



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE
SAN NICOLÁS DE HIDALGO**



DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

**ÓXIDOS MIXTOS TIPO HIDROTALCITA Zn-Al-La COMO
CATALIZADORES**

TESIS presentada por:

HUGO APOLO NAMBO SALGADO

**A la división de estudios de posgrado de la
Facultad de Ingeniería Química como
requisito parcial para obtener
el grado de:**

**MAESTRO EN CIENCIAS
EN
INGENIERÍA QUÍMICA**

ASESOR: DR. JOSÉ LUIS RICO CERDA

Morelia, Michoacán

Marzo 2011

Dedico este trabajo a mi familia, amigos, compañeros, profesores y en general a todas aquellas personas que durante esta etapa de mi vida han compartido conmigo momentos alegres y momentos amargos, pero son momentos que llevare en mi mente y en mi corazón.

Dicen que madre solo hay una, pero yo tengo la fortuna de tener tres...gracias seres de luz por alumbrar mi camino.

Resumen

“Óxidos mixtos tipo hidrotalcita Zn-Al-La como catalizadores”

Por Hugo Apolo Nambo Salgado

Agosto del 2010

Dirigida por José Luis Rico Cerda

Los óxidos mixtos Zn-Al tienen grandes aplicaciones industriales para diversos procesos como polietoxilación, isomerización de olefinas, como componentes de catalizadores trimetálicos para la producción de metanol, y en la creciente industria energética del Hidrógeno y del biodiesel. La síntesis de biodiesel es catalizada por este tipo de materiales debido a su carácter básico, sin embargo el ZnO es un semiconductor capaz de realizar reacciones fotocatalíticas, ambas propiedades son de gran interés en el área de la ingeniería química.

En el presente trabajo se han sintetizado hidróxidos dobles laminares (LDH's) Zn-Al-La. Los LDH's o materiales tipo hidrotalcita (HT) generan mediante tratamientos térmicos óxidos mixtos con alta área específica, estabilidad a altas temperaturas, interdispersión elevada de los componentes, entre otras propiedades. La incorporación de lantano se hace con el fin de incrementar la basicidad y la fotoactividad del material HT. Los materiales Zn-Al-La se prepararon a través del método de precipitación homogénea, a partir de la termodescomposición de la urea, lo que permite obtener sólidos de alta cristalinidad con una alta dispersión de los elementos en el arreglo tipo hidrotalcita.

Partiendo de diferentes sales de lantano y con diversos contenidos de este, se prepararon hidrotalcitas Zn-Al-La. Los sólidos obtenidos fueron caracterizados mediante las técnicas de absorción atómica, difracción de rayos X, fisiorción de Nitrógeno, microscopia electrónica de barrido, análisis termogravimétrico, desorción de CO₂ a temperatura programada, espectroscopia de infrarrojo y pruebas de reflectancia difusa. La evaluación catalítica se llevó a cabo en la reacción de transesterificación del aceite de oliva para la producción de biodiesel y en la reacción de degradación fotocatalítica de fenol, obteniéndose conversiones hasta del 95.5 y 97.2 % respectivamente.

Abstract

"Hydrotalcite type mixed oxides Zn-Al-La as catalysts"

By Hugo Apolo Nambo Salgado

August 2010

José Luis Rico Cerda, Advisor

The Zn-Al mixed oxides have large industrial applications for various processes such as polyethoxilation, olefins isomerization, as components of trimetallic catalysts for methanol production, and in the increasing energy industries of hydrogen and biodiesel. The synthesis of biodiesel is catalyzed by this type of material due to its basic character. In addition, ZnO is a semiconductor capable of performing photocatalytic reactions. Both properties are of great interest in chemical engineering and will be explored at the present work.

In this work, layered double hydroxides (LDH's) of Zn-Al-La were synthesized. It is well known that LDH's, or hydrotalcite type materials (HT) generate, by heat treatment, mixed oxides with great specific areas, high temperature stabilities and high interdispersion components, among other properties. The addition of lanthanum aimed to increase the basicity and the photocatalytic activity of the HT materials. The Zn-Al-La samples were prepared through the homogeneous precipitation method, using the urea thermodecomposition, resulting highly crystalline and well dispersed solids.

Zn-Al-La hydrotalcites of different composition were synthesized from various lanthanum sources. The characterization of these materials was made by techniques such as atomic absorption, X-ray diffraction, nitrogen physisorption, scanning electron microscopy, thermogravimetric analysis, temperature programmed desorption, infrared spectroscopy and diffuse reflectance tests. The catalytic evaluation of these materials was carried out in the transesterification of olive oil for the production of biodiesel and in the photocatalytic degradation of phenol, obtaining conversions of 95.5 and 97.2% respectively.

Índice

Resumen	iv
Abstract	v
Lista de figuras	viii
Lista de tablas	ix
Lista de ecuaciones.....	ix
Lista de abreviaturas y nomenclatura.....	x
Agradecimientos.....	xii
Capítulo 1. Introducción.....	1
1.1 Generalidades	1
1.2 Objetivo	5
1.3 Objetivos particulares	5
1.4 Justificación.....	5
1.5 Hipótesis.....	6
Capítulo 2. Marco Teórico	7
2.1 Hidrotalcitas.....	7
2.2 Estructura tipo hidrotalcita	9
2.3 Composición laminar	11
2.4 Aniones interlaminares	13
2.5 Métodos de síntesis.....	14
2.6 Descomposición térmica	17
2.7 Efecto memoria	18
2.8 Basicidad de las hidrotalcitas	19
2.9 Fotocatálisis	21
2.10 Transesterificación: síntesis de Biodiesel	22
Capítulo 3. Metodología.....	26
3.1 Síntesis.....	26
3.2 Caracterización.....	27
3.2.1 Absorción atómica	27
3.2.2 Difracción de rayos X.....	27
3.2.3 Fisorción de Nitrógeno	28
3.2.4 Microscopia electrónica de barrido	28

3.2.5	Análisis termogravimétrico y análisis térmico diferencial	28
3.2.6	Desorción a temperatura programada	29
3.2.7	Espectroscopia del infrarrojo.....	29
3.2.8	Reflectancia difusa.....	30
3.3	Pruebas catalíticas	30
3.3.1	Reacción de fotocátalisis: degradación de fenol	30
3.3.2	Reacción de síntesis de biodiesel a partir del aceite de oliva	31
Capítulo 4.	Resultados	33
4.1	Caracterización.....	33
4.1.1	Absorción atómica	33
4.1.2	Difracción de rayos X.....	33
4.1.3	Fisorción de Nitrógeno	36
4.1.4	Microscopia electrónica de barrido	42
4.1.5	Análisis termogravimétrico y análisis térmico diferencial	44
4.1.6	Desorción a temperatura programada (TPD).....	46
4.1.7	Espectroscopia de infrarrojo (IR)	48
4.1.8	Reflectancia difusa.....	51
4.2	Resultados de pruebas catalíticas.....	53
4.2.1	Fotocátalisis	53
4.2.2	Transesterificación de triglicéridos.....	57
Capítulo 5.	Conclusiones.....	63
5.1	Recomendaciones.....	64
5.2	Participaciones	65
Bibliografía	66

Lista de figuras

Figura 2.1.	Estructura de la brucita, una sola lámina,	10
Figura 2.2.	Esquema de la hidrotalcita	10
Figura 2.3.	Formula química general de las hidrotalcitas	11
Figura 2.4.	Parámetro x, relación molar	11
Figura 2.5.	Abstracción de un protón	19
Figura 2.6.	Base de Lewis	20
Figura 2.7.	Par ácido-base, oxígeno-catión metálico	20
Figura 2.8.	Sistema ácido-base de hidroxilos superficiales	20
Figura 2.9.	Reacción general de fotodegradación.....	21
Figura 2.10.	Esquema simplificado de la oxidación de fenol	22
Figura 2.11.	Reacción de transesterificación	22
Figura 2.12.	a) molécula de glicerol b)molécula de TAG donde R ₁ , R ₂ y R ₃ representan cadenas carbonadas de distinta longitud	23
Figura 2.13.	Reacción de transesterificación completa de un TAG	23
Figura 3.1.	Esquema del programa de TPD.....	29
Figura 4.1.	Difractogramas de la serie N.....	35
Figura 4.2.	Isotermas de fisisorción de Nitrógeno	37
Figura 4.3.	Tipos de histéresis.....	37
Figura 4.4.	Isotermas de adsorción/desorción de la fisisorción de Nitrógeno de ZAL10N	39
Figura 4.5.	Distribución de tamaño de poro de ZAL10N	39
Figura 4.6.	Isotermas de adsorción/desorción de la fisisorción de Nitrógeno de ZAL10C	40
Figura 4.7.	Distribución de tamaño de poro de ZAL10C	40
Figura 4.8.	Isotermas de adsorción/desorción de la fisisorción de Nitrógeno de ZAL6A.....	41
Figura 4.9.	Distribución de tamaño de poro de ZAL6A	41
Figura 4.10.	Micrografías de SEM a) ZAL10N a 2500X b) ZAL1N a 10000X c) ZAL2N 5000X sin metalización previa d) Mapeo elemental de la muestra ZAL6N, La=azul Zn=rojo Al=verde	43
Figura 4.11.	TGA/DTA de la muestra ZAL1N.....	44
Figura 4.12.	TPD de la muestra ZAL10N	47
Figura 4.13.	Espectros de IR para la muestra ZAL10N, material fresco y calcinado a temperaturas de 400, 500 y 600 °C.....	49
Figura 4.14.	Gráficos de reflectancia difusa de los materiales de la serie A	51
Figura 4.15.	Degradación fotocatalítica de fenol con los materiales de la serie A.....	53
Figura 4.16.	Degradación fotocatalítica de fenol con los materiales de la serie C	55
Figura 4.17.	Degradación fotocatalítica de fenol con los materiales de la serie N	55
Figura 4.18.	Desplazamiento químico de los Hidrógenos adyacentes al grupo carbonilo.....	58
Figura 4.19.	Velocidad de agitación contra conversión, análisis del transporte externo	59
Figura 4.20.	Conversiones porcentuales de metil esteres	60

Lista de tablas

Tabla 2.1.	Composición, parámetros cristalográficos y simetría de algunas arcillas aniónicas naturales.....	8
Tabla 2.2.	Metales divalentes y trivalentes comunes en la formación de LDH's	12
Tabla 2.3.	Cationes monovalentes y tetravalentes capaces de integrarse en estructura LDH. .	12
Tabla 2.4.	Factores que influyen en la síntesis de arcillas aniónicas	15
Tabla 2.5.	Algunos catalizadores sólidos usados en la transesterificación de aceites vegetales, M/A=relacion metanol/aceite, tr=tiempo de reacción, T=temperatura, %C=% de conversión	25
Tabla 3.1.	Reactivos utilizados para síntesis	26
Tabla 3.2.	Cantidades utilizadas en las síntesis de los materiales, en gramos, %SAL es el porcentaje de sustitución de Al por La.	26
Tabla 4.1.	Relaciones molares de La/Zn.....	33
Tabla 4.2.	Parámetros de red calculados.....	36
Tabla 4.3.	Resultados del análisis textural de la serie N	39
Tabla 4.4.	Resultados del análisis textural de la serie C	40
Tabla 4.5.	Resultados de análisis textural de la serie A.....	41
Tabla 4.6.	Resultados de TGA's, T=Temperatura.	45
Tabla 4.7.	Resultados de análisis TPD	47
Tabla 4.8.	Energías de banda prohibida de los materiales calcinados a 400°C.....	52
Tabla 4.9.	Constantes cinéticas calculadas	57

Lista de ecuaciones

Ecuación 4.1.	Ley de Bragg	34
Ecuación 4.2.	Determinación de parámetro C'	34
Ecuación 4.3.	Ecuación BET	37
Ecuación 4.4.	área específica BET	38
Ecuación 4.5.	Cálculo de la energía de banda prohibida.....	52
Ecuación 4.6.	Cinética Langmuir-Hinshelwood.....	56
Ecuación 4.7.	Cinética de pseudo-primer orden	56
Ecuación 4.8.	Modelo cinético linealizado de pseudo-primer orden.....	57
Ecuación 4.9.	Cálculo de la conversión de metil esterres a partir de RMNH.....	58

Lista de abreviaturas y nomenclatura

μm	= Micrómetros
%C	= porcentaje de conversión
%SAL	= Porcentaje de sustitución teórico de átomos de Aluminio por átomos de Lantano dentro del arreglo tipo hidrotalcita
$^{\circ}\text{C}$	= Grados centígrados
μWcm^{-2}	= Microwatts por centímetro cuadrado
2H	= Apilación hexagonal
3R	= Apilación romboédrica
a	= Parámetro de celda unitaria, eje laminar
Å	= Armstrong
A ⁻	= Carbanión
AH	= Molécula de reactivo protonable
ATR	= <i>Attenuated total reflection</i> , reflexión total atenuada
B ⁻	= Centro básico superficial
BET	= Brunauer-Emmett-Teller
BJH	= Barrett-Joyner-Halenda
c	= Parámetro de celda unitaria, eje interlaminar
c'	= Distancia interlaminar
cm	= Centímetros
CR ₂ =O	= Molécula orgánica con un grupo carbonilo
d	= Distancia interplanar
DTA	= Análisis térmico diferencial
DTGA	= Derivada del análisis termogravimétrico
E _g	= Energía de banda prohibida
eV	= Electrón volts
g	= Gramos
HT	= Tipo hidrotalcita
h ν	= Radiación energética
IR	= Infrarrojo
k'	= Constante cinética aparente
LDH	= Hidróxido doble laminar
M	= Metal
m	= Metros
M/A	= Relación metanol/aceite
m _a	= Moléculas de agua presentes en la HT
mg	= Miligramos
min	= Minutos
ml	= Mililitros
nm	= Nanómetro

pH	=	Potencial de Hidrógeno
ppm	=	Partes por millón
R	=	Factor de correlación
RMNH	=	Resonancia magnética nuclear de hidrogeno
rpm	=	Revoluciones por minuto
Serie A	=	Serie sintetizada con acetilacetato de lantano
Serie C	=	Serie sintetizada con cloruro de lantano
Serie N	=	Serie sintetizada con nitratos
T	=	Temperatura
TAG	=	Triglicérido
TGA	=	Análisis termogravimétrico
TPD	=	Desorción a temperatura programada
tr	=	Tiempo de reacción
u.a.	=	Unidades arbitrarias
UV	=	Ultravioleta
UV-vis	=	Ultravioleta-visible
V	=	Volts
x	=	Fracción de metal trivalente
X ⁻ⁿ	=	Anión de carga n
θ	=	Ángulo de difracción
λ	=	Longitud de onda

Agradecimientos

Antes que nada quiero agradecer a Dios por permitirme llegar a este punto, y por todas las bendiciones que me ha dado.

Al Dr. José Luis Rico Cerda por su tiempo, esfuerzo, recursos y trabajo invertidos en este proyecto.

Al Dr. Francisco Javier Tzompantzi Morales por sus enseñanzas, tiempo y paciencia, su empeño, dedicación y calidez son admirables, gracias por aceptarme como su alumno e integrarme en su grupo de trabajo.

A la Dra. María del Carmen Chávez Parga, su esfuerzo y dedicación hacia este trabajo fueron un gran impulso para mí, esas palabras de aliento llegaban en el momento justo y fueron como una bocanada de aire fresco que me obligaba a seguir adelante, mil gracias.

Al Dr. Jaime Espino Valencia, por sus consejos, aportaciones y paciencia, gracias por soportarme dentro y fuera del salón de clases.

Al Dr. Horacio González gracias por sus enseñanzas y por promover en mí una actitud de reto, hacia el conocimiento, los libros, los artículos y la vida.

Al Consejo Nacional de ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada, a la U.M.S.N.H. por los apoyos económicos recibidos a lo largo de este trabajo

A los profesores del posgrado, a quienes me dieron clases y a los que no, algunos por brindarme conocimiento, otros por brindarme apoyo, otros por sus palabras de aliento, algunos otros por sus regaños y sus enojos, y a otros tantos por brindarme su amistad.

A mis compañeros; de la U.M.S.N.H., Lulú, Jane, Oscar, Gaby, Julián, Maritza, Eusiel, Luz, Lidia, Lira, Cristian, Carmina, Andrés, Rigo, a TODOS gracias, algunos amigos, algunos no tanto pero todos han dejado en mí recuerdos y enseñanzas; a

mis compañeros de la U.A.M.I., Gabriela, Miroslava, Rosendo, Alejandro, Jetzemani, Ulises, Karla, gracias por la convivencia, la compañía, el apoyo mutuo, las largas jornadas de trabajo compartidas, las angustias y traspasadas, los conocimientos transmitidos, pero sobre todo gracias por hacer de mi estancia en el D.F. una experiencia grata llena de vivencias y anécdotas para recordar.

Gracias también al personal de la U.M.S.N.H., a los que laboran en el posgrado, Mary, Jorge, Rocío, que día a día nos atienden, apoyan, escuchan, alientan pero sobre todo soportan a todos y cada uno de los que asistimos al edificio; a los que laboran en la facultad, las secretarias, y a todos aquellos que en mucho o poco contribuyen para que cada alumno como yo llegue a la meta propuesta, gracias.

Y sobre todo gracias familia...

Mama, gracias por tu apoyo, amor, comprensión, esfuerzo, dedicación, regaños, anhelos, gracias por todo, por darme la vida, por formarme, por criarme, protegerme, eres mi motor, te amo. Papá, tus consejos siempre son escuchados y tomados en cuenta aun que no se note, gracias por las lecciones impartidas y el cariño desbordado, te amo. Hermana, gracias por tus consejos, por tu oído que siempre me escucha, por tu buen humor, por darme todo ese cariño incondicional, y esas dos lucecitas que trajiste al mundo, Sebastián y Cesar, mis sobrinos a quienes también agradezco el compartir su vida conmigo y brindarme su cariño. A mi tía Martha y tío Mario, mis segundos padres, siempre presentes en mi vida, gracias por todo el amor, formación, atención, disciplina, confianza, gracias por darme a Mario Alberto como hermano, con quien también estoy agradecido por confiar en mí, por escucharme, por alentarme, por las diversiones y las penas vividas, y las que nos faltan. A mi tía Soco, pedacito de cielo, gracias por quererme incondicionalmente, por la compañía, las pláticas, el cariño, por cuidar de mí en esos momentos de necesidad. Gracias tíos, primos, abuelos, y familia que me quiere y apoya, a los que están lejos, a los que están cerca, y a los que ya no están, gracias por ser parte de mi y de lo que soy GRACIAS.

Capítulo 1. Introducción

1.1 Generalidades

Uno de los principales temas, en cuanto a directrices de economías mundiales, es el tema de los energéticos, y su demanda que enfrentará el mundo en años venideros. En este sentido México no es la excepción en tratar este problema con el objetivo de disminuir la dependencia de la economía del petróleo, del cual se sabe, existen reservas limitadas.

Una de las opciones que se investiga es la síntesis de biodiesel, una mezcla de metilesteres, que es un derivado de los aceites vegetales, lo que lo hace un combustible renovable que se podría desarrollar de manera sostenible en un futuro. Al ser producido a partir de plantas vegetales genera un efecto neto en la cantidad de carbono disponible en la superficie terrestre igual a cero, posee un contenido en azufre muy bajo, es libre de carcinógenos y otros contaminantes atmosféricos y es biodegradable [Demirbas, 2008].

Los aceites vegetales fueron en algún tiempo la opción de un combustible renovable, sin embargo, la aplicación directa de esta fuente genera problemas en los motores, debido a una alta viscosidad y por lo tanto, una atomización pobre, una combustión incompleta y depositaciones de carbono en el inyector y en los asientos de las válvulas. Otras restricciones son su baja volatilidad y su carácter poliinsaturado [Sharma 2008, Demirbas 2008]. Para resolver estos problemas existen procesos especializados como la pirolisis, microemulsificación, transesterificación, dilución, craqueo catalítico, entre otros [Sharma, 2008; Demirbas, 2008, 2005].

La pirolisis genera productos con bajas viscosidades, alto número de cetano, cantidades aceptables de azufre, agua, sedimentos y corrosiones aceptables, pero incrementa los niveles de contenido de cenizas y residuos de carbono. Las micro emulsiones reducen la viscosidad pero traen como consecuencia una adherencia irregular del inyector de aguja, depósitos de carbón y una combustión incompleta. La

transesterificación es la mejor opción al disminuir la viscosidad generando un producto con propiedades físico-químicas muy semejantes a las del diesel derivado del petróleo. Más aún, el proceso de obtención de biodiesel es relativamente simple [Sharma, 2008; Pinto, 2005].

Las vías de transesterificación de los triglicéridos son bastante amplias y variadas por lo que se clasifican primeramente en procesos catalíticos y no catalíticos. Dentro de los catalíticos se encuentran los procesos homogéneos y heterogéneos, además también se pueden encontrar los catalizados enzimáticamente o los bioprocesos. Los procesos no catalíticos, incluye básicamente la transesterificación a condiciones supercríticas.

Los procesos catalíticos a nivel industrial para la síntesis de biodiesel son frecuentemente homogéneos, utilizando NaOH u otra base fuerte en solución. Sin embargo, en la catálisis homogénea ácida o básica, la remoción del catalizador implica la generación de desechos contaminantes y un alto consumo de agua trayendo como consecuencia un alza en el costo de producción.

Por lo tanto, debido a la posibilidad de simplificar la producción y purificación de los productos, el uso de catalizadores heterogéneos representa una alternativa efectiva [Kawashima 2008], además de que en estos procesos se consume una cantidad menor de catalizador [Sharma 2008] y se evita la saponificación [Magalhães 2008] disminuyendo costos y reduciendo el impacto ambiental. Se han desarrollado una gran cantidad de catalizadores heterogéneos entre los que destacan los óxidos de metales, metales alcalinos, metales alcalino-térreos y sus mezclas (óxidos mixtos, binarios, terciarios, zirconias mezcladas, entre otros), zeolitas (beta, H-beta, faujosita, etc.), arcillas, resinas de intercambio iónico, hidrotalcitas, etc. Estas últimas, debido a la relación clara entre actividad catalítica y la estructura a nivel atómico permiten realizar, mediante estrategias sistemáticas, un diseño de materiales precursores de catalizadores, y han atraído la atención durante el desarrollo de catalizadores amigables con el ambiente [Chimentão, 2007].

La estructura de las hidrotalcitas son hidróxidos dobles dispuestos en capas octaédricas tipo brucita con la fórmula general $\text{M}_2\text{M}'_2(\text{OH})_6\text{X}_n$, en donde los cationes M' están parcialmente sustituidos por cationes M [Chimentão, 2007]. El exceso resultante de carga positiva en la red laminar es compensada por aniones, generalmente carbonatos, los cuales ocupan el espacio interlaminar en conjunto con moléculas de agua [Corma, 2005].

Estas hidrotalcitas pueden ser convertidas a óxidos mixtos con altas áreas específicas y fuertes sitios básicos de Lewis a través de descomposición térmica controlada, [Corma 2005]. Los sitios fuertemente básicos, son asociados a pares ácido-base $\text{M}'\text{OH}$. Debido a esto, los óxidos mixtos derivados de hidrotalcitas, son capaces de catalizar una gran variedad de reacciones, como la aldolización, la reacción de Michael, entre otras [Chimentão, 2007; Wenlei, 2006].

Los aluminatos de Zinc, ya sea en forma estequiométrica o conteniendo un exceso de zinc han sido caracterizados como materiales de carácter muy básico. De hecho los óxidos mixtos Zn-Al tienen aplicaciones industriales para procesos que han sido catalogados como procesos catalizados por bases. Ha sido reportado que estos materiales funcionan como catalizadores industriales para la producción de biodiesel en el proceso de transesterificación de grasas así como también en el proceso de polietoxilación para la producción de surfactantes no iónicos [Montanari, 2009].

Los aluminatos de Zinc han sido patentados como catalizadores óptimos en la isomerización de olefinas ligeras cambiando la posición de enlaces dobles. También son soportes o componentes importantes de catalizadores industriales como por ejemplo catalizadores que contienen Cu para la síntesis de metanol, la síntesis de Hidrógeno a partir de monóxido de carbono y agua a bajas temperaturas y para la producción de Hidrógeno a partir del reformado con vapor de metanol. Además son componentes de catalizadores prometedores con Ni para la producción de Hidrógeno a través del reformado con vapor de etanol. A pesar del relevante interés industrial por estos materiales la literatura científica concerniente a las hidrotalcitas

Zn-Al como catalizadores o como precursoras de catalizadores es pobre [Montanari, 2009].

De lo anterior surge el interés por estudiar los materiales tipo hidrotalcita Zn-Al en la síntesis de biodiesel, considerando la amplia gama de variables que se pueden manipular en los compuestos tipo hidrotalcita [Vaccari, 1999] y que la naturaleza tanto de los cationes presentes en la estructura laminar como de los aniones interlaminares determinan su uso concreto para aplicaciones específicas [Rives, 2002], la modificación de hidrotalcitas Zn-Al con el fin de incrementar su basicidad es atractiva.

Además se ha reportado al ZnO como un material alternativo al TiO₂ ya que su mecanismo de fotodegradación es similar al del TiO₂. El ZnO puede absorber una mayor fracción del espectro solar que el TiO₂ y por lo tanto es considerado más apropiado para la degradación fotocatalítica en la presencia de luz solar. Existen muchos estudios reportados usando ZnO como catalizador en la degradación fotocatalítica de contaminantes orgánicos como el licor negro del proceso kraft, el fungicida 2-fenilfenol, el fenol y clorofenoles, así como la lignina [Elmolla, 2010].

Los materiales tipo hidrotalcita Zn-Al modificados resultan atractivos para el desarrollo de materiales que se desempeñen de manera favorable tanto en la reacción de transesterificación para producir biodiesel como en una fotodegradación para la eliminación de contaminantes donde el fenol es usado frecuentemente como molécula modelo para este tipo de reacciones [Liotta, 2009]. Ambos fines pueden lograrse con la incorporación de un tercer catión que beneficie tanto el carácter básico como la fotoactividad, en este sentido el Lantano parece cubrir con ambos requisitos ya que este elemento genera el óxido mixto más fuertemente básico de su periodo [Gonzalez, 1998] y ha sido reportado como promotor fotocatalítico extendiendo la absorción de luz hacia el rango visible y retardando la recombinación de pares hueco-electrón [Cao, 2008].

1.2 Objetivo

Sintetizar óxidos mixtos tipo hidrotalcita Zn-Al-La para ser probados como catalizadores en las reacciones de transesterificación de triglicéridos y fotodegradación de fenol.

1.3 Objetivos particulares

- ❖ Sintetizar hidróxidos dobles laminares Zn-Al-La mediante el método de coprecipitación modificada
- ❖ Caracterizar los sólidos obtenidos.
- ❖ Preparar óxidos mixtos tipo hidrotalcita mediante el tratamiento térmico de hidróxidos dobles laminares Zn-Al-La
- ❖ Evaluar la fotoactividad de los materiales tipo hidrotalcita Zn-Al-La en la degradación de fenol.
- ❖ Valorar la actividad catalítica de los óxidos mixtos tipo hidrotalcita Zn-Al-La en la síntesis de biodiesel mediante la transesterificación de triglicéridos

1.4 Justificación

El estudio de catalizadores versátiles y de una importancia industrial tan grande como la de los óxidos mixtos Zn-Al, con aplicaciones en diversos procesos, puede llegar a ser determinante para el desarrollo tanto científico como industrial del estado.

Los óxidos mixtos Zn-Al son usados con éxito en otros países en la producción de biodiesel, el contar con conocimientos sobre este tipo de catalizadores y propiciar el mejoramiento de estos abre las puertas para que la joven industria de síntesis de biodiesel en la región e inclusive a nivel país tenga herramientas para lograr un crecimiento sólido. Estos mismos materiales son estudiados como ecocatalizadores para combatir la contaminación ambiental generada por las industrias, el desarrollo de materiales capaces de disminuir en algún grado el daño ecológico ocasionado por estas industrias es necesario y más aun el conocimiento generado a partir de estos.

Por estos motivos la propuesta realizada constituye en varios aspectos un área atractiva dentro del desarrollo de nuevos materiales catalíticos encaminados a la obtención de biodiesel y a la fotodegradación de compuestos orgánicos como el fenol.

1.5 Hipótesis

- ❖ La sustitución de Al por La en la estructura mejorará las características básicas catalíticas y fotocatalíticas de los óxidos mixtos Zn-Al-La tipo hidrotalcita generando catalizadores básicos aplicables a la transesterificación del aceite de oliva para la producción de biodiesel y fotocatalíticamente activos en la degradación de fenol.

Capítulo 2. Marco Teórico

El presente trabajo aborda la preparación de hidrotalcitas Zn-Al-La y sus óxidos mixtos con el fin de utilizarlos como catalizadores, explotando sus características semiconductoras y su carácter básico; es por ello que se pretende la utilización de estos materiales en la fotodegradación de fenol para el tratamiento de aguas contaminadas, y en la síntesis de biodiesel para simplificar el proceso. En este capítulo se describen los procedimientos de la preparación, las técnicas de caracterización empleadas y de la evaluación catalítica a partir de la conversión en ambas reacciones.

2.1 Hidrotalcitas

Los materiales tipo hidrotalcita (HT) pertenecen al grupo de las arcillas. Desde el punto de vista cristalográfico la mayoría de las veces las arcillas se tratan de filosilicatos formados por el apilamiento de láminas elementales de 7 a 15 Å, constituidas por varias capas tetraédricas u octaédricas. Las arcillas son materiales naturales, de los más abundantes en la superficie terrestre, que han sido estudiadas para aplicaciones catalíticas, tales como catálisis medioambiental, química fina y orgánica. Tienen propiedades muy ventajosas tales como bajo costo, versatilidad, amplio intervalo de variables de preparación, utilización en cantidades catalíticas, sencilla manipulación y recuperación, y alto rendimiento y selectividad, lo que las convierte en materiales útiles para establecer tecnologías amigables con el medio ambiente. En la industria, algunas arcillas sirven para el desengrasado de los tejidos y de las pieles, para la decoloración de grasas y aceites, para la refinación del petróleo y como base de pinturas y cauchos. Además pueden ser utilizadas como adsorbentes, catalizadores, soportes de catalizadores, intercambiadores iónicos, agentes decolorantes, etc., dependiendo de sus propiedades específicas [Ocaña, 2005].

En general se caracterizan por presentar una estructura laminar, tamaño de partícula pequeño y se pueden clasificar de forma general en dos grupos: arcillas catiónicas y arcillas aniónicas. Las arcillas catiónicas son muy comunes en la naturaleza y están formadas por láminas de aluminosilicatos con carga negativa, de

manera que entre las mismas se sitúan cationes para compensar la carga, mientras que las arcillas aniónicas están constituidas por láminas con carga positiva de hidróxidos metálicos, situándose los aniones y el agua en el espacio interlamilar, balanceando la carga [Vaccari, 1998].

Las arcillas aniónicas, se conocen como hidróxidos dobles laminares (*layered double hydroxides* (LDH's)), o como materiales tipo HT [Climent, 2004], debido probablemente a que es la hidrotalcita (hidroxicarbonato de Mg y Al, descubierto en 1842), el LDH mayormente estudiado. Estos materiales son nombrados de diferentes maneras según la composición y la simetría de los minerales. En la tabla 2.1 se presentan algunos de los materiales más representativos [Auerbach, 2004].

Tabla 2.1. Composición, parámetros cristalográficos y simetría de algunas arcillas aniónicas naturales

Mineral	Composición química	Parámetros de la celda unitaria		Simetría
		a(nm)	c(nm)	
Hidrotalcita	$Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	0,305	2,281	3R
Manasseita	$Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	0,310	1,560	2H
Pyroaurita	$Mg_6Fe_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	0,311	2,341	3R
Sjogrenita	$Mg_6Fe_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	0,311	1,561	2H
Stichtita	$Mg_6Cr_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	0,310	2,340	3R
Barbertonita	$Mg_6Cr_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	0,310	1,560	2H
Takovita	$Ni_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	0,302	2,259	3R
Reevesita	$Ni_6Fe_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	0,308	2,305	3R
Meixnerita	$Mg_6Al_2(OH)_{16}(OH)_2 \cdot 4H_2O$	0,305	2,292	3R
Coalingita	$Mg_{10}Fe_2(OH)_{24}CO_3 \cdot 4H_2O$	0,312	3,750	3R

Las arcillas aniónicas normalmente poseen tamaños de partícula mayores que los de los minerales arcillosos, lo que se refleja en los valores del área superficial específica, que para el caso de materiales secos son generalmente menores de 100 m²/g. Es evidente que estos valores se refieren únicamente al área “externa”.

Debido a su estructura particular, las arcillas aniónicas tienen buenas capacidades de intercambio de aniones. En el espacio interlaminar se pueden introducir una gran cantidad de metales en forma aniónica (cromatos, ferro o ferricianatos, entre otros) o cationes que no son compatibles con los centros octaédricos de las capas tipo brucita (por ejemplo, Mo^{4+} o Ir^{4+}), lo que permite preparar materiales con propiedades inusuales.

Las arcillas aniónicas presentan propiedades básicas pobres, sensiblemente menores que las de los óxidos mixtos obtenidos de la descomposición térmica. Se supone que el agua adsorbida inhibe el acceso a los centros básicos de la superficie; sin embargo, la fuerza y la naturaleza de los centros básicos de las arcillas aniónicas secas no han sido aclarados [Ocaña, 2005]. Las propiedades básicas dependen fundamentalmente de su composición, por ejemplo arcillas aniónicas constituidas por Zn/Al, Zn/Cr o Ni/Al son menos básicas que la arcilla Mg/Al [Sels, 2001].

Los materiales tipo HT generan por calcinación, mezclas homogéneas de óxidos térmicamente estables con un tamaño de cristal pequeño. En este tipo de materiales se puede observar un “efecto memoria” el cual les permite reconstituirse a partir del producto de calcinación [Cavani, 1991].

Su presencia en la naturaleza es menos frecuente que en el caso de arcillas catiónicas, pero es relativamente fácil y barata su síntesis en el laboratorio. Las arcillas aniónicas se definen por su composición química, su espaciado basal y la secuencia de apilación.

2.2 Estructura tipo hidrotalcita

Para comprender bien la estructura de las hidrotalcitas se debe tener presente la estructura de la brucita, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, en la cual el catión Mg^{2+} se encuentra coordinado octaédricamente a seis grupos hidroxilo. Estos octaedros están dispuestos de tal manera que comparten sus vértices formando láminas bidimensionales, que se mantienen unidas por puentes de Hidrógeno [Vaccari, 1998]. En la figura 2.1 se representa la estructura de la brucita.

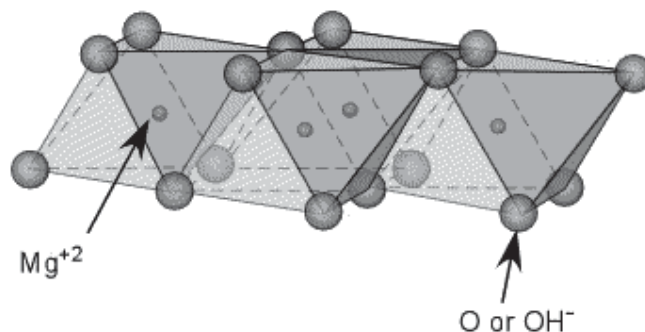


Figura 2.1. Estructura de la brucita, una sola lámina,

Si algunos iones de Mg²⁺ son sustituidos isomórficamente, por cationes Al³⁺, se forma la hidrotalcita, y las capas tipo brucita quedan cargadas positivamente. A consecuencia de esta carga residual positiva, en la región interlaminar se depositan aniones que compensarán la carga y moléculas de agua que estabilizarán la estructura. El catión trivalente siempre se encontrará en menor cantidad que el divalente por lo que la carga residual 0., obliga a que los cationes trivalentes se distribuyan entre los divalentes y no puedan estar muy cerca entre ellos por la repulsión electrostática [Cavani, 1991; Auerbach, 2004].

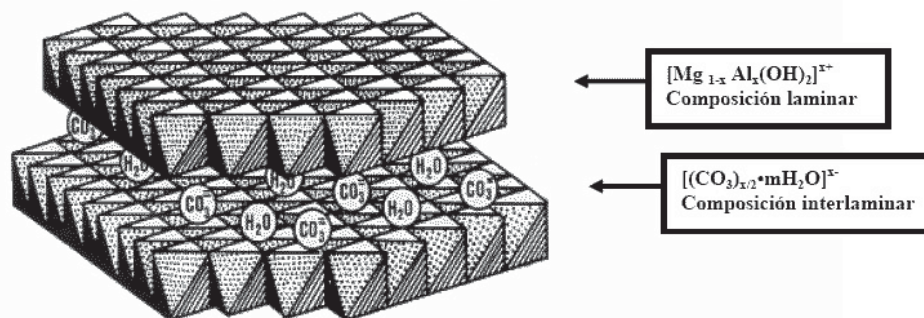


Figura 2.2. Esquema de la hidrotalcita

Las capas de OH⁻ se colocan mediante dos secuencias de apilamiento: simetría romboédrica y hexagonal. Sólo mediante el análisis de difracción de rayos X se puede distinguir entre la existencia de una u otra forma de simetría, ya que ambas presentan las mismas propiedades físicas, al igual que los óxidos mixtos obtenidos por descomposición térmica. La hidrotalcita cristaliza con una secuencia de apilación romboédrica 3R, siendo los parámetros de la celda unidad a y $c = 3 \cdot d_{003}$, mientras que la manasseita, cristaliza con una secuencia de apilación hexagonal 2H, siendo el parámetro de la celda unidad a y $c = 2 \cdot d_{003}$. La forma que se obtiene normalmente mediante síntesis, es la romboédrica, mientras que la hexagonal puede formarse si la síntesis se realiza a temperaturas elevadas [Ocaña, 2005].

2.3 Composición laminar

La variedad de familias de materiales tipo hidrotalcita que se pueden sintetizar es enorme, siendo la fórmula general:

Figura 2.3. Formula química general de las hidrotalcitas

En la que el parámetro x indica la relación molar:

Figura 2.4. Parámetro x , relación molar

El valor que debe alcanzar x para que se obtenga un material tipo hidrotalcita puro está comprendido en el intervalo 0.2 – 0.33, para valores fuera de este rango pueden formarse otros compuestos [Cavani, 1991]. A medida que x aumenta se incrementa la carga positiva de las láminas que ha de ser compensada con los aniones situados en la región interlaminar. Para valores mayores de 0.33 existe un incremento del número de octaedros que contienen Al, generando la presencia de Al vecinos lo que dirige la síntesis hacia la formación de $\text{Al}(\text{OH})_3$. De forma análoga, los valores menores de x significan una elevada densidad de octaedros que contienen Mg, lo que favorece la obtención de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ [Vaccari,1998; Cavani, 1991]. Existe una gran cantidad de combinaciones de iones trivalentes y divalentes que pueden formar LDH's, algunos de los más importantes se muestran en la tabla 2.2.

Tabla 2.2. Metales divalentes y trivalentes comunes en la formación de LDH's

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

Muchos LDH's comunes consisten en los cationes presentados anteriormente. Los iones grandes, como Pd, Cd, Ca, Y y La, pueden ser incorporados en la estructura tipo hidrotalcita distorsionando el apilamiento cercano hasta cierto punto, o haciendo combinaciones con otros cationes como en los sistemas Mg-Cd-Al o Mg-Al-La.

También, aunque menos común, se han utilizado cationes tetravalentes para sustituir parte de los iones trivalentes en LDH's, inclusive se han realizado sistemas de cationes monovalentes como Li-Al o Li-Na-Al. Algunos de estos cationes se muestran en la tabla 2.3 [Auerbach, 2004].

Tabla 2.3. Cationes monovalentes y tetravalentes capaces de integrarse en estructura LDH.

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

Sin embargo aunque todos los cationes que presenten un radio iónico similar al de Mg^{+2} pueden acomodarse en los sitios octaédricos de la estructura tipo brucita.

Existen cationes que aún teniendo un radio iónico adecuado no precipitan en forma de hidrotalcita y lo hacen en otras formas, como por ejemplo el cobre que lo hace en forma de malaquita $[\text{Cu}(\text{OH})_2\text{CO}_3]$. Esto se debe a que es más favorable energéticamente en este caso la formación de estructuras octaédricas distorsionadas [Vaccari, 1998].

2.4 Aniones interlaminares

En cuanto a los aniones localizados en el espacio interlaminar existe un espectro aún más amplio de posibilidades, siempre y cuando el anión no sustraiga al catión metálico de la red [Auerbach, 2004]. El espacio interlaminar está determinado por el número, tamaño, orientación y fuerza de los enlaces de los aniones y las láminas de LDH's [Cavani, 1991]. Se han reportado muchas clases de aniones en la literatura, algunos de ellos son [Auerbach, 2004]:

- Aniones inorgánicos comunes: haluros, carbonato, nitrato, hidroxilo, sulfato, bifostato, dibifosfato, perclorato, dicromato, cromato, permanganato.
- Aniones orgánicos: carboxilatos, dicarboxilatos, alquilsulfatos, alquensulfatos, t-butanoato, glicolato, glicerolato.
- Aniones poliméricos: polivinilsulfonato, poliestirensulfonato, poliacrilato, polianilina, polietilen glicol.
- Aniones complejos: CoCl_4^{-2} , NiCl_4^{-2} , IrCl_6^{-2} , $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}$, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3}$, $\text{Mo}(\text{CN})_8^{-4}$, $\text{Mo}(\text{CN})_8^{-3}$, $\text{Ru}(\text{CN})_6^{-4}$, $\text{Ru}(\text{CN})_6^{-3}$, $\text{Co}(\text{CN})_6^{-3}$.
- Ligantes macrocíclicos y sus complejos metálicos: derivados de porfirinas y ftalocianinas y sus complejos de cobre (II), cobalto(II), Manganeso (III), Zinc(II).
- Iso y heteropolioxometalatos: $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{-6}$, $\text{W}_7\text{O}_{24}^{-6}$, $\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}^{-6}$.
- Aniones bioquímicos: aminoácidos, DNA (500-1000 pares de bases), ATP, ADP, AMP.

Los únicos problemas que pueden surgir en la preparación de compuestos con aniones diferentes del carbonato derivan de la dificultad de evitar cualquier contaminación por CO_2 , y la inestabilidad de los aniones en el intervalo de pH en el que la síntesis de compuestos tipo hidrotalcita tiene lugar. Esto puede ocurrir cuando se realiza el intercambio del anión interlaminar y no se toman precauciones

especiales para evitar la presencia de CO₂ atmosférico (que se incorpora rápidamente al espacio interlaminar como carbonato).

Las moléculas de agua y los aniones se sitúan en el espacio interlaminar, las propiedades físicas y estructurales evidencian que se encuentran desordenadas, con lo que se piensa que existe un estado cuasi-líquido [Sels, 2001]. El contenido de agua depende de la temperatura, la presión de vapor del agua y la naturaleza de los aniones presentes. Por ejemplo, las arcillas catiónicas que contienen nitratos o carbonatos pueden perder sobre un tercio del agua interlaminar a temperaturas bajas (<373 K). Además, los sólidos microcristalinos pueden adsorber una gran cantidad de agua en la superficie de los cristales, unido este fenómeno al de las reacciones de deshidratación y deshidroxilación [Vaccari, 1998].

2.5 Métodos de síntesis

Los compuestos HT son capaces de interactuar con un amplio rango de variables, naturaleza y relación de los cationes, tipo y carga de los aniones de compensación, cantidad de agua interlaminar, morfología y tamaño de cristal. Solo algunas de estas variaciones aparecen en la naturaleza siendo el carbonato, el anión más abundante.

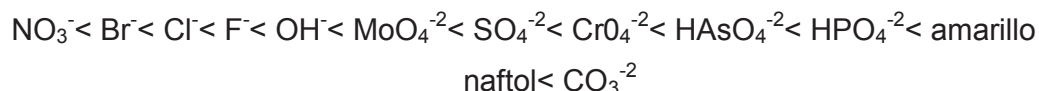
En la tabla 2.4 se reportan las variables que han sido reportadas como factores determinantes en las propiedades de las arcillas aniónicas sintéticas, estas variables hace posible producir materiales capaces de cumplir requerimientos específicos [Vaccari, 1999]. Por ejemplo, se han reportado materiales HT con Cu como catalizadores en la hidroxilación de fenol, otros catalizadores HT con Fe en la reacción de reducción de nitrobenzono, hidrotalcitas de Ni-Al con VO₃⁻ han mostrado altos rendimientos y selectividades en la apertura de anillos epóxidos, entre otros [Sels, 2001].

Tabla 2.4. Factores que influyen en la síntesis de arcillas aniónicas

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

Las variables de preparación que se manejan y la forma en la cual se manipulan dependen del tipo de síntesis que se adopte. Todas las síntesis directas involucran la formación de las láminas de hidróxidos mediante procesos de nucleación y crecimiento, existen diversas técnicas como [Auerbach, 2004]:

- ❖ Precipitación: Se parte de una solución de los metales deseados, el anión interlaminar requerido y una base. Incluye variaciones como la titulación a pH variable, a pH constante o precipitación amortiguada.
- ❖ Coprecipitación: involucra la adición constante de una solución de los cationes y de una solución de la base, simultáneamente, a un recipiente con agitación vigorosa. La adición causa gradientes de concentración.
- ❖ Precipitación amortiguada: incluye la utilización de un “amortiguador” durante la precipitación. Con este tipo de técnica la relación deseada de metal-metal es controlada por la cantidad de base añadida.
- ❖ Coprecipitación en medio no acuoso: ideal para realizar películas transparentes de hidrotalcitas. La coprecipitación se realiza en varias soluciones de alcoholes para formar materiales LDH con alcóxidos y aniones inorgánicos intercalados.
- ❖ Intercambio de iones de un precursor LDH: los aniones interlaminares son intercambiables siendo el orden:



Este orden es una consecuencia de la carga, la densidad de carga, y uniones de Hidrógeno. Esta técnica es ampliamente usada para generar materiales pilareados.

- ❖ Preparación a partir de óxidos e hidróxidos: involucra la reacción de hidratación de los óxidos y/o hidróxidos metálicos en la presencia de un anión. El ejemplo más claro tiene que ver con el uso del efecto memoria de las hidrotalcitas, se calienta un LDH, se lleva hasta un óxido mixto y este se rehidrata en presencia del anión deseado.
- ❖ Preparación por sol-gel: este proceso consta de la formación de una suspensión coloidal móvil, que luego solidifica formando un gel debido a uniones cruzadas internas. Los materiales preparados con esta técnica exhiben buena homogeneidad, un control relativamente bueno de la estequiometría, alta área específica y alta porosidad. La preparación de LDH es el resultado de la hidrólisis y polimerización de una solución de alcóxidos metálicos, primero los alcóxidos son disueltos en un solvente orgánico con reflujo, a esta solución se le agrega agua lentamente, causando uniones cruzadas, Mg/Al y formando un LDH.
- ❖ Preparación por reacción de óxidos/hidróxidos metálicos con sales: inicia con la impregnación de iones metálicos provenientes de sales sobre superficies de óxido o hidróxidos metálicos con la subsecuente incorporación de estos a la red.
- ❖ Precipitación homogénea: es un proceso por medio del cual uno de los reactivos para generar un material altamente insoluble es generado “in situ”, con esto se evita la supersaturación masiva mientras se mezclan los reactivos, reduciendo el número de núcleos formados, generando productos mejor cristalizados. Este criterio se ha aplicado para la formación de carbonatos de LDH mediante la hidrólisis lenta de la urea, la cual genera amoníaco (base) y bicarbonato en equilibrio con carbonato de amonio.
- ❖ Preparación vía aluminato: una solución que contiene aluminio es tratada con la cantidad estequiométrica de base (6 OH por cada Al) seguido de la adición del metal divalente a formar el LDH, ya sea en sal, carbonato, óxido o hidróxido. Se obtienen materiales con un alto orden y áreas ligeramente menores comparadas con otros métodos de síntesis.
- ❖ Preparación a partir de metales: se inicia con la forma elemental de los metales, a diferencia de los métodos donde se parte de las sales metálicas, esta síntesis incluye un paso adicional de oxidación. Es raramente usada.

- ❖ Preparación por oxidación: incluye la oxidación de las especies formadoras del LDH, introduciendo aire u oxígeno durante la etapa de envejecimiento. También se logra incorporando otros agentes oxidantes como el ácido perclórico o peróxidos.

Por lo general los materiales sintetizados requieren un tratamiento de envejecimiento para incrementar su uniformidad y cristalinidad, puede incluir calentamiento y reflujo ligero. El envejecimiento probablemente ocurre a través de la maduración Ostwald, en la cual se forman cristales más largos y perfectos a partir de partículas más pequeñas en solución mediante procesos de disolución/reformación. Otros tratamientos que incrementan la cristalinidad incluyen microondas y procesos hidrotérmicos. Estos últimos favorecen la disolución y recristalización mediante el calentamiento de la solución durante la formación de los LDH's.

Se han realizado estudios sobre cómo afecta la síntesis de los materiales HT sobre la actividad catalítica y su morfología [Greenwell, 2006; Climent, 2004], comparando la síntesis de sol-gel, coprecipitación y precipitación homogénea a partir de la hidrólisis de la urea, demostrando que este último método de síntesis genera materiales más cristalinos y con un mayor tamaño de partícula. Estos catalizadores también presentan una mayor actividad catalítica para la reacción de condensación de la acetona [Greenwell, 2006].

2.6 Descomposición térmica

Como se mencionó anteriormente, a partir de las hidrotalcitas se puede obtener óxidos mixtos HT's mediante la descomposición térmica. Estas transiciones dependen cualitativa y cuantitativamente de muchos factores tales como la naturaleza y las cantidades relativas de los cationes, el tipo de aniones, la cristalinidad y la atmósfera de calefacción (para cationes de valencia variable como Co^{2+} , Fe^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{3+}) [Cavani, 1991]. La descomposición térmica de hidrotalcitas generalmente involucra procesos endotérmicos de deshidratación, deshidroxilación y remoción de aniones interlaminares [Auerbach, 2004], estos procesos están determinados por la humedad de la muestra, la estabilidad de las especies interlaminares y las posibles interacciones entre los aniones interlaminares y las

láminas de hidrotalcita que involucran a los grupos hidroxilo de la hidrotalcita [Palmer, 2009].

El análisis mediante microscopía electrónica de barrido sugiere que durante la descomposición térmica el vapor de agua y el dióxido de carbono escapan a través de los huecos en la superficie, sin cambios apreciables en la morfología del cristal o la relación M^{2+}/M^{3+} de las capas tipo brucita. De acuerdo con este mecanismo, el área superficial aumenta considerablemente y posteriormente un incremento de la temperatura origina la formación de la espinela estequiométrica provocando un descenso brusco en el área superficial [Ocaña, 2005].

Las propiedades más interesantes de estos óxidos mixtos se resumen en los siguientes puntos:

- ❖ área superficial específica en el intervalo 100-300 m²/g
- ❖ interdispersión homogénea de los elementos
- ❖ estabilidad térmica incluso en condiciones reductoras, con la formación de muy pequeños y estables cristales metálicos.

Los procedimientos de impregnación para la preparación de los catalizadores metálicos normalmente no consiguen dispersiones elevadas del metal debido a los efectos sinérgicos entre los elementos. Una alta dispersión favorece el desarrollo de propiedades básicas o hidrogenantes inusuales.

2.7 Efecto memoria

Una de las propiedades más interesantes que presentan los materiales con estructura de hidrotalcita es que después de someterse a calcinación pueden recuperar su estructura original al ponerse en contacto con disoluciones que contienen el anión inicial u otro diferente e incluso en determinadas condiciones se puede producir al ponerlo en contacto con vapor de agua o CO₂ de allí el nombre de “efecto memoria” [Cavani, 1991]. Esta reconstrucción será completa si se ha producido la calcinación a temperaturas bajas. Si contiene metales de transición en su estructura es más difícil que se produzca la reconstrucción que si contiene cationes con una configuración electrónica determinada (d0 o d10), probablemente debido a la estabilidad proporcionada por la espinela formada. Este método permite

obtener un sólido básico tipo Brønsted de fuerza moderada pero suficiente para catalizar varias reacciones de interés en química orgánica (condensación aldólica, condensación de Knoevenagel, adición de Michael, entre otras) [Sels, 2001].

2.8 Basicidad de las hidrotalcitas

Al someter a las hidrotalcitas a tratamiento térmico se pone de manifiesto la basicidad debida a tres tipos de centros [Cosimo, 2002]:

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

La fuerza de los sitios básicos en las hidrotalcitas calcinadas a $600^{\circ}C$ es 150 veces mayor que en el caso de MgO puro (también calcinado a $600^{\circ}C$), siendo los valores del área específica en la hidrotalcita calcinada a $600^{\circ}C$ entre 3 y 4 veces mayor [Schaper, 1989].

Se ha demostrado que el comportamiento básico de las hidrotalcitas se ve modificado por el anión interlaminar (CO_3^{2-} , NO_3^- , SO_4^{2-} y Cl^-), lo que destaca la importancia de la naturaleza del anión interlaminar [Raja, 1999].

Los centros de un catalizador heterogéneo básico actúan a partir de tres mecanismos:

- Abstracción de un protón: En la superficie de los sólidos básicos existen centros activos que actúan como bases. Estos centros abstraen protones de las moléculas de reactivo (AH) para formar carbaniones (A^-). El centro básico sobre la superficie del sólido, B^- , actúa como base de Brønsted.

Figura 2.5. Abstracción de un protón

- Activación de los reactivos sin abstracción del protón: Reactivos como las cetonas y aldehídos se activan en centros básicos sin la transferencia de un protón. En este caso los centros básicos B⁻ actúan como base de Lewis.

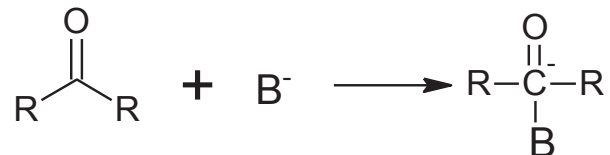


Figura 2.6. Base de Lewis

- Acción simultánea de centros básicos y ácidos: Un ejemplo es el óxido de magnesio.

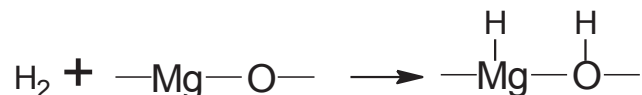


Figura 2.7. Par ácido-base, oxígeno-catión metálico

En términos generales, las reacciones que suceden en la superficie de los óxidos anfotéricos se rige por interacciones ácido-base. El comportamiento ácido-base de los grupos hidroxilo superficiales se ilustra en la siguiente figura:

1

2

Figura 2.8. Sistema ácido-base de hidroxilos superficiales

En la figura 2.8, M indica el catión metálico, la etapa 1 corresponde al equilibrio en condiciones ácidas y la etapa dos al equilibrio en condiciones básicas. La acidez del óxido se relaciona con la electronegatividad del catión: cuanto más electronegativo sea, más ácido es el óxido. Algunos óxidos de interés se clasifican según su acidez: $\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{TiO}_2 > \text{SiO}_2 > \text{MgO}$. Esta disminución en el carácter ácido de los cationes en la serie anterior parece dependiente del pequeño radio iónico y la baja electronegatividad, mientras que la disminución en las propiedades básicas de los oxígenos se ha relacionado con el grado de covalencia de los compuestos, de manera que estos óxidos se clasifican: MgO como básico, Al_2O_3 , TiO_2 y Fe_2O_3 como

ácidos y SiO₂ como óxido neutro, basándose en la adsorción de piridina [Ocaña, 2005].

2.9 Fotocatálisis

Cuando se habla de fotocatálisis se hace referencia a una reacción fotocatalítica que involucra la absorción de luz por parte de un catalizador. En la fotocatálisis heterogénea se utiliza un semiconductor estable para estimular en la interface sólido-líquido la siguiente reacción global [Srivastava, 2005; Peiró, 2003]:

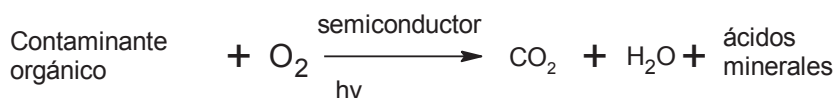


Figura 2.9. Reacción general de fotodegradación

Para que la reacción fotocatalítica ocurra, se requiere la formación de pares hueco-electrón, estos se generan cuando el semiconductor absorbe fotones con energía igual o mayor para mover un electrón desde la banda de valencia hasta la banda de conducción, una vez creados estos pares hueco-electrón estos se desplazan sobre la superficie para recombinarse y producir energía térmica, o para participar en las reacciones redox con los compuestos adsorbidos sobre el semiconductor. Generalmente los huecos oxidan moléculas de agua para formar radicales hidroxilo y los electrones se transfieren a moléculas de oxígeno para la generación de radicales superóxido, este último evita la recombinación de pares hueco-electrón y reacciona con el agua para generar más radicales hidroxilo que son altamente reactivos siendo responsables de la degradación de contaminantes [Kabra, 2004]

En la figura 2.4 se muestra el proceso de oxidación del fenol, el cual es usualmente utilizado como compuesto modelo para estudios de tratamientos avanzados de aguas residuales, ya que es un compuesto altamente tóxico y es uno de los compuestos más ampliamente usados como materia prima en la industria química, algunos de los compuestos fenólicos más tóxicos son usados como pesticidas y agentes antibacteriales [Liotta, 2009; Srivastava, 2005].

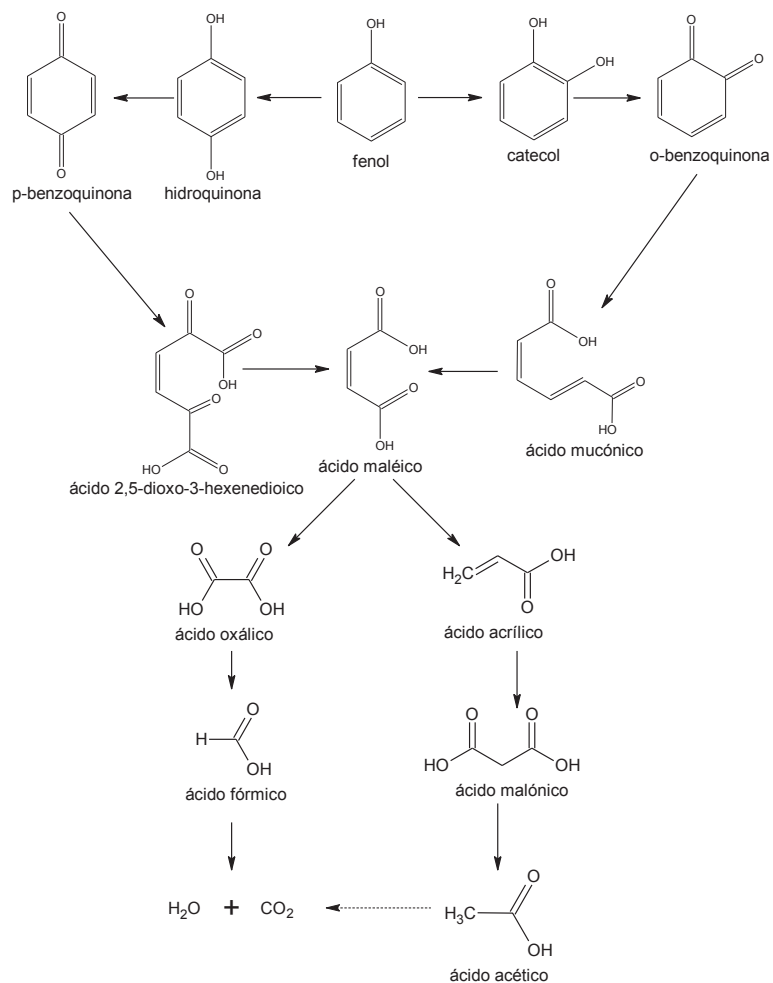


Figura 2.10. Esquema simplificado de la oxidación de fenol

2.10 Transesterificación: síntesis de Biodiesel

Transesterificación es el término general usado para describir una importante clase de reacciones orgánicas donde un éster es transformado en otro mediante un intercambio del grupo alcóxido. Cuando el éster original se hace reaccionar con un alcohol el proceso de transesterificación es llamado alcoholisis, pero ambos términos se utilizan como sinónimos. En la reacción de transesterificación el grupo alcóxido del éster es remplazado por otro siguiendo el esquema de la figura 2.5.

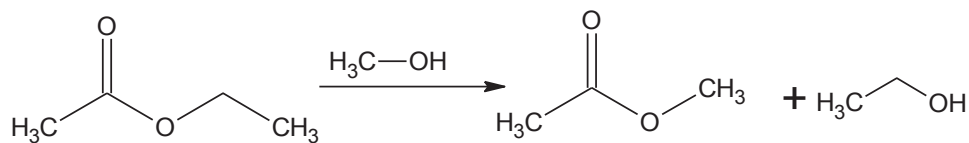


Figura 2.11. Reacción de transesterificación

La reacción puede ser catalizada por un ácido o base fuerte. El principal componente de los aceites vegetales son los triacilglicerolos (TAG), mejor conocidos como triglicéridos, los cuales son poliésteres derivados del glicerol, un polialcohol con tres grupos hidroxilos.

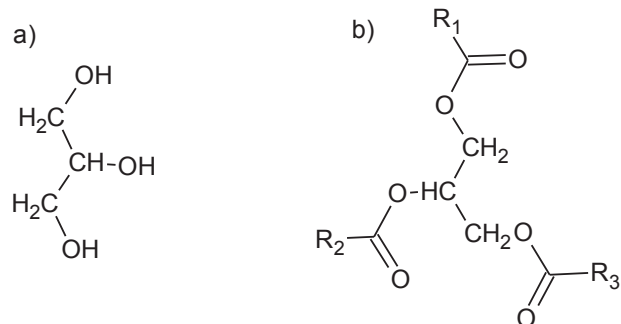


Figura 2.12. a) molécula de glicerol b) molécula de TAG donde R₁, R₂ y R₃ representan cadenas carbonadas de distinta longitud

El TAG y el alcohol reaccionan en presencia del catalizador. Esta transformación consiste en tres reacciones reversibles consecutivas, donde los triglicéridos son convertidos a diglicéridos, y estos a su vez a monoglicéridos seguidos de la transformación de los monoglicéridos a glicerol. En cada de una de estas etapas se genera un éster por lo que al final de la reacción global se obtienen tres moléculas de éster a partir de una molécula de triglicérido.

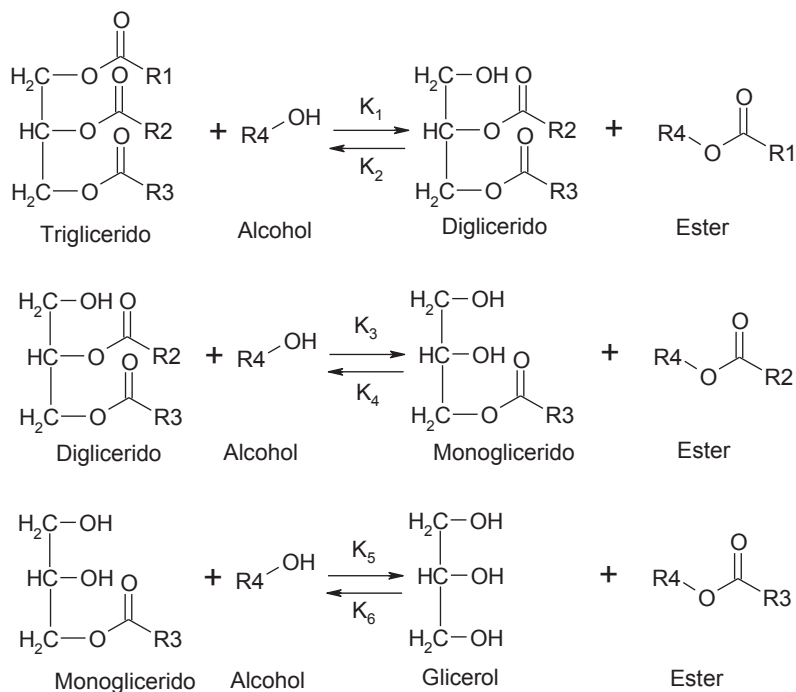


Figura 2.13. Reacción de transesterificación completa de un TAG

Estequiométricamente una molécula de triglicérido consume 3 moléculas de alcohol, sin embargo como las transesterificaciones que ocurren son reacciones reversibles se busca desplazar el equilibrio hacia el lado de los productos, por lo que en general se utilizan relaciones mayores de alcohol-triglicérido. Diferentes alcoholes como el metanol, etanol, butanol y propanol se han usado para esta reacción, pero por disponibilidad y costo frecuentemente se selecciona el metanol [Zabeti, 2009].

La presencia de un catalizador acelera considerablemente el ajuste del equilibrio, para alcanzar altas conversiones el alcohol debe de ser usado en exceso. Las reacciones de transesterificación son usualmente catalizadas por la adición de una base o un ácido. Las bases pueden catalizar la reacción removiendo un protón del alcohol haciéndolo más reactivo, mientras que los ácidos pueden donar un protón al grupo carbonilo con el fin de aumentar su reactividad [Demirbas, 2008].

Los catalizadores homogéneos muestran un excelente desempeño en la transesterificación para obtener biodiesel. Los problemas asociados con los catalizadores homogéneos son el alto consumo de energía, la formación de estearatos indeseables (jabones) que son subproductos de la reacción de los ácidos grasos libres, una separación costosa del catalizador homogéneo y la mezcla de reacción y el empleo de una gran cantidad de agua para la separación y el lavado de los productos. El uso de los catalizadores heterogéneos parece ser una atractiva solución ya que pueden ser más fácilmente removidos de la mezcla de reacción. Las reacciones de saponificación (formación de estearatos) son evitadas, esto permite el uso de aceites vegetales o grasas animales con alto contenido de ácidos grasos libres así como aceites usados de restaurantes y procesadoras de alimentos. La síntesis de biodiesel podría hacerse más barata usando catalizadores sólidos debido al reúso del catalizador y la posibilidad de llevar a cabo la transesterificación y la esterificación de manera simultánea [Vyas, 2010]. En la tabla 2.5 se exhiben algunos catalizadores heterogéneos reportados por Helwani en el 2009, estos catalizadores para la síntesis de biodiesel fueron estudiados en diversos trabajos de investigación.

Tabla 2.5. Algunos catalizadores sólidos usados en la transesterificación de aceites vegetales, M/A=relación metanol/aceite, tr=tiempo de reacción, T=temperatura, %C=% de conversión

Aceite vegetal	Catalizador	M/A	tr (h)	T (°C)	% C
Mezcla de aceites vegetales	Silica mesoporosa impregnada de MgO	8	5	220	96
Aceite de soya	WO ₃ /ZrO ₂ , Zirconia-Alumina y óxido de estaño sulfatado	40	20	200-300	90
Aceite de soya	La/Zeolita beta	14.5	4	160	48.9
Aceite de palma	Hidrotalcita Mg-Al-CO ₃	30	6	100	86.6
Aceite de colza	CaTiO ₃ , CaMnO ₃ , Ca ₂ Fe ₂ O ₅ , CaZrO ₃ , CaO-CeO ₂	6	10	60	90
Aceite de soya	MgO, MgAl ₂ O ₄	3	10	65	57
Aceite de girasol	CaO/SBA-14	12	5	160	95
Aceite de soya	MgO, ZnO, Al ₂ O ₃	55	7	70, 100, 130	82
Aceite de soya	CaO, Ca(OH) ₂ , CaCO ₃		2	65	99
Aceite de jatropha	CaO	9	2.5	70	93
VO	Cs-heteropoliácido, SO ₄ ⁻² /ZrO ₂ , SO ₄ ⁻² /Al ₂ O ₃ , SO ₄ ⁻² /SiO ₂ , WO ₃ /ZrO ₂	19.4	1	75	70
Aceite de colza	Mg-Al HT	6	4	65	90.5
Aceite de soya	CaO, SrO	12	0.5-3	65	95
Aceite de soya	ETS-10	6	24	120	94.6
Aceite de algodón	Mg-Al-CO ₃ HT	6	12	180-210	87

Capítulo 3. Metodología

3.1 Síntesis

El método de coprecipitación modificado fue empleado para la preparación de los materiales catalíticos. Se realizaron cálculos con una base de 75 g de $Zn(NO_3)_2$, determinando los moles correspondientes para el Zn, Al y La y se utilizó una relación mol Zn/(Al+La) igual a 2, o $(Al+La)/(Al+La+Zn)=0.33$. Para esto se partió de las sales que se muestran en la tabla 3.1.

Tabla 3.1. Reactivos utilizados para síntesis

Reactivo	Formula	Marca
Nitrato de Zinc	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Aldrich
Nitrato de Aluminio	$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	Aldrich
Nitrato de Lantano	$La(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	Aldrich
Cloruro de Lantano	$LaCl_3 \cdot 6H_2O$	Stream Chemicals
Acetilacetato de Lantano	$La(C_5H_7O_2)_3$	Aldrich
Urea	NH_2CONH_2	Aldrich

Se disolvieron las cantidades necesarias de las sales precursoras, en la tabla 3.2 se muestran las cantidades en gramos de la síntesis de los materiales de la serie N, en un volumen de 2 litros, con agitación y calentamiento durante 12 horas, en un sistema con reflujo. Una vez disueltas, se agregó la urea calculada para generar los hidróxidos y se deja añejar durante 24 horas, con agitación y calentamiento.

Tabla 3.2. Cantidades utilizadas en las síntesis de los materiales, en gramos, %SAL es el porcentaje de sustitución de Al por La.

$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	$La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	Material	%SAL
75	46.817	0.445	ZAL1NO3	1.007
75	46.331	0.900	ZAL2NO3	2.015
75	44.361	2.755	ZAL6NO3	6.174
75	42.309	4.688	ZAL10NO3	10.533

La suspensión obtenida, se filtró a vacío y se lavó con agua desionizada en ebullición. Se realizaron de 6-8 lavados, y la torta obtenida por filtración se secó a 100 °C en una estufa durante 24 horas.

El material seco se trituró, pesó, etiquetó y almacenó. Se sintetizaron materiales semejantes a los anteriores, pero esta vez usando cloruro de lantano como fuente de lantano, y otra serie usando acetilacetato de lantano.

Los materiales fueron activados mediante la calcinación a 400°C durante 5 h, con una velocidad de calentamiento de 1 °C/min. Posteriormente, los materiales se enfriaron a 100°C. Finalmente, los catalizadores se pesaron, sellaron, etiquetaron y almacenaron, en desecadores para evitar su rehidratación y absorción de otras especies, para su uso posterior en reacción.

3.2 Caracterización

3.2.1 Absorción atómica

Para la determinación de la composición de los materiales sintetizados se usó la absorción atómica. Para esto se pesaron 0.5 g de catalizador y se llevaron hasta 700°C de temperatura, posteriormente, se pesaron los óxidos mixtos generados y se colocaron en matraces de 50 ml, se agregaron 5 ml de ácido nítrico concentrado y 5 ml de ácido clorhídrico 1 molar para la digestión de los óxidos. Se aforaron los matraces obteniéndose una solución concentrada que se utilizó para obtener mediciones de lantano que se encuentra en menor proporción de acuerdo al método de síntesis. Se realizaron dos disoluciones más, la primera de 1/100, a partir de la cual se realizaron las mediciones de aluminio, y a partir de esta se generó otra disolución de 1/50 para las mediciones de Zinc. Las mediciones se realizaron en un equipo AA3100 de la marca PERKIN ELMER.

3.2.2 Difracción de rayos X

Una de las principales aplicaciones de la difracción de rayos X es la determinación de estructuras cristalinas. El tamaño y la geometría de la celdilla unitaria se deducen de las posiciones angulares de los picos de difracción, y la disposición de los átomos en la celdilla se deduce de la intensidad relativa de estos picos. Otras aplicaciones de los rayos X incluyen el análisis químico cualitativo y

cuantitativo, la determinación del tamaño de grano y las tensiones residuales. La difracción de rayos X se realizó en un Difractómetro Siemens D-5000 empleando radiación de $\text{Cu K}\alpha$ con pasos de $0.02^\circ/\text{s}$, a 40KV y 30mA.

3.2.3 Fisisorción de Nitrógeno

Esta caracterización se realizó en un equipo AUTOSORB-3B QUANTACHROME, utilizándose Nitrógeno líquido y el método BET. Para esto se pesó en la celda del equipo, 0.1 g aproximadamente de material, se montó en el equipo para su desgasificación, se colocó la manta de calentamiento y con una velocidad de $20^\circ\text{C}/10 \text{ min}$ se lleva la temperatura a 350°C . Posteriormente se pesó la muestra desgasificada y se colocó en la terminal para la determinación de las isotermas.

3.2.4 Microscopia electrónica de barrido

Este análisis se realizó para conocer la morfología de los materiales. Para esto se colocó una pequeña porción de catalizador en un soporte cilíndrico de grafito provisto de una cinta adherente de carbono. Se retiró el exceso de muestra y se metalizó con un baño de cobre. La muestra metalizada se colocó dentro del microscopio electrónico de barrido de la marca JOEL modelo JSM-6400 equipado con un espectrómetro de energía dispersada, EDS. Las microfotografías y los microanálisis se capturaron a diversas magnificaciones con el fin de apreciar detalles morfológicos de la muestra.

3.2.5 Análisis termogravimétrico y análisis térmico diferencial

Este análisis se realizó en un equipo Diamond TG/DTA Perkin Elmer Instrument. Para esto las canastillas donde se coloca la muestra y la canastilla de referencia se tararon hasta dar un valor aproximado de cero. En la canastilla para la muestra se pesó aproximadamente 10 mg, se colocó en el equipo y se toma el peso registrado. Se verificó el suministro de gases, Nitrógeno y aire, y a continuación se programó la secuencia de flujos de gases, con una velocidad de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ y se comenzó el análisis, registrando la pérdida de peso continuamente en la pantalla.

3.2.6 Desorción a temperatura programada

Los datos fueron obtenidos en un equipo Micromeritics TPD/TPR 2900 para determinar la basicidad de los catalizadores usando el CO_2 como molécula prueba. En un tubo de vidrio en forma de U, se colocó un sello de fibra de vidrio y se adicionó entre 100-200 mg de catalizador. Posteriormente la celda se colocó en el equipo, se insertó el termopar en el depósito de la muestra, se cerró el horno, se verificaron el Nitrógeno, helio y el dióxido de carbono que sirvieron para el análisis, y se siguió el esquema de calentamiento de la figura 3.1. Las dos primeras etapas de calentamiento sirvieron para remover las especies adsorbidas en el material.

Durante esta etapa se estabilizó el sensor de IR con el que cuenta el equipo, este registra especies presentes en el flujo de salida de la celda. Después se hizo fluir CO_2 por la muestra, parte de este se adsorbió en los sitios básicos del catalizador. Posteriormente el sistema se purgó con He y se calentó hasta una temperatura de $400\text{ }^\circ\text{C}$. En esta última etapa el CO_2 se desorbió de la superficie y fue detectado por el sensor de IR del equipo.

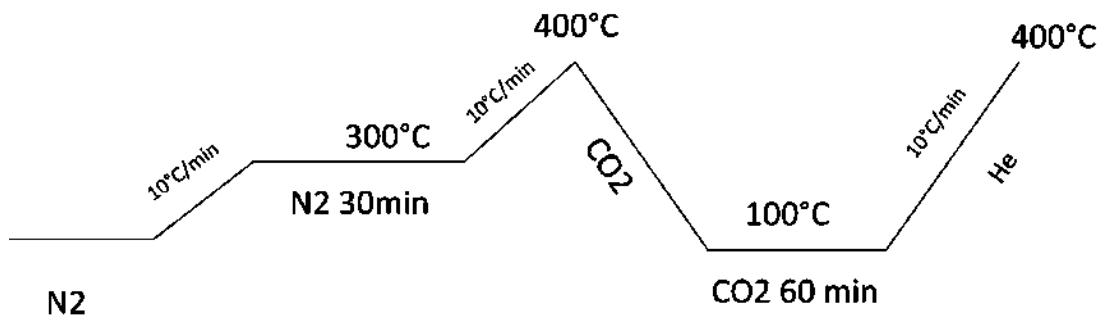


Figura 3.1. Esquema del programa de TPD

3.2.7 Espectroscopia del infrarrojo

Los espectros de infrarrojo, que sirven para identificar las especies orgánicas presentes en el material catalítico, fueron obtenidos en un equipo Spectrum 400 de Perkin Elmer, provisto de un accesorio ATR para muestras sólidas. El equipo se purgó con He antes de utilizarse. Se corrió un blanco sin muestra, que fue el espectro de referencia que se restó automáticamente de los espectros de las muestras que se analizaron. El blanco debe ser determinado en el mismo rango de

barrido, de 400 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} como especificación estándar para moléculas orgánicas, el ATR disminuye este rango de 650 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} . Para la medición se colocó una porción del catalizador y se aplicó una presión de aproximadamente 60 bares, se realizó el análisis con cuatro barridos y se registró el espectro en la computadora.

3.2.8 Reflectancia difusa

Estas pruebas se realizaron en un espectrofotómetro UV-vis CARY 100 con esfera de integración marca VARIAN. Primeramente las hidrotalcitas fueron calcinadas a 400°C con una velocidad de calentamiento de $1^\circ\text{C}/\text{min}$, cuando se enfriaron a una temperatura de 150°C se tomó un poco de muestra y se colocó dentro del portamuestras del espectrofotómetro, y se cubrió con un vidrio de cuarzo, se colocó dentro del equipo y se cerró el compartimento de la muestra. Se seleccionó el método de reflectancia difusa y se inició la adquisición de datos, realizando un barrido desde una longitud de 900 nm hasta 190 nm .

3.3 Pruebas catalíticas

3.3.1 Reacción de fotocatalisis: degradación de fenol

La degradación fotocatalítica de fenol se llevó a cabo en un reactor tipo batch equipado con una lámpara ultravioleta (UV), marca Pen Ray de 115 V con una intensidad de $4400\text{ }\mu\text{Wcm}^{-2}$ que provee una radiación de 254 nm que se sumergió en el interior de la solución, cuenta también con un sistema de aireación por una línea de burbujeo para proveer el oxígeno requerido, con agitación magnética y un enchaquetado alimentado con agua como sistema de enfriamiento. Todo el sistema de reacción se encuentra en un compartimento aislado de la luz.

La solución de fenol empleada en reacción fue una solución aireada de 80 ppm , de la cual se tomaron 200 ml y se colocaron dentro del reactor, se encendió el sistema de agitación y se inició el burbujeo. Previamente los materiales catalíticos fueron calcinados a 400°C durante 5 horas a una velocidad de calentamiento de $1^\circ\text{C}/\text{min}$ y enfriados a 150°C , se pesaron 0.2 g de cada catalizador y se añadieron a la solución.

Todo el sistema de reacción, exceptuando la fuente de radiación UV, se dejó en operación con el catalizador para estabilizar el sistema; después de una hora se tomó la primera muestra tomando este tiempo como el inicial de la reacción; la lámpara UV se encendió comenzando el periodo de fotocátalisis muestreando cada hora con una jeringa equipada con un microfiltro. Las curvas de adsorción se realizaron de manera similar pero sin la fuente de radiación UV.

Las muestras posteriormente fueron leídas en un espectrofotómetro UV-vis CARY 100 con esfera de integración marca VARIAN, donde se realizó un escaneo desde 190 nm hasta 380 nm para cada muestra. También se realizaron lecturas de soluciones de 80, 70, 60, 50, 40, 30, 20 y 10 ppm de fenol para la construcción de la curva de calibración.

3.3.2 Reacción de síntesis de biodiesel a partir del aceite de oliva

Para estos experimentos, primeramente se realizó la reactivación del catalizador, en una mufla a 600°C durante 5 horas, con velocidad de calentamiento de 1°C/min. Posteriormente el catalizador se enfrió a una temperatura de 150°C, el catalizador se pesó y se cargó en los reactores del sistema multi-reactor por lotes de la marca Parr modelo 5000, el cual cuenta con 6 reactores de 250 ml.

Previamente se colocaron en los reactores 20 ml metanol y 5 ml aceite de oliva lo que fijó una relación molar de 100:1 y una relación catalizador/aceite de 0.11 (0.5 g). Se añadió un agitador magnético y se procedió al montaje del sistema de reacción. Los reactores se cerraron, y se realizó una evacuación de aire con argón, generando una atmosfera presurizada inerte dentro del reactor. Las condiciones de agitación y temperatura se establecieron, la primera directamente en la consola del multi-reactor, y la segunda desde la computadora con el software controlador del equipo, la presión dentro del sistema se monitoreó a través de los sensores de presión del equipo.

El tiempo de reacción fue comúnmente de tres horas. Al término de este periodo se detuvo la agitación y se enfrió el sistema. Una vez frío se desmontó el

equipo y la mezcla de reacción se colocó durante dos horas en la estufa programada a 80°C para la subsecuente eliminación de metanol. Después de este tiempo la mezcla generada se colocó en un embudo de decantación para iniciar el lavado con una solución saturada de NaCl para remover el glicerol presente. A la mezcla de metilésteres y aceite se le agregó Na₂SO₃ para retirar la humedad resultante del lavado, se dejó reposar 12 horas, se decantó el biodiesel y los triglicéridos sin reaccionar y se analizaron por medio de Resonancia Magnética Nuclear de Hidrógeno.

Capítulo 4. Resultados

Los materiales son clasificados con las iniciales ZAL que denotan la composición de Zinc-Aluminio-Lantano, seguidas por el %SAL con las que se prepararon, 1, 2, 6 o 10, seguido de la inicial de la sal precursora de lantano con la que se prepararon, siendo N para nitrato, C para Cloruro y A del acetilacetato.

4.1 Caracterización

4.1.1 Absorción atómica

En la tabla 4.1 se exponen las relaciones de La/Zn que se determinaron mediante la técnica de absorción atómica (AA), se puede observar que la serie que se sintetiza en su totalidad con nitratos presenta una menor desviación de la relación teórica, las otras series no presentan una tendencia clara en relación de La/Zn y la sal precursora de la cual se parte para su síntesis.

Tabla 4.1. Relaciones molares de La/Zn

Muestra	%SAL	Teórica	Determinada por AA		
			Serie N	Serie C	Serie A
ZAL1	1	0.005	0.006	0.021	0.019
ZAL2	2	0.010	0.014	0.030	0.024
ZAL6	6	0.031	0.030	0.046	0.058
ZAL10	10	0.053	0.087	0.059	0.082

Las relaciones mayores de La/Zn se pueden interpretar como una precipitación incompleta de Zn, a menor Zn en la muestra mayor será la relación La/Zn.

4.1.2 Difracción de rayos X

Los difractogramas presentados en la figura 4.1 son de los materiales de la serie N y presentan patrones típicos de las hidrotalcitas [Auerbach, 2004]. Para calcular los parámetros de red a partir de los difractogramas de rayos X es necesario

calcular las distancias interlaminares para cada señal, esto se realiza aplicando [Poole, 2003]:

Ecuación 4.1. Ley de Bragg

Donde:

- = es la longitud de onda usada, en este caso de 1.5406 Å
- = es un número entero, 1, 2, 3...
- = es el ángulo que hace el haz de rayos X respecto del plano
- = es el espacio entre los planos, distancia interplanar.

Después de esto, a partir de las distancias entre planos (003), (006) y (009), en $12, 23$ y $34 \ 2\theta$ respectivamente, se calcularon los parámetros de red c' , correspondientes al espaciado interlaminar de las estructuras tipo hidrotalcita formadas, con la fórmula [Auerbach, 2004]:

Ecuación 4.2. Determinación de parámetro C'

Donde:

- = es un numero entero que cumple con la condición 003 correspondiente a las difracciones requeridas para el calculo
- = es la distancia interlaminar, de la que depende el parámetro c
- = son las distancias interplanares calculadas a partir del difractograma.

El parámetro “a” se obtiene directamente de la distancia interplanar de la reflexión (110) a $61 \ 2\theta$, multiplicando esta distancia previamente calculada por dos, este valor es el espaciado interatómico dentro de la lámina [Auerbach, 2004].

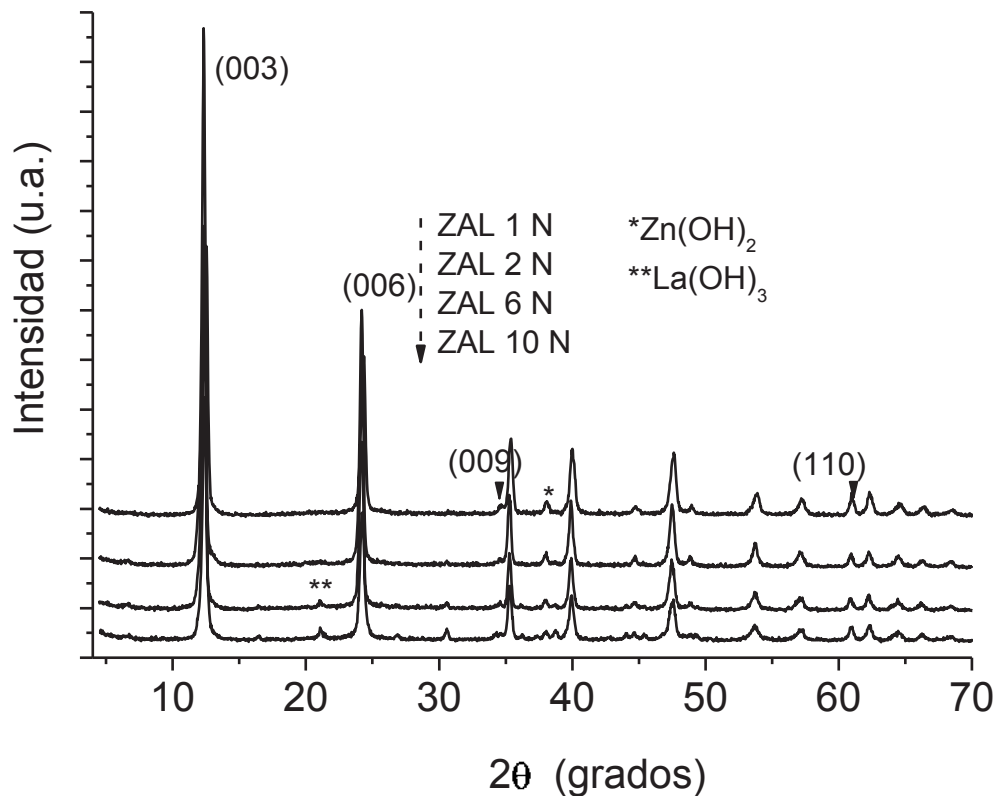


Figura 4.1. Difractogramas de la serie N

Se pueden observar pequeñas señales cerca de $21^\circ 2\theta$ que aparecen conforme se incrementa la cantidad de lantano en la síntesis, esto indica la segregación de La(OH)_3 en los materiales sintetizados [Yan, 2009]. Este comportamiento queda evidenciado en las tres series a partir de 6 % de sustitución.

Las tres series de materiales sintetizados presentan el mismo patrón de difracción de rayos X, siendo la serie N la de mayor cristalinidad. En la tabla 4-2 se condensa la información adquirida de los difractogramas, los parámetros de red calculados a partir de las ecuaciones 4.1 y 4.2.

Es claro que no existe una correlación directa entre las cantidades de Lantano presentes durante la síntesis de los materiales catalíticos y la incorporación de lantano a la red, esto queda evidenciado por los valores del parámetro “a” a lo largo de las series que no se incrementan conforme se incrementa el porcentaje de

sustitución Al:La. El parámetro “a” determinado por la difracción (110) es mayor que para un material Mg-Al con una relación $x=0.25$, con $a=3.04$ [Zeng, 2008], esto es normal debido al mayor radio iónico del Zn^{+2} respecto al Mg^{+2} , y a la incorporación de Lantano que tienen un radio iónico de 1.03 \AA , mucho mayor que el Zn^{+2} con un radio iónico de 0.74 \AA [Auerbach, 2004].

Tabla 4.2. Parámetros de red calculados

Material	Parámetro (\AA)		
	C'	C	a
ZAL1 N	7.554	22.661	3.059
ZAL2 N	7.614	22.842	3.061
ZAL6 N	7.610	22.830	3.065
ZAL10 N	7.594	22.783	3.056
ZAL1 C	7.538	22.615	3.055
ZAL2 C	7.561	22.684	3.055
ZAL6 C	7.549	22.647	3.056
ZAL10 C	7.532	22.596	3.055
ZAL1 A	7.572	22.716	3.065
ZAL2 A	7.557	22.672	3.059
ZAL6 A	7.546	22.637	3.059
ZAL10 A	7.537	22.612	3.059

4.1.3 Fisisorción de Nitrógeno

La adsorción de gas es un método ampliamente usado para la determinación de áreas superficiales y distribución de tamaño de poro. En el contexto de la fisisorción los materiales se clasifican de acuerdo a su porosidad en:

- I. Macroporos: con ancho de poro superiores a los 50 nm
- II. Mesoporos: con ancho de poro entre 2 y 50 nm
- III. Microporos: con ancho de poro menores a 2 nm

Estos límites son arbitrarios ya que el mecanismo de llenado del poro depende la forma del poro y es influenciado por las propiedades adsorptivas y por las interacciones adsorbente-adsorbato [IUPAC, 1985].

En cuanto a las isothermas de adsorción generadas en la fisisorción de Nitrógeno, la mayoría de ellas puede ser clasificada dentro de los 6 tipos, los cuales se mencionan a continuación:

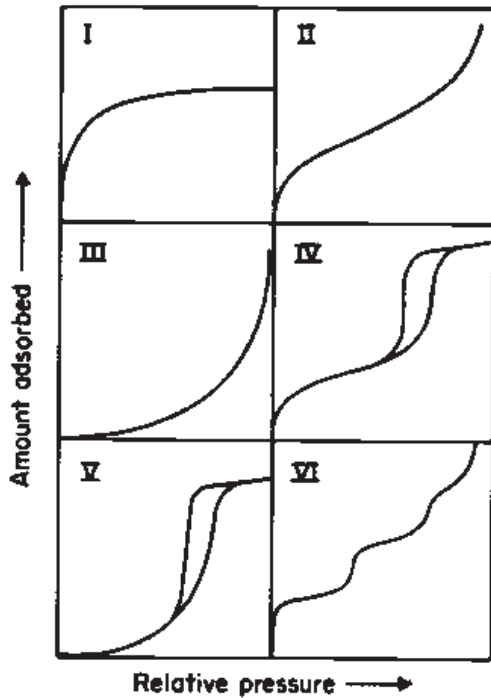


Figura 4.2. Isothermas de fisisorción de Nitrógeno

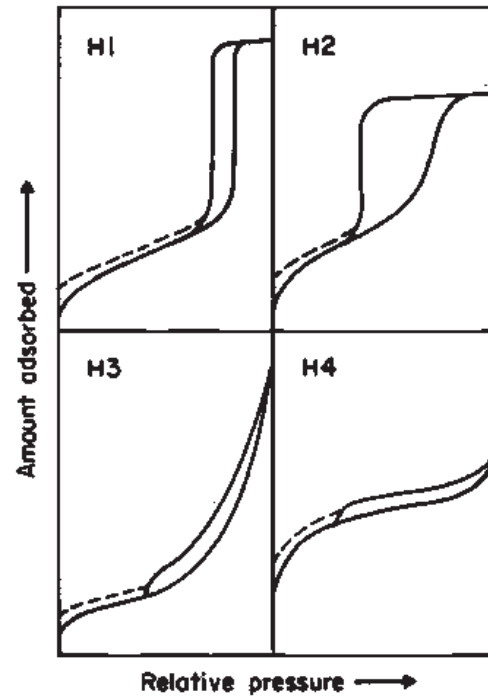


Figura 4.3. Tipos de histéresis

En las isothermas de tipo IV y V se observa el fenómeno de histéresis, es decir las curvas de desorción y adsorción no coinciden, siguen diferentes trayectorias. Este fenómeno es generalmente asociado con la condensación capilar y presenta varias formas que se ilustran en la figura 4.3 [IUPAC, 1985].

El método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) se ha convertido en el método más ampliamente usado para la determinación de áreas de materiales porosos. Utilizando la ecuación:

$$\frac{V}{V_m} = \frac{C}{(C-1)} \frac{p/p_0}{(1-p/p_0)}$$

Ecuación 4.3. Ecuación BET

Donde:

V = es la cantidad de Nitrógeno adsorbido

- = es la cantidad de Nitrógeno adsorbido cuando se ha cubierto la superficie por una monocapa de Nitrógeno
- = la presión del sistema
- = es la presión de saturación
- = es una constante relacionada con la entalpia de adsorción de la monocapa

Una vez calculada la cantidad de Nitrógeno adsorbida en la monocapa se procede a calcular la superficie específica del material a través de la ecuación [IUPAC]:

Ecuación 4.4. área específica BET

Donde:

- = es la superficie específica del material
- = es la cantidad de Nitrógeno adsorbida cuando se ha cubierto la superficie por una monocapa de Nitrógeno
- = es el número de Ávogadro
- = es la superficie de la sección transversal molecular, para el Nitrógeno adquiere un valor de 0.162 nm^2 a 77K
- = es la masa del adsorbente, el material poroso a analizar.

Para los materiales analizados, las isotermas que se obtuvieron de la fisisorción de Nitrógeno son del tipo IV, en el caso de la serie de nitratos, la histéresis producida es mínima, como se puede observar en la figura 4.4, siendo del tipo H3 y la distribución de tamaño de poro muestra un tamaño de poro unimodal cerca de 20 \AA con lo cual se ubican aun dentro de los materiales mesoporosos a pesar de que los primeros puntos de la figura 4.5 denotan la presencia de microporos.

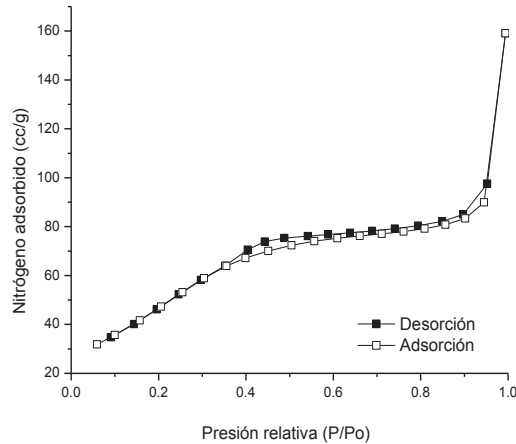


Figura 4.4. Isotermas de adsorción/desorción de la fisisorción de Nitrógeno de ZAL10N

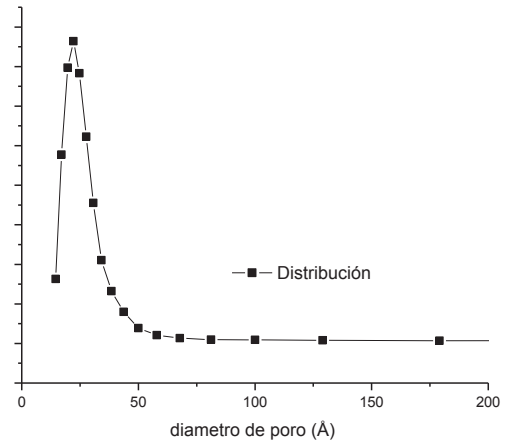


Figura 4.5. Distribución de tamaño de poro de ZAL10N

En general, los materiales sintetizados exhiben áreas específicas próximas a 190 metros cuadrados por gramo teniendo las muestras ZAL1N y ZAL10N un área ligeramente superior a las muestras ZAL2N y ZAL6N. Los diámetros y volúmenes de poro calculados por el método Barrett-Joyner-Halenda (BJH) se muestran en la tabla 4.3.

Tabla 4.3. Resultados del análisis textural de la serie N

Catalizador	Área específica BET (m ² /g)	Diámetro promedio de poro (Å)	Volumen de poro (cm ³ /g)
ZAL1 N	197.2	-	0.1287
ZAL2 N	187.1	19.45	0.4804
ZAL6 N	184.6	22.08	0.1815
ZAL10 N	191.3	22.14	0.2567

En la serie sintetizada con cloruros las isotermas obtenidas de tipo IV presentan histéresis en un mayor grado que las muestras sintetizadas de la serie N o la serie A, conservando la forma de la histéresis tipo H3. También se encontró una distribución de tamaño de poro un poco más disperso, indicando la presencia de poros con diámetros desde 20 Å hasta 65 Å.

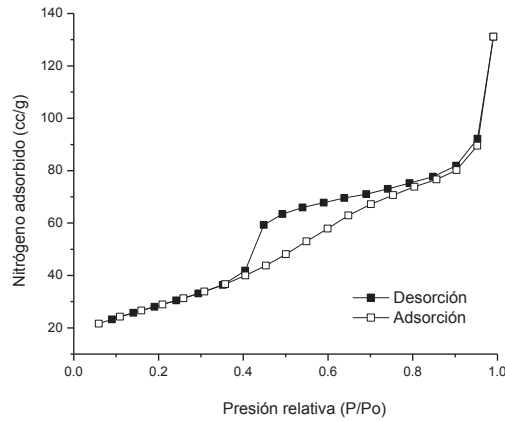


Figura 4.6. Isotermas de adsorción/desorción de la fisiorción de Nitrógeno de ZAL10C

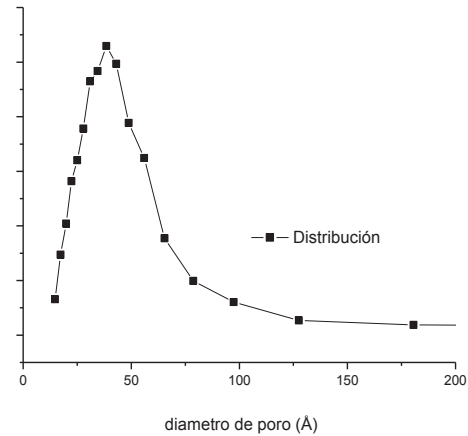


Figura 4.7. Distribución de tamaño de poro de ZAL10C

Las áreas específicas encontradas por el método BET son en general menor en esta serie que las determinadas para la serie N o A, las áreas específicas en esta serie no presentan homogeneidad, siendo variables en un rango de 97 a 130 metros cuadrados por gramo. Los diámetros de poro calculados con el método BJH son mayores a los determinados para las otras series sintetizadas, mientras que los volúmenes de poro no presentan diferencias apreciables entre las series.

Tabla 4.4. Resultados del análisis textural de la serie C

Catalizador	Área específica BET (m ² /g)	Diámetro promedio de poro (Å)	Volumen de poro(cm ³ /g)
ZAL1 C	124.1	38.9	0.2451
ZAL2 C	97.85	42.81	0.2602
ZAL6 C	130.1	34.18	0.4431
ZAL10 C	104.8	38.44	0.2044

Las isotermas de adsorción-desorción de las muestras de la serie A son también isotermas tipo IV en donde la histeresis presente es H3, con una distribución de poro unimodal superior a los 20 Å, lo que ubica a la serie A como materiales mesoporosos, con un desarrollo de microporos menor que el presente en la serie N.

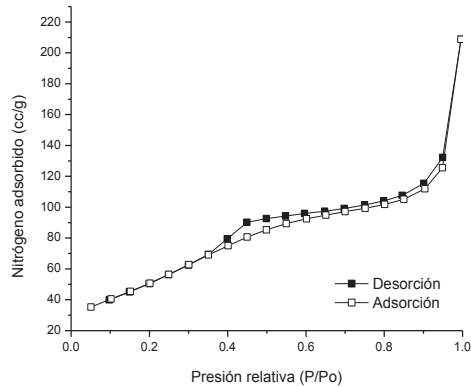


Figura 4.8. Isotermas de adsorción/desorción de la fisisorción de Nitrógeno de ZAL6A

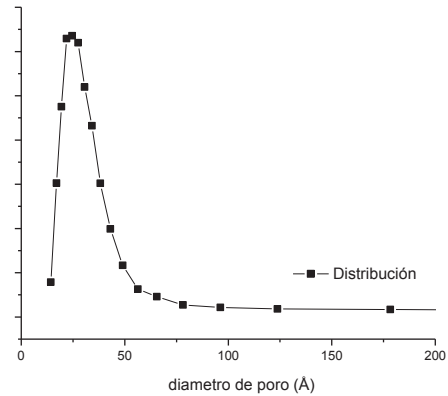


Figura 4.9. Distribución de tamaño de poro de ZAL6A

Las áreas específicas calculadas para esta serie son bastante variables, van desde los 128 hasta los 200 metros cuadrados por gramo, siendo la serie con mayor variación de áreas, pero con diámetros de poro bastante semejantes alrededor de 27 Å según el método BJH utilizado. El volumen de poro dentro de esta serie A no presenta un comportamiento diferente al de las series anteriores.

Tabla 4.5. Resultados de análisis textural de la serie A

Catalizador	Área específica BET (m ² /g)	Diámetro promedio de poro (Å)	Volumen de poro (cm ³ /g)
ZAL1 A	154.1	30.52	0.2293
ZAL2 A	128.2	27.62	0.1732
ZAL6 A	199.3	24.54	0.3324
ZAL10 A	136.7	27.51	0.3395

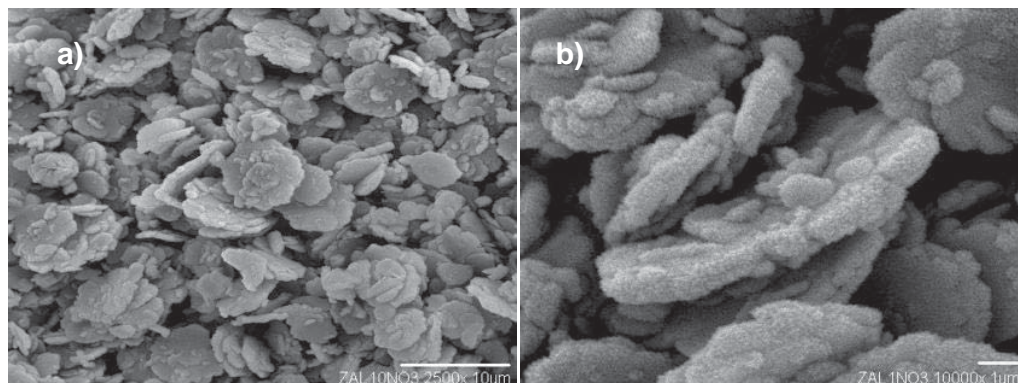
Como se puede observar todos los materiales sintetizados presentan isotermas de adsorción/desorción del tipo IV, este tipo de isoterma es el más común entre los catalizadores industriales, a bajas presiones relativas los procesos de adsorción/desorción siguen mecanismos semejantes, correspondiente a la formación de la monocapa, la presencia de histéresis a presiones relativas mayores indican procesos de condensación capilar dentro de los mesoporos del catalizador.

Congruentemente con la estructura laminar esperada en estos materiales, la presencia de histéresis tipo H3 confirma la existencia de agregados de partículas laminares lo que origina poros en forma de grietas, o fisuras. Este tipo de poros ocasiona que las isothermas de fisisorción de Nitrógeno no presenten adsorción limitante a altas presiones relativas [IUPAC, 1985].

Todos los materiales se encuentran en el límite entre materiales mesoporosos y microporosos, desarrollando cierta cantidad de microporos y mesoporos, todas las gráficas de distribución de tamaño de poro inician con microporos hasta llegar a un máximo correspondiente a un tamaño mesoporoso, excepto por el material ZAL1N que no presenta una curva normal de distribución, esto podría deberse a que este material tiene una importante presencia de microporos y no puede ser tratado como un material mesoporoso.

4.1.4 Microscopia electrónica de barrido

En general, las muestras exhiben una morfología semejante, es decir, aglomerados de placas hexagonales típicas de estos materiales [Auerbach, 2004], como la mostrada en la figura 4.10 a) en el centro de la micrografía. Los grosores de estas placas oscilan en general entre $0.5\ \mu\text{m}$ y $1\ \mu\text{m}$. En las micrografías de los materiales de la serie N se pueden apreciar placas con longitud menor a $10\ \mu\text{m}$ y espesores entre 0.5 y $0.8\ \mu\text{m}$.



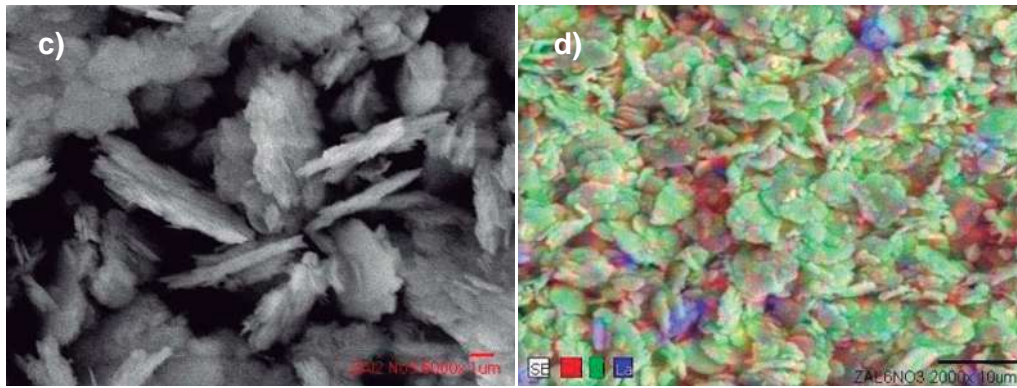


Figura 4.10. Micrografías de SEM a) ZAL10N a 2500X b) ZAL1N a 10000X c) ZAL2N 5000X sin metalización previa d) Mapeo elemental de la muestra ZAL6N, La=azul Zn=rojo Al=verde

En las muestras de la serie C las placas llegan a tener un diámetro desde 4 μm hasta 10 μm con espesores de 0.5 a 1 μm , mientras que en la serie A se llegan a encontrar espesores de hasta 0.3 μm con diámetros de placas de 3 a 5 μm .

En general todos los materiales presentan formación de especies laminares de forma regular y tamaño uniforme, con diámetros de placas mayores a 0.1 μm , valores reportados por esta técnica para materiales tipo hidrotalcita Zn-Al sintetizados por el método de coprecipitación [Kunde, 2009]. Otros materiales HT preparados por la precipitación homogénea presentan grosores comparables pero diámetros de 1 a 1.5 μm [Xi, 2009].

En la figura 4.10 c) es una muestra en la cual no se realizó metalización previa y se alcanza a observar en los bordes de la placas como diversas láminas del material se unen para formar la placa, evidencia del arreglo laminar característico de estos materiales, en la figura 4.10 d) es una micrográfica con mapeo de microanálisis elemental, en todas las series a partir del 6 %SAL se observan concentraciones de La en algunas zonas, denotadas en color azul, esto concuerda con los análisis de rayos X donde a partir de este %SAL en todas las series se observa la señal relacionada a estructuras de lantano segregadas del material HT.

4.1.5 Análisis termogravimétrico y análisis térmico diferencial

El análisis termogravimétrico (TGA's por sus siglas en inglés) brindan información acerca de los mecanismos de termodescomposición que siguen estos materiales, dándose procesos de eliminación de humedad interlaminar, de aniones interlaminares y de grupos hidroxilo laminares formando así los óxidos mixtos tipo Hidrotalcita. Los datos recolectados de microvoltaje conforman el análisis térmico diferencial (DTA por sus siglas en inglés) el cual brinda información acerca de la naturaleza de las transformaciones que experimenta el material a lo largo del TGA, si las pérdidas de peso están relacionadas a procesos endotérmicos o exotérmicos. Para observar con mayor precisión los procesos a lo largo del TGA se obtiene la derivada (DTGA) de la gráfica de peso contra temperatura, definiendo así las temperaturas a la que ocurre la pérdida de peso.

Casi en todas las muestras procesadas se observa el comportamiento del catalizador ZAL1N que se aprecia en la figura 4.11, donde son identificadas dos pérdidas típicas de los materiales tipo hidrotalcita.

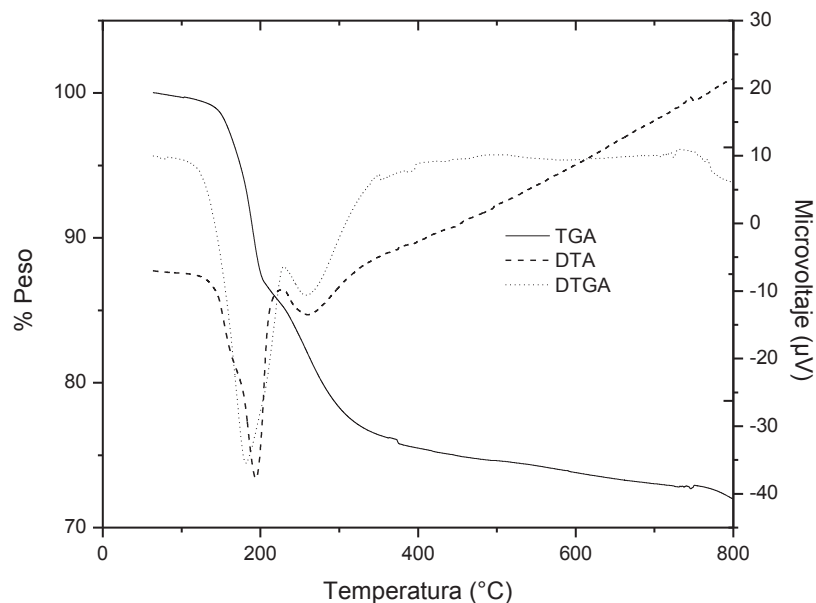


Figura 4.11. TGA/DTA de la muestra ZAL1N

La primera pérdida de peso se da cerca de 200°C, está pérdida es un proceso endotérmico causado por la eliminación de agua interlaminar, mientras que la segunda pérdida de peso, también endotérmica, sucede cerca a los 260°C en donde se pierden grupos hidroxilo y aniones carbonatos [Magalhães, 2008]. La pérdida de peso continúa de manera paulatina a lo largo del TGA. Esta información se reporta en la tabla 4.6 para los materiales sintetizados. Para las pruebas catalíticas la calcinación se llevó a cabo a 400°C para fotocatalisis y a 600°C para la reacción de transesterificación.

Tabla 4.6. Resultados de TGA's, T=Temperatura.

T (°C)	% Peso perdido acumulado	T (°C)	% Peso perdido acumulado	T (°C)	% Peso perdido acumulado	T (°C)	% Peso perdido acumulado
ZAL1N		ZAL2N		ZAL6N		ZAL10N	
181	6.53	178	6.53	228	15.15	178	3.02
259	17.83	260	18.26	289	21.86	256	14.75
400	24.52	400	25.20	400	25.06	400	21.63
600	26.21	600	26.77	600	27.24	600	23.83
ZAL1C		ZAL2C		ZAL6C		ZAL10C	
187	10.80	193	10.98	189	10.19	211	13.77
254	18.59	259	18.84	262	17.96	260	19.35
400	25.59	400	26.15	400	24.56	400	26.66
600	27.46	600	28.10	600	26.53	600	29.03
ZAL1A		ZAL2A		ZAL6A		ZAL10A	
190	13.47	170	6.29	176	10.14	51.61	3.80
246	20.48	252	17.00	252	19.36	181.91	12.00
400	28.21	400	23.54	400	26.11	400.	32.67
600	30.30	600	25.36	600	28.54	600.	49.76

Un tercer proceso, la degradación del mineral [Vágvölgyi, 2008], debería observarse a temperaturas elevadas. En algunas muestras se observan pequeños cambios, como los descritos por Vágvölgyi en la degradación del material, a temperaturas de alrededor de 450°C; sin embargo a través de la espectroscopia de infrarrojo la muestra ZAL10N calcinada a temperaturas de 500°C continua

mostrando señales de grupos carbonatos, indicando que la termodescomposición aún no es completada [Rey, 1992].

Después del segundo pico endotérmico, la eliminación de peso continúa de manera gradual hasta perder generalmente el 27% del peso total. Dentro de la serie N la segunda pérdida en todos los casos es cercana al 13 % correspondiente a la descarbonatación y deshidroxilación teórica calculada, en la serie C la pérdida relacionada al segundo pico endotérmico trae consigo el inicio de una pérdida total del 15%, este aumento podría deberse a moléculas de agua asociadas a los cloruros interlaminares. Mientras que para la serie A existe una pérdida de hasta del 40% en ZAL10A, las otras muestras de la serie presentan pérdidas semejantes a la serie C, el inusual incremento podría deberse a los grupos acetilacetato que se incorporan en el espacio interlaminar o quedan adsorbidos sobre los sitios básicos del material, la presencia de componentes orgánicos en esta serie se evidencia a simple vista donde los materiales ZAL6 y ZAL10 frescos presentan tonalidades cafés, las cuales una vez que son calcinados desaparecen y toman apariencia similar a todos los materiales sintetizados.

4.1.6 Desorción a temperatura programada (TPD)

Los resultados de desorción de CO₂ revelan tres zonas de desorción [Shumaker, 2008], la primera zona importante se observa alrededor de los 170°C, la segunda se encuentra cercana a los 340°C mientras que la tercera zona correspondiente al pico prominente se ubica en los 455°C. Se sabe que los sitios básicos de menor fuerza en los materiales tipo hidrotalcita corresponden a los grupos hidroxilo, seguidos de los oxígenos en los pares metal divalente-oxígeno con sitios básicos de fuerza media, y los sitios básicos de mayor fuerza se atribuyen a aniones O²⁻ de baja coordinación [Cosimo, 2002].

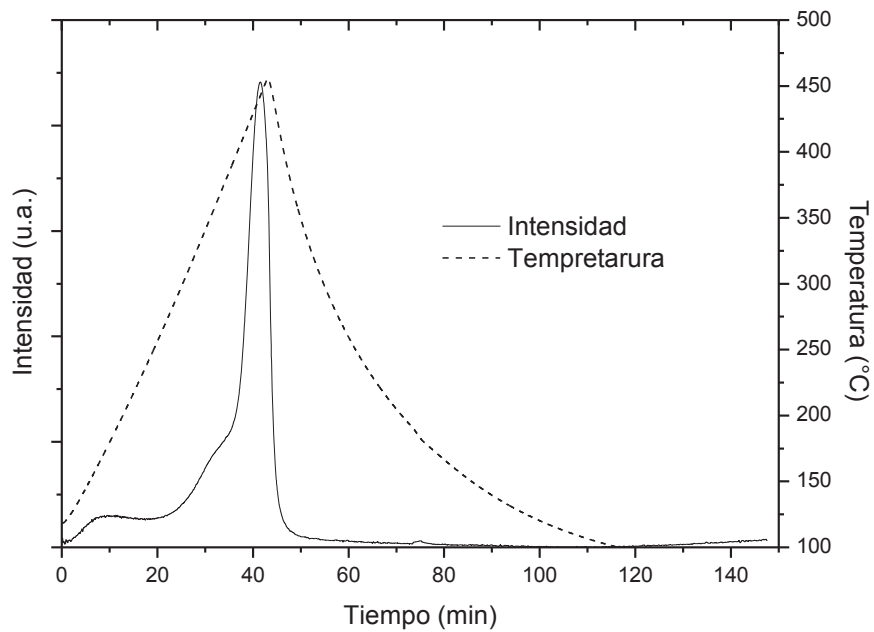


Figura 4.12. TPD de la muestra ZAL10N

La cantidad de dióxido de carbono adsorbido se calcula a partir de inyecciones realizadas de volumen conocido del mismo gas, teniendo como referencia el área bajo la curva generada por las inyecciones se cuantifica de esta manera los micromoles de dióxido de carbono retenidos por el material, los resultados de las pruebas de TPD se muestran a continuación:

Tabla 4.7. Resultados de análisis TPD

Catalizador	μmoles/g	Catalizador	μmoles/g	Catalizador	μmoles/g
ZAL1N	0.175	ZAL1C	0.383	ZAL1A	0.178
ZAL2N	0.462	ZAI2C	0.121	ZAI2A	0.061
ZAL6N	0.451	ZAI6C	0.112	ZAL6A	0.148
ZAL10N	0.402	ZAL10C	0.033	ZAL10A	0.127

Analizando estos resultados se puede deducir que las muestras de la serie N poseen la mayor basicidad, de estas la muestra ZAL1N es atípicamente menor dentro de la serie. Dentro de la serie C la muestra con mayor cantidad de sitios básicos es la ZAL1C y la basicidad decrece conforme aumenta el porcentaje de

sustitución Al:La, este fenómeno podría deberse a la presencia del ion cloruro. Dentro de la serie A la muestra ZAL2A posee la menor basicidad, el resto de las muestras presenta un decremento con el aumento del porcentaje de sustitución Al:La.

Las mediciones obtenidas se encuentran muy por debajo de las reportadas para materiales tipo hidrotalcita como Mg-Al o Li-Al [Shumaker, 2008]; lecturas menores a un material Mg-Al eran esperadas [Sels, 2001] debido a la disminución de la diferencia de electronegatividades entre el metal divalente y el oxígeno, este último tiene una electronegatividad de 3.5, el Mg posee una electronegatividad de 1.2 u.a. mientras que la electronegatividad del Zn asciende a 1.6 u.a. [Chang, 1999].

4.1.7 Espectroscopia de infrarrojo (IR)

Esta técnica permite detectar movimientos vibracionales de grupos de átomos en una molécula, las frecuencias características de estas vibraciones dependen de la masa de los átomos involucrados y el tipo de enlace que une a los átomos, pero en general entre mayor sea el cambio en el momento dipolar asociado con una vibración particular la transferencia de energía a la molécula es más efectiva y con esto la absorción observada será más intensa [Gilbert, 2002].

Dentro de los materiales sintetizados las señales que se detectan en el IR son principalmente la de los iones carbonato interlaminares con señales cerca de 1360 cm^{-1} [Kuśtrowskide, 2005], otra señal característica es la señal de los grupos hidroxilo a 3400 cm^{-1} que corresponde a una vibración de estiramiento O-H [Benito, 2008]. A longitudes de onda menores de 1000 cm^{-1} aparecen bandas de absorción de la red cristalina [Kuśtrowskide, 2005] de Al-O y Zn-O [Montanari,2009] principalmente (en longitudes de onda alrededor de 940, 788, 785 y 700 cm^{-1}) que se empalman con otras señales relativas a modos vibracionales de grupos funcionales presentes. Estas señales se notan de manera intensa en la figura 4.13, donde se despliegan espectros de IR para ZAL10N a diversas temperaturas de calcinación.

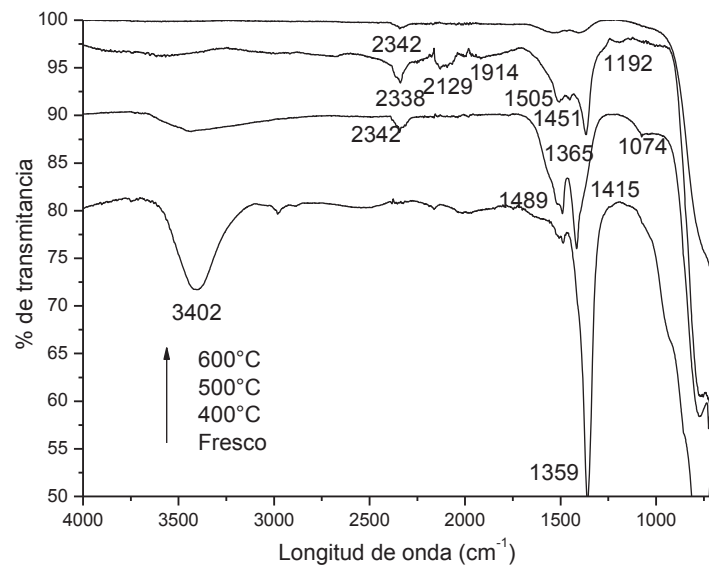


Figura 4.13. Espectros de IR para la muestra ZAL10N, material fresco y calcinado a temperaturas de 400, 500 y 600 °C

A 400°C la señal cercana a 3400 cm^{-1} atribuida a los grupos hidroxilos se ve disminuida, pero la señal de carbonatos además de verse disminuida, se ve alterada desplazándose y originando dos señales, a 1489 cm^{-1} y a 1415 cm^{-1} . Estas señales son atribuidas a vibraciones asimétricas modificadas de carbonatos monodentados, mientras que la señal que se aparece a 2342 cm^{-1} es de dióxido de carbono coordinado linealmente con los sitios con carga positiva dentro de la hidrotalcita. La pequeña señal a 1074 cm^{-1} es debida posiblemente a un movimiento simétrico deformado de carbonos bidentados [Prinetto, 2000].

En el espectro de IR de la muestra ZAL10N calcinada a 500°C la señal a 1074 cm^{-1} desaparece y las señales asociadas a los carbonatos monodentados se desplazan a longitudes características de 1501 y 1451 cm^{-1} , y ahora es posible ver una tercer señal 1365 cm^{-1} debida los grupos nitratos [Rives, 1999] que en los espectros anteriores estaba eclipsada por la fuerte presencia de grupos carbonatos [Kuśtrowskide, 2005]. La señal 2338 cm^{-1} del CO_2 cuando se encuentra coordinado en la superficie a sitios con excedente de carga, sigue presente a 500°C, pero aparecen nuevas señales, dos pequeñas señales, una a 1914 cm^{-1} y otra a 1192 cm^{-1} son señales emitidas por CO_2 atrapado en el material con vibraciones deformadas. Otra señal que parece es la señal a 2129 cm^{-1} , se presume que esta

señal podría deberse a interacciones de los iones nitrato y carbonato, o CO_2 presente en la estructura ya que se ubica en una longitud donde se registran señales de enlaces múltiples entre el Nitrógeno y el Carbono [Dyer, 1973]. La señal alrededor de 3400 cm^{-1} ya no se puede apreciar de manera definida a esta temperatura.

Finalmente a una temperatura de 600°C se eliminan casi por completo las señales en el espectro de IR, dejando solamente las señales intensas por debajo de 1000 cm^{-1} pertenecientes a la red cristalina M-O; de las intensas señales de los grupos carbonato, nitrato e interacciones de dióxido de carbono con la superficie del material solo se parecían inflexiones en el espectro a 1400 , 1530 y 2342 cm^{-1} , las dos primeras señales de carbonatos monodentados y la última señal de CO_2 coordinado.

Todos los espectros de IR dentro de la serie N presentan las mismas señales que la muestra ZAL10N, además de una señal extra en ZAL1N a 1632 cm^{-1} , en ZAL2N a 1595 cm^{-1} y en ZAL6 a 1604 cm^{-1} , dichas señales son pequeñas y anchas pero se encuentran entre $1600\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$ por lo tanto pertenecen a el agua interlaminar [Goh,2008], en la muestra ZAL10N esta señal no es perceptible, lo cual concuerda con los análisis termogravimétricos que demuestran una pérdida mínima de agua interlaminar para esta muestra.

Dentro de la serie C las señales relacionadas a grupos Cloruro se ven enmascaradas por las señales de la red que aparecen por debajo de 1000 cm^{-1} , sin embargo se ve un comportamiento singular, a medida que se incrementa el porcentaje de sustitución Al:La el espectro se desplaza hacia transmitancias menores, lo que indicaría que el material está absorbiendo más energía a lo largo del espectro, aun con esto se observan perturbaciones alrededor de 1630 cm^{-1} , indicando la presencia de agua interlaminar.

En la serie A la señal 1650 cm^{-1} se hace muy evidente en el espectro a partir de 6% de sustitución Al:La y se intensifica de manera importante en la muestra ZAL10A, la abundante presencia de agua interlaminar modifica también la señal de estiramientos O-H a 3400 cm^{-1} desplazándola y generando un hombro a 3050 cm^{-1} .

Otras señales que se registran en esta serie son señales pertenecientes a los aniones acetilacetato con los que se sintetizaron los materiales, estas señales se encuentran en el rango de $1250\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ en las muestras frescas de la serie A, y desaparecen completamente a 600°C obteniendo espectros como el de la muestra ZAL10N calcinada a 600°C .

4.1.8 Reflectancia difusa

La espectroscopia de reflectancia difusa caracteriza la excitación óptica de los electrones desde la banda de valencia a la de conducción, que evidencia un incremento abrupto de la absorbancia, a la longitud de onda correspondiente a la energía de la banda prohibida, conocido como borde de absorción óptico [Vera, 2005].

En la figura 4.14 se muestran los gráficos de reflectancia difusa de la serie A, la cual representa de una mejor manera el fenómeno de absorción, las otras series presentan gráficas mas distorsionadas. La función de kubelka-munk varia con la relación de la reflectancia difusa de la muestra estudiada y un estándar, el espectrofotómetro de UV-vis realiza este ajuste automático obteniéndose gráficas como la mostrada en la figura 4.14 en donde se observa un nivel de la función a longitudes mayores de 400 nm (menor contenido energético) y presentan descenso alrededor de la longitud de 375 nm que ha sido caracterizada como la absorción del ZnO [Xu, 2010].

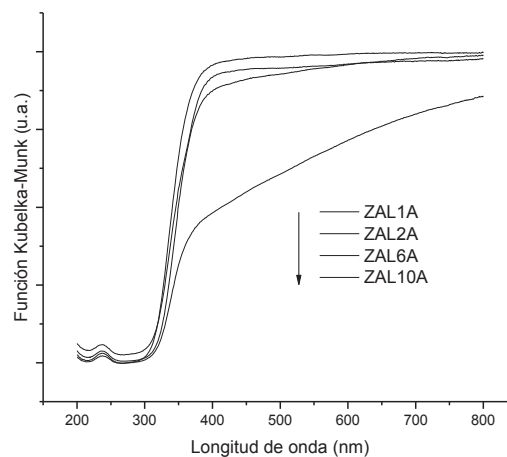


Figura 4.14. Gráficos de reflectancia difusa de los materiales de la serie A

Una vez obtenidos estas gráficas en el equipo, estos datos se deben de tratar realizando un ajuste lineal en la zona de la gráfica donde sucede la transición electrónica, el segmento donde el espectro se asemeja a una línea vertical, una vez realizado este ajuste y con los parámetros obtenidos se aplica la ecuación 4.5 para el cálculo de la energía de banda prohibida [Alvarez, 2007].

Ecuación 4.5. Cálculo de la energía de banda prohibida

Donde:

= es la energía de banda prohibida expresada en electrón-volts (eV)

y = son los parámetros del ajuste lineal de los datos obtenidos

1239 = es una constante que involucra parámetros como la velocidad de la luz, la constante de Plank y factores de conversión

Tabla 4.8. Energías de banda prohibida de los materiales calcinados a 400°C

Material	Eg (eV)	Material	Eg (eV)	Material	Eg (eV)
ZAL1N	3.66	ZAL1C	2.86	ZAL1A	3.30
ZAL2N	3.67	ZAL2C	2.92	ZAL2A	3.19
ZAL6N	3.69	ZAL6C	2.92	ZAL6A	3.20
ZAL10N	3.68	ZAL10C	3.12	ZAL10A	2.89

Se puede observar en la tabla anterior una variación mínima dentro de la serie N permaneciendo casi constante la Eg a lo largo de la serie, en las serie C se aprecia una disminución importante de la Eg para ZAL1C siendo la menor de todos los materiales sintetizados, en la serie A una disminución de la Eg de igual importancia se da en el material ZAL10A.

4.2 Resultados de pruebas catalíticas

4.2.1 Fotocatálisis

De los datos recabados en el espectrofotómetro UV-vis de las muestras patrón se seleccionó la longitud de 269 nm como longitud adecuada para seguir la fotodegradación de fenol. Se construyó una curva de calibración con la cual se obtuvieron las lecturas de las muestras de la fotodegradación reportadas en la figura 4.15 en ppm en donde también se muestra la fotodegradación realizada por el dióxido de titanio marca Degussa como catalizador de referencia.

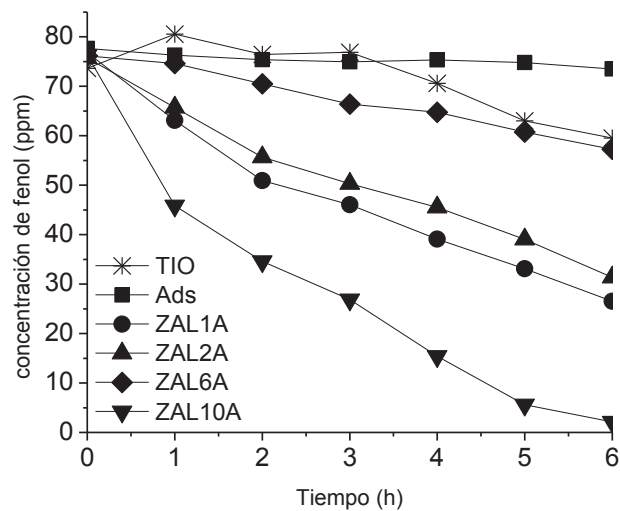


Figura 4.15. Degradación fotocatalítica de fenol con los materiales de la serie A

Se puede observar una degradación casi completa con el material ZAL10A, llegando al valor de 2.1 ppm. El análisis de estos resultados tomando en cuenta las caracterizaciones realizadas reflejan una dependencia multivariable de la actividad fotocatalítica, los parámetros de mayor impacto son el valor de E_g , condiciones morfológicas (tamaño de partícula, área superficial y diámetro de poro) y composición de la muestra (contenido de lantano en la muestra, contenido de lantano en la estructura, cantidad y tipo de aniones interlaminares presentes).

Analizando lo anterior la muestra ZAL10 A presenta el menor valor de E_g dentro de la serie A mostrando un descenso casi de 0.3 eV con respecto del siguiente valor en la serie A. De igual manera en la figura 4.14 se puede observar un comportamiento inusual en el espectro de UV-vis de este material, recordemos

que estas pruebas se realizaron a 400°C, temperatura a la cual los espectros de IR demuestran la presencia de grupos carbonatos en la estructura de los materiales. Cabe recalcar que los análisis de TGA revelan específicamente para este material una pérdida de masa relativamente grande con respecto del resto de los catalizadores a la temperatura de 400°C, y una pérdida subsecuente de 17% en peso, mientras que en el resto de los materiales es del 2 al 3%. Está demostrado que los grupos carbonato presentan absorciones en el espectro de UV-vis [Bailes, 1996], pudiendo modificar el espectro de UV-vis y por consecuencia el poder fotocatalítico de los materiales.

Dentro de la serie A los materiales ZAL1A y ZAI2A presentan conversiones semejantes a lo largo del proceso fotocatalítico, que aunque los valores de E_g favorecen la fotoactividad de ZAL2A es el material ZAL1A el que presenta la mayor fotodegradación llegando a 26.5 ppm. Esta muestra presenta mejores propiedades texturales que ZAL2A, posee una área específica superior en 25.9 metros cuadrados por gramo de material, muestra el mayor diámetro de poro a lo largo de la serie A y un volumen de poro superior al de ZAL2A (tabla 4.5); también la composición dentro de las láminas que conforman la estructura HT de ZAL1A favorece la promoción electrónica, ya que este material presenta en los análisis de difracción de rayos X el mayor valor del parámetro "a" (tabla 4.2), lo que indica una mayor incorporación de lantano dentro de la estructura.

El material ZAL6 A es poseedor de la menor conversión de fenol en el proceso fotocatalítico llegando a 57.4 ppm, degradando solo el 28.25% del fenol disponible. Este comportamiento anómalo se observa en todas las series, una disminución en la fotoactividad con las muestras del 6 %SAL, sin embargo solo los materiales ZAL6C y ZAL6A no son capaces de fotodegradar fenol por debajo de 43.7 ppm, concentración alcanzada por un material HT Zn-Al con $x=0.333$, lo que implica un 0 %SAL.

Otros materiales que presentan fotoactividades bajas es el ZAL10C alcanzando 39.5 ppm, este material presenta en los análisis de absorción atómica una relación La/Zn semejante a ZAL6A; el siguiente material en orden de actividad en la fotodegradación de fenol es el ZAL6N con una concentración de 38.6 ppm

después de 6 horas de fotocatalisis, cabe destacar que todos los materiales sintetizados superan la actividad del dióxido de titanio Degussa que es capaz de alcanzar la concentración de 59.5 ppm en igualdad de condiciones.

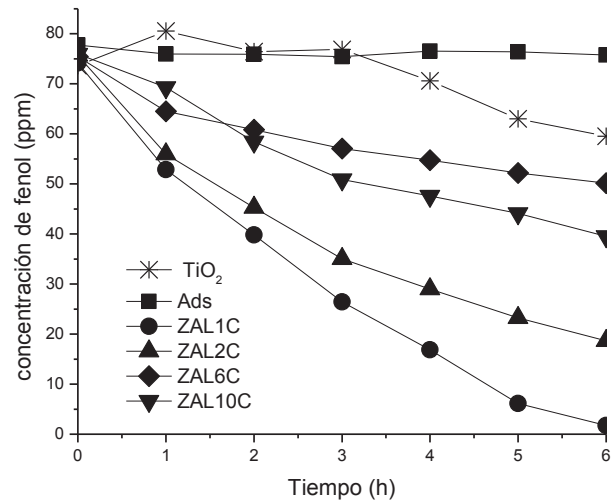


Figura 4.16. Degradación fotocatalítica de fenol con los materiales de la serie C

Dentro de la serie N los catalizadores presentan degradaciones entre el 66 y el 49%, como se puede apreciar en la figura 4.16 no existe una diferencia significativa en el comportamiento de los catalizadores dentro de esta serie.

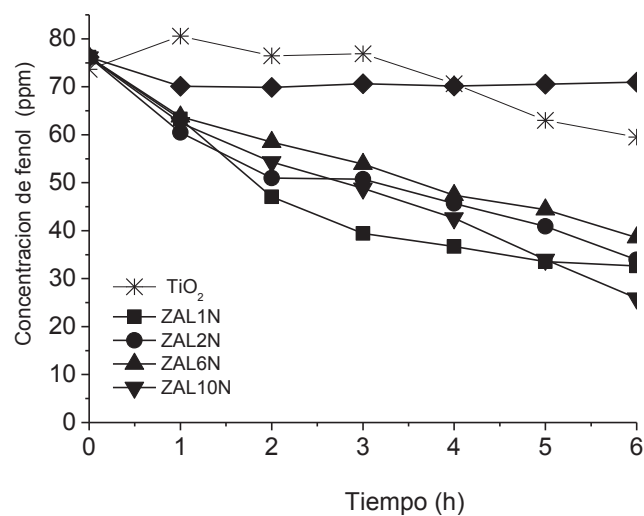


Figura 4.17. Degradación fotocatalítica de fenol con los materiales de la serie N

En general la serie N presenta menores conversiones, con poca diferencia entre las conversiones finales, mientras que las series C y A presentan diferencias apreciables entre cada catalizador.

Para obtener los parámetros cinéticos de estas fotodegradaciones se inicia convirtiendo las lecturas en ppm obtenidas a concentraciones en mol/L y después se ajustan los datos de concentración y tiempo a un modelo cinético. Numerosos estudios han demostrado que la velocidad de degradación de compuestos químicos sigue el modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood [Peiró, 2003].

Ecuación 4.6. Cinética Langmuir-Hinshelwood

En donde:

- = la velocidad de reacción
- = la concentración en la solución del reactivo a degradar
- = tiempo de reacción
- = constante cinética
- = constante de equilibrio de adsorción

Esta ecuación puede ser simplificada cuando se trabaja en concentraciones diluidas, lo que resulta en una ecuación de pseudo-primer orden.

Ecuación 4.7. Cinética de pseudo-primer orden

En donde:

- = la velocidad de reacción
- = la concentración en la solución del reactivo a degradar
- = tiempo de reacción
- = constante cinética aparente

Integrando la expresión anterior a las condiciones iniciales $t=0$ y $C=C_0$ (concentración inicial), se linealiza y se obtiene [Tiscareño, 2008]:

Ecuación 4.8. Modelo cinético linealizado de pseudo-primer orden

Al graficar el logaritmo natural contra el tiempo y aplicar un ajuste lineal a estos gráficos se obtiene como pendiente la constante cinética aparente, en la tabla 4.9 se reportan los valores obtenidos para las constantes cinéticas aparentes y los valores de el factor de correlación (R) para cada material.

Tabla 4.9. Constantes cinéticas calculadas

Catalizador	Constante cinética aparente, k' (h^{-1})	Factor de correlación (R)
ZAL1N	0.15566	0.97927
ZAL2N	0.12016	0.9762
ZAL6N	0.10733	0.99426
ZAL10N	0.17008	0.9886
ZAL1C	0.58749	0.95477
ZAL2C	0.22871	0.99839
ZAL6C	0.06257	0.96762
ZAL10C	0.10965	0.99087
ZAL1A	0.16958	0.99672
ZAL2A	0.13877	0.99405
ZAL6A	0.04833	0.99362
ZAL10A	0.56345	0.96583

Comparando estos datos con los de la bibliografía se encuentran valores superiores de k' , Naeem en 2010 reportó este parámetro con un valor de 0.272 h^{-1} a partir de soluciones de menor concentración inicial de fenol, menor carga de material catalítico y con un catalizador de TiO_2 . El catalizador utilizado como referencia de TiO_2 Degussa obtuvo un valor de 0.062 h^{-1} con un factor de correlación de 0.963, siendo este el menor valor de constante cinética obtenido en la experimentación.

4.2.2 Transesterificación de triglicéridos

Para la medición de las conversiones en esta reacción se aplica la espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN). Es probablemente la espectroscopia más poderosa en química orgánica para el análisis de compuestos y

depende del spin nuclear [Gilbert, 2002]; Una vez que se tienen los espectros de resonancia magnética nuclear de Hidrógeno (RMNH) de la mezcla analizada, las integraciones se realizan dentro del equipo de RMNH, y se calculan las conversiones a partir de:

Ecuación 4.9. Cálculo de la conversión de metil esterres a partir de RMNH

En donde:

= es el área resultante de la integración de la señal registrada en un desplazamiento químico de 3.7 ppm

= es el área resultante de la integración de la señal registrada en un desplazamiento químico de 2.3 ppm

Esta sencilla formula relaciona las señales de los Hidrógenos del metileno adyacente al grupo éster que se observan a 2.3 ppm, y de los Hidrógenos del metóxido del metil éster [Shumaker, 2008].

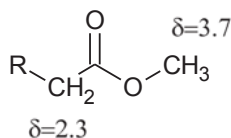


Figura 4.18. Desplazamiento químico de los Hidrógenos adyacentes al grupo carbonilo

Es de remarcar que el porcentaje de conversión calculado es conversión de triglicéridos a metil esterres, los rendimientos de monoglicéridos y diglicéridos no pueden ser cuantificados por este método ya que el desplazamiento químico es el mismo.

Se utilizó el catalizador ZAL10N para encontrar las condiciones adecuadas para la reacción. Para esto se probaron experimentalmente diferentes temperaturas de calcinación y de reacción, además de diferentes velocidades de agitación.

Como ya se ha demostrado en los resultados de la caracterización por espectroscopia IR que la temperatura de calcinación a la cual el catalizador ZAL10N

ha perdido todos los grupos carbonatos es de 600°C, obteniéndose los óxidos mixtos por termodescomposición de las hidrotalcitas precursoras.

Se realizaron reacciones a diferentes temperaturas con una velocidad de 600 rpm con el fin de determinar una temperatura de reacción adecuada para obtener biodiesel. A una temperatura de reacción de 60°C, las señales de RMNH a 3.7 ppm que indican la presencia de metil esterres no aparecen, por lo tanto la temperatura de reacción se va incrementando hasta llegar a 200°C donde las señales en el espectro de RMNH a 3.7 ppm son intensas y se observó una conversión del 90% aproximadamente. Comparando los espectros de IR de los catalizadores antes y después de la reacción de transesterificación no mostraron cambios apreciables, indicando ausencia de especies orgánicas presentes en los materiales como consecuencia de la reacción.

Una vez fijada la temperatura de reacción se inicia el estudio de la velocidad de agitación que determina la eliminación de los problemas de transporte externo. Como se puede observar en la figura 4-17, con la variación de la velocidad de agitación entre 400, 600 y 800 rpm se observa una conversión casi constante.

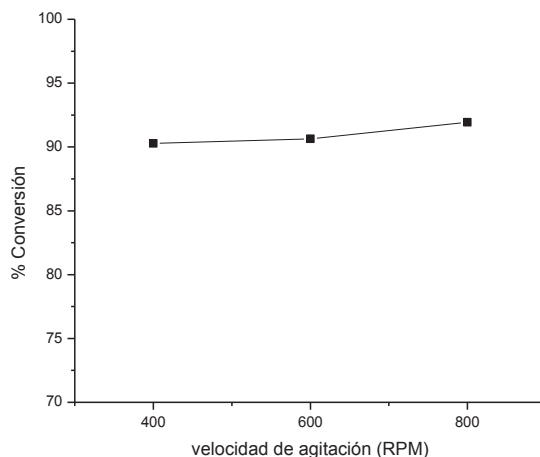


Figura 4.19. Velocidad de agitación contra conversión, análisis del transporte externo

Se establece la velocidad de agitación en 600 rpm, aun que la velocidad de 400 rpm es una velocidad adecuada para eliminar los problemas de transporte en este tipo de sistemas de reacción [Zeng, 2008], al trabajar en 400 rpm la

inestabilidad de la agitación no aseguraba una velocidad constante a lo largo de la reacción.

Se realizó la transesterificación de triglicéridos usando aceite de oliva y metanol como reactivos y en presencia de los catalizadores sintetizados, se obtuvieron las conversiones calculadas a partir de los espectros de RMNH. La figura siguiente muestra los resultados experimentales después de 3 horas de reacción.

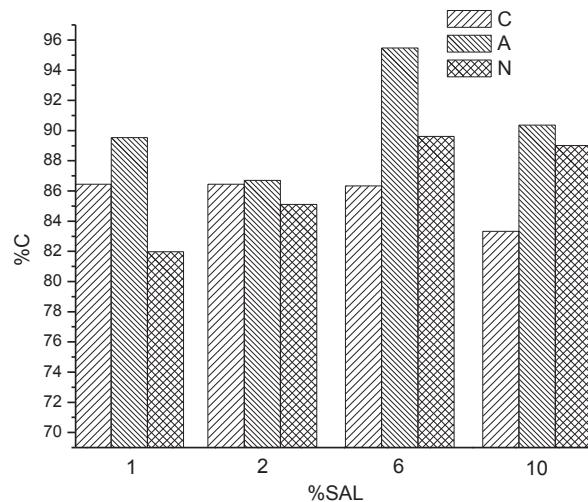


Figura 4.20. Conversiones porcentuales de metil esteres

Se puede observar que la mayor conversión es alcanzada por el material ZAL6A teniendo 95.5 % de conversión, este material posee la mayor área específica de todos los sintetizados, sin embargo los demás catalizadores no presentan relaciones directas con el área específica, lo que demuestra la dependencia de la actividad catalítica de carácter básico con otras variables; una de ellas es el tamaño de partícula, en general la serie A posee menores tamaños de placas laminares que el resto de los materiales, y la serie N tiene las placas laminares más grandes por consiguiente arroja conversiones más pequeñas que la serie A.

La serie C que presenta valores intermedios de tamaño de placas laminares y áreas específicas bajas de acuerdo a el análisis de fisorción de Nitrógeno desarrolla conversiones de alrededor del 86%.

Los resultados de TPD del CO₂ caracterizan los sitios con carácter básico, estos sitios son esenciales para la catálisis de carácter básico como la requerida para la transesterificación. Al contrastar los resultados de TPD con los resultados de la reacción de transesterificación se observa en la series A y N, series donde existe una variación de conversiones a lo largo de ellas, que son los materiales con segregación de fases de lantano los que presentan mayores conversiones teniendo lecturas intermedias de basicidad en TPD. Esto podría deberse a el aporte catalítico del La₂O₃ [Yan, 2009].

Es de destacar que el análisis de TPD se realizó con tratamientos térmicos por debajo de 400°C, temperaturas a las cuales, según las pruebas de espectroscopia de IR aún existen grupos carbonato y/o CO₂ interaccionando con la superficie de los materiales estudiados, además como se ha demostrado en los resultados de IR no es hasta después de los 500°C que se anula la señal de iones nitratos en los materiales de la serie N, en la serie A los análisis de TGA revelan descomposiciones térmicas después de 400°C, y los iones cloruros son eliminados a temperaturas arriba de 470°C [Malherbe,2000].

Catalizadores HT han sido utilizados con anterioridad para la síntesis de biodiesel a partir de triglicéridos de diversas fuentes:

- Mg-Al, con una carga de catalizador de 1.5% en peso con relación al peso del aceite, una relación molar metanol/aceite de 6, agitación de 300 rpm, 4 horas de reacción a una temperatura de 65°C, con una conversión de 90.5% [Zheng, 2008]
- Mg-Al, carga catalítica de 1% en peso, una relación en peso alcohol/aceite de 0.45 a una temperatura de 215-225°C con conversiones de 94% [Zabeti, 2009]
- Mg-Al, carga catalítica de 5%, relación molar metanol aceite de 13 y temperaturas de 230°C, conversión máxima 90.7% [Silva, 2010]
- Mg-Al, carga catalítica 7.5%, relación molar aceite a metanol de 15:1, en condiciones de reflujo, a 600 rpm tiempo de 9 horas conversión máxima 67% [Xie, 2006]

- Li-Al, carga catalítica 1% en peso con respecto al aceite, relación molar metanol:aceite 15:1, agitación vigorosa a condiciones de reflujo, 2 horas de reacción, 83.1% de conversión [Shumaker,2008].

En todos los materiales tipo hidrotalcita reportados, han sido sintetizados por diversos métodos y tratados térmicamente de diferentes maneras, la conversión más alta, del 94%, fue reportada en el trabajo de Zabeti en el 2009. Ellos realizaron la síntesis a 200°C y observaron una conversión menor a la alcanzada en el presente trabajo, la carga de catalizador y la relación metanol-aceite son determinantes en estas comparaciones.

Capítulo 5. Conclusiones

La incorporación de Lantano a la red no es proporcional con respecto a las condiciones de síntesis, esto podría deberse al gran tamaño del catión trivalente, siendo casi un 40% mayor que el Zn^{+2} . Sin embargo, independientemente del precursor de lantano utilizado, se observa en los patrones de difracción de las muestras sintetizadas, que a concentraciones de La por arriba del 6 % en peso existe una segregación de $La(OH)_3$, cuya señal se observa a $21\ 2\theta$. Todas las muestras presentan la formación de hidróxidos dobles laminares con estructura tipo hidrotalcita. Los materiales sintetizados por este método forman estructuras laminares de áreas superficiales variables dependiendo del precursor de Lantano utilizado, por ejemplo, para la serie N se observan áreas de alrededor $190\ m^2/g$, mientras que para la serie C de $114\ m^2/g$ y para la serie A de $155\ m^2/g$. Sin embargo, no se observa una correlación clara entre el área superficial y el contenido de Lantano para ninguna de la series. Más aún, algunos autores [Malherbe, 2000] reportan que las sales precursoras usadas en la síntesis de materiales juegan también un papel importante en las propiedades texturales y catalíticas de los materiales.

Los materiales Zn-Al-La fueron utilizados como catalizadores en la síntesis de biodiesel. La experimentación se realizó en reactores tipo *batch* de laboratorio y se utilizó una relación molar metanol aceite de oliva de 100:1 y una relación peso catalizador/aceite de 0.11. Los experimentos se realizaron a una temperatura de $200\ ^\circ C$, bajo agitación a 600 rpm y las actividades catalíticas se midieron a las 3 h de reacción. Se observó que por lo general, los catalizadores presentaron conversiones altas de triglicéridos de alrededor de 86-90% las cuales son comparables con las de otros catalizadores reportados en la literatura. No se observa una relación clara entre sus áreas específicas y sus actividades catalíticas para esta reacción. Sin embargo, al comparar las actividades catalíticas de cada serie, sí se nota un máximo relativo en la actividad en función del contenido de lantano, cuando éste es del 6% en peso. Las conversiones para estas muestras son de 89, 85 y 95% para los catalizadores de la serie N, C y A respectivamente. Es interesante observar sin embargo, que las mediciones de la basicidad total, reportada aquí en $\mu moles$ de CO_2 desorbidos por

gramo, tampoco correlacionan con los valores de actividad catalítica. Esto demuestra que la reacción de transesterificación del aceite de oliva se lleva a cabo preferentemente sobre sitios básicos específicos, puesto que los resultados de TPD nos indican que existen cuando menos tres sitios básicos distintos en estos catalizadores, los cuales pueden ser o no activos para este reacción. Habrá necesidad de realizar más estudios para esclarecer este fenómeno. Finalmente se puede comentar que debido a la diversidad de las condiciones de la reacción reportadas sobre la síntesis del biodiesel en la literatura especializada, no es posible realizar un análisis comparativo con los resultados aquí obtenidos.

Los materiales sintetizados también fueron probados en la reacción de fotodegradación del fenol. Los catalizadores mostraron buena actividad fotocatalítica alcanzando conversiones del fenol de hasta 97% para la muestra ZAL1C y una mínima del 28% para la muestra ZAL6A después de 6 h de reacción bajo UV, sin embargo este porcentaje es superior al alcanzado por el catalizador TiO_2 de Degussa el cual alcanza un 25.58% de conversión. Cabe señalar que la incorporación de lantano a la estructura Zn-Al, y un aumento en su concentración hasta el 6% en peso, por lo general tiene un efecto fotocatalítico negativo en la degradación del fenol, para todos los catalizadores, independientemente del precursor del lantano. Si se observan los valores de energía de banda prohibida calculados, no se nota una tendencia clara en relación con los valores de actividad fotocatalítica, sin embargo se puede notar que las máximas actividades corresponden con los valores menores de energía de banda prohibida.

5.1 Recomendaciones

De manera general la heterocatálisis de transesterificación para la producción de biodiesel busca desarrollar catalizadores heterogéneos que sean capaces de llevar a cabo la reacción a niveles energéticos bajos, por debajo de la temperatura de ebullición del metanol. Apreciando la alta actividad del calcio en esta reacción, reportada en la literatura, se recomienda la síntesis de un material tipo hidrotalcita Ca-Al para tratar de alcanzar altas actividades catalíticas a temperaturas inferiores a las utilizadas en el presente trabajo.

En la reacción de la degradación fotocatalítica de fenol se observan materiales con altas fotodegradaciones, asociados a materiales carbonatados. Se realizaron pruebas de fotodegradación con estos materiales en los límites de las fases estructurales presentes, es decir, el material fresco y el óxido mixto completamente descarbonatado con el fin de determinar el efecto producido por los aniones carbonato en la fotocatálisis.

5.2 Participaciones

- XXX Encuentro Nacional de la AMIDIQ 2009 “CATALIZADORES BÁSICOS HETEROGÉNEOS TIPO HIDROTALCITAS Zn-Al-La”
- Nacional de catálisis, 2009
- XXXI ENCUENTRO NACIONAL AMIDIQ 2010 “Catalizadores de Zn-Al-La en la aldolización de la acetona”
- XXXII encuentro nacional de la AMIDIQ 2011

Bibliografía

Alvarez, M., T. López, J.A. Odriozola, M.A. Centeno, M.I. Domínguez, M. Montes, P. Quintana, D.H. Aguilar, R.D. González; 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) photodegradation using an M^{n+}/ZrO_2 photocatalyst: XPS, UV-vis, XRD characterization; Applied Catalysis B: Environmental; **2007**

Auerbach, Scott M., Kathleen A. Carrado, Prabir K. Dutta, HANBOOK OF LAYERED MATERIALS; **2004**

Bailes, Michael, Silvia Bordiga, Frank S. Stone, Adriano Zecchina; UV reflectance and FTIR spectroscopic studies of CO adsorption and reaction on lanthanum oxide; J. Chem. Soc., Faraday Trans.; **1996**

Benito P., I. Guinea, F.M. Labajos, J. Rocha, V. Rives; Microwave-hydrothermally aged Zn,Al hydrotalcite-like compounds: Influence of the composition and the irradiation conditions; Microporous and Mesoporous Materials; **2008**

Cao G., Li Y., Zhang Q., Wang H.; Synthesis and Characterization of La_2O_3/TiO_2-xF_x and the Visible Light Photocatalytic Oxidation of 4-Chlorophenol; Journal of Hazardous Materials; **2008**

Cavani F., F. Trifirò, A. Vaccari; Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications; Catalysis Today; **1991**

Chang, Raymond; Química; **1999**

Chimentão, R.J., S. Abelló, F. Medina, J. Llorca, J.E. Sueiras, Y. Cesteros, P. Salagre; Defect-induced strategies for the creation of highly active hydrotalcites in base-catalyzed reactions; Journal of Catalysis; **2007**

Climent, M.J., A. Corma, S. Iborra, K. Epping, and A. Velty; Increasing the basicity and catalytic activity of hydrotalcites by different synthesis procedures; Journal of Catalysis; **2004**

Corma, Avelino, Sharifah Bee Abd Hamid, Sara Iborra, Alexandra Velty; Lewis and Brønsted basic active sites on solid catalysts and their role in the synthesis of monoglycerides; Journal of Catalysis; **2005**

Demirbas, Ayhan, Biodiesel A Realistic Fuel Alternative for Diesel Engines; **2008**

Demirbas, Ayhan; Biodiesel production from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical methanol transesterification methods; Progress in Energy and Combustion Science; **2005**

Demirbas, Ayhan; Biofuels sources, biofuel policy, biofuel economy and global biofuel projections; Energy Conversion and Management; **2008**

Demirbas, Ayhan; Comparison of transesterification methods for production of biodiesel from vegetable oils and fats; Energy Conversion and Management; **2008**

Di Cosimo, J.I., G. Torres, and C.R. Apesteguía; One-Step MIBK Synthesis: A New Process from 2-Propanol; Journal of Catalysis; **2002**

Dyer, John R.; Aplicaciones de Espectroscopia de Adsorción en Compuestos Orgánicos; **1973**

Elmolla, Emad S., Malay Chaudhuri; Degradation of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution by the UV/ZnO photocatalytic process; Journal of Hazardous Materials; **2010**

Gilbert, John C., Stephen F. Martin; Experimental Organic Chemistry; **2002**

Goh, Kok-Hui, Teik-Thye Lim, Zhili Dong; Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: A review; WATER RESEARCH; **2008**

Gonzalez S.L., Orozco J.; Transformación de metano usando un catalizador de estroncio/óxido de lantano, modificado con cobalto; Información Tecnológica; **1998**

Greenwell, H. Christopher, Peter J. Holliman, William Jones, Beatriz Vaca Velasco; Studies of the effects of synthetic procedure on base catalysis using hydroxide-intercalated layer double hydroxides; Catalysis Today; **2006**

Helwani, Z., M.R. Othman, N. Aziz, J. Kim, W.J.N. Fernando; Solid heterogeneous catalysis for transesterification of triglycerides with methanol: A review; Applied Catalysis A: General; **2009**

IUPAC, K. S. W. Sing; D. H. Everett; R. A. W. Haul; L. Moscou; R. A. Pierotti; J. Rouquerol; T. Siemieniowska; REPORTING PHYSISORPTION DATA FOR GAS/SOLID SYSTEMS with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity; Pure & Appl. Chem.; **1985**

Kabra, Kavita, Rubina Chaudhary, Rameshwar L. Sawhney; Treatment of Hazardous Organic and Inorganic Compounds through Aqueous-Phase Photocatalysis: A Review; Ind. Eng. Chem. Res.; **2004**

Kashif Naeem, Pan Weiqian, Feng Ouyang; Thermodynamic parameters of activation for photodegradation of phenolics; Chemical Engineering Journal; **2010**

Kawashima, Ayato, Koh Matsubara, Katsuhisa Honda; Development of heterogeneous base catalysts for biodiesel production; Bioresource Technology; **2008**

Kunde, Lalita B., Swapna M. Gade, Vishwanath S. Kalyani, Sunil P. Gupte; Catalytic synthesis of chalcone and flavanone using Zn–Al hydrotalcite in ionic liquid; Catalysis Communications; **2009**

KuśTrowski, Piotr, Dominika Sułkowska, Lucjan Chmielarz, Alicja Rafalska-Łasocho, Barbara Dudek, Roman Dziembaj; Influence of thermal treatment

conditions on the activity of hydrotalcite-derived Mg-Al oxides in the aldol condensation of acetone; Microporous and Mesoporous Materials; **2005**

Liotta, L.F., M. Gruttadauria, G. Di Carlo, G. Perrini, V. Librandod; Heterogeneous catalytic degradation of phenolic substrates: Catalysts activity; Journal of Hazardous Materials; **2009**

Magalhães Antunes, Wallace, Cláudia De Oliveira Veloso, Cristiane Assumpção Henriques; Transesterification of soybean oil with methanol catalyzed by basic solids; Catalysis Today; **2008**

Malherbe, François, Jean-Pierre Besse; Investigating the Effects of Guest+Host Interactions on the Properties of Anion-Exchanged Mg-Al Hydrotalcites; Journal of Solid State Chemistry; **2000**

Montanari, Tania, Michele Sisani, Morena Nocchetti, Riccardo Vivani, M. Concepcion Herrera Delgado, Gianguido Ramis, Guido Busca, Umberto Costantino; Zinc-aluminum hydrotalcites as precursors of basic catalysts: Preparation, characterization and study of the activation of methanol; Catalysis Today; **2009**

Ocaña Zarceño, María De Los Ángeles, SÍNTESIS DE HIDROTALCITAS Y MATERIALES DERIVADOS: APLICACIÓN EN CATÁLISIS BÁSICA; **2005**

Palmer, Sara J., H. J. Spratt, R. L. Frost; THERMAL DECOMPOSITION OF HYDROTALCITES WITH VARIABLE CATIONIC RATIOS; Journal of Thermal Analysis and Calorimetry; **2009**

Peiró Muñoz, Ana Ma., Nuevas aportaciones al desarrollo de metodologías en química verde: -Eliminación fotocatalítica de contaminantes fenólicos -Preparación de fotocatalizadores mediante procesos químicos suaves; **2003**

Pinto, Angelo C., Lilian L.N. Guarieiro, Michelle J.C. Rezende, Nubia M. Ribeiro, Ednildo A. Torres, Wilson A. Lopes, Pedro A. De P. Pereira, Jailson B. De Andrade; Biodiesel: an overview; J. Braz. Chem. Soc.; **2005**

Poole, Charles P. Jr., Frank J. Owens; Introducción a la nanotecnología; **2003**

Prinetto, Federica, Giovanna Ghiotti, Robert Durand, Didier Tichit; Investigation of Acid-Base Properties of Catalysts Obtained from Layered Double Hydroxides; J. Phys. Chem. B; **2000**

Raja, Thirumalaiswamy, T.M. Jyothi, K. Sreekumar, M.B. Talawar; Calcined layered double hydroxides as basic heterogeneous catalysts for the oppenauer oxidation of alcohols.pdf; Bull. Chem. Soc. Jpn; **1999**

Rey, Fernando, Vicente Fornés, José M. Rojo; Thermal Decomposition of Hydrotalcites; J. Chem. Soc. Faraday Trans.; **1992**

Rives, Vicente; Characterisation of layered double hydroxides and their decomposition products; Materials Chemistry and Physics; **2002**

Rives, Vicente, María Angeles Ulibarri; Layered double hydroxides (LDH) intercalated with metal coordination compounds and oxometalates; Coordination Chemistry Reviews; **1999**

Schaper, H., J. J. Berg-Slot, W. H. J. Stork; Stabilized magnesia: A novel catalyst (support) material; Applied Catalysis A: General; **1989**

Sels, Bert F., Dirk E. De Vos, Pierre A. Jacobs; Hydrotalcite-like anionic clays in catalytic organic reactions; Catalysis Reviews; **2001**

Sharma Y.C., B. Singh, S.N. Upadhyay; Advancements in development and characterization of biodiesel: A review; Fuel; **2008**

Shumaker, J. Link, Czarena Crofcheck, S. Adam Tackett, Eduardo Santillan-Jimenez, Tonya Morgan, Yaying Ji, Mark Crocker, Todd J. Toops; Biodiesel synthesis using calcined layered double hydroxide catalysis; Applied Catalysis B: Environmental; **2008**

Silva, Carla Cristina C.M., Nielson F.P. Ribeiro, Mariana M.V.M. Souza, Donato A.G. Aranda; Biodiesel production from soybean oil and methanol using hydrotalcites as catalyst; Fuel Processing Technology; **2010**

Srivastava, M M, Rashmi Sanghi, Narosa; Chemistry for Green Environment; **2005**

Tiscareño Lechuga, Fernando; ABC para comprender reactores químicos con multireacción; **2008**

Vaccari, A.; Clays and catalysis: a promising future; Applied Clay Science; **1999**

Vaccari, Angelo; Preparation and catalytic properties of cationic and anionic clays; Catalysis Today; **1998**

Vágvölgyi, Veronika, Sara J. Palmer, János Kristóf, Ray L. Frost, Erzsébet Horváth; Mechanism for hydrotalcite decomposition: A controlled rate thermal analysis study; Journal of Colloid and Interface Science; **2008**

Valente, Jaime S., Francisco Tzompantzi, Julia Prince, Jose G.H. Cortez, Ricardo Gomez; Adsorption and photocatalytic degradation of phenol and 2,4 dichlorophenoxyacetic acid by Mg-Zn-Al layered double hydroxides; Applied Catalysis B: Environmental; **2009**

Vera, C. M.C., R. Aragón; EVIDENCIA ÓPTICA DE SEMICONDUCCIÓN DIRECTA EN γ - Bi_2MoO_6 ; Anales Asociacion Fisica de Argentina; **2005**

Vyas, Amish P., Jaswant L. Verma, N. Subrahmanyam; A review on FAME production processes; Fuel; **2010**

Xi, Yuanzhou, Robert J. Davis; Influence of textural properties and trace water on the reactivity and deactivation of reconstructed layered hydroxide catalysts for transesterification of tributyrin with methanol; Journal of Catalysis; **2009**

Xie, Wenle, Hong Peng, Ligong Chen; Calcined Mg-Al hydrotalcites as solid base catalysts for methanolysis of soybean oil; Journal of Molecular Catalysis A: Chemical; **2006**

Xu, Chao, Lixin Cao, Ge Su, Wei Liu, Hui Liu, Yaqin Yu, Xiaofei Qu; Preparation of ZnO/Cu₂O compound photocatalyst and application in treating organic dyes; Journal of Hazardous Materials; **2010**

Yan, Shuli, Manhoe Kim, Steven O. Salley, K.Y. Simon Ng; Oil transesterification over calcium oxides modified with lanthanum; Applied Catalysis A: General; **2009**

Zabeti, Masoud, Wan Mohd Ashri Wan Daud, Mohamed Kheireddine Aroua; Activity of solid catalysts for biodiesel production: A review; Fuel Processing Technology; **2009**

Zeng, Hong-Yan, Zhen Feng, Xin Deng, Yu-Qin Li; Activation of Mg-Al hydrotalcite catalysts for transesterification of rape oil; Fuel; **2008**