelificación se efectuó a $\text{pH} = 10$ y a una temperatura de 70°C .

El propósito de la síntesis por el proceso sol-gel fue proponer una técnica alternativa para la obtención de hidrotalcitas, e incrementar la relación Mg/Al modificando los parámetros iniciales de la gelificación, considerando que, la obtención de estos sólidos por el método de precipitación convencional (1-13) está limitada al intervalo de 1.5 - 4. Así mismo se estudió la influencia de los precursores orgánicos utilizados.

3.2 PARTE EXPERIMENTAL**3.2.1 HIDROTALCITAS SOL-GEL A PARTIR DE SALES ORGANICAS**

3.2.1.1 SINTESIS DE HT-TB (Mg/Al=6). 11.4 g de óxido de magnesio $\text{Mg}(\text{OEt})_2$ (Productos Alfa, 99%) se disolvieron en 150 mL de etanol mezclado

con 2 mL de HCl (Baker 35% disuelto en agua). La solución se puso a reflujo a 70 °C durante 30 min con agitación constante. Se agregó, entonces, una segunda solución compuesta de 1.28 mL de triseebutóxido de aluminio (Aldrich 99%) y de 20 mL de etanol (Baker 99.9%). El pH de la solución resultante se mantuvo constante e igual a 10 por adición de NH₄OH (Baker 33% NH₃ en agua). Posteriormente se adicionaron gota a gota 2.7 mL de agua. La mezcla se dejó en agitación constante hasta la formación del gel (24 horas).

3.2.1.2 SINTESIS DE HT-AcAc (Mg/Al =6). 11.4 g de Mg(OEt)₂ se disolvieron en una mezcla de etanol con 2 mL de HCl (Baker 35% disuelto en agua) ; la solución resultante se puso a reflujo a 70°C durante 30 min con agitación constante. Una solución de 4.86 g de acetilacetato de aluminio (Aldrich, 99%) en 30 mL de acetona (Baker, 99%) se adicionó a la solución en reflujo, que se llevó hasta un pH= 10 con NH₄OH (Baker 33% NH₃ en agua). Posteriormente se adicionaron gota a gota 1.8 mL de agua. La mezcla se dejó a reflujo con agitación constante hasta la formación del gel (24 horas).

3.2.1.3 SINTESIS DE HT-AcAc (Mg/Al = 6.6). 17.1 g de Mg(OEt)₂ se disolvieron en etanol con 2 mL de HCl (Baker, 35% disuelto en agua) y la solución se puso a reflujo a 70°C durante 30 min con agitación constante. A la mezcla anterior, se le adicionó una solución de 7.29 g de acetilacetato de aluminio en 30 mL de acetona (Baker, 99%) . La mezcla en reflujo, se llevó a pH= 10 con NH₄OH (Baker, 33% NH₃ en agua) y, posteriormente, se le

adicionaron 2.7 mL de agua gota a gota. La mezcla resultante se dejó a reflujo con agitación constante hasta la formación del gel (24 horas).

En la Figura 3.1 se esquematiza la síntesis de las tres hidrotalcitas. Todas las muestras se secaron a 70°C durante 24 horas y después se calcinaron en aire a 200°C , 400°C y 600°C durante 4 horas.

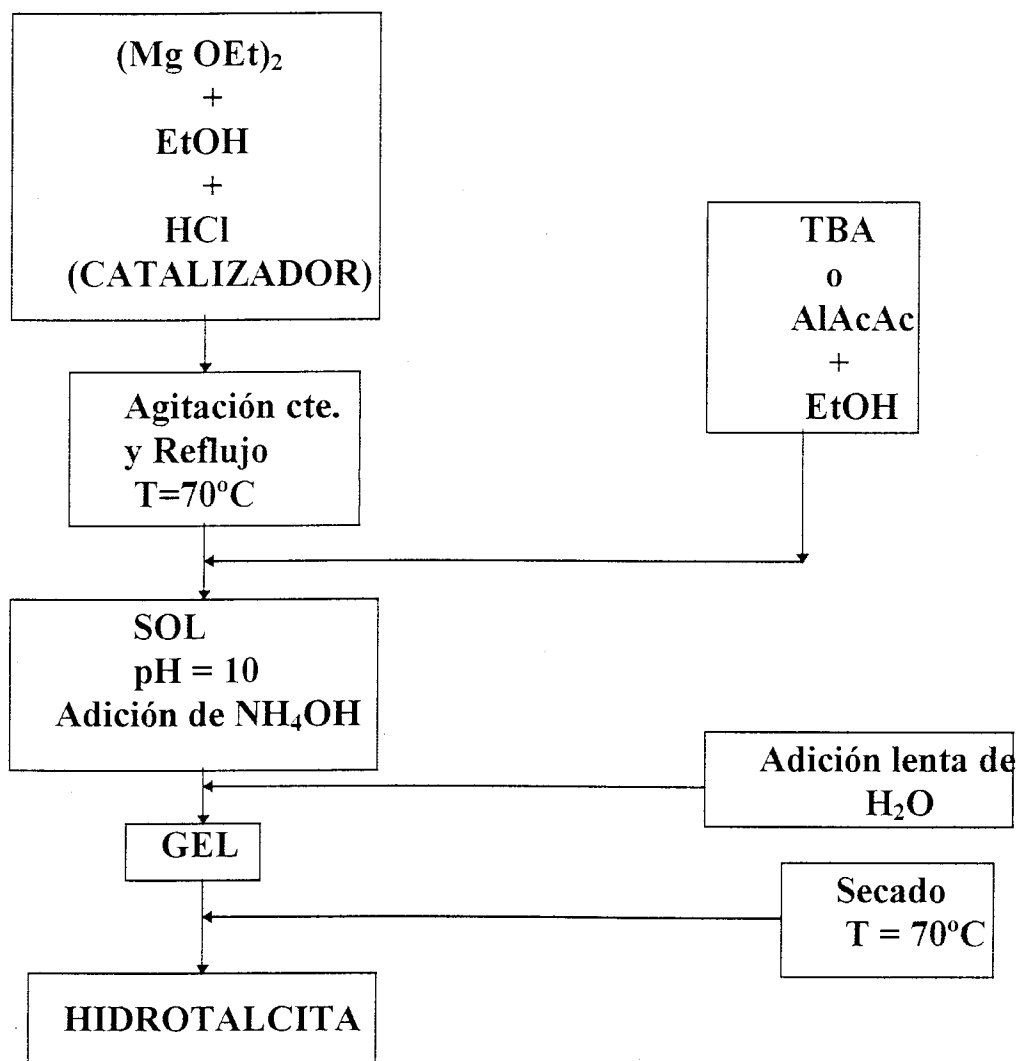


Figura 3.1 Preparación de hidrotalcitas por el proceso sol-gel.

3.3 TECNICAS DE CARACTERIZACION

3.3.1 DIFRACCION DE RAYOS-X

Mediante la técnica de Difracción de Rayos-X se identificaron los compuestos presentes en las muestras, los parámetros de red de las hidrotalcitas y el tamaño promedio de cristalito.

Para estos estudios se utilizó un difractor Siemens D-500 acoplado a un tubo de ánodo de cobre. Con un monocromador de haz difractado se separó la radiación $\text{CuK}\alpha$. Se usaron parafina (cera de vela) o corindón ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) como estándares internos para corregir los errores angulares (14) y poder estimar los parámetros de la celda unidad. La parafina tiene un pico de difracción en $2\theta = 2.05^\circ$ y la α -alúmina tiene dos picos intensos en $2\theta = 25.5^\circ$ y $2\theta = 27^\circ$.

3.3.1.1 MEDIDA DE LOS PARAMETROS DE LA CELDA UNIDAD DE LAS HIDROTALCITAS

La medida de los parámetros a y c de la celda unidad de la hidrotalcita se realizó a partir de las reflexiones (110) y (006) del difractograma respectivamente, empleando como patrón interno $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Si la estructura es hexagonal la distancia interplanar se expresa en función de los índices de Miller (h, k, l) y de los parámetros de la celda unidad (a y c) como:

1

$$d = \frac{c}{\sqrt{(4/3a^2)(h^2 + hk + k^2) + (l^2/c^2)}}$$

Para la reflexión (006) la ecuación se reduce a:

$$d_{006} = c/6 ; c = 6d_{006}$$

Y para la reflexión (110) la ecuación se reduce a :

$$d_{110} = a/2 ; a = 2d_{110}$$

3.3.1.2 PARAMETROS DE CELDA DE LA HIDROTALCITA Y EFECTO DE LA RELACION Al/ (Al + Mg)

Una vez determinados los parámetros a y c de la red de la hidrotalcita, se calculó la relación Al/(Al + Mg), utilizando la Figura 3.2 (15-16). Al aumentar el contenido de aluminio en el material los parámetros a y c de la celda unidad disminuyen, existiendo una correlación lineal entre los parámetros de la red y la relación Al/(Al+Mg) para valores comprendidos entre 0 y 0.33 (15, 17). Para Al/(Al+Mg)=0 se utilizó el valor del parámetro a de la brucita. Esta equivalencia no es válida para el valor de c porque la brucita no posee aniones en el espacio interlamilar. Se ha atribuido la disminución del parámetro a,

debido a que el radio iónico del Al es menor comparado con el del Mg, de tal forma que al incorporarse en la red de brucita, las distancias entre átomos metálicos contiguos se reducen (16). Esta es una fuerte evidencia de que efectivamente el Al sustituye isomórficamente al Mg en la capa de la brucita.

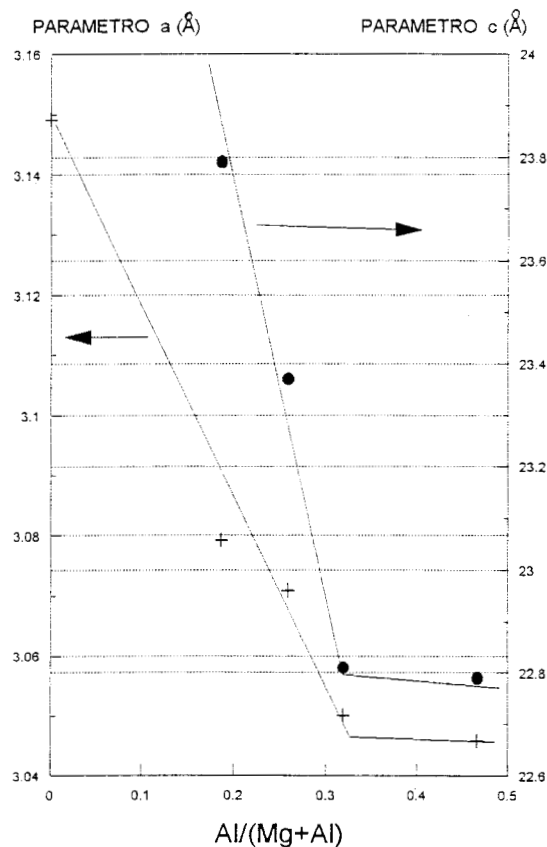


Figura 3.2 Parámetros de red de la hidrotalcita como una función de la relación $Al/(Al+Mg)$.

La disminución del parámetro c con el incremento de la relación $Al/(Al+Mg)$ es consecuencia del aumento de la carga negativa en el espacio

interlaminar. Este aumento de las cargas provoca una mayor interacción electrostática entre la lámina y los aniones lo que reduce el espacio interlaminar, disminuyendo por lo tanto, el parámetro c de la red (16).

3.3.1.3 DIAMETRO PROMEDIO DE CRISTALITO

El ancho del pico de difracción a media altura depende del tamaño del cristal. Es más, el diámetro promedio de cristalito puede estimarse con la ecuación de Debye-Scherrer (14).

$$\bar{D}_v = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta}$$

donde:

λ = longitud de onda de la radiación utilizada (en este caso la $K\alpha$ del Cu)
en Å,

k = constante comprendida entre 0.9 y 1,

θ = es la posición angular del pico de difracción estudiado,

D_v = diámetro promedio de cristalito expresado en Å en la dirección $h k l$ estudiada.

β = ancho del pico de difracción de rayos-X a media altura en radianes y calculado de la siguiente manera:

$$\beta = B - b \quad \text{en donde:}$$

B = ancho del pico de difracción de rayos-X a media altura,

b = ancho del pico (ancho del pico del estándar) a media altura.

En este estudio se calcularon los tamaños de cristalito de las distintas hidrotalcitas obtenidas por el proceso sol-gel. Como valor del ancho del pico del estándar a media altura se tomó la que se midió con la alfa alúmina, ya que no se disponía de brucita 100% cristalina.

3.3.2 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA CON TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Con esta técnica se realizó el estudio estructural de las muestras, ya que el número, posición e intensidad de las bandas están relacionadas, con la estructura, fuerza de enlace y número de especies activas en la zona del infrarrojo (18, 19).

Los polvos mezclados con KBr se sometieron a presiones del orden de 5 Kg/pulg² hasta que se obtuvo una pastilla transparente adecuada para estudiarse por espectroscopía infrarroja con transformadas de Fourier. Se utilizó un espectrofotómetro Perkin-Elmer 1600.

3.3.3 ANALISIS TERMICO

3.3.3.1 ANALISIS TEMOGRAVIMETRICO (TGA)

Mediante este análisis se obtuvo la variación del peso de la muestra como una función de la temperatura.

3.3.3.2 ANALISIS TERMICO DIFERENCIAL (DTA)

Con esta técnica se estudió la naturaleza endotérmica o exotérmica de los procesos que tienen lugar durante el calentamiento de la muestra a temperatura programada. (20, 21).

Los análisis térmicos se llevaron a cabo en un termoanalizador Shimadzu DT-30. 20 mg de las muestras recién preparadas se colocaron en un portamuestras y se trataron térmicamente bajo un flujo de nitrógeno, aumentando la temperatura a 20°C/min. La temperatura inicial fue la temperatura ambiente y la final 1000°C. Se utilizó α -alúmina como referencia.

3.3.4 ANALISIS TEXTURAL

3.3.4.1 DETERMINACION DE LA SUPERFICIE ESPECIFICA

Las propiedades texturales de los sólidos, tales como la superficie específica y la distribución de volumen de poro, son importantes, porque las reacciones catalíticas tienen lugar en la superficie de los catalizadores, por lo tanto la superficie específica será uno de los factores determinantes en su actividad. (20-22).

El método empleado para la caracterización de las modificaciones texturales fue la obtención de las isotérmicas de adsorción-desorción de N₂ a temperatura de nitrógeno líquido (-196°C), para lo cual se empleó un aparato automático micromeritics ASAP 2000, y el método BET.

Para determinar la superficie específica se utilizó la teoría BET (Brunauer, Emmett y Teller)(26) que se fundamenta en dos hipótesis principales:

- a).- La superficie del adsorbente se supone uniforme y no porosa.
- b).- Las moléculas del gas se adsorben sobre capas sucesivas.

Esta hipótesis limita el intervalo de presiones relativas (P/P_0) al comprendido entre 0.05 y 0.33.

Condiciones de operación: las muestras se desgasificaron a una temperatura de 250°C durante 3 horas. El gas de análisis fue el nitrógeno.

3.3.4.2 DETERMINACION DE LA DISTRIBUCION DE VOLUMEN DE PORO

La distribución de volumen de poro es fundamental en la caracterización textural de los sólidos. La existencia de porosidad en los catalizadores contribuye a aumentar la superficie específica de estos, por lo que, en general, es un fenómeno deseado en catálisis heterogénea, siempre que el radio del poro permita el paso de las moléculas de reactantes a los centros activos situados en el interior del material.

A partir de la ecuación del método clásico BJH (23) fue posible estimar la distribución del tamaño del poro. El volumen de microporo fue evaluado por el método de Dubinin, por extrapolación de la ecuación $\log v = \log v_0 + K(\log P/P_0)^2$ a la presión cero (18).

3.3.5 ACTIVIDAD CATALITICA

En este trabajo se determinó la actividad catalítica de las hidrotalcitas en la reacción de descomposición del 2-propanol.

3.3.5.1 DESCRIPCION DEL REACTOR

Todas las reacciones de descomposición del 2-propanol se realizaron en un reactor continuo de lecho fijo, en fase gaseosa y a presión atmosférica.

La actividad catalítica para la deshidrogenación y/o deshidratación del 2-propanol se determinó en el sistema mostrado en la Figura 3.3 el cual se compone de las siguientes unidades.

- a) Unidad de suministro de H_2 , O_2 y N_2 ,
- b) Saturador (contiene al 2-propanol),
- c) Reactor de vidrio de lecho fijo (contiene al catalizador: la hidrotalcita),
- d) Llave de cuatro vías que permite aislar al saturador, es decir que sólo pase hidrógeno al reactor,
- e) Horno eléctrico y reóstato,
- f) Lector digital de temperatura,
- g) Cromatógrafo,
- h) Integrador registrador.

El cromatógrafo de gases y el tren catalítico se acoplan mediante una válvula de inyección.

El cromatógrafo utilizado en el presente trabajo fue un Shimadzu, modelo GC-8A, cuyos componentes se enlistan a continuación:

- a) Un detector de ionización de flama.
- b) Una columna de acero inoxidable de 1/8 de pulgada de diámetro y de dos metros de longitud, empacada con carbowax 20M sobre chromosorbw.

El registrador-integrador empleado fue un Shimadzu modelo CR3A, el cual permitió el cálculo simultáneo de las áreas relativas de cada componente.

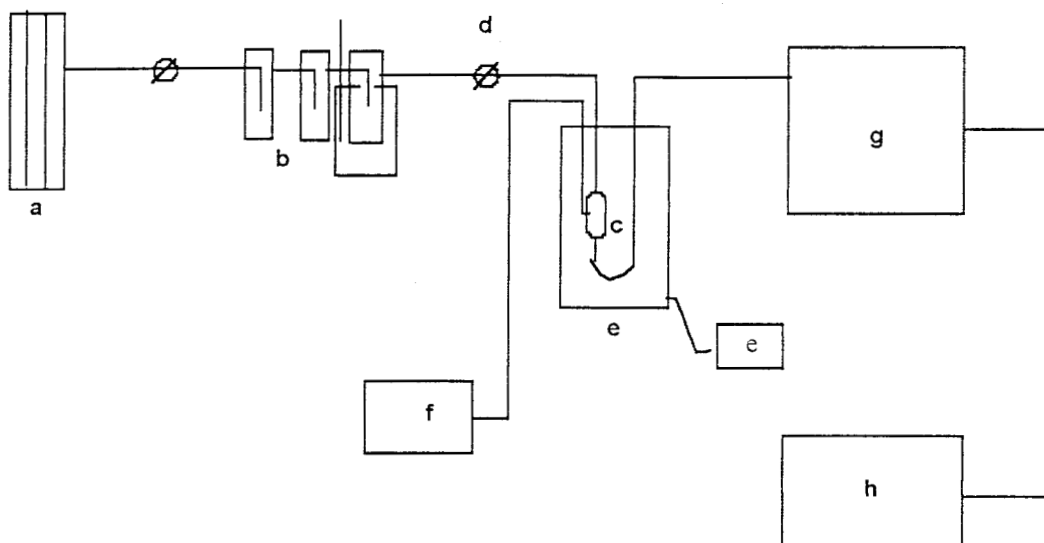


Figura 3.3 Sistema catalítico empleado en la reacción de descomposición del 2-propanol.

3.3.5.2 REACTIVOS EMPLEADOS

a) Líquidos

2-propanol de calidad C. G.

b) Gases

Hidrógeno

Nitrógeno

Aire

3.3.5.3 CONDICIONES DE TRABAJO PARA EL CROMATOGRAFO

Temperatura de la columna	30°C
Longitud de la columna	2 mts
Temperatura del detector	50°C
Temperatura del inyector	50°C
Presión de nitrógeno en la columna	0.55 kg/cm ²
Presión de hidrógeno en el detector	1.05 kg/cm ²
Presión de Aire	0.49 kg/cm ²
P _v 2-propanol a 14°C	22.40 torr

La presión parcial del 2-propanol fue de 22.4 torr. y la temperatura de reacción de 400±2°C. La reacción se efectuó a presión atmosférica.

3.3.5.4 DESCRIPCION DEL EXPERIMENTO

Se colocaron en el reactor aproximadamente 50 mg de catalizador: HT-TB (en otras ocasiones HT-AcAc(Mg/Al = 6.6) o HT-NO₃ o HT-SO₄ o HT-Cl), se mantuvo un flujo de aire de 1mL/seg durante 2 horas a 450°C. Esto permitió la formación de un material activo catalíticamente Mg₆Al₂O₈(OH)₂ (24). Una vez activado el catalizador se enfrió a la temperatura de reacción de 400°C en flujo de N₂ . Se ajustó el flujo del gas portador 1 mL/s manteniéndose a la temperatura de reacción una hora más. Posteriormente se inició el suministro del 2-propanol. Transcurridos 5 minutos (tiempo cero del reactor) se inició el análisis de los productos en el cromatógrafo, conectado en línea con el reactor. Se tomaron muestras cada 5 min en los primeros 15 minutos de reacción, después durante las dos horas siguientes cada 10 min.

3.3.5.5 DETERMINACION DE LA ACTIVIDAD ESPECIFICA

La actividad específica definida como el número de moles de reactivo transformados por segundo y por gramo de catalizador, a temperatura y presión constantes, se calculó mediante la siguiente expresión.

$$V = (F/22400)(p_v/580)(1000/m)(273/T)(\%C/100)$$

donde:

F = Flujo de hidrógeno (mL/s)

p_v= Presión de vapor del reativo en el saturador (torr)

m= masa de catalizador (mg)

T = temperatura ambiente (K)

%C= porcentaje de conversión

V = velocidad de la reacción (mol g⁻¹seg⁻¹)

3.3.5.6 SELECTIVIDAD

La selectividad se calculó de acuerdo con la siguiente expresión:

$$\% S = (\% C_i / \% C_{total})$$

donde:

%C_i = porcentaje de conversión al componente i.

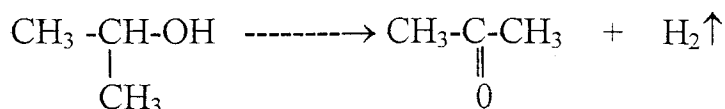
%C_{total} = porcentaje de conversión total.

3.3.5.7 REACCION DE DESCOMPOSICION DEL 2-PROPANOL

Esta reacción ha sido utilizada como reacción modelo tanto para catalizadores ácidos como básicos (22, 24-27). En la reacción catalizada por bases se forma acetona e hidrógeno como productos de reacción (deshidrogenación), mientras que por catálisis ácida tiene lugar la formación propeno y agua (deshidratación). Estas reacciones se muestran a continuación:

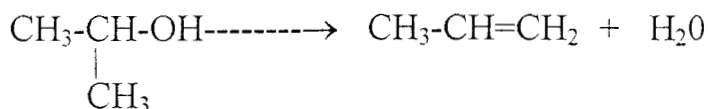
3.3.5.7a REACCION DE DESHIDROGENACION:

B⁻ (catalizador básico)



3.3.5.7b REACCION DE DESHIDRATACION:

H⁺ (catalizador ácido)



Esta reacción permite medir simultáneamente la basicidad y la acidez de un material. Esto es válido sólo para sólidos muy poco ácidos, ya que las energías de activación de las dos reacciones son muy diferentes, siendo mucho menor la de la reacción de deshidratación (28).

3.4 RESULTADOS Y DISCUSION

3.4.1 DIFRACCION DE RAYOS-X (DRX)

En la Figura 3.4 se muestran los difractogramas de las muestras secas a 70°C: HT-TB, HT-AcAc (Mg/Al =6) y HT-AcAc (Mg/Al = 6.6) cuyos picos, en todos los casos, se pueden identificar como hidrotalcitas según la tarjeta 22-0700 del JCPDS. El patrón de difracción de la muestra HT-AcAc (Mg/Al = 6) presenta además un pico agudo correspondiente a una distancia interplanar 9.3 Å que se debe a una impureza no identificada.

INTENSIDAD (U.A.)

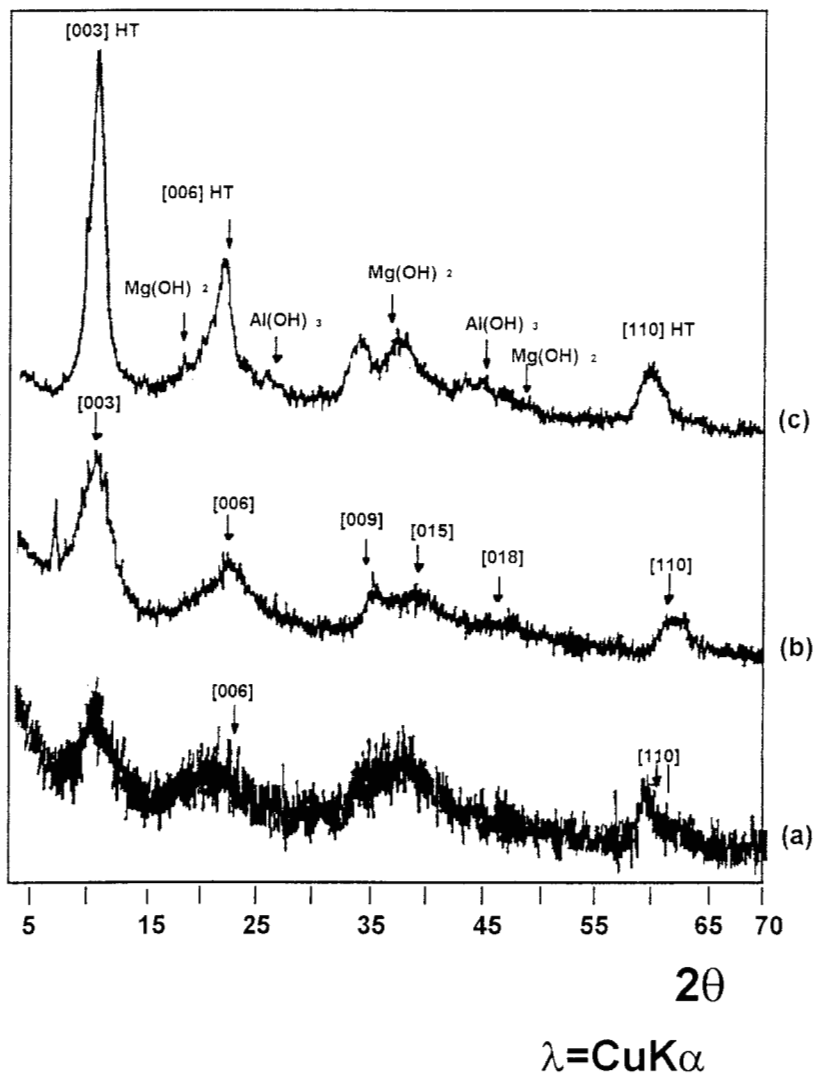


Figura 3.4 Patrones de Difracción de Rayos-X de las muestras secas a 70°C: a) HT-TB, b) HT-AcAc (Mg/Al=6) y c) HT-AcAc (Mg/Al=6.6).

Los picos de difracción mejor definidos y más agudos fueron los de la muestra HT-AcAc(Mg/Al = 6.6), y los menos definidos y más anchos fueron

los de la muestra HT-TB. En la tabla 3.1, se presentan los valores promedio de tamaño de cristalito obtenidos a partir del ancho del pico 003 de la hidrotalcita, usando la ecuación de Debye-Scherrer (14,29). Como era de esperarse la muestra HT-AcAc (Mg/Al = 6) es la de diámetro promedio menor y la muestra HT-AcAc (Mg/Al = 6.6) la de diámetro mayor (cuatro veces). Sin embargo, estos valores no son de fácil interpretación.

Tabla 3.1 Tamaño de cristal de las hidrotalcitas secas a 70°C.

MUESTRA	D_v (Å)
HT-TB	61
HT-AcAc (Mg/Al = 6)	35
HT-AcAc (Mg/Al = 6.6)	114

En la Tabla 3.2 se comparan los valores de los parámetros de red y las fracciones Mg/Al correspondientes. Estas relaciones se han estimado a partir de dichos parámetros usando los datos de Brindley y Kikkawa (16). Las muestras se pueden ordenar como sigue, para valores crecientes de Mg/Al :

$$\text{HT-TB} < \text{HT-AcAc (Mg/Al = 6.6)} < \text{HT-AcAc (Mg/Al = 6)}.$$

Tabla 3.2 Parámetros de red y relación Mg/Al de las hidrotalcitas.

MUESTRA	TRAT. TERMICO (°C)	a (Å) ± 0.005	c(Å) ±0.005	Mg/Al ± 0.1 según a
HT-TB	70	3.05	23.60	2.44
HT-TB	150	3.05	23.77	2.44
HT-AcAc (Mg/Al = 6)	70	3.07	23.71	3.35
HT-AcAc (Mg/Al = 6)	150	3.05	23.50	2.44
HT-AcAc (Mg/Al = 6.6)	70	3.06	23.34	3.17
HT-AcAc (Mg/Al = 6.6)	150	3.06	23.50	3.17

Es decir que en condiciones análogas si se utiliza acetilacetato de aluminio en vez de trisecbutóxido de aluminio, los parámetros de la celda unidad y por lo tanto la relación Mg/Al varían. El aluminio del trisecbutóxido de aluminio se incorpora en mayor cantidad a la red de la hidrotalcita (HT-TB) que el aluminio del acetilacetato de aluminio (HT-AcAc (Mg/Al = 6))

El cambio en los valores de los parámetros c de las hidrotalcitas calentadas a 150°C puede deberse a la pérdida de agua, a cambios en el material intercalado o a ambos (20, 21, 30).

En las Figuras 3.5, 3.6 y 3.7 se muestran los difractogramas de las muestras HT-TB, HT-AcAc (Mg/Al = 6) y HT-AcAc (Mg/Al = 6.6) calcinadas a 300, 400 y 600°C durante 4 horas, respectivamente. En todos los casos se identifica la presencia de periclasa (MgO) según la tarjeta del JCPDS No. 4-0829 con una pequeña cantidad de hidrotalcita sólo para las muestras calcinadas a 300°C.

INTENSIDAD (U.A.)

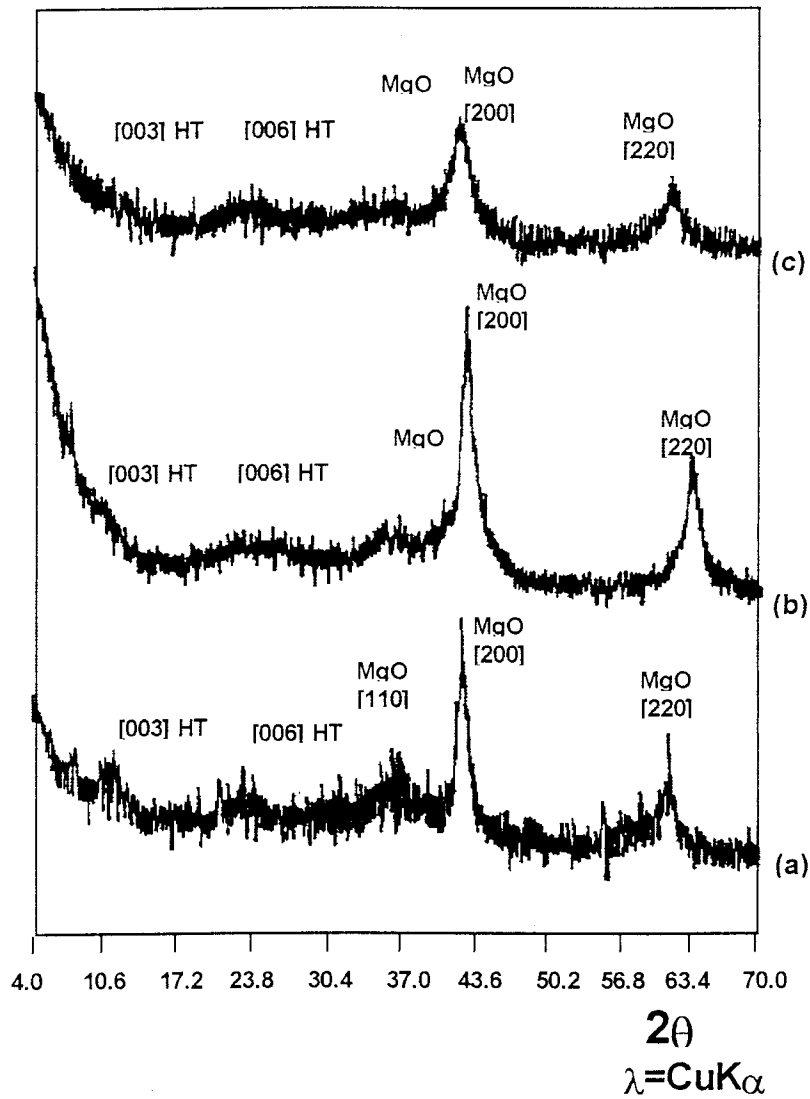


Figura 3.5 Patrones de Difracción de Rayos-X de muestras calcinadas a 300°C :
a) HT-TB, b) HT-AcAc (Mg/Al=6) y c) HT-AcAc (Mg/Al=6.6).

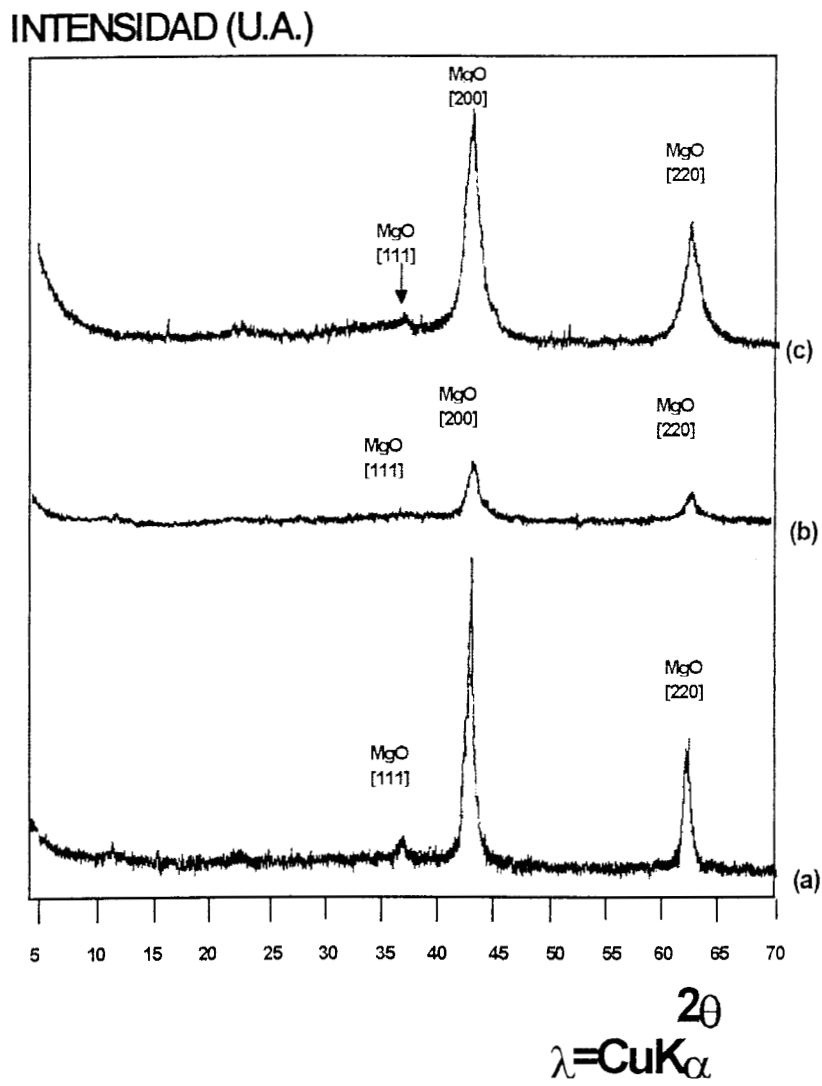


Figura 3.6 Patrones de Difracción de Rayos-X de las muestras calcinadas a 400°C : a) HT-TB, b) Ht-AcAc(Mg/Al=6) y c) HT-AcAc (Mg/Al=6.6).

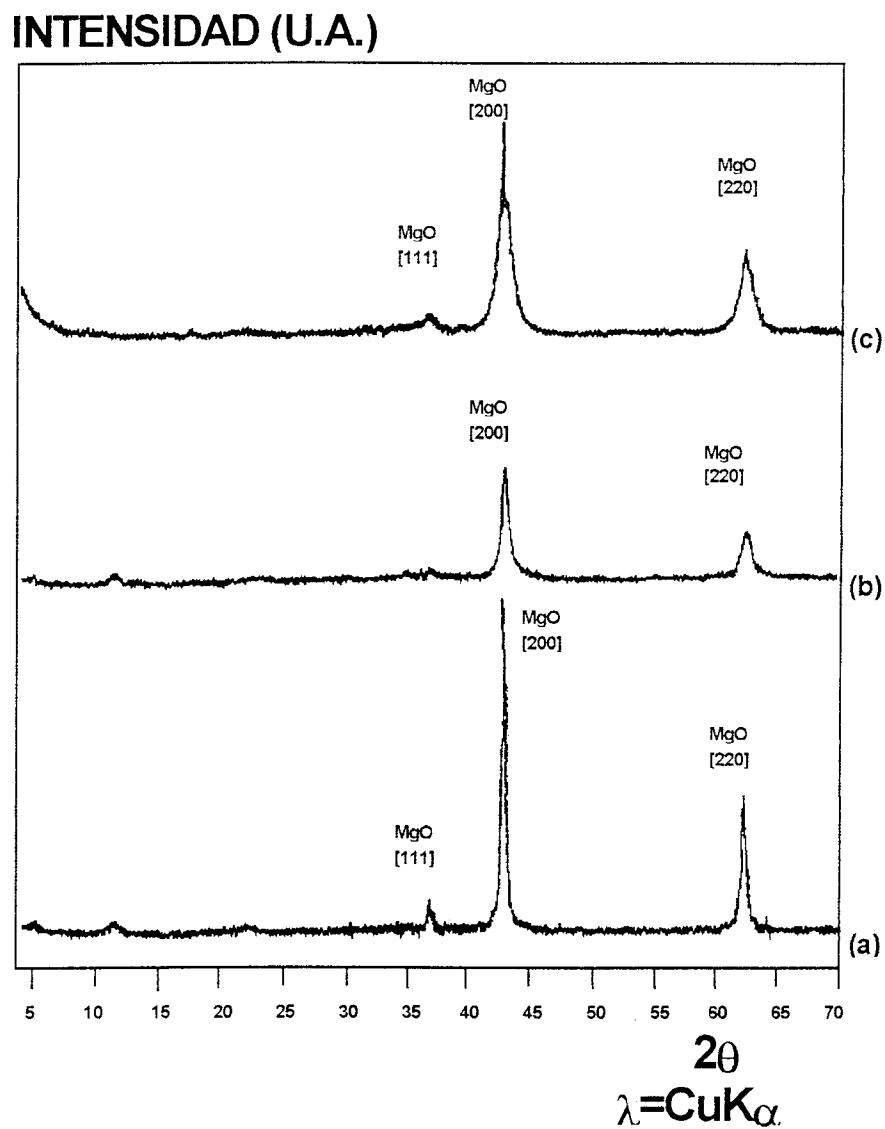


Figura 3.7 Patrones de Difracción de Rayos-X de las muestras calcinadas a 600°C : a) HT-TB, b) HT-AcAc (Mg/Al=6) y c) HT-AcAc (Mg/Al=6.6).

3.4.2 ESTUDIO DE ESPECTROSCOPIA INFRAROJA CON TRANSFORMADAS DE FOURIER (FTIR)

En la Figura 3.8 se muestra la región $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ del espectro FTIR de las hidrotalcitas HT-TB, HT-AcAc (Mg/Al = 6) y HT-AcAc (Mg/Al = 6.6) secas a 70°C y calcinadas a 400°C .

El espectro 3.8a corresponde a la muestra HT-TB, el cual tiene una banda que se encuentra a 3701 cm^{-1} que puede interpretarse como una vibración de alargamiento de alta energía de grupos OH. Kirklin et al. (31) caracterizaron previamente esta banda y la asignaron a los grupos OH de la brucita. La banda ancha centrada en 3416 cm^{-1} se debe a una vibración de alargamiento de grupos hidroxilo de moléculas de agua y de etanol residual.

Ese modo vibracional es responsable de la banda a 1634 cm^{-1} , la cual se debe a moléculas de agua H-O-H (32).

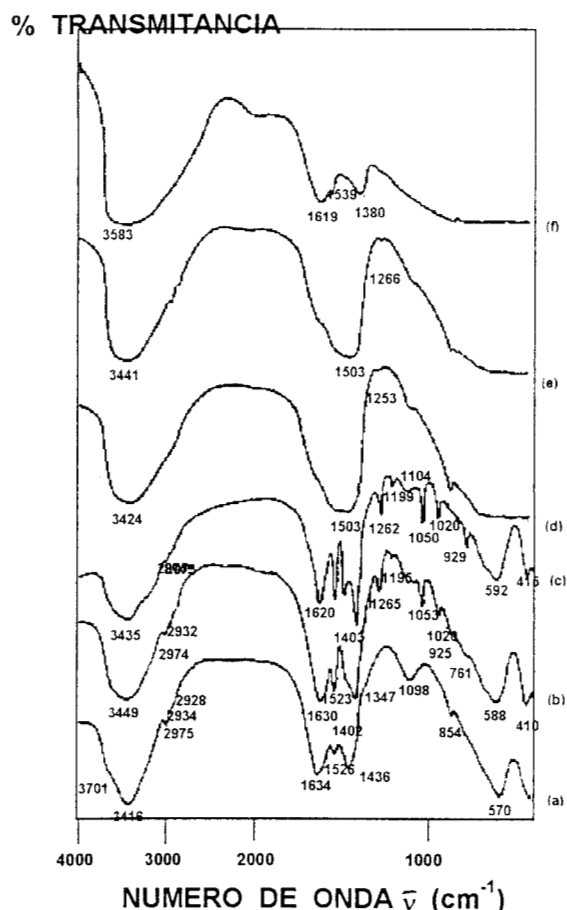


Figura 3.8 Espectros FTIR de las hidrotalcitas recién preparadas: a) HT-TB, b) HT-AcAc (Mg/Al=6), c) HT-AcAc (Mg/Al=6.6) y de las tratadas a 400°C: d) HT-TB, e) HT-AcAc (Mg/Al=6) y f) HT-AcAc (Mg/Al=6.6).

En un ambiente simétrico, el anión carbonato tiene una banda de absorción en 880 cm^{-1} y 680 cm^{-1} . El “anión libre” tiene tres frecuencias de vibración en el infrarrojo: ν_2 a 879 cm^{-1} , ν_3 a 1415 cm^{-1} y ν_4 a 680 cm^{-1} . Las frecuencias de los carbonatos interlaminares se encuentran en $\nu_1 = 1055 \text{ cm}^{-1}$,

$\nu_2 = 875 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_3 = 1415 \text{ cm}^{-1}$ y $\nu_4 = 680 \text{ cm}^{-1}$ como lo menciona Hattori (33). En estas hidrotalcitas las vibraciones características del carbonato interlaminar se encuentran en 1053 cm^{-1} y en 1050 cm^{-1} en la HT-AcAc(Mg/Al = 6) y en la HT-AcAc (Mg/Al = 6.6) respectivamente, mientras que en la HT-TB no se observa. Sin embargo, en esta última se aprecia la banda a 854 cm^{-1} debida a la frecuencia ν_2 , correspondiente a los carbonatos interlaminares.

En cuanto a los carbonatos libres, la muestra HT-TB tiene una banda en 1436 cm^{-1} acompañada por un hombro en 1347 cm^{-1} que puede atribuirse al modo ν_3 (alargamiento antisimétrico). En HT-AcAc (Mg/Al = 6) y HT-AcAc (Mg/Al = 6.6) estas bandas se desplazan hacia regiones de menor energía (1402 y 1403 cm^{-1}). En la figura 3.8, se puede observar que las bandas de baja intensidad que aparecen en 925 y 929 cm^{-1} en la HT-AcAc (Mg/Al = 6) y en la HT-AcAc (Mg/Al = 6.6) respectivamente, pueden atribuirse a vibraciones de alargamiento de los grupos OH (19,31-35). Estas bandas desaparecen con el tratamiento térmico.

Las vibraciones presentes entre 600 y 400 cm^{-1} en la Figura 3.8, pueden interpretarse como vibraciones de flexión de los enlaces Mg-O y Al-O de la hidrotalcita (33, 36). Las bandas que se ven a 570 , 588 y 592 cm^{-1} en la HT-TB, en la HT-AcAc(Mg/Al= 6) y en la HT-AcAc(Mg/Al = 6.6) respectivamente pueden deberse a la superposición de vibraciones de deformación de Al-OH o de Mg-OH como las que mencionan Valcheva-Traykova et al. (21). La banda de la región de alta energía cambia a medida que

el contenido de aluminio aumenta en el proceso de gelificación. Las bandas estrechas en 410 cm^{-1} pueden ser características de grupos $(\text{AlO}_6)^{-3}$ condensados, como también de grupos simples $\text{Al}_{\text{OH}}\text{-O}$ con una longitud de enlace de 1.61 \AA que es típica de las hidrotalcitas (21).

En la síntesis de HT-AcAc ($\text{Mg}/\text{Al} = 6$), la fuente de aluminio no es un alcóxido como en HT-TB es acetilacetonato de aluminio; en este caso la banda de alta energía no se observa, y no se detecta brucita por FTIR. La banda correspondiente a los grupos OH de agua y etanol se desplaza a 3449 cm^{-1} . Las otras tres bandas en 2974 , 2932 y 2926 cm^{-1} no se modifican significativamente y se observan mejor en la Figura 3.9b.

En la HT-AcAc ($\text{Mg}/\text{Al} = 6.6$), la banda de alta energía no se observa. Sin embargo, la banda ancha atribuida al modo de libertad ν_{OH} y enlaces hidrógeno-grupos hidroxilo y moléculas de agua, se encuentra a 3435 cm^{-1} observada más claramente en la Figura 3.9c. Las otras tres bandas se observan en la misma posición como en la muestra HT-AcAc ($\text{Mg}/\text{Al} = 6$). Esta banda se desplaza hacia mayor energía cuando la fuente de aluminio se cambia. Una contribución de especies Mg_2AlOH podría también estar presente.

Entre 1200 y 1000 cm^{-1} se encuentran alrededor de tres bandas: en 1196 , 1103 y 1020 cm^{-1} , que pueden asignarse a vibraciones de alargamiento Mg-O y Al-O.

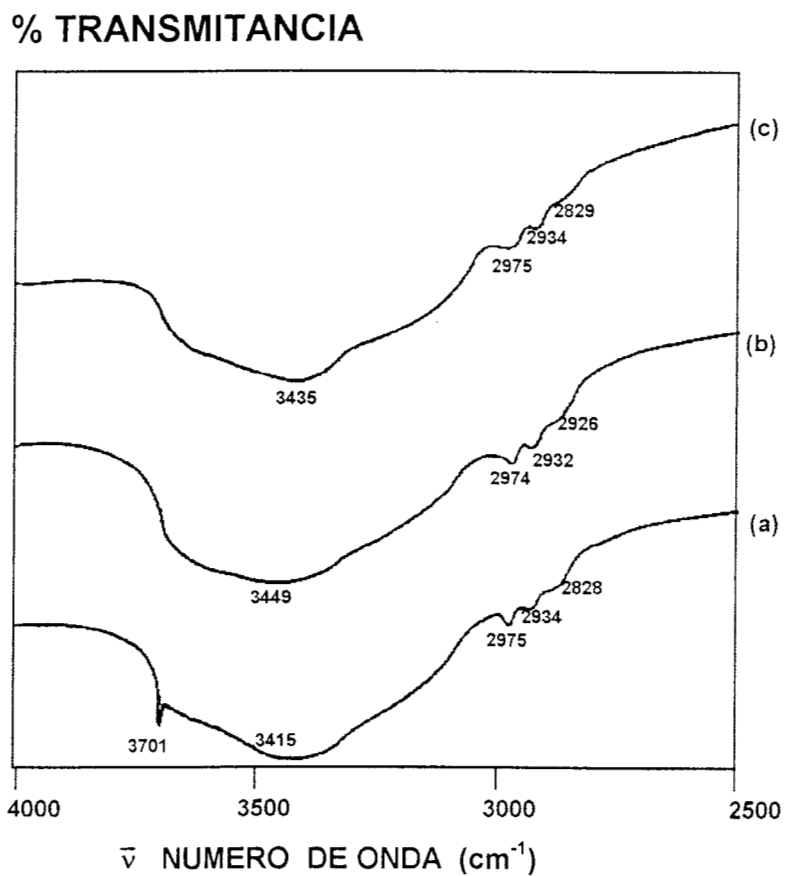


Figura 3.9 Espectro FTIR de las hidrotalcitas secas a 70°C en la región de 4000 a 2500 cm^{-1} : a) HT-TB, b) HT-AcAc ($\text{Mg}/\text{Al}=6$) y c) HT-AcAc ($\text{Mg}/\text{Al}=6.6$).

Si las hidrotalcitas se tratan a 400°C , la banda de alta energía desaparece debido a la deshidroxilación de la muestra. La banda centrada alrededor de 3420 cm^{-1} se desplaza. Las otras tres bandas con un número de onda más bajo desaparecen, Figuras 3.8d, 3.8e y 3.8f. Las bandas alrededor de 1634 cm^{-1} se deben a moléculas de agua. Estas bandas desaparecen si las muestras se tratan a 400°C . En la HT-AcAc ($\text{Mg/Al} = 6$) y en la HT-AcAc ($\text{Mg/Al} = 6.6$). En las muestras tratadas a 400°C , Figura 3.8, HT-TB y HT-AcAc ($\text{Mg/Al} = 6$) aparecen dos bandas intensas en $3424\text{-}3441$ y en 1503 cm^{-1} . Sin embargo, HT-AcAc ($\text{Mg/Al} = 6.6$) tiene un comportamiento diferente: en este espectro, Figura 3.8f, las bandas de los grupos OH, aparecen a 3583 y a 1619 cm^{-1} . Las bandas a 1539 y a 1380 cm^{-1} se deben probablemente a residuos de CO_3^{-2} presentes en la muestra.

3.4.3 ANALISIS TERMICO DIFERENCIAL (DTA) Y ANALISIS TERMOGRAVIMETRICO (TGA)

En la Figura 3.10, se muestra el termograma de la muestra HT-TB. Se observa un pico intenso en 125°C ; la correspondiente pérdida de peso, de 13.75% , se debe atribuir al solvente ocluido en el gel y a la desorción de agua. Una segunda pérdida de peso, de 57.5% , entre 300 y 500°C , puede correlacionarse con un pico endotérmico en 335°C correspondiente a la deshidroxilación parcial y descarbonatación(19, 20) y a un pico exotérmico intenso en 400°C atribuido a la carbonización de los alcóxidos que no reaccionaron. Recuérdese que la HT-TB se preparó a partir de dietóxido de

magnesio y trisebutóxido de aluminio. Por lo tanto, el aluminio sustituye poco al magnesio, ya que, la hidrólisis de los alcóxidos fue incompleta.

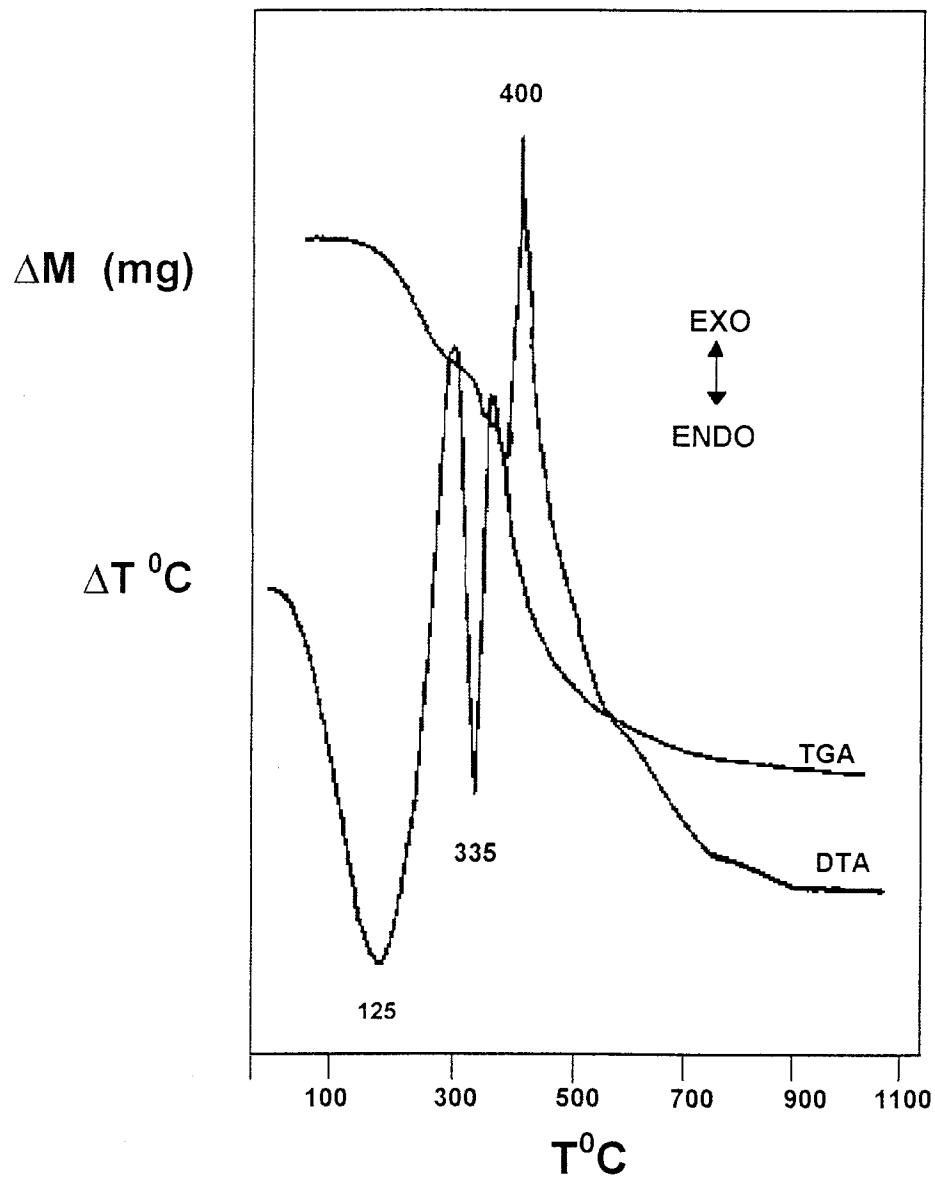


Figura 3.10 DTA y TGA de la hidrotalcita HT-TB.

En la Figura 3.11, se muestra el termograma de la muestra HT-AcAc ($Mg/Al = 6$). El primer pico endotérmico debido a la pérdida del solvente y la desorción del agua, se encuentra en $125^{\circ}C$, y es menos intenso que el de la HT-TB. Sin embargo, el pico endotérmico en $335^{\circ}C$ es muy intenso. En $975^{\circ}C$ se encuentra un pico exotérmico debido a la modificación estructural de los óxidos de magnesio hacia periclase. Los dos picos endotérmicos muestran la presencia de dos clases de agua: absorbida e interlaminar. La temperatura de desorción del agua interlaminar ($125^{\circ}C$) es la misma en la HT-TB, la HT-AcAc($Mg/Al = 6$) y la HT-AcAc ($Mg/Al = 6.6$). El pico que está presente en $335^{\circ}C$ en las tres muestras, puede atribuirse a la pérdida de OH^- y CO_2 (Figuras 3.10, 3.11 y 3.12).

En la muestra HT-AcAc ($Mg/Al = 6$) se observan dos pérdidas de peso. La primera de 25 a $340^{\circ}C$ corresponde a una pérdida de peso de 17.14% y la segunda, de 340 a $500^{\circ}C$, equivale a una pérdida de 54.28%. Esta hidrotalcita tiene más Al^{+3} sustituido por Mg^{+2} como se demostró por DRX.

La hidrotalcita HT-AcAc ($Mg/Al = 6.6$), Figura 3.12, presenta la mayor razón Mg/Al , sin embargo, el termograma es similar. En esta muestra se observan dos picos endotérmicos en 125 y en $335^{\circ}C$ seguido de un pequeño hombro en $480^{\circ}C$ atribuido a la pérdida del anión CO_3^{-2} restante (7). El pico exotérmico observado en $980^{\circ}C$ puede asignarse a la transición de fase MgO a periclase. En este caso la pérdida de peso se llevó a cabo en tres pasos: el primero de 25 a $300^{\circ}C$, que fué del 16% , es diferente de las pérdidas subsecuentes: de 300 a $580^{\circ}C$ la pérdida de peso fué del 62.75% y de 580 a

600°C fué del 7.14% . Estos resultados son similares a los de Labajos, Pesis, Ross, Kodama entre otros (19, 20, 37).

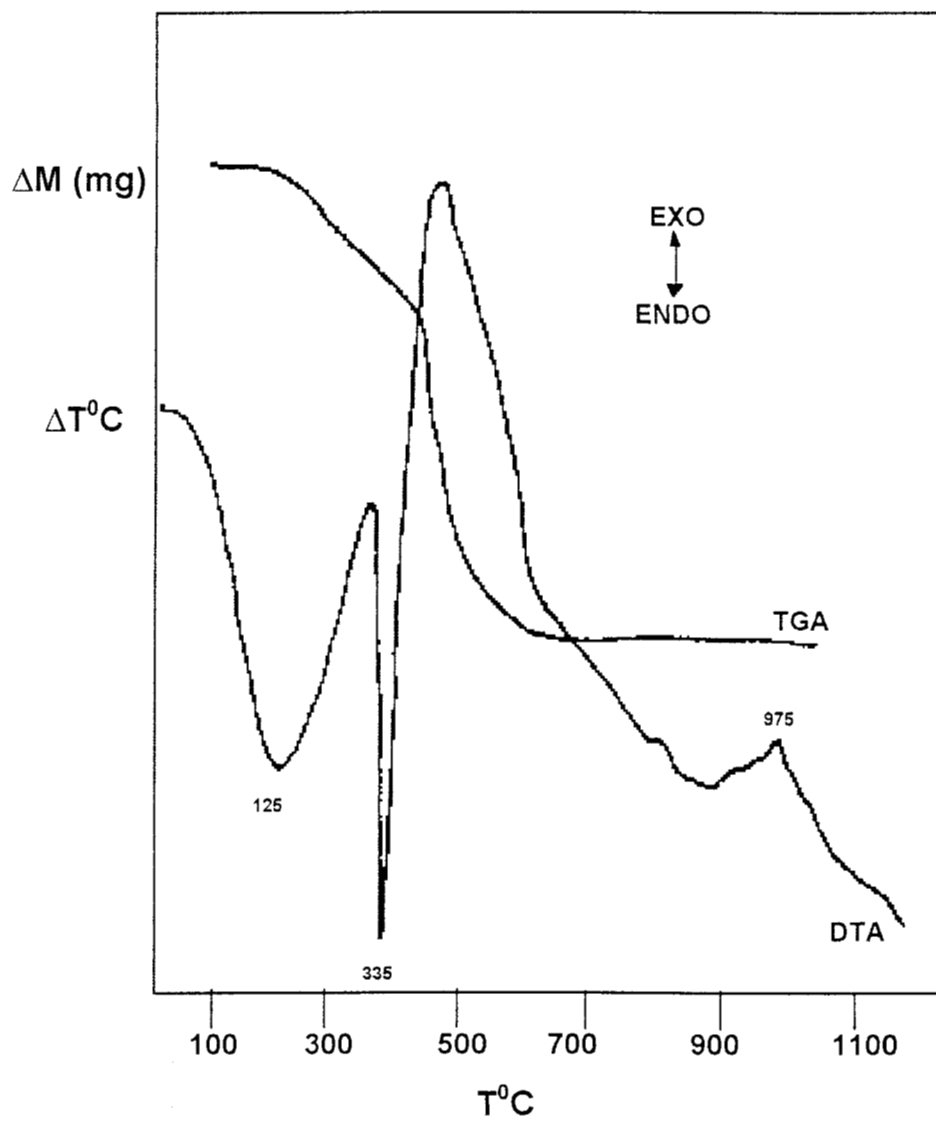


Figura 3.11 DTA y TGA de la hidrotalcita HT-AcAc (Mg/Al=6).

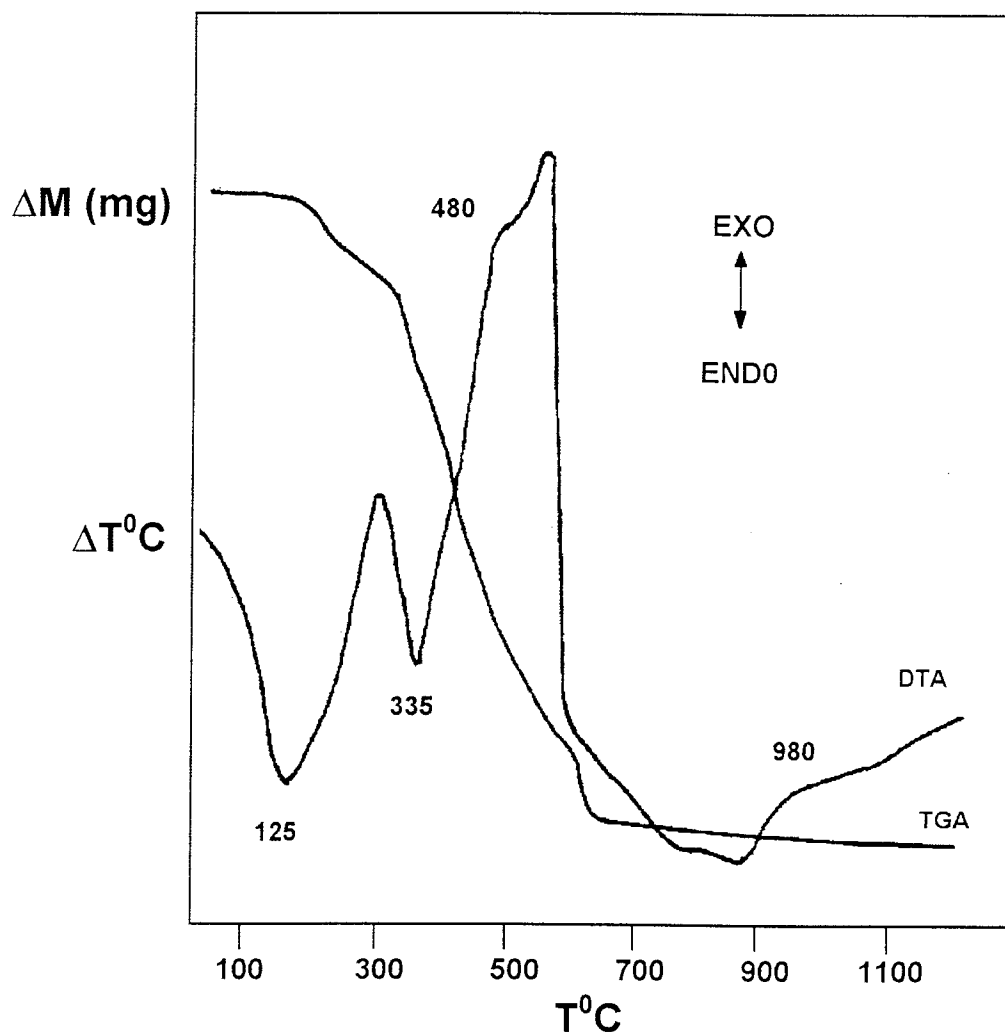
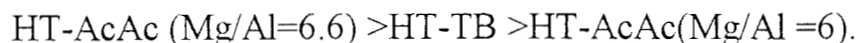


Figura 3.12 DTA y TGA de la hidrotalcita HT-AcAc (Mg/Al=6.6).

3.5 CONCLUSIONES

Se propone una forma alternativa de síntesis de hidrotalcitas por el proceso sol-gel. Todas las hidrotalcitas estudiadas presentaron una relación Mg/Al comprendida entre 2.44 y 3.35, independientemente del precursor orgánico de aluminio utilizado.

Aunque se varió el precursor orgánico de aluminio y el contenido de aluminio, en todos los casos, se obtuvo hidrotalcita. Sin embargo, el tamaño de cristalito en la dirección (003) y la cristalinidad varían en el orden siguiente:



La estabilidad térmica de estos materiales es la misma para la hidrotalcita obtenida a partir de trisecbutóxido de aluminio y para la obtenida a partir de acetilacetato de aluminio.

3.6 REFERENCIAS

- 1.- Carrado, A.K.; Kostapapas, A.; Suib, S.L., Solid State Ionics, 1988, **26**, 77.
- 2.- Pinnavaia, T.J., Science, 1983, **220**, 365.
- 3.- Martín, K. J. ; Pinnavaia, T. J. , J. Am. Chem. Soc., 1986, **108**, 541.

- 4.- Taylor, R. M. ; Schwertmann, V.; Fechter, H., Clay Miner., 1985, **20**, 147.
- 5.- Reichle, W. T. , J. Catal., 1985, **94**, 547.
- 6.- Dimotakis, E. D.; Pinnavaia, T. J., Inorg. Chem., 1990, **29**, 2393.
- 7.- Cavani, F.; Trifiro, F.; Vaccari, A., Catal. Today, 1991, **11**, 1.
- 8.- Rives, V., Adsorption Sci. Technol., 1991, **8**, 95.
- 9.- Davis, R. J. ; Derouane, E. G., Nature, 1991, **349**, 313.
- 10.-Davis, R. J. ; Derouane, E. G., J. Catal., 1991, **132**, 269.
- 11.-De Roy A.; Foran, C.; El Malki, K.; Besse, J. P., in "Synthesis of microporous materials " (M. L. Ocelli, H. Robson, Eds). Vol. 2 p. 108 Van Nostrand Reinhold New-York, 1992.
- 12.-Ulibarri, M. A.; Hernández, M. J.; Cornejo, J.; Serna, C.J., Materials Chem. Phys., 1986, **14**, 569.
- 13.-Ulibarri, M. A.; Cornejo, J.; Hernández, M. J., J. Materials Sci., 1987, **22**, 1168.
- 14.-Klug, H. P.; Alexander, L. E., " X-ray diffraction procedures", John Wiley and Sons, Nueva York, 1974.
- 15.-Miyata, S., Clays Clay Miner., 1980, **28**, 50.
- 16.-Brindley, G. W.; Kikkawa, S., Amer. Min., 1979, **64**, 836.
- 17.-Brindley, G. W., Miner. Mag., 1980, **43**, 1047.
- 18.-Labajos, F. M.; Rives, V.; Ulibarri, M. A., Spectroscopy Lett., 1991, **24**, 499.
- 19.-Labajos F. M. ; Rives, V. ; Ulibarri, M. A., J. Mat. Sci., 1992, **27**, 1546.
- 20.-Pesis, L.; Salikpurovic, S.; Markovic, V.; Vucelic, D.; Kagunya, W.; Jones, W., J. Mater. Chem., 1992, **2**, 1069.
- 21.-Valcheva-Traykova, M.L.; Davidova, N.P. ; Weiss, A. H., J. Mat. Sci., 1993, **28**, 2157.
- 22.-Del Arco, M.; Rives, V., Trujillano, R., Studies in Surface Science and Catalysis, 1994, **87**, 507.
- 23.-Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E., J. Am. Chem. Soc., 1938, **60**, 309.
- 24.-Tichit, D.; Lhouty, M. H.; Guida, A.; Chiche, B. H.; Figueras, F.; Auroux, A.; Bartalini, D.; Garrone, E., J.Catal., 1995, **151**, 50.
- 25.-Ai, M., Bull. Chem. Soc. Jpn., 1977, **50**, 355.
- 26.-Yashima, T.; Suzuhi, H.; Hara, N., J. Catal., 1974, **33**, 486.
- 27.-Cunningham, J.; Hodnett, B. K.; Ilyas, M.; Tobin, J.; Laehy, E. L.; Faraday Disc., U. S. S. Chem. Soc., 1981, **72**, 283.
- 28.-Hathaway, P. E.; Davis, M., J. Catal., 1989, **116**, 263.

- 29.-Alvarez, A. G.; Bonneto, R. D.; Guérin, D. M. A., Powder Diffraction, 1987, **2**, 220.
- 30.-Miyata, S., Clays and Clay Minerals, 1983, **31**, 305.
- 31.-Kirklin, P. W.; Auzins, P.; Wertz, . E., J. Phys. Chem J. Solids, 1965, **26**, 1067.
- 32.-Hernández-Moreno, M. J. ; Ulibarri, M. A. ; Rendon, J. L. ; Serna, C. J., Phys. Chem. Minerals, 1985, **12**, 34.
- 33.-Hattori, H., Mat. Chem. Phys., 1988, **18**, 533.
- 34.-Kruissink, E. C. ; Van Reijden ; Ross, J. R. H., J. Chem. Soc. Faraday, 1981, **1**, 77, 649.
- 35.-Rey, F.; Fornés, V., Chem. Soc. Faraday Trans., 1992, **88**, 2233.
- 36.-Mumpton, F. A. ; Jaffe, H. W. ; Thompson, C. S., Am. Miner., 1965, **50**, 1893..
- 37.-Ross, G. J. ; Kodama, H., Am. Mineral ,1967, **52**, 1036.
- 38.-Reichle, W.T.; Kang, S.Y.; Everhardt, D.S., J. Catal., 1986, **101**, 352.

CAPITULO IV**EFECTO DEL PRECURSOR EN LA SINTESIS SOL-GEL DE
HIDROTALCITAS****4.1 INTRODUCCION**

En este capítulo se presentan los resultados de la síntesis y de la caracterización de hidrotalcitas obtenidas por el proceso sol-gel, usando ahora, en lugar de sales orgánicas, distintas sales inorgánicas como fuentes de aluminio: nitrato de aluminio, sulfato de aluminio y cloruro de aluminio, con la misma fuente de magnesio: etóxido de magnesio. En todos los casos la gelificación se hizo a pH=10 (1-5). También se discute el efecto de estos precursores en la relación Mg/Al del sólido obtenido, en base a los estudios realizados por difracción de rayos-X, así como la estabilidad térmica de los mismos en base a los estudios térmicos realizados.

4.2 PARTE EXPERIMENTAL

4.2.1 HIDROTALCITAS SOL-GEL A PARTIR DE SALES INORGANICAS

4.2.1.1. HT-NO₃. 17.1 g de etóxido de magnesio (Productos Alfa, 99%) se disolvieron en etanol con 2 mL de HCl (Baker, 35% en agua) y se pusieron a reflujo a 80°C con agitación constante. Se le adicionó una segunda solución compuesta por 8.43 g de Al(NO₃)₃.9H₂O (Baker, 99.1%) disuelto en 55 mL de agua destilada (relación Mg/Al = 6.6). La mezcla en reflujo se llevó a pH=10 con NH₄OH (Baker, 33% NH₃ en agua) y posteriormente se adicionaron 2.7 mL de agua. La solución se mantuvo a reflujo con agitación constante hasta la formación del gel (24 horas).

4.2.1.2. HT-SO₄. 17.1 g de etóxido de magnesio (Productos Alfa, 99%) se disolvieron en etanol con 2 mL de HCl (Baker, 35% en agua) y se pusieron a reflujo a 80°C con agitación constante. Se le adicionó una segunda solución acuosa de 7.49 g de Al₂(SO₄)₃.18 H₂O (Baker, 100%) disueltos en 25 mL de agua (relación Mg/Al de 6.6). La mezcla en reflujo se llevó a pH=10 con NH₄OH (Baker, 33% NH₃ en agua) y posteriormente se adicionaron 2.7 mL de agua. La solución se mantuvo en reflujo con agitación constante hasta la formación del gel (24 horas).

4.2.1.3. HT-Cl. 17.1 g de etóxido de magnesio (Productos Alfa, 99%) se disolvieron en etanol con 2 mL de HCl (Baker, 35% en agua) la mezcla se puso a reflujo a 80°C con agitación constante. Se le adicionó una segunda solución

acuosa de 3 g de AlCl_3 (Reasol 100%) disueltos en 20 mL de agua (relación $\text{Mg}/\text{Al} = 6.6$), la mezcla en reflujo se llevó a $\text{pH}=10$ con NH_4OH (Baker, 33% NH_3 en agua) y posteriormente se adicionaron 2.7 mL de agua. La solución se mantuvo a reflujo con agitación constante hasta la formación del gel (24 horas).

En la Figura 4.1 se muestra un diagrama sobre la preparación de las hidrotalcitas utilizando sales inorgánicas como fuente de aluminio.

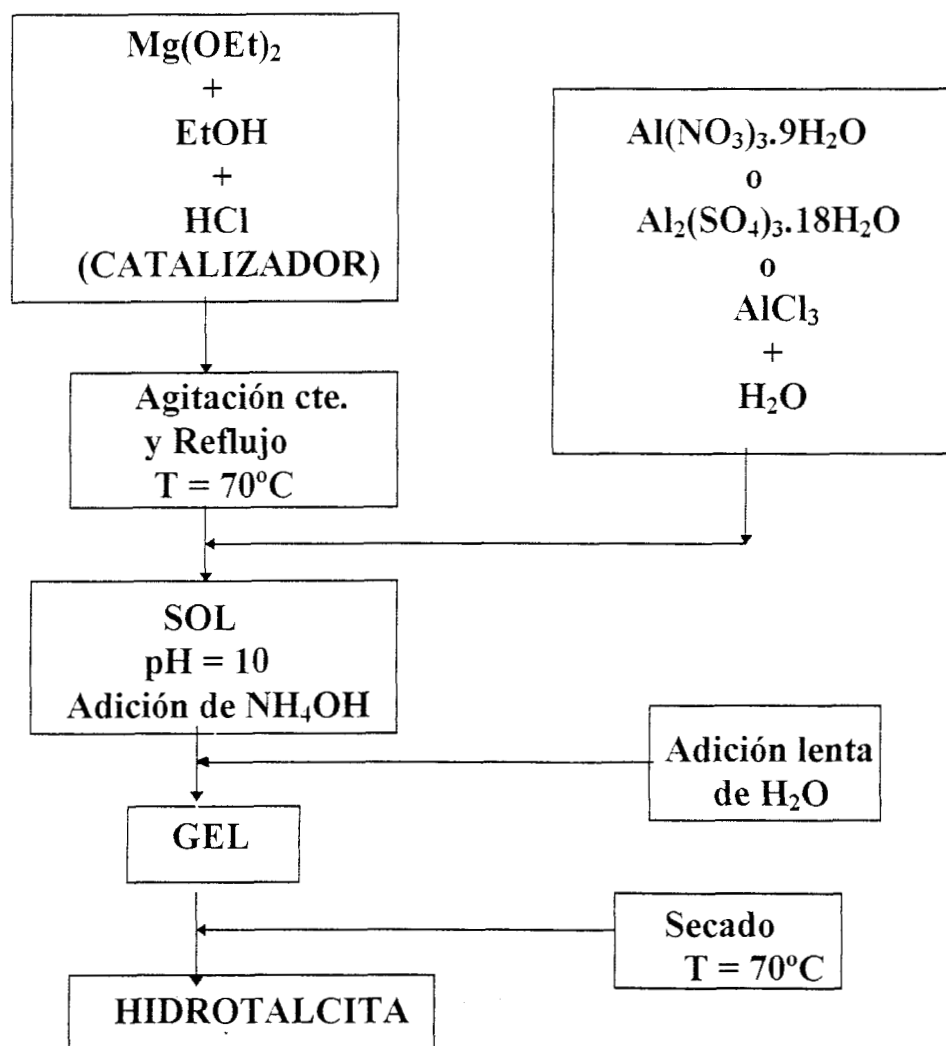


Figura 4.1. Preparación de hidrotalcitas por el método sol-gel a partir de sales inorgánicas.

Todas las muestras se secaron a 70°C, durante 24 horas y después se calcinaron en condiciones normales a 150, 300 y 600°C, durante 4 horas.

4.3 CARACTERIZACION

Todas las muestras se estudiaron por las técnicas de: Difracción de rayos-X, Análisis Térmico Diferencial y Análisis Termogravimétrico y Espectroscopía Infrarroja.

4.4 RESULTADOS Y DISCUSION

4.4.1 DIFRACCION DE RAYOS-X

En la Figura 4.2 se presentan los difractogramas de las muestras recién preparadas HT-AcAc, HT-NO₃, HT-SO₄ y HT-Cl. En todos los casos los picos de difracción se atribuyen a la presencia de hidrotalcita según la tarjeta 22-0700 del JCPDS. Sin embargo, la cristalinidad varía en todas las muestras, los picos de difracción son anchos en HT-NO₃, HT-SO₄ y HT-Cl, en cambio, al compararlas con la HT-AcAc los picos están mejor definidos y son más agudos. En todas las muestras recién preparadas y calcinadas a 150°C y 300°C se identificó hidrotalcita. La cristalinidad de las hidrotalcitas depende del precursor de aluminio utilizado en la síntesis en el siguiente orden ascendente:

acetilacetato > cloruro de aluminio > nitrato de aluminio > sulfato de aluminio.

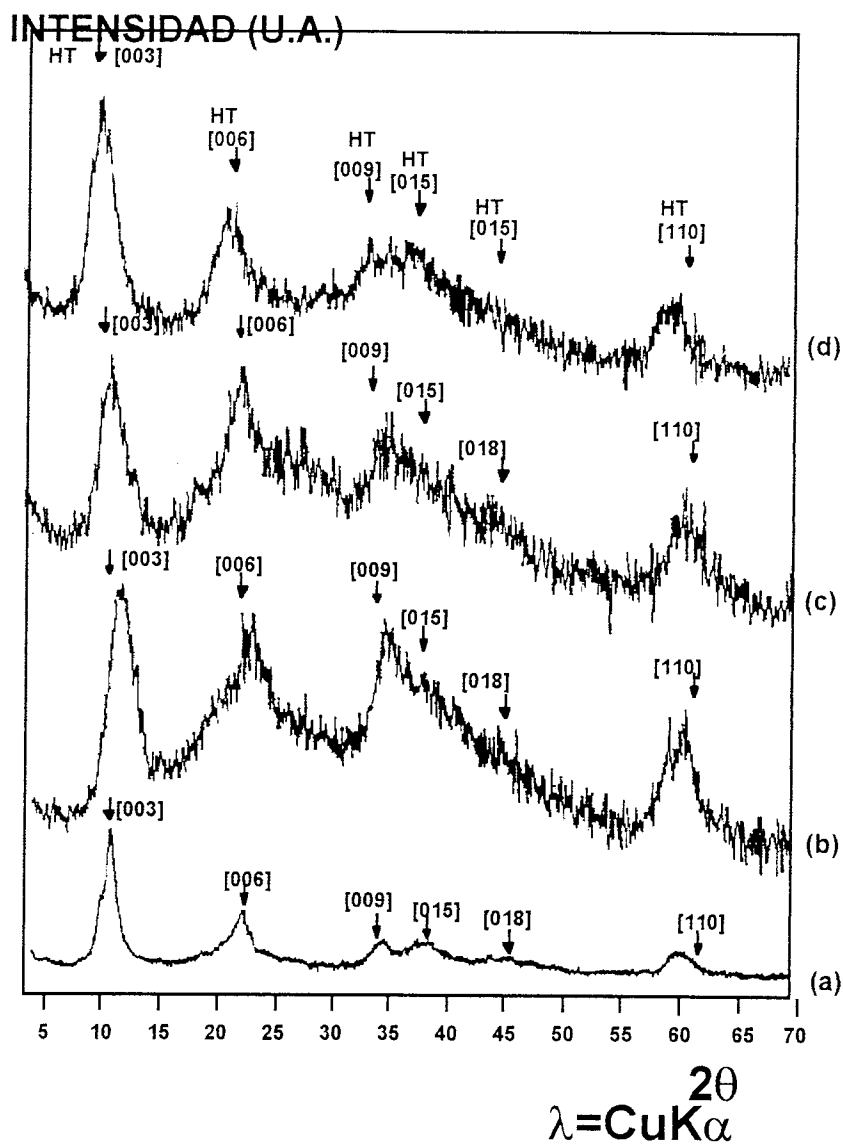


Figura 4.2. Patrones de Difracción de Rayos-X de las muestras recién preparadas a)HT-AcAc, b)HT-NO₃ c)HT-SO₄ y d)HT-Cl.

En la Figura 4.3 se muestran los difractogramas de las muestras HT-NO₃, HT-SO₄ y HT-Cl calcinadas a 600°C. Como era de esperarse, la estructura de la hidrotalcita se destruye, pero, dependiendo del precursor inicial de aluminio,

se forman compuestos diferentes. En las muestras HT-AcAc(Mg/Al = 6.6), HT-NO₃ y HT-Cl, únicamente se identificó la periclasa (MgO) según la tarjeta 4-0829 del JCPDS y un compuesto de aluminio no cristalino no identificado. En la muestra HT-SO₄ se identificó la presencia de periclasa (MgO) y de sulfato de magnesio (MgSO₄) según las tarjetas 4-0829 y 21-0546 del JCPDS respectivamente. Esta muestra contiene cantidades parecidas de periclasa y de sulfato de magnesio, además de un compuesto de aluminio no cristalino.

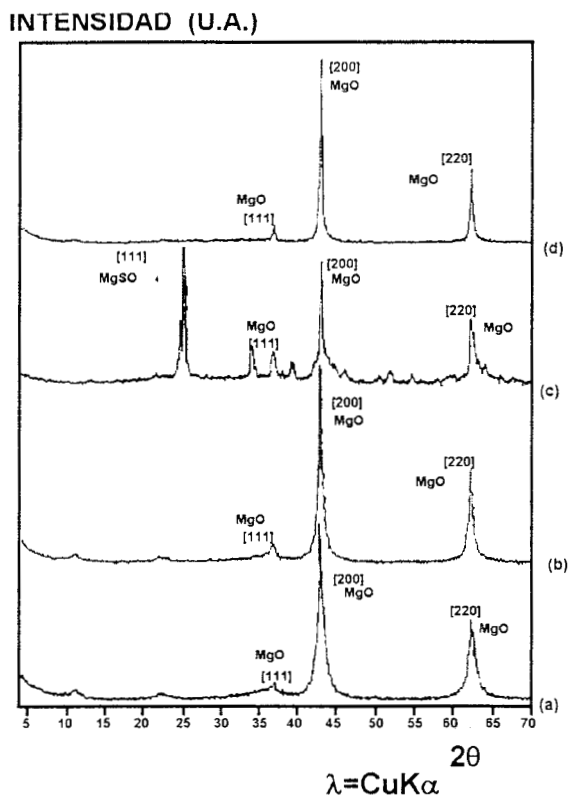


Figura 4.3. Patrones de Difracción de Rayos-X de las muestras calcinadas a

600⁰ C: a) HT-AcAc, b) HT-NO₃, c) HT-SO₄ y d) HT-Cl.

En la Figura 4.4 se aprecian los difractogramas de las muestras de HT-NO₃ tratadas térmicamente a diferentes temperaturas.

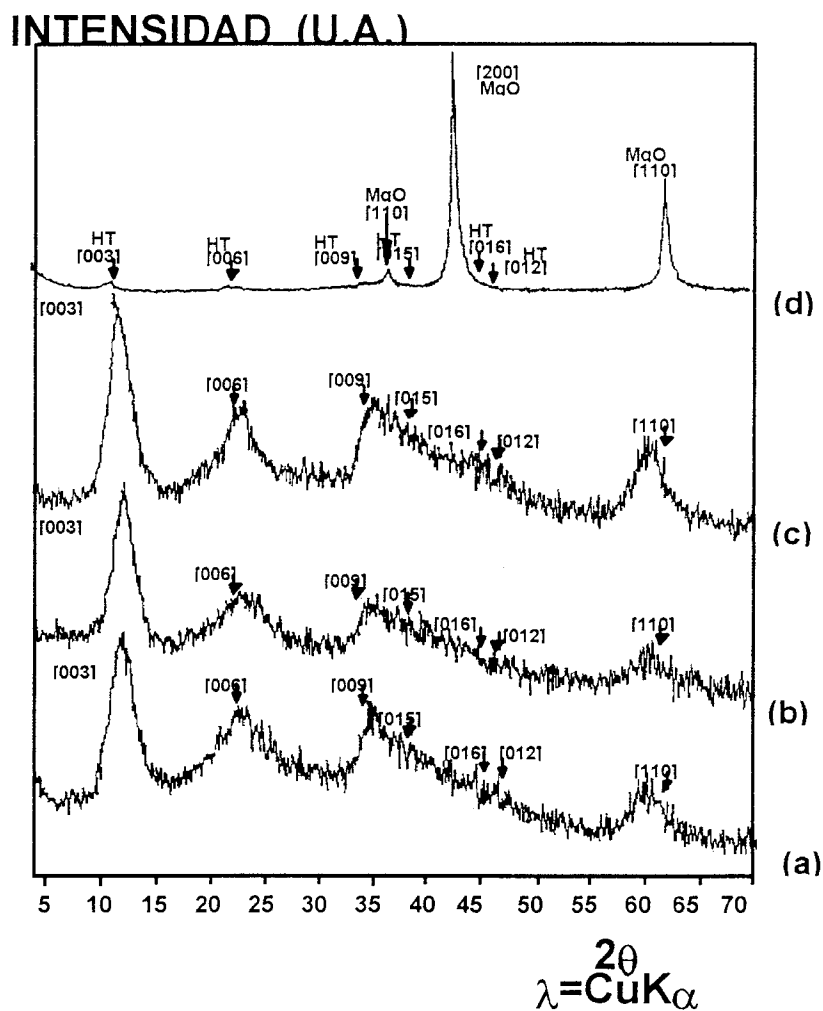


Figura 4.4. Patrones de Difracción de Rayos-X de HT-NO₃ hidrotalcita tratada
a: a) 70⁰ C , b) 150⁰ C , c) 300⁰ C y d) 600⁰C.

En dicha Figura se observa que el ancho del pico (003) en la hidrotalcita HT-NO₃ varía con respecto a la temperatura, siendo de 3.55° (2θ) para la HT-NO₃ recién preparada (70°C) y de 2.37° (2θ), para la HT-NO₃ tratada a 300°C.

En la Tabla 4.1 se muestran los parámetros de red a y c de las hidrotalcitas HT-NO₃, HT-SO₄ y HT-Cl recién preparadas (70°C) y de las tratadas a 150 y a 300°C. Estos datos se obtuvieron a partir de las distancias interplanares corregidas de los picos (006) y (110) de la hidrotalcita (6). Así mismo, se muestra la relación Mg/Al, de las mismas hidrotalcitas, la cual se estimó a partir de los parámetros de red usando los datos de Brindley y Kikkawa (7).

Tabla 4.1. Relación Mg/Al y parámetros de celda de las hidrotalcitas sol-gel a diferentes tratamientos térmicos.

MUESTRA	T°C	PARAMETRO a (± 0.005 Å)	PARAMETRO c (± 0.005 Å)	RELACION Mg/Al (según a)
HT-NO ₃	70	3.06	23.66	3.17
	150	3.06	23.66	3.17
	300	3.07	23.41	3.35
HT-SO ₄	70	3.06	23.67	3.17
	150	3.06	23.64	3.17
	300	3.07	23.41	3.35
HT-Cl	70	3.06	24.18	3.17
	150	3.06	24.18	3.17
	300	3.06	24.10	3.17

La Tabla 4.1 muestra que el parámetro a es el mismo en las hidrotalcitas sol-gel pero c varía de 23.41Å a 24.18 Å. El cambio en los parámetros de red

de las hidrotalcitas tratadas a 150°C puede deberse a una pérdida de agua, a cambios en el material intercalado o a ambos(8-10). Las hidrotalcitas tratadas a 300°C son las que presentan el valor más bajo de c de todas las muestras. Para las hidrotalcitas HT-NO₃ y HT-SO₄, todos los valores están comprendidos entre 23.41Å y 23.67 Å. Sin embargo, la HT-Cl es la única hidrotalcita cuyo parámetro c es de 24.18 Å y decrece a 24.10 Å si se calcina la muestra a 300°C. De acuerdo con Feiknecht y Gerber (11) la estabilidad de los hidróxidos dobles se debe, en particular, a los iones Cl⁻¹ que compensan la carga positiva inducida como resultado de la sustitución de Al⁺³ por iones Mg⁺². Miyata y col. (12) han reportado valores d_{003} que varían con el anión presente entre las láminas de la hidrotalcita. Los valores que se obtuvieron son inferiores a los que reportan Miyata y col. (12) para la HT-NO₃ y HT-SO₄, como lo muestra la Tabla 4.2. Esto quiere decir que, la cantidad de aniones retenidos entre las láminas es baja, en las condiciones experimentales del presente trabajo. Miyata et al. prepararon sus muestras por coprecipitación de sales solubles, en cambio las muestras objeto del presente estudio, se prepararon por el proceso sol-gel a partir de alcoxido de magnesio y de diferentes fuentes de aluminio. La muestra HT-Cl tiene un valor d_{003} mayor al que obtuvieron Miyata y col. Aparentemente la cantidad de aniones retenida en esta última hidrotalcita es mayor que la cantidad retenida en las muestras de Miyata y col., esta muestra tiene una relación Mg/Al = 3.17.

Tabla 4.2. Comparación entre los valores d_{003} obtenidos de los patrones de DRX de las hidrotalcitas sol-gel con los de Miyata y col. (12).

MUESTRAS CALCINADAS (300°C)	d_{003} (Å) (Este trabajo)	d_{003} (Å) (Miyata y col. (12))
HT-NO ₃	7.99	8.79
HT-SO ₄	8.09	8.58
HT-Cl	8.10	7.86

4.4.2 ESTUDIOS DE ESPECTROSCOPIA INFRARROJA CON TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

HT-NO₃: En la Figura 4.5, se muestra el espectro FTIR en la región media (4000 a 400 cm⁻¹) de la hidrotalcita HT-NO₃, recién preparada y tratada térmicamente. La primera banda aparece en 3408 cm⁻¹ y se asigna a una vibración de alargamiento de los grupos hidroxilo de las moléculas de agua y del etanol que contiene el gel (13). La banda en 1636 cm⁻¹ se debe a una vibración OH de las moléculas de agua (vibración de deformación angular de las moléculas de agua) (12, 13). Se observa una banda en 1528 cm⁻¹ debida a una vibración de tipo tijera de enlaces C-H, ya que en las muestras recién preparadas tenemos residuos del alcóxido que no reaccionó. A 1059 cm⁻¹ se ve la vibración del enlace Al-O y en la región de baja energía del espectro en 616 cm⁻¹ aparecen las bandas que determinan la estructura del material, mostrando bandas de vibración de Mg-O y Al-O (10, 13). Esta hidrotalcita se prepara usando como fuente de aluminio, nitrato de aluminio, por lo tanto el exceso de

carga positiva que hay en el material se ve compensado por los aniones NO_3^{-1} en lugar de los carbonatos que toma del ambiente como sucede en la HT-TB y la HT-AcAc. El fenómeno es muy sencillo de explicar: en el medio de reacción el $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ se disocia en Al^{+3} y 3NO_3^{-1} . Al formarse, la arcilla toma de donde le es más fácil las cargas de compensación y en este caso son los aniones nitrato. Esto se ve reflejado en el espectro FTIR en donde aparecen las bandas debidas a estos aniones.

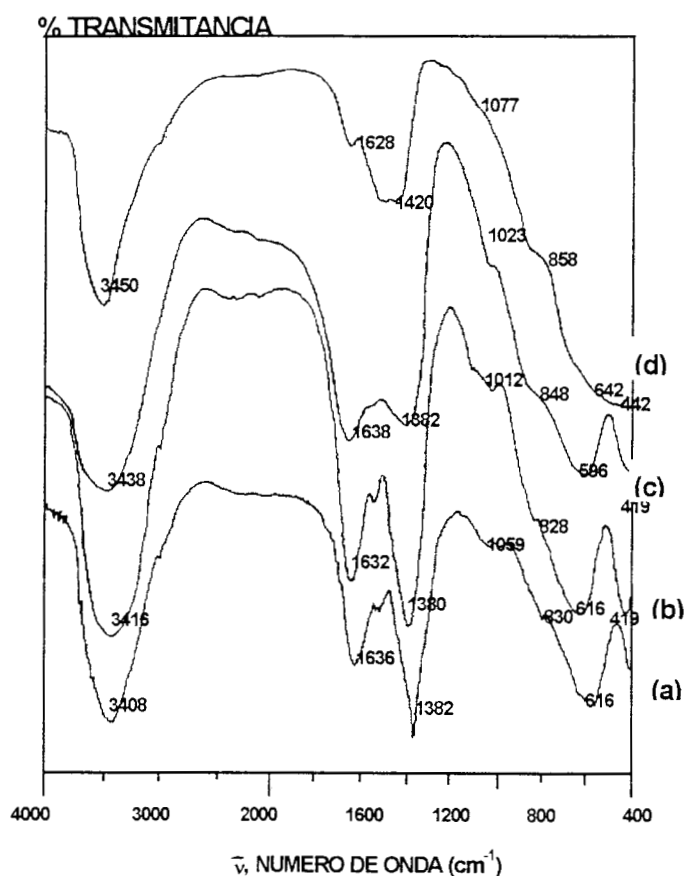


Figura 4.5. Espectro FTIR de la hidrotalcita HT- NO_3 : a) recién preparada y tratada a: b) 150°C , c) 300°C y d) 600°C .

Las frecuencias de vibración del nitrato interlaminar en la muestra HT-NO₃ se encuentra en 1382 y 830 cm⁻¹(13). Con el tratamiento térmico la banda de alta energía a 3408 cm⁻¹ se desplaza y disminuye su intensidad debido a que existe una deshidroxilación, a 300°C, la mayor parte del sólido tiene una estructura tipo hidrotalcita, al deshidroxilarse a 600°C se empieza a formar periclase y la banda de alta intensidad que inicialmente estaba a 1636 cm⁻¹ casi desaparece y se desplaza hasta 1628 cm⁻¹. Por otro lado, en el espectro se observan cambios significativos en la región de baja energía (800-400 cm⁻¹), es decir, la que define la estructura del material y las bandas se desplazan alrededor de 30 cm⁻¹, con respecto a los valores de las bandas de las muestras recién preparadas..

HT-SO₄: En la Figura 4.6, se presentan los espectros de HT-SO₄. En la muestra recién preparada aparece la banda característica de los grupos -OH en 3422. Esta banda tiene una intensidad muy alta y se debe a especies Al-OH y Mg-OH con propiedades ácidas (10, 13). La intensidad de la banda 3422 cm⁻¹ decrece significativamente con el aumento de temperatura. La banda a 1636 cm⁻¹ se debe a los grupos -OH del agua y del etanol, dicha banda se desplaza hacia 1646 cm⁻¹. La banda a 1059 cm⁻¹ debida a la vibración de los enlaces Al-O y Mg-O se encuentra enmascarada por una banda ancha que se observa a 1148 y que se asigna a vibraciones de los aniones sulfato que están dentro de la hidrotalcita compensando cargas (13). Pero la banda a 614 cm⁻¹ de Al-O está claramente definida y tiene una alta intensidad. Esta vibración no se desplaza significativamente por efecto de la temperatura. Nuevamente los iones sulfato

sustituyen parcialmente los carbonatos y las vibraciones S-O y S=O se observan a 1148 y 985 cm^{-1} . Al tratar térmicamente este sólido la intensidad de la banda a 1148 cm^{-1} disminuye dado que parte de los sulfatos se desorben y la banda se desplaza a 1162 cm^{-1} . Por eso se logra observar la banda de vibración del enlace Al-O a 1023 cm^{-1} , si la muestra es tratada térmicamente a 150°C y a 1102 cm^{-1} si es tratada a 600°C. Es importante hacer notar que en la estructura laminar de estas hidrotalcitas, en las que se usó $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, tanto los aniones sulfato como los aniones carbonato compensan el exceso de carga positiva. Las vibraciones C-O de los carbonatos interlaminares aparecen en la muestra recién preparada a 1438 y 668 cm^{-1} (10, 13), por efecto de la temperatura la primera banda se desplaza a 1452 cm^{-1} y la otra disminuye su intensidad hasta desaparecer totalmente a 600°C.

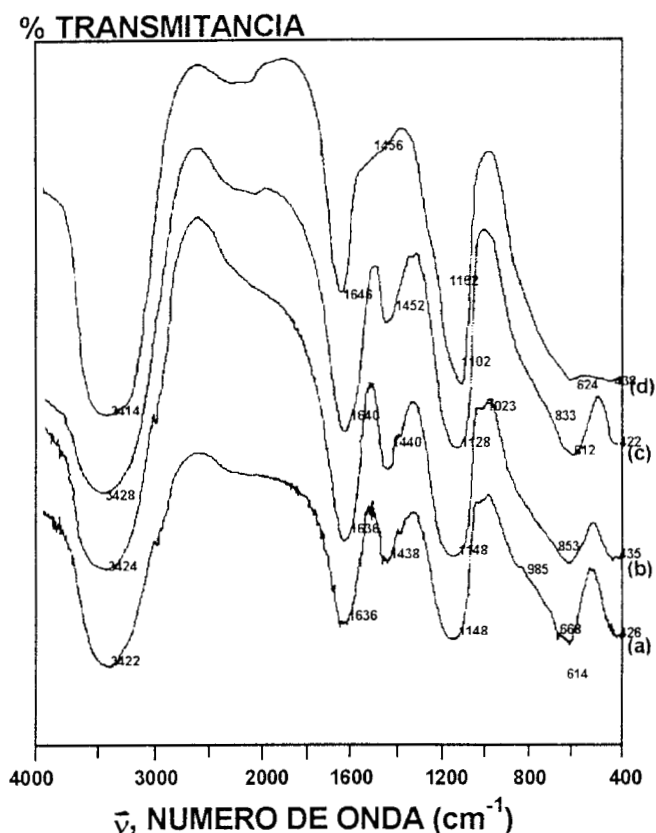


Figura 4.6 Espectro FTIR de la hidrotalcita HT-SO₄ a) recién preparada y tratada a: b) 150⁰C, c) 300⁰C y d) 600⁰C.

HT-Cl: En la Figura 4.7 se observa que cuando el precursor es cloruro de aluminio nuevamente la hidrotalcita presenta un alto grado de hidroxilación e hidratación y se presentan las bandas a 3392 y 1634 cm⁻¹. Las bandas de vibración Al-O y Mg-O aparecen a 1074 y 584 cm⁻¹. Es curioso el hecho de que, en esta muestra, durante la síntesis se tenga un efecto competitivo entre los iones Cl⁻¹ y los CO₃⁻². Las hidrotalcitas finalmente se encuentran altamente carbonatadas, mostrando bandas de vibración de carbonato interlaminar a 1442,

1352 (hombro) y 853 cm^{-1} (14-16). Las bandas de cloro interlaminar no se observan en la región del espectro que se está estudiando.

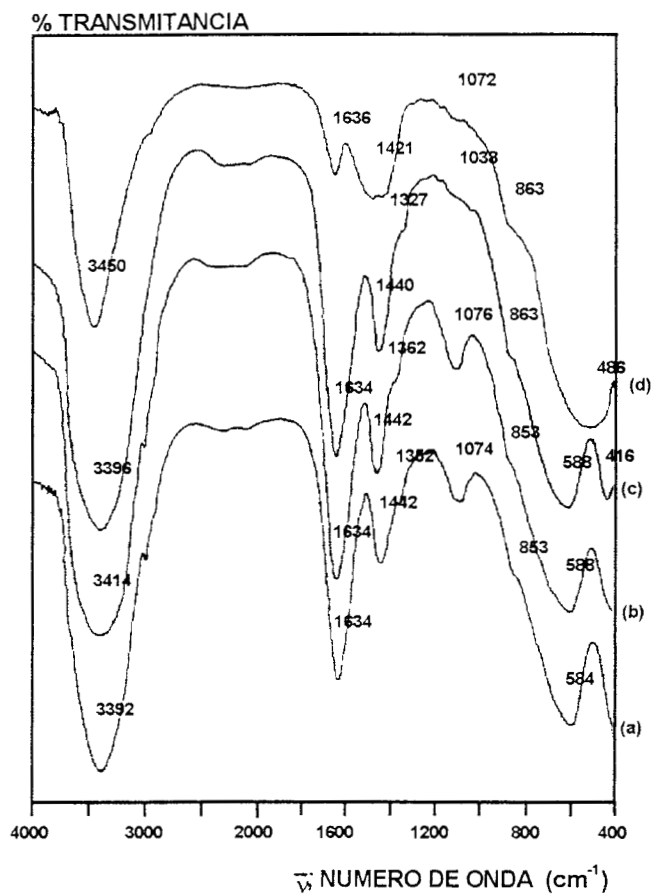


Figura 4.7. Espectro FTIR de la hidrotalcita HT-Cl : a) recién preparadas, y tratadas a : b) 150°C , c) 300°C y d) 600°C .

4.4.3 ESTUDIOS DE ANALISIS TERMICO DIFERENCIAL Y TERMOGRAVIMETRICO

En la Figura 4.8 se muestra el termograma de la HT-NO₃ (obtenida a partir de Al(NO₃).9H₂O como fuente de aluminio). Se observa un pico endotérmico intenso a 100°C seguido por una pérdida de peso de 13.48% debido a la desorción de agua intersticial y del solvente ocluido en el gel. A 220°C se observa un pico endotérmico debido a la desorción de residuos orgánicos del precursor de Mg. A 400°C se observa otro pico endotérmico que se atribuye a la pérdida de grupos -OH presentes en el agua interlaminar (17, 18). La pérdida debida a la eliminación parcial de aniones NO₃⁻¹, es una reacción exotérmica la cual se muestra por un intenso pico exotérmico a 445°C. Los picos endotérmicos van acompañados por una pérdida de peso de 11.24% y 17.98% respectivamente.

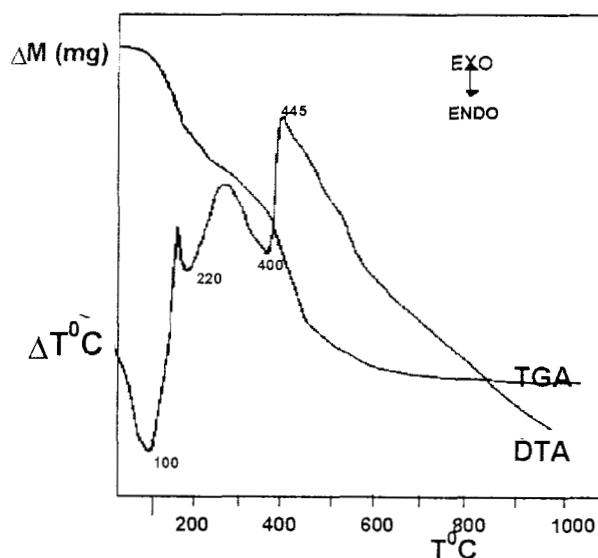


Figura 4.8 DTA y TGA de la hidrotalcita HT-NO₃

Al final de la curva TGA en el rango de (445-1000°C) se observa una pérdida de peso de 25.54% debida a la descomposición de la hidrotalcita (19-21).

En la Figura 4.9 se presenta el termograma de la HT-SO₄ (obtenida a partir de Al₂(SO₄)₃.18 H₂O como fuente de aluminio). Se observa un pico endotérmico ancho e intenso a 125°C con una pérdida de peso de 23.83% debido a la desorción del agua intersticial y del solvente ocluido en el gel. El segundo pico endotérmico a 400°C, atribuido a la descomposición de grupos hidroxilo enlazados (17, 22), tiene una intensidad muy baja. Este pico endotérmico pequeño, se incrementa en intensidad cuando el valor de x se incrementa (19, 20). La pérdida de peso debida a este pico endotérmico es 7.07%. Sorpresivamente, en esta hidrotalcita, el pico exotérmico correspondiente a la pérdida de aniones carbonato y sulfato es observada arriba de 515°C, esto indica la descomposición parcial de la hidrotalcita y ésta corresponde a la transición de fase MgO con la correspondiente deshidroxilación total del sólido. La pérdida de peso correspondiente es de 15.78%. Esta hidrotalcita presenta la mayor estabilidad térmica y la temperatura de descomposición es más alta que la temperatura de descomposición de las muestras obtenidas por los métodos convencionales (23, 24). Además parece que los iones sulfato interlaminares que compensan las cargas en el óxido mixto, también dan estabilidad térmica e incrementan la cristalinidad de la hidrotalcita, la Espectroscopía IR. en la muestra HT-SO₄, identifica la presencia de sulfato interlaminar después de calcinada a 600°C. Se considera que el sulfato está mas fuertemente enlazado (25).

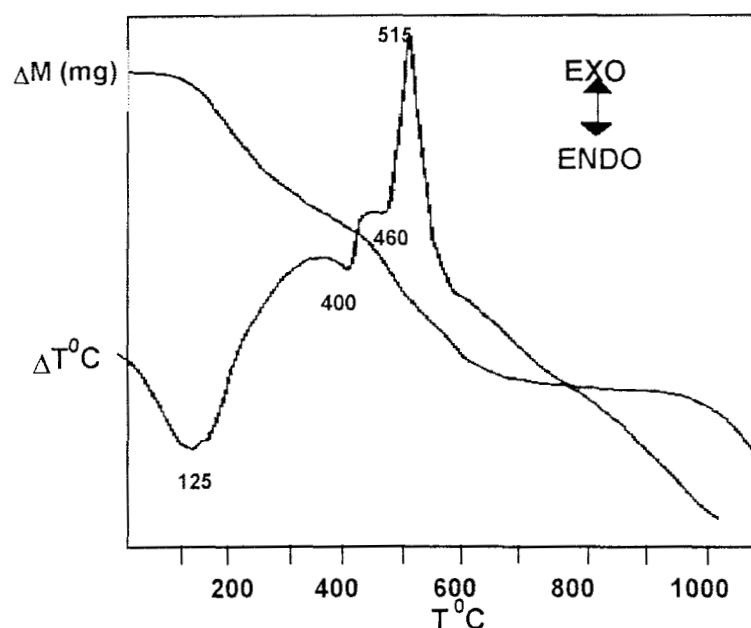


Figura 4.9 DTA y TGA de la hidrotalcita HT-SO₄.

En la Figura 4.10 se muestra el termograma de la hidrotalcita HT-Cl (obtenida a partir de AlCl₃ como fuente de Aluminio) que presenta un pico endotérmico a 125°C, ancho y largo, acompañado por una pérdida en peso de 30.17%, debido a la desorción del agua intersticial y del solvente ocluido en el gel. Un segundo pico endotérmico debido a la descomposición parcial de grupos hidroxilo, aparece a 340°C con una pérdida de peso de 7.26%. El pico exotérmico presente a 435°C se atribuye a la pérdida de aniones carbonato y cloruro con una pérdida de peso de 31.28%.

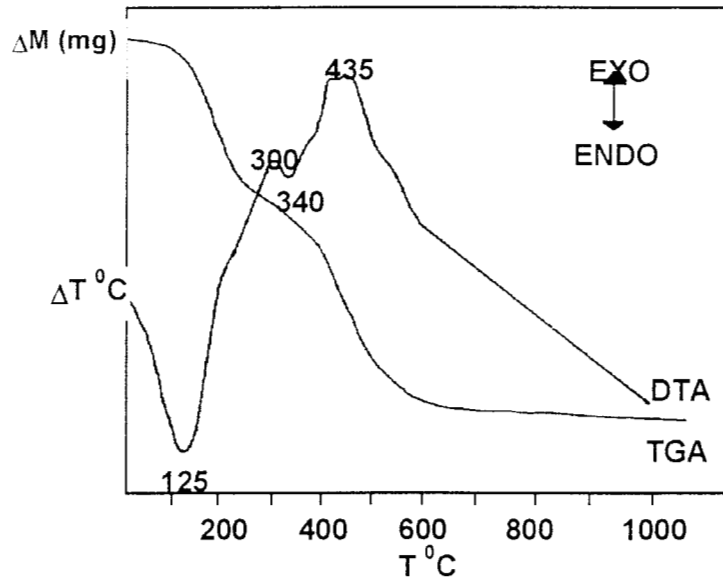
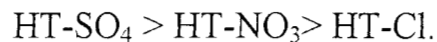


Figura 4.10 DTA y TGA de la hidrotalcita HT-Cl.

Los resultados obtenidos por DTA y TGA muestran que la estabilidad térmica de las hidrotalcitas obtenidas por la vía sol-gel, así como la temperatura de transición de las hidrotalcitas a periclasa dependen del precursor de aluminio usado en la síntesis, como se muestra a continuación:

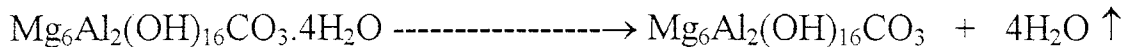


Los resultados obtenidos en el presente trabajo son relevantes si se comparan con el comportamiento térmico de las hidrotalcitas obtenidas por los métodos convencionales. Las hidrotalcitas sol-gel son estables a más de 400°C. Cerca de los 200°C las hidrotalcitas preparadas convencionalmente pierden una

fracción de su agua interlaminar. A temperaturas mayores de 200°C pero menores de 450°C el carbonato es eliminado y los sólidos resultantes quedan parcialmente deshidroxilados. Se forma entonces la fase $Mg_6Al_2O_8(OH)_2$. Si se calcina a temperaturas mayores de 450°C hasta 900°C, se forman MgO (periclasa) y $MgAl_2O_4$ (espinela). Sin embargo, si se calcina a alrededor de 500°C se forma la fase $Mg_6Al_2O_8(OH)_2$ y en presencia de agua y carbonatos, la hidrotalcita original es regenerada. La compensación de carga en la molécula se lleva a cabo a través de los aniones CO_3^{-2} y de agua (23,24 y 26-29).

Las reacciones térmicas que ocurren durante el tratamiento térmico de las hidrotalcitas son las siguientes:

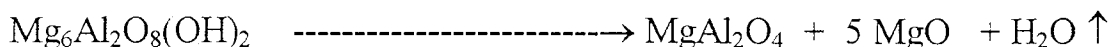
25 - 250°C



400 - 450°C



450 - 900°C



El resultado de esta comparación muestra que la hidrotalcita HT-SO₄ tiene una temperatura más alta de descomposición que las otras muestras preparadas por el proceso sol-gel usando diferentes fuentes de aluminio y, por lo tanto, una estabilidad térmica mayor que las hidrotalcitas sintetizadas convencionalmente (30).

4.5 CONCLUSIONES

Las hidrotalcitas estudiadas presentaron una relación Mg/Al entre 3.17 y 3.35 dependiendo del precursor de aluminio utilizado y del tratamiento térmico. Las hidrotalcitas sol-gel están constituidas por pequeñas partículas que no sinterizan significativamente. La cristalinidad depende del precursor de aluminio utilizado en la síntesis, en el siguiente orden creciente: cloruro de aluminio > nitrato de aluminio > sulfato de aluminio. La estabilidad térmica de estos materiales básicos aumenta, al prepararlos proceso sol-gel con precursores inorgánicos.

La descomposición térmica de las hidrotalcitas sintetizadas muestra una vía en la que se produce periclase (MgO) y otros compuestos amorfos, dependiendo del precursor de aluminio usado en la reacción de gelificación, ya que se forman diferentes compuestos durante el calentamiento.

4.6 REFERENCIAS

- 1.- Brindley, G. W.; Kikkawa, S., *Clays and Clay Minerals*, 1980, **28**, 87.
- 2.- Labajos, F. M.; Rives, V., *Journal of Materials Science*, 1992, **27**, 1546.
- 3.- Mckenzie, A. L.; Fishel, Ch. T.; Davis, R. J., *Jornal of Catalysis*, 1992,

- 130, 547.
- 4.- Reichle, W. T.; Kang, S. Y.; Everhardt, D. S., *Journal of Catalysis*, 1986, **101**, 352.
 - 5.- Hernández, M. J.; Ulibarri, M. A., *Thermochimica Acta*, 1985, **94**, 257.
 - 6.- Klug, H.; Alexander, L. A.; "X-ray Diffraction Procedures", 1954, Wiley and Sons, Nueva York.
 - 7.- Brindley, G. W. ; Kikkawa, S., *Am. Mineral*, 1979, **64**, 836.
 - 8.- Cavani, F.; Trifino, F.; Vaccari, A., *Catal. Today*, 1991, **11**, 1.
 - 9.- Pesic, L.; Salipurovic, S.; Markovic, V.; Vucelic, D.; Kagunya, W.; Jones, W., *J. Mater. Chem.*, 1992, **2**, 1069.
 - 10.-Valcheva-Traykova, M.L.; Davidova, N. P.; Weiss, A. H., *J. Mat. Sci.*, 1993, **28**, 2157.
 - 11.-Feitknecht, W.; Gerber, M., *Helv. Chim. Acta* ,1942, **25**, 131.
 - 12.-Miyata, S., *Clays and Clay Miner.*, 1983, **31**, 305.
 - 13.- Hermandez-Moreno, M. J.; Ulibarri, M. A.; Rendon, J. L.; Serna, C., *J. Phys. Chem. Minerals*, 1985, **12**, 34.
 - 14.- Rives-Arnau, V.; Munuera, G.; Criado, J. M., *Spectroscopy Lett.*, 1979, **12**, 733.
 - 15.-Kruissink, E.C.; Van Reijden: Ross, J. R. H., *J. Chem. Soc. Faraday*, 1981, **1**, 649.
 - 16.- Rey, F.; Fones, V., *Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1992, **88**, 2233.
 - 17.-Marino, O.; Mascolo, G., in D. Dollimore (Editor), *Proc. 2nd Europ. Symp. Thermal Analysis*, Heyden, London, 1981, 391.
 - 18.-Mascolo, G.; Marino, O., *Miner. Mag.*, 1980. **43**, 619.
 - 19.-Mumpton, F. A.; Jaffe, H. W.; Thompson, C. S., *Amer. Min.*, 1965, **50**, 1893.
 - 20.-Ross, G. J.; Kodama, H., *Amer. Min.*, 1967, **52**, 1037.
 - 21.-Reichle, W. T.; Yang, S. Y.; Everhardt, D. S., *J. Catal.*, 1986, **101**, 352.
 - 22.-Miyata, S., *Clays and Clay Minerals*, 1980, **28**, 50.
 - 23.-Corma, A.; Fornes, V.; Martin-Aranda, R. M.; Rey, F., *J. Catal.*, 1992, **134**, 58.
 - 24.-Del Arco, M.; Rives, V.; Trujillano, R., *Studies in surface Science and Catalysis*, 1994, **87**, 507.
 - 25.-Tichit, D.; Lhouty, M. H.; Guida, A.; Chiche, B. H.; Figueras, F.; Auroux, A.; Bartalini, D.; Garrone, E., *J.Catal.*, 1995, **151**, 50.

- 26.-Misra, C. and Perrota, J., Clays and Clay Minerals, 1992, **40**, 145.
- 27.-Taylor, H. F. W., Miner. Mag., 1973, **39**, 377.
- 28.-Reichle, W. T., Solid State Opmocs., 1986, **22**, 135.
- 29.-Carrado, K. A.; Kostapapas, A., Solid
State Ionics, 1988, **26**
- 30.- Miyata, S., Clays and Clay Miner., 1975, **23**, 369.

CAPITULO V**MORFOLOGIA Y ACTIVIDAD CATALITICA DE LAS
HIDROTALCITAS SOL-GEL****5.1 INTRODUCCION**

Existen reportados en la literatura estudios sobre reacciones catalizadas por bases empleando hidrotalcitas de Magnesio y Aluminio previamente calcinadas (1-10). En este capítulo se presenta la caracterización de la superficie de las hidrotalcitas obtenidas por el proceso sol-gel y la reacción del 2-propanol sobre varias hidrotalcitas térmicamente tratadas. Las técnicas de caracterización incluyen: medición de las isotérmicas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77K y medición de la actividad catalítica de estos sólidos. La descomposición del 2-propanol fue usada para determinar la actividad catalítica y selectividad de los catalizadores preparados, donde se reporta que el 2-propanol sufre un proceso de deshidrogenación para formar propanona sobre catalizadores con sitios básicos superficiales y un proceso de deshidratación, para formar propeno sobre catalizadores con sitios superficiales ácidos (11-13).

5.2 CARACTERIZACION

Se caracterizaron las hidrotalcitas empleando el Método BET para determinar el área específica. La evaluación de la actividad catalítica se realizó siguiendo la metodología descrita previamente en el capítulo III.

5.3 RESULTADOS Y DISCUSION

5.3.1 AREAS ESPECIFICAS BET

Las Figura 5.1 y 5.2 presentan las isotérmicas de adsorción-desorción de N_2 de las hidrotalcitas obtenidas a partir de diferentes precursores de aluminio y en la Tabla 5.1 se muestra el area específica y la porosidad de las mismas hidrotalcitas. Todas las curvas a excepción de la HT-Cl muestran un lazo o rizo de histéresis a presiones relativas bajas < 0.4 , que puede atribuirse a la resistencia difusional debida a la presencia de poros muy pequeños. El equilibrio con la fase gaseosa sólo se alcanza para tiempos muy largos. Este fenómeno sin embargo, no genera un gran error en los valores de las áreas específicas de los materiales. Este efecto era de esperarse dada la estructura de la hidrotalcita. Como se puede comprobar en la Tabla 5.1, el volumen de microporo de la muestra HT-AcAc(Mg/Al = 6.6) es mayor que el de las otras muestras en el siguiente orden: HT-AcAc(Mg/Al = 6.6) > HT-NO₃ > HT-SO₄ = HT-Cl > HT-TB y HT-AcAc (Mg/Al = 6). Además el área específica más alta la presentan las muestras HT-AcAc (Mg/Al = 6.6) y HT-NO₃ cuyo valor es de 211 m²/g para ambas, siendo diferente el precursor de aluminio en la síntesis. Estas muestras tienen una relación Mg/Al = 3.35 y 3.17 respectivamente. En

efecto, los átomos de aluminio sustituyen a los átomos de magnesio tal como se demostró por difracción de rayos-X, y la cantidad de hidrotalcita obtenida es alta. Las áreas específicas de las hidrotalcitas HT-SO₄ y HT-Cl presentan los valores más bajos 39 y 16 m²/g respectivamente, debido a las condiciones de síntesis, ya que en ambos casos se usa un ácido fuerte, al inicio de la reacción de gelificación.

En las Figuras 5.1a y 5.1b, se observa que se mantienen las isotérmicas de adsorción/desorción abiertas, porque existe una adsorción irreversible en poros de tamaño similar a las moléculas de nitrógeno. La hidrotalcita HT-TB (Figura 1a) presenta una isoterma que, por su forma, corresponde al tipo II de la clasificación de la IUPAC (26-29) y un rizo de histéresis a presiones relativas bajas < 0.4, perteneciendo al tipo H3 de la misma clasificación. La hidrotalcita HT-AcAc (Mg/Al=6)(Figura 5.1b) presenta la misma clasificación. En la Figura 5.1a se observa que la muestra es mesoporosa.

La hidrotalcita HT-AcAc(Mg/Al=6.6)(Figura 5.1c) presenta una isoterma que, por su forma, corresponde al tipo IV de la clasificación de la IUPAC (14-18), clásica para sólidos mesoporosos (mesoporos diámetro del orden de 20 - 200 Å y un rizo de histéresis a presiones relativas bajas < 0.4, pertenece al tipo H2 de la misma clasificación.

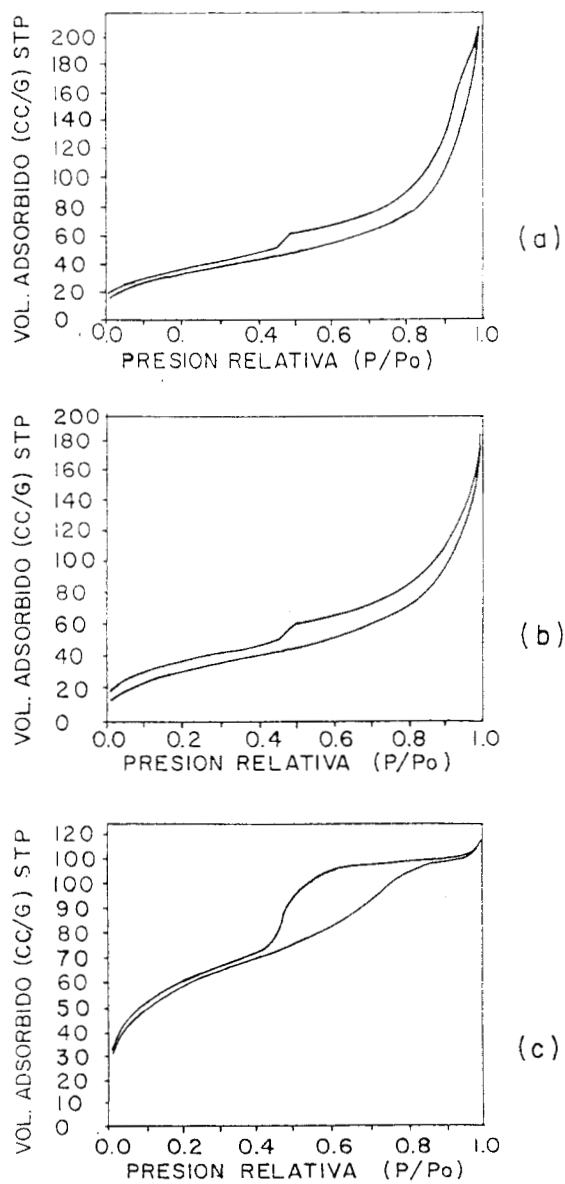


Figura 5.1 Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno de: a) HT-TB, b) HT-AcAc (Mg/Al=6) y c) HT-AcAc (Mg/Al=6.6).

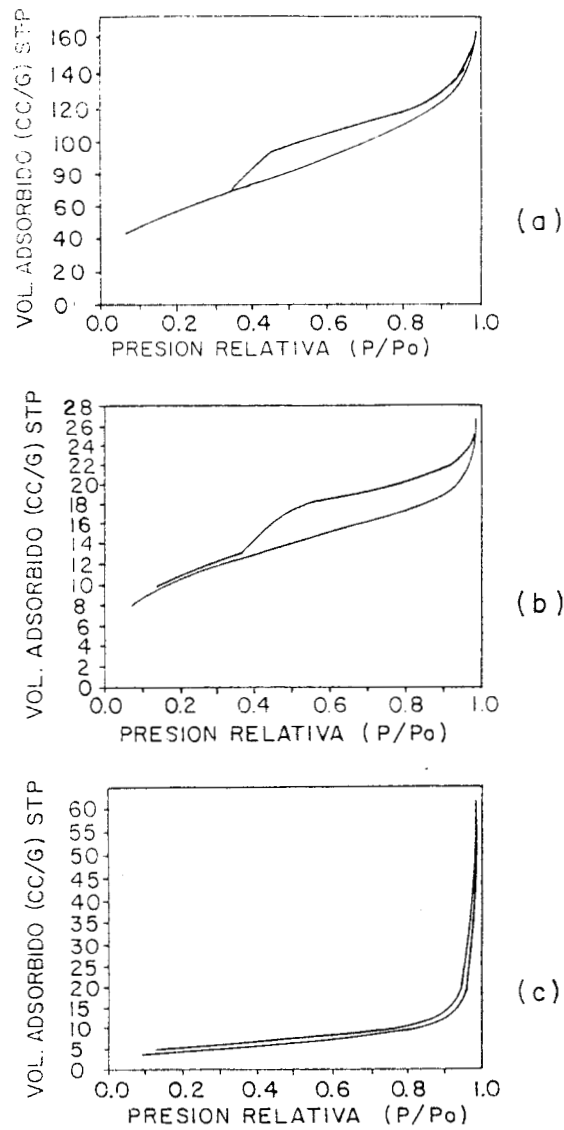


Figura 5.2 Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno: a) HT-NO₃ , b) HT-SO₄ y c) HT-Cl.

Las hidrotalcitas HT-NO₃ y HT-SO₄ (Figuras 5.2a y 5.2b respectivamente) presentan una isoterma tipo II con un rizo de histéresis H4 de la misma clasificación, en cambio la HT-Cl presenta una isoterma tipo 3 prácticamente irreversible, donde la adsorción entre las moléculas de N₂- N₂ es mayor que entre las moléculas de N₂- sólido por lo que predomina la interacción entre N₂-N₂. El lazo o rizo de histéresis no se cierra porque existe una adsorción irreversible (14-18)

Tabla 5.1. Area específica y Porosidad de las hidrotalcitas determinada por adsorción de N₂.

MUESTRA	Area específica BET (m ² /g)	Area de microporo (m ² /g)	Volumen total de poro (cc/g)	Volumen de microporo (cc/g)
HT-TB	121	0	0.22	0.0000
HT-AcAc(Mg/Al=6)	110	0	0.20	0.0000
HT-AcAc(Mg/Al 6.6)	211	54	0.17	0.0200
HT-NO ₃	211	12	0.23	0.0088
HT-SO ₄	39	2	0.03	0.0015
HT-Cl	16	3	0.06	0.0015

5.3.2 ACTIVIDAD CATALITICA DE LAS HIDROTALCITAS CALCINADAS EN LA REACCION DE DESCOMPOSICION DEL 2-PROPANOL

En este trabajo se determinó la actividad catalítica de las hidrotalcitas en la reacción de descomposición del 2-propanol descrita en la sección 3.3.5.7 del Capítulo III, del presente trabajo.

5.3.2.1 REACCION DE DESCOMPOSICION DEL 2-PROPANOL

Los resultados de la reacción de descomposición del 2-propanol sobre hidrotalcitas calcinadas por 2 horas a 450°C se presentan en la Tabla 5.2.

Tabla 5.2. Velocidades de reacción tomadas a (60 min) para la conversión del 2-propanol.

Catalizador	$V_i \times 10^5$ ($\text{mol s}^{-1} \text{g}^{-1}$)	Selectividad a Propanona (%)	% C_{total}	% C_i Propanona	masa de HT (mg)	V/A ($\text{mol s}^{-1} \text{m}^{-2}$)
HT-TB	1.05	89.38	34.38	36.90	55.00	867.76
HT-AcAc	1.84	83.43	59.93	70.27	52.40	872.03
HT-NO ₃	2.36	96.80	76.90	76.39	51.30	1,118.48
HT-SO ₄	1.34	16.40	43.84	44.22	50.40	3,435.89
HT-Cl	1.62	15.99	53.02	55.19	50.80	10,125.00

En la Figura 5.3 se muestra la gráfica de % de conversión contra tiempo.

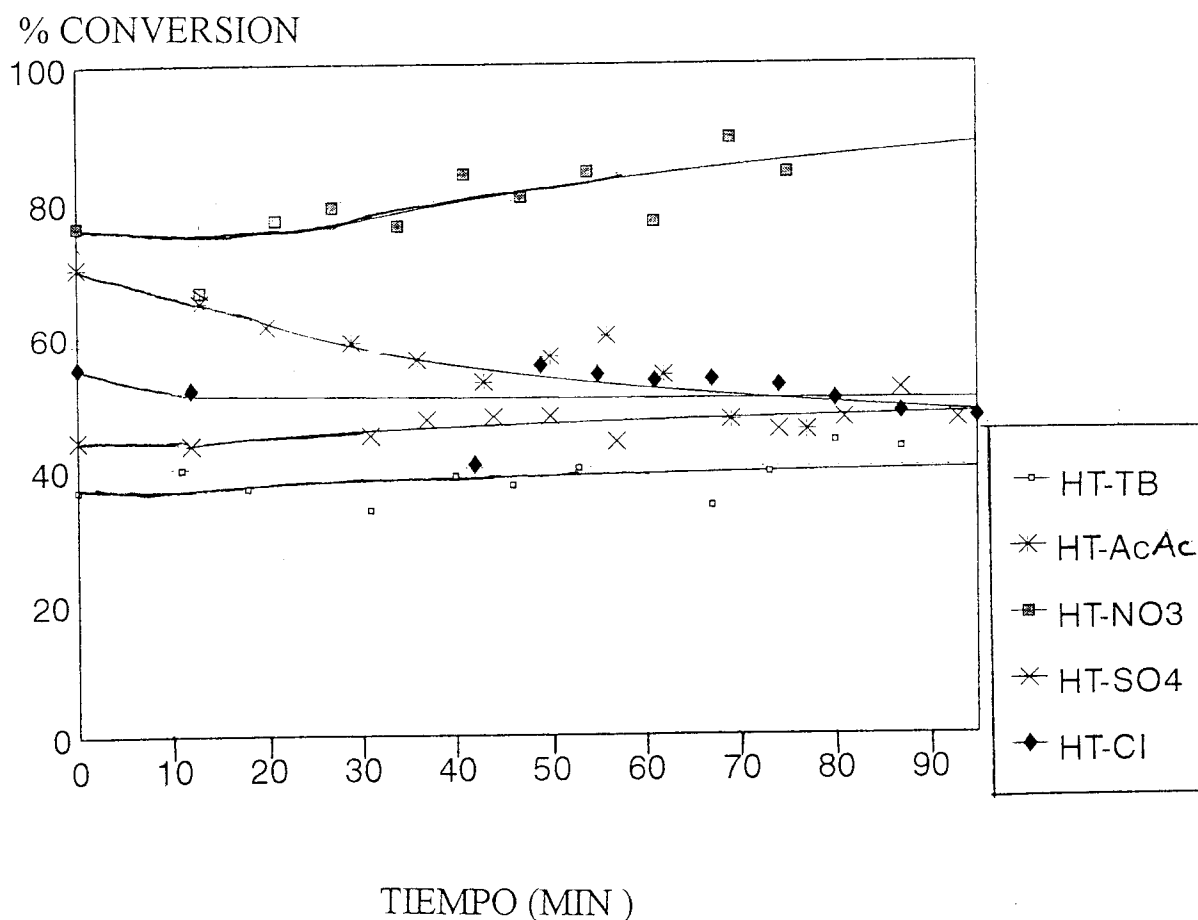


Figura 5.3. Gráfica del % de conversión contra tiempo de las hidrotalcitas sol-gel.

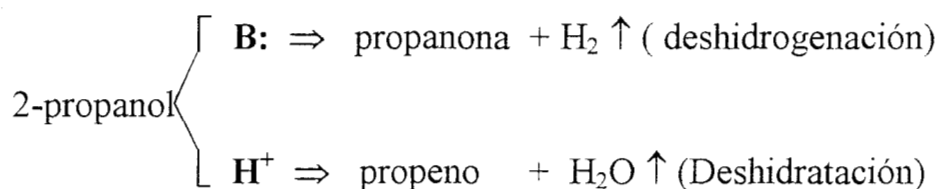
Los resultados de actividad catalítica muestran que las velocidades de reacción son del mismo orden para todas las hidrotalcitas, excepto para la muestra HT-NO₃.

En la velocidad de reacción hay variaciones que van del orden de 1 a 2.3 como se observa en la Tabla 5.2. Analizando los valores de velocidad de reacción y los de la relación Mg/Al (reportados en la Tabla 4.1 del cap. IV) se

observa que no influye en el valor de la velocidad total de descomposición del 2-propanol.

La velocidad de reacción de descomposición del 2-propanol por el Area Específica, o sea, la velocidad intrínseca, muestra que las hidrotalcitas HT-SO₄ y HT-Cl son mucho más activas que los otros tres tipos de hidrotalcitas.

La reacción de descomposición de 2-propanol se lleva a cabo mediante la función ácida y la función básica:



Cuando la función ácida es más importante que la función básica, la velocidad de reacción queda dominada por la acidez que presenta el catalizador (11, 13). En la Tabla 5.2 se puede observar que el principal producto en HT-SO₄ y HT-Cl es propeno lo cual indica que esta reacción se lleva a cabo sobre una función ácida. Sin embargo, en las hidrotalcitas: HT-NO₃, HT-TB y HT-AcAc(Mg/Al = 6.6) la función básica es más importante y la velocidad de reacción está dominada por la basicidad que presentan estas hidrotalcitas como catalizadores, en la Tabla 5.2 y en la Figura 5.4 se muestra que el principal producto es la propanona.

En la Figura 5.4 se presenta la gráfica de la selectividad a propanona contra el tiempo. En ella se muestra claramente que los catalizadores HT-TB, HT-AcAc(Mg/Al = 6.6) y HT-NO₃, son los que mayor basicidad presentan. La selectividad a propanona de estos catalizadores varía en el orden siguiente:

HT-NO₃ > HT-TB > HT-AcAc(Mg/Al = 6.6) << HT-SO₄ ≅ HT-Cl.

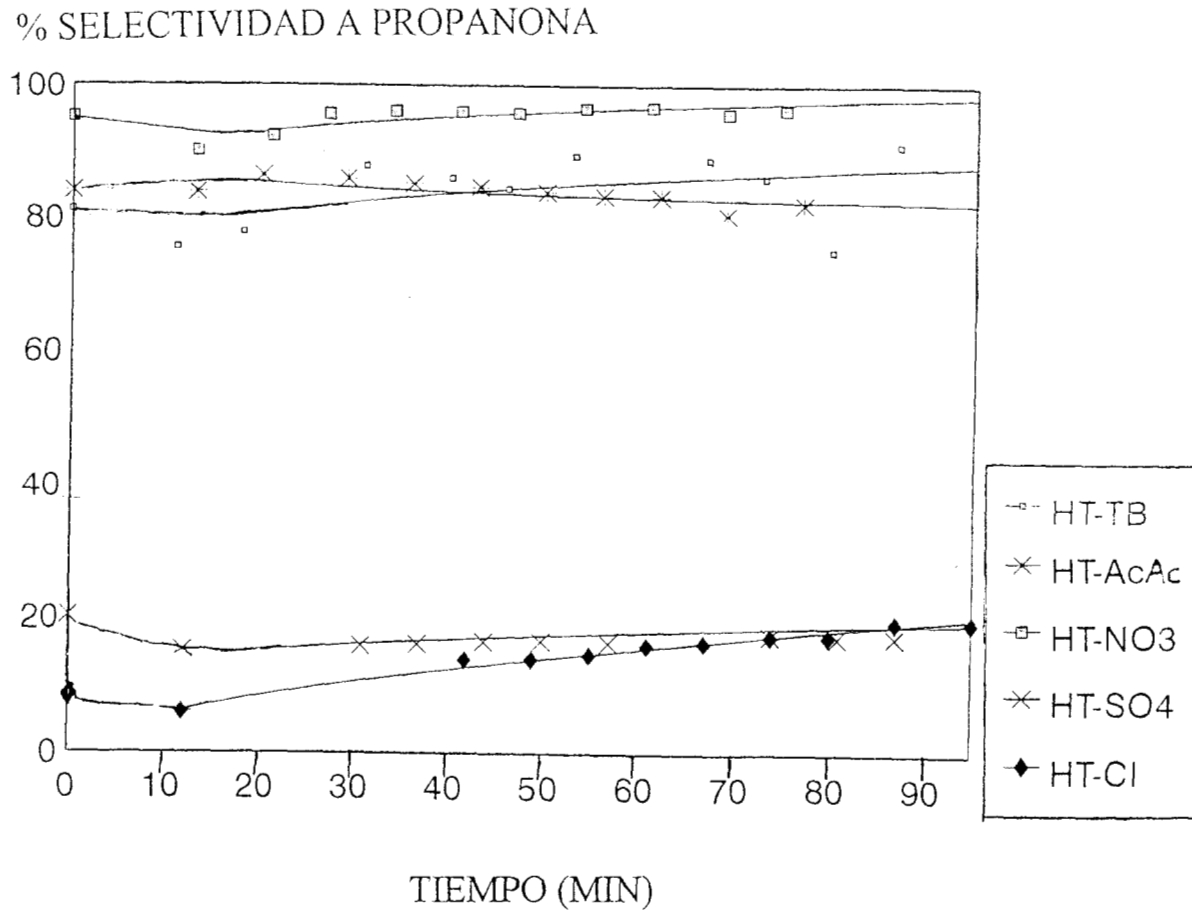


Figura 5.4 Gráfica del % de selectividad a propanona de las hidrotalcitas sol-gel contra el tiempo.

5.4 CONCLUSIONES

En la síntesis por el proceso sol-gel se obtiene la hidrotalcita HT-AcAc(Mg/Al = 6.6) de área específica más alta y es la única que presenta microporosidad. Sin embargo, cuando se usa como precursor de aluminio el nitrato, también se obtiene una hidrotalcita HT-NO₃ de área alta.

Los resultados de actividad catalítica muestran que el precursor usado en la síntesis, tiene una gran influencia en las propiedades ácido-base de las hidrotalcitas mencionadas. Cuando se utilizan AlCl_3 y $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, los aniones de estos compuestos pueden quedar como aniones de compensación, originando unas hidrotalcitas ácidas o bien pueden actuar, al menos el SO_4^{-2} , como en los óxidos mixtos o zirconia sulfatada, en la cual el uso de un sulfato aumenta la fuerza ácida. Por otro lado, cuando se utiliza AlAcAc la compensación de carga por aniones se efectúa por carbonatación, ocurrida durante la elaboración de las mismas. Se sabe que las estructuras carbonatadas y su descomposición arriba de 400°C , crea u origina sitios básicos de gran fuerza en las hidrotalcitas. También la hidrotalcita obtenida a partir de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ se comporta como un sólido básico.

5.5 REFERENCIAS

- 1.- Cavani, F.; Trifiro, F.; Vaccari, A., *Catal. Today*, 1991, **11**, 173.
- 2.- Davis, R. J. ; Derouane, E. G., *Nature*, 1991, **132**, 269.
- 3.- Davis, R. J. ; Derouane, E. G., *J. Catal.*, 1991, **132**, 269.
- 4.- Corma, A. ; Martin-Aranda, R. M., *J. Catal.* 1991, **130**, 130.
- 5.- Corma, A. ; Fornés, V.; Martin-Aranda, R. M.; Rey, F., *J. Catal.* 1992, **134**, 58.
- 6.- Valcheva-Traykova, M. L.; Davidova, N. P. ; Weiss, A. H., *J. Mat. Sci.* 1993, **28**, 2157.
- 7.- Pérez-Bernal, M. E.; Ruano-Casero, R.; Pinnavaia, T., *J. Catal. Lett.*, 1991, **11**, 55.
- 8.- Gervasini, A.; Auroux, A., *J. Catal.*, 1991, **131**, 190.
- 9.- Wierzchowski, P. T.; Zatorski, L. W., *Catal. Lett.*; 1991, **9**, 411.
10. Tichit, D.; Lhouty, M. H.; Guida, A.; Chiche, B. H.; Figueras, F.; Auroux, A.; Bartalini, D.; Garrone, E., *J. Catal.*, 1995, **151**, 50.

11. Mougues, L.; Peyron, F.; Trambouze, Y.; Prettre, M., *J. Catal.*, 1967, **7**, 117.
12. Reichle, W. T., *J. Catal.*, 1986, **101**, 352.
13. Mckenzie, A. L.; Christopher, T. F.; and Davis, R. J., *J. Catal.*, 1992, **138**, 547.
14. Del Arco, M.; Rives, V.; Trujillo, R., *Studies in Surface Science and Catalysis*, 1994, **87**, 507.
15. Sing, K.S.W.; Everett, D.H.; Haul, R.A.W.; Moscou, L.; Pierrotti, R.A.; Rouquerol, J.; Sieminiewska, T., *Pure and Appl. Chem.*, 1985, **57**, 603.
16. Gregg, S. J. ; Sing, K. S. W., *Adsorption, Surface Area and Porosity*. Academic Press, 1967.
17. Labajos, F.M.; Rives, V.; and Ulibarri, M. A.; C.A.C. Sequeiro and M. J. Hudson (eds). *Multifuntional Mesoporous Inorganic Solids*, 207.
18. Rives, V., *Adsorption Sci. Technology*, 1991, **8**, 95.

CAPITULO VI**CONCLUSIONES GENERALES**

En este trabajo se presenta una forma alternativa de síntesis de hidrotalcitas por el proceso sol-gel, en donde la relación Mg/Al se puede variar desde la primera etapa de la reacción. Los factores principales que afectan la estructura y las propiedades químicas de las hidrotalcitas preparadas por este método son: Precursor de aluminio, Temperatura, pH de la gelificación, entre otros. Se obtienen hidrotalcitas sol-gel, en las que el tamaño de partícula y la cristalinidad dependen del precursor de aluminio utilizado en la síntesis en el siguiente orden : HT-AcAc>HT-Cl>HT-NO₃ >HT-SO₄ >HT-TB., Así mismo presentan una relación Mg/Al comprendida entre 2.44 y 3.35 independientemente del precursor de aluminio utilizado. La estabilidad térmica de estos materiales aumenta al prepararlos por dicho proceso, dependiendo del precursor de aluminio usado, observándose que es mayor cuando se usan sales inorgánicas en el siguiente orden: HT-SO₄>HT-NO₃>HT-Cl.

Los resultados de actividad catalítica muestran que el precursor usado en la síntesis tiene una gran influencia en las propiedades ácido-base de las hidrotalcitas mencionadas. Cuando se usa AlCl₃ y Al₂(SO₄)₃.18H₂O los aniones de estos compuestos pueden quedar como aniones de compensación originando unas hidrotalcitas ácidas. Sin embargo, estos mismos resultados de actividad, muestran que cuando se usa AlAcAc y Al(NO₃)₃ como fuentes de aluminio en la síntesis de la hidrotalcita, se originan sólidos básicos.

LISTA DE FIGURAS

No. de Figura	Leyenda	Página
2.1	Algunos usos de los compuestos tipo hidrotalcita	4
2.2	Red Cristalina de la brucita vista desde arriba	6
2.3	Capa de brucita formada por octaedros $[Mg(OH)_6]$ que	7
2.4	a) Estructura de la hidrotalcita especificando la posición de los átomos de oxígeno y de metal. b) Esquema de la red de hidrotalcita, c) Hidrotalcita vista desde arriba	8
2.5	Celda elemental de la hidrotalcita con sus parámetros de red	9
3.1	Preparación de hidrotalcitas por el proceso sol-gel	29
3.2	Parámetros de la red de hidrotalcita como una función de la relación $Al/(Al+Mg)$	32
3.3	Sistema catalítico empleado en la reacción de descomposición del 2-propanol	38
3.4	Patrones de difracción de Rayos-X de las muestras recién preparadas: a) HT-TB, b) HT-AcAc(Mg/Al=6) y c) HT-AcAc(Mg/Al=6.6).	43
3.5	Patrones de difracción de Rayos-X de muestras calcinadas a $300^{\circ}C$: a) HT-TB, b) HT-AcAc(Mg/Al=6) y c) HT-AcAc(Mg/Al=6.6)	47
3.6	Patrones de difracción de Rayos-X de muestras calcinadas a $400^{\circ}C$: a) HT-TB, b) HT-AcAc(Mg/Al=6) y c) HT-AcAc(Mg/Al=6.6)	48
3.7	Patrones de difracción de Rayos-X de muestras calcinadas a $600^{\circ}C$: a) HT-TB, b) HT-AcAc(Mg/Al=6) y c) HT-AcAc(Mg/Al=6.6)	49
3.8	Espectro FTIR de las hidrotalcitas recién preparadas: a) HT-TB, b) HT-AcAc(Mg/Al=6) y c) HT-AcAc(Mg/Al=6.6) y de las calcinadas a $400^{\circ}C$ d) HT-TB, e) HT-AcAc(Mg/Al=6) y f) HT-AcAc(Mg/Al=6.6)	51
3.9	Espectro FTIR de las hidrotalcitas recién preparadas en la región de 4000 a 2500 cm^{-1} : a) HT-TB, b) HT-AcAc(Mg/Al=6) y c) HT-AcAc(Mg/Al=6.6)	54
3.10	DTA y TGA de las hidrotalcitas HT-TB	56

3.11	DTA y TGA de las hidrotalcitas HT-AcAc(Mg/Al=6)	58
3.12	DTA y TGA de las hidrotalcitas HT-AcAc(Mg/Al=6.6)	59
4.1	Preparación de hidrotalcitas por el método sol-gel a partir de sales inorgánicas	65
4.2	Patrones de Difracción de Rayos-X de las muestras recién preparadas: a) HT-NO ₃ , b) HT-SO ₄ y c) HT-Cl.	67
4.3	Patrones de Difracción de Rayos-X de las muestras calcinadas a 600 ⁰ C: a) HT-NO ₃ , b) HT-SO ₄ y c) HT-Cl.	68
4.4	Patrones de Difracción de Rayos-X de las muestras calcinadas a: a) 70 ⁰ C, b) 150 ⁰ C, c) 300 ⁰ C y d) 600 ⁰ C.	69
4.5	Espectro FTIR de ña hidrotalcita HT-NO ₃ : a) recién preparada y tratada a: b) 150 ⁰ C, c) 300 ⁰ C y d) 600 ⁰ C.	73
4.6	Espectro FTIR de ña hidrotalcita HT-SO ₄ : a) recién preparada y tratada a: b) 150 ⁰ C, c) 300 ⁰ C y d) 600 ⁰ C.	76
4.7	Espectro FTIR de ña hidrotalcita HT-Cl: a) recién preparada y tratada a: b) 150 ⁰ C, c) 300 ⁰ C y d) 600 ⁰ C.	77
4.8	DTA y TGA de la hidrotalcita HT-NO ₃	78
4.9	DTA y TGA de la hidrotalcita HT-SO ₄	80
4.10	DTA y TGA de la hidrotalcita HT-Cl	81
5.1	Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de: a) HT-TB, b) HT-AcAc(Mg/Al=6) y c) HT-AcAc(Mg/Al=6.6)	89
5.2	Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno: a) HT-NO ₃ , b) HT-SO ₄ y c) HT-Cl.	90
5.3	Gráfica del % de conversión contra tiempo de las hidrotalcitas sol-gel.	93
5.4	Gráfica del % de selectividad a propanona de las hidrotalcitas sol-gel contra tiempo.	95

LISTA DE TABLAS

No. de Tabla	Leyenda	Página
3.1	Tamaño de cristal de las hidrotalcitas	44
3.2	Parámetros de red y relación Mg/Al de las hidrotalcitas	45
4.1	Relación Mg/Al y parámetros de celda de las hidrotalcitas sol-gel a diferentes tratamientos térmicos	70
4.2	Comparación entre los valores d_{003} obtenidos de los patrones de difracción de rayos-x de las hidrotalcitas sol-gel comparadas con los de Miyata y col (9)	72
5.1	Area específica y porosidad de las hidrotalcitas determinada por adsorción de N_2	91
5.2	Velocidades de reacción tomadas a 60 min. de reacción para la conversión de 2-propanol	92