



*Departament d'Enginyeria Química  
Escola Tècnica Superior d'Enginyeria Química*

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI



*École Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier*

UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER II

# Síntesi i Caracterització de Materials Bàsics i la seva aplicació en reaccions d'interès industrial

Memòria Presentada per

Sònia Abelló i Cros

per a optar al grau de Doctor en Enginyeria Química

*Tarragona, novembre de 2005*

Títol original: *Síntesi i caracterització de Materials Bàsics i la seva aplicació en reaccions d'interès industrial*

Edició: Reus, setembre de 2005

ISBN: 84-689-3747-9

Número de registre: 05/63445

Dr. Francesc Medina Cabello, Professor Titular del Departament d'Enginyeria Química de l'Escola Tècnica Superior d'Enginyeria Química, de la Universitat Rovira i Virgili de Tarragona i Dr. Didier Tichit, Director d'Investigació CNRS al Laboratoire de Matériaux Catalytiques et Catalyse en Chimie Organique, de l'École Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier.

FAN CONSTAR

Que el present treball que porta per títol,

## Síntesi i Caracterització de Materials Bàsics i la seva aplicació en reaccions d'interès industrial

Que presenta na SÒNIA ABELLÓ i CROS per optar al Grau de Doctor en Enginyeria Química, ha estat realitzat sota la nostra direcció als laboratoris del Departament d'Enginyeria Química de la Universitat Rovira i Virgili, i als laboratoris del LMCCCO de la Universitat de Montpellier II i que tots els resultats presentats i la seva anàlisi són fruit de la investigació realitzada per l'esmentada doctorant.

I per què se'n prengui coneixement i tingui els efectes que correspongui signem aquesta certificació.

Tarragona, 5 de Setembre del 2005

Dr. Francesc Medina  
Universitat Rovira i Virgili

Dr. Didier Tichit  
Université de Montpellier II



UNIVERSITÉ MONTPELLIER II  
SCIENCES ET TECHNIQUES DU LANGUEDOC

ÉCOLE NATIONALE  
SUPERIEURE DE CHIMIE  
DE MONTPELLIER

THÈSE  
pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ MONTPELLIER II

## Synthèse et caractérisation de matériaux basiques pour des réactions d'intérêt industriel

Discipline: SCIENCES CHIMIQUES PHYSIQUES  
Formation Doctorale: MATÉRIAUX  
École Doctoral: MATIÈRE CONDENSÉE

présentée et soutenue publiquement  
par

SÒNIA ABELLÓ i CROS

Novembre 2005

JURY

Dr. Jesús E. Sueiras, Président du Jury  
Dr. Didier Tichit, Secrétaire  
Dr. Bernard Coq, Examineur  
Dr. Vicente Rives, Examineur  
Dr. Vasile Hulea, Examineur

DIRECTEURS DE THÈSE

Dr. Francesc Medina  
Universitat Rovira i Virgili

Dr. Didier Tichit  
Université de Montpellier



*”Le véritable voyage de découverte  
ne consiste pas à chercher de nouveaux paysages,  
mais à avoir de nouveaux yeux”  
Marcel Proust*



*A la meva família,  
i al David*



# *Agraïments*

”En general, els deutes són quelcom de desagradable, especialment aquells que perduren. No obstant, hi ha un tipus de deute que és una grata excepció”.

*”William Brodrick”- Escriptor (2003)*

Expresso el més sincer agraïment als Drs. Francesc Medina i Didier Tichit, directors d’aquesta tesi co-tutelada, ajut sense el qual no hauria estat possible arribar on ho hem fet. La seva dedicació i entusiasme per la recerca han fet créixer en mi la mateixa passió.

Aquest treball s’ha finançat mitjançant els projectes del Ministerio de Ciencia y Tecnología REN2002-04464-CO2-01 i PETRI 95-0801.OP, així com per l’empresa Destilaciones Bordas S.A., als quals agraeixo la possibilitat d’haver portat a terme aquesta tesi.

Agraeixo també a la Pilar, la Yolanda, el Suso, el Lluís i la Sandra, pel seus consells i suport, com a membres del grup de Catàlisi Heterogènia, durant tots aquests anys.

Al Departament d’Enginyeria Química de la Universitat Rovira i Virgili, per permetre que aquesta tesi s’hagi pogut dur a terme. Per descomptat, a tots aquells que m’han ajudat durant aquests darrers anys, així com als membres de secretaria: Sam, Dolors i Núria. Agraeixo als membres del Servei de Recursos Científics i Tècnics la seva ajuda en l’ús d’equipaments emprats durant l’etapa de caracterització dels materials i productes.

Sempre tindrà molts bons records de tots els companys de laboratori, que han viscut amb la mateixa intensitat els mals i bons moments, per la seva amistat i consells: Ilham, Olga, Clara, Chimentao, Isabel, Noèlia, Marco, Anton i Iuliana, aix  com tots aquells amb qui he compartit despatx i bons moments. Tampoc oblido a tots aquells que em van ajudar als inicis de la tesi: Albert,  lvaro, Xavi i Marc.

Agraeixo també al Dr. Javier Pérez-Ramírez la seva dedicació en la part final d'aquesta tesi, i per la confiança dipositada en mi. A en Johan C. Groen, per col·laborar amb nosaltres.

L'estada a Montpellier va ser d'all  m s excepcional. Voldria agrair de forma particular, al Bernard Coq, per permetre la meva estada al LMC-CCO, al Robert Durand i la Corinne, per ajudar-me científica i personalment. Dessi, Denisa, Olivier, Chloe, Federica, Carolina, Philippe, Nico, Amandine i la resta de personal del laboratori. Gràcies a tots per la seva acollida i els seus detalls durant el transcurs de l'estada, que em van fer sentir com a casa. Agraeixo també a la Universitat de Montpellier II el permetre realitzar la tesi co-tutelada.

He posat especial atenció a no oblidar ningú. De ben segur he rebut l'ajuda d'altres persones sense ser-ne plenament conscient. A totes aquelles persones que han intervingut directa o indirectament en el transcurs d'aquesta tesi, gràcies.

A vosaltres, papa, mama i nano, gràcies per creure en mi i animar-me sempre a continuar. Sense el vostre suport, aquesta etapa no s'hauria fet mai realitat. Per descomptat, al Mishu. Gràcies a tots.

Finalment, reservo un p rraf especial per a tu David. No hi ha prou paraules d'agraïment que puguin reflexar allò que m'agradaria dir-te. Simplement gràcies per estar sempre aquí.

Amb la finalització d'aquesta tesi comença per mi una nova etapa que desitjo començar amb la mateixa curiositat i entusiasme que l'etapa que ara acaba.

## *Resum*

La recerca de nous catalitzadors sòlids bàsics de tipus Brønsted ha estat en el punt de mira de nombrosos estudis recents, degut al seu gran potencial per a dur a terme reaccions de condensació aldòlica. Aquests materials sòlids eviten l'ús industrial de solucions aquoses de tipus KOH i NaOH, reduint significativament els problemes de generació de residus, corrosió o no reutilització dels catalitzadors.

En els darrers anys, ha crescut l'interès en l'estudi dels hidròxids dobles laminars (layered double hydroxides, HDL) o compostos de tipus hidrotalcita, com a catalitzadors de nombroses reaccions, o bé, en altres aplicacions. Per tal de generar catalitzadors sòlids bàsics de tipus Brønsted, un HDL de Mg-Al, tractat tèrmicament, pot ser reconstruït degut al seu conegut efecte memòria. La reconstrucció es realitza per contacte del sòlid amb vapor d'aigua (fase gas) o per immersió en aigua líquida (fase líquida), ambdues en atmosfera inert. Un aspecte en discussió és la relació entre el procediment de rehidratació aplicat i l'activitat catalítica dels HDL de Mg-Al reconstruïts.

En aquest treball s'han estudiat detingudament els processos de rehidratació en fase gas o en fase líquida. Donat que el procés de rehidratació porta a la formació d'un material de tipus meixnerita, el qual presenta centres bàsics de Brønsted en l'espai interlaminar, es mostra que l'accessibilitat cap a aquests centres bàsics és un factor determinant de l'activitat d'aquests catalitzadors en reaccions de condensació aldòlica. Per altra banda, s'ha estudiat també la sensibilitat dels catalitzadors HDL de Mg-Al reconstruïts en fase gas, a l'addició de promotors alcalins, per tal d'assegurar la seva influència en l'activitat catalítica.

La recerca descrita en aquest treball de tesi s'ha centrat en l'estudi dels procediments d'activació/rehidratació, i en conseqüència, en la morfologia dels catalitzadors de tipus hidrotalcita. Les propietats bàsiques s'han caracteritzat mitjançant diferents tècniques, com la desorció a temperatura programada de diferents molècules sonda, i mitjançant reaccions model del tipus condensació aldòlica entre citral-cetones.

Una altra alternativa interessant és l'ús de líquids iònics, amb una àmplia aplicació com a solvents, degut a les seves propietats físiques i químiques. L'ús dels líquids iònics amb propietats bàsiques, pot proporcionar catalitzadors eficients en moltes reaccions de condensació aldòlica. En aquest sentit, s'analitzen diferents aspectes com l'ús d'un líquid iònic suportat (l'hidròxid de colina), la seva activitat catalítica en diverses reaccions de condensació aldòlica i la caracterització de les propietats bàsiques.

# *Abstract*

The research about the use of new solid Brønsted-type basic catalysts has been the focus of many recent studies because of their potential for aldol condensation reactions. Besides, these solid materials avoid the industrially use of KOH and NaOH reducing several problems such as waste production, corrosion and not recovery of the catalysts.

In recent years, there has been a growing interest in layered double hydroxides (LDH) or hydrotalcite-like compounds to perform numerous catalytic reactions and other applications. In order to provide solid Brønsted-type basic catalysts, a thermally treated Mg-Al LDH can be reconstructed due to its known memory effect, by rehydration in contact with water vapour or immersed in liquid water under decarbonated atmosphere. The catalytic performance of a reconstructed Mg-Al LDH in relation to the rehydration procedure applied is not well understood. In this work, careful studies of rehydration procedures (gas or liquid phase) over decomposed Mg-Al LDH have been performed. Since the rehydration process leads to a meixnerite-like material, having Brønsted basic sites in the interlayer space, it is shown that accessibility towards these basic sites is a key factor determining the performance of the catalysts in aldol condensation reactions. The sensitivity of gas-phase reconstructed Mg-Al LDH to the addition of alkaline promoters has been also studied to assess their influence on the catalytic performance.

The research described in this thesis has focussed on getting more insight in the activation/rehydration procedure and consequently, in the final morphology of hydrotalcite-like compounds. The basic properties have been characterised by several techniques such as temperature programmed des-

orption of different probe molecules and by illustrative test reactions such as the liquid-phase aldol condensation between citral-ketones.

Another interesting alternative is the use of ionic liquids, which have attracted a large attention as solvents in recent years, due to their physical and chemical properties. Besides, the use of ionic liquids with basic properties could provide efficient catalysts for several condensation reactions. In this area, we also report the use of a supported ionic liquid (choline hydroxide), its catalytic performance in aldol condensation reactions and the characterisation of basic properties.

## *Résumé*

Les recherches sur l'utilisation de nouveaux catalyseurs de type de Brønsted font l'objet d'un grand intérêt dû à leur potentiel dans des réactions de condensations aldoliques. En plus, ces matériaux peuvent remplacer KOH ou NaOH dans des procédés industriels et ainsi diminuer les problèmes de corrosion, de formation de résidus et permettre la récupération du catalyseur.

Jusqu'à présent, un grand nombre de travaux ont été réalisés sur les hydroxydes doubles lamellaires (HDL) ou composés de type hydrotalcite. Ces matériaux connaissent un nombre croissant d'applications catalytiques résultant des possibilités exceptionnelles qu'offre le choix des compositions et des conditions d'activation pour moduler leurs propriétés acido-basiques. Pour les catalyseurs obtenus à partir d'HDL de type hydrotalcite Mg/Al, une polyvalence de nature des sites basiques a été démontrée. L'oxyde mixte Mg(Al)O obtenu par calcination des HDL présente essentiellement des paires acide-base de type de Lewis; alors que la reconstruction de la structure HDL génère une basicité de type Brønsted catalysant préférentiellement les réactions de condensations. La reconstruction des HDL peut être réalisée par contact avec de l'eau en phase gazeuse ou liquide. Les corrélations entre l'activité catalytique des HDL Mg/Al reconstruits, le procédé de réhydratation et l'effet des propriétés acido-basiques ne sont pas bien connues.

Le but de ce travail est l'étude des procédés de réhydratation (en phase gaz ou liquide) des HDL Mg/Al décomposés thermiquement. Nous avons étudié le procédé d'activation/réhydratation ainsi que la morphologie des matériaux. Il apparaît que l'accessibilité des sites basiques est un facteur clé qui détermine l'activité catalytique dans les réactions de condensa-

tions aldoliques. Les propriétés basiques ont été évaluées par désorption en température contrôlée avec des molécules sonde et par des réactions tests, telle que la condensation aldolique du citral et de différents cétones. Nous avons aussi étudié l'influence des agents alcalins sur les hydrotalcites reconstruites en phase gaz.

Une alternative intéressante pour l'obtention de catalyseurs de type de Brønsted est l'utilisation de liquides ioniques. Les liquides ioniques ayant des propriétés basiques pourraient conduire à des catalyseurs pour effectuer des réactions de condensation. Notre travail a consisté à étudier de nouveaux matériaux catalytiques tels que la choline supportée sur différents supports tels que l'hydrotalcite et la magnésie utilisables dans des réactions de condensation. Nous avons caractérisé également les propriétés basiques de ces matériaux.

# Índice

<b>Resum</b>	<b>xii</b>
<b>Abstract</b>	<b>xiv</b>
<b>Résumé</b>	<b>xvi</b>
<b>1 Introducción general</b>	<b>1</b>
1.1 Objetivos generales . . . . .	6
<b>2 Técnicas de caracterización</b>	<b>9</b>
2.1 Análisis elemental . . . . .	9
2.2 Fisisorción de Nitrógeno: Área BET . . . . .	9
2.3 Picnometría de Helio . . . . .	14
2.4 Difracción de rayos X . . . . .	14
2.5 Microscopía electrónica de barrido (SEM) . . . . .	17
2.6 Microscopía electrónica de transmisión (TEM) . . . . .	18
2.7 Espectroscopia FT-IR . . . . .	18
2.8 Análisis termogravimétrico (TGA) . . . . .	20
2.9 Desorción a temperatura programada (TPD) . . . . .	20
2.10 Resonancia magnética nuclear (RMN) . . . . .	21
<b>I HIDRÓXIDOS DOBLES LAMINARES</b>	<b>23</b>
<b>3 Introducción</b>	<b>25</b>
3.1 Los Hidróxidos dobles laminares (HDL) . . . . .	25
3.1.1 Estructura . . . . .	26
3.1.2 Métodos de síntesis . . . . .	31
3.1.3 Propiedades de los HDL . . . . .	33

3.1.4	Caracterización de HDL . . . . .	36
3.1.5	Aplicaciones . . . . .	51
3.2	Reacciones de condensación aldólica . . . . .	58
3.2.1	Mecanismo de reacción . . . . .	58
3.2.2	Reacciones estudiadas . . . . .	59
3.3	Objetivos Parte I . . . . .	64
<b>4</b>	<b>Rehidratación y presencia de alcalinos en HDL</b>	<b>67</b>
4.1	Síntesis y reconstrucción de HDL Mg/Al . . . . .	68
4.1.1	Síntesis de HT . . . . .	68
4.1.2	Descomposición térmica de HT . . . . .	69
4.1.3	Reconstrucción en fase gas . . . . .	69
4.1.4	Reconstrucción en fase líquida . . . . .	70
4.2	Caracterización estructural y textural de HT . . . . .	71
4.2.1	Composición química . . . . .	71
4.2.2	Difracción de rayos X . . . . .	72
4.2.3	Adsorción de Nitrógeno . . . . .	76
4.2.4	Termogravimetría . . . . .	81
4.2.5	Microscopía . . . . .	83
4.2.6	Infrarrojo - FTIR . . . . .	87
4.2.7	Resonancia magnética nuclear . . . . .	90
4.3	Estudio de la presencia de sales alcalinas . . . . .	93
4.4	Caracterización de HT en presencia de alcalino . . . . .	94
4.4.1	Composición química y área BET . . . . .	95
4.4.2	Difracción de rayos X . . . . .	96
4.4.3	Microscopía . . . . .	101
4.5	Conclusiones . . . . .	102
<b>5</b>	<b>Caracterización de propiedades básicas</b>	<b>105</b>
5.1	Métodos físico-químicos . . . . .	105
5.1.1	Método de los indicadores coloreados . . . . .	106
5.1.2	Desorción a temperatura programada de CO <sub>2</sub> . . . . .	108
5.1.3	Adsorción de CH <sub>3</sub> CN . . . . .	117
5.1.4	Adsorción de CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> . . . . .	125
5.2	Reacciones modelo y actividad catalítica . . . . .	137
5.2.1	Condiciones de operación . . . . .	139
5.2.2	Caracterización de productos de reacción . . . . .	140

5.2.3	Actividad catalítica de los diferentes sólidos . . . . .	142
5.2.4	Influencia del método de rehidratación . . . . .	143
5.2.5	Influencia de la masa de catalizador . . . . .	151
5.2.6	Influencia de la temperatura de reacción . . . . .	151
5.2.7	Correlación estructura-actividad . . . . .	153
5.2.8	Influencia de la presencia de alcalinos . . . . .	156
5.2.9	Influencia de la adición de inhibidores . . . . .	161
5.3	Conclusiones . . . . .	164
<b>6</b>	<b>Condensación aldólica: canfolenal-MEK</b>	<b>167</b>
6.1	Consideraciones previas . . . . .	168
6.2	Actividad catalítica . . . . .	170
6.2.1	Condiciones de operación . . . . .	170
6.2.2	Caracterización de productos de reacción . . . . .	171
6.2.3	Resultados . . . . .	174
6.3	Conclusiones . . . . .	178
<b>II</b>	<b>LÍQUIDOS IÓNICOS BÁSICOS</b>	<b>181</b>
<b>7</b>	<b>Líquidos iónicos (LI)</b>	<b>183</b>
7.1	Introducción . . . . .	183
7.1.1	Definición de líquido iónico . . . . .	184
7.1.2	Antecedentes . . . . .	185
7.1.3	Tipos de líquidos iónicos . . . . .	187
7.1.4	Derivados de colina . . . . .	189
7.2	Objetivos Parte II . . . . .	190
<b>8</b>	<b>Síntesis y Caracterización de LI soportados</b>	<b>193</b>
8.1	Síntesis de materiales . . . . .	193
8.1.1	Preparación de LI soportados . . . . .	194
8.2	Caracterización de LI soportados . . . . .	195
8.2.1	Microscopía electrónica de barrido (SEM) . . . . .	195
8.2.2	Método de los indicadores coloreados . . . . .	197
8.2.3	FT-IR . . . . .	198

<b>9 Actividad catalítica de LI soportados</b>	<b>209</b>
9.1 Condiciones de operación . . . . .	209
9.2 Resultados . . . . .	210
9.2.1 Comparación de la actividad catalítica de colina so- portada. . . . .	210
9.3 Conclusiones . . . . .	218
<b>III CONCLUSIONES GENERALES</b>	<b>219</b>
<b>10 Conclusiones generales</b>	<b>221</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>223</b>
<b>Publicaciones</b>	<b>240</b>

## *Lista de Figuras*

2.1	Tipos de isothermas de adsorción. . . . .	12
2.2	Ciclos de histéresis. . . . .	13
2.3	Difracción de rayos X por un cristal. . . . .	15
3.1	Esquema de la estructura de los HDL. . . . .	27
3.2	Simetría romboédrica y hexagonal de un HDL . . . . .	28
3.3	Espacio interlaminaar de una hidrotalcita. . . . .	28
3.4	Metales constituyentes de HDL . . . . .	30
3.5	El mineral meixnerita. . . . .	35
3.6	Destrucción-reconstrucción de la estructura laminaar de HDL. . . . .	36
3.7	Técnicas de caracterización de HDL. . . . .	37
3.8	Difractograma de rayos X de un HDL MgAl-CO <sub>3</sub> . . . . .	37
3.9	Diagrama TGA-DTA de un HDL MgAl-CO <sub>3</sub> . . . . .	38
3.10	Espectro IR de un HDL MgAl-CO <sub>3</sub> . . . . .	39
3.11	Imágenes SEM de HDL sintéticas . . . . .	40
3.12	Reacción modelo: isomerización de 2,3-dimetilbut-1-eno. . . . .	43
3.13	Reacción modelo: descomposición de MBOH. . . . .	43
3.14	Modos de adsorción de CO <sub>2</sub> en OH <sup>-</sup> básicos. . . . .	45
3.15	Modos de adsorción de CO <sub>2</sub> en O <sup>2-</sup> básicos. . . . .	45
3.16	Espectro IR de adsorción de acetonitrilo en Mg(Al)O . . . . .	46
3.17	Adsorción de acetonitrilo: Especie A. . . . .	48
3.18	Adsorción de acetonitrilo: Especie B. . . . .	48
3.19	Adsorción de acetonitrilo: Especies C y C'. . . . .	49
3.20	Formación de especies por adsorción de CH <sub>3</sub> CN . . . . .	49
3.21	Equilibrio tautomérico del nitrometano. . . . .	50
3.22	Principales aplicaciones industriales de los HDL . . . . .	52

3.23 Mecanismo general de la condensación aldólica en medio básico. . . . .	58
3.24 Mecanismo de deshidratación durante la condensación aldólica. . . . .	59
3.25 Isómeros cis y trans del citral. . . . .	60
3.26 Reacción entre citral y acetona. . . . .	61
3.27 Reacción entre citral y metiletilcetona. . . . .	61
3.28 Auto-condensación de acetona. . . . .	62
4.1 Síntesis de HT. . . . .	68
4.2 Sistema de rehidratación en fase gas. . . . .	69
4.3 Difractograma de rayos X de HT-as. . . . .	72
4.4 Difractograma de rayos X de las muestras HT-as, HT-c, HT-rg y HT-rl . . . . .	74
4.5 Difractograma de rayos X de distintas HT-rl. . . . .	74
4.6 Difractograma de rayos X de HT-rg durante (a) 10 h, (b) 15 h. . . . .	75
4.7 Isotermas de adsorción-desorción de N <sub>2</sub> de las distintas muestras. . . . .	78
4.8 Distribución de tamaño de poros BJH a partir de la rama de adsorción. . . . .	79
4.9 Termogravimetría de HT-as, HT-rl y HT-rg. . . . .	82
4.10 Microscopía electrónica de barrido de HT-as, HT-c, HT-rl y HT-rg. . . . .	84
4.11 EDX de HT-rl. . . . .	84
4.12 Imágenes SEM de distintas HT . . . . .	85
4.13 Micrografías de transmisión a bajos aumentos de HT-as, HT-c, HT-rl y HT-rg. . . . .	86
4.14 Micrografías de transmisión a altos aumentos de HT-rg y HT-rl. . . . .	87
4.15 FT-IR de las distintas muestras. . . . .	88
4.16 Espectro <sup>27</sup> Al-MAS-RMN de HT-as, HT-c, HT-rg y HT-rl. . . . .	91
4.17 Difractograma de rayos X de HT-as-Na . . . . .	96
4.18 Difractograma de rayos X de HT-c-Na(4.9) . . . . .	98
4.19 Difractograma de rayos X de HT-rg-Na(4.9) con distintos grados de rehidratación . . . . .	99
4.20 Difractograma de rayos X de muestras dopadas y rehidratadas	100

4.21	SEM-EDX de HT dopada con K y rehidratada en fase gas.	101
4.22	Imágenes SEM de HT <sub>ad-rg-Na</sub> (2.1) y HT <sub>ad-rg-Li</sub> (2.1) . . . . .	101
5.1	TPD-CO <sub>2</sub> en HT-c. . . . .	109
5.2	TPD en hidrotalcitas rehidratadas HT-rl, HT-rg y blanco. . .	110
5.3	TPD-CO <sub>2</sub> de muestras dopadas y rehidratadas (a) influencia del contenido de Na y (b) influencia del agente dopante. . .	114
5.4	TPD de CO <sub>2</sub> para muestra dopada con Li y rehidratada. . .	116
5.5	Espectro FT-IR de adsorción de CH <sub>3</sub> CN en MgO y posterior evacuación a temperatura ambiente. . . . .	118
5.6	Espectro FT-IR de adsorción de CH <sub>3</sub> CN en HT-c y posterior evacuación a temperatura ambiente. . . . .	119
5.7	Espectro FT-IR de adsorción de CH <sub>3</sub> CN en Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y posterior evacuación a temperatura ambiente. . . . .	119
5.8	FT-IR de la interacción CH <sub>3</sub> CN en HT rehidratadas . . . . .	121
5.9	Curvas de desorción de CH <sub>3</sub> CN en HT. . . . .	123
5.10	Perfil de desorción de CH <sub>3</sub> CN en HT-rl con detector MS. . .	124
5.11	Adsorción de CH <sub>3</sub> CN en centros básicos. . . . .	125
5.12	Espectro de infrarrojo de CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> en $\gamma$ -alúmina . . . . .	127
5.13	Espectro de infrarrojo de CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> en MgO . . . . .	128
5.14	IR en el rango 2000-2300 cm <sup>-1</sup> en $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y MgO . . . . .	128
5.15	Espectro de infrarrojo de CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> en HT-c . . . . .	130
5.16	IR en el rango 2000-2300 cm <sup>-1</sup> en HT-c y KW2000 . . . . .	131
5.17	Espectro de infrarrojo de CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> en HT-rg . . . . .	131
5.18	Espectro de infrarrojo de CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> en HT-rl . . . . .	132
5.19	Formación de especies formiato . . . . .	132
5.20	Frecuencias de vibración de NCO y NCO <sup>-</sup> en función de $\Delta H(\text{CO}_2)$ . . . . .	133
5.21	TPD de CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> de HT-c y MgO. . . . .	134
5.22	Curvas de desorción-MS en HT-c y MgO . . . . .	135
5.23	TPD de CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> en HT-c, HT-rg y HT-rl. . . . .	135
5.24	Curvas de desorción-MS en HT-rg y HT-rl . . . . .	136
5.25	Reacción: citral y acetona. . . . .	138
5.26	Reacción: citral y 2-butanona. . . . .	138
5.27	Reacción de auto-condensación de acetona. . . . .	139

5.28	Sistema de reacción empleado en las reacciones de condensación. . . . .	140
5.29	Cromatograma de condensación citral-acetona. . . . .	141
5.30	Cromatograma de condensación citral-MEK. . . . .	141
5.31	Conversión vs. tiempo para la reacción citral/acetona, citral/MEK a 333 K, y auto-condensación de acetona a 273 K en hidrotalcitas rehidratadas. . . . .	144
5.32	Velocidad inicial vs. área BET de HT rehidratadas en la condensación de citral y acetona . . . . .	148
5.33	Velocidad inicial vs. área BET de HT rehidratadas en la condensación de citral y MEK. . . . .	149
5.34	Reutilización de HT-rl. . . . .	150
5.35	Influencia de la masa de catalizador HT-rl en la velocidad inicial, (acetona/citral=4.4, 303 K). . . . .	151
5.36	Conversión de citral en la condensación de citral/acetona a distintas temperaturas, con el catalizador HT-rl (acetona/citral=4.4). . . . .	152
5.37	Gráfico de Arrhenius en la condensación citral/acetona. . .	153
5.38	Representación esquemática de partículas reconstruidas en HT-rg y HT-rl, basado en la caracterización físico-química. . . . .	155
5.39	Influencia de la cantidad de Na en HT calcinadas en la condensación de citral-acetona a 333 K. . . . .	156
5.40	Variación de velocidad inicial en función del contenido de agua en HT-rg-Na(4.9) . . . . .	157
5.41	Influencia de la presencia de alcalino en la actividad catalítica con HT dopadas y rehidratadas. . . . .	159
5.42	Conversión de citral en experimentos sucesivos mediante HT <sub>ad</sub> -rg-Na(2.1) . . . . .	160
5.43	Influencia del agente dopante en HT rehidratadas. . . . .	162
5.44	Influencia de la presencia de ácido benzoico en HT-rl (acetona/citral=4.4, 303 K). . . . .	163
5.45	Velocidad inicial vs. % inhibidor. . . . .	163
6.1	Isomerización del óxido de $\alpha$ -pineno a canfolenal. . . . .	168
6.2	Condensación entre canfolenal y MEK. . . . .	169
6.3	Cromatograma de condensación canfolenal-MEK. . . . .	171

6.4	Espectro de masas de <b>A</b> : 3-metil-5-(2,2,3-trimetilciclopent-3-enil)pent-3-en-2-ona. . . . .	172
6.5	Espectro de masas de <b>B</b> : 6-(2,2,3-trimetilciclopent-3-enil)hex-4-en-3-ona. . . . .	173
6.6	Fragmentación de isómeros en <b>A</b> y <b>B</b> . . . . .	173
6.7	Influencia relación MEK/canfolenal . . . . .	175
6.8	Selectividad en MEK/canfolenal=15 . . . . .	176
6.9	Selectividad en MEK/canfolenal=5 . . . . .	177
6.10	Influencia de la temperatura en MEK/canfolenal . . . . .	177
6.11	Selectividad vs. tiempo hacia productos a T = 298 K . . . . .	178
7.1	Cationes y aniones usuales en líquidos iónicos. . . . .	187
7.2	Molécula de hidróxido de colina. . . . .	190
8.1	Imágenes SEM de CHMgO <sub>4.4</sub> y CHAl <sub>2</sub> O <sub>3.4.4</sub> . . . . .	196
8.2	Imágenes SEM de CHHT <sub>4.4</sub> . . . . .	196
8.3	Imágenes SEM de CHSBA <sub>4.4</sub> . . . . .	197
8.4	IR de Colina. . . . .	199
8.5	Espectro KBr impregnado en colina. . . . .	199
8.6	Espectro de infrarrojo de CHMgO <sub>4.4</sub> . . . . .	201
8.7	Descomposición de CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> en KBr+colina . . . . .	202
8.8	Espectro de infrarrojo de CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> en CHAl <sub>2</sub> O <sub>3.4.4</sub> . . . . .	203
8.9	Espectro de infrarrojo de CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> en CHMgO <sub>4.4</sub> . . . . .	204
8.10	Espectro de infrarrojo de CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> en CHSBA <sub>4.4</sub> . . . . .	204
8.11	IR en el rango 2000-2300 cm <sup>-1</sup> en CHAl <sub>2</sub> O <sub>3.4.4</sub> y CHMgO <sub>4.4</sub> . . . . .	205
8.12	Comparación de especies isocianato en MgO y CHMgO <sub>4.4</sub> . . . . .	207
9.1	Actividad catalítica de CH-soportada . . . . .	211
9.2	Efecto de la cantidad de colina en MgO y HT. . . . .	212
9.3	Condensación de 2'-hidroxiacetofenona y benzaldehído. . . . .	216
9.4	Condensación de benzaldehído y heptanal. . . . .	217
9.5	Evolución de la condensación heptanal-benzaldehído mediante CHMgO <sub>1.1</sub> . . . . .	217



## *Lista de Tablas*

1.1	Tipos de catalizadores básicos heterogéneos . . . . .	3
1.2	Consumo anual de diferentes aromas . . . . .	5
3.1	Tipos de hidroxicarbonatos $[\text{Mg}_6\text{M}_2^{3+}(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ . . .	29
3.2	Radios iónicos de metales divalentes y trivalentes. . . . .	29
3.3	Tipos de indicadores. . . . .	42
3.4	Principales especies carbonato formadas por adsorción de $\text{CO}_2$	46
3.5	Modos de vibración del $\text{CH}_3\text{CN}$ en estado líquido . . . . .	47
3.6	Comparación de catalizadores tipo hidrotalcita en distintas reacciones. . . . .	56
3.7	Producción de pseudoionona (PS) y metil-PS. . . . .	63
4.1	Muestras rehidratadas en fase líquida. . . . .	70
4.2	Composición química de HT-as. . . . .	71
4.3	Parámetros de celda obtenidos en HT. . . . .	73
4.4	Propiedades texturales de los materiales. . . . .	77
4.5	Grado de reconstrucción en HT rehidratadas. . . . .	82
4.6	Bandas de vibración obtenidas mediante FT-IR en HT. . .	90
4.7	Preparación y propiedades texturales de muestras dopadas.	95
4.8	Parámetros de celda obtenidos en HT dopadas. . . . .	100
5.1	Propiedades básicas mediante indicadores. . . . .	106
5.2	Cuantificación mediante valoración con fenolftaleína . . . .	107
5.3	TPD- $\text{CO}_2$ de las muestras: cuantificación. . . . .	112
5.4	TPD- $\text{CO}_2$ de las muestras dopadas: cuantificación. . . . .	115
5.5	Asignación de picos observados por FT-IR de $\text{CH}_3\text{NO}_2$ . . .	127
5.6	Porcentaje de $\text{H}_2\text{O}$ en Hidrotalcita rehidratada en fase gas.	145

5.7	Velocidades de reacción $r_0$ y conversión de citral a 1 h para la condensación de citral/cetona en HT-rl y HT-rg a 333 K.	147
5.8	Velocidades de reacción $r_0$ y conversión a 1 h para la condensación de citral/acetona a 333 K, en muestras dopadas.	158
5.9	Actividad catalítica mediante Li, Na y K-HT, en la condensación de citral/acetona a 333 K. . . . .	161
6.1	Actividad catalítica en la condensación de canfolenal y MEK	174
8.1	Catalizadores del tipo colina/soporte. . . . .	194
8.2	Propiedades básicas de la colina, soportes y colina heterogeneizada . . . . .	197
8.3	Asignación de picos observados en el IR de CH y comparación con CHMgO4.4. . . . .	200
8.4	Frecuencias de vibración de $\text{NCO}^-$ y $\text{NCO}$ . . . . .	205
9.1	Actividad de CH-soportada . . . . .	212
9.2	Reacciones de condensación . . . . .	214

# Glosario

<b>CH</b>	Hidróxido de colina, 190
<b>HDL</b>	Hidróxido doble laminar, 6
<b>HT</b>	Hidrotalcita, 5
<b>HT<sub>ad</sub>-t-A(x)</b>	Hidrotalcita dopada con $x\%$ alcalino A por impregnación. t es el tipo de muestra (as: sintetizada; c: calcinada; rg rehidratada en fase gas), 93
<b>HT-as</b>	Hidrotalcita inicial sintetizada, 68
<b>HT-c</b>	Óxido mixto, 69
<b>HT-rg</b>	Hidrotalcita rehidratada en fase gas, 69
<b>HT-rl</b>	Hidrotalcita rehidratada en fase líquida, 70
<b>HT-rl<sub>700</sub></b>	Hidrotalcita rehidratada a 700 rpm, 70
<b>HT-t-A(x)</b>	Hidrotalcita con $x\%$ alcalino A como impureza residual al lavado, 93
<b>LI</b>	Líquido iónico, 187
<b>MEK</b>	2-butanona o metiletilcetona, 148
<b>r<sub>0</sub></b>	Velocidad inicial de reacción, 147



## *Capítulo 1*

### *Introducción general*

En los sistemas homogéneos, se conocen un gran número de reacciones catalizadas por ácidos o por bases. En sistemas heterogéneos, por el contrario, se reconocen un gran número de reacciones catalizadas por ácidos y un considerable menor número de reacciones catalizadas por bases. Existe por tanto un mayor conocimiento en los sistemas catalizados por ácidos que mediante catalizadores básicos heterogéneos. Inicialmente, la catálisis heterogénea ácida destacó significativamente en la refinería del petróleo, conociéndose la mayor parte de catalizadores por su aplicación en los procesos de craqueo. Los estudios realizados en los años 50 sobre los catalizadores heterogéneos de craqueo revelaron que la naturaleza de estos catalizadores era esencialmente ácida. De aquello se originó un estudio exhaustivo sobre la generación de centros ácidos en los sólidos, y partiendo inicialmente de sílica-alúmina amorfa, se llegó posteriormente al uso extendido de aluminosilicatos cristalinos (zeolitas).

En comparación con los estudios realizados sobre catalizadores ácidos heterogéneos, se han llevado a cabo pocos estudios sobre catalizadores heterogéneos básicos. Tanabe y Hölderich revisaron las aplicaciones industriales de los sólidos ácidos y básicos (1). Con ello, contabilizaron en 127 el número de catalizadores ácidos, básicos y bifuncionales ácido-base empleados en procesos industriales. Entre todos ellos, solamente se incluían 10 catalizadores básicos y 14 catalizadores con propiedades ácido-base. Además, muchos de ellos han empezado a emplearse recientemente.

No obstante, los catalizadores básicos juegan un papel decisivo en una gran cantidad de reacciones esenciales relacionadas con la química fina. En general, los catalizadores básicos actúan ya sea por abstracción de un protón del reactivo o por donación de un par de electrones al reactivo, lo cual genera intermedios aniónicos que entran a formar parte del ciclo catalítico. En el primer caso, se habla de una base de Brønsted, mientras que, el segundo caso implica el concepto de base de Lewis.

En los últimos años se han desarrollado distintos materiales heterogéneos con propiedades básicas, que han sido el foco de atención por su eficacia en la catálisis de diversas reacciones de interés industrial (alquilaciones, condensaciones, isomerizaciones...) (2–4). La mayoría de estas reacciones habían sido catalizadas, hasta hace pocos años, por soluciones acuosas básicas, aunque todavía existen procesos de fabricación de productos de química fina e intermedios orgánicos, que siguen utilizando la química tradicional en fase líquida. Uno de los inconvenientes de la catálisis homogénea, es la no recuperación del catalizador básico, generando además problemas inevitables de corrosión de los reactores, así como formación de efluentes acuosos debido a la neutralización de dichas bases. Evitando estos problemas se contribuye enormemente a la protección ambiental (5). En consecuencia, los sistemas heterogéneos básicos hacen posible la disminución o evitan en cierto modo, el uso de efluentes que contengan sales inorgánicas, limitando así el impacto negativo sobre el medio ambiente de todos estos procesos.

El primer estudio de catalizadores básicos heterogéneos fue realizado por Pines *et al.* (6), dispersando sodio metálico en alúmina, para su uso en reacciones de migración de dobles enlaces en alquenos. Así, considerando la fuerte tendencia del Na como dador de electrones, parecía obvio que este material se comportara como un catalizador heterogéneo básico. En años sucesivos se fueron estudiando distintos materiales, que fueron reconocidos como catalizadores básicos heterogéneos. Los distintos tipos de catalizadores sólidos básicos se muestran en la tabla 1.1.

El amplio rango de basicidad desde sólidos de fuerza básica media a

**Tabla 1.1.** *Tipos de catalizadores básicos heterogéneos (2).*


---

a)	<i>óxidos de metales</i>
	óxidos de metales alcalinos
	óxidos de metales alcalinotérreos
	ThO <sub>2</sub> , ZrO <sub>2</sub> , ZnO, TiO <sub>2</sub>
b)	<i>zeolitas</i>
	zeolitas intercambiadas con alcalino
	zeolitas con alcalino adicionado
c)	<i>iones metálicos alcalinos soportados</i>
	metales alcalinos sobre alúmina
	metales alcalinos sobre sílica
	metales alcalinos sobre óxidos alcalinotérreos
	metales alcalinos e hidróxidos de metales alcalinos sobre alúmina
d)	<i>arcillas</i>
	hidrotalcitas
	crisotilo
	sepiolita
e)	<i>no-óxidos</i>
	KF soportado en alúmina
	nitruro de La sobre zeolita
f)	<i>superbases (7)</i>
	Cs <sub>x</sub> O/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	Na/NaOH/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	Na/NaOH/MgO

---

fuerte, ha permitido el desarrollo del concepto de superbasicidad, para aquellos materiales que presentan una fuerza básica mayor a  $H_0 = 37$ . Pueden destacarse como sólidos superbásicos la mezcla de metales alcalinos con hidróxidos de metales alcalinos, soportados en  $\gamma$ -alúmina, de acuerdo con la fórmula  $(MOH)_x/M_y/\gamma-Al_2O_3$ , (M = metal alcalino, x = 5-15 % peso, y = 3-8 % peso)(7). Debido a su elevada basicidad, estos materiales se han aplicado en el campo de la química fina, por ejemplo, en reacciones de isomerización de olefinas. Sin embargo, los materiales básicos de fuerza media o débil o con pares ácido-báse, constituyen la principal familia de catalizadores básicos heterogéneos.

Hattori propuso 4 parámetros fundamentales para reconocer a un material como catalizador básico heterogéneo (2; 4):

- (1) Mediante la caracterización de la existencia de centros básicos en la

superficie, empleando indicadores ácido-base, adsorción de moléculas ácidas, reacciones en superficie, espectroscopia (UV, IR, XPS, etc.).

- (2) Mediante la existencia de una relación entre la actividad catalítica y la cantidad y/o fuerza de los centros básicos. No obstante, los centros activos pueden desactivarse mediante moléculas ácidas como el HCl, H<sub>2</sub>O, y CO<sub>2</sub>.
- (3) Que el material presente actividades similares a las de aquellas reacciones catalizadas habitualmente por bases en sistemas homogéneos, es decir, cuando los sólidos catalizan ciertas reacciones para dar los mismos productos que en fase homogénea, mediante el mismo mecanismo de reacción.
- (4) Cuando los estudios mecanísticos de las reacciones, la distribución de productos y las observaciones espectroscópicas de las especies en superficie indican que los intermedios implicados en la reacción son aniónicos.

Una de las razones del uso limitado de los catalizadores básicos heterogéneos deriva de la desactivación rápida que sufren los materiales, debido al envenenamiento por CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O. Los catalizadores deben pretratarse a elevadas temperaturas en ausencia de estos agentes pasivantes, previamente a su uso en la reacción. Sin embargo, trabajando en condiciones adecuadas, un número muy importante de reacciones se puede llevar a cabo con resultados tan buenos, o incluso mejores que en los sistemas homogéneos. Por tanto, hoy en día, se puede decir que los catalizadores sólidos básicos son capaces de reemplazar las bases homogéneas en muchas reacciones, pudiéndose incluso llevar a cabo a mayor temperatura o en fase gas. Además, la sustitución de las bases homogéneas por catalizadores sólidos heterogéneos es el objetivo para una ruta más ecoeficiente y sostenible.

El elevado potencial de los catalizadores heterogéneos básicos ha originado una extensa gama de aplicaciones en síntesis orgánica (8):

- Isomerización de alquenos o alquinos: Como el pK<sub>a</sub> de los alquenos es elevado, se requieren catalizadores básicos fuertes para este tipo de reacciones. Entre ellos, cabe destacar a los óxidos de metales alcalinotérreos o amiduros de alcalinos soportados en alúmina.

- Formación de enlaces C-C: condensación aldólica, condensación de Knoevenagel y Claisen-Schmidt, nitroaldólica, adición de Michael, adición conjugada de alcoholes, etc. Estas reacciones pueden llevarse a cabo con distintos catalizadores, tales como los óxidos de metales alcalinotérreos, hidrotalcitas, ALPON,  $\text{KF}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{KOH}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .
- Apertura nucleofílica de epóxidos.
- Reacciones de oxidación: mediante  $\text{KF}/\text{Al}_2\text{O}_3$  o hidrotalcitas.
- Formación de enlaces C-Si:  $\text{KF}/\text{Al}_2\text{O}_3$  o  $\text{KNH}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Aunque a lo largo de los últimos años se ha hecho un gran esfuerzo por obtener materiales con centros básicos de distinta fuerza y naturaleza, no existe un camino definitivo para caracterizar los sólidos básicos, especialmente, lo que concierne a su fuerza y número de centros. Además, la caracterización completa de la naturaleza, la fuerza y el número de centros básicos necesita la puesta en marcha de varios métodos complementarios de caracterización. Por otro lado, la acción de los sólidos básicos no siempre es equivalente a la de los catalizadores básicos homogéneos, por lo que es necesario llegar a esclarecer el papel de los centros básicos en las distintas reacciones.

El interés por utilizar estos sólidos básicos en reacciones de interés industrial o más concretamente en la industria de los aromas y fragancias, radica en el hecho de que la variedad de los productos obtenidos ha mostrado un crecimiento muy elevado en la historia reciente. La producción de aromas y fragancias a escala industrial es un campo en desarrollo en el que se utilizan más de 3000 productos químicos. Los valores estimados en el año 1995, sobre el consumo mundial de estos productos puede observarse en la tabla 1.2.

**Tabla 1.2.** *Consumo anual de diferentes aromas en 1995 (9).*

Aroma	Consumo (t/año)	Aroma	Consumo (t/año)
<i>p</i> -Anisaldehído	1200	Heliotropina	1100
Eugenol	800	Vainilla	5500
Citral	1200	1-mentol	4000
Cinamaldehído	2000	Iononas	3500

La mayoría de estos compuestos precisan reacciones clásicas orgánicas en medio básico para obtener los productos deseados. En este trabajo de tesis, como se verá en secciones posteriores, se ha escogido la reacción de condensación aldólica, como reacción modelo para la síntesis de moléculas de amplio interés industrial.

## 1.1 *Objetivos generales*

La condensación aldólica es una de las reacciones más importantes para la formación de nuevos enlaces C-C, que puede llevarse a cabo con catalizadores homogéneos del tipo soluciones acuosas básicas.

La investigación descrita en esta tesis concierne el uso de catalizadores básicos heterogéneos, que puedan reemplazar a los catalizadores homogéneos clásicos. Las alternativas propuestas son las *hidrotalcitas*, arcillas aniónicas, que recientemente han originado un gran interés en reacciones de condensación aldólica, entre otras, y los *líquidos iónicos básicos soportados*, como catalizadores novedosos en este campo.

Las hidrotalcitas o hidróxidos dobles laminares (HDL) son compuestos inorgánicos de composición  $[M_n^{2+}M_m^{3+}(OH)_{2(n+m)}]^{m+}$ , formados por láminas cargadas positivamente, y cuya carga negativa es compensada por aniones  $[A^{x-}]_{m/x}$ . Estos materiales han sido objeto de numerosas investigaciones durante los últimos años. Inicialmente fueron muy estudiados como precursores de óxidos mixtos ácido-básicos (10). Recientes estudios han demostrado que la descomposición térmica de estos materiales y posterior rehidratación, genera sólidos laminares cuyo comportamiento es el de un catalizador de tipo Brønsted. Esta última propiedad les confiere un carácter original único en estos catalizadores.

Por otro lado, los líquidos iónicos se están estudiando actualmente en diversas aplicaciones, por destacar algunas, como solvente en catálisis homogénea, en procesos de extracción, membranas, catálisis polimérica, etc. (11; 12). Estos sistemas iónicos son sales de cationes orgánicos, líquidos a temperatura ambiente, y que pueden utilizarse en una amplia variedad de aplicaciones, debido a sus propiedades, siendo la catálisis, nuestro principal

objetivo.

Tanto hidrotalcitas como líquidos iónicos soportados juegan un papel importante en la catálisis heterogénea básica, de manera que, los estudios que se presentarán, puedan determinar las propiedades y la naturaleza de los centros básicos en ambos tipos de catalizadores. En el caso de las hidrotalcitas, existen numerosos trabajos relacionados con la basicidad de estos materiales. Sin embargo, este trabajo de tesis, intenta por primera vez, razonar de forma apropiada la elevada actividad catalítica de las hidrotalcitas rehidratadas en una reacción básica.

Inicialmente se hace una introducción a las técnicas de caracterización usadas en este trabajo, que posteriormente serán desarrolladas para cada una de las dos partes en las que se divide esta tesis, incluyendo los resultados obtenidos para ambos tipos de catalizadores.

En este sentido, el trabajo en la 1ª parte de esta tesis se centra en el estudio de materiales de tipo *hidrotalcita*. En el *capítulo 3* se presentan los antecedentes bibliográficos, así como información relativa a la química de las hidrotalcitas, los métodos de caracterización más usuales y sus aplicaciones. Para entrar en detalle, en el *capítulo 4*, se muestran los primeros resultados de síntesis y caracterización físico-química de estos materiales. Se aportan los resultados relativos al proceso de rehidratación, en el que se aprecia la mejora en el número de centros activos accesibles. Se incluye también el estudio y caracterización de la presencia de agentes dopantes. En el *capítulo 5* se aborda la caracterización de las propiedades básicas, mediante métodos físico-químicos, así como mediante la actividad catalítica de la reacción modelo entre citral-cetonas. Finalmente, en el *capítulo 6*, se presentan los resultados preliminares en una reacción de condensación aldólica novedosa, entre el aldehído canfolénico y la metiletilcetona.

En la 2ª parte, se muestra el estudio de los *líquidos iónicos soportados*, concretamente, de la molécula de Hidróxido de Colina. El *capítulo 7* muestra una breve introducción a la aparición de los líquidos iónicos. La metodología de síntesis y caracterización de los sólidos se detalla en el *capítulo 8*, mientras que la actividad catalítica en distintas reacciones de condensación aldólica, con varios sustratos queda reflejada en el *capítulo 9*.

Con ello, se intentará correlacionar la actividad de las reacciones, con las propiedades básicas previamente determinadas.

La 3<sup>a</sup> parte finaliza con las conclusiones generales de este trabajo.

## Capítulo 2

# Técnicas de caracterización

### 2.1 Análisis elemental

La composición química de las muestras se determinó mediante la técnica ICP-OES<sup>1</sup> en un equipo Perkin-Elmer Plasma 400. Cada una de las muestras se disgregó en HNO<sub>3</sub> al 10 % antes de llevar a cabo el análisis. Por otro lado, para la cuantificación del carbono, nitrógeno e hidrógeno, se empleó un analizador elemental Carlo Erba EA1108.

### 2.2 Fisisorción de Nitrógeno: Área BET

La técnica de fisisorción de N<sub>2</sub> es una de las más utilizadas para determinar la área superficial ( $A_s$ ) y la distribución de tamaño de poros, como parámetros importantes en la caracterización de un sólido. Para que las medidas con esta técnica sean fiables se deben conocer los mecanismos de fisisorción así como su dependencia con la porosidad. El fenómeno de fisisorción se produce cuando un gas adsorbible se pone en contacto con la superficie de un sólido, mediante interacciones de tipo Van der Waals, produciéndose un equilibrio entre las moléculas adsorbidas y las moléculas en fase gaseosa. Este proceso depende de la presión y la temperatura, de manera que la adsorción física de los gases en los sólidos aumenta cuando la temperatura decrece y cuando la presión aumenta. La relación entre las moléculas adsorbidas y la presión a temperatura constante se puede representar en una isoterma de adsorción.

---

<sup>1</sup>Espectrometría de emisión de plasma acoplado inductivamente

El proceso de fisisorción se conduce a temperatura criogénica, normalmente a la del nitrógeno líquido (77.35 K a presión atmosférica). La cantidad de gas adsorbida se expresa como el volumen en las condiciones estándar de presión y temperatura, mientras que la presión se expresa como presión relativa (presión de gas en cada punto dividido por la presión  $P_0$  del gas adsorbido).

Según la I.U.P.A.C., en función del tamaño de poro, existe la siguiente clasificación:

- i*) Macroporos: el tamaño de los poros es superior a 500 Å (50 nm).
- ii*) Mesoporos: los poros presentan un tamaño cuya anchura está comprendida entre los 20 y los 500 Å.
- iii*) Microporos: el tamaño de los poros es inferior a los 20 Å.

Estos límites son bastante arbitrarios ya que el mecanismo de llenado de los poros depende de la forma de los mismos y de las interacciones adsorbato-adsorbente. Por otro lado, la fisisorción en los poros transcurre en dos etapas: la adsorción en monocapa/multicapa y la condensación capilar. En la adsorción en monocapa, las moléculas de adsorbato se adsorben en la superficie del sólido, mientras que en la multicapa, las moléculas se adsorben en capas consecutivas. La condensación capilar viene acompañada normalmente por el fenómeno de histéresis, lo cual implica que el proceso de adsorción no coincide con el de desorción. Este fenómeno nos da información del tipo de poros que posee el material.

El método más utilizado para la determinación de las áreas superficiales es el método BET, basado en la isoterma de Brunauer, Emmet y Teller (13). La teoría BET está basada en la desarrollada por Langmuir, incorporando el concepto de multicapa, donde las fuerzas activas en la condensación de gases son también responsables de la energía de enlace en la adsorción multicapa. Se tienen en cuenta las siguientes consideraciones:

- No existen centros preferentes de adsorción porque todos ellos tienen la misma energía superficial.
- No existen interacciones laterales entre las moléculas adsorbidas.
- Las fuerzas de condensación son activas en la adsorción.

La expresión 2.1 es la ecuación BET en su forma lineal. Esta ecuación debe generar una línea que intercepta en  $1/V_m C$  y con pendiente  $(C - 1)/V_m C$ .

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C - 1) P}{V_m C P_0} \quad (2.1)$$

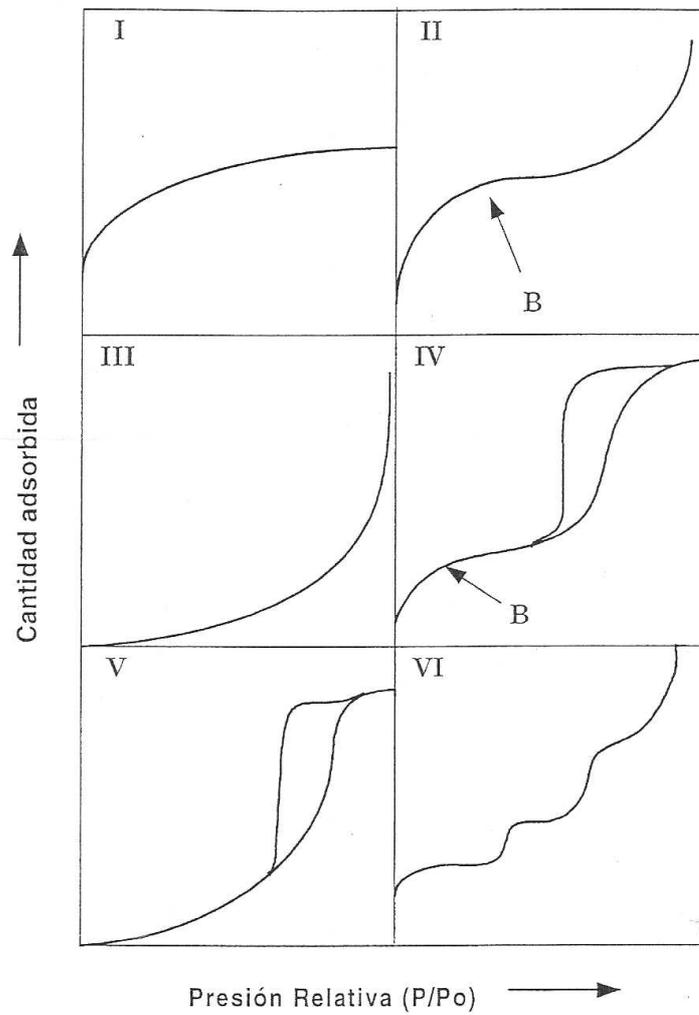
Con este método se determina el  $V_m$  (volumen o capacidad de la monocapa), con el que se podrá calcular la área superficial  $A_s$  ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) a partir de la ecuación 2.2.

$$A_s(BET) = \frac{V_m N_A a_m}{m V_0} \quad (2.2)$$

donde  $N_A$  es el número de Avogadro ( $6.023 \cdot 10^{23}$ ),  $m$  es la masa de muestra adsorbible,  $V_0$  es el volumen molar de gas ( $22414 \text{ cm}^3$ ) y  $a_m$  es la área de la molécula de adsorbato. En este caso, la molécula de adsorbato considerada es el  $\text{N}_2$ , y su sección es de  $16.2 \text{ \AA}^2$ .

Generalmente, las isotermas pueden seguir una de las 6 formas existentes, según se muestra en la figura 2.1. Las cinco primeras fueron asignadas por Brunauer, y la sexta es la más reciente que se añadió. Todas ellas informan del volumen adsorbido a una determinada presión, y permiten calcular la área superficial, el tamaño de poro, etc. Las isotermas constan de un proceso de adsorción y un proceso de desorción, produciéndose histéresis cuando la isoterma de adsorción no coincide con la de desorción.

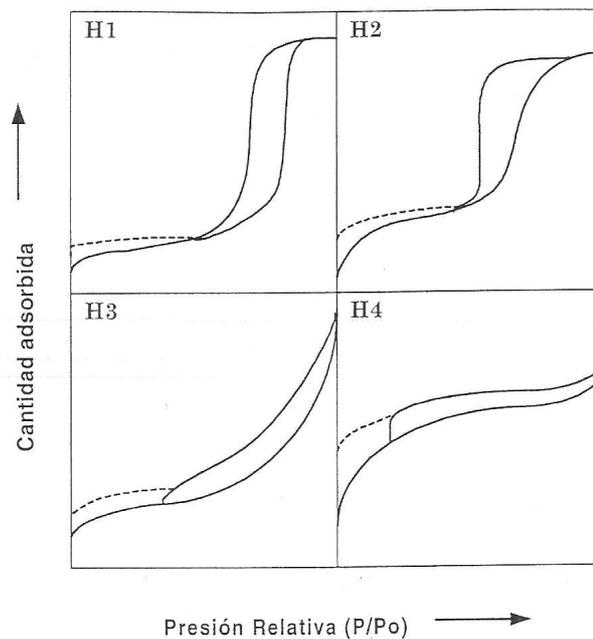
La isoterma de tipo I es característica de materiales que tienen poros extremadamente pequeños o microporos. Las de tipo II y IV son indicativas de, o bien materiales no porosos o bien materiales que presentan poros relativamente grandes. Concretamente, en las isotermas de tipo II se considera una adsorción en monocapa-multicapa. Se define un punto B en la isoterma, que señala el momento en que la monocapa está completa y empieza la adsorción en multicapa. En las de tipo IV, son característicos los ciclos de histéresis, conocidos por la condensación capilar producida en los mesoporos, así como los límites de cantidad adsorbida a elevada presión relativa. Las de tipo III y V se dan en condiciones en las que las moléculas de  $\text{N}_2$  tienen más afinidad hacia ellas mismas que no hacia el sólido, aunque son isotermas poco frecuentes. La de tipo VI raramente se presenta, indi-



**Figura 2.1.** Tipos de isothermas de adsorción.

cando un sólido no poroso, con una superficie completamente uniforme.

Los ciclos de histéresis que aparecen en la zona de multicapa de las isothermas de fisisorción, y debidos a condensación capilar en estructuras mesoporosas, pueden también presentar una variedad de formas. En la figura 2.2 se muestran dos tipos extremos de ciclos de histéresis H1 y H4, donde en el primer caso, la isoterma de adsorción es vertical y paralela a la de desorción, mientras que en el segundo caso, las dos isothermas son paralelas y horizontales. El de tipo H1 corresponde a materiales con poros tubulares o empaquetamientos de esferas uniformes, dispuestos de forma regular, y que por tanto, muestran una distribución de tamaño de mesoporos estrecha. El de tipo H4 se asocia a poros estrechos en forma de rendija, con presencia de microporosidad.



**Figura 2.2.** Ciclos de histéresis.

Las ciclos de tipo H2 y H3 pueden considerarse como situaciones intermedias entre las anteriores. En H2, la distribución de tamaños y formas

de poro no están del todo bien definidas, aunque pueden asociarse a poros con un diámetro grande pero con una pequeña apertura. Los de tipo H3 se asocia a materiales con forma de placas, dando lugar a poros en forma de rendija. Las líneas de trazos de la figura 2.2 representan la histéresis a bajas presiones en materiales microporosos, debido a la retención irreversible de moléculas en la entrada de los poros o por hinchamiento de la estructura.

La área BET  $A_s$  fue determinada mediante las isothermas de adsorción y desorción de  $N_2$  a 77 K, mediante dos equipos: Quantachrome Autosorb-6B y Micromeritics ASAP 2000. Previamente al análisis, las muestras se desgasificaron a 393 K durante 16 h bajo vacío. Los modelos BET, *t-plot* (14) y *BJH* (15) (aplicados a la isoterma de adsorción y considerando geometrías de poro cilíndrica) se usaron para obtener información de la área superficial específica, micro- y mesoporosidad y distribuciones de tamaño de poro, respectivamente.

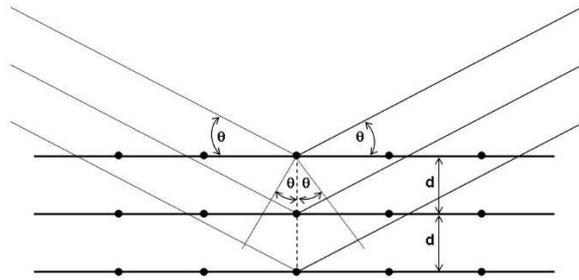
### 2.3 *Picnometría de Helio*

Las medidas de picnometría de helio se llevaron a cabo a 293 K en un pentapicnómetro Quantachrome, para determinar la densidad real de las muestras.

### 2.4 *Difracción de rayos X*

La técnica de difracción de rayos X es la técnica de importancia primordial en la elucidación de estructuras, así como en la identificación cualitativa y cuantitativa de compuestos cristalinos.

Cuando un haz estrecho de radiación de rayos X alcanza la superficie de un cristal a cualquier ángulo de incidencia  $\theta$ , una porción de ellos es dispersada por la capa de átomos de la superficie. La porción no dispersada penetra en la segunda capa de átomos, donde otra fracción de radiación vuelve a dispersarse, y la que queda vuelve a penetrar en una tercera capa, y así sucesivamente. La radiación difractada sale con un ángulo igual al de entrada, por lo que respecto al ángulo de incidencia, la radiación difractada sale con un ángulo  $2\theta$ .



**Figura 2.3.** Difracción de rayos X por un cristal.

Los tubos de rayos X tienen un vacío permanente de  $10^{-6}$  mmHg. Los electrones son suministrados por un filamento de wolframio incandescente, que constituye el cátodo, y son acelerados contra el ánodo mediante una diferencia de potencial de entre unos 20 a 100 kV. Aproximadamente un 98% de la energía de los electrones se transforma en calor, y por ello, el ánodo debe ser de un material de elevada conductividad térmica, normalmente cobre, y debe estar refrigerado.

Para que la difracción de rayos X ocurra hay dos requisitos: (i) que el espaciado entre las capas de átomos del material sea el mismo que la longitud de onda de la radiación y (ii) que los centros de dispersión estén distribuidos de forma regular en el espacio. En 1912, W.L. Bragg estudió la difracción de rayos X en cristales, tal como se muestra en la figura 2.3. La intensidad de la radiación difractada es función de la distancia entre los planos del cristal de la estructura del material y del mismo ángulo  $\theta$ . Para realizar el análisis de difracción de rayos X se realiza un barrido desde ángulos  $\theta$  pequeños hacia ángulos altos. La radiación difractada se recoge por un detector móvil que va siguiendo la dirección de los rayos difractados. Finalmente se obtiene un difractograma que representa la intensidad de la radiación difractada en función del ángulo  $\theta$  o  $2\theta$ .

La ley de Bragg indica la relación entre el ángulo de la radiación difractada  $\theta$ , el espaciado reticular  $d_{hkl}$  y la longitud de onda  $\lambda$  de la radiación de rayos X, según la ecuación 2.3:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\text{sen}\theta \quad (2.3)$$

siendo  $n$  un número entero.

Según el tipo de muestra, la técnica puede usarse con dos configuraciones:

- Difracción de polvo cristalino
- Difracción de monocristal

Las muestras se analizaron mediante la configuración de polvo cristalino. La información que se puede obtener a partir del difractograma es la siguiente:

- a) espaciado interplanar
- b) índices de Miller  $hkl$
- c) dimensiones de la celda unidad y tipo de red
- d) intensidad de las reflexiones
- e) identificación relativa de los compuestos cristalinos
- f) análisis cuantitativo de mezclas cristalinas
- g) determinación de tamaños de cristal a partir de la anchura del pico de difracción.

Para identificar las fases presentes en cada muestra se usó la base de datos del *Joint Committee for Powder Diffraction Sources (JCPDS)* del International Centre for Diffraction Data, que contienen las fichas de una gran cantidad de compuestos orgánicos e inorgánicos. Estas fichas recogen información relativa a los espaciados  $d$  y las intensidades de línea relativas, así como otros datos relacionados. El tamaño de partícula se determinó mediante la ecuación de Scherrer (ecuación 2.4), que relaciona el diámetro de la partícula cristalina con la anchura de pico del difractograma de rayos X.

$$B_{hkl} = \frac{k\lambda}{D\cos\theta} \quad (2.4)$$

donde  $D$  es el diámetro de la partícula,  $\lambda$  es la longitud de onda utilizada,  $\theta$  es el ángulo de difracción,  $k$  es la constante de Scherrer (suele

tomar el valor de 0.9) y B es la anchura de pico a media altura en radianes. En algunos casos, puede encontrarse el valor de la anchura integral  $\beta$ , en lugar del valor B. En general, se recomienda tomar el valor  $\beta$  (16), por lo que en este trabajo, se especificará cuál de estos dos valores se toma para el cálculo del diámetro de partícula.

Los difractogramas de rayos X de las muestras en polvo se obtuvieron en un difractómetro modelo SiemensD5000 configurado con la geometría Bragg-Bentano con radiación  $CuK_{\alpha}$  ( $\lambda = 0.1541$  nm) y filtro de Ni. Los datos se recolectaron en el rango entre 5 y 70° en escala  $2\theta$ , con un paso angular de 0.05° y un tiempo de adquisición de 3 s por paso, resultando en una velocidad de  $1^{\circ} \cdot \text{min}^{-1}$ .

## 2.5 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Para obtener una imagen mediante un microscopio electrónico de barrido (SEM) (17), la superficie de una muestra sólida es barrida con un haz de electrones muy fino de energía elevada según un modelo *raster*. El *raster* es un modelo de barrido donde el haz de electrones barre la superficie en línea recta, vuelve a la posición inicial y se desplaza hacia abajo una distancia establecida. Al barrer la superficie se producen distintos tipos de señales. Estas señales pueden incluir electrones retrodispersados o secundarios, fluorescencia de rayos X y otros fotones de diversas energías, que son captados por un detector y convertidos en imágenes. En general, este tipo de microscopios utilizan cañones termoiónicos que operan entre 5 y 50 kV, lo cual corresponde a electrones con una longitud de onda entre 0.17 y 0.05 Å.

Para llevar a cabo el análisis, se necesita poca cantidad de muestra, la cual es depositada sobre un portamuestras que contiene una capa de doble adhesión de grafito. De esta manera, las partículas de muestra quedan pegadas en él. Las muestras que conducen la electricidad son las más fáciles de estudiar. Se han desarrollado muchas técnicas que permiten obtener imágenes SEM de muestras que no son conductoras; entre ellas, las más comunes incluyen el recubrimiento de la superficie de la muestra con una película delgada producida por evaporación al vacío. El grosor de esta

película debe ser el adecuado para que sea conductor y no enmascare los detalles de la superficie. Habitualmente esta película suele ser de oro o de grafito. La microscopía de barrido de electrones proporciona información sobre la morfología y la topografía del sólido que se pretende estudiar, para obtener información sobre sus propiedades.

Las imágenes de microscopía electrónica de barrido se obtuvieron mediante un equipo de emisión de campo JEOL JSM-6700F, trabajando a un voltaje de aceleración de 5 kV, y un equipo JEOL JSM6400 en el rango 30-35 kV. En algunos casos, se combinó la técnica de microscopio de barrido con análisis de energía dispersiva de rayos X (SEM-EDX). Las muestras fueron metalizadas con oro o paladio para crear el contraste necesario.

## 2.6 *Microscopía electrónica de transmisión (TEM)*

La microscopía electrónica de transmisión (TEM) consiste en el uso de electrones de una energía elevada de 100 kV o superior, los cuales son transmitidos a través de una fina película de muestra y posteriormente dispersados y amplificados. Con ello, se permiten obtener imágenes con aumentos muy elevados.

Las muestras fueron analizadas en un microscopio electrónico de transmisión PhilipsCM30UT, con una pistola de emisión de campo como fuente de electrones, operando a 300kV. Las muestras se montaron sobre un polímero de carbón *Quantifoil* soportado en una rejilla de cobre. El procedimiento se llevó a cabo colocando unas pequeñas gotas de una suspensión de la muestra en etanol, sobre la rejilla, y dejando secar a temperatura ambiente.

## 2.7 *Espectroscopia FT-IR*

La espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier tiene una gran aplicación en el análisis cualitativo y cuantitativo, utilizándose principalmente en la identificación de compuestos orgánicos. El espectro infrarrojo se divide en tres regiones denominadas infrarrojo cercano, medio y lejano, lo que corresponde a longitudes de onda entre 0.78 y 1000  $\mu\text{m}$ . La mayoría

de aplicaciones se han centrado en la región del infrarrojo medio comprendida entre los 4000 y los 400  $\text{cm}^{-1}$  (de 2.5 a 25  $\mu\text{m}$ ). Las unidades para medir la radiación infrarroja pueden ser la longitud de onda  $\lambda$  ( $\mu\text{m}$ ) o el número de onda  $\bar{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ). En la ecuación 2.5 se muestra la relación que existe entre ambas:

$$\bar{\nu}(\text{cm}^{-1}) = \frac{10^{-4}}{\lambda(\mu\text{m})} \quad (2.5)$$

El número de onda  $\bar{\nu}$  es directamente proporcional a la energía  $E$  o la frecuencia  $\nu$  mediante la ecuación de Planck. Para absorber radiación infrarroja, la molécula experimenta un cambio neto en su momento dipolar, debido a su movimiento de vibración y de rotación. La identificación de compuestos mediante esta técnica se lleva a cabo en dos etapas. La primera implica la determinación de grupos funcionales en la región de *frecuencias de grupo*, que abarca la zona 3600 a 1200  $\text{cm}^{-1}$ . La segunda etapa consiste en la comparación del espectro desconocido con espectros de compuestos puros que contienen los grupos funcionales encontrados en la primera etapa. Así, la región de la *huella digital* entre 1200 y 600  $\text{cm}^{-1}$  es útil ya que las diferencias en la estructura molecular generan cambios importantes en la distribución de picos en el espectro.

Los espectros de infrarrojo se obtuvieron mediante un espectrofotómetro Bruker-Equinox-55 FTIR. Los espectros se adquirieron acumulando 64 análisis con una resolución de 4  $\text{cm}^{-1}$  en el rango entre 400-4000  $\text{cm}^{-1}$ . Las muestras se prepararon mezclando los sólidos en polvo con KBr con una relación 15:85, para formar una pastilla. Las distintas muestras, dada su basicidad, se conservaron en atmósfera de Ar para evitar la adsorción de  $\text{CO}_2$ . Las muestras calcinadas se analizaron pasando un flujo de Ar hasta 723 K en una celda en modo de reflectancia difusa (DRIFT).

Por otro lado, en los espectros en los que se ha utilizado  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  o  $\text{CH}_3\text{CN}$  como molécula sonda, se ha seguido el siguiente procedimiento: (i) muestras en polvo calcinadas en la celda, (ii) introducción de la molécula sonda mediante un saturador y un flujo de Ar de 5 o 10  $\text{cm}^3 \text{STP} \cdot \text{min}^{-1}$  durante 1 h a 273 K, (iii) eliminación del exceso con Ar a un mismo flujo durante 1 h. En algunos casos, la molécula sonda se introdujo *ex situ* y sin

previa calcinación (por ejemplo, en muestras rehidratadas), tal y como se especificará en secciones posteriores, en cada uno de los casos.

## 2.8 *Análisis termogravimétrico (TGA)*

En un análisis termogravimétrico se registra la masa de forma continua, de una muestra colocada en atmósfera controlada, en función de la temperatura y del tiempo. La representación de la masa o del porcentaje de masa en función del tiempo se denomina termograma o curva de descomposición térmica y se utiliza en el estudio de descomposición o calcinación de materiales. Los equipos comerciales constan de una balanza analítica sensible, un horno, un sistema de gas, y un ordenador para el control del instrumento y adquisición de datos. Durante la descomposición de la muestra, el termograma va mostrando distintas etapas, pudiéndose con ello representar el gráfico de su derivada. Esta derivada proporciona información complementaria a la obtenida en el termograma ordinario.

En este trabajo, el análisis térmico se llevó a cabo en una termobalanza Labsys/Setaram TG DTA/DSC, equipada con un horno de temperatura programable. La muestra (unos 50 mg) se calentó desde temperatura ambiente hasta 1173 K en atmósfera de Ar ( $80 \text{ cm}^3 \text{ STP} \cdot \text{min}^{-1}$ ) a  $5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ .

## 2.9 *Desorción a temperatura programada (TPD)*

La desorción a temperatura programada se basa en la quimisorción de un gas o un líquido sobre un sólido y su posterior desorción mediante aumento de temperatura. La cantidad de especies adsorbidas se puede detectar mediante diferentes tipos de detectores, ya sea el TCD o detector de conductividad térmica o el espectrómetro de masas. En función de las características de la superficie, el gas se puede adsorber dando lugar a distintas especies, de manera que la desorción se producirá a diferentes temperaturas, según la fuerza de enlace que se haya producido entre el gas y el centro en cuestión. Cuando se adsorbe el gas, se forman varias capas de adsorción, dándose la quimisorción entre la primera capa de gas y la superficie del sólido. Por tanto, antes de realizar un experimento, se deben eliminar las capas formadas por fisisorción. Posteriormente se calienta la muestra y se

va produciendo la eliminación de especies adsorbidas, las cuales se dirigen hacia el detector, pudiendo así representar el señal de estas especies frente a la temperatura. Esta técnica permite obtener información sobre los centros activos de los catalizadores. Usando distintas moléculas sonda como el  $\text{NH}_3$  o el  $\text{CO}_2$ , se puede obtener información de la acidez o basicidad del material.

Para este trabajo se analizaron las propiedades básicas de los materiales, mediante TPD de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$  y  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  en un equipo Thermo Finnigan TPDRO 1100 equipado con un horno de temperatura programable y un detector TCD. A la salida de gases se acopló un espectrómetro de masas cuadrupolo Pfeiffer GSD300.

El método de análisis para el  $\text{CO}_2$  se realizó siguiendo el protocolo descrito por Padmasri *et al.* (18) modificando alguno de los parámetros. Habitualmente, unos 100 mg de muestra se colocaron entre lana de cuarzo, dentro de un reactor de cuarzo. La muestra se pretrató con Ar a 373 K durante una h y se enfrió a 353 K previamente a la adsorción de  $\text{CO}_2$  a la misma temperatura. Después de la adsorción de  $\text{CO}_2$  (3% vol.  $\text{CO}_2$  en He;  $20 \text{ cm}^3 \text{ STP} \cdot \text{min}^{-1}$ ) durante 1 h, el material se trató con He ( $20 \text{ cm}^3 \text{ STP} \cdot \text{min}^{-1}$ ) durante 45 min a 373 K para eliminar el  $\text{CO}_2$  fisisorbido. La medida de desorción de  $\text{CO}_2$  se midió tratando la muestra desde temperatura ambiente hasta 1173 K a una velocidad de calentamiento de  $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$  y recolectando los resultados con un detector TCD. La deconvolución de los picos se llevó a cabo con el mismo programa del equipo, determinando así el número de centros básicos de Brønsted, asumiendo que cada molécula de  $\text{CO}_2$  se adsorbe en un centro básico.

Para las otras moléculas sonda se pasó un flujo de Ar saturado con  $\text{CH}_3\text{CN}$  o  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ , durante un tiempo determinado *ex situ*. Las muestras saturadas se sometieron a un tratamiento con He ( $20 \text{ cm}^3 \text{ STP} \cdot \text{min}^{-1}$ ) a una velocidad de calentamiento de  $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$  hasta 1023 K. La detección se realizó mediante TCD y espectrometría de masas para gases.

## 2.10 Resonancia magnética nuclear (RMN)

La espectroscopia de resonancia magnética nuclear se basa en la medida de la absorción de radiación electromagnética en la región de las radiofre-

cuencias, entre 4 y 600 MHz, aproximadamente, en cuyo proceso están implicados los núcleos de los átomos. Es una de las técnicas más potentes para la elucidación de estructuras, tanto orgánicas como inorgánicas (17). La base teórica fue desarrollada por W. Pauli en 1942, quien sugirió que ciertos núcleos atómicos pueden tener espín y momento magnético y que, al exponer estos núcleos a un campo magnético se produciría desdoblamiento de los niveles de energía. Posteriormente se descubrió que los núcleos, en un campo magnético intenso, absorben radiación electromagnética, a consecuencia de desdoblar sus niveles de energía. Tras ello, se observó que en la absorción de radiofrecuencias por un núcleo en un campo magnético influye en entorno molecular, y que este efecto se puede correlacionar con la estructura molecular.

La aplicación más importante de esta técnica es la espectroscopia de protón para la identificación y elucidación estructural de moléculas orgánicas y organometálicas. Sin embargo, más de 200 isótopos poseen momentos magnéticos y por tanto, pueden estudiarse por RMN. El uso más importante en catálisis heterogénea consiste en la caracterización del entorno químico y estructural de los átomos de los catalizadores o de especies adsorbidas en la superficie del catalizador.

Los experimentos de  $^{27}\text{Al}$  se llevaron a cabo en un espectrómetro Varian VXR-400S con un campo magnético de 9.4 T, operando a 104.2 MHz con una anchura de pulso de 1 ms. Las muestras giraron en un rotor de zirconia de 4 mm a una frecuencia de giro de 8 kHz y a velocidad elevada correspondiente al ángulo mágico (MAS). Se acumularon un total de 4000 análisis con una anchura de barrido de 100 kHz y un tiempo de adquisición de 0.2 s. Para evitar efectos de saturación, se seleccionó un retraso en la adquisición entre acumulaciones sucesivas de 1 s. Los desplazamientos químicos se referenciaron a  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ .

*Parte I*

*HIDRÓXIDOS DOBLES  
LAMINARES*

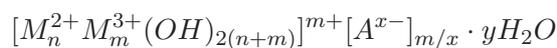


## Capítulo 3

# Introducción

### 3.1 Los Hidróxidos dobles laminares (HDL)

Los hidróxidos dobles laminares, HDL, (ó LDHs, acrónimo de *Layered double hydroxides*) son una familia de compuestos inorgánicos de estructura laminar, también denominados arcillas aniónicas. La fórmula general de los HDL es



donde  $M^{2+}$  y  $M^{3+}$  son cationes de metales divalentes y trivalentes, respectivamente,  $A$  representa el anión (normalmente carbonato), e  $y$  es el número de moléculas de agua del espacio interlaminar. La relación  $m/(m+n)$  puede variar entre 0.17 y 0.33, dependiendo de la combinación de metales divalentes y trivalentes. Las propiedades de los HDL están fuertemente influenciadas por la composición y la naturaleza de los aniones y de los cationes (10).

El primer HDL conocido se identificó a mediados del siglo XIX como un hidroxicarbonato de magnesio y aluminio, denominado hidrotalcita (HT), cuya fórmula exacta es  $[Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O]$ . Quien primero publicó datos sobre la hidrotalcita natural fue Hochstetter (19) en 1842, y cien años más tarde fue sintetizada por Feitknecht (20).

Más adelante, en los años sesenta, se descubrieron otros compuestos con la misma estructura que la hidrotalcita, pero con otros cationes distintos al Mg y Al, por lo que es habitual que los HDL se conozcan en la literatura

como "compuestos de tipo hidrotalcita", incluso si no contienen magnesio ni aluminio. Así pues, este tipo de compuestos puede estar formado por una gran variedad de cationes. Antes de la publicación de la estructura de la hidrotalcita, se fueron elucidando las estructuras de la piroaurita y la sjögrenita, consideradas como isomorfas de la hidrotalcita y manaseita, respectivamente (21; 22).

Las hidrotalcitas han sido utilizadas ampliamente en catálisis. Fue en el año 1971, cuando apareció la primera patente donde se hacía referencia a la estructura de hidrotalcita obtenida por precipitación, como precursora de catalizadores de hidrogenación (23). Posteriormente, Miyata publicó algunos trabajos refiriéndose específicamente a hidrotalcitas (24).

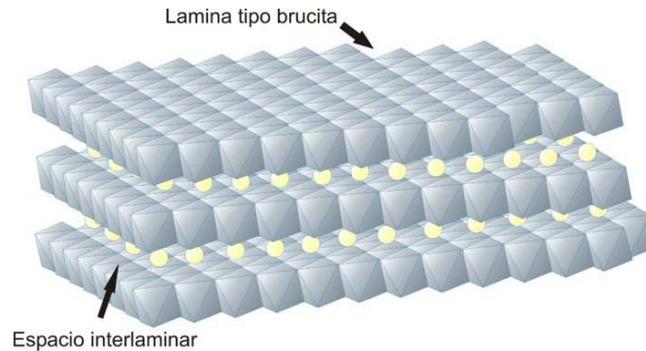
En el campo de la catálisis, las hidrotalcitas se utilizan habitualmente después de someterlas a procesos de calcinación, generando óxidos mixtos con propiedades particularmente interesantes:

- i)* Elevada área superficial.
- ii)* Basicidad.
- iii)* Obtención de una distribución homogénea de óxidos mixtos de diferentes metales, estables al tratamiento térmico, con tamaños de cristal muy pequeños.
- iv)* Efecto memoria, permitiendo la reconstrucción de la estructura laminar (ver §3.1.3.3).

### 3.1.1 Estructura

La hidrotalcita consiste en un material laminar, de estructura similar a la brucita  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , donde los octaedros de  $\text{Mg}^{2+}$  (coordinado a 6 OH) forman capas infinitas, superpuestas unas encima de las otras, y unidas mediante enlaces de hidrógeno (10). Cuando parte de los cationes  $\text{Mg}^{2+}$  se sustituyen por un catión trivalente, cuyo radio no sea muy distinto al del  $\text{Mg}^{2+}$ , se genera una carga positiva en la lámina, que ha de ser compensada por aniones, de forma proporcional a la cantidad de cationes trivalentes incorporados. Estos aniones de compensación quedan situados en el espacio interlaminar, junto con moléculas de agua de cristalización (10; 25). La

fuerza electrostática ejercida entre los aniones y las láminas determina la distancia interlaminar, que a su vez, depende también de la naturaleza de estos aniones y del grado de hidratación. La representación de este tipo de materiales se observa en la figura 3.1.

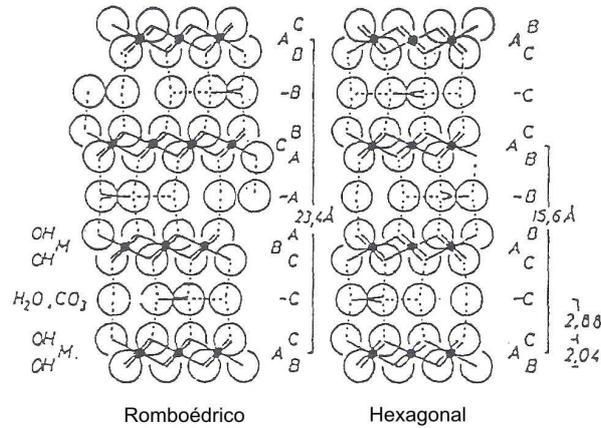


**Figura 3.1.** Esquema de la estructura de los HDL.

Generalmente se pueden encontrar láminas de HDL de aniones divalentes y trivalentes, aunque se han podido sintetizar otros HDL menos convencionales conteniendo metales monovalentes ( $\text{Li}^+$ ) o tetravalentes ( $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ) (26–29). Además, se han podido sintetizar también HDL multicatiónicos, conteniendo distintos cationes divalentes y trivalentes ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Sc}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ), para usarlos posteriormente como precursores de catalizadores (30–33).

El apilamiento de láminas de tipo brucita puede tener simetría romboédrica, como en el caso de la hidrotalcita, o simetría hexagonal, como en el caso de la manaseita. Las dos formas se pueden distinguir únicamente mediante análisis de DRX, ya que presentan las mismas propiedades, así como la descomposición térmica hacia óxidos mixtos. La simetría romboédrica es la de más fácil obtención, mientras que la fase hexagonal es la forma estable a elevada temperatura. Según su simetría, las láminas pueden representarse como en la figura 3.2, donde se puede evidenciar la periodicidad de las láminas según la secuencia BC-CB-BC para la manaseita (2 láminas por celda unidad con simetría hexagonal), y BC-CA-AB-BC para la hidrotalcita (3 láminas por celda unidad con simetría romboédrica).

Para ambas simetrías, la celda unidad se caracteriza por los parámetros

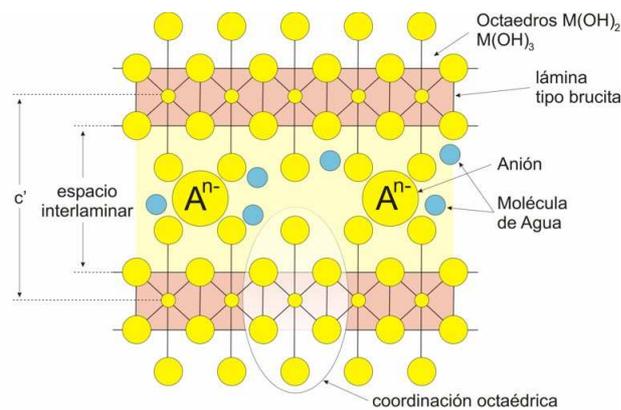


**Figura 3.2.** Simetría romboédrica y hexagonal de un HDL (34).

$a$  y  $c$ . En la simetría romboédrica (3R),  $c=3c'$ , donde  $c'$  es el espesor de una lámina formada por una capa de brucita y una intercapa, mientras que en la simetría hexagonal (2H),  $c=2c'$ .

Para el caso de la hidrotalcita,  $a=3.05 \text{ \AA}$  y  $c=23.4 \text{ \AA}$ , mientras que para la manaseita,  $a=3.1 \text{ \AA}$  y  $c=15.6 \text{ \AA}$ . El parámetro  $a$  es la distancia media catión-catión en una lámina tipo brucita.

En la figura 3.3 se muestra una vista esquemática de una hidrotalcita, mostrando el parámetro de celda  $c'$ , así como la distribución de aniones y moléculas de agua.



**Figura 3.3.** Espacio interlamina de una hidrotalcita.

En la tabla 3.1 se dan a título de ejemplo, las denominaciones de algunos HDL naturales, con los dos tipos de simetrías existentes.

**Tabla 3.1.** *Tipos de hidroxicarbonatos  $[Mg_6M_2^{3+}(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O]$ .*

$M^{3+}$	Grupo espacial $R\bar{3}m$	Grupo espacial $P6/mmc$
Fe	Piroaurita	Sjögrenita
Al	Hidrotalcita	Manaseita
Cr	Estictita	Barbertonita

La estructura de este tipo de compuestos puede acomodar un amplio rango de variables: naturaleza y proporción de cationes, distintos tipos de aniones de compensación de carga, cantidad de agua interlaminar, morfología cristalina y tamaños. En la naturaleza, sólo se pueden encontrar algunas de estas variaciones, y así, como ejemplo, el anión carbonato es el preferido (35). A continuación, se va a incidir en algunas de estas propiedades, para conocer con detalle, qué parámetros pueden ser importantes cuando se trabaja con hidrotalcitas o materiales relacionados.

### 3.1.1.1 Naturaleza de los cationes

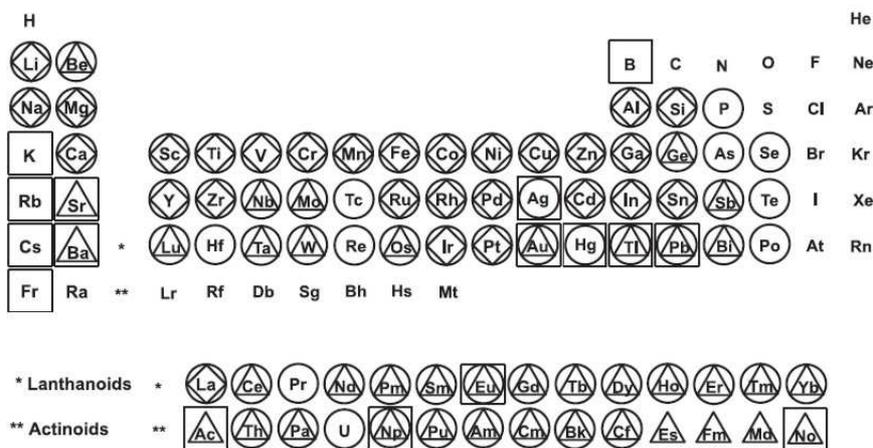
Diversos metales divalentes y trivalentes pueden combinarse para formar las láminas de la hidrotalcita. Los materiales más corrientemente sintetizados están formados por magnesio y aluminio, como en la hidrotalcita natural. Sin embargo, otros metales pueden estar asociados a la síntesis, por lo que otros cationes  $M^{2+}$  y  $M^{3+}$  pueden localizarse en los huecos octaédricos del empaquetamiento de OH de la capa de tipo brucita. Los cationes que van a integrarse en las láminas de tipo brucita deben presentar un radio iónico próximo al del  $Mg^{2+}$ . En la tabla 3.2 se pueden observar los radios iónicos de algunos cationes divalentes y trivalentes.

**Tabla 3.2.** *Radios iónicos de metales divalentes y trivalentes.*

$M^{2+}, \text{Å}$	Be	Mg	Cu	Ni	Co	Zn	Fe	Mn	Cd	Ca
	0.30	0.65	0.69	0.72	0.74	0.74	0.76	0.80	0.97	0.98
$M^{3+}, \text{Å}$	Al	Ga	Ni	Co	Fe	Mn	Cr	V	Ti	In
	0.50	0.62	0.62	0.63	0.64	0.66	0.69	0.74	0.76	0.81

De todos ellos, el  $\text{Be}^{2+}$  es demasiado pequeño para establecer la coordinación octaédrica de la lámina tipo brucita y no puede formar este tipo de estructura, mientras que cationes como  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Ba}^{2+}$ , son demasiado grandes; estos metales forman otros tipos de estructuras. Sin embargo, en la literatura se encuentran trabajos sobre hidrotalcitas que incorporan pequeñas cantidades de  $\text{Ca}^{2+}$  en las láminas de tipo brucita (36; 37).

En la figura 3.4 se muestran los distintos metales que han sido empleados como constituyentes de HDL tanto en publicaciones como en patentes (38).



**Figura 3.4.** Metales constituyentes de HDL (38).  $\diamond$  Revistas,  $\triangle$  patentes,  $\square$  desviación del radio iónico del  $\text{Mg}^{2+} > 50\%$ ,  $\circ$  desviación del radio iónico del  $\text{Mg}^{2+} < 50\%$ .

Se define el parámetro  $x$  como:

$$x = \frac{M^{3+}}{M^{2+} + M^{3+}}$$

Aunque las estructuras de tipo hidrotalcita pueden existir en el rango  $x=0.1-0.5$ , usualmente se pueden obtener sólo para  $0.2 \leq x \leq 0.33$ . Para valores de  $x$  superiores a 0.33, los octaedros de Al pueden conllevar la formación de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  excedente. De forma similar, valores de  $x$  bajos conllevan una alta densidad de octaedros de Mg en la capa de brucita, generando la formación de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ .

### 3.1.1.2 Naturaleza de los aniones

En cuanto a la presencia de aniones en el espacio interlaminar de los compuestos de tipo hidrotalcita no existen prácticamente limitaciones. Se conocen hidrotalcitas con los siguientes aniones:

- a) Aniones inorgánicos:  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $ClO_4^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $OH^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $SO_4^{2-}$ , etc.
- b) Heteropoliácidos:  $(PW_{12}O_{40})^{3-}$ , etc.
- c) Ácidos orgánicos: oxálico, malónico, arilsulfonatos, etc.

El número, tamaño, orientación y la fuerza de enlace entre los aniones y los grupos hidroxilo de las láminas de la brucita determinan el grosor del espacio interlaminar. Este espacio interlaminar puede calcularse por diferencia entre el valor  $c'$  y  $4.8 \text{ \AA}$  (grosor de la capa de brucita). Así, según el tamaño del anión, el valor  $c'$  aumenta en función del radio iónico en el caso de halógenos o aniones orgánicos. En algunos casos, se observan valores de  $c'$  que no dependen del tamaño de los aniones como es el caso de los aniones  $CO_3^{2-}$  o los  $OH^-$ . Este efecto se debe al fuerte enlace de hidrógeno de las hidrotalcitas que contienen  $CO_3^{2-}$ ; cuando hay  $OH^-$  en el espacio interlaminar, el valor  $c'$  es bajo, y está relacionado con los fuertes enlaces por puente de hidrógeno entre el agua y los  $OH^-$  de las láminas. La naturaleza del anión no afecta al parámetro de celda  $a$ . El valor de  $c$  disminuye cuando aumenta la atracción electrostática entre las capas de brucita y el espacio interlaminar.

Las moléculas de agua  $m$  se encuentran en aquellos espacios de la intercapa que no están ocupados por aniones. Normalmente, la cantidad de agua se determina mediante medidas termogravimétricas de pérdida de peso (diferencia entre el peso inicial y el peso perdido hacia los 378 K, tal como sugirió Miyata (24)). En las hidrotalcitas que contienen carbonatos como aniones de compensación, es difícil determinar la cantidad de agua presente mediante TGA ya que adsorben gran cantidad de agua.

### 3.1.2 Métodos de síntesis

En la literatura se han propuesto diversos métodos de síntesis de HDL. Los más comunes son aquellos basados en la precipitación de las sales solubles

de cationes divalentes y trivalentes o de precursores alcóxido u orgánicos, mediante una solución alcalina.

### 3.1.2.1 *Co-precipitación de sales solubles inorgánicas*

Es el método más utilizado para la síntesis de un HDL (10; 39). Consiste en provocar la precipitación simultánea de una solución que contiene los cationes metálicos divalentes y trivalentes en las proporciones deseadas, en condiciones de sobresaturación, mediante una solución básica. La modificación de la concentración de reactivos, la velocidad de adición de las soluciones o el pH de precipitación, pueden afectar a las propiedades texturales y morfológicas del sólido.

Los mejores resultados se obtienen añadiendo la solución de las sales metálicas y la solución básica, en un vaso que inicialmente contiene agua, de manera que el pH de la solución sea constante. Generalmente, la adición lenta de los reactivos, regulando la velocidad de adición de las dos soluciones permite obtener una fase más homogénea. Es especialmente compleja la preparación de un HDL con otro anión distinto al carbonato, ya que el  $\text{CO}_2$  de la atmósfera se incorpora muy fácilmente. Con este método, se puede operar en condiciones de baja o alta saturación, variando así la cristalinidad del material final. Después de una etapa de nucleación o envejecimiento con temperatura, el precipitado se lava con agua, y se deja secar a una temperatura no superior a 393 K. Numerosos trabajos describen la síntesis de HDL mediante métodos de co-precipitación a pH constante (10; 40; 41).

La co-precipitación se puede llevar a cabo a pH variable, en cuyo caso, el HDL se prepara por adición de la solución de cationes metálicos a una solución alcalina sin control de pH. Así, se pueden obtener dos escalas de precipitación, una de la formación del HDL y el otro, de la precipitación del exceso de metal divalente. Es por ello que este método conduce a la formación de un sólido no homogéneo y es necesario parar a un pH intermedio entre la precipitación del HDL y de  $\text{M}(\text{OH})_2$ . Este procedimiento puede utilizarse para encontrar el rango de pH más conveniente para la síntesis de HDL a pH constante.

### 3.1.2.2 Método sol-gel

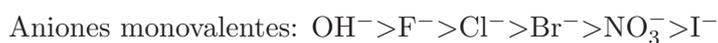
El método sol-gel se ha aplicado para la síntesis de compuestos de tipo hidrotalcita, con relaciones Mg/Al superiores a 3, usando precursores orgánicos (42; 43). Las propiedades texturales y morfológicas de los sólidos finales dependen en gran medida de los parámetros de síntesis, debido al mayor número de defectos en comparación con los métodos de co-precipitación convencionales. Los HDL sintetizados por este método presentan, además de la fase hidrotalcita, una fase excedente de brucita  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , proporcionando una gran área superficial. Las diferencias entre este tipo de preparación respecto a la co-precipitación depende de la cantidad relativa de los dos metales en el óxido mixto. En ambos casos, los óxidos mixtos derivados de la calcinación son materiales con ligeras diferencias en las características de la superficie, principalmente en la distribución de poros y la cristalinidad (44).

### 3.1.3 Propiedades de los HDL

A continuación se muestran las propiedades más interesantes de los compuestos de tipo HDL.

#### 3.1.3.1 Intercambio iónico

Debido a la estructura particular de los HDL, una de las principales propiedades es la capacidad como intercambiador de aniones. La reacción de intercambio aniónico es de tipo topotáctico, es decir, la estructura de las láminas se conserva, mientras que los enlaces más débiles aniones-láminas se rompen. Según Miyata (25), existe una escala de afinidad hacia la intercalación de aniones, superior para los aniones divalentes respecto a los monovalentes, y dentro de estos grupos:



Para llevar a cabo el intercambio sólo hay que introducir el precursor de HDL que contenga aniones carbonato, nitrato o cloruro en suspensión con una solución que contenga el anión que se desea intercalar, mediante agitación y un pH adecuado para el intercambio. Es importante destacar

que los intercambios más fáciles se llevan a cabo en hidrotalcitas que contienen  $\text{NO}_3^-$ , respecto a otros aniones, y este hecho se ha aprovechado en numerosas ocasiones para sintetizar hidrotalcitas con aniones más complejos (45). Además, tal y como se ha mencionado anteriormente, la gran afinidad de los aniones  $\text{CO}_3^{2-}$  obliga a trabajar en condiciones de atmósfera inerte, si se desea intercalar un anión distinto al mismo, para evitar la contaminación por  $\text{CO}_2$ .

El intercambio aniónico ha permitido sintetizar distintos materiales de tipo hidrotalcita por intercalación de especies más voluminosas tales como los oxometalatos, halocomplejos, cianocomplejos, polímeros, aniones carboxilato, aminoácidos, etc. (45–51). Las técnicas de caracterización más habituales, como la DRX permiten detectar la intercalación de dichos aniones, por aumento del parámetro de celda  $c'$ , y obviamente, del parámetro  $c$  (ver §3.1.1).

### 3.1.3.2 HDL como precursores de óxidos mixtos

La estructura laminar de los HDL es térmicamente estable hasta temperaturas del orden de los 523 K. De forma general, la descomposición térmica de un HDL tiene lugar en dos etapas, la primera siendo la pérdida de agua interlaminar hacia 473 K, y la segunda, la pérdida simultánea de los aniones y la deshidroxilación de las láminas. La descomposición en atmósfera inerte de  $\text{N}_2$  o en aire produce resultados similares, tal como observó Padmasri *et al.* (18) en sus experimentos de TGA/DTA. En los HDL de tipo Mg/Al, se obtiene un óxido mixto, con un fuerte carácter básico de Lewis. Este tipo de materiales presenta por tanto, propiedades interesantes para posteriores aplicaciones en catálisis básica. Cuando el material se trata a temperaturas superiores a los 1073 K, se obtienen las fases periclase ( $\text{MgO}$ ) y espinela ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ).

Los óxidos mixtos  $\text{Mg}(\text{Al})\text{O}$ , derivados de HDL, presentan pares ácido-base (52), centros ácidos de Lewis por la presencia de cationes  $\text{Al}^{3+}$  y distintos tipos de centros básicos (53):

- Centros  $\text{O}^{2-}$  directamente unidos a los metales (basicidad fuerte).
- Iones  $\text{O}^{2-}$  enlazados a átomos adyacentes de los centros metálicos

(basicidad media).

- Grupos  $\text{OH}^-$  en superficie (basicidad débil).

Según la aplicación a la que se ven sometidos estos materiales, es necesaria una fuerza básica distinta, y es por ello que existen en la literatura, numerosos trabajos que abarcan diferentes reacciones industriales, llevadas a cabo por óxidos mixtos (54–56).

### 3.1.3.3 *Reconstrucción de la estructura laminar: efecto memoria*

Cuando un HDL de Mg/Al se calcina a temperaturas comprendidas entre los 573 K y los 1073 K, el óxido mixto  $\text{Mg}(\text{Al})\text{O}$  formado, puede rehidratarse mediante una solución acuosa que contenga los aniones a intercalar, para obtener de nuevo la estructura de HDL (57–59).

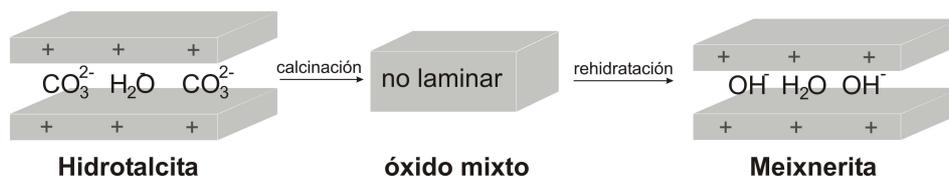
Esta reversibilidad se conoce como *efecto memoria* (60–63). En óxidos mixtos que contengan metales divalentes distintos al Mg, como es el caso del  $\text{Ni}(\text{Al})\text{O}$ , la habilidad para reconstruirse es menor (64), y ello requiere condiciones más extremas.

Esta propiedad en los óxidos mixtos de  $\text{Mg}(\text{Al})\text{O}$  se ha aplicado para preparar la forma meixnerita, que como se verá posteriormente, es un catalizador básico de tipo Brønsted, particularmente muy activo. El mineral meixnerita  $\text{Mg}/\text{Al}-\text{OH}^-$ , en su estado natural, se puede visualizar en la figura 3.5.



**Figura 3.5.** *El mineral meixnerita.*

La meixnerita se puede obtener por calcinación y rehidratación, según el esquema de la figura 3.6, siempre y cuando el tratamiento térmico sea inferior a los 1073 K. Habitualmente, para llevar a cabo la reconstrucción, se



**Figura 3.6.** Destrucción-reconstrucción de la estructura laminar de HDL.

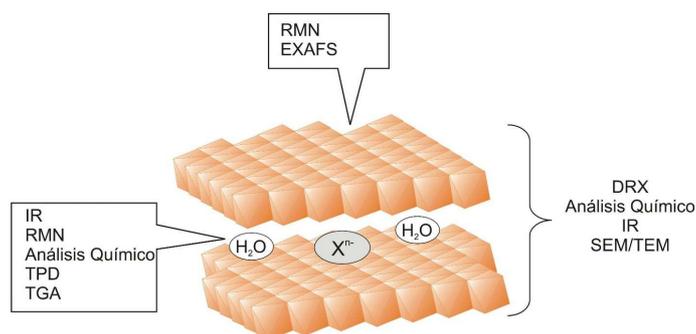
pone en contacto el sólido, previamente calcinado, con un flujo de nitrógeno gas saturado con vapor de agua en atmósfera inerte (10). El flujo se mantiene durante un periodo determinado de tiempo, dependiendo de la cantidad de catalizador a rehidratar. Otros autores, han realizado la rehidratación sumergiendo el material calcinado en agua previamente descarbonatada, seguido de una filtración en atmósfera inerte (65). En ambos casos se consigue la reconstrucción del material.

Para temperaturas de calcinación superiores a 1073 K, se obtiene la segregación de fases  $\text{Mg}(\text{Al})\text{O}$  (periclasa) y  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  (espinela) y el procedimiento de reconstrucción deja de ser reversible, debido a la gran estabilidad de esta última fase, incluso si el sólido se somete a varios días de rehidratación (61). Si se llevan a cabo varios procesos de calcinación y reconstrucción de forma consecutiva, se pueden producir cambios estructurales, resultando en la segregación de una fase rica en Al (66). La cantidad de Al extraído aumenta cuantas más repeticiones de calcinación/reconstrucción se realizan. Diversos autores han estudiado la rehidratación de materiales de tipo hidrotalcita, para distintas aplicaciones catalíticas, tales como la condensación aldólica (58; 67), la adición de Michael (68), etc.

### 3.1.4 Caracterización de HDL

En el caso de materiales de tipo hidrotalcita, se pueden utilizar distintas técnicas de caracterización, que nos pueden dar información tanto de las láminas como del espacio interlaminar, así como de las interacciones que existen entre ambos o de las propiedades ácido-básicas.

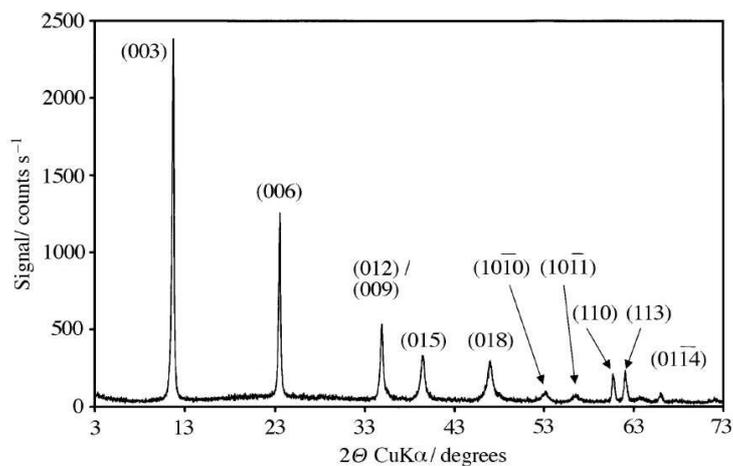
Entre las técnicas más usadas para caracterizar HDL, muchas de ellas como análisis de rutina de la mayoría de sólidos, destacan las de DRX, SEM, TEM, IR y TGA (10; 69). Otras técnicas empleadas son RMN, EXAFS, etc. (70; 71).



**Figura 3.7.** Técnicas de caracterización de HDL.

### 3.1.4.1 Propiedades generales

**Difracción de rayos X (DRX).** La difracción de rayos X es una de las principales técnicas de caracterización de materiales de tipo hidrotalcita. Como ejemplo, destaca la figura 3.8, donde se muestran las difracciones características de este material, más intensas a ángulos  $2\theta$  bajos y menos intensas y generalmente asimétricas a ángulos elevados.



**Figura 3.8.** Difractograma de rayos X de un HDL  $MgAl-CO_3$  (72).

Las reflexiones basales  $[00l]$  corresponden al orden sucesivo del parámetro de celda  $c'$ , mientras que el parámetro  $c$  se obtiene como múltiplo de  $c'$ , según la relación  $c=3c'$ , como veíamos en la sección §3.1.1. Así, el parámetro  $c$  puede calcularse según la fórmula:

$$c = 3d_{(003)}$$

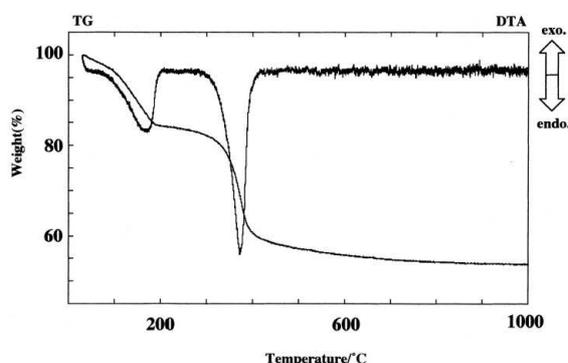
si los picos son estrechos (73). La reflexión del pico indexado como [110], a ángulos  $2\theta$  alrededor de  $61^\circ$ , permite calcular el parámetro  $a$ , según la fórmula:

$$a = 2d_{(110)}$$

*Termogravimetría (TGA).* El comportamiento térmico de los compuestos de tipo hidrotalcita sigue dos transiciones:

- a) La primera transición, a bajas temperaturas, referida a la pérdida de agua interlaminar, sin colapso de la estructura.
- b) La segunda transición, a temperaturas más elevadas, debida a la pérdida de aniones de compensación, así como de hidroxilos de la capa de brucita.

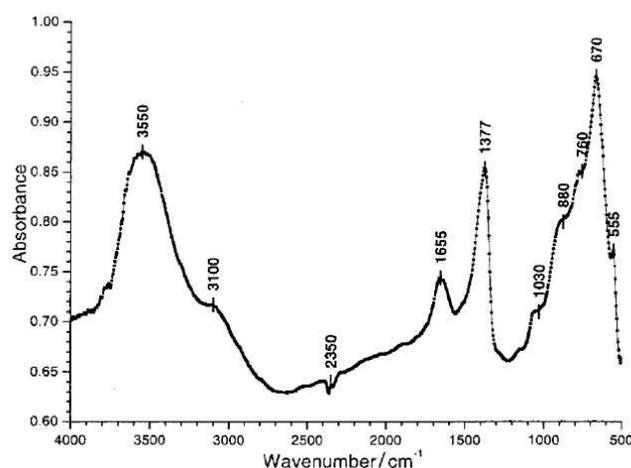
En la figura 3.9 se muestra, como ejemplo, el análisis termogravimétrico de una hidrotalcita  $\text{MgAl-CO}_3$ , sintetizada con una relación  $\text{Mg/Al}=4$ , donde pueden observarse ambas transiciones endotérmicas. Cabe destacar que la relación  $\text{Mg/Al}=4$  no corresponde a una fase hidrotalcita pura.



**Figura 3.9.** Diagrama TGA-DTA de un HDL  $\text{MgAl-CO}_3$  (74).

Las transiciones observadas suelen depender del tipo de anión de compensación, de la relación  $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$  y de la temperatura de tratamiento. La mayoría de trabajos existentes en la literatura utilizan esta técnica como herramienta habitual para la caracterización de este tipo de materiales (75; 76).

*Infrarrojo (IR).* Esta técnica permite identificar la presencia de aniones en el espacio interlaminar, así como proporcionar información sobre el tipo de enlaces formados. Existen numerosos trabajos que detallan las principales bandas obtenidas en los HDL (73; 77; 78). Así, en la zona correspondiente a  $200\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ , se obtienen bandas relativas a las vibraciones de los aniones y a las vibraciones catión-oxígeno. En la zona entre  $1000$  y  $1800\text{ cm}^{-1}$  se observan las principales bandas de los aniones. En concreto el anión carbonato presenta tres bandas de absorción, observadas a  $1350\text{-}1380\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_3$ ),  $850\text{-}880\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_2$ ) y  $670\text{-}690\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_4$ ) (10). En la figura 3.10 se muestra como ejemplo, el espectro IR de un HDL de Mg/Al=3 con carbonato como anión de compensación, con la mayoría de sus bandas características.



**Figura 3.10.** Espectro IR de un HDL MgAl-CO<sub>3</sub> (78).

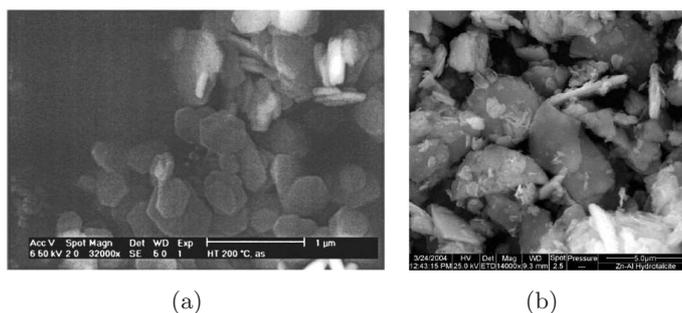
Las principales bandas son:

- $3550$  y  $3100\text{ cm}^{-1}$ : bandas de vibración del agua fisisorbida, vibración de grupos OH<sup>-</sup> estructurales, vibraciones OH...OH y vibraciones M-OH en hidroxicarbonatos.
- $1655\text{ cm}^{-1}$ : Modo de deformación del agua ( $\delta_{(HOH)}$ ).
- $1377\text{ cm}^{-1}$ : Tensión asimétrica del carbonato interlaminar  $\nu_3$ .
- $670$  y  $880\text{ cm}^{-1}$ : Deformaciones características de carbonato para la  $\nu_4$  (deformación en el plano) y para la  $\nu_2$  (deformación fuera del

plano).

- 555 y 760  $\text{cm}^{-1}$ : Modos de traslación de los grupos hidroxilo, influenciados por los  $\text{Al}^{3+}$ .

*Otras técnicas.* A partir de imágenes de microscopio electrónico de barrido (SEM), se puede obtener información sobre la morfología de los cristales, así como datos sobre su tamaño.



**Figura 3.11.** Imágenes SEM de HDL sintéticas (a) (79) y (b) (62).

En la figura 3.11 se muestra dos ejemplos de imágenes SEM de HDL, donde se pueden apreciar tamaños de cristal en el rango de 1 a 5  $\mu\text{m}$  para el caso 3.11(b), mientras que en 3.11(a), el tamaño de cristal es más homogéneo y menor a 1  $\mu\text{m}$ .

Además de las técnicas anteriormente comentadas, también existen diversos estudios de caracterización de HDL mediante RMN de  $^{27}\text{Al}$  (59; 61). Normalmente esta técnica permite conocer las especies de aluminio presentes durante la descomposición del material por calcinación a temperaturas elevadas. En estos trabajos se describe que parte de los Al en coordinación octaédrica se transforman en Al tetraédricos cuando se calina el material.

#### 3.1.4.2 Propiedades ácido-básicas

La fuerza básica de la superficie de un sólido se define como la capacidad de convertir un ácido adsorbido en su base conjugada, y por tanto a ceder sus electrones a la molécula adsorbida (80). La cantidad de centros básicos de un sólido se expresa como el número (o mmol) de sitios básicos por unidad

de peso o por unidad de área superficial del sólido. La acidez o basicidad de los catalizadores sólidos determina sus propiedades, así como su actividad catalítica; por tanto es fundamental conocer el carácter ácido-básico de los materiales de tipo hidrotalcita. La acidez-basicidad de las hidrotalcitas no se ha estudiado con detalle por métodos convencionales debido a su elevado grado de hidratación y de su inestabilidad térmica. Por el contrario, los óxidos mixtos derivados de hidrotalcitas aportan información indirecta sobre sus propiedades ácido-básicas, en cuyo caso se encuentran mayoritariamente, centros básicos así como pares ácido-base (52).

Para establecer la correlación entre la actividad catalítica y las propiedades básicas es necesario determinar el número, la naturaleza y la fuerza de los centros activos. En la superficie de los óxidos mixtos se pueden encontrar centros de naturaleza básica (grupos hidroxilo  $\text{OH}^-$ , aniones  $\text{O}^{2-}$ , y enlaces metal-oxígeno), así como centros de naturaleza ácida (centros ácidos de Lewis y de Brønsted).

Para caracterizar los centros ácidos o básicos de un material, se pueden usar distintas técnicas como pueden ser el método de los indicadores coloreados (53), la adsorción de una molécula sonda y posterior análisis mediante alguna de las técnicas espectroscópicas mencionadas anteriormente (IR (81), RMN (82)), y también mediante TPD (43) o reacciones modelo (83; 84). Esto permite el conocimiento del número total y fuerza de los centros básicos, pero da poca información sobre la naturaleza de los centros. En los últimos años, el uso de moléculas sonda más específicas o reacciones modelo, ha permitido mejorar significativamente el conocimiento tanto de la fuerza como del número de centros básicos. Cabe destacar el uso de nitrometano o acetonitrilo como moléculas sonda para monitorizar la fuerza básica, mediante FT-IR o RMN (81; 82; 85). En lo que concierne a las reacciones modelo, son interesantes tanto la reacción de condensación de Knoevenagel entre benzaldehído y moléculas con grupos metileno activados (86), como la reacción de isomerización de  $\beta$ -isoforona a  $\alpha$ -isoforona (84).

*Método de los indicadores coloreados.* Uno de los métodos para caracterizar la basicidad de los sólidos es la valoración de la superficie con ácido benzoico en presencia de un indicador coloreado (80). Cuando un indicador

se adsorbe sobre un sólido básico a partir de una solución apolar, el color del indicador cambia hacia el color de su base conjugada, debido a que el sólido tiene la suficiente fuerza básica para proporcionar electrones al ácido. Por tanto, observando los cambios de colores de los indicadores, es posible determinar la fuerza básica de un sólido.

En la tabla 3.3 se muestran algunos de los indicadores que suelen emplearse para cuantificar el número de centros básicos.

**Tabla 3.3.** *Tipos de indicadores.*

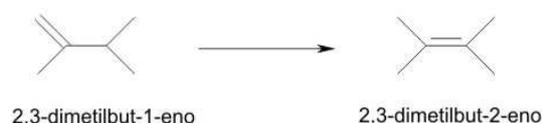
Indicador	Color		Función Hammett ( $H_0$ )/ $pK_a$
	Ácido	Básico	
Azul de bromotimol	Amarillo	Azul	7.2
Fenolftaleína	Incoloro	Rojo	9.3
2,4,6-Trinitroanilina	Amarillo	Naranja	12.2
2,4-dinitroanilina	Amarillo	Violeta	15
4-cloro-2-nitroanilina	Amarillo	Naranja	17.2
4-nitroanilina	Amarillo	Naranja	18.4
4-cloroanilina	Incoloro	Rosa	26.5

La cantidad de centros básicos se mide valorando una suspensión del sólido en un solvente apolar (benceno, tolueno, etc.), en el que se ha adsorbido el indicador en su base conjugada, con ácido benzoico disuelto en el mismo solvente apolar. La cantidad de ácido valorante es una medida de la cantidad de centros básicos del sólido, con una fuerza básica equivalente al valor de  $pK_a$  del indicador usado. Varios autores han determinado las propiedades básicas de diferentes sólidos mediante el uso de los indicadores coloreados (87; 88), tanto de forma cualitativa como cuantitativa.

*Reacciones modelo.* Algunos autores han propuesto distintas reacciones modelo para caracterizar la basicidad de los materiales de tipo hidrotalcita (83; 89), entre otras:

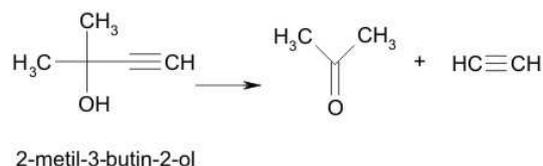
- a) Reacciones de isomerización. La reacción de isomerización del 2,3-dimetilbut-1-eno hacia 2,3-dimetilbut-2-eno en fase líquida fue estudiada por Handa *et al.* (89) (ver figura 3.12). La reacción se lleva a

cabo a través de un anión intermedio alílico, formado por abstracción de un protón del reactivo, mediante centros básicos. El  $pK_a$  de los alquenos es elevado y esto permite poder caracterizar bases fuertes.



**Figura 3.12.** *Reacción modelo: isomerización de 2,3-dimetilbut-1-eno.*

- b) Reacciones de descomposición. La reacción de descomposición del 2-metil-3-butin-2-ol (MBOH) en fase gas genera distintos productos en función del tipo de centros ácidos o básicos que tenga el catalizador (83). Así, centros básicos conllevan a la formación de los productos acetileno y acetona, como se muestra en la figura 3.13, mientras que centros ácidos o anfóteros, generan los productos: 3-metil-3-buten-1-ino y 3-metil-2-buten-1-al (centros ácidos), o 3-hidroxi-3-metil-2-butanona y 3-metil-3-buten-2-ona (centros anfóteros).



**Figura 3.13.** *Reacción modelo: descomposición de MBOH.*

- c) Reacciones de condensación aldólica. Diferentes autores han estudiado este tipo de reacciones. Por ejemplo, el trabajo de Dumitriu *et al.* de condensación entre formaldehído y acetaldehído (90), usando óxidos mixtos precursores de hidrotalcitas. Los autores proponen que la reacción está catalizada por pares ácido-base; la reacción modelo de deshidratación de ciclohexanol a ciclohexeno está catalizada por centros ácidos, mientras que su deshidrogenación está catalizada por ambos tipos de centros.

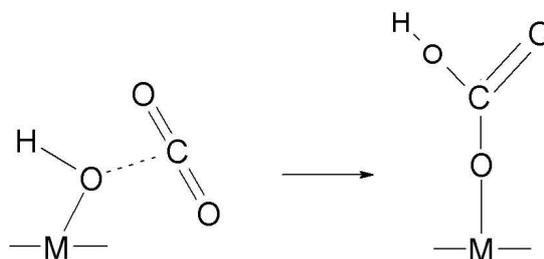
*Métodos generales por adsorción de moléculas sonda.* En la literatura existen distintas técnicas para caracterizar la basicidad de diversos materiales, como la RMN, la FT-IR o TPD. En general, estas técnicas utilizan

moléculas sonda que se adsorben sobre la superficie de los sólidos (91). Así, la RMN CP/MAS de  $^{13}\text{C}$  se ha usado para caracterizar los centros básicos, mediante nitrometano como molécula sonda, adsorbido en diferentes óxidos (82; 92). Otros autores han estudiado la generación de isocianatos a partir de FT-IR, mediante la descomposición térmica posterior a la adsorción de nitrometano (81). El uso de otras moléculas como el pirrol, adsorbido principalmente en hidrotalcitas calcinadas, proporcionan información acerca de la basicidad de las mismas, mediante RMN MAS de  $^1\text{H}$  o FT-IR. El desplazamiento químico de protón del señal NH en RMN o de la vibración  $\nu(\text{N-H})$  en FT-IR, son medidas de la basicidad (91; 93), pero su mayor inconveniente es su descomposición o polimerización a elevadas temperaturas. Por todo ello, ninguna de las moléculas sonda se utiliza de forma universal. Las principales limitaciones provienen de la formación de distintas estructuras adsorbidas difíciles de interpretar, por la disociación de las moléculas o por polimerización de las mismas cuando se someten a temperaturas elevadas.

En este trabajo se han analizado los diferentes sólidos mediante tres moléculas sonda,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  y  $\text{CH}_3\text{CN}$ , de las cuales veremos a continuación sus antecedentes bibliográficos. A lo largo de este trabajo, estas moléculas sonda se han utilizado previamente al análisis mediante FT-IR y TPD.

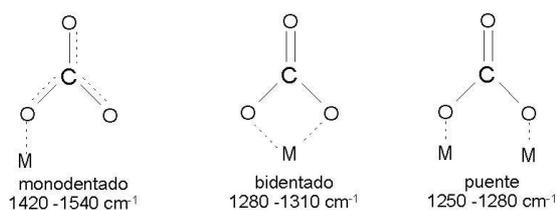
$\text{CO}_2$ . La molécula de  $\text{CO}_2$  es una de las más usadas para caracterizar las superficies básicas mediante FT-IR (43; 91) o TPD (52; 83). Ambas técnicas pueden ser complementarias para obtener información sobre la cantidad de centros básicos, y su fuerza. Algunos autores han empleado la técnica de microcalorimetría, ya que la medida del calor de adsorción de  $\text{CO}_2$  se puede considerar también como medida de la fuerza básica de los centros de adsorción (94; 95). Como se trata de una molécula ácida, el  $\text{CO}_2$  se adsorbe específicamente en centros básicos de óxidos metálicos, pudiéndose formar varios tipos de especies:

- a) Sobre grupos  $\text{OH}^-$  básicos: se forma la especie hidrógeno-carbonato  $\text{HO-CO}_2^-$ .



**Figura 3.14.** Modos de adsorción de  $CO_2$  en  $OH^-$  básicos.

b) Sobre aniones  $O^{2-}$  básicos: se forman distintas especies carbonato, en función de la participación del metal vecino, adsorbidas como monodentado, bidentado o puente. En la figura 3.15 se muestran las distintas especies que pueden formarse, así como sus bandas características en el IR.



**Figura 3.15.** Modos de adsorción de  $CO_2$  en  $O^{2-}$  básicos.

En la tabla 3.4 se observan las principales bandas de los diferentes tipos de carbonatos.

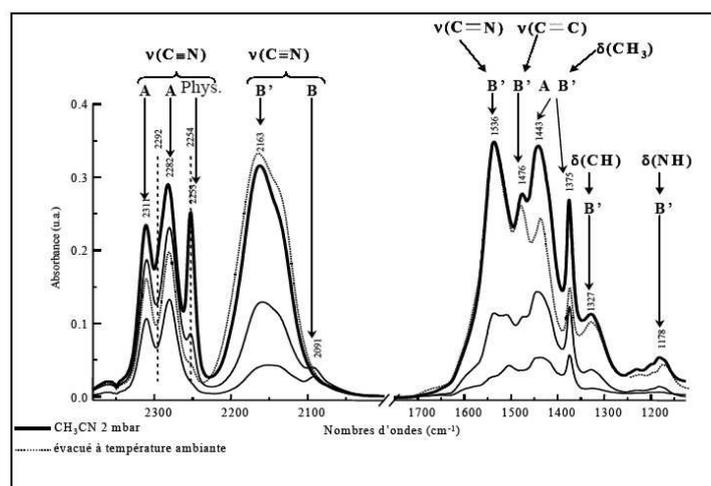
Las especies monodentadas se forman en aniones oxígeno de basicidad fuerte, mientras que los carbonatos bidentados o puente se forman en centros de menor fuerza básica, con la participación de un catión adyacente. Los hidrógeno-carbonatos se forman en presencia de hidroxilos básicos (43).

**Tabla 3.4.** Principales especies carbonato formadas por adsorción de  $CO_2$  según (43).

Especies	$\bar{\nu} / cm^{-1}$	Bandas IR
Bidentado	1680-1570	$\nu(C=O)$
	1350-1250	$\nu_{asim}(O-C-O)$
	1060-1040	$\nu_{sim}(O-C-O)$
Monodentado	1550-1500	$\nu_{asim}(O-C-O)$
	1450-1400	$\nu_{sim}(O-C-O)$
	860-920	$\nu(C-O)$
H-carbonato	3616	$\nu(OH)$
	1670	$\nu_{asim}(O-C-O-H)$
	1470	$\nu_{sim}(O-C-O-H)$
	1230	$\delta(C-O-H)$

$CH_3CN$ . El acetonitrilo se ha usado mayoritariamente en espectroscopia FT-IR (96–98). Debido a su carácter anfotero es capaz de caracterizar tanto los centros básicos como los centros ácidos de la superficie de los óxidos, dando lugar a distintos tipos de interacciones, que generarán diferentes tipos de bandas.

En la figura 3.16 se muestra el espectro IR, después de la adsorción de  $CH_3CN$  sobre un óxido mixto  $Mg(Al)O$ , a recubrimiento creciente, y después de su evacuación a temperatura ambiente (99).

**Figura 3.16.** Espectro IR de adsorción de acetonitrilo en  $Mg(Al)O$  (99).

Los autores concluyen la presencia simultánea en la superficie de los óxidos mixtos, de centros ácidos ( $\text{Al}^{3+}$ ) y básicos ( $\text{O}^{2-}$  vecinos a los cationes  $\text{Mg}^{2+}$ ). Para la correcta interpretación, es necesario conocer la interacción del  $\text{CH}_3\text{CN}$  con los distintos tipos de sólidos para determinar las propiedades de los materiales estudiados en este trabajo.

La molécula  $\text{CH}_3\text{CN}$  pertenece al grupo de simetría  $C_{3v}$  y posee doce modos normales de vibración en su estado líquido, que se presentan en la tabla 3.5. La presencia de un par de electrones antienlazantes en el átomo de N confiere un carácter básico de Lewis al acetonitrilo, como dador de electrones. Por este motivo, puede haber una interacción con los centros ácidos de Lewis en la superficie del sólido, dando lugar a la especie A (figura 3.17).

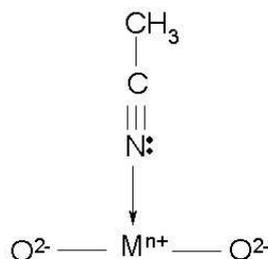
**Tabla 3.5.** Modos de vibración del  $\text{CH}_3\text{CN}$  en estado líquido (100).

Modos de vibración	Simetría	$\bar{\nu} / \text{cm}^{-1}$
$\nu_{asim}(\text{CH}_3)$	$E$	3001
$\nu_{sim}(\text{CH}_3)$	$A_1$	2942
$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$	$A_1$	2254 <sup>[1]</sup>
$\delta_{asim}(\text{CH}_3)$	$E$	1442
$\delta_{sim}(\text{CH}_3)$	$A_1$	1375
$\rho(\text{CH}_3)$	$E$	1047
$\nu(\text{C}-\text{C})$	$A_1$	914
$\delta(\text{C}-\text{C}\equiv\text{N})$	$E$	380
$\delta_{sim}(\text{CH}_3) + \nu(\text{C}-\text{C})$	$A_1$	2292 <sup>[1]</sup>

<sup>[1]</sup> Los modos de vibración a 2254 y 2292  $\text{cm}^{-1}$  resultan de la resonancia de Fermi entre el modo  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  y el modo debido a la combinación de  $\delta_{sim}(\text{CH}_3) + \nu(\text{C}-\text{C})$ .

El carácter dador del par de electrones antienlazantes refuerza el enlace  $\text{C}\equiv\text{N}$ , desplazando de este modo la vibración de elongación hacia frecuencias más elevadas respecto a la molécula  $\text{CH}_3\text{CN}$  en estado líquido. Así, cuanto más ácido sea el centro  $\text{M}^{n+}$  de adsorción, el desplazamiento hacia frecuencias más elevadas es mayor respecto al valor teórico. Esto induce una variación del acoplamiento de las bandas de combinación  $\delta_{sim}(\text{CH}_3) +$

$\nu(\text{C-C})$ , modificando los números de onda de las bandas de absorción del doblete de Fermi, de la tabla 3.5.



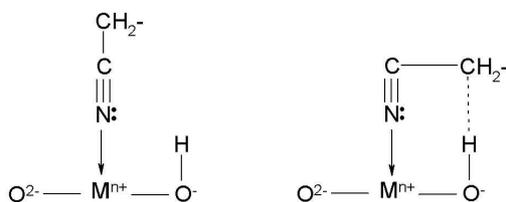
**Figura 3.17.** Adsorción de acetonitrilo: Especie A.

La presencia de  $\text{CH}_3\text{CN}$  fisisorbido y la interacción del mismo mediante enlaces de hidrógeno con los hidroxilos de la superficie complica la determinación de las bandas. Las especies fisisorbidas o enlazadas por enlace de hidrógeno se denominarán como A' y se encuentran a menores números de onda que las de la especie A, debido a que la fuerza del enlace  $\text{C}\equiv\text{N}$  es inferior a la generada en presencia de centros ácidos de Lewis. Las especies A' se encuentran prácticamente en la misma posición que la molécula de  $\text{CH}_3\text{CN}$  en fase líquida.

La interacción del acetonitrilo con la superficie de un óxido básico conduce a la siguiente reacción:

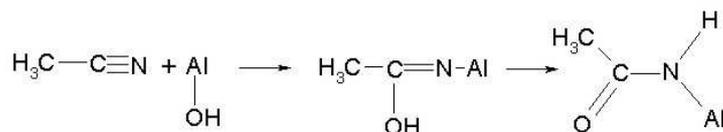


La reacción depende de la acidez o basicidad relativa del par  $\text{OH}^-/\text{O}^{2-}$  y  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_2\text{CN}^-$ , necesitando además la participación de un catión vecino sobre el que se adsorberá el carbanión formado  $\text{CH}_2\text{CN}^-$ .



**Figura 3.18.** Adsorción de acetonitrilo: Especie B.

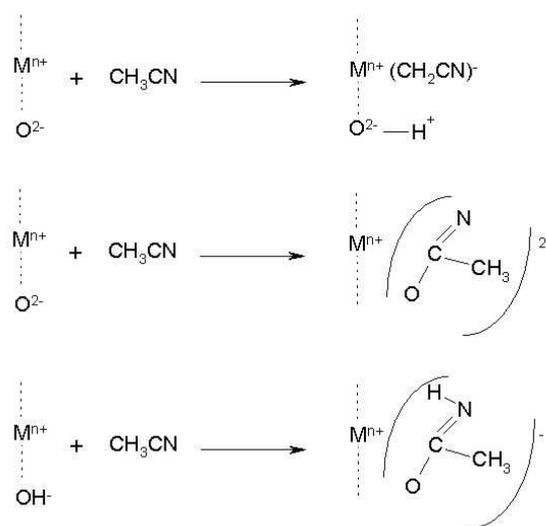
A su vez, la especie B puede dimerizar o incluso polimerizar con otras moléculas de acetonitrilo en fase gas, o bien con otra molécula que se encuentre coordinada sobre un centro adyacente. Esta especie se puede denominar B'.



**Figura 3.19.** Adsorción de acetonitrilo: Especies C y C'.

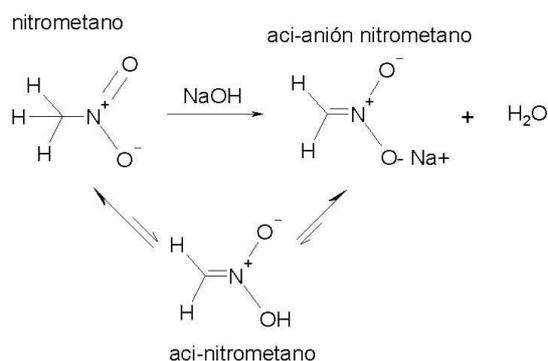
Otro tipo de especies resultan de la interacción del acetonitrilo con hidroxilos  $\text{OH}^-$ , generando las especies acetamida mono y dianiónicas (especies C y C'). Según Knözinger, estas especies resultan del ataque nucleófilo de un  $\text{OH}^-$  en superficie a una molécula de  $\text{CH}_3\text{CN}$ , según el esquema de la figura 3.19 (91).

Las especies más conocidas después de la adsorción de acetonitrilo sobre superficies de óxidos básicos se muestran en la figura 3.20 (91).



**Figura 3.20.** Formación de especies por adsorción de acetonitrilo (91).

$CH_3NO_2$ . Tal y como se muestra en la figura 3.21, el nitrometano ( $pK_a = 10.2$ ) es objeto de tautomerismo, así como se da en cetonas en su equilibrio ceto-enol. En medio básico, el nitrometano genera el aci-anión nitrometano ( $pK_a = 3.2$ ), el cual a su vez, puede condensar con otra molécula de nitrometano y generar el anión metazonato. Por tanto, en superficies básicas, el  $CH_3NO_2$  se adsorbe en la forma de su aci-anión (101)



**Figura 3.21.** Equilibrio tautomérico del nitrometano.

El nitrometano adsorbido en sólidos básicos y su aci-anión, descomponen a temperaturas entre 473 y 673 K generando especies de ácido isocianico ( $HNCO$ ), cuya posición en el espectro FT-IR es una medida de la basicidad de los centros (81). En las reacciones de reducción catalítica selectiva de óxidos de nitrógeno con hidrocarburos, Ukisu *et al.* (102; 103) mostraron la formación de estas especies isocianato, a partir de la adsorción de nitrometano en la superficie de  $\gamma$ -alúmina.

Las bandas características de estas especies se encuentran en la zona de  $2230-2270\text{ cm}^{-1}$ , en función de las propiedades ácido-básicas de los catalizadores. Así, en el caso de un catalizador más básico, las bandas se desplazarían a menores números de onda  $\bar{\nu}$ . Además, los resultados de Ukisu *et al.* muestran que es posible encontrar dos tipos de especies isocianato:  $NCO$  covalente a mayor  $\bar{\nu}$ , y  $NCO^-$  iónico a menores  $\bar{\nu}$ . La formación de isocianatos no es del todo conocida y existen algunos trabajos donde se intentan asignar estas especies a un mecanismo plausible (104–106). Yamaguchi *et al.* proponen una serie de reacciones hacia la

formación de isocianato, pasando por el aci-anión, después de la adsorción de nitrometano en  $\gamma$ -alúmina. Una posible ruta es la transformación de  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  a su tautómero enol aci-nitrometano  $\text{CH}_2=\text{NO}(\text{OH})$ , seguido de deshidratación hacia ácido fulmínico ( $\text{HCNO}$ ), el cual isomeriza a isocianato ( $\text{HNCO}$ ), según Obuchi *et al.* (107).

Kheir y Haw (101) mostraron que la adsorción de nitrometano, seguido de RMN puede caracterizar la basicidad, sin el inconveniente de tener que llevar a cabo un tratamiento de descomposición térmico. La quimisorción de nitrometano en distintos sólidos como el  $\text{MgO}$  o el  $\text{CaO}$  se analizó mediante RMN CP/MAS de  $^{13}\text{C}$ , como medida de la basicidad. Estos óxidos de alcalinotérreos son capaces de desprotonar al nitrometano, generando la formación del aci-anión, el cual se ha identificado fácilmente mediante RMN.

La adsorción de nitrometano conlleva la formación de distintas especies en superficie, dependiendo de la acidez-basicidad del sólido: nitrometano fisisorbido, aci-anión nitrometano, metazonato, y formiato. La fuerza de los centros básicos presenta una influencia importante en la formación del aci-anión nitrometano y por tanto, el desplazamiento químico en RMN de estas especies, permite conocer la distribución de centros básicos en distintos sólidos (82).

### 3.1.5 Aplicaciones

Las compuestos de tipo hidrotalcita, o sus derivados obtenidos por descomposición térmica, presentan aplicaciones en diversos ámbitos industriales, y probablemente, en el futuro, en otros campos todavía inexplorados (10). Aunque quizás la mayor aplicación de las hidrotalcitas se centre en la catálisis, existen otras aplicaciones en el campo médico, estabilización de polímeros, intercambiadores de iones, etc. (ver figura 3.22).

A continuación se muestran de forma esquemática, algunas de las aplicaciones más generales de los compuestos de tipo hidrotalcita, destacando algunas de las referencias existentes en la literatura, de ejemplos en los que se han observado las propiedades catalíticas de estos materiales.



**Figura 3.22.** Principales aplicaciones industriales de los HDL, adaptado de (35).

- Catálisis básica
  - Alquilación de fenol (108)
  - Polimerización de óxido de alqueno (10)
  - Condensación aldólica (58; 67; 79; 109)
  - Reacciones de Knoevenagel (41; 94; 110; 111)
  - Claisen-Schmidt (39; 112; 113)
  - Adición de Michael (68)
  - Transesterificación (114)
  - Deshidrogenación (32)
- Reformado de hidrocarburos (naftas y CH<sub>4</sub>) con H<sub>2</sub>O.
- Reacciones de hidrogenación
  - Meerwein-Pondorf-Verley (115)
  - Reducción de nitrobenzeno (116; 117)
  - Hidrogenación de acetonitrilo (31; 118; 119)
- Reacciones de oxidación
  - Oxidación de tolueno (120)
  - Alcoxilación (121)

- Oxidación de limoneno (40)

- Soporte de catalizadores, por ejemplo Ziegler-Natta para polimerización de olefinas (10).

Dadas las numerosas aplicaciones en las que se han visto involucrados los materiales de tipo hidrotalcita, este trabajo se ha centrado únicamente en los materiales que puedan participar en la catálisis básica. Además, dentro de todas las posibles combinaciones de cationes y aniones, los sólidos que han demostrado una mayor basicidad en muy variadas reacciones, son los HDL de Mg/Al (hidrotalcitas). Por ello, se describirán principalmente este tipo de materiales. Muchas reacciones requieren la presencia de centros básicos de tipo Lewis o de tipo Brønsted, o incluso requieren la presencia simultánea de centros básicos fuertes y de centros ácidos (122; 123). Las hidrotalcitas de Mg/Al son por tanto versátiles en cuanto a fuerza básica, y en cuanto a la presencia de ambos tipos de centros, ácidos y básicos.

#### 3.1.5.1 Catálisis básica en HDL Mg/Al

*Óxidos mixtos vs óxidos mixtos rehidratados* Ya se ha señalado anteriormente que el tratamiento térmico de los hidróxidos laminares conduce a la obtención de óxidos mixtos. Las propiedades ácido-básicas y sus elevadas superficies específicas (ver §3.1) hacen de las hidrotalcitas de Mg/Al, materiales especialmente útiles como catalizadores. Su actividad está fuertemente influenciada por la temperatura de calcinación (124), por la naturaleza de los aniones de compensación (43; 125) y la relación  $Mg^{2+}/Al^{3+}$  (94). Concretamente, los HDL que contienen Mg/Al han sido ampliamente estudiados en distintas reacciones tales como: la condensación aldólica y de Knoevenagel (112; 113; 126; 127), la isomerización de dobles enlaces (89), la alquilación de fenoles (44), entre otras. A partir de la descomposición térmica de hidrotalcitas con carbonatos o hidróxidos como aniones de compensación, entre 723-1173 K, se pueden obtener materiales fuertemente básicos. Si presentan  $Cl^-$  como aniones de compensación, la descomposición estructural puede promover la sustitución de los grupos hidroxilo de las láminas de brucita por aniones cloruro, mejorando únicamente las propiedades ácidas (124).

Los óxidos mixtos, las estructuras laminares intercaladas por  $\text{OH}^-$  o por aniones t-butóxido ( $\text{O-}t\text{-Bu}$ ) son los catalizadores típicamente utilizados. Estas formas difieren por su estructura, su naturaleza y el entorno de los centros activos. Todos ellos han demostrado su elevada basicidad aunque en muchos casos, en función del tipo de reacción, se requieren diferentes fuerzas básicas. Así, a modo de ejemplo, Rao *et al.* llevaron a cabo reacciones de condensación aldólica entre benzaldehído y acetona a 273 K, y no detectaron actividad ni usando una hidrotalcita sintetizada, ni el óxido mixto derivado de la misma (58). Por el contrario, obtuvieron un máximo de actividad cuando el óxido mixto se reconstruyó, por efecto memoria mediante rehidratación. A partir de experimentos de calorimetría, Rao *et al.* determinaron una menor basicidad de la superficie después de la rehidratación. Con ello concluyeron que la mejora en actividad en la reacción de aldolización en fase heterogénea se debe a una mejor especificidad de los  $\text{OH}^-$  y que los  $\text{O}^{2-}$  actúan peor, aún presentando una mayor fuerza básica.

En la tabla 3.6 se muestran los principales resultados obtenidos a partir de las distintas formas activas de la hidrotalcita, comparando entre aquellas reacciones cuyos datos estaban disponibles en la literatura.

Los óxidos mixtos se han ido utilizando durante mucho tiempo. Las muestras sintetizadas de hidrotalcita de  $\text{Mg/Al-CO}_3^{2-}$ , tratadas térmicamente a temperaturas por debajo de su descomposición estructural, han demostrado ser inactivas o poco activas en la mayoría de las reacciones catalizadas por bases. Sin embargo, el material sintetizado y secado a 383 K, es activo en la reacción de desproporción del 2-metil-3-butin-2-ol (MBOH) (124) o en la epoxidación de olefinas usando benzonitrilo y  $\text{H}_2\text{O}_2$  (128).

La estructura del óxido mixto rehidratado, de tipo meixnerita, el cual contiene  $\text{OH}^-$  como aniones de compensación ( $\text{Mg/Al-OH}^-$ ), es la más activa para las reacciones de epoxidación de olefinas (129), adiciones de Michael (68; 92), condensaciones aldólicas, de Claisen-Schmidt, de Knoevenagel (67; 79; 86; 123; 130–132), tal y como se muestra en la tabla 3.6. Este comportamiento se debe a la presencia de centros básicos de Brønsted, que son particularmente activos en estas reacciones.

Estos materiales se han utilizado con éxito en la síntesis de varios productos químicos de interés industrial o farmacológico, como es el jazminaldehído ( $\alpha$ -n-amilcinamaldehído) (133), las chalconas como el Vesidryl (2'-4-4'-trimetoxichalcona) (86; 134), o la pseudoionona (6,10-dimetil-3,5,9-undecatrien-2-ona) (130; 131).

Las estructuras laminares del tipo Mg/Al/(O-*t*-Bu) se han desarrollado como catalizadores incluso más básicos que el material rehidratado Mg/Al/OH<sup>-</sup>, en las reacciones de cianoetilación (135), transesterificación (114) o la condensación aldólica (109).

En algunos casos, como la reducción Meerwin-Ponndorf-Verley (138) o la condensación aldólica entre heptanal y acetaldehído (139), las reacciones fueron más activas y selectivas en presencia de óxidos mixtos, que mediante el uso de Mg/Al-OH<sup>-</sup> rehidratados. Este comportamiento puede deberse al carácter bifuncional de los óxidos mixtos Mg(Al)O, en los que puede existir un efecto sinérgico entre la basicidad fuerte de Lewis y la ligera acidez.

El número total de centros básicos en una HT se puede calcular a partir del número de cationes Al<sup>3+</sup> presentes (130). Este número es proporcional a la cantidad de aniones de compensación, y en el caso de hidrotalcitas rehidratadas, al número de OH<sup>-</sup>. A partir de medidas de adsorción de CO<sub>2</sub> a bajas presiones, Roelofs *et al.* (79) establecieron en sus estudios con óxidos mixtos rehidratados, que un porcentaje inferior al 5% de los aniones de compensación OH<sup>-</sup> eran activos en la condensación de citral y acetona. Este valor indicaría que las reacciones de condensación aldólica tienen lugar en los bordes de las láminas, donde estarían situados los centros básicos activos. Sin embargo, no es del todo claro qué fenómeno influye en la actividad catalítica de los óxidos mixtos reconstruidos en función del procedimiento de rehidratación utilizado. Por tanto, se esperaría una mayor actividad catalítica a partir de una estructura Mg/Al-OH<sup>-</sup> que posea tamaños de partícula pequeños. Esto es lo que Roelofs *et al.* llevaron a cabo, sintetizando hidrotalcitas con diferentes tamaños de láminas, para generar un mayor grado de centros básicos, después de su activación (79). Recientemente, otros autores han sintetizado hidrotalcitas, cuyos óxidos mixtos presentan mayores áreas superficiales. Climent *et al.* han obtenido óxidos

**Tabla 3.6.** Comparación de catalizadores tipo hidrotalcita en distintas reacciones.

Reactivos /T(K), solvente	Producto	Rendimiento % (tiempo)				Ref.
		Mg/Al-CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Mg(Al)O	Mg/Al-OH	Mg/Al-O-t-Bu	
<b>Cianoetilación de alcoholes</b>						
Acrilonitrilo + Metanol/323, CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	3-metoxipropionitrilo	2.5 (2h) <sup>[a]</sup>	20 (2h) <sup>[a]</sup>	99.8 (0.75h) <sup>[a]</sup>	92 (0.6h) <sup>[a]</sup>	(135; 136)
<b>Reacción Wadsworth-Emmons</b>						
2-metoxibenzaldehído + dietilciano- metilfosfonato / reflujo, DMF	2-metoxicinamonitrilo	NR <sup>[b]</sup>	5 (2h)	18 (2h)	92 (2h)	(137)
<b>Epoxidación</b>						
2-Ciclohexen-1-ona + TBHP / 298, CH <sub>3</sub> OH	Epóxido	20 (6h)	33.5 (6h)	87 (6h)		(129)
<b>Reducción Meerwein-Ponndorf-Verley</b>						
4- <i>tert</i> -butilciclohexanona / 355, isopropanol	4- <i>tert</i> -butilciclohexanol		93 (4h)	NR <sup>[b]</sup>		(138)
<b>Transesterificación</b>						
Acetoacetato de metilo + 1-hexanol / 363, tolueno	Ester	NR <sup>[b]</sup>	55 (12h)	77 (12h)	98 (2h)	(114)
<b>Adición de Michael</b>						
Nitrometano + ciclohex- 2-en-1-ona / 353, DMSO	Monoaducto	NR <sup>[b]</sup>	45 (8h) <sup>[a]</sup>	95 (8h) <sup>[a]</sup>		(92)
<b>Condensación aldólica y Claisen-Schmidt</b>						
Acetona (273, sin)	Alcohol diacetona	0.2 (10h)	9 (10h)	23 (1h)		(67)
Benzaldehído + heptanal / 398, sin	Jazminaldehído		44 (8h)	60 (4h)		(86; 133)
Citral + acetona (333, sin)	Pseudoionona		68 (1h)	95 (1h)		(86; 131)
Heptanal + acetaldehído / 393, etanol	2-nonenal		21 (6h)	17 (6h)		(139)
Benzaldehído + acetona / 273, THF	Aldol		1.2 (1h)	61 (1h)	95 (0.25h) <sup>[c]</sup>	(109)
2,4-dimetoxiacetofenona + 4-metoxibenzaldehído	Vesidryl		20 (4h) <sup>[d]</sup>	78 (4h) <sup>[e]</sup>		(86; 134)
Acetofenona + benzaldehído / 323, sin	Chalcona		4 (1h)	82 (1h)		(134)

<sup>[a]</sup> Conversión, <sup>[b]</sup> NR no reacciona, <sup>[c]</sup> sin solvente, <sup>[d]</sup> 393 K, <sup>[e]</sup> 353 K

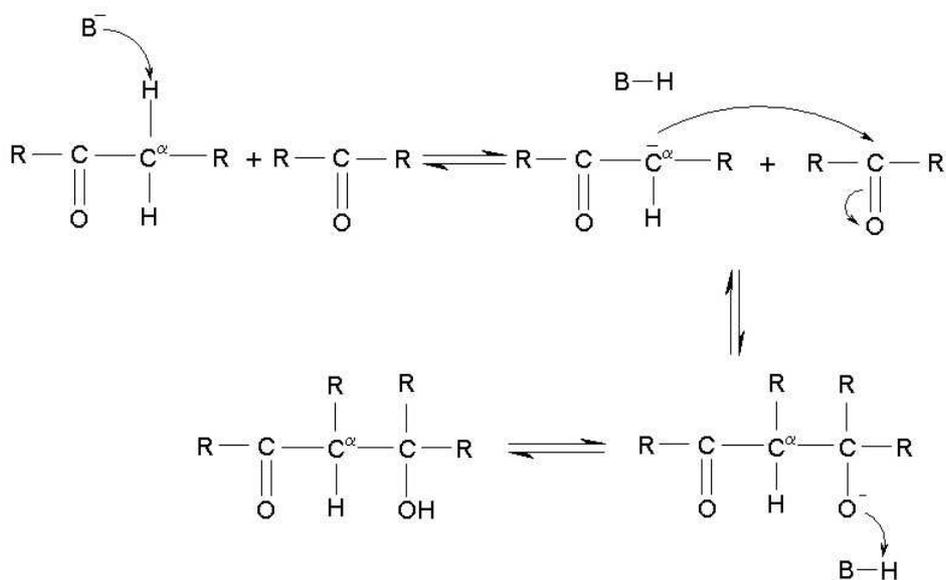
mixtos con un incremento de un 20% en el área superficial, calcinando hidrotalcitas que fueron sintetizadas mediante ultrasonidos (140). En paralelo, los óxidos mixtos rehidratados fueron más activos en la reacción de condensación de citral y acetona, debido al mayor número de centros básicos accesibles.

### 3.2 Reacciones de condensación aldólica

La reacción de condensación aldólica es una reacción importante para la formación de enlaces C-C a partir de compuestos carbonílicos. Es una reacción general para los aldehídos y, en ocasiones, para las cetonas, que puede llevarse a cabo en medio ácido o medio básico. Bajo la influencia de una cierta cantidad de ácido o base, puede darse la auto-condensación o la condensación cruzada cuando se emplean aldehídos y/o cetonas distintos. Las moléculas de aldehído o cetona que contienen un H en posición  $\alpha$  pueden dar este tipo de reacción, tal y como se muestra en el apartado §3.2.1. Por tanto, aquellas moléculas que no dispongan de un H en  $\alpha$  (por ejemplo, benzaldehído, formaldehído, etc.) no son capaces de llevar a cabo la reacción de auto-condensación. Sin embargo, estas moléculas pueden actuar en una reacción de condensación cruzada.

#### 3.2.1 Mecanismo de reacción

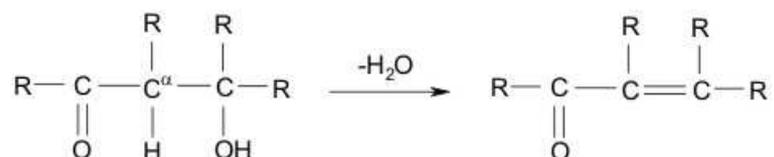
Dado el interés por los materiales básicos de esta tesis, únicamente se considera el mecanismo básico que lleva a la formación de los productos deseados.



**Figura 3.23.** Mecanismo general de la condensación aldólica en medio básico.

Tal y como se muestra en la figura 3.23, el primer paso de la condensación aldólica en centros básicos ocurre por abstracción de un hidrógeno en posición  $\alpha$  al grupo carbonilo del aldehído/cetona, generando un carbanión. En un segundo paso, la reacción entre el carbanión y una segunda molécula de aldehído genera el aldol.

Según las condiciones, habitualmente a temperatura elevada, el aldol pierde una molécula de agua para generar el producto final (figura 3.24). Así, el resultado final de este segundo mecanismo es una deshidratación del aldol. Dependiendo por tanto de la temperatura y de la presencia de centros ácidos, esta reacción puede conducir a un compuesto hidroxicarbonílico o a la formación de un nuevo doble enlace C=C, el cual caracteriza a un compuesto carbonílico  $\alpha,\beta$ -insaturado.

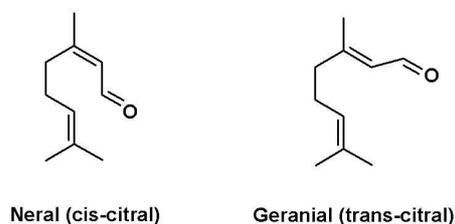


**Figura 3.24.** Mecanismo de deshidratación durante la condensación aldólica.

Las reacciones de condensación aldólica pueden estar catalizadas por varias bases líquidas o sólidas. El interés en esta tesis consiste en el uso de catalizadores sólidos básicos.

### 3.2.2 Reacciones estudiadas

Con el objetivo de caracterizar la basicidad de distintos sólidos básicos se han estudiado distintas reacciones, como se veía en §3.1.4.2. En esta tesis se han escogido como reacciones modelo para la caracterización de la basicidad, usando catalizadores de tipo hidrotalcita, la reacción de condensación aldólica entre citral con distintas cetonas, y la condensación de la propia acetona. Las reacciones de condensación aldólica pueden permitir elucidar la fuerza o número de centros básicos, e incluso pueden medir la fuerza de centros distintos. Por otro lado, estas tres reacciones ya han sido estudiadas en la literatura por varios autores (54; 67; 130; 131; 141), lo que puede permitir comparar los resultados e ilustrar los distintos requisitos de estas reacciones, en lo que concierne a basicidad.



**Figura 3.25.** *Isómeros cis y trans del citral.*

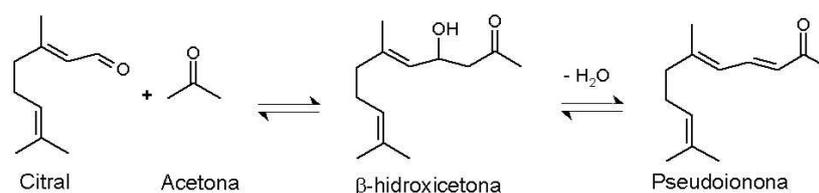
El citral es una de las materias primas para la síntesis de productos de química fina con un consumo anual, estimado en 1995, de 1200 toneladas (9). El citral contiene dos isómeros, el neral y el geranial, debido al doble enlace cercano al grupo aldehído. Particularmente, es el punto de partida para la síntesis de distintos tipos de iononas. Como ejemplo destaca la  $\beta$ -ionona, que es un intermedio comercial para la producción de vitamina A. Las metil-iononas ( $\alpha$ - y  $\beta$ -metil-ionona) se han usado ampliamente en la industria cosmética y de perfumería, debido a su aroma, con un consumo anual cerca de las 3500 toneladas (9).

En la actualidad, las iononas se producen mediante una síntesis de dos pasos: a) la condensación aldólica de citral con cetonas (acetona o 2-butanona) hacia pseudoionona o metil-pseudoionona (PS), respectivamente y b) una ciclación en medio ácido hacia las correspondientes iononas.

El primer paso, la condensación aldólica, se lleva a cabo en los procesos comerciales mediante el uso de bases homogéneas del tipo hidróxidos de metales alcalinos (Li, Na o K) (142; 143). Esto conlleva a numerosos inconvenientes, ya comentados anteriormente, como son los problemas de corrosión o los residuos generados, por lo que ya se han descrito algunas patentes que intentan reemplazar las bases alcalinas de las reacciones homogéneas en fase líquida por sólidos básicos (144; 145).

## 3.2.2.1 Citral y acetona

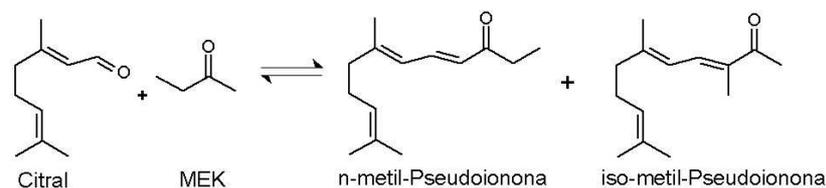
Además de los problemas que conlleva el uso de bases homogéneas, la condensación entre citral y cetonas padece la formación de reacciones secundarias no deseadas, como son la auto-condensación de citral o de cetona, y las condensaciones hacia productos de polimerización. Esto puede producir una selectividad baja hacia el producto deseado y la desactivación del catalizador. En esta reacción se obtienen dos productos derivados de los dos isómeros del citral: *cis,trans-PS* y *trans,trans-PS*.



**Figura 3.26.** Reacción entre citral y acetona.

## 3.2.2.2 Citral y 2-butanona

Cuando en lugar de acetona se utiliza 2-butanona (metiletilcetona o MEK), se forman dos carbaniones distintos, resultando en la formación de dos productos *n*- e *iso*-metil-PS (figura 3.27) de los cuales, el segundo es el preferido industrialmente. Además, como el citral presenta sus isómeros *cis* y *trans*, finalmente, la condensación aldólica genera cuatro productos de reacción (*iso*- y *n*-metil-PS a partir de neral, *iso*- y *n*-metil-PS a partir de geranial). El método convencional en la condensación de citral-MEK en fase homogénea en medio alcohólico genera principalmente los isómeros *n*-metil-PS con un rendimiento total de un 60 %.



**Figura 3.27.** Reacción entre citral y MEK.

La reacción de condensación de citral con MEK se ha estudiado para



**Tabla 3.7.** Producción de pseudoionona (PS) y metil-PS.

Referencia	Catalizador	Cetona	Temperatura / K	Rendimiento % (tiempo)	Detalles
Gradeff (143)	KOH	MEK	278-283	87.7 (6h)	Obtención de ionona a partir de PS, en medio ácido
Mitchell (142)	LiOH	MEK	reflujo	85 % (5h)	91 % selectividad en <i>n</i> -metil-PS y acetona/citral=5.3
Roelofs (65)	HT rehidratada	MEK	296	76 %	Actividad inicial=1 $g_{citral}/g_{cat}h$ y rehidratación en $H_2O$ , en fase líquida.
Climent (146)	HT calc + 36 % $H_2O$	MEK	357	83 % (1h) 96% (2h)	54% de catalizador respecto a citral
Mitchell (142)	LiOH	acetona	reflujo	89.5% (4.5h)	LiOH mejora la actividad respecto NaOH
Climent (131)	HT calc	acetona	353	89% (4h)	La actividad mejora con el aumento de T y acetona/citral=19
Roelofs (130)	HT rehidratada	acetona	273	65% <sup>[a]</sup> (24h)	Rehidratación en flujo de Ar saturado en $H_2O$ y acetona/citral=20
Roelofs (65)	HT rehidratada	acetona	296	88% <sup>[a]</sup> (24h)	Rehidratación en $H_2O$ en fase líquida y 1% citral
Noda (147)	HT calc	acetona	398	20-60% <sup>[a]</sup> (4h)	Selectividad entre 60-80% y estudio de condiciones de envejecimiento
Climent (140)	HT rehidratada	acetona	333	96% <sup>[a]</sup> (0.25h)	Síntesis HT mediante ultrasonidos, selectividad 98% , acetona/citral=2.8 y 16% cat.

<sup>[a]</sup> Conversión de citral

### 3.3 *Objetivos Parte I*

Los resultados existentes en la bibliografía muestran que en las reacciones de condensación aldólica, las hidrotalcitas rehidratadas se revelan como catalizadores básicos muy activos. Además, como se puede esperar, una superficie específica elevada induce la presencia de un gran número de centros básicos accesibles, y por tanto, una mejora de la actividad catalítica. Sin embargo, el estudio comparativo del modo de rehidratación en fase gas o fase líquida, que constituye la etapa clave de activación del catalizador, no se ha efectuado hasta el momento de una manera sistemática. Los diferentes trabajos anteriores utilizan generalmente uno u otro método de rehidratación, generando diferentes propiedades texturales, estructurales y de basicidad, como se refleja en la comparación de las respectivas actividades catalíticas.

Es por tanto, uno de los objetivos principales de esta tesis, la comparación de las propiedades de los HDL de Mg/Al rehidratados en fase gas o en fase líquida.

- a) Rehidratación en fase gas
- b) Rehidratación en fase líquida
  - Agitación mecánica
  - Ultrasonidos

Un segundo parámetro que, hasta el momento ha sido objeto de poca atención, trata la presencia de cationes alcalinos residuales que provienen de la síntesis de las muestras de HDL. Estos cationes, bien conocidos por su actividad catalítica básica, se han estudiado de forma sistemática, con cantidades variables, dependiendo del número de lavados efectuados durante la síntesis de las muestras. Como segundo objetivo se ha planteado el estudio de la influencia de la presencia de cationes alcalinos, ya sea como residuo en la síntesis a distintas etapas de lavado, o bien por adición en cantidades controladas.

La influencia de estos parámetros en las propiedades estructurales, texturales y catalíticas de las HDL rehidratadas ha sido estudiada por diversos

métodos de caracterización físico-químicos y mediante las reacciones de condensación aldólica, de citral y acetona, citral y MEK, y auto-condensación de acetona. Estas reacciones modelo necesitan fuerzas básicas distintas que permitirán la comparación con los datos existentes en la literatura.

Finalmente, dada la conocida aplicación de los materiales de tipo hidrotalcita en reacciones que requieren una moderada basicidad, se han aplicado los sólidos activados y rehidratados, en una reacción de condensación, con importante aplicación en química fina. Esta reacción consiste en la condensación aldólica entre el aldehído canfolénico (o canfolenal) y la metiletilcetona, para obtener precursores aplicados en la síntesis de aromas comerciales de tipo sándalo.



## *Capítulo 4*

# *Influencia del modo de rehidratación y de la presencia de alcalinos en las propiedades estructurales y texturales*

Como se ha desarrollado en la parte introductoria de los compuestos HDL, las propiedades de las hidrotalcitas, en función de la actividad catalítica a la que serán destinadas, dependen de varios parámetros, que pueden ser modulados a partir de la propia síntesis. Sin embargo, las propiedades básicas exigen un estudio en profundidad puesto que dependen en gran medida de la morfología y de la textura del material. Así, se ha visto que tamaños de partícula menores en el sólido  $\text{Mg/Al-OH}^-$ , que provengan de la rehidratación del óxido mixto precursor de un  $\text{Mg/Al-CO}_3^{2-}$ , pueden favorecer o mejorar la actividad catalítica en reacciones de condensación. Roelofs *et al.* demostraron recientemente que sólo un máximo del 5% de los  $\text{OH}^-$  son activos, y que éstos se encuentran en los bordes de las láminas de la hidrotalcita rehidratada. Por tanto, en este capítulo se muestran los resultados de síntesis, métodos de rehidratación y caracterización mediante las distintas técnicas desarrolladas en secciones previas, de los HDL de Mg/Al, para aportar nuevos datos que ayuden a su comprensión. Además, se incluye también el estudio de la influencia de agentes dopantes, como sales alcalinas, en la hidrotalcita, que pueden afectar a las propiedades finales del material.

## 4.1 Síntesis y reconstrucción de HDL Mg/Al

### 4.1.1 Síntesis de HT

Las hidrotalcitas de Mg/Al se prepararon por el método de co-precipitación a pH constante ( $10 \pm 0.2$ ) de una solución acuosa de  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0.75 M) y  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (0.25 M) de composición Mg/Al=3 con una segunda solución de NaOH/ $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (2 M). Ambas soluciones se mezclaron gota a gota, bajo agitación a 298 K. Una vez añadidos los reactivos, la mezcla se sometió a agitación durante 15 h a temperatura ambiente. Las cantidades iniciales de reactivos fueron importantes para poder tener una cantidad considerable de hidrotalcita. El precipitado formado se filtró, y se lavó a fondo con cantidades importantes de agua desionizada, para eliminar los iones  $\text{Na}^+$  y  $\text{NO}_3^-$ . Este paso de lavado es esencial ya que las posibles impurezas de sodio, pueden enmascarar la actividad catalítica de las muestras rehidratadas, cambiando las propiedades básicas de la superficie (148). Para ello, de la mezcla sintetizada, se lavaron aproximadamente unos 20 g de muestra, mediante 10 l de agua desionizada. El resto del sólido se sometió a otros lavados, como se explicará en la sección §4.3. El sólido se sometió a secado en la estufa a 373 K durante 18 h, para obtener finalmente la hidrotalcita sintetizada HT-as.

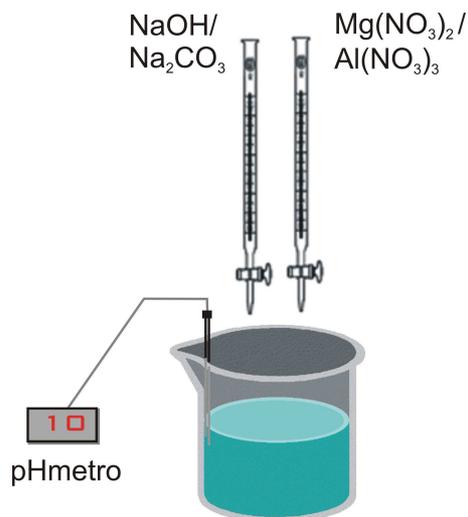


Figura 4.1. Síntesis de HT.

#### 4.1.2 Descomposición térmica de HT

La descomposición térmica de la hidrotalcitas se llevó a cabo en un reactor tubular, como se muestra en la figura 4.2, que consiste en un sistema adaptado para poder realizar descomposiciones térmicas y rehidrataciones en fase gas, y evitar la entrada de  $\text{CO}_2$ . El sistema incluye un horno, un controlador de temperatura, un saturador, así como la entrada de gas Ar o aire. Para ello, el sólido se sometió a 723 K, con una rampa de  $5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  durante 15 h, para obtener el óxido mixto  $\text{Mg}(\text{Al})\text{O}$ , denominado como HT-c . El óxido mixto se reconstruyó, por su conocido efecto memoria, mediante rehidratación en fase gas o rehidratación en fase líquida.

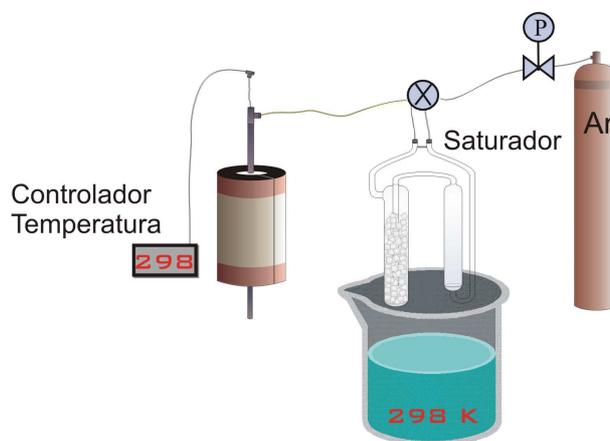


Figura 4.2. Sistema de rehidratación en fase gas.

#### 4.1.3 Reconstrucción en fase gas

Las muestras de óxido mixto  $\text{Mg}(\text{Al})\text{O}$  se rehidataron en el sistema de la figura 4.2, en fase gas. Para ello, el sólido se sometió a un flujo de argón saturado en agua descarbonatada (que fue previamente llevada a ebullición) de  $40 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$  a temperatura ambiente durante 15 h. El proceso de rehidratación se llevó a cabo en atmósfera inerte de argón, para evitar la presencia de  $\text{CO}_2$ , y por tanto, la carbonatación de la muestra (ver §3.1.3.1).

Por otro lado, en alguno de los casos, la rehidratación en fase gas se llevó a cabo pasando flujos de argón saturado en agua, durante diferentes tiempos de contacto (10, 15 y 48 h), para encontrar las condiciones óptimas

de rehidratación y su efecto en la actividad catalítica. La muestra así rehidratada se denomina HT-rg.

#### 4.1.4 Reconstrucción en fase líquida

El procedimiento de rehidratación en fase líquida consistió en la introducción del óxido mixto Mg(Al)O en agua previamente descarbonatada (1 g de muestra en 100 ml de agua) durante 1 h a temperatura ambiente, y bajo agitación mecánica (500 rpm). Después de la reconstrucción, la muestra se filtró, se lavó con etanol, según el protocolo de Roelofs *et al.* (65), y se dejó secar, dando lugar a la muestra HT-rl. Tanto la reconstrucción en fase líquida como el proceso de filtración y secado, se llevaron a cabo en atmósfera inerte de argón. Se variaron también algunos parámetros en la rehidratación en fase líquida, incluyendo los usados de forma general, que se encuentran marcados a continuación:

- Velocidad de agitación: 100, 300, 500 y 700 rpm
- Tiempo de agitación: 5 min, 10 min, 1 h o 6 h
- Modo de agitación: agitador mecánico o ultrasonidos.

En la tabla 4.1 se muestran cada una de las muestras rehidratadas en fase líquida, así como la velocidad de agitación y el tiempo utilizados.

**Tabla 4.1.** *Muestras rehidratadas en fase líquida.*

Muestra	Modo agitación <sup>[a]</sup>	Velocidad agitación / rpm	Tiempo / h
HT-rl <sub>100</sub>	AM	100	1
HT-rl <sub>300</sub>	AM	300	1
HT-rl	AM	500	1
HT-rl <sub>700-A</sub>	AM	700	1
HT-rl <sub>700-B</sub>	AM	700	6
HT-rl <sub>700-C</sub>	AM	700	0.16
HT-rl <sub>ET</sub>	AM	700	1
HT-rl <sub>US</sub>	US	-	0.083

<sup>[a]</sup> AM agitación mecánica, US ultrasonidos

A modo comparativo, se incluyó una muestra nombrada como HT-rl<sub>ET</sub>, cuya reconstrucción se realizó del mismo modo, pero empleando una mezcla 1:1 (% peso) de agua-etanol.

## 4.2 Caracterización estructural y textural de HT

En esta sección se incluye toda la información relativa a la caracterización de los materiales, desde la hidrotalcita inicial HT-as, pasando por el óxido mixto correspondiente HT-c, para llegar finalmente a los materiales rehidratados por ambos métodos de rehidratación. Se destacan también las propiedades texturales únicas, obtenidas en materiales rehidratados mediante elevada velocidad de agitación o ultrasonidos.

### 4.2.1 Composición química

El análisis mediante ICP de la muestra inicial sintetizada, y termogravimetría (TGA) nos permitió determinar la composición química de la hidrotalcita HT-as, tal como se muestra en la tabla 4.2.

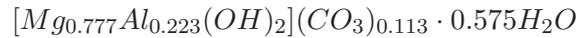
**Tabla 4.2.** Composición química de HT-as.

Muestra	Composición teórica			Composición sólido				%Na	%H <sub>2</sub> O
	Mg <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Mg <sup>2+</sup> /Al <sup>3+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Mg <sup>2+</sup> /Al <sup>3+</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>		
HT-as	3	1	3	3.11	0.89	3.49	0.452	0.04	13.8

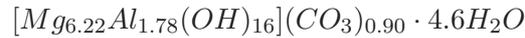
De esta tabla se puede observar que la hidrotalcita de Mg/Al ha incorporado en su estructura la mayoría de cationes Mg<sup>2+</sup> presentes en la solución de síntesis. Sin embargo, la relación Mg/Al es mayor que la relación fijada en la solución. Los aniones de compensación son principalmente carbonatos, y no se detectaron nitratos<sup>1</sup> provenientes de las sales utilizadas en la co-precipitación de la hidrotalcita.

La fórmula final de la hidrotalcita sintetizada según los resultados mediante ICP y TGA es la siguiente:

<sup>1</sup>Mediante Análisis elemental



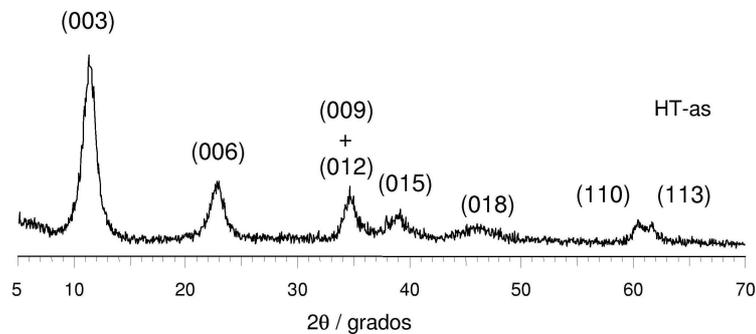
o bien,



La cantidad final de sodio en esta muestra, lavada con elevada cantidad de agua fue del 0.04%, indicando que el lavado del sólido después de la filtración fue efectivo. Se remarca paralelamente el equilibrio entre la carga negativa de los aniones de compensación y la carga positiva de las láminas.

#### 4.2.2 Difracción de rayos X

El difractograma de rayos X de la muestra HT-as presenta el espectro característico de la hidrotalcita como única fase cristalina (JCPDS 22-700). En la figura 4.3 se muestra la atribución para cada pico de los índices de Miller correspondientes a los planos de difracción de la fase hidrotalcita, de simetría hexagonal.



**Figura 4.3.** Difractograma de rayos X de HT-as.

Los picos correspondientes a los planos basales (003), (006) y (009) son simétricos y anchos, mientras que los planos no basales (012), (015) y (018) son asimétricos. Las reflexiones (009) y (012) se solapan generando un pico más ancho entre  $2\theta = 33^\circ$  y  $37^\circ$ . También se observan, aunque de menor intensidad, las reflexiones (110) y (113). En la tabla 4.3 se muestran los parámetros de celda, así como las fases obtenidas para algunas de las

muestras estudiadas, de modo que se puede destacar la presencia de fase hidrotalcita en HT-as.

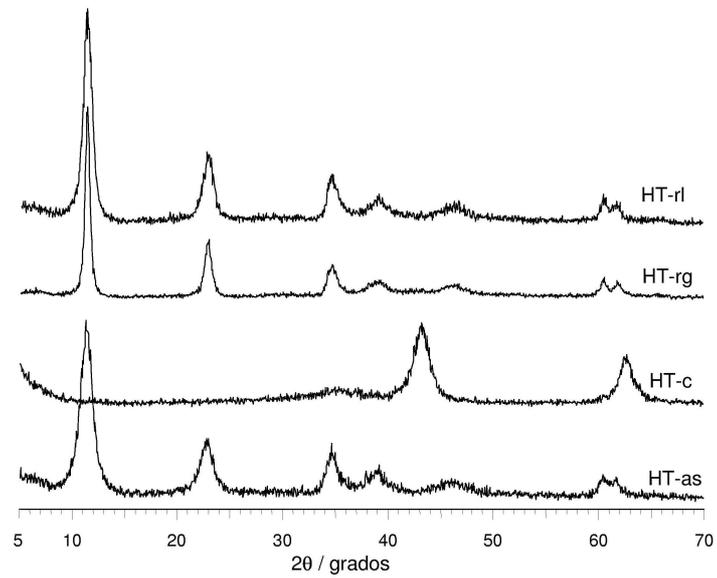
La descomposición térmica a 723 K conduce, después de la descomposición de los carbonatos y deshidroxilación, a la obtención del óxido mixto Mg(Al)O, con estructura análoga a la del MgO, de tipo periclase (JCPDS 87-0653), análogamente a lo observado en la literatura (58; 67) (ver figura 4.4). En la fase periclase, los picos observados corresponden a los planos (400) y (440), con ángulos centrados a  $2\theta = 43^\circ$  y  $62^\circ$ , respectivamente.

**Tabla 4.3.** *Parámetros de celda obtenidos en HT.*

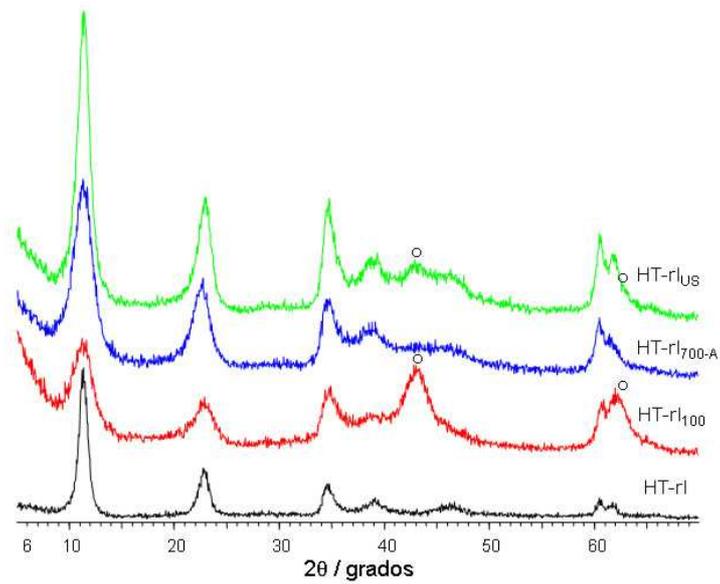
Muestra	Fase	Parámetros de celda / Å		Tamaño de cristalito <sup>a</sup> / Å
		a	c	
HT-as	Hidrotalcita	3.067	23.36	49.5
HT-c	Periclase	-	-	-
HT-rg	Meixnerita	3.061	23.37	141
HT-rl	Meixnerita	3.058	23.58	71
HT-rl <sub>700-A</sub>	Meixnerita	3.056	23.50	33.9
HT-rl <sub>US</sub>	Meixnerita	3.055	23.39	49

<sup>[a]</sup> Calculado a partir de la anchura integral  $\beta$  de la reflexión (003), de acuerdo a la ecuación de Scherrer (ver ecuación 2.4).

Después de la calcinación e intercalación de  $\text{OH}^-$  por rehidratación, tanto en fase gas como en fase líquida, la estructura laminar se recupera, correspondiendo al hidróxido laminar de Mg y Al, también denominado meixnerita (JCPDS 35-0965) (10). Si se comparan los parámetros de celda de las distintas muestras, se puede remarcar que el parámetro  $c=3d_{(003)}$  varía en función de la naturaleza del anión, así como del grado de hidratación, determinado por el número de moléculas de agua en el espacio interlaminar. La muestra HT-rl presenta picos más anchos que HT-rg, indicando una menor cristalinidad, debido principalmente al menor tamaño de cristalito. Este efecto se puede atribuir al efecto de agitación mecánica durante el proceso de rehidratación en fase líquida, que puede romper y exfoliar las láminas de hidrotalcita, generando cristalitos de menor tamaño, o bien debido al mecanismo de difusión del agua en las galerías del material.

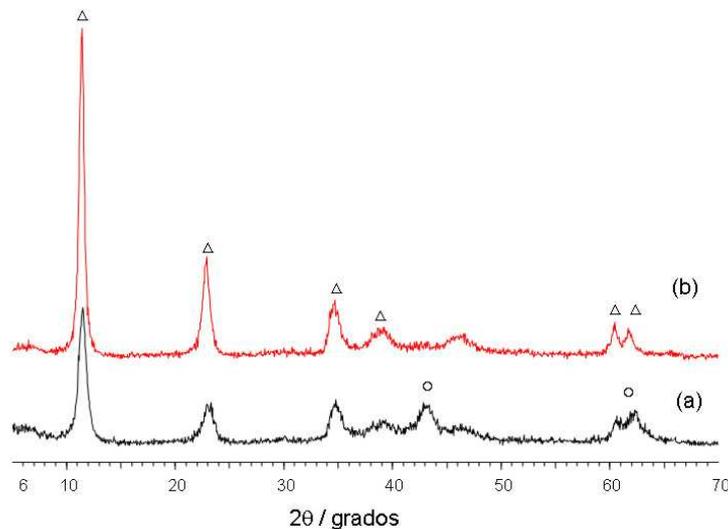


**Figura 4.4.** Difractograma de rayos X de las muestras *HT-as*, *HT-c*, *HT-rg* y *HT-rl*.



**Figura 4.5.** Difractograma de rayos X de distintas *HT-rl*. ○ Fase periclase.

Este efecto se ve pronunciado para el caso de las muestras HT-rl<sub>700-A</sub> o HT-rl<sub>US</sub>, que presentan valores de tamaño de cristalito menor, mientras que para HT-rl<sub>100</sub>, la reconstrucción no es del todo efectiva, ya que se observa también la fase periclasa en el difractograma correspondiente (ver figura 4.5). En la muestra HT-rl<sub>US</sub> se observa una pequeña cantidad de fase periclasa. Este hecho también indicaría que esta muestra está menos reconstruida que las anteriores, pudiéndose explicar por el corto tiempo de rehidratación de HT-rl<sub>US</sub> (5 minutos) en lugar de 1 h para las otras muestras rehidratadas en fase líquida. El tamaño medio de cristalito, calculado mediante la ecuación de Scherrer, a partir del plano (003), decrece en el orden HT-rg > HT-rl > HT-rl<sub>US</sub> > HT-rl<sub>700-A</sub>. Esto indica que la muestra rehidratada en fase gas presenta el menor grado de exfoliación o desagregación. Además, el uso de ultrasonidos o de una elevada agitación mecánica es más efectivo para obtener materiales con tamaños de partícula pequeños y con elevada área superficial.



**Figura 4.6.** Difractogramas de rehidratación de HT-rg durante (a) 10 h, (b) 15 h. ○ Fase periclasa, △ Fase meixnerita.

Por otro lado, la rehidratación en fase gas permite la reconstrucción de la muestra, aunque es necesario un flujo adecuado, y un tiempo de contacto suficiente. En la figura 4.6 se pueden observar los difractogramas correspondientes al proceso de rehidratación en fase gas, durante diferentes

periodos de tiempo. Así, cuando la muestra se rehidrató durante 10 h, se pudo observar la presencia simultanea de fase meixnerita ( $\Delta$ ) y fase periclasa ( $\circ$ ). Esto indica que es necesario un tiempo de rehidratación de 15 h, a un flujo de  $40 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$  para reconstruir la estructura de meixnerita de forma completa.

### 4.2.3 Adsorción de Nitrógeno

Los experimentos de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  se llevaron a cabo para obtener información sobre las superficies específicas y las distribuciones de tamaños de poro para cada una de las muestras. Después de la descomposición térmica de HT-as, la porosidad aumenta de forma sustancial, generando un ciclo de histéresis más pronunciado en la isoterma de la muestra HT-c (figura 4.7), indicando la formación de (meso)porosidad extra. El tratamiento térmico genera un aumento de la área superficial así como del volumen de micro y mesoporo, y una disminución del diámetro de poro medio, de forma similar a otros resultados observados para este tipo de materiales (10; 25; 149). Este resultado se concluye por la elevada área BET y volumen de poro en HT-c ( $210 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ) comparado con HT-as ( $57 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ), en la tabla 4.4. Además, se puede observar también la formación de microporosidad en HT-c.

Aplicando el modelo BJH a la isoterma de adsorción, se observa que la descomposición de la hidrotalcita inicial induce al desarrollo de porosidad adicional, cubriendo un amplio rango de tamaños de poro, con su máximo hacia  $\approx 50 \text{ nm}$  (figura 4.8). La distribución de tamaño de poros en HT-c es similar a la de HT-as, llevando a la conclusión que los pequeños mesoporos generados durante la descomposición, presentan tamaños de poros menores. Por tanto, estos menores tamaños de poro son probablemente los responsables del aumento significativo de área BET. La porosidad generada durante la calcinación está en acuerdo con los resultados publicados por Roelofs *et al.* (130).

La rehidratación en fase gas o en fase líquida conlleva diferencias importantes en la porosidad del material obtenido. La muestra rehidratada en fase gas (HT-rg) no presenta una porosidad significativa y su área BET y volumen de poro son bajos ( $15 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  y  $0.1 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ , respectivamente).

**Tabla 4.4.** *Propiedades texturales de los materiales.*

Muestra	$S_{BET} / \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ <sup>[a]</sup>	$S_{meso} / \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ <sup>[b]</sup>	$V_{micro} / \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ <sup>[b]</sup>	$V_p / \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ <sup>[c]</sup>	$\delta_{He} / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ <sup>[d]</sup>	H / % <sup>[e]</sup>	C / % <sup>[e]</sup>
HT-as	57	57	0.00	0.4	1.93	4.04	1.79
HT-c	210	180	0.01	0.8	2.73	0.88	0.35
HT-rg	15	15	0.00	0.1	2.15	4.36	0.49
HT-rl	270	270	0.00	0.7	2.56	3.24	1.03
HT-rl <sub>100</sub>	203	195	0.00	0.8	-	-	-
HT-rl <sub>700-A</sub>	374	374	0.00	0.8	-	-	-
HT-rl <sub>700-B</sub>	401	401	0.00	0.84	-	-	-
HT-rl <sub>700-C</sub>	241	241	0.00	0.82	-	-	-
HT-rl <sub>US</sub>	440	440	0.00	0.9	-	-	-

<sup>[a]</sup> Método BET, <sup>[b]</sup> método *t*, <sup>[c]</sup> Volumen a  $p/p_0 = 0.99$ , <sup>[d]</sup> Picnometría de He, <sup>[e]</sup> Análisis elemental.

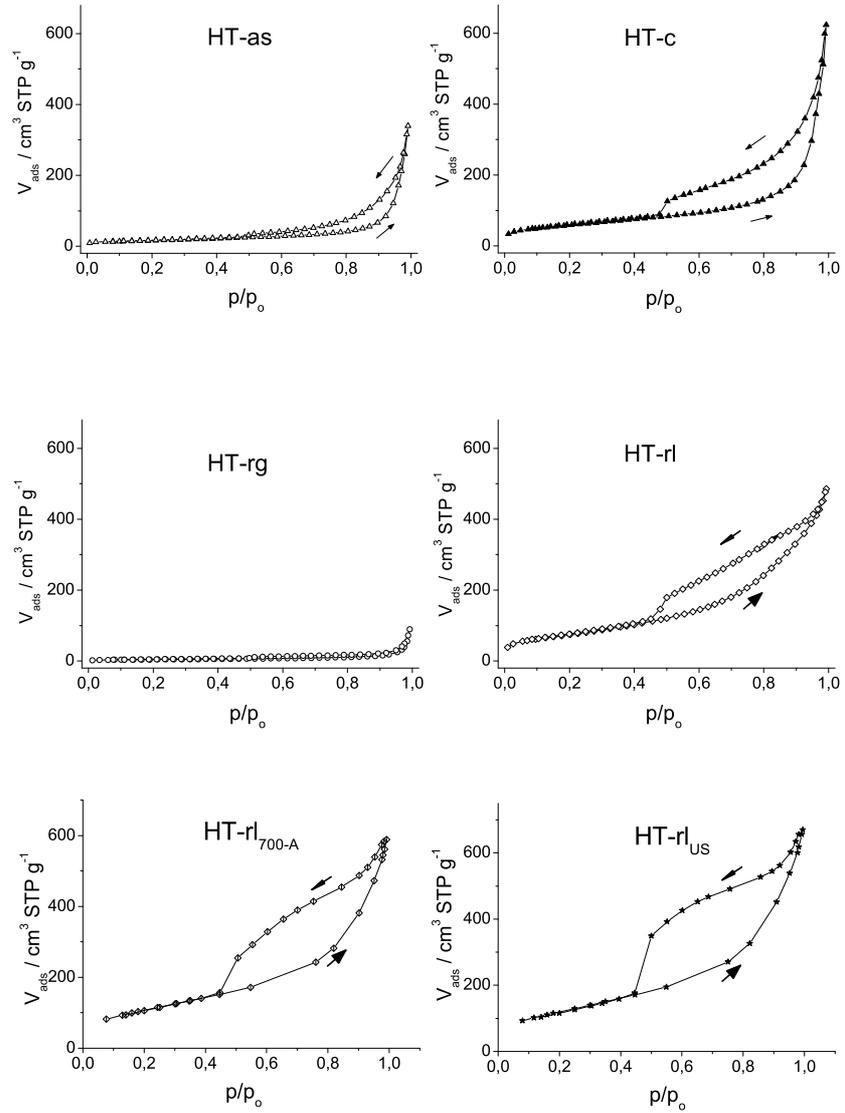
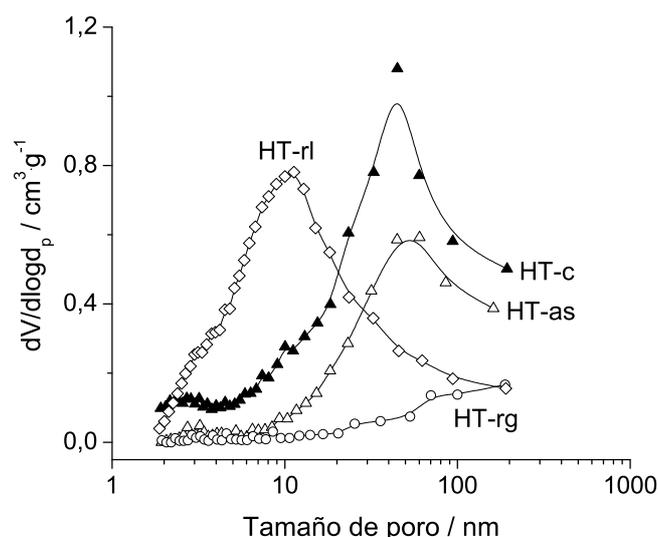


Figura 4.7. Isotermas de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  de las distintas muestras.

Roelofs *et al.* observaron un efecto similar, pero con una disminución menos pronunciada en la área BET (de  $253 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  en el material calcinado, a  $57 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  en el material rehidratado en fase gas), posiblemente debido a unas condiciones de rehidratación ligeramente distintas (130).



**Figura 4.8.** Distribución de tamaño de poros BJH a partir de la rama de adsorción.

Por el contrario, la rehidratación en fase líquida (HT-rl) conduce a áreas BET de  $270 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , valor que incluso supera el valor de área BET del material calcinado, mientras que el volumen de poro en HT-rl es ligeramente menor que en HT-c. Este resultado sugiere una estructura porosa marcadamente distinta para ambos materiales, tal como se confirma por la distribución de tamaños de poro de la figura 4.8. En ella se muestra que la mayoría de poros de HT-rl son menores a 50 nm, con una distribución centrada hacia  $\approx 10 \text{ nm}$ , sin microporosidad apreciable.

Roelofs *et al.* mostraron que la rehidratación en fase gas lleva a áreas BET menores que la rehidratación en fase líquida ( $57$  vs.  $200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ). Figueras *et al.* mostraron un efecto similar, observando que la área BET del óxido mixto decrece desde  $265 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  a  $20 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , para el material

rehidratado durante 15 h en fase gas. Este hecho les originó una disminución de la actividad en la reacción de isomerización de isoformona, lo cual se atribuyó a una menor accesibilidad de los centros básicos de la meixnerita (84).

Aunque Roelofs *et al.* (65) no proporcionan detalles sobre la evolución del tamaño de poro después de la rehidratación en fase líquida de una hidrotalcita Mg/Al, el aumento en la área superficial y la disminución en el volumen de poro, tal y como se da en nuestros materiales, sugieren un cambio similar en las características de los poros. Esta diferencia en la porosidad del material rehidratado en fase líquida puede explicarse por la disminución del tamaño de los pequeños agregados formados inicialmente a partir de un gran número de cristalitas de meixnerita. Cuando la velocidad de agitación aumenta, el número de cristales agregados disminuye. Así, para confirmar este efecto, se estudió en experimentos adicionales, el cambio en la velocidad de agitación y el tiempo de rehidratación (ver tabla 4.1), usando siempre el mismo imán, o bien mediante el uso de ultrasonidos. Como inicialmente se esperaba, los materiales rehidratados con una velocidad de agitación mayor presentaron valores de área BET mayores, al pasar de 100 a 700 rpm. Esto se explica por el mayor grado de ruptura de las partículas. Se detectó también el mismo efecto cuando se varió, además de la velocidad de agitación, el tiempo de rehidratación. El uso de ultrasonidos en medio acuoso provoca la formación, crecimiento y colapso de pequeñas burbujas (150). Por ello, se propuso que el uso de ultrasonidos durante la rehidratación en fase líquida debería estimular la desagregación de las partículas de hidrotalcita, hecho que quedó confirmado con la obtención del material HT-rl<sub>US</sub>, con una área BET de  $440 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ .

*Picnometría de He.* La técnica de picnometría de Helio proporciona información sobre la densidad real del esqueleto del material, independientemente de su porosidad accesible. Como se muestra en la tabla 4.4, la densidad del material calcinado HT-c ( $2.73 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ) es mucho mayor que la densidad de la muestra inicial HT-as ( $1.93 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ). La densidad de las muestras rehidratadas presenta diferencias importantes, siendo mayor en HT-rl ( $2.56 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ) que en HT-rg ( $2.15 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ). Este hecho se puede explicar considerando la estructura de las hidrotalcitas reconstruidas. Si la

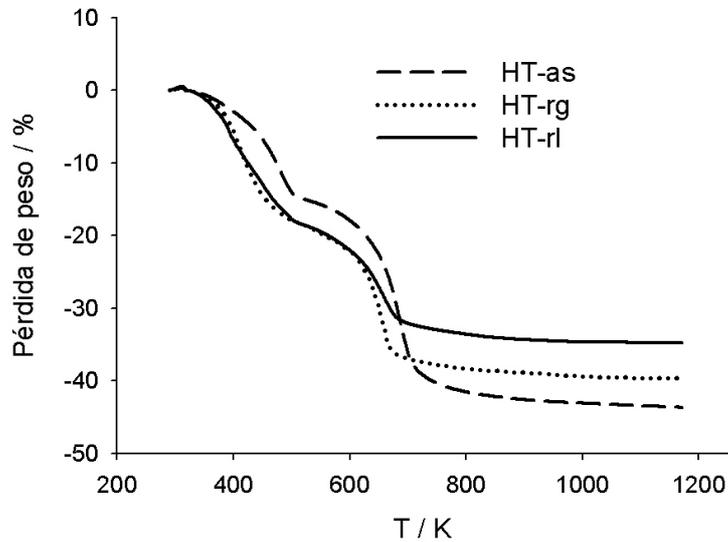
rehidratación condujera a una reconstrucción total, HT-rl y HT-rg presentarían una densidad similar a HT-as, o incluso más débil, por el reemplazo de  $\text{CO}_3^{2-}$  por  $2 \text{OH}^-$ . Sin embargo, las densidades obtenidas en las hidrotalcitas rehidratadas se encuentran entre HT-as y HT-c, lo cual sugiere que la estructura laminar se recupera parcialmente. Que la densidad en HT-rg sea menor que en HT-rl indicaría una reconstrucción más eficiente en la muestra rehidratada en fase gas, de acuerdo con los resultados de DRX previamente explicados. En contraste con otras hipótesis (125), esto indica que la difusión del agua entre las partículas no es el factor limitante en el proceso de rehidratación. La baja área superficial de HT-rg puede estar causada por dos razones. Por un lado, el impedimento estérico producido por los  $\text{OH}^-$  y las moléculas de agua del espacio interlaminar. Por otro lado, la disminución de la área se debe a que las partículas son más grandes porque no han sido desagregadas, como ocurre durante la rehidratación por agitación en fase líquida.

#### 4.2.4 Termogravimetría

La figura 4.9 muestra el análisis termogravimétrico de la muestra inicial, y las muestras rehidratadas, en fase gas y en fase líquida. Los perfiles de descomposición están de acuerdo con los que se muestran en la literatura para compuestos de tipo hidrotalcita, con una pérdida de peso total en el rango entre 34 y 45 % (151; 152).

Las tres muestras presentan un comportamiento similar, con dos pérdidas de peso. La primera pérdida de peso se da a 473 K, y se atribuye a la pérdida de moléculas de agua fisisorbidas o agua interlaminar. La segunda pérdida de peso, se origina por deshidroxilación de las láminas de brucita y descomposición de carbonatos del espacio interlaminar, hacia los 700 K.

En las muestras rehidratadas, la primera pérdida de peso es similar en ambos casos y del orden de  $\approx 18\%$ . Sin embargo, la segunda pérdida de peso es un 5% mayor en HT-rg (21.7%) que en HT-rl (16.8%). Esto indicaría una cantidad similar de moléculas de agua, pero una mayor cantidad de aniones  $\text{OH}^-$  de compensación entre las láminas de tipo brucita para la muestra rehidratada en fase gas, comparado con la muestra rehidratada en fase líquida. Esto indica que el grado de rehidratación en la muestra HT-rg es mayor que en HT-rl. De acuerdo con esto, se estimó el grado



**Figura 4.9.** Termogravimetría de HT-as, HT-rl y HT-rg.

de rehidratación, por comparación de la segunda pérdida de peso en los perfiles obtenidos mediante TGA, respecto a las pérdidas de peso teóricas. En la tabla 4.5 se muestran las distintas muestras rehidratadas, así como el grado de reconstrucción para cada una de ellas.

**Tabla 4.5.** Grado de reconstrucción en HT rehidratadas.

Muestra	Reconstrucción / % <sup>[a]</sup>
HT-rg	94
HT-rl	83
HT-rl <sub>100</sub>	66
HT-rl <sub>300</sub>	74
HT-rl <sub>700-A</sub>	89
HT-rl <sub>700-B</sub>	92
HT-rl <sub>700-C</sub>	67
HT-rl <sub>US</sub>	66

<sup>[a]</sup> Calculado por TGA.

El grado de rehidratación fue del 94% para HT-rg y del 83% para HT-rl. Estos resultados están de acuerdo con el análisis elemental de C y H de las

muestras, tal como se presenta en la tabla 4.4, con un 4.36% y 3.24% de H, para HT-rg y HT-rl, respectivamente. El contenido de C en las muestras rehidratadas indica que no todos los carbonatos descomponen completamente durante el proceso de calcinación. Además, la mayor cantidad de C detectado en HT-rl indica una mayor contaminación durante la rehidratación en fase líquida, recordando la gran afinidad de los aniones  $\text{CO}_3^{2-}$ .

Todas las muestras rehidratadas presentan distintos grados de reconstrucción debido al tiempo de contacto con el agua, o bien por la velocidad de agitación, lo cual induce una mayor ruptura de partículas y por tanto, una mejora en la difusión del agua.

#### 4.2.5 Microscopía

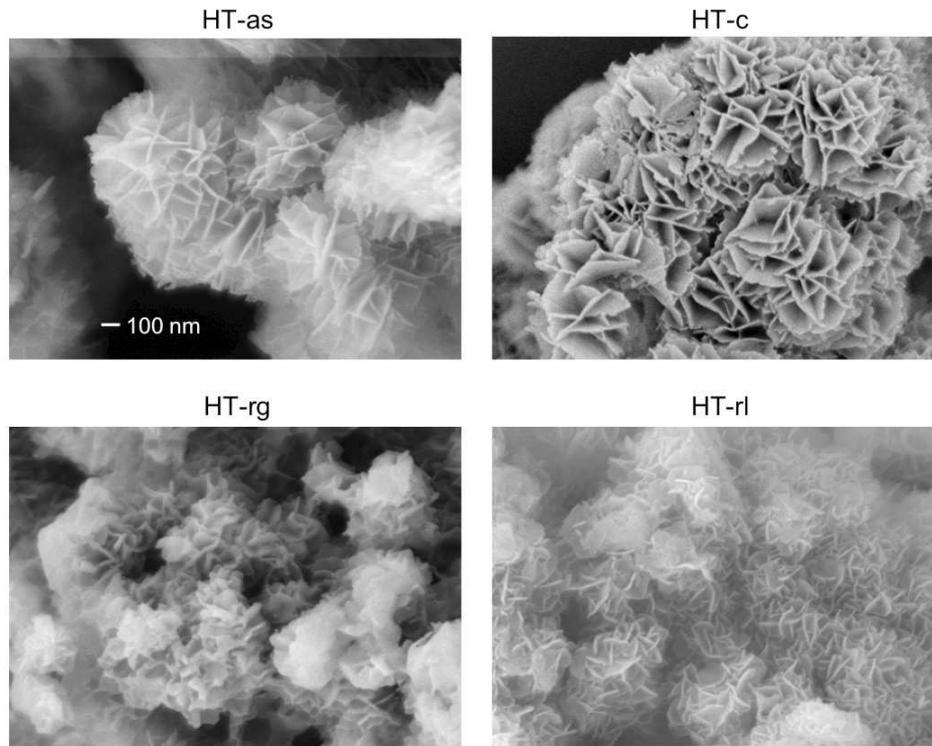
##### 4.2.5.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Las imágenes SEM se registraron para investigar la morfología de las distintas muestras (ver figura 4.10).

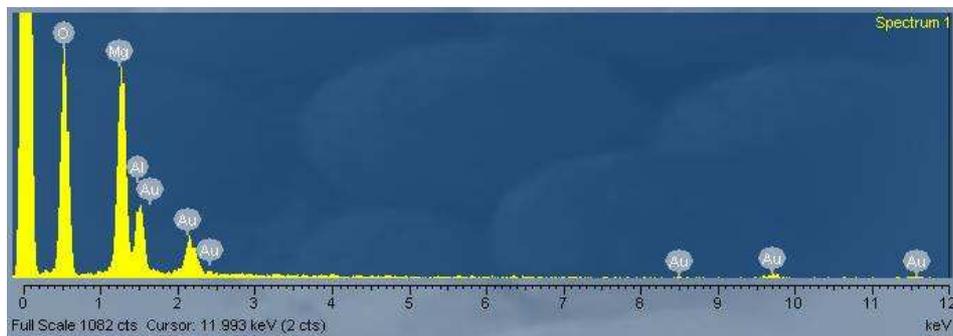
La micrografía de la muestra inicial HT-as presenta la estructura laminar bien desarrollada. El óxido mixto procedente de la calcinación a 723 K mantiene todavía la estructura laminar y la morfología parece ser similar a la de HT-as. Cuando se lleva a cabo la rehidratación en fase líquida, se obtiene una muestra formada por agregados con tamaño medio más pequeño, tal como se ha visto por otras técnicas, como la adsorción de  $\text{N}_2$  (ver §4.2.3). Respecto al material HT-as, la forma parece preservarse, y debido a la agitación mecánica durante el proceso de rehidratación, se generan partículas más pequeñas y láminas más finas. Por el contrario, HT-rg está constituido por agregados complejos de láminas de hidrotalcita, que son más gruesos que en el caso de las láminas en HT-rl. Este hecho está en acuerdo con la mayor cristalinidad (DRX) y menor área superficial (adsorción de  $\text{N}_2$ ) de la muestra HT-rg.

Las muestras rehidratadas fueron también analizadas mediante SEM-EDX o energía dispersiva de rayos X. Los resultados en la figura 4.11 muestran que el contenido de la fase meixnerita está formado por Mg, Al y O.

Por otro lado, el grado de ruptura de las muestras rehidratadas en

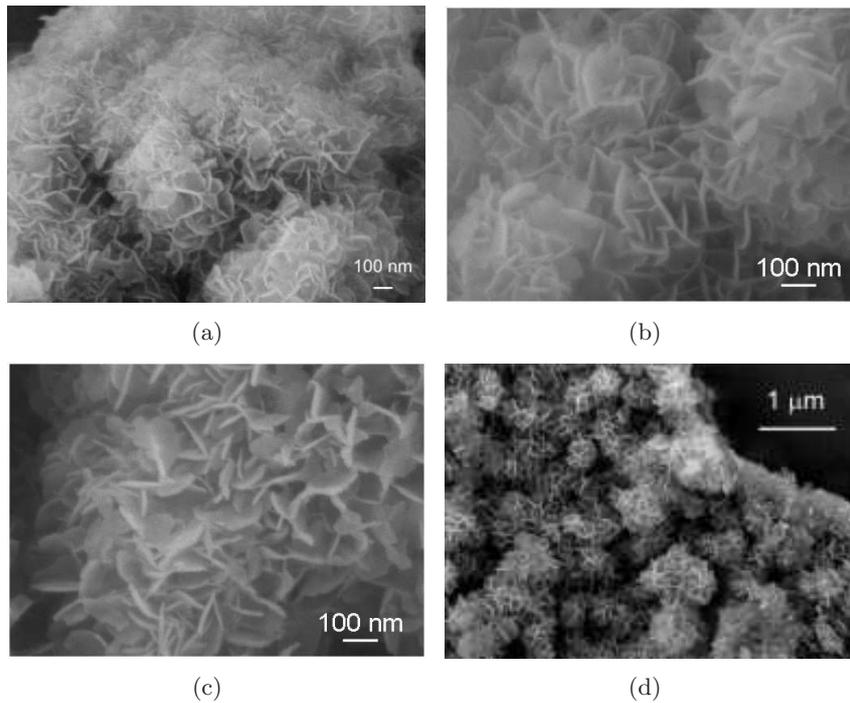


**Figura 4.10.** Microscopía electrónica de barrido de HT-as, HT-c, HT-rl y HT-rg.



**Figura 4.11.** EDX de HT-rl.

fase líquida aumenta con la velocidad de agitación y con el tiempo de rehidratación, como se puede observar en la figura 4.12. La ruptura de estas partículas puede entenderse como la exfoliación de los propios agregados de láminas, entendiendo exfoliación como la generación de agregados de menor tamaño, con láminas pequeñas más finas.



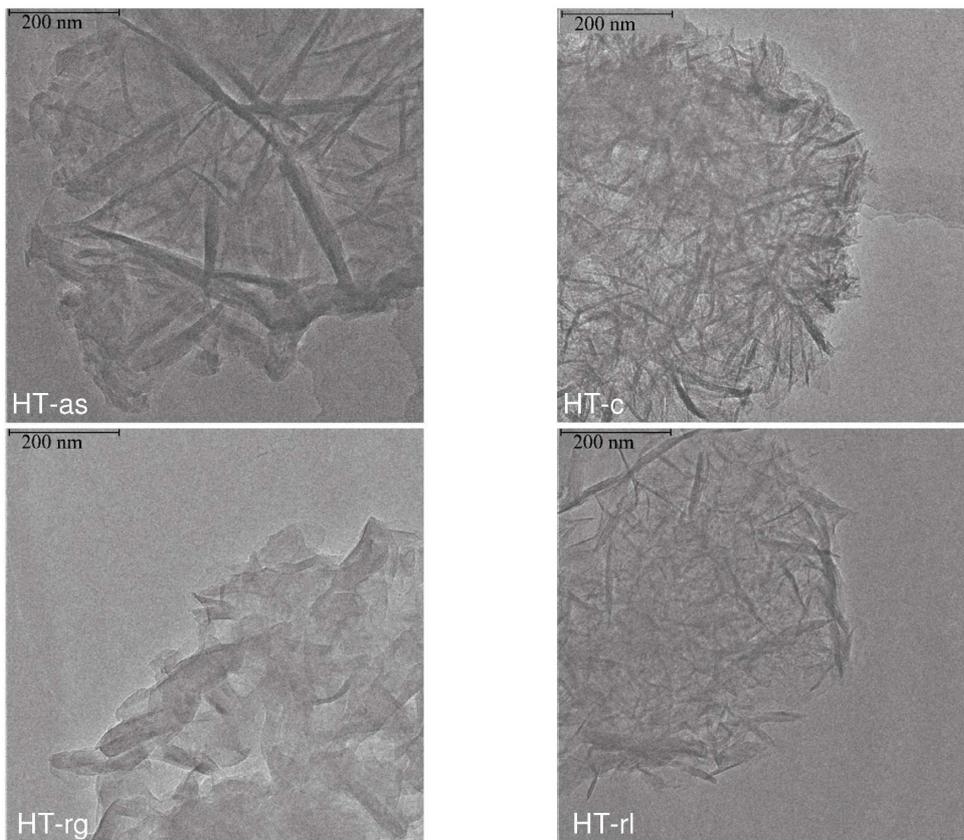
**Figura 4.12.** Imágenes SEM de HT (a) *HT-rl<sub>300</sub>*, (b) *HT-rl*, (c) *HT-rl<sub>700-A</sub>* y (d) *HT-rl<sub>700-C</sub>*.

#### 4.2.5.2 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

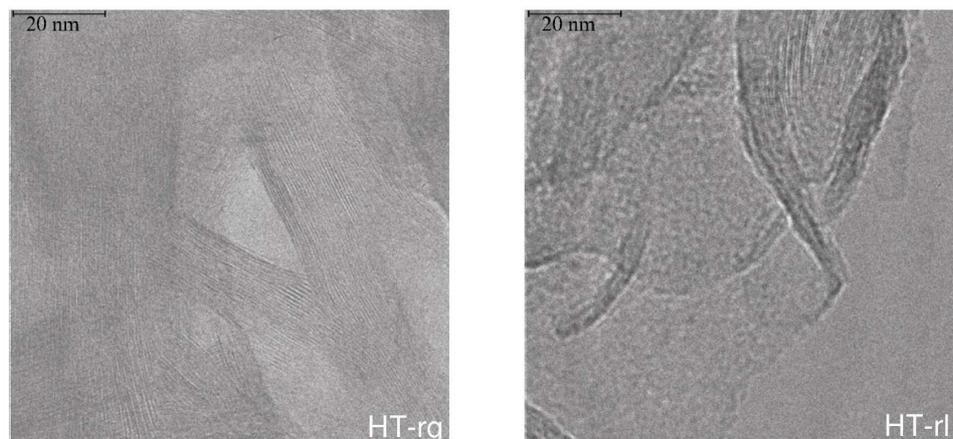
Se realizaron experimentos de microscopía de transmisión para obtener información adicional sobre las características morfológicas de las muestras (figura 4.13). Los resultados están en acuerdo con todos los que se han obtenido mediante otras técnicas.

En el óxido mixto (HT-c) todavía se observa claramente la presencia de láminas. Esto sugiere que la morfología de las láminas en la hidrotalcita no colapsa, incluso aunque la estructura de tipo hidrotalcita no se detecte mediante la técnica de DRX. Este hecho se muestra en acuerdo con las

observaciones efectuadas por Reichle *et al.* (149) y Roelofs *et al.* (76), que explicarían la capacidad de reconstrucción de estos materiales. La muestra HT-rg presenta láminas más gruesas que en HT-rl, indicando un relativo mayor grado de sinterización en la primera muestra. Además, las micrografías sugieren una mejor reconstrucción de la estructura laminar de HT-rg que en HT-rl (ver figura 4.14). En HT-rg se observa una mayor ordenación de las láminas, que estaría en acuerdo con la mayor reconstrucción y mayor cristalinidad, según las observaciones previamente contrastadas mediante otras técnicas.



**Figura 4.13.** Micrografías de transmisión a bajos aumentos de HT-as, HT-c, HT-rl y HT-rg.



**Figura 4.14.** Micrografías de transmisión a altos aumentos de HT-rg y HT-rl.

#### 4.2.6 Infrarrojo - FTIR

Los espectros FTIR de los compuestos de tipo hidrotalcita se han discutido en la bibliografía ampliamente (43; 52; 72; 77; 78; 153; 154), pudiendo encontrar tres tipos generales de vibraciones en el infrarrojo: vibraciones moleculares de los grupos hidroxilo, vibraciones de las láminas octaédricas y vibraciones de los aniones interlaminares. La figura 4.15 muestra el espectro IR de todas las muestras secas.

El espectro de HT-as presenta la banda ancha típica a  $3471\text{ cm}^{-1}$ , que se atribuye al modo de tensión de los hidrógenos unidos a grupos hidroxilos de las láminas de tipo brucita, a las bandas de vibración del agua fisisorbida, vibración de grupos  $\text{OH}^-$  estructurales, vibraciones  $\text{OH}\cdots\text{OH}$  y vibraciones M-OH en hidroxicarbonatos. El hombro observado a  $3000\text{ cm}^{-1}$  se asigna al enlace de hidrógeno entre el agua y los carbonatos en el espacio interlaminar, mientras que la banda a  $1643\text{ cm}^{-1}$  es el modo de deformación del agua ( $\delta_{\text{HOH}}$ ).

Hacia  $1374\text{ cm}^{-1}$  aparece la vibración de tensión asimétrica de los carbonatos ( $\nu_3$ ), que se puede asignar a los carbonatos interlaminares (unidos tanto en forma de quelato o como bidentados). La vibración a  $1515\text{ cm}^{-1}$  se debe a una reducción de la simetría causada por la presencia de carbonatos monodentados ( $\nu_{\text{asim}}\text{ O-C-O}$ ) que interactúan con los cationes  $\text{Mg}^{2+}$ ,

tal como se muestra en la bibliografía (154), mientras que la banda a  $1739\text{ cm}^{-1}$  pertenece al modo de vibración del agua restringido en el espacio interlamilar.

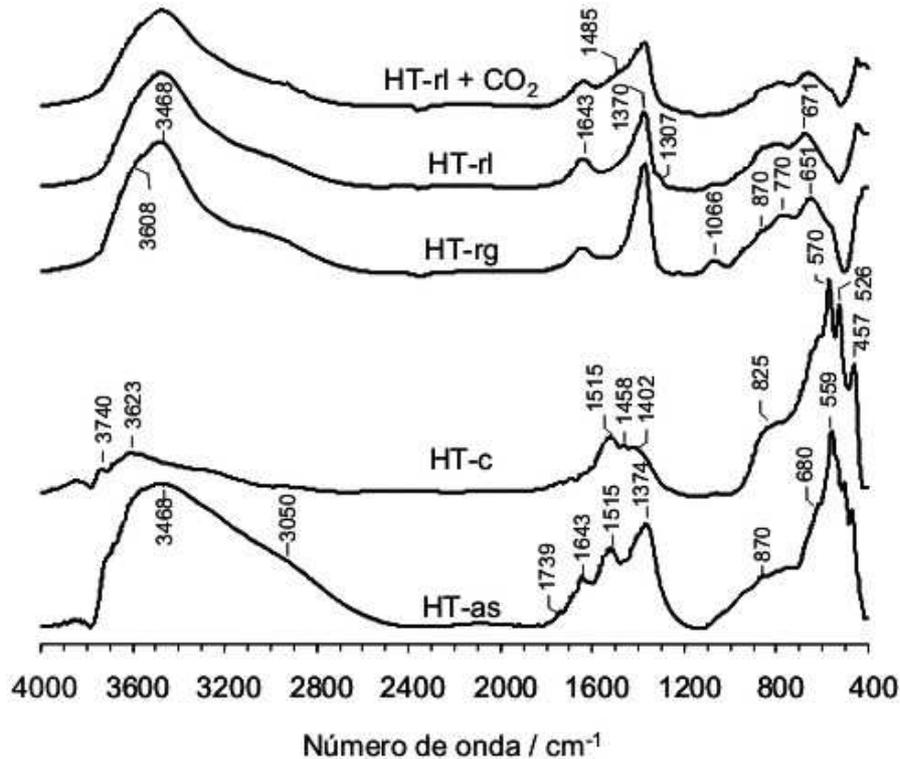


Figura 4.15. FT-IR de las distintas muestras.

La zona de bajas frecuencias muestra una banda a  $560\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente al modo de traslación de los grupos hidroxilos, influenciados por los cationes  $\text{Al}^{3+}$ . La banda a  $870\text{ cm}^{-1}$  es característica de la deformación fuera del plano de los carbonatos ( $\nu_2$ ), mientras que la deformación dentro del plano se localiza a  $680\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_4$ ).

La descomposición térmica de este material (HT-c) muestra que el agua desaparece (ver también el análisis elemental de C y H en la tabla 4.4), debido a la desaparición de las bandas a 1643 (correspondientes a la vibración de deformación del agua), 1739 (vibración de deformación del agua

restringida en el espacio interlaminar) y  $3050\text{ cm}^{-1}$  (interacción  $\text{H}_2\text{O-CO}_3^{2-}$  en el espacio interlaminar). La intensidad de la banda a  $3470\text{ cm}^{-1}$  también decrece por deshidroxilación. Las bandas de carbonato sufren una reorganización en el espacio interlaminar de simetría  $D_{3h}$  a  $C_{3v}$  o  $C_{2v}$ , de manera que la banda que aparece a  $1374\text{ cm}^{-1}$  decrece en intensidad, y se observan dos picos hacia  $1515$  y  $1400\text{ cm}^{-1}$ , debido a la interacción de los  $\text{CO}_3^{2-}$  y los  $\text{Mg}^{2+}$  (155). La banda a  $1458\text{ cm}^{-1}$  se atribuye a los carbonatos adsorbidos después de la descomposición térmica. Por tanto, se puede concluir que la temperatura de calcinación aplicada de  $723\text{ K}$  no es suficiente para eliminar completamente los hidroxilos y carbonatos, aunque la fase hidrotalcita esté destruida. Este hecho está en acuerdo con los resultados de análisis elemental, que muestran un  $0.35\%$  y  $0.88\%$  de carbono e hidrógeno, respectivamente, en la muestra calcinada. Las bandas por debajo de  $1000\text{ cm}^{-1}$  son los modos de vibración de Mg-O y Al-O en el óxido mixto formado (78). La banda a  $457\text{ cm}^{-1}$  se atribuye a las vibraciones del MgO y de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

La exposición de la muestra calcinada a una corriente de argón saturado con agua (HT-rg) induce la reconstrucción de la fase hidrotalcita. El mismo efecto ocurre cuando la muestra se rehidrata en fase líquida (HT-rl). Las bandas a  $3050$  y  $1640\text{ cm}^{-1}$  reaparecen en ambos casos, mostrando una mayor cantidad de moléculas de agua cuando la rehidratación se lleva a cabo en fase gas. Esto significa que la reconstrucción de la estructura hidrotalcita es más efectiva en fase gas que en fase líquida.

En la región de alta energía, la banda a  $634\text{ cm}^{-1}$  se asigna a la traslación Mg-OH. Las bandas a  $770$  y  $1066\text{ cm}^{-1}$  se atribuyen a los modos de traslación y deformación, respectivamente, de los grupos hidroxilos influenciados por los cationes  $\text{Al}^{3+}$ . La banda a  $1370\text{ cm}^{-1}$ , que se recupera como un pico simétrico, corresponde también a los carbonatos interlaminares (principalmente carbonatos bidentados), indicando que una cantidad significativa de carbonatos está todavía presente después de la calcinación/rehidratación, probablemente debido a la introducción de  $\text{CO}_2$  durante el proceso de reconstrucción. Este resultado también concuerda con el análisis de C y H, donde las cantidades de carbono e hidrógeno son de  $1.03\%$  y  $3.24\%$  en HT-rl y de  $0.49\%$  y  $4.36\%$  para HT-rg.

La figura 4.15 también muestra el espectro de la muestra HT-rl después de la adsorción de  $\text{CO}_2$  a 353 K (HT-rl- $\text{CO}_2$ ), en las mismas condiciones que en el experimento de desorción a temperatura programada (TPD, ver §5.1.2). La única diferencia entre esta última muestra y HT-rl es el hombro hacia  $1485 \text{ cm}^{-1}$ , que puede asignarse al modo de tensión simétrica O-C-O de los aniones bicarbonato. Cuando el  $\text{CO}_2$  se adsorbe sobre una base, a valores de pH superiores a 8, la formación de  $\text{CO}_3^{2-}$  es más favorable que la formación de  $\text{HCO}_3^-$  (156). De acuerdo con esto, antes de la adsorción de  $\text{CO}_2$ , la muestra rehidratada presenta una banda de carbonato porque sólo se evalúan los centros básicos fuertes. Después de la adsorción de  $\text{CO}_2$ , se forman bicarbonatos sobre los  $\text{OH}^-$  débiles restantes. La tabla 4.6 muestra un resumen de las bandas características obtenidas.

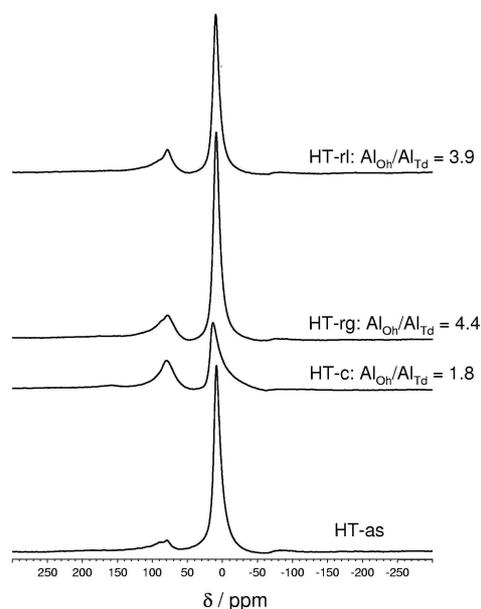
**Tabla 4.6.** *Bandas de vibración obtenidas mediante FT-IR en HT.*

Frecuencias / $\text{cm}^{-1}$	Modos de vibración
3471	Vibración $\text{H}_2\text{O}$ fisisorbida, $\text{OH}^-$ estructurales, $\text{OH}\cdots\text{OH}$ , M-OH
3050	$\text{H}\cdots\text{H}_2\text{O}$ , $\text{H}\cdots\text{CO}_3^{2-}$ interlaminares
1643	Deformación $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{CO}_3^{2-}$ ( $\delta_{(\text{HOH})}$ )
1515	$\nu_{\text{asim}}$ O-C-O
1374	$\nu_3$ $\text{CO}_3^{2-}$
1066	Deformación $\text{OH}\cdots\text{Al}^{3+}$
870	$\nu_2$ $\text{CO}_3^{2-}$ fuera del plano
680	$\nu_4$ $\text{CO}_3^{2-}$ en el plano
560 y 770	Traslación $\text{OH}\cdots\text{Al}^{3+}$
634	Traslación $\text{OH}\cdots\text{Mg}^{2+}$
457	Vibraciones $\text{MgO}$ y $\text{Al}_2\text{O}_3$

#### 4.2.7 Resonancia magnética nuclear

En la figura 4.16 se muestran los espectros  $^{27}\text{Al}$ -RMN de HT-as, HT-c, HT-rg y HT-rl. La muestra inicial HT-as presenta una señal centrada a desplazamiento químico  $\delta \approx 10 \text{ ppm}$ , que corresponde a Al octaédricamente coordinado a grupos OH de la hidrotalcita. Este resultado es consistente

con los trabajos anteriormente publicados (59; 149; 157–159). La pequeña contribución a  $\delta \approx 80$  ppm se atribuye a *spinning side bands*.



**Figura 4.16.** Espectro  $^{27}\text{Al}$ -MAS-RMN de HT-as, HT-c, HT-rg y HT-rl.

La calcinación de una hidrotalcita a temperaturas del orden de 723 K conlleva la formación del óxido mixto  $\text{Mg}(\text{Al})\text{O}$ , y por tanto, de una reestructuración significativa. Esto implica que una parte importante de los Al octaédricos pasan a ser Al tetraédricos. Así, después de calcinar la muestra, la contribución del Al coordinado tetraédrico (pico situado a  $\delta \approx 80$  ppm) aumenta a expensas del Al octaédrico, pudiéndose correlacionar con la descomposición de la fase hidrotalcita hacia el óxido mixto  $\text{Mg}(\text{Al})\text{O}$ . Los sitios octaédricos siguen siendo los predominantes, tal como se observa en la figura 4.16. Belloto *et al.* (157) observaron que cuando una hidrotalcita de Mg/Al se calcina a 473 K, aproximadamente un 10 % de los  $\text{Al}^{3+}$  migran de la coordinación octaédrica hacia la tetraédrica, generando vacantes de cationes en las láminas. A temperaturas del orden de 623 K, el Al tetraédricamente coordinado, situado hacia  $\delta \approx 76$ , configura cerca del 47 % de la área total (61).

En la figura 4.16 se presenta también la relación  $Al_{Oh}/Al_{Td}$ , cuyo significado es la proporción entre las áreas de los picos detectados. En la muestra HT-c, el valor  $Al_{Oh}/Al_{Td} = 1.8$  indica que un  $\approx 36\%$  de los Al se encuentra tetraédricamente coordinado.

El espectro  $^{27}Al$ -RMN de las muestras rehidratadas, tanto en fase gas como en fase líquida, presenta una disminución y un correspondiente aumento de la área para el Al coordinado de forma tetraédrica y octaédrica, respectivamente. Esto significa que parte de los Al tetraédricos se han transformado de nuevo a sitios octaédricos. El análisis detallado del espectro sugiere que la regeneración de la estructura meixnerita no es totalmente reversible, tal como también observaron Béres *et al.* (59) o Rocha *et al.* (61). Por tanto, la rehidratación tanto en fase líquida como en fase gas genera una recuperación parcial hacia la hidrotalcita inicial, demostrando el acuerdo con los resultados de TGA y DRX. Cuantitativamente, los resultados muestran que la recuperación en HT-rl ( $Al_{Oh}/Al_{Td} = 3.9$ ) es menor que en HT-rg ( $Al_{Oh}/Al_{Td} = 4.4$ ). La proporción de Al tetraédricamente coordinados es de 20.4 % en HT-rl y 18 % en HT-rg, lo que también está en acuerdo con los resultados previamente determinados.

### 4.3 *Estudio de la presencia de sales alcalinas*

La presencia de sales alcalinas es susceptible de conferir propiedades básicas particulares en los materiales de tipo hidrotalcita. No existen demasiados trabajos en la literatura que dediquen un estudio exhaustivo de este parámetro en hidrotalcitas. Algunos de ellos consisten, por ejemplo, en la adición de alcalinos en óxidos de metales alcalinotérreos (160; 161) o en el estudio de la presencia de impurezas de alcalinos (162). Díez *et al.* mostraron que la modificación de las propiedades superficiales del MgO, mediante metales alcalinos, promueve la formación de centros básicos de fortaleza media a alta, y por tanto, aumenta tanto la densidad de centros básicos, como su fuerza (161). Así, la reacción de descomposición del 2-propanol es más activa usando muestras dopadas con alcalinos que la propia MgO. Recientemente se ha mostrado que la adición de  $\text{KNO}_3$  en hidrotalcitas y posterior calcinación, ofrece materiales con una mayor basicidad fuerte que las hidrotalcitas no promovidas (93). Hickey *et al.* mostraron que los restos de  $\text{NaNO}_3$  son persistentes incluso después de un lavado exhaustivo (163).

Con el objetivo de estudiar el efecto de la adición de diferentes agentes dopantes (Li, Na y K), la muestra calcinada de HT se impregnó mediante el método de mínimo volumen, usando soluciones de los hidróxidos metálicos, que contuvieran distintas cantidades del metal correspondiente. Las muestras impregnadas se calcinaron de nuevo durante 2.5 h a 723 K y se rehidrataron únicamente en fase gas, según el protocolo previamente explicado en §4.1.3. El hecho de rehidratar únicamente en fase gas se debe a la idea de poder observar mejor las diferencias inducidas por el dopaje, ya que las muestras HT-rg son menos activas catalíticamente que las muestras rehidratadas en fase líquida.

Estas muestras se denominan como  $\text{HT}_{ad-t-A(x)}$ , donde *ad* significa que es una muestra dopada, *t* es el tipo de muestra (as: sintetizada; c: calcinada; rg: rehidratada en fase gas; rl: rehidratada en fase líquida), *A* es el metal alcalino (Na, Li, K) y *x* es el contenido de metal alcalino en % peso. Por ejemplo,  $\text{HT}_{ad-rg-Na(2.1)}$  es una hidrotalcita rehidratada en fase gas que contiene un 2.1% de Na.

Como ya se comentó anteriormente, durante el proceso de síntesis pueden quedar atrapadas importantes cantidades de alcalino, que pueden modificar la basicidad final del material. Para estudiar cómo puede afectar el contenido final de Na en el sólido, después del proceso de co-precipitación de la hidrotalcita inicial HT-as, mediante NaOH/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, el precipitado final se dividió en varias partes. Cada una de estas partes se lavó con diferentes cantidades de agua desionizada (entre 0.5 y 10 l). Después de los correspondientes lavados, las muestras se calcinaron y rehidrataron en fase gas, según los procedimientos explicados en §4.1. Estas muestras se denominaron HT-t-A(x), por ejemplo, HT-c-Na(1.1) es una hidrotalcita calcinada, cuyo contenido intrínseco de Na después de la etapa de lavado es de 1.1 % peso.

En la sección §4.4 se presentan los datos de cada una de estas muestras. Según el propósito de esta tesis, las muestras con un contenido < 0.05 % en peso de alcalino, se consideran como muestras libres de alcalino. Las muestras que contienen alcalino, ya sea por adición o por impureza después del lavado, se consideran como muestras dopadas. Para cada muestra se especifica el tratamiento que ha seguido y la cantidad de alcalino que contiene después del lavado o la cantidad de alcalino añadido durante la impregnación, mediante la nomenclatura previamente explicada. Evidentemente, la nomenclatura indicará la cantidad de alcalino que existe después del lavado o después de la impregnación y estos valores pueden variar cuando la muestra está rehidratada o calcinada, respecto a la cantidad de masa total. Sin embargo, se mantiene en todos los casos el valor inicial de alcalino.

#### 4.4 *Caracterización de HT en presencia de alcalino*

En esta sección se presentan los resultados de caracterización de los materiales de tipo hidrotalcita, cuyo contenido en alcalino es variable, ya sea por adición posterior a la calcinación, o como residuo después de la etapa de lavado.

#### 4.4.1 Composición química y área BET

A continuación en la tabla 4.7 se presentan los catalizadores preparados a partir del material inicial HT-as, según los procedimientos detallados en §4.3. En la tabla se indican los procedimientos utilizados y las cantidades de metal alcalino correspondientes en cada muestra, determinados por ICP. Cabe destacar que las muestras que fueron sometidas a rehidratación, fueron reconstruidas únicamente en fase gas, por los motivos anteriormente comentados.

**Tabla 4.7.** Preparación y propiedades texturales de muestras dopadas.

Muestra	Tratamiento <sup>[a]</sup>	% Alcalino	$V_{H_2O}^{[b]}/1$	$S_{BET}/m^2 \cdot g^{-1}$
HT-as	AS	0.04	10	57
HT-c	C	$\approx 0.07^{[c]}$	10	210
HT-rg	C R	0.04	10	15
HT <sub>ad</sub> -rg-Na(1.0)	C D C R	0.99	10	15.3
HT <sub>ad</sub> -rg-Na(2.1)	C D C R	2.1	10	14.1
HT <sub>ad</sub> -rg-Na(4.4)	C D C R	4.43	10	9.6
HT <sub>ad</sub> -rg-Li(2.1)	C D C R	2.1	10	4
HT <sub>ad</sub> -rg-K(2.3)	C D C R	2.3	10	5.5
HT-rg-Na(1.1)	C R	1.1	4	14
HT-rg-Na(4.9)	C R	4.9	0.5	16

<sup>[a]</sup> AS inicial, C calcinada, D dopada, R rehidratada. <sup>[b]</sup> Volumen de agua empleado durante el lavado del material sintetizado HT-as. <sup>[c]</sup> El % de alcalino no es igual en el material calcinado respecto al inicial.

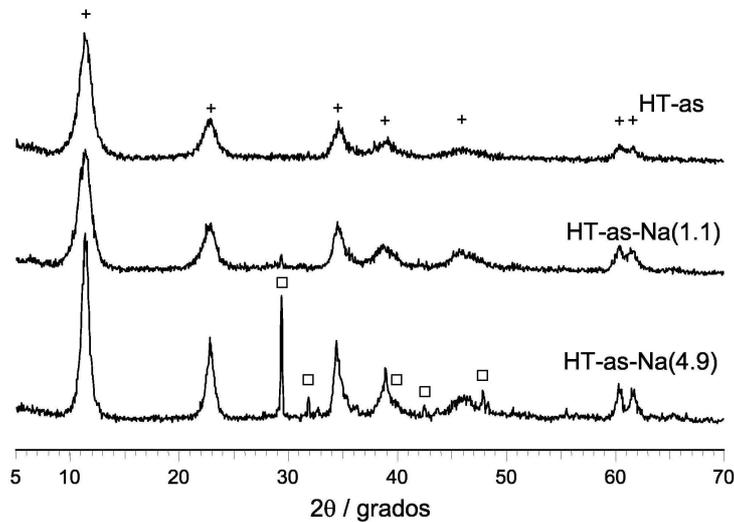
La hidrotalcita inicial HT-as es el material detallado en secciones anteriores, que se ha sometido, antes del proceso de secado, a diferentes lavados con distintas cantidades de agua, según se muestra en la tabla 4.7. El contenido de Na en la muestra secada depende por tanto de la cantidad de agua usada en este proceso de lavado. La muestra lavada con 0.5 litros de agua contiene un 4.9 % de Na. Esta cantidad disminuyó hasta 1.1 y 0.04 % de Na, después de lavar el sólido con 4 o 10 litros de agua desionizada, respectivamente. El contenido de alcalino en las muestras impregnadas corresponde a la cantidad nominal añadida.

Los experimentos de adsorción de N<sub>2</sub> mostraron el aumento de la área

BET de  $57$  a  $210 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , durante la descomposición del material HT-as, como se veía en la sección §4.2.3. Los óxidos mixtos correspondientes, después de calcinar y rehidratar mediante un flujo de argón saturado con agua (HT-rg-Na(x)), reflejaron una disminución muy importante de la área BET, hacia valores de  $14$ - $16 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , incluso menores que la área del material inicial. Este efecto puede ser debido al bloqueo de los poros con el hidróxido del metal durante el procedimiento de impregnación y calcinación. Los valores de la área superficial disminuyeron ligeramente al aumentar la cantidad de Na de las muestras impregnadas, y no dependieron de la cantidad de Na en las muestras lavadas con distinta cantidad de agua. Como se esperaba, la impregnación de los óxidos mixtos con distintos agentes dopantes (Li, Na, K), seguido de la rehidratación en fase gas, también generó materiales con valores bajos de área superficial ( $< 16 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ).

#### 4.4.2 Difracción de rayos X

En la figura 4.17 se muestra el difractograma de rayos X de la muestra HT-as sometida a diferentes lavados.



**Figura 4.17.** Difractograma de rayos X de HT-as-Na: + fase hidrotalcita,  $\square$  fase  $\text{NaNO}_3$

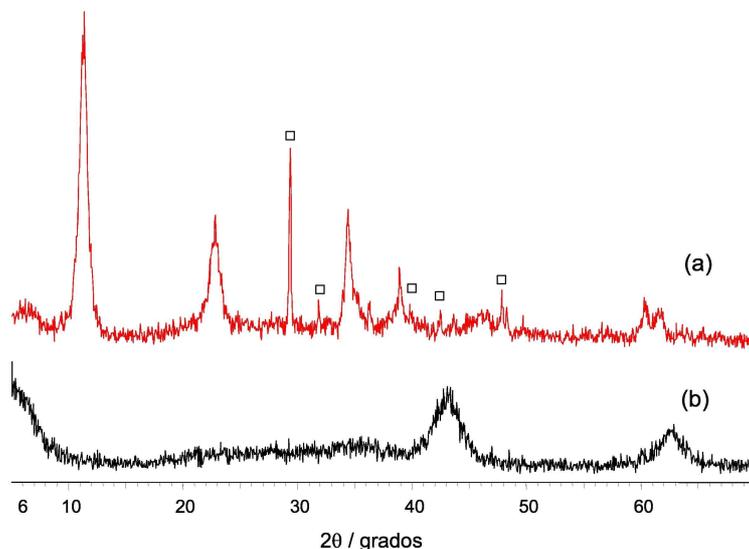
Todas las muestras HT-as, mostraron las reflexiones correspondientes a la fase hidrotalcita. En la muestra HT-as-Na(4.9), aparecieron adicional-

mente, reflexiones intensas correspondientes a la fase  $\text{NaNO}_3$ . Esto se debe al contenido de alcalino que quedó retenido durante la síntesis de la hidrotalcita, que únicamente fue lavada con 0.5 litros de agua desionizada. La intensidad de las reflexiones de  $\text{NaNO}_3$  en la muestra HT-as-Na(1.1) fue significativamente menor a la de la muestra HT-as-Na(4.9), debido al menor contenido de Na en esta muestra. Este resultado demuestra que el proceso de lavado del material inicial sintetizado es esencial para evitar la contaminación de sodio, y que por tanto, se necesita gran cantidad de agua para eliminar completamente el alcalino.

La descomposición térmica de los materiales se llevó a cabo a 723 K, con un flujo de argón, para obtener así el óxido mixto correspondiente. Además, para la muestra HT-as-Na(4.9) se comparó el efecto de la temperatura de calcinación, previo a la rehidratación, con temperaturas de 623 K y 823 K (figura 4.18). Con ello, se pretende mostrar que la temperatura de calcinación es un parámetro importante en cuanto a actividad catalítica de los materiales, como se verá en secciones posteriores. Cuando la temperatura de calcinación supera los 800 K, el difractograma presenta únicamente la fase periclase, correspondiente al óxido mixto, y los picos correspondientes a la fase  $\text{NaNO}_3$  ya no son visibles, puesto que la temperatura de descomposición de esta sal es de 798 K (156).

Sin embargo, a temperaturas del orden de 623 K, la descomposición completa de carbonatos y deshidroxilación no se llega a producir, ya que es necesaria una temperatura del orden de 723 K (10) para la obtención del óxido mixto. Para el estudio posterior, se adoptó la temperatura de 723 K, para obtener datos comparativos respecto a las muestras calcinadas a la misma temperatura.

Después del proceso de rehidratación en fase gas, las muestras presentaron la fase tipo meixnerita, lo cual indica que la estructura laminar fue reconstruida. Sin embargo, el tiempo de contacto de la muestra con el flujo de argón saturado con agua es determinante para conseguir materiales parcial o totalmente reconstruidos. Considerando que la pérdida de masa total en hidrotalcitas recién sintetizadas y secadas es del orden del 40 % (según experimentos de TGA), se esperaría un óptimo en el tiempo de reconstrucción, y por tanto, un óptimo en la cantidad de agua necesaria,

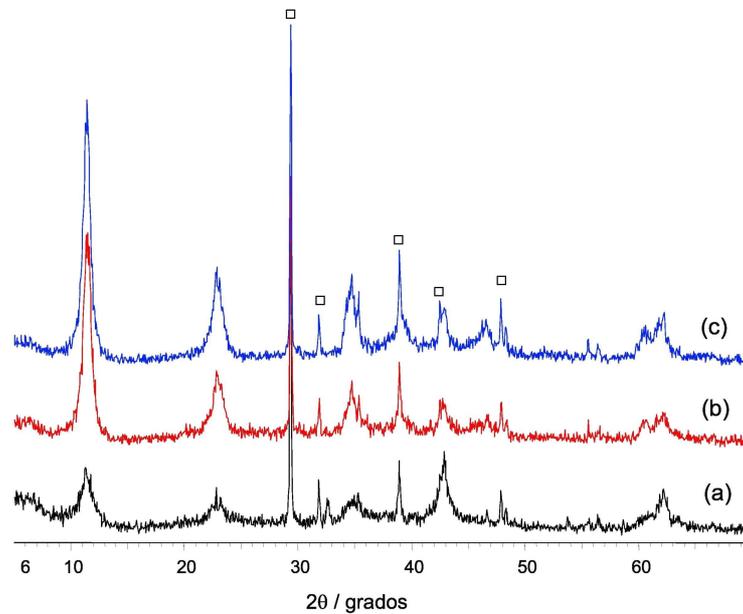


**Figura 4.18.** Difractograma de rayos X de HT-c-Na(4.9): (a) Calcinación a 623 K y (b) Calcinación a 823 K.  $\square$  fase  $\text{NaNO}_3$ .

alrededor de este valor. Por encima de este óptimo, se podría suponer que existe un exceso de agua en la superficie del catalizador, que puede afectar de forma negativa a los sitios activos. Para la reacción de condensación de benzaldehído y acetona, Rao *et al.* (58) mostraron que el tiempo óptimo de rehidratación era de 7 h mediante un flujo de  $100 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$  de nitrógeno gas saturado con vapor de agua. Corma *et al.* (134) determinaron que el contenido de agua óptimo para rehidratar el óxido mixto derivado de la hidrotalcita es del 35 %, para la reacción de condensación entre benzaldehído y acetofenona, usando un flujo de vapor de agua de  $40 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$  durante 18 h.

Por tanto, al igual que se realizó para la preparación de la muestra HT-rg (ver DRX en §4.2.2), se estudiaron las condiciones óptimas de rehidratación, con tiempos de contacto de 10, 15 y 48 h, al flujo de  $40 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$  para la muestra HT-rg-Na(4.9). En la figura 4.19 se presentan los difractogramas correspondientes a la muestra HT-rg-Na(4.9) sometida a distintos tiempos de rehidratación. Las cantidades de agua añadida en este caso fueron de 19, 39.5 y 64 %, respectivamente. Dado que la cantidad más cercana al contenido teórico y necesario de agua añadida es del 39 %, se tomó como

tiempo de rehidratación óptimo el de 15 h. De esta forma, se reconstruye la estructura laminar, obteniendo el material final con  $\text{OH}^-$  como aniones de compensación.



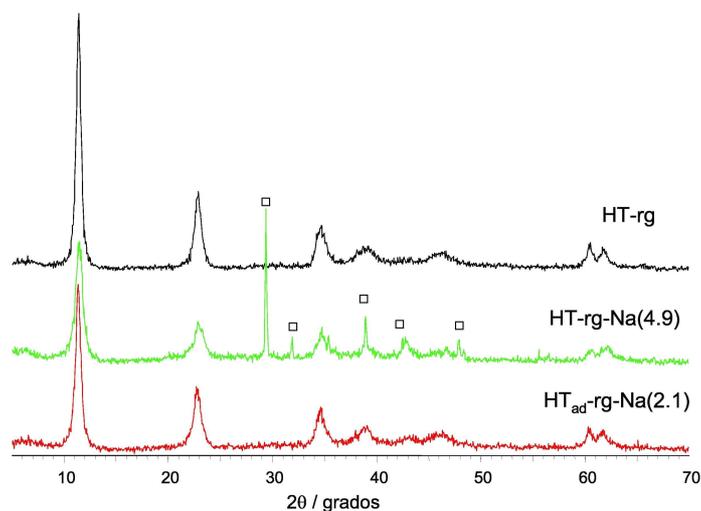
**Figura 4.19.** Difractograma de rayos X de HT-rg-Na(4.9) con distintos grados de rehidratación: (a) 19 %, (b) 39.5 % y (c) 64 % de  $\text{H}_2\text{O}$ .  $\square$  fase  $\text{NaNO}_3$ .

Después de la impregnación y posterior calcinación/rehidratación, no se observan cambios importantes en la cristalinidad de los picos respecto a las muestras que no contienen alcalino.

En la figura 4.20 se muestran los difractogramas de las muestras HT-rg-Na(4.9),  $\text{HT}_{ad}$ -rg-Na(2.1), y a título comparativo, la muestra HT-rg. Se puede remarcar que en los tres casos, la estructura laminar está bien reconstruida. En la tabla 4.8 se muestran los valores de parámetro de celda  $c$ , así como el tamaño de cristalito correspondiente a cada muestra.

Después de llevar a cabo el proceso de rehidratación en fase gas, posterior a la calcinación de la hidrotalcita inicial, se obtiene una mayor cristalinidad, y eso se traduce en un aumento del tamaño de cristalito. El parámetro  $c$  es similar para cada una de las muestras ya que la presencia

de alcalino no altera la distancia interlaminar. La cristalinidad más elevada de la muestra  $HT_{ad-rg-Na}(2.1)$  se puede atribuir, a la impregnación con la solución alcalina, provocando la redisolución y reprecipitación de las partículas más pequeñas, que con la posterior calcinación/rehidratación, genera materiales con mayor tamaño de cristalito.



**Figura 4.20.** Difractograma de rayos X de muestras dopadas y rehidratadas.  
□ fase  $NaNO_3$ .

**Tabla 4.8.** Parámetros de celda obtenidos en HT dopadas.

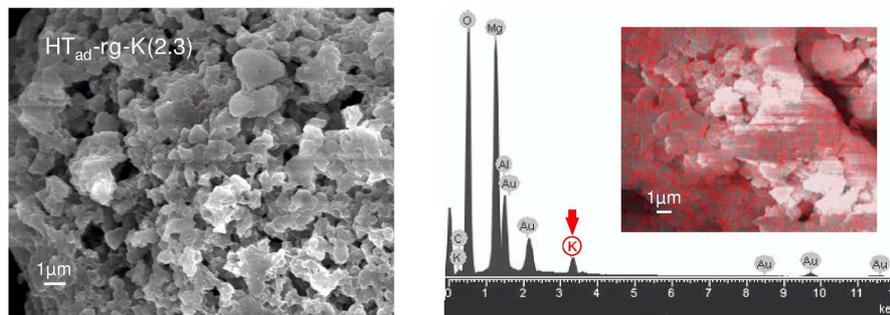
Muestra	Fase	Parámetro $c$ / Å	Tamaño de cristalito <sup>[a]</sup> / Å
HT-rg	Meixnerita	23.37	141
HT-as-Na(4.9)	Hidrotalcita	23.43	88.8
HT-as-Na(1.1)	Hidrotalcita	23.50	49.9
HT-rg-Na(4.9)	Meixnerita	23.27	83.2
$HT_{ad-rg-Na}(2.1)$	Meixnerita	23.46	108

<sup>[a]</sup> Calculado a partir de la anchura integral  $\beta$  de la reflexión (003), de acuerdo a la ecuación de Scherrer.

En las muestras impregnadas con las cantidades correspondientes de Li y K, no se detectó por DRX ninguna fase adicional de los metales alcalinos, dada la pequeña cantidad de sal añadida.

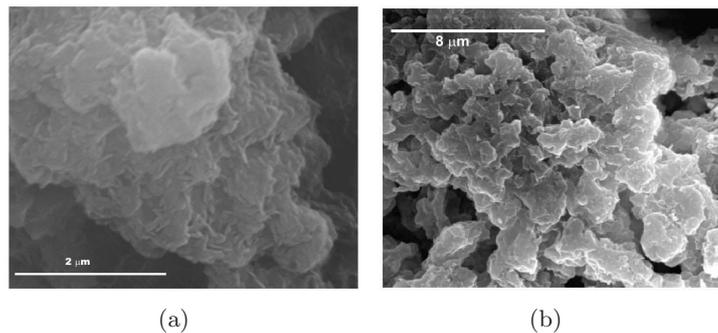
### 4.4.3 Microscopía

La figura 4.21 muestra una micrografía SEM y el correspondiente análisis por EDX de una muestra impregnada con K, y seguidamente calcinada y rehidratada en fase gas ( $HT_{ad-rg-K}(2.3)$ ). La morfología típica de la fase hidrotalcita no pudo observarse. Esto puede explicarse por disolución de una parte de la estructura de hidrotalcita, debido al fuerte carácter básico de la solución de impregnación (KOH). Además, el potasio cubre la superficie externa de los cristales de hidrotalcita, tal y como se muestra en el mapa de potasio mediante EDX, y señalado en color rojo.



**Figura 4.21.** SEM-EDX de HT dopada con K y rehidratada en fase gas.

En las muestras  $HT_{ad-rg-Li}(2.1)$  y  $HT_{ad-rg-Na}(2.1)$ , el comportamiento fue similar, tal como se observa en la figura 4.22.



**Figura 4.22.** Imágenes SEM de (a)  $HT_{ad-rg-Na}(2.1)$  y (b)  $HT_{ad-rg-Li}(2.1)$ .

## 4.5 Conclusiones

En este capítulo se demuestra que existen diferencias muy significativas entre el método de rehidratación empleado durante la reconstrucción de un óxido mixto, así como el efecto de la presencia de iones alcalinos en la propia hidrotalcita.

A partir de las primeras caracterizaciones de las muestras sintetizadas, distintas diferencias estructurales y texturales se han puesto en evidencia en las hidrotalcitas de Mg/Al. Así, la rehidroxilación de los óxidos mixtos mediante rehidratación en fase gas o en fase líquida, conduce a estructuras de tipo meixnerita con propiedades texturales particulares.

Reichle *et al.* (149) demostraron que el tamaño de las láminas puede variarse considerablemente modificando la temperatura de envejecimiento durante la síntesis. Preparando hidrotalcitas con distintos tamaños de láminas, Roelofs consiguió obtener una estructura desordenada con una mayor fuerza básica (130). En este trabajo se ha dado un paso más, y se ha aportado un procedimiento de rehidratación mejorado, en primer lugar por envejecimiento de la muestra inicial a temperatura ambiente, y posteriormente, un proceso de rehidratación en fase líquida del óxido mixto, ya sea mediante agitación mecánica o por ultrasonidos.

Cuando se lleva a cabo el proceso de rehidratación en fase gas, el tamaño de las láminas es superior y el material final presenta valores pequeños de áreas superficiales. Las técnicas de DRX, TGA, RMN de  $^{27}\text{Al}$ , microscopía electrónica y FT-IR muestran que la rehidratación en HT-rg es más efectiva que en HT-rl, obteniendo un mayor grado de reconstrucción de la estructura laminar en la primera muestra. La formación de láminas más pequeñas durante la reconstrucción en fase líquida puede llegar a aumentar el número de  $\text{OH}^-$  cerca de los bordes, y por tanto, poder contribuir mejor en la actividad catalítica. En consecuencia, dependiendo de la variación de tiempo y de la agitación mecánica durante la rehidratación, o el uso de ultrasonidos, se han conseguido elevadas áreas superficiales, entre 200 y  $440 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , llevando a la formación de tamaños de láminas menores, así como cierta porosidad entre las partículas, en acuerdo con los resultados

de microscopía y adsorción de  $N_2$ .

En esta sección se ha visto también la preparación de materiales dopados con alcalino o presencia del mismo como residuo en la etapa de lavado. La estructura tipo hidrotalcita parece variar su textura, posteriormente a la impregnación y rehidratación, por disolución de la fase. Estos materiales presentan bajas áreas superficiales, debido tanto a la impregnación con alcalino, como al proceso de rehidratación en fase gas.

Con todo ello, se pretenden estudiar las propiedades básicas de estos materiales, tanto a partir de su caracterización, como a partir de la actividad catalítica en la reacción modelo de condensación aldólica entre citral y cetonas.

