



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN

SÍNTESIS DE SÓLIDOS TIPO HIDROTALCITA (HIDRÓXIDOS DE DOBLE LÁMINA (HDL)) Y SU APLICACIÓN EN LA ADSORCIÓN DE FLÚOR EN GASOLINA DE ALQUILACIÓN

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERA QUÍMICA

PRESENTA:

LIZETH ESPINOSA PÉREZ

ASESORES: DR. JOSÉ FRANCO PÉREZ ARÉVALO
DR. JOSÉ MANUEL DOMÍNGUEZ ESQUIVEL

CUAUTITLÁN IZCALLI, EDO. DE MEX.

2008



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN
UNIDAD DE LA ADMINISTRACION ESCOLAR
DEPARTAMENTO DE EXAMENES PROFESIONALES

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS

FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES CUAUTITLAN



DEPARTAMENTO DE

ATN: L. A. ARACELI HERRERA HERNANDEZ
Jefe del Departamento de Exámenes
Profesionales de la FES Cuautitlán

Con base en el art. 28 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos
comunicar a usted que revisamos la Tesis :

Síntesis de sólidos tipo hidrotalcita (Hidróxidos de Doble Lámina(HDL))
y su aplicación en la adsorción de flúor en gasolina de alquilerón.

que presenta la pasante: Lizeth Espinosa Pérez
con número de cuenta: 403002586 para obtener el título de :
Ingeniera Química

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en
el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

ATENTAMENTE

"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"

Cuautitlán Izcalli, Méx. a 16 de Abril de 2008

PRESIDENTE	Dr. José Franco Pérez Arevalo	
VOCAL	Q. Juan José Mendoza Flores	
SECRETARIO	Q. Ma. Eugenia Carbajal Arenas	
PRIMER SUPLENTE	Dr. Cesar Soto Figueroa	
SEGUNDO SUPLENTE	Dr. Alejandro Solano Peralta	

Dedicatoria

A mis padres Teresa Pérez Palacio y Marco Antonio Espinosa y a mi hermano, Roberto Espinosa Pérez.

A mi abuela, Reina Espinosa y a mis tíos, Eduardo Espinosa, Pedro Meza, Ángeles Palacio y Javier Palacio.

A mis amigos de toda la vida, Christian Cordero y María Magdalena Yañez.

Y finalmente a mis amigos y compañeros, Edgar Bautista, Abdiel García, Paloma García, Mariana Martínez, Pablo Rivera, Jonathan Rosas, Ismael Soto y Esahu Samayoa.

Agradecimientos

La autora desea dar gracias a

La Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán y al Instituto Mexicano del Petróleo por el apoyo brindado en la realización de este trabajo.

El Dr. José Franco Pérez (UNAM) y al Dr. José Manuel Domínguez E. (IMP) por su apoyo y asesoría.

El Dr. Juan Navarrete (IMP) por la obtención y asesoría en los espectros de infrarrojo.

El M. en C. Carlos Castillo (IMP) por su ayuda en la obtención de espectros de infrarrojo.

El M. en C. Maurilio Aguilar (IMP) por su apoyo brindado en la elaboración del presente trabajo.

El Sr. Gustavo Martínez (IMP) y al Sr. Raúl Centeno (IMP) por su ayuda en el laboratorio.

El M. en C. Carlos Neri Basurto (IMP) y al M. en C. Francisco Muñoz por su apoyo en el quemado de las muestras para la determinación de los fluoruros de alquilo.

A el Q. Juan José Mendoza, Q. Ma. Eugenia Carbajal, Dr. Cesar Soto, Dr. Alejandro Solano, por las revisiones a este trabajo.

Índice

Capitulo I.....	7
Introducción.....	7
1.1. Hidróxidos de Doble Lámina (HDL)	8
1.1.1 Composición química.....	10
1.1.2 Métodos de síntesis.....	10
1.1.3 Estructura de los Hidróxidos de Doble Lámina.....	11
1.1.4 Calcinación de los Hidróxidos de Doble Lámina.....	12
1.2 Proceso de alquilación.....	13
1.2.1 Proceso de alquilación con ácido sulfúrico.....	14
1.2.2 Proceso de alquilación con ácido fluorhídrico.....	16
1.2.3 Mecanismo de reacción.....	18
1.2.4 Octanaje.....	20
1.3 Importancia de la remoción de Flúor.....	21
1.3.1 Materiales para la remoción de flúor en agua.....	22
1.4 Adsorción.....	23
1.5 Ácidos y bases.....	24
1.6 Técnicas de caracterización.....	25
1.6.1 Difracción de rayos-X.....	25
1.6.2 Espectroscopia de infrarrojo.....	26
1.6.3 Determinación de área superficial.....	27
1.6.4 Análisis Termo-Gravimétrico (ATG).....	27
1.7 Cuantificación de flúor.....	28
1.7.1 Ácido fluorhídrico.....	28
1.7.2 Fluoruro orgánico.....	29
Capitulo II.....	30
Metodología experimental.....	30
2.1 Introducción.....	31
2.2 Equipo y reactivos.....	31

2.3 Síntesis de los Hidróxidos de Doble Lámina.....	32
2.4 Caracterización y propiedades de los HDL´s.....	33
2.5 Isotermas de adsorción de HF.....	34
2.6 Cuantificación del ácido fluorhídrico en el alquilado.....	34
2.7 Cuantificación del fluoruro total.....	35
Capitulo III	
Resultados y discusión.....	36
3.1 Estructura de los sólidos sintetizados.....	37
3.2 Sitios básicos.....	44
3.3 Sitios ácidos.....	47
3.4 Comparación de sitios ácidos y básicos.....	52
3.5 Pruebas de adsorción.....	53
3.5.1 Adsorción de ácido fluorhídrico.....	53
3.5.2 Adsorción de fluoruro de alquilo.....	58
Capitulo IV.....	61
Conclusiones.....	61
Apéndice A.....	64
Apéndice B.....	67
Referencias.....	73

Prólogo

Los materiales tipo hidrotalcita han atraído la atención debido a que son cristalinos y de estructura laminar. Es posible sintetizar una amplia variedad de estos compuestos, ya que se pueden utilizar diferentes cationes divalentes y trivalentes, además de diferentes aniones confiriéndoles una amplia variedad de propiedades. Su campo de aplicación es muy amplio, entre los que se encuentran, catálisis, intercambio iónico y adsorción.

En el presente trabajo, se usarán las propiedades de los compuestos tipo hidrotalcita para la adsorción del flúor presente en la gasolina de alquilación. La aplicación de estos compuestos en este ámbito, es una investigación no realizada anteriormente.

La remoción de estos compuestos fluorados, es muy importante, desde el punto de vista del proceso de alquilación, estas especies causan corrosión de instalaciones. La presencia de especies fluoradas en la gasolina comercial, causa corrosión en el motor, además, durante el proceso de combustión, el fluoruro puede ser expulsado como fluoruro libre, para después disolverse en el agua y causar serias enfermedades tales como la fluorosis dental y esquelética; es por esto que PEMEX en colaboración con el IMP, realizan investigaciones para la síntesis de nuevos y mejores adsorbentes para la remoción de los compuestos fluorados presentes en la gasolina de alquilación [26].

Objetivo General

Sintetizar compuestos tipo hidrotalcita y evaluar su capacidad de adsorción de flúor en la gasolina de alquilación.

Objetivos particulares

- Sintetizar los sólidos tipo hidrotalcita.
- Caracterizar los sólidos sintetizados.
- Calcinar los sólidos obtenidos.
- Determinar las propiedades ácidas y básicas de los sólidos sintetizados.
- Evaluar los sólidos obtenidos en la remoción de flúor presente en la gasolina de alquilación.

Capítulo I

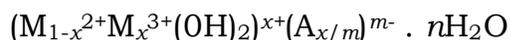
Introducción

1.1 Hidróxido de Doble Lámina (HDL)

Los Hidróxidos de Doble Lámina (HDL's), son compuestos sintéticos muy similares a las hidrotalcitas, es por ello que también son conocidos como compuestos tipo hidrotalcita (HTLCs).

Las hidrotalcitas son arcillas naturales tipo aniónicas con fórmula general $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ [1].

La fórmula general de los compuestos HDL's es:



Donde el ion divalente (M^{2+}) puede ser Mg^{2+} , Ca^{2+} , Co^{2+} o Ni^{2+} , como ion trivalente (M^{3+}) se puede utilizar: Al^{3+} , Fe^{3+} o Cr^{3+} y el anión de compensación (A) puede ser OH^- , Cl^- , NO_3^- , CO_3^{2-} o SO_4^{2-} .

Para entender la estructura de estos compuestos es conveniente comenzar por la estructura de la brucita. La fórmula química de la brucita es $Mg(OH)_2$, donde cada ion Mg^{2+} está rodeado octaédricamente por seis iones OH^- formando láminas infinitas, apiladas una sobre otra y unidas por puentes de hidrógeno, como se muestra en la Figura 1.1.

Cuando los iones M^{2+} son sustituidos por iones trivalentes M^{3+} , de radio atómico similar, una carga positiva es generada en la lámina, este exceso de carga es neutralizada por las moléculas que se encuentran en el espacio interlamina (iones CO_3^{2-} o alguno de los aniones de compensación mencionados anteriormente), (ver Figura 1.2) [2,3].

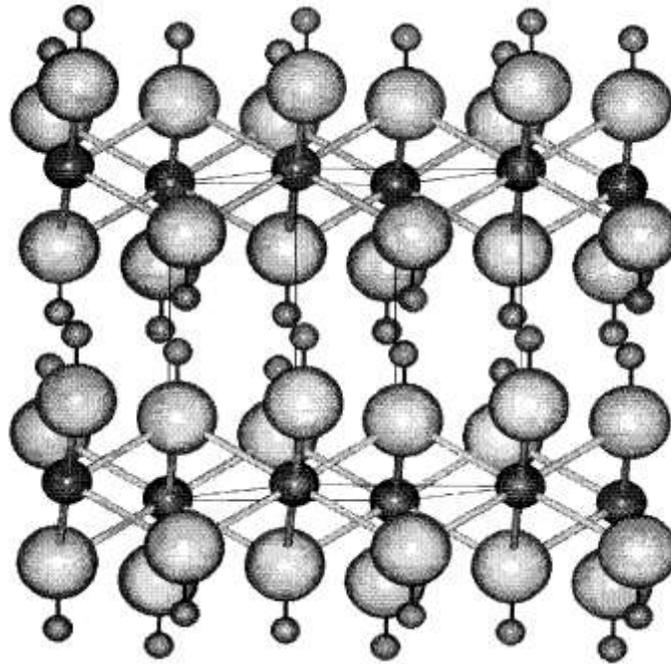


Figura 1.1. Estructura de la brucita. Las esferas más grandes corresponden a los átomos de oxígeno, las esferas intermedias representan a los átomos de magnesio y las esferas más pequeñas corresponden a los átomos de hidrógeno.

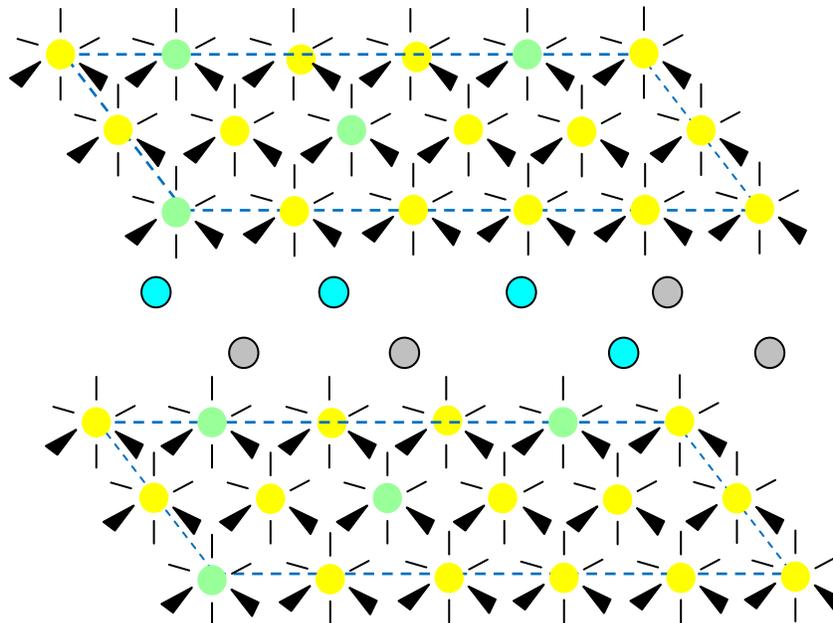


Figura 1.2. Estructura de un material tipo HDL. Los círculos amarillos representan a los átomos de magnesio, los verdes a los de aluminio. Las líneas negras representan los enlaces a los átomos de oxígeno. Los círculos azules corresponden a las moléculas de agua y los grises al carbonato.

1.1.1 Composición Química

Todos los iones metálicos divalentes forman HDL's, con la excepción del Cu^{2+} , el cual forma estos compuestos solo en presencia de otro catión divalente. Pueden ser usados todos los iones trivalentes para la formación de HDL's, con excepción de V^{3+} y Ti^{3+} , debido a su inestabilidad en presencia de aire [4].

Los HDL's pueden ser preparados con diferentes relaciones de magnesio y aluminio, pero la estructura laminar de estos compuestos permanece en intervalos de $0.1 \leq x \leq 0.5$, donde x es la relación molar de magnesio y aluminio, $x = \text{Al}/(\text{Al} + \text{Mg})$. Sin embargo, en el intervalo de $0.2 \leq x \leq 0.33$ se han logrado obtener los HDL's con una estructura laminar mejor definida, esto es debido a que para valores de $x > 0.33$ se favorece la formación de $\text{Al}(\text{OH})_3$, mientras que para valores de $x < 0.2$ se favorece la formación de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ [4,5].

Los iones de aluminio de una lámina de un HDL permanecen distantes de la otra debido a la repulsión electrónica de las cargas positivas.

El número, la distancia, la orientación y la fuerza entre los aniones y los grupos hidroxilos, determinan la distancia interlaminar, obteniéndose una distancia mayor cuando se utilizan aniones de mayor tamaño, pudiéndose usar, en la síntesis de estos compuestos, prácticamente cualquier anión de compensación [5].

1.1.2 Métodos de síntesis

Existen diferentes métodos para sintetizar HDL's, el más utilizado es el método de coprecipitación, el cual consiste en precipitar las sales metálicas (M^{2+} y M^{3+}) en una solución alcalina concentrada (generalmente una solución de carbonato de sodio). Para que se lleve a cabo la precipitación, es necesaria una solución saturada de las sales metálicas. El pH, la temperatura y concentración de los reactantes, influyen sobre la pureza, cristalinidad y tamaño de partícula del producto [5].

Otro método para la síntesis de estos compuestos, es el método sol-gel, éste ofrece un mejor control de las propiedades estructurales y texturales de los productos, así como la formación de materiales con alta área específica, tamaño de poro uniforme y alta pureza, aunque ésta última, también depende de la relación molar Mg/Al. El disolvente utilizado en este método, es un alcohol (etanol, propanol) y se utilizan alcóxidos metálicos como fuentes de magnesio y aluminio [6].

1.1.3 Estructura de los Hidróxidos de Doble Lámina

La difracción de rayos-X es la principal técnica utilizada para conocer la estructura de los HDL's. Un difractograma típico de este tipo de compuestos, presenta un pico estrecho, simétrico e intenso a valores bajos de 2θ ($2\theta < 30$) y picos asimétricos para valores más altos ($2\theta > 30$). En la Figura 1.3 se muestra un difractograma de un compuesto tipo hidrotalcita de fórmula química $Mg_{0.75}Al_{0.25}(OH)_2(CO_3)_{0.160} \cdot 0.72H_2O$.

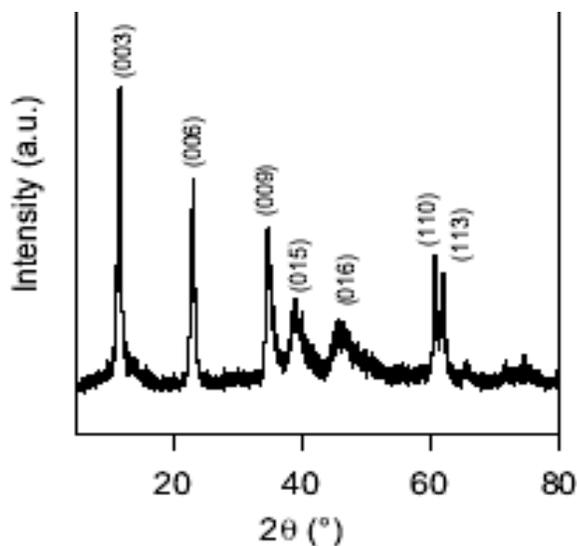


Figura 1.3. Difractograma de un compuesto HDL con fórmula química, $Mg_{0.75}Al_{0.25}(OH)_2(CO_3)_{0.160} \cdot 0.72H_2O$, con estructura laminar [2].

Las estructuras laminares exhiben picos simétricos en los planos (003), (006), (110) y (113) (Figura 1.3). La difracción basal (003) corresponde

al espacio interlaminaar y esta distancia se determina mediante la ecuación de Bragg.

$$2d\sin\theta = \lambda \quad 1.1$$

Donde:

d = Distancia intralaminaar

θ = Ángulo de difracción

λ = Longitud de onda

La distancia interlaminaar depende del tamaño del anión, del valor de x (donde $x = \text{Al}/(\text{Mg} + \text{Al})$) y del grado de hidratación [5].

1.1.4 Calcinación de los Hidróxidos de Doble Lámina

La calcinación de los HDL's en un intervalo de temperatura de 500 a 750K conduce al colapso de la estructura laminaar, formándose una mezcla de óxidos (M^{2+} y M^{3+}) que presenta una alta área específica y propiedades básicas (Figura 1.4).

La aplicación más usada para los óxidos mixtos es la catálisis heterogénea; la relación molar utilizada ($\text{Al}/(\text{Mg} + \text{Al})$), depende de la proporción de sitios básicos y fuerza requerida para activar al reactante en una reacción en particular, por ejemplo, para la condensación del benzaldehído, la relación óptima es $x = 0.25$, mientras que para la alquilación del fenol con metanol la proporción utilizada es $x = 0.20$. En el intervalo $0.06 < x < 0.17$, los óxidos presentan una fuerte basicidad y son más activos que el MgO puro [6,7].

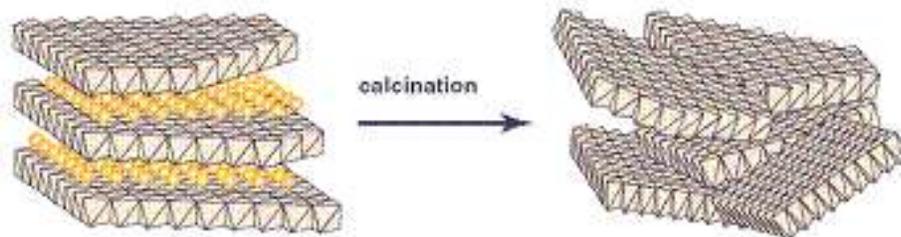


Figura 1.4 Colapso de la estructura laminar a altas temperaturas [5]

Los óxidos mixtos son más básicos que el MgO puro, este incremento aparece sólo mediante tratamientos a altas temperaturas (300-500°C). La basicidad de los óxidos simples es determinada en primera aproximación por la electronegatividad del metal, así los óxidos más básicos corresponden a los metales más electropositivos. La fuerza de los sitios básicos de estos óxidos está definida por los átomos de oxígeno insaturados que están coordinados. Las propiedades ácido-base y como consecuencia, la actividad catalítica y selectividad de estos óxidos, dependen de la composición química y del tratamiento usado para descomponer al precursor de estos óxidos (compuestos tipo hidrotalcita); siendo 723-800K el intervalo de temperatura en donde se producen los óxidos mixtos más activos [4].

1.2 Proceso de alquilación

En términos generales, la alquilación se refiere a cualquier proceso térmico o catalítico en donde un radical alquilo es adicionado a una cadena hidrocarbonada. En la industria de la refinación del petróleo, el término alquilación se refiere al proceso catalítico donde se combina olefinas de bajo peso molecular (propileno, butileno, isobutileno o penteno) con una isoparafina (como el isobutano) para obtener parafinas altamente ramificadas. Al producto de este proceso se le conoce como alquilado o gasolina de alquilación [8].

La alquilación comercial del isobutano con isobuteno o n-buteno para obtener como producto el iso-octano, se realiza mediante la catálisis con ácido sulfúrico o ácido fluorhídrico.

El proceso de alquilación fue desarrollado comercialmente por Phillips Petroleum en 1930. Las primeras dos plantas se instalaron en Kansas y Texas, las cuales fueron utilizadas para producir gasolina para aviones militares durante la Segunda Guerra Mundial. El proceso catalizado con ácido sulfúrico fue introducido en 1938 y el catalizado con ácido fluorhídrico en 1942. Entre 1948 y 1959, Phillips puso en operación nuevas plantas de alquilación, de las cuales, una parte fueron instaladas para la producción de combustible para aviones y otra para la producción de gasolina para automóviles [9,10].

Actualmente la mayor parte del alquilado es destinado a gasolinas para autos, ofreciendo las siguientes ventajas:

- I. Alquilado de alta calidad, con número de octano 95.5-96.5 (ver sección 1.2.4)
- II. Alquilado con presión de vapor baja.
- III. Alto calor de combustión, lo que permite utilizar motores de alta compresión lo cual incrementa la eficiencia del motor.
- IV. Quemado limpio, generando bajo contenido de NO_x y SO_x .

1.2.1 Proceso de alquilación con ácido sulfúrico

La Figura 1.5 muestra esquemáticamente el proceso de alquilación con ácido sulfúrico. Generalmente la alimentación de olefinas (propileno, butileno, isobutilenos y pentenos) provienen de un cracking catalítico, la corriente de isobutano puede provenir de la refinería o de la isomerización catalítica del butano. Para evitar la corrosión, la corriente de olefinas con el isobutano, pasa por un lavado cáustico, con el objeto de remover los

mercaptanos y los compuestos azufrados provenientes de los fluidos catalíticos. Después, esta corriente se combina con la corriente de isobutano recirculado y entra a un separador que retira el agua pasando luego a un intercambiador de calor [10].

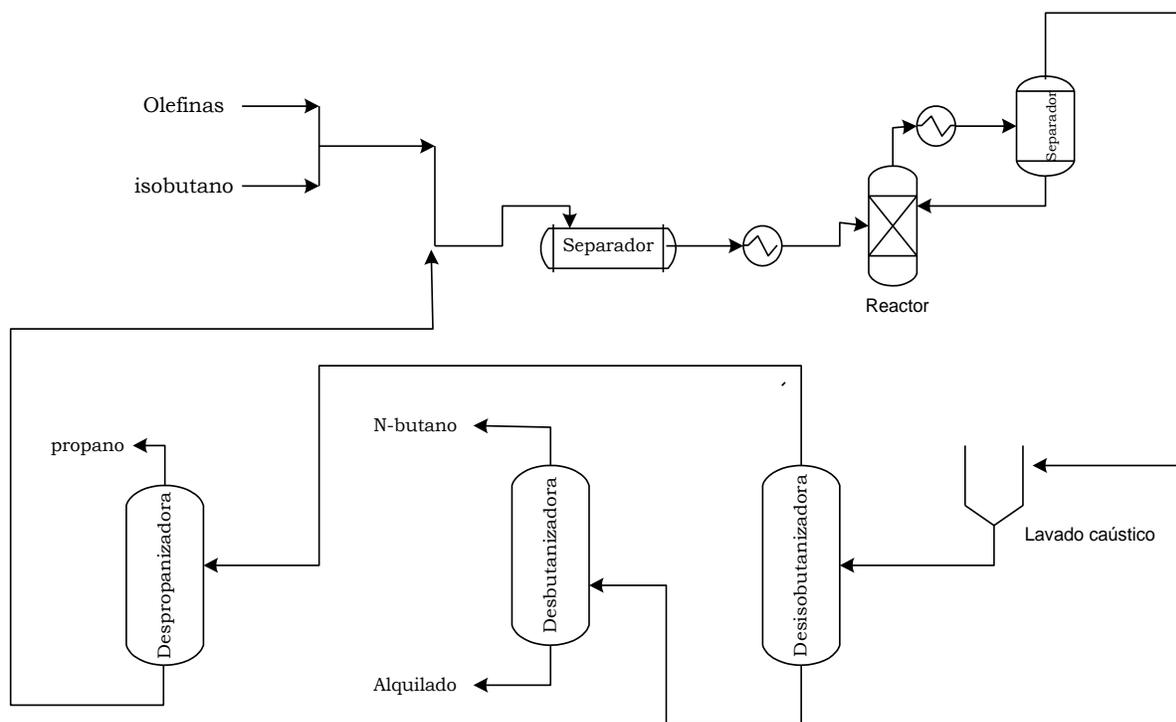


Figura 1.5. Proceso de alquilación con ácido sulfúrico [8]

En el reactor de alquilación, los isobutanos y las olefinas entran en íntimo contacto con el ácido sulfúrico (concentración entre 85% y 95% en peso). Debido a que la reacción de alquilación es exotérmica, es necesario que a la salida del reactor se encuentre un intercambiador de calor para remover el calor liberado durante la reacción. La mezcla de reacción se encuentra en forma de una emulsión (hidrocarburos-ácido), así que ésta es llevada a un separador, para remover la fase del ácido y así poder recircularla al reactor; por otra parte, la fase hidrocarbonada, que consiste en el alquilado y el isobutano en exceso, se llevan a otro lavado cáustico, para neutralizar los componentes ácidos (H_2SO_4 o SO_2) formados durante la catálisis; después el alquilado es llevado a la sección fraccionadora, pasando

primero por la columna desisobutanizadora, donde los domos contienen cerca del 90% de isobutano que es regresado al reactor. Los fondos de la columna desisobutanizadora pasan a una torre desbutanizadora para remover el butano diluyente, en donde se obtendrá el alquilado que será enviado al “pool” de gasolina¹ [10]. Las variables más importantes, para garantizar la calidad del producto durante el proceso de alquilación son:

- Concentración de isobutano en el reactor. Una relación isobutano/olefinas superior a 15:1.
- Temperatura del proceso. La temperatura adecuada se encuentra entre 4 y 10°C.
- Concentración del ácido sulfúrico. Entre el 85 y 95% en peso, es lo más utilizado.
- Presión. La presión adecuada es aquella que permita mantener la mezcla de reacción en fase líquida.

1.2.2 Proceso de alquilación con ácido fluorhídrico

La alquilación catalizada con ácido fluorhídrico es muy similar a la catalizada con ácido sulfúrico, salvo por algunas diferencias en el proceso (Figura 1.6).

Debido a la naturaleza altamente corrosiva del ácido fluorhídrico en medio acuoso, es necesario secar la alimentación de isobutanos y olefinas, generalmente se utiliza alúmina activada como agente desecante. La alquilación con ácido fluorhídrico se lleva a cabo a temperaturas más altas

¹ El “pool” de gasolina es donde se combinan la gasolina proveniente del proceso de alquilación y la gasolina obtenida por cracking catalítico, para obtener un octanaje adecuado comercialmente.

que el proceso catalizado con H_2SO_4 (entre 20 y 40°C). A diferencia del ácido sulfúrico, el ácido fluorhídrico puede ser retenido en la fase hidrocarbonada hasta en un porcentaje en peso del 1%. La necesidad de recuperar este ácido de la fase hidrocarbonada, es otra diferencia respecto del proceso catalizado con ácido sulfúrico. En el proceso con fluorhídrico es necesario utilizar una columna agotadora, la cual está empacada con anillos de aluminio, que sirven como catalizadores para descomponer los fluoruros orgánicos en hidrocarburos y ácido fluorhídrico libre. La salida de domos, regresa al reactor y los fondos son enviados a una torre empacada con bauxita y alúmina, para remover los fluoruros orgánicos remanentes [9].

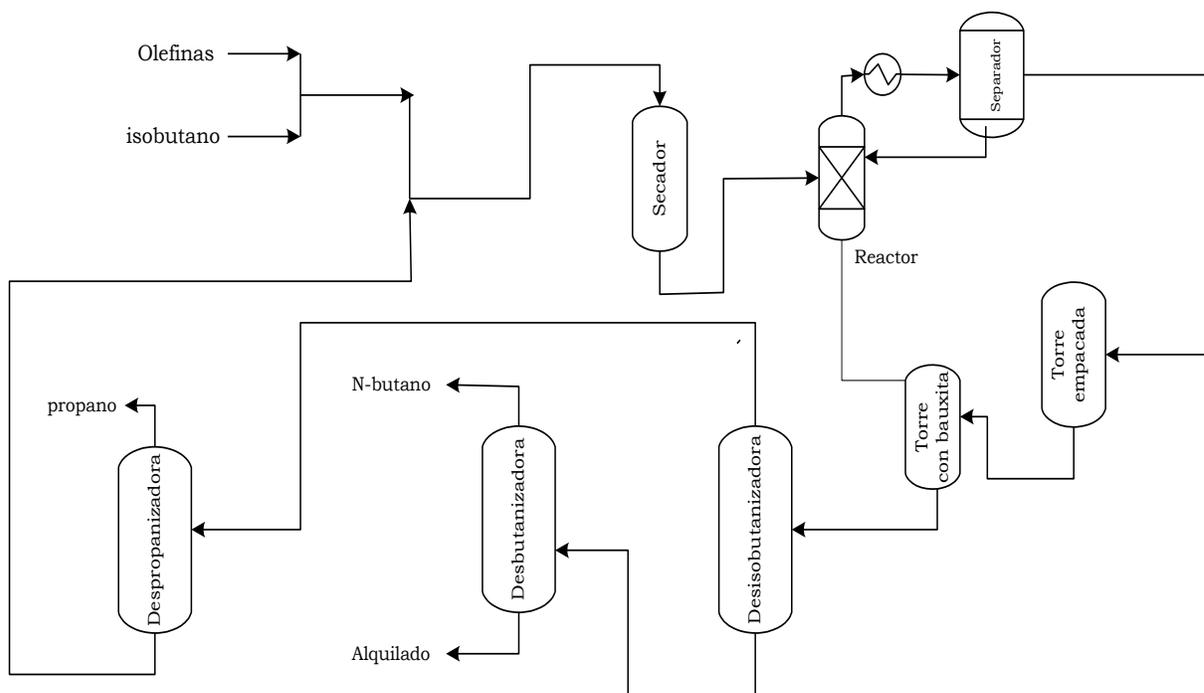


Figura 1.6 Esquema del proceso de alquilación con ácido fluorhídrico [8]

La sección de fraccionamiento del proceso catalizado con fluorhídrico es idéntica al proceso con ácido sulfúrico. Las variables a controlar durante el proceso son las mismas que fueron descritas en la sección 1.2.1

1.2.3 Mecanismo de la reacción

La reacción entre el isobutano y las olefinas en presencia de un catalizador, resulta en un producto que es esencialmente parafínico, además, aunque existen mezclas de isoparafinas que van desde pentanos hasta decanos. En la Tabla I se muestra la composición de un producto de alquilación típico.

Tabla I. Composición típica de un alquilado [9]

Componente	% volumen en el alquilado
pentanos y más ligeros	8.9
2,3-Dimetilbutano	4.7
2-Metilpentano	1.1
3-Metilpenteno	0.4
2,2-Dimetilpentano	0.2
2,4-Dimetilpentano	3.4
2,2,3-Trimetilbutano	0.2
2,3-Dimetilpentano	2.3
2-Metilhexano	0.3
3-Metilhexano	
2,2,4-Trimetilhexano	24.3
2,2-Dimetilhexano	0.2
2,5-Dimetilhexano	6.6
2,4-Dimetilhexano	
2,2,3-Trimetilpentano	1.2
2,3,4-Trimetilpentano	13
2,3,3-Trimetilpentano	12.3
2,3-Dimetilhexano	3
3,4-Dimetilhexano	0.4
2,2,5-Trimetilhexano	4.5
2,3,5-Trimetilhexano	0.9
Isoparafinas	12.1
	100

El mecanismo de reacción más aceptado es vía carbocatión (Figura 1.7), el cual, tiene una carga positiva, lo que hace que este átomo de carbono sea muy reactivo, pudiendo incurrir en varias reacciones tales como las siguientes:

1. Pérdida del protón para formar una olefina.
2. Reacción con una olefina para formar un carbocatión de mayor peso molecular.
3. Desplazamiento del protón desde otro átomo de carbono en la molécula al átomo de carbono deficiente en electrones, para formar un nuevo carbocatión.
4. Desplazamiento del grupo metilo desde otro átomo de carbono en la molécula al átomo de carbono deficiente de electrones, para formar un nuevo carbocatión más estable.
5. Reacción con el isobutano para formar una molécula de parafina y un carbocatión butil terciario.

Las diferentes reacciones que puede sufrir el carbocatión, pueden ser usadas para explicar la formación de los diferentes productos observados en el alquilado.

Para entender el mecanismo de la reacción de alquilación, estudiaremos el mecanismo de la formación del 2,2,4-Trimetilpentano, especie que da mayor número de octano en la gasolina. Este producto se obtiene de la reacción de la molécula de isobutileno con el isobutano en presencia de un catalizador ácido [11].

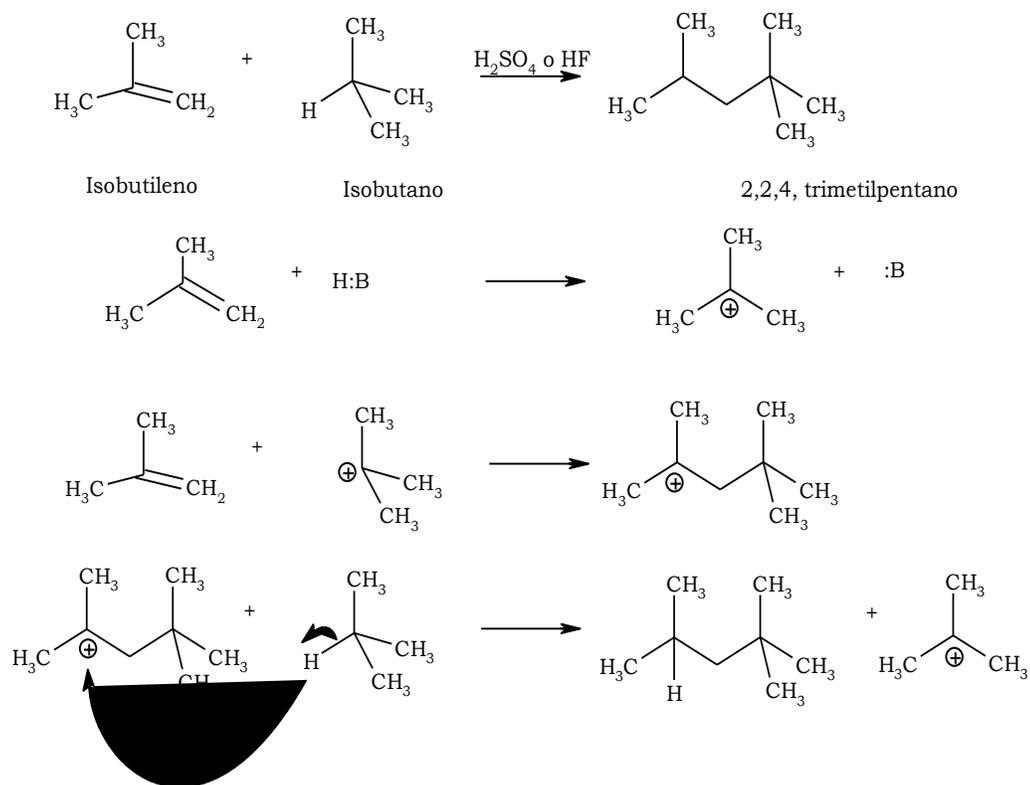


Figura 1.7 Mecanismo de reacción de la reacción de alquilación

Debido a la presencia del catalizador ácido, éste provee un ion hidronio al isobutileno para la formación de un carbocatión en esta molécula. El carbocatión necesita un par de electrones para completar su octeto y este par lo obtiene de una segunda molécula de isobutileno, la cual actúa como fuente de electrones, formándose un carbocatión de mayor peso molecular. En el último paso, el nuevo carbocatión toma un ion hidruro de una molécula de isobutano para completar su octeto, formándose así, la molécula del 2,2,4-trimetilpentano, además de la formación de un nuevo catión t-butilo [9].

1.2.4 Octanaje

El octanaje o número de octano es una medida relativa de la calidad antidetonante de una gasolina, es decir, su habilidad para quemarse sin causar detonación en el motor del automóvil. Existen dos tipos de números

de octano, el Número de Octano de Investigación (RON) y el Número de Octano del Motor (MON). El primero mide la resistencia que presenta cualquier combustible a detonar prematuramente cuando es comprimido dentro del cilindro de un motor a bajas velocidades. La explosión suave de la mezcla de combustible y aire es reemplazada en el cilindro por un golpeteo que reduce la potencia del motor, así el valor del RON se determina comparando el golpeteo que produce la explosión de la gasolina, con respecto al golpeteo que produce una sustancia patrón. Como patrón se utiliza una mezcla de isooctano (2,2,4-Trimetilpentano) y n-heptano, debido a que el n-heptano presenta un golpeteo muy fuerte, tiene un índice de octano igual a cero, en cambio, el isooctano tiene un índice de 100. Este índice es el más utilizado para designar la calidad de una gasolina. Así, una gasolina de octanaje elevado permite una combustión sin causar detonación en los motores de los automóviles, evitando su desgaste prematuro. A mayor compresión se requiere mayor octanaje, para que sea eficiente el uso del combustible [9,10].

El Número de Octano del Motor (MON), indica de manera más exacta cómo se comporta el combustible. Esta definición también se basa en la mezcla de isooctano y n-heptano y se obtiene mediante una corrida de prueba en una máquina operada a una velocidad de 900 revoluciones por minuto y con una temperatura de entrada de aire a 149°C. El octanaje para la gasolina comercial se determina, como el promedio de los números de octano de investigación (RON) y el octano del motor (MON) [8].

$$\text{Numero de octano comercial} = \frac{\text{RON}}{2} + \frac{\text{MON}}{2}$$

1.3 Importancia de la remoción del flúor

La remoción de los compuestos fluorados de la gasolina es muy importante. Con respecto a la calidad del alquilado, el fluoruro, ya sea en forma de HF o como fluoruros de alquilo, imparten propiedades ácidas al

alquilado, además de corroer las instalaciones por el contacto del HF con las trazas de agua en el alquilado [8,9].

Los fluoruros de alquilo pueden oxidarse, durante el proceso de combustión de la gasolina, lo que provocaría que estos fluoruros fuesen liberados como fluoruro libre o como ácido fluorhídrico, este último (formado con las moléculas de agua obtenidas durante la combustión), ocasionando la corrosión del motor.

La importancia de remoción de esta especie, desde el punto de vista de nuestra salud, radica en que el fluoruro libre es expulsado a la atmósfera y después parte de éste se disuelve en el agua. En 1984 la Organización Mundial de la Salud publicó que los niveles óptimos de fluoruro en el agua potable, se encontraban entre 1 y 1.2 ppm para climas cálidos y fríos, respectivamente [12]. El exceso de flúor en el cuerpo humano puede provocar osteoporosis, artritis, infertilidad, derrames cerebrales, síndrome de Alzheimer, pero lo más común es la fluorosis dental o esquelética, que se presenta en concentraciones de 4-15 ppm [13]. La fluorosis dental consiste en la mineralización del esmalte debido a un exceso de flúor durante su formación. La fluorosis se evidencia inicialmente en un aspecto manchado del diente, hasta deformación y destrucción importante de los dientes. La fluorosis esquelética provoca que los huesos se vuelvan más densos, siendo la calcificación anormal más común en los ligamentos intervertebrales, donde los tendones unen los músculos a los huesos y en áreas interóseas, como por ejemplo en el antebrazo. La fluorosis esquelética puede causar dolor de espalda y rigidez en las articulaciones [13].

1.3.1 Materiales para la remoción de flúor en agua

Los métodos más usados para la remoción de flúor en agua pueden ser divididos en tres tipos básicos: adsorción, precipitación e intercambio iónico.

Entre los adsorbentes, la alúmina ha sido ampliamente usada para remover el fluoruro en el agua potable, sin embargo, la capacidad máxima de

ésta en la remoción del fluoruro sucede a pH=6, lo cual limita su uso. Además han sido utilizados otros adsorbentes, como lo son distintos tipos de carbón activado y arcillas naturales [14,15].

Las sales de calcio y aluminio son las más utilizadas para precipitar al ion fluoruro, se utiliza en el intervalo de concentraciones de 10 a 20 ppm [16].

Las resinas de intercambio iónico también pueden ser usadas para la remoción de flúor como la denominada XE-75, la cual se puede usar en un intervalo de pH de 6 a 7 y para concentraciones altas de flúor ($[F^- > 20\text{ppm}]$), teniendo una eficiencia del 75%. La apatita ($\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_6\text{CaCO}_3$), también es usada para este propósito, teniendo la mejor remoción en un intervalo de pH de 6 a 7.5.

1.4 Adsorción

La adsorción es un fenómeno en el cual existe una acumulación de líquidos o de gases en una superficie sólida y como consecuencia de ello se puede considerar un sistema heterogéneo. La adsorción se lleva a cabo debido a interacciones entre el sólido y las moléculas del fluido.

La temperatura, presión, concentración del adsorbato, área superficial del adsorbente y algunos parámetros de la superficie, tales como cristalinidad y porosidad, entre otros, son factores que afectan el proceso de adsorción.

Las características de la superficie del adsorbente son un factor importante para la existencia de las diferentes interacciones de éste con el adsorbato; con base en esto, existen dos tipos de adsorción, la adsorción física (fisisorción) y la química (quimisorción). Las diferencias más importantes entre ellas son listadas a continuación:

- En la quimisorción, las moléculas del líquido están unidas a partes reactivas de la superficie del sólido y la adsorción forma

únicamente monocapas, en la fisisorción puede haber formación de monocapas y multicapas.

- Las moléculas que son fisisorbidas conservan su identidad durante la adsorción y durante la desorción regresan al fluido en su forma original, por el contrario, las moléculas que son quimisorbidas las cuales reaccionan o se disocian pierden su identidad y no la recobran durante la desorción.
- En la fisisorción la unión de las moléculas entre el adsorbente y el adsorbato son principalmente del tipo Van der Wals y a través de puentes de hidrógeno, y en la quimisorción se forman enlaces químicos.
- En la fisisorción, el calor de adsorción es muy bajo: entre 0.5 y 5 kcal/mol, comparado con la de la quimisorción que se encuentra entre 5 y 100 kcal/mol.
- La velocidad de activación de la fisisorción es muy rápida así como su equilibrio. En la quimisorción, alcanzar el equilibrio lleva más tiempo comparado con la fisisorción y su velocidad de activación es lenta.

Una herramienta útil en el estudio de adsorción son las isotermas de adsorción, las cuales muestran la fracción cubierta de una superficie en función de la concentración o presión ejercida por el gas en el equilibrio, a temperatura constante. [19].

1.5 Ácidos y bases

Según la definición de Brønsted y Lowry, los ácidos son especies capaces de donar protones y las bases son especies receptores de protones, dentro de esta definición el HCl es un ácido de Brønsted.

Otra definición de ácidos y bases fue propuesta por G.N. Lewis. Él definió los ácidos como especies receptores de pares electrónicos y por el

contrario las bases las definió como especies donadores de dichos pares. En este sentido el O^{2-} , F^- o el OH^- así como cationes en una superficie sólida son considerados sitios ácidos. [20]

1.6 Técnicas de caracterización

1.6.1 Difracción de rayos-X

Los rayos-X son radiación electromagnética de longitud de onda muy pequeña (del orden de angstroms), similar a las distancias interatómicas de los materiales cristalinos. Cuando un haz de rayos-X incide sobre un material cristalino (ver la Figura 1.8), parte de éste se dispersa en todas direcciones a causa de los electrones asociados a los átomos o iones que encuentra durante su trayecto, pero el resto del haz puede dar lugar al fenómeno de difracción, que tiene lugar cuando existe una disposición ordenada de átomos. Con la dirección e intensidad de cada rayo difractado, es posible determinar la estructura molecular del cristal.

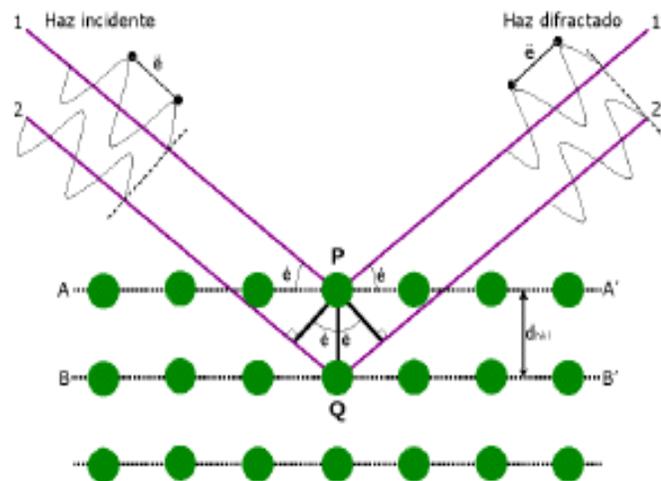


Figura 1.8 Haz de rayos-X sobre un material cristalino

Cada sustancia en su estado cristalino tiene un difractograma de rayos-X característico. Algunas sustancias han sido estudiadas

exhaustivamente, lo que ha permitido conocer e identificar sus difractogramas característicos, estos diagramas están coleccionados en fichas, libros y bases de datos del *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* y agrupados en índices de compuestos orgánicos, inorgánicos y minerales; es por eso, que algunas fases cristalinas en estudio, pueden ser identificadas comparando sus difractogramas con los ya coleccionados, se trata, en la mayoría de los casos, de encontrar el difractograma recopilado que se ajuste mejor al difractograma de la sustancia en estudio [21].

1.6.2 Espectroscopia de infrarrojo

La espectroscopia es el estudio de la interacción entre la radiación y la materia, como una función de la longitud de onda. La espectroscopia de infrarrojo trata la zona del infrarrojo en el espectro electromagnético, la cual se divide en tres secciones; infrarrojo lejano ($400-10\text{cm}^{-1}$), medio ($4000-400\text{cm}^{-1}$) y cercano ($14000-4000\text{cm}^{-1}$), según su posición con respecto al espectro visible. El espectro infrarrojo medio es el utilizado para el estudio de las vibraciones fundamentales de la estructura rotacional y vibracional de las moléculas. El espectro se obtiene haciendo pasar un haz de luz infrarroja a través de la muestra y registrando la cantidad absorbida en función de la longitud de onda, el espectro puede ser de transmitancia o absorbancia y señala las longitudes de onda que la muestra absorbió; de esta forma, se pueden identificar los tipos de enlace que forman las moléculas que se encuentran en la muestra [22,23]. Esto es posible debido a que los enlaces químicos de las moléculas vibran a frecuencias específicas y éstas son características de cada enlace. Las frecuencias correspondientes a las vibraciones de los enlaces, están relacionadas con la fuerza del enlace, así como con la masa de los átomos involucrados, además de otros parámetros. Es por eso que estas frecuencias pueden ser asociadas a un tipo particular de enlace.

1.6.3 Determinación de área superficial

El área superficial de un material es una propiedad muy importante para el control de la velocidad de interacción química entre sólidos, gases o líquidos. El método más usado para la determinación superficial es el método BET, llamado así por Brunauer-Emmett-Teller. Este método implica la determinación de la cantidad de un gas inerte que generalmente es nitrógeno, requerido para formar una monocapa sobre la superficie de la muestra.

La estimación del volumen de la monocapa V_m , puede ser determinado por la ecuación BET:

$$\frac{P}{V(P_o - P)} = \frac{1}{cV_m} + \frac{c-1P}{cV_mP_o}$$

Las mediciones se realizan en una cámara perfectamente cerrada y enfriada permitiendo la entrada de cantidades conocidas de nitrógeno gaseoso. La medición de la presión del gas y de los cambios de presión, permite determinar el punto en el cual se forma la monocapa. Estos datos también establecen el volumen del gas que conforma la monocapa, con este dato y con el número de moléculas que la conforman, es posible determinar el área superficial [24].

1.6.4 Análisis Termo-gravimétrico (ATG)

El análisis térmico-gravimétrico, es una técnica analítica usada para determinar la estabilidad térmica de un material y su fracción de componentes volátiles. Esto puede llevarse a cabo monitoreando los cambios en el peso que sufre la muestra, al someterla a calentamiento. El calentamiento ocurre bajo flujo de aire inerte, como Helio o Argón, registrando la pérdida de peso en función de la temperatura.

El equipo también cuenta con un espectrofotómetro de IR, éste es útil, para la identificación de los compuestos volátiles desprendidos durante el proceso de calentamiento al que es sometida la muestra [25].

1.7 Cuantificación del flúor

En la gasolina de alquilación el fluoruro se encuentra en dos formas, en forma de ácido fluorhídrico y como fluoruro de alquilo. En cualquiera de las dos formas es necesario eliminarlo para evitar la corrosión de instalaciones, obtener un alquilado de alta calidad, y además, para prevenir enfermedades ocasionadas por el fluoruro libre expulsado a la atmósfera.

1.7.1 Ácido fluorhídrico

Por medio de una valoración ácido-base es posible determinar el contenido de ácido fluorhídrico libre en la gasolina de alquilación. El método consiste en realizar un lavado cáustico a la gasolina de alquilación (utilizando principalmente NaOH de concentración conocida), seguido de una valoración con un ácido estandarizado (HCl), es decir, se realiza una titulación por retroceso, ya que con la valoración de la sosa es posible cuantificar la cantidad de moles de NaOH utilizados para neutralizar el HF presente en la gasolina de alquilación. Así el HF puede ser cuantificado con la siguiente expresión:

$$\text{ppm (peso) de HF} = \frac{[V_B M_B - V_A M_A] 20.006 \cdot 1 \times 10^6}{W \cdot 1000 \cdot A} \quad 1.7.1$$

Dónde:

V_B = Volúmen de la alicuota de sosa (ml)

M_B = Molaridad de la sosa

V_A = Volúmen de HCl usados (ml)

M_A = Molaridad del HCl

20.006 = Peso molecular del HF (g / mol)

1×10^6 = Factor de conversión

W = Peso de la muestra (g)

1000 = Factor de conversión

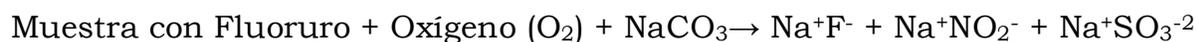
A = Fracción de la sosa utilizada para la titulación ($V_{\text{aliquota}} / V_B$)

1.7.2 Fluoruro orgánico

Entre los fluoruros de alquilo más abundantes en el alquilado se encuentran: fluoruro de terbutilo, fluoruro de iso-octilo, 4-Fluor, 2,2,4-Trimetilpentano y Fluoruro de n-dodecilo.

Uno de los procedimientos más utilizados para la determinación de esta clase de fluoruros, es el método de Schöniger, el cual consiste en descomponer la muestra, por medio de una combustión, llevándose a cabo en un ambiente rico en oxígeno. Los gases de combustión son recuperados en una solución acuosa de carbonato de sodio, para después ser cuantificado con un electrodo selectivo de flúor [11].

Tratando la muestra por el método de oxidación de Schöniger, ocurre lo siguiente:



Estando el fluoruro en forma de Na^+F^- , es posible realizar un análisis cuantitativo, a través de cromatografía iónica o potenciometría, mediante un electrodo selectivo de flúor.

Por medio de este procedimiento es posible cuantificar el fluoruro total presente en la gasolina de alquilación. La diferencia entre el fluoruro total y el fluoruro en forma de HF (conocida por la técnica de titulación), permite cuantificar el fluoruro que se encuentra en las cadenas hidrocarbonadas.

Capítulo II

Metodología

experimental

2.1 Introducción

En este capítulo se describe el procedimiento experimental para las síntesis de los materiales HDL's. La caracterización de los sólidos sintetizados se realizó por medio de la difracción de rayos-X. Así mismo, se determinaron los sitios ácidos y básicos de los sólidos sintetizados, utilizando la espectroscopia de infrarrojo con la adsorción de moléculas sonda, como lo son el CO₂ y el CO.

Para la obtención de las isothermas de adsorción, el ácido fluorhídrico fue cuantificado por medio de una titulación por retroceso ácido-base. Los fluoruros de alquilo, se cuantificaron utilizando el método de Schöniger seguido de un análisis potenciométrico con el uso de un electrodo selectivo de flúor.

2.2 Equipo y reactivos.

- Nitrato de magnesio (Mg(NO₃)₂·6H₂O, J.T. Baker, grado reactivo)
- Nitrato de aluminio (Al(NO₃)₃·9H₂O, Aldrich, 98% puro)
- Sulfato de magnesio (MgSO₄, Aldrich, 98% puro)
- Sulfato de aluminio (Al₂(SO₄)₃·XH₂O, Aldrich, 98% puro)
- Carbonato de sodio (Na₂CO₃, J.T Baker, 100% puro)
- Hidróxido de sodio (NaOH Reactivos y Productos Químicos Finos, SA de CV, 97% puro)
- Solución estándar de ácido clorhídrico 0.1N (Aldrich)
- Solución estándar de hidróxido de sodio 0.1N (Aldrich)
- Solución estándar de fluoruro de sodio 100 ppm (Orion ionplus)
- Solución Tisab II con CDTA (Orion ionplus solución amortiguadora de pH)

Equipo

- Difractómetro de rayos-X Siemens D-500 con radiación de cobre y un monocromador de radiación para $K\alpha$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$)
- Espectrofotómetro de IR Magna-IR 560 Nicolet
- Analizador térmico TA instruments
- Electrodo selectivo de flúor (Thermo electron corporation)
- pH-metro (OAKTON modelo Ion 510)
- Agitador magnético
- Bomba calorimétrica (Parr)
- Horno (Thermolyne 79300)

2.3 Síntesis de los Hidróxidos de Doble Lámina

El método de coprecipitación [1,2] fue utilizado para la síntesis de los HDL's; para ello, se pesaron diferentes cantidades de nitrato de aluminio y nitrato de magnesio para obtener productos con diferentes relaciones de x , donde $x = \text{Al}/(\text{Mg} + \text{Al})$.

$x = \text{Al}/(\text{Mg} + \text{Al})$.	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ (g)	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (g)
0.1	115.38	18.832
0.25	76.923	38.923
0.36	58.972	49.763
0.46	65.410	80.387

Después fueron aforadas a 250ml con agua desionizada. La solución resultante fue colocada en un embudo de separación, vertiéndola gota a gota sobre una solución de 500 ml de carbonato de sodio 0.5 M a 60°C, manteniéndose una agitación constante. El pH de esta solución se ajustó a 11, utilizando una solución de hidróxido de sodio 2M y verificando este valor con un pH-metro. Una vez ajustado el pH, se aumentó la temperatura a 80°C y se agitó durante 18 horas, obteniéndose un sólido. El producto se

recuperó por medio de una filtración a vacío. Para eliminar los nitratos remanentes, se pesaron 10 gramos del producto y se colocaron en una solución de carbonato de sodio (1g de carbonato de sodio aforados a 500 ml con agua desionizada), después la solución fue calentada a 80°C en una parrilla durante 2h, bajo agitación constante, y el procedimiento se repitió una vez más. Los productos obtenidos para cada relación molar fueron etiquetados como HDLNO₃.

El procedimiento de la síntesis del Mg(OH)₂ fue el mismo que el utilizado con los HDL's, partiendo sólo de la solución de nitrato de magnesio.

Todos los sólidos sintetizados fueron secados bajo un flujo de aire en un horno, desde una temperatura ambiente hasta 80°C con una rampa de 3°C/min y manteniendo esta temperatura durante 2 hrs.

El Mg(OH)₂ y el sólido con relación molar de $x=0.361$ (donde $x=Al/(Al+Mg)$) a partir de sales nitrato, fueron calcinados en un horno, desde una temperatura ambiente hasta 450°C con una rampa de 2°C/min bajo flujo de aire, manteniendo esta temperatura durante 8 hrs. Este sólido fue etiquetado como HDLNO₃C_($x=0.36$).

Además se sintetizaron sólidos a partir de sales de Al₂(SO₄)₃ y MgSO₄, siendo la metodología de la síntesis la misma que la utilizada para las sales de nitrato y preparándose sólidos a diferentes relaciones molares. Estos sólidos fueron etiquetados como HDLSO₄.

$x=Al/(Mg+Al)$.	MgSO ₄ (g)	Al ₂ (SO ₄) ₃ (g)
0.1	102.735	17.454
0.25	64.909	34.908
0.36	52.09	45.38
0.46	57.075	71.841

2.4 Caracterización y propiedades de los HDL's

La estructura laminar de los compuestos sintetizados fue analizada por medio de la difracción de rayos-X. El área específica fue determinada por

adsorción de nitrógeno a una temperatura de 77 K y utilizando el método BET (Brunauer-Emmett-Teller) [25].

El número de sitios básicos y ácidos de los sólidos obtenidos, fueron determinados por espectroscopia de infrarrojo y por quimisorción de CO₂ y CO respectivamente.

2.5 Isotermas de adsorción de HF

Las isotermas de adsorción se construyeron comenzando por determinar el tiempo de equilibrio de cada adsorbente sintetizado, el cual se determinó mezclando 350 ml de alquilado (con una concentración de ácido fluorhídrico de 60 ppm) con un gramo de adsorbente, manteniendo agitación constante, seguido de la determinación de la concentración de HF a diferentes tiempos, siendo el tiempo de equilibrio, aquél en el que la concentración de HF fue constante.

Las isotermas de adsorción se obtuvieron, utilizando cinco diferentes concentraciones de ácido fluorhídrico (24, 30, 44, 54, 60 ppm) en la gasolina de alquilación. Se colocaron 350 ml de alquilado con un gramo de adsorbente y se agitó hasta alcanzar el tiempo de equilibrio (determinado previamente).

Se determinó la concentración de ácido fluorhídrico y la del flúor total después de la adsorción.

2.6 Cuantificación del ácido fluorhídrico en el alquilado

El ácido fluorhídrico en el alquilado, fue cuantificado mediante una titulación por retroceso ácido-base.

En un embudo de separación de 1 litro, se colocaron 100 ml de hidróxido de sodio 0.1M con aproximadamente 200 gramos de alquilado y se agitó fuertemente, titulándose la fase acuosa con ácido clorhídrico 0.1M. La concentración de HF en ppm se determinó utilizando la ecuación 1.7.1.

2.7 Cuantificación del fluoruro total

El fluoruro total fue cuantificado por la técnica de Schöniger. En la bomba calorimétrica, fueron colocados 10 ml de carbonato de sodio 0.05M, la muestra de alquilado (aproximadamente 1g) fue colocada en una cápsula de acero inoxidable, se cubrió la cápsula con cinta adhesiva de celofán, se colocó dentro de la bomba y se le inyectó oxígeno a una presión de 15 atmósferas seguida de la combustión de la muestra. La solución resultante, fue aforada a 50 ml con agua desionizada. Para medir la diferencia de potencial mediante un electrodo selectivo de flúor, las muestras de alquilado y las soluciones de fluoruro de sodio, se les colocaron solución tisab en una relación 1:1.

La curva de calibración fue construida partiendo de un estándar de 100 ppm de fluoruro de sodio, utilizando un intervalo de concentración de 1 a 100 ppm. La curva de calibración se obtuvo graficando el potencial en función de la concentración en escala logarítmica.

La concentración de fluoruro fue obtenida utilizando la siguiente expresión:

$$ppm F^- = \frac{Ax B}{W}$$

Dónde:

A = Concentración obtenida mediante la curva de calibración (ppm)

B = Volumen de aforo (50 ml)

W = Peso de la muestra (g)

Capítulo III

Resultados y

discusión

3.1 Estructura de los sólidos sintetizados

La difracción de rayos-X fue utilizada para conocer la estructura de los materiales sintetizados. La Figura 3.1 muestra el difractograma obtenido para el $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (sintetizado con el procedimiento descrito en la sección 2.3), en el cual, la identificación de fases revelan que estos picos corresponden a la hidromagnesita con fórmula química $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$.

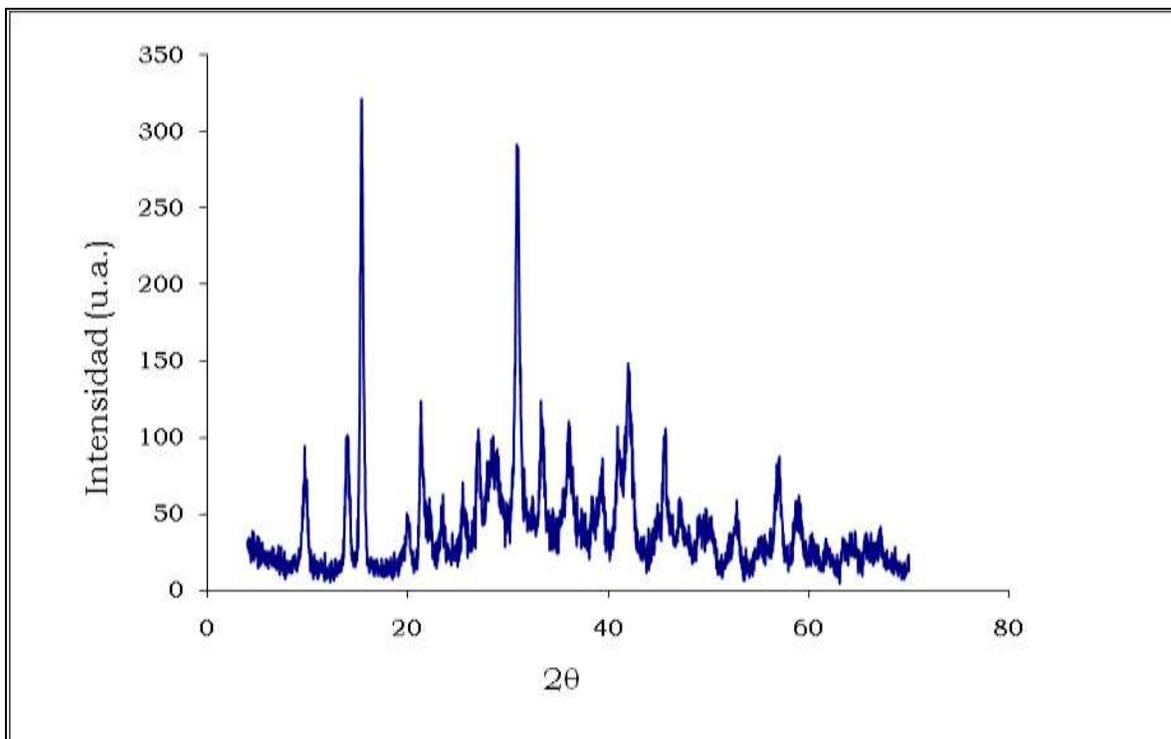


Figura 3.1. Difractograma de rayos-X, para el $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Los difractogramas correspondientes a los sólidos HDLNO_3 y HDLSO_4 con relaciones molares $x=0.25$ y $x=0.36$, se encuentran en la Figura 3.2 y 3.3 respectivamente. Estos difractogramas muestran picos estrechos y simétricos a valores bajos de 2 -teta (2 -teta <30), y picos débiles y menos simétricos a altos valores de (2 -teta >30), característicos de la estructura

laminar¹. Con lo anterior podemos decir que en las relaciones molares de $x=0.25$ y $x=0.36$ se obtuvieron HDL's completamente laminares.

En los difractogramas también se observa que los picos de difracción de los HDL's para una relación $x=0.25$ fueron menos definidos que los obtenidos para $x=0.36$, lo que sugiere, que en esta última relación, los sólidos presentaron mayor cristalinidad.

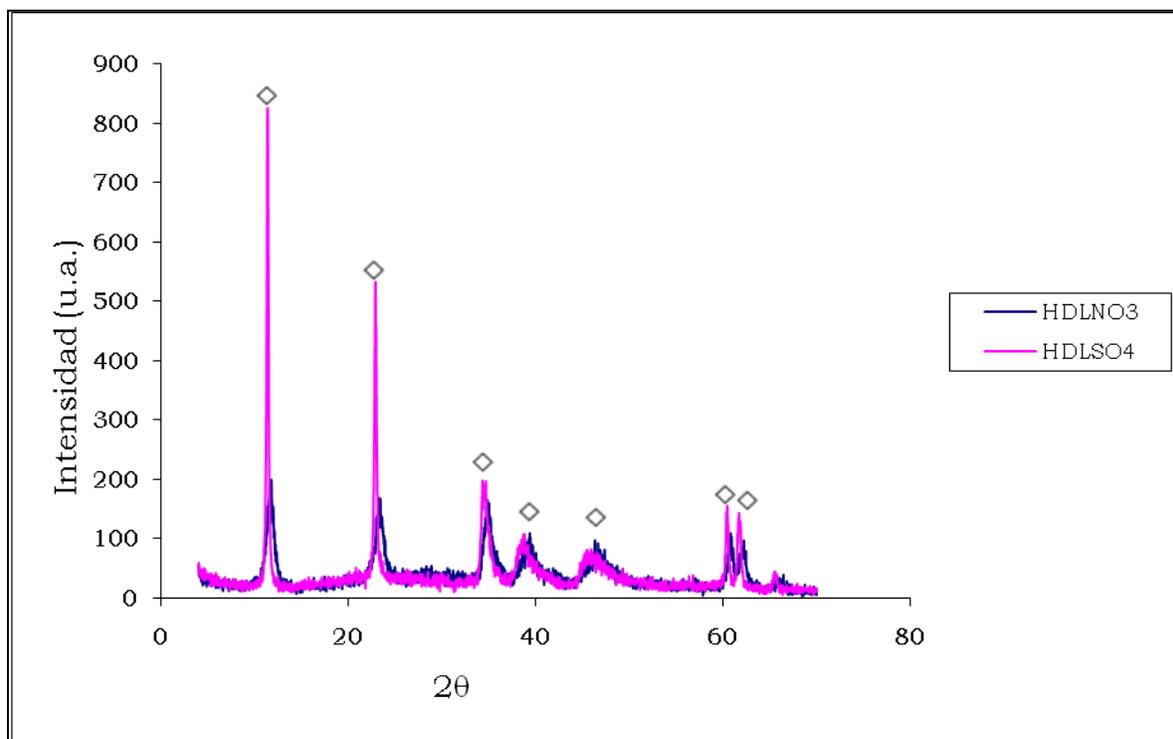


Figura 3.2. Difractogramas de rayos-X para los sólidos HDLNO₃ y HDLSO₄ sintetizados a una relación molar de $x=0.25$.

La Figura 3.4 muestra los difractogramas de los sólidos HDLSO₄ y HDLNO₃, sintetizados a una relación de $x=0.1$; en éstos se observan picos característicos de la estructura laminar (ver sección 1.1.3), además de otros picos, los cuales fueron asociados a un complejo de fórmula química

¹ Los picos correspondientes a la estructura laminar se encuentran identificados con la figura ◇.

$Mg_2Al(OH)_{10} \cdot nH_2O$. Con base en estos resultados, podemos decir, que a esta relación de x , el sólido obtenido fue un HDL (picos correspondientes a la estructura laminar) en combinación con el complejo $Mg_2Al(OH)_{10} \cdot nH_2O$.

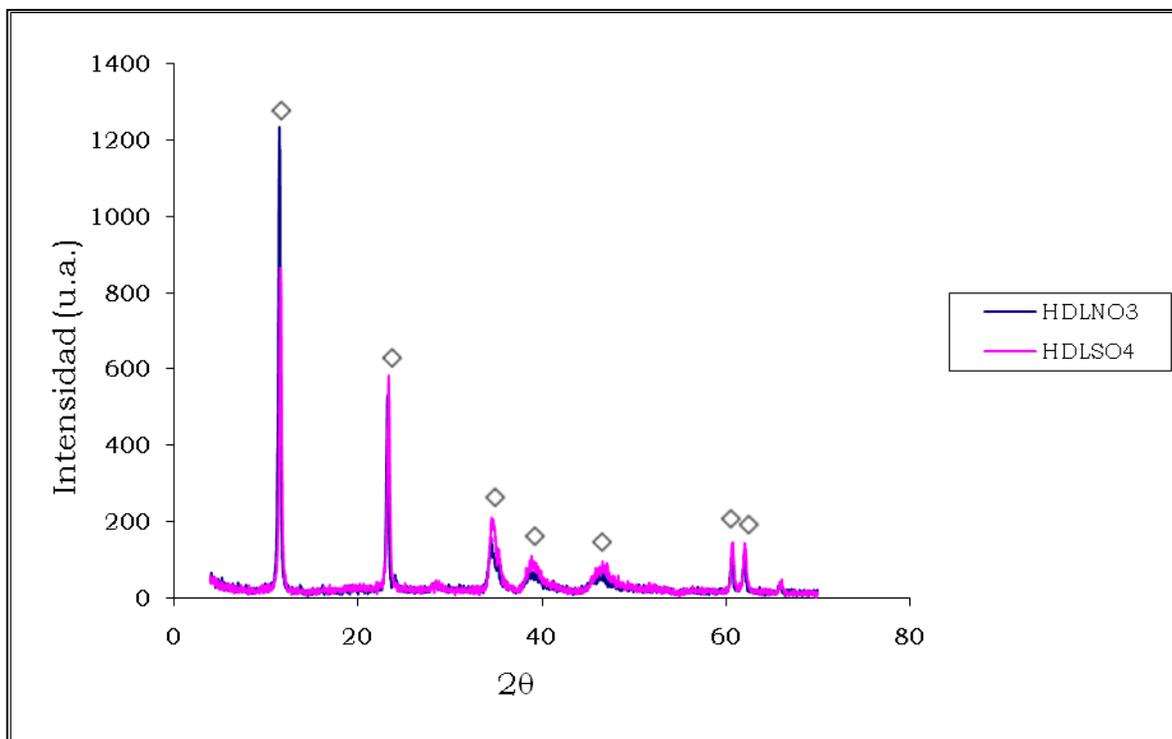


Figura 3.3. Difractogramas de rayos-X para los sólidos HDLNO₃ y HDLSO₄ sintetizados a una relación molar de $x=0.36$.

La Figura 3.5 muestra los difractogramas para los sólidos con una relación molar de $x=0.46$, en ella, se presentan los picos propios de la estructura laminar, además de picos correspondientes al complejo de hidróxido de aluminio magnesio hidratado con fórmula química, $Mg_4Al_2(OH)_{14} \cdot 3H_2O$. Lo anterior sugiere que esta relación de x , favorece la formación del complejo, además de la estructura laminar.

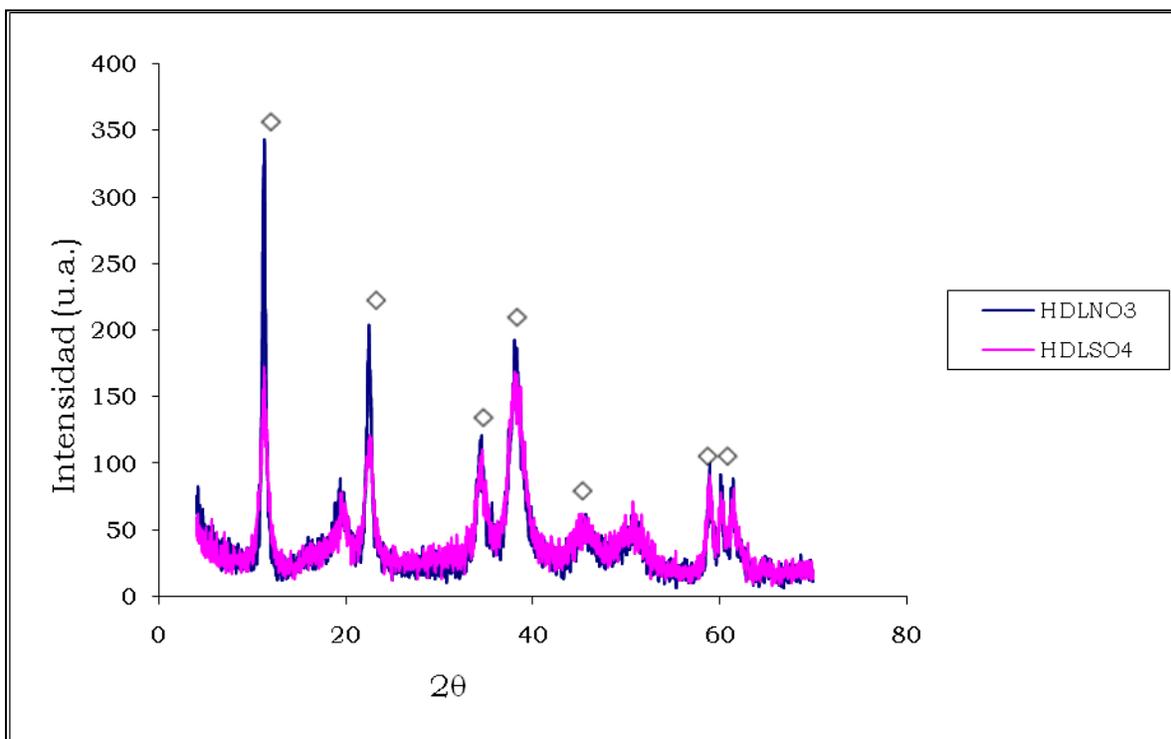


Figura 3.4. Difractogramas de rayos-X para los sólidos HDLNO₃ y HDLSO₄ sintetizados a una relación molar de $x=0.1$.

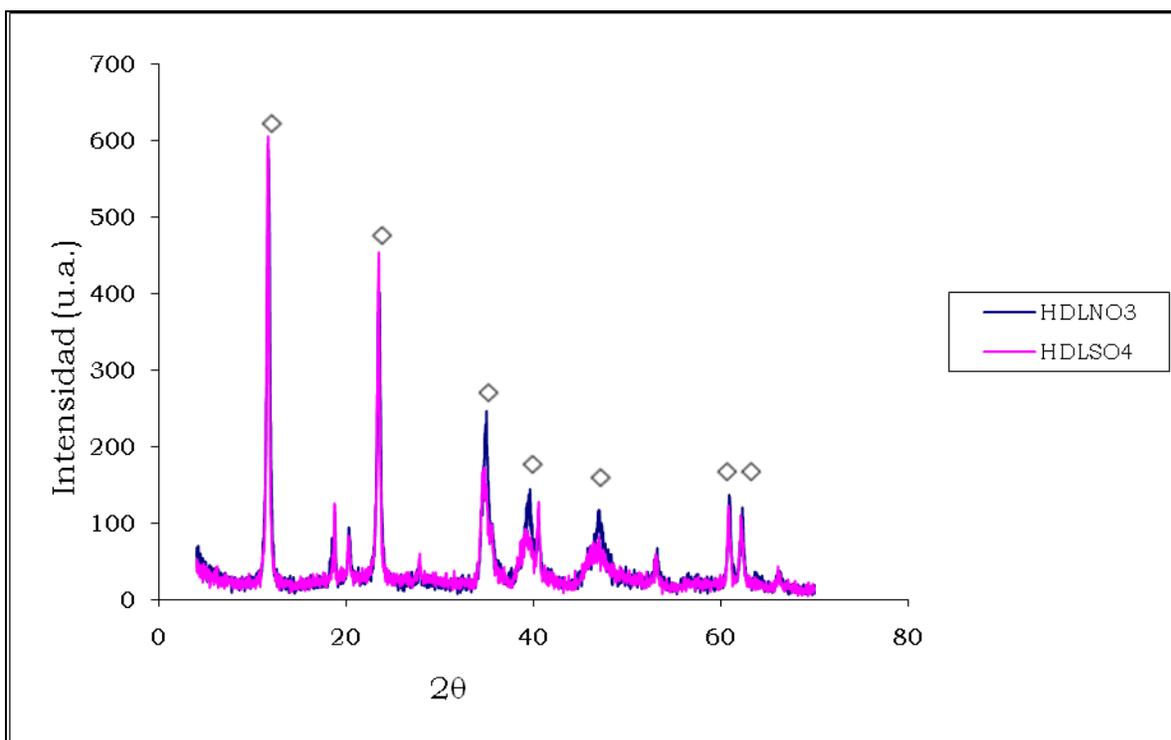


Figura 3.5. Difractogramas de rayos-X para los sólidos HDLNO₃ y HDLSO₄ con relación molar de $x=0.46$.

La Tabla 3.1.1 muestra los parámetros de las celdas unitarias obtenidas a partir de la difracción de rayos-X.

Tabla 3.1.1 Parámetros de celda

HDL	HDLNO₃			HDL_{SO}₄				
	Celda	a	b	c	Celda	a	b	c
0.1	Hexagonal	3.07	3.07	23.23	Hexagonal	3.07	3.07	23.23
0.25	Hexagonal	3.05	3.05	23.40	Hexagonal	3.05	3.05	23.40
0.36	Hexagonal	3.07	3.07	23.23	Hexagonal	3.038	3.038	22.62
0.45	Hexagonal	3.03	3.03	22.62	Hexagonal	3.038	3.038	22.62
MgO	cúbica	4.21	4.21	4.21	----	----	----	----
HDLNO ₃ C (<i>x</i> =0.36)	cúbica	4.21	4.21	4.21	----	----	----	----

En la Tabla 3.1.2 se resume los resultados obtenidos a partir de los difractogramas de rayos-X.

Tabla. 3.1.2 Resumen de los resultados de los difractogramas

<i>x</i> =Al/(Al+Mg)	Distancia intralaminar (nm)	
	<i>HDLNO</i> ₃	<i>HDL_{SO}</i> ₄
0.1	Laminar y complejo	Laminar y complejo
0.25	Laminar	Laminar
0.36	Laminar	Laminar
0.46	Laminar y complejo	Laminar y complejo
Mg(OH) ₂	Laminar	-----

En la Tabla 3.1.3 se encuentran las distancias interlaminares de los compuestos sintetizados, determinadas a partir de los difractogramas y la ecuación 1.1.

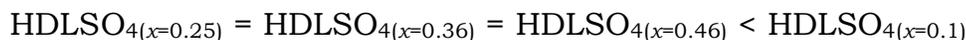
Tabla 3.1.3 Distancias interlaminares de los HDL's.

$x=\text{Al}/(\text{Al}+\text{Mg})$	Distancia interlaminar (nm)	
	HDLNO_3	HDLSO_4
0.1	0.79	0.78
0.25	0.76	0.76
0.36	0.76	0.76
0.46	0.76	0.76
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	0.90	-----

Como se puede observar las distancias interlaminares de los HDL's sintetizados con sales nitrato aumentan en el siguiente orden:



Mientras que el aumento para los HDLSO_4 resultó ser:



Puede observarse en la tabla anterior, que la distancia interlaminar más grande es la del $\text{Mg}(\text{OH})_2$ y al aumentar el contenido de aluminio esta distancia disminuye, recordemos que esta distancia depende proporcionalmente del tamaño y número de los enlaces entre los aniones y los grupos hidroxilo, y es inversamente proporcional a la fuerza de éstos; al agregar el aluminio provoca que la lámina se cargue positivamente y este exceso de carga, provoca que aumente el número y fuerza de los iones de compensación localizados en la zona interlaminar, y como consecuencia de esto último se observa una disminución en la distancia.

En la Figura 3.6 se muestra el difractograma del $\text{Mg}(\text{OH})_2$ calcinado a 450°C , en éste se pueden ver los picos característicos del óxido de magnesio. El difractograma de la Figura 3.7 corresponde al HDL calcinado a 450°C con una relación molar de $x=0.36$ sintetizado a partir de sales nitrato ($\text{HDLNO}_{3C(x=0.36)}$), como se puede observar, los picos de difracción correspondientes a la estructura laminar (Figura 3.3) ya no están presentes en este difractograma, esto indica la destrucción de la estructura laminar, produciéndose un óxido mixto Mg-Al [1].

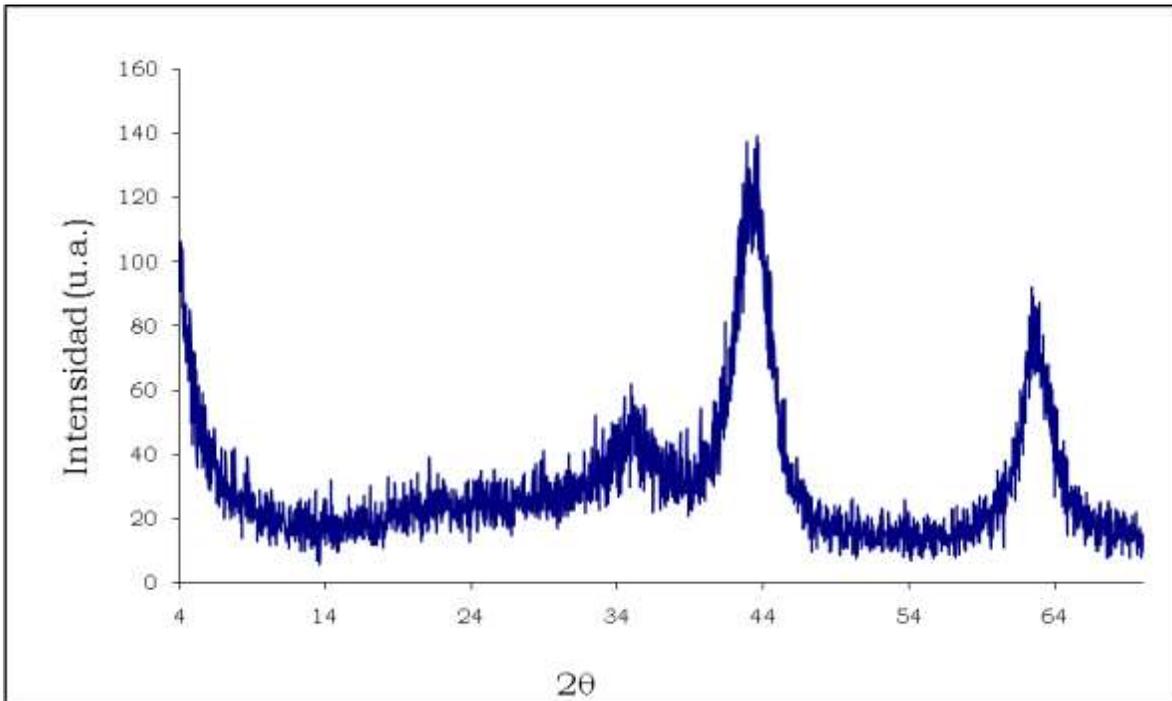


Figura 3.6. Difractograma de rayos-X del Mg(OH)_2 calcinada a 450°C

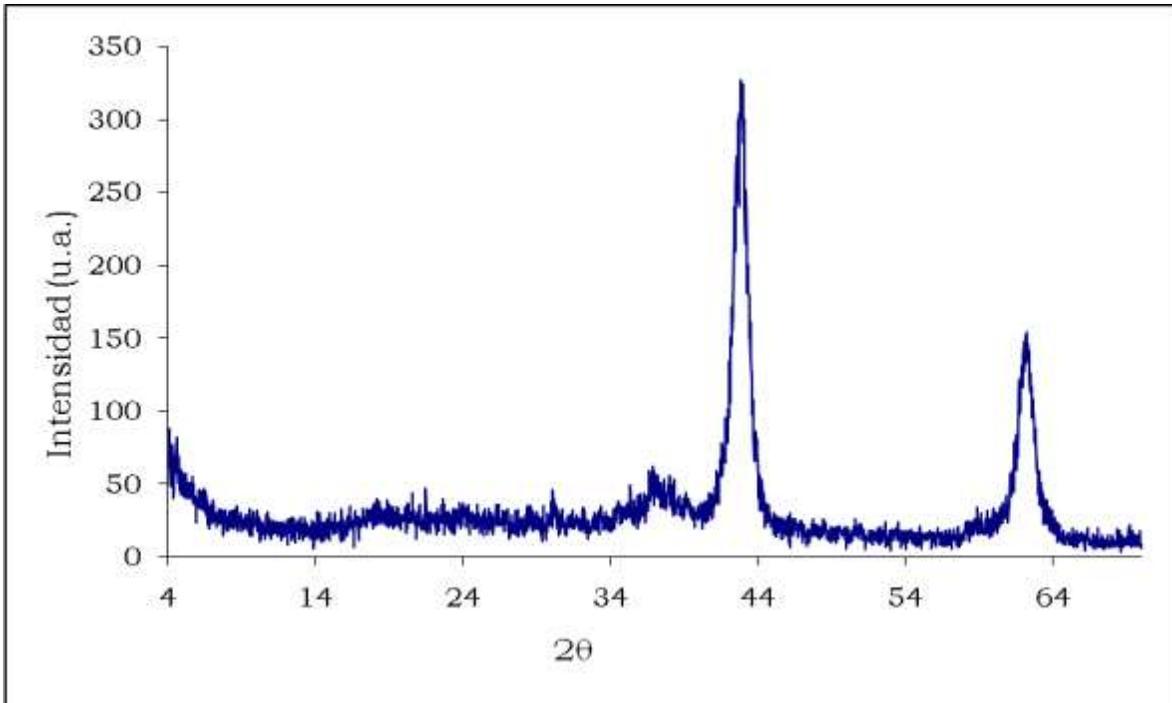


Figura 3.7. Difractograma de rayos-X del HDL sintetizado a partir de sales nitrato con relación molar de $x=0.36$ calcinado a 450°C .

A partir de las isotermas de adsorción de nitrógeno a 77K, las cuales se encuentran en el apéndice A, fueron determinadas las áreas superficiales de los HDL's. Los resultados obtenidos se encuentran resumidos en la Tabla 3.1.4.

Tabla 3.1.4 Áreas superficiales de los sólidos sintetizados

Relación molar (x)	Área superficial (m ² /g)	
	HDLNO ₃	LDHSO ₄
Mg(OH) ₂	78.3209	-----
0.25	158.8978	55.5010
0.46	87.91	-----
HDLNO ₃ C _(x=0.36)	205.75	-----
MgO	160.77	-----

En la tabla se observa que las áreas superficiales de los HDL's sintetizados, a partir de sales nitrato, presentan el orden ascendente: Mg(OH)₂ < HDLNO_{3(x=0.46)} < HDLNO_{3(x=0.25)}. Esto muestra que mientras mayor proporción de la estructura ordenada (estructura laminar) mayor área de contacto.

Comparando el HDLSO_{4(x=0.25)} con el HDLNO_{3(x=0.25)}, se observó una mayor área superficial en este último.

El óxido mixto (HDLNO₃C_(x=0.36)) y el MgO presentaron mayor área superficial que sus precursores secados a 80°C; esto es debido a que durante la calcinación, la estructura laminar fue destruida, y en su lugar, se formaron partículas más pequeñas, obteniéndose mayor área de contacto [5].

3.2 Sitios básicos

En la Figura 3.8 se presenta el espectro de IR utilizando CO₂ como molécula sonda, obtenido para el material HDLNO_{3(x=0.25)}, en éste se observa que el sólido absorbió en los números de onda 1078, 1258, 1419, 1535 y 3600 cm⁻¹. El resto de los espectros se encuentran en el apéndice B.

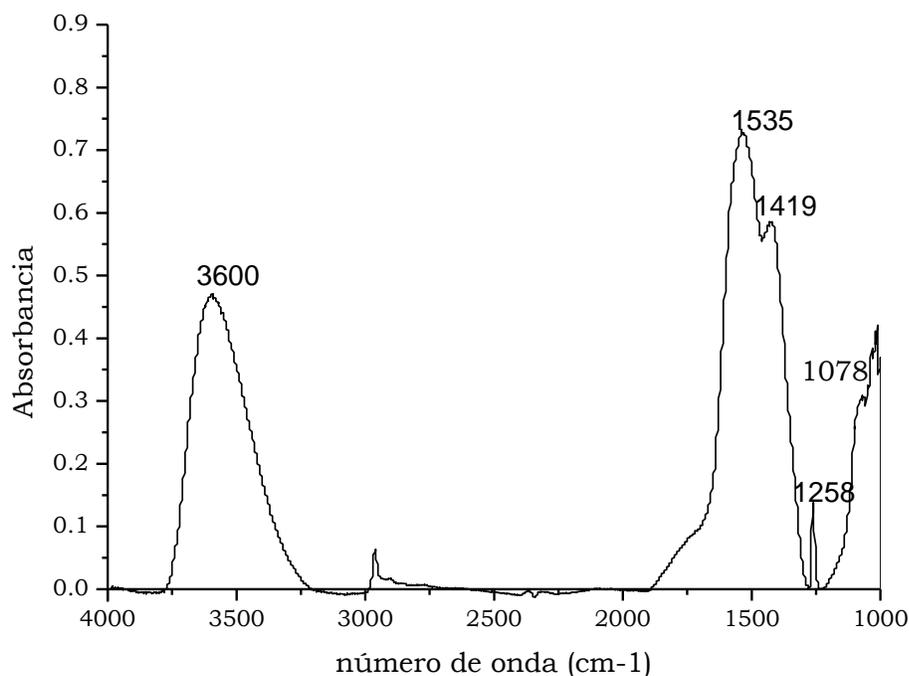


Figura 3.8. Espectro de infrarrojo obtenido para el HDLNO_{3(x=0.25)}

La cantidad de sitios básicos de Lewis para los sólidos obtenidos, fue determinada por la integración de las bandas 1000-1097, 1403-1435, 1564-1585, normalizadas por el peso, haciendo uso de un Análisis Termogravimétrico (ATG) [24]; a manera de ejemplo de este análisis, la Figura 3.9, muestra el ATG obtenido para el HDLNO_{3(x=0.25)}. En éste se observa dos pérdidas de peso, la primera atribuida a la pérdida de agua y la segunda al CO₂.

La cuantificación de los sitios básicos de Lewis se encuentra en la Tabla 3.2.1.

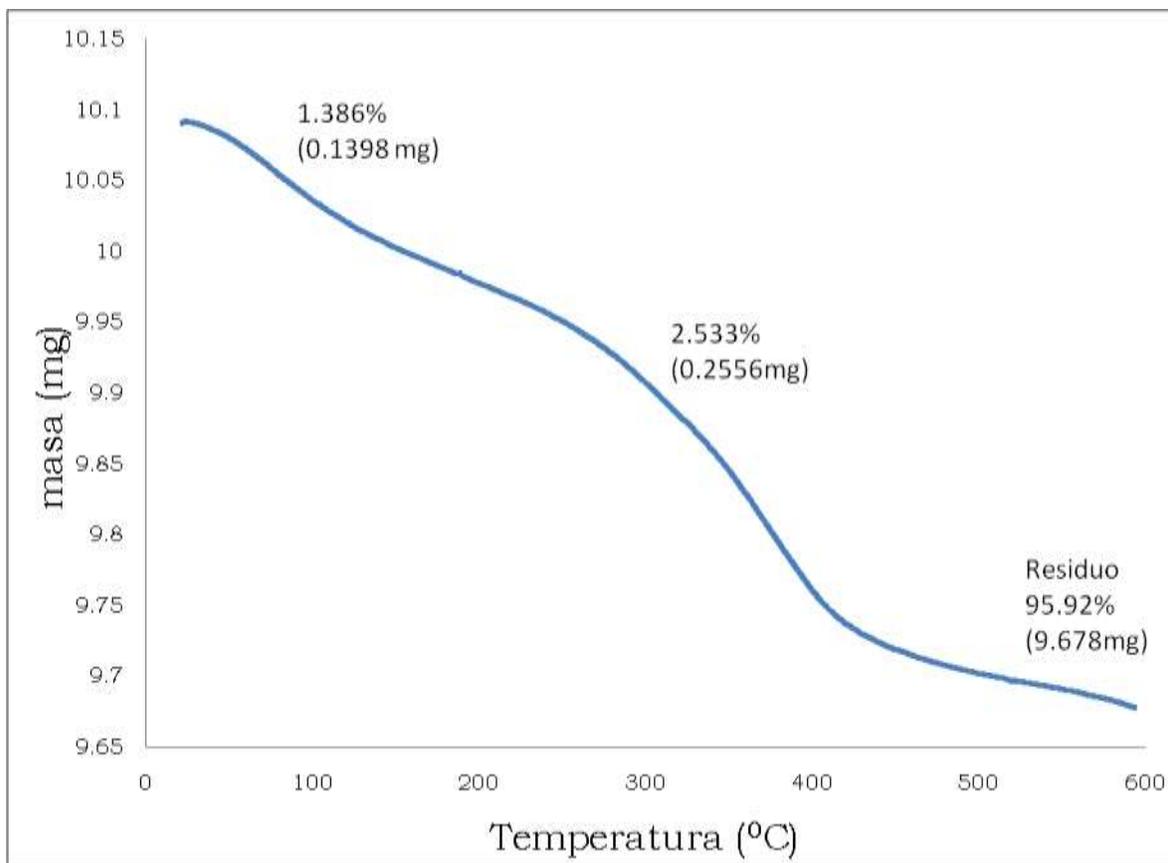


Figura 3.9. Análisis Termo-gravimétrico (ATG) para el HDLNO_{3(x=0.25)}.

Tabla 3.2.1 Cantidad de sitios básicos de Lewis de los HDL's

Relación molar (x)	μmol de CO ₂ adsorbido/g de material	
	HDLNO ₃	HDLNO ₃
0.1	166.74989	157.3399188
0.25	342.0124632	232.6089222
0.36	118.7493508	398.0235195
0.46	284.2603108	163.8242157
Mg(OH) ₂	711.9653911	-----
HDLNO ₃ C _(x=0.36)	240.5873	-----
MgO	179	-----

Como se puede observar en la tabla anterior, la cantidad de sitios básicos disminuyó al ser agregado el aluminio, ya que éste es un ácido de Lewis, podemos decir que el aluminio no favoreció la formación de estos sitios. La relación de los sitios básicos y la cantidad de aluminio no sigue una relación proporcional; en el HDLNO_{3(x=0.36)}, se presentó una menor cantidad de sitios básicos, esto puede deberse a la distribución del aluminio en las láminas de los HDL's, el cual probablemente está mejor distribuido en la relación de $x=0.36$, que en las otras relaciones.

El óxido mixto HDLNO_{3C(x=0.36)}, presentó más sitios básicos que el MgO y que su precursor el HDLNO_{3(x=0.36)} secado a 80°C, debido a los átomos insaturados formados por el tratamiento térmico [6].

3.3 Sitios ácidos

En la Figura 3.10 se muestra el espectro de IR completo para el HDLNO_{3(x=0.36)} utilizando como molécula sonda el CO a baja temperatura (100K). Todos los HDL's presentaron las mismas bandas en un intervalo de 4000 a 2000 cm⁻¹, a manera de ejemplo se analizó todo este intervalo sólo para el espectro del HDLNO_{3(x=0.36)}.

El espectro muestra que este HDL absorbió a las longitudes de onda: 3604 y 2147. Cada uno de los espectros presentados en la Figura 3.10 muestra espectros tomados a diferentes temperaturas, aumentando la temperatura conforme la curva se encuentra más abajo.

Las bandas a 3604 cm⁻¹, son atribuidas a los grupos OH estructurales que se encuentran presentes en la muestra.

Las bandas correspondientes al número de onda de 2147, son debidas a la interacción del CO con un sitio metálico deficiente de electrones (sitio ácido), siendo ese número de onda, correspondiente al estiramiento del enlace C-O [23].

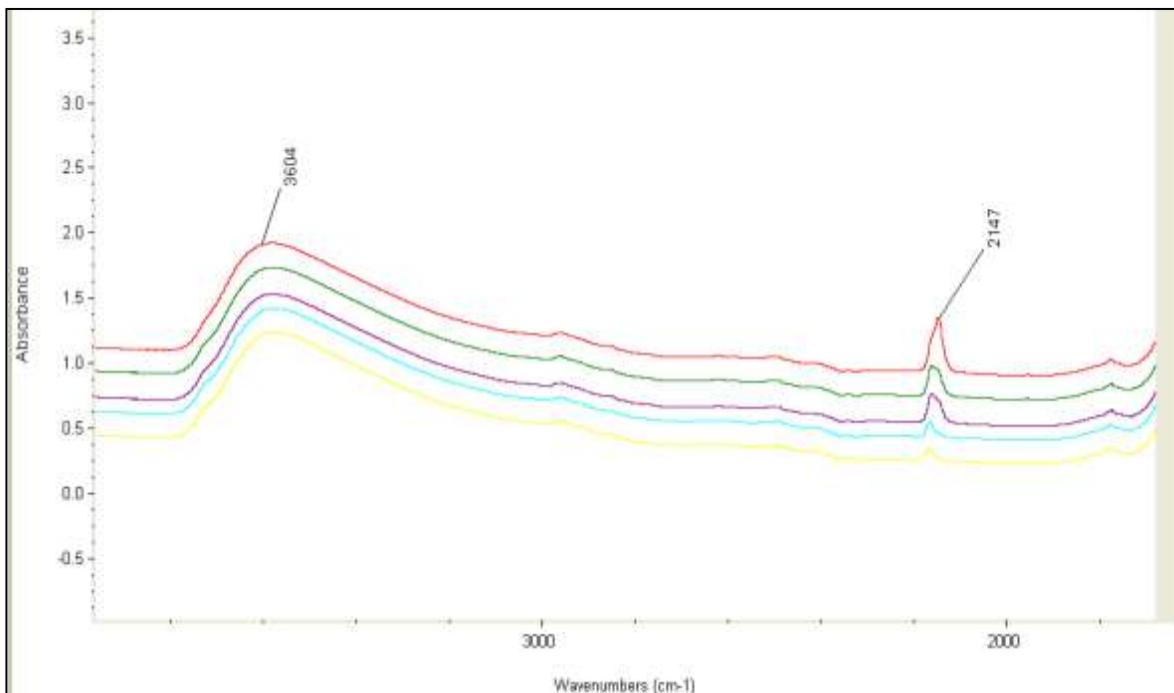


Figura 3.10. Espectros de infrarrojo para el HDLNO_{3(x=0.36)} a diferentes temperaturas: - 100K, - 130K, - 140K, - 160K, - 170K.

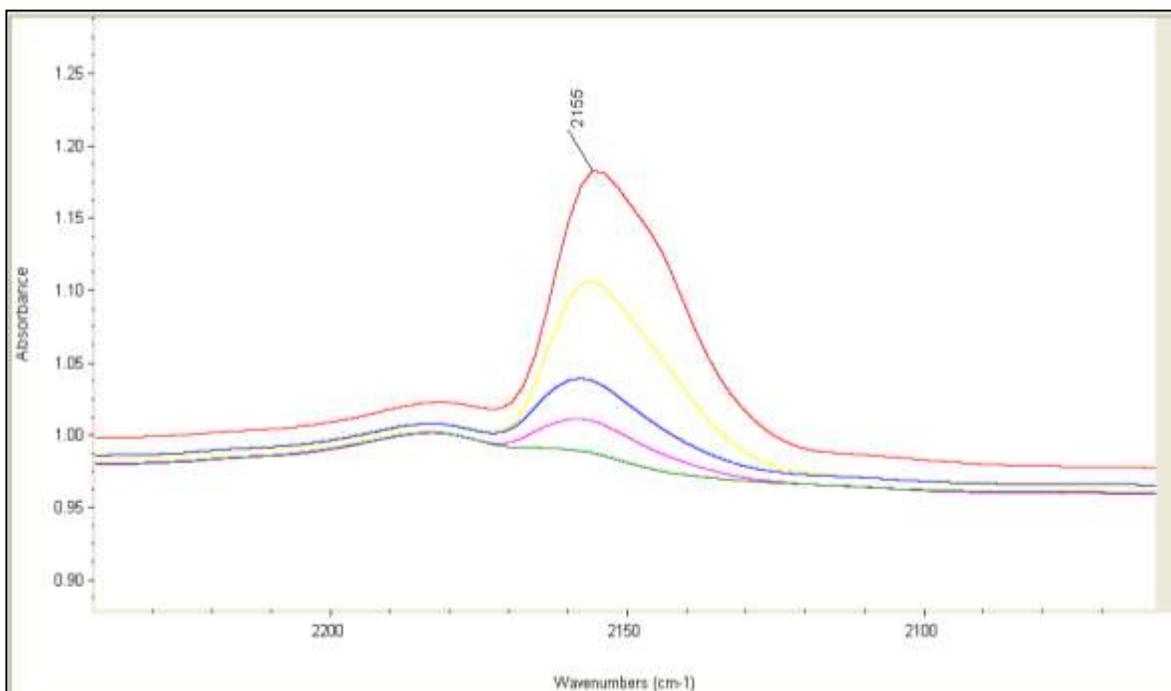


Figura 3.11. Espectros de infrarrojo del Mg(OH)₂ a diferentes temperaturas: - 100K, - 130K, -140K, -160K, - 170K.

La Figura 3.11, muestra los espectros de IR correspondientes al $\text{Mg}(\text{OH})_2$ a diferentes temperaturas, en ella se puede observar que la banda correspondiente a la interacción del CO con el magnesio a 2155 cm^{-1} , disminuye conforme la temperatura aumenta, hasta casi desaparecer a una temperatura de 160K, este comportamiento revela que los enlaces formados entre la molécula de CO con el magnesio son débiles, ya que se rompen fácilmente al aumentar la temperatura.

En la Figura 3.12 se muestran los espectros de IR del $\text{HDLNO}_{3(x=0.25)}$; en éstos se observa la banda a 2150cm^{-1} para una temperatura de 100K, la cual corresponde a la interacción del CO con el magnesio, además, en los espectros a temperaturas de 130, 140, 160 y 170K, se puede observar una curva traslapada a 2164 cm^{-1} , la cual según la literatura, esta asignada a la interacción del CO con el aluminio. Con lo anterior podemos decir que el CO interaccionó con ambos cationes, sin embargo, los enlaces formados con el aluminio fueron más fuertes ya que la banda correspondiente a este enlace, permaneció hasta una temperatura de 170K.

Las Figuras 3.14 y 3.15 muestran los espectros para el $\text{HDLSO}_{4(x=0.25)}$ y $\text{HDLSO}_{4(x=0.36)}$ respectivamente. En la primera figura se observa que el espectro a una temperatura de 100K presenta las dos bandas correspondientes a la interacción del CO con el magnesio y con el aluminio. Se puede ver que al aumentar la temperatura hasta 160K la banda correspondiente a la interacción con el magnesio desaparece, sin embargo en la a Figura 3.15, muestra las dos bandas traslapadas solo a temperatura de 100K. Estos resultados sugieren que, al presentar la muestra mayor cantidad de aluminio, la reactividad del magnesio con las moléculas del CO disminuye, además de que los enlaces formados son menos estables.

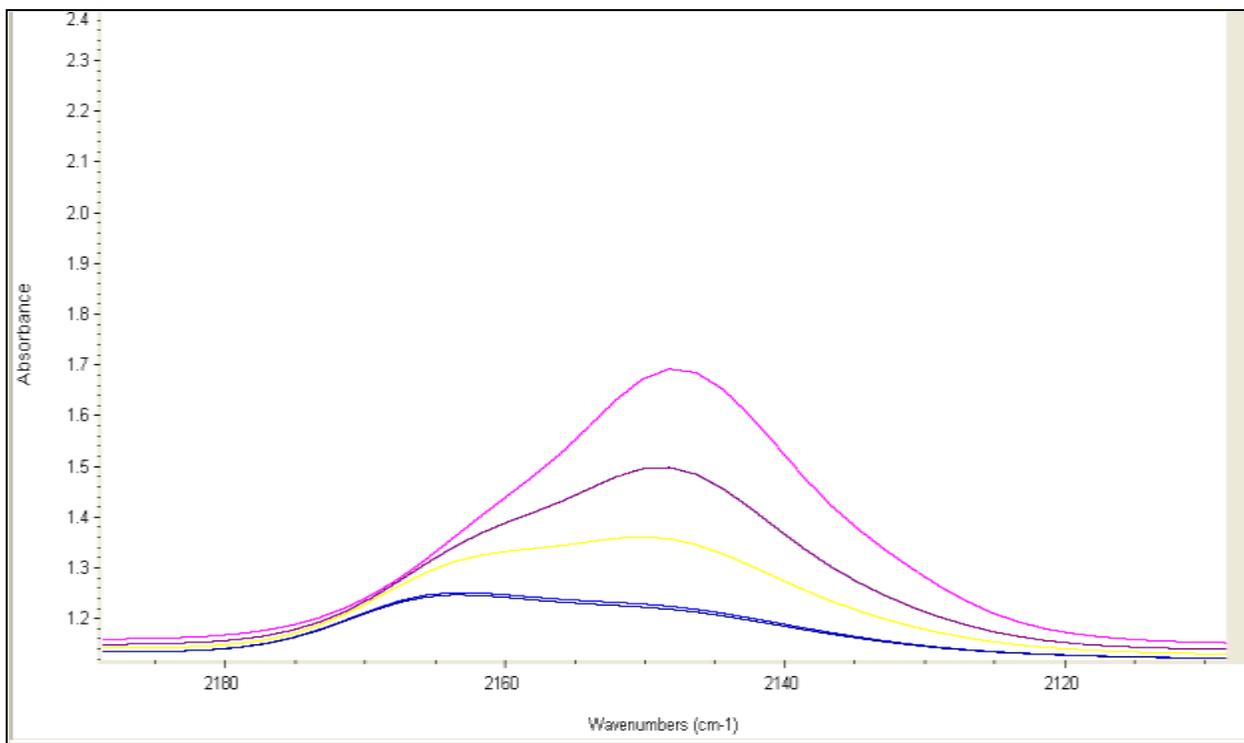


Figura 3.12. Espectro de infrarrojo de la banda a 2150 cm^{-1} para el $\text{HDLNO}_{3(x=0.25)}$ a diferentes temperaturas: -100K, -130K, -140K, -160K y -170K

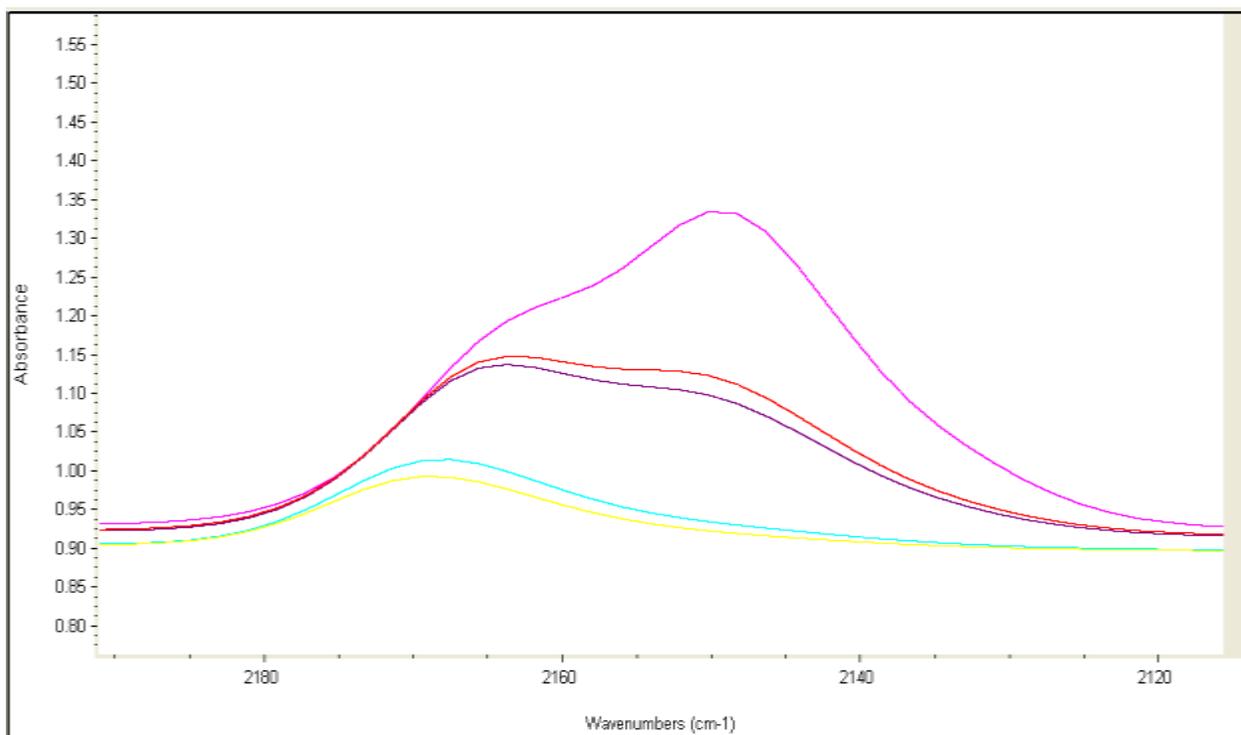


Figura 3.13. Espectros de infrarrojo de la banda a 2150 cm^{-1} para el $\text{HDLNO}_{3(x=0.36)}$ a diferentes temperaturas: -100K, -130K, -140K, -160K y -170K.

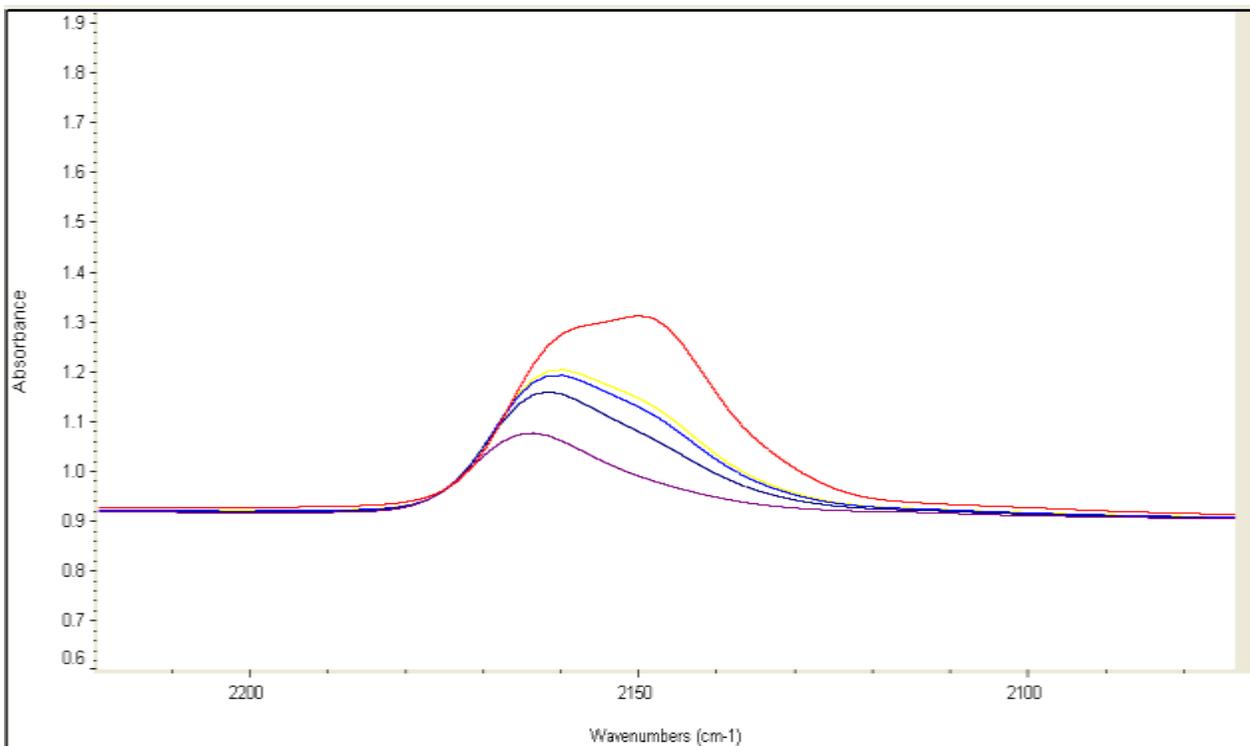


Figura 3.14. Espectro de infrarrojo de la banda a 2150 cm^{-1} para el $\text{HDLSO}_{4(x=0.25)}$ a diferentes temperaturas: - 100K, - 130K, - 140K, - 160K, - 170K.

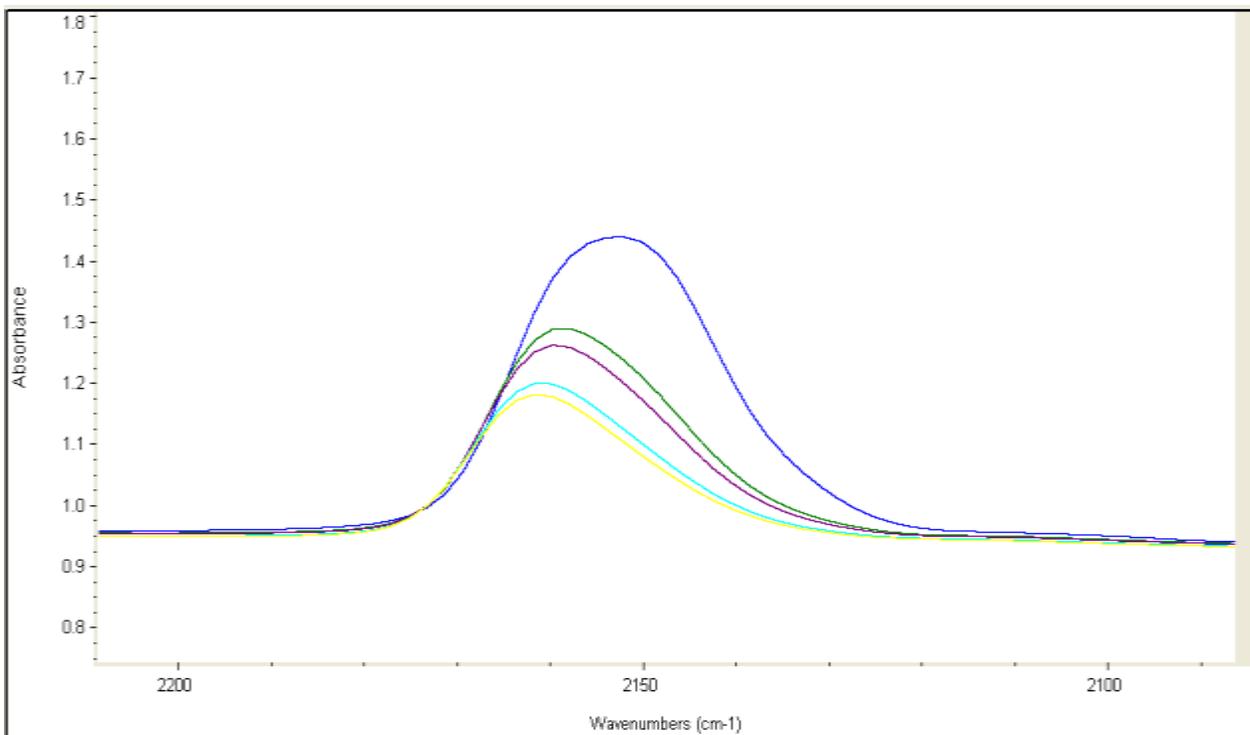
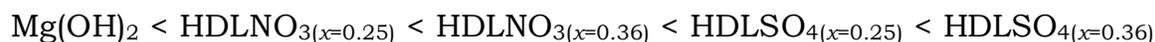


Figura 3.15. Espectro de infrarrojo de la banda a 2150 cm^{-1} para el $\text{HDLSO}_{4(x=0.36)}$ a diferentes temperaturas: - 100K, - 130K, - 140K, - 160K, - 170K.

El orden de acidez entre los HDL's, fue determinado por la integración de la banda a 2150 cm^{-1} a 100K normalizadas por el peso de la muestra, el orden ascendente de acidez resultó ser:

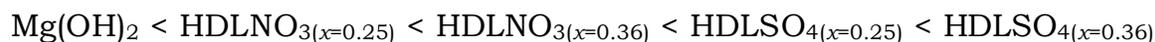


El Mg(OH)_2 es el sólido con menor acidez de todos los compuestos sintetizados. Se puede observar que al aumentar la cantidad de aluminio la acidez aumenta, debido a que el aluminio presenta más acidez que el magnesio. La interacción del CO con el magnesio va desapareciendo conforme hay mayor cantidad de aluminio presente, esto es debido a que el aluminio, al ser un ácido más fuerte, reacciona con el CO más fácilmente que el magnesio (presente en la muestra).

3.4 Comparación de sitios ácidos y básicos

Con los resultados anteriores se encontró:

Orden de acidez:



Orden de basicidad:



Se puede observar, que al aumentar el contenido de aluminio en los materiales HDL's la acidez aumenta, lo que es de esperarse, al ser el aluminio un ácido más fuerte que el magnesio, además puede observarse que el contenido de aluminio afecta el contenido de sitios básicos, recordemos que estos sitios es debido a los átomos de oxígeno con pares de electrones libres, así que este comportamiento puede ser atribuido a que la reactividad de estos pares de electrones es utilizada para contrarrestar el exceso de carga causada por los átomos de aluminio presentes en la lámina,

lo que causaría que disminuyeran su reactividad al estar frente a otra molécula ácida.

Sin embargo en el caso del HDLNO_{3(x=0.25)} que resultó tener más sitios básicos que el HDLSO_{4(x=0.36)} como se mencionó en la sección 3.2, puede ser debido a la distribución del aluminio en la lámina, así una mejor distribución del aluminio en la lámina, disminuye la reactividad de los sitios básicos presentes.

Con los resultados obtenidos podemos decir que los materiales HDL's tienen características anfóteras, es decir se comportan como ácidos y como bases, siendo el contenido de aluminio el factor más importante en el comportamiento ácido y básico de estos materiales.

3.5 Pruebas de adsorción

3.5.1 Adsorción de ácido fluorhídrico

El tiempo de equilibrio de los HDL's fue de 45 minutos. Para las pruebas de adsorción se seleccionaron los sólidos HDLNO₃ y HDLSO₄ con valores de x de 0.25, 0.36 y 0.46. Las isothermas de adsorción del ácido fluorhídrico (ver cuantificación del HF en la sección 2.5) en los HDL's fueron aproximadas a la ecuación de Henry:

$$\theta = kC$$

Donde θ es la cantidad de HF adsorbida (mg) por gramo de adsorbente, k es la constante de Henry y C es la concentración de HF en el equilibrio (ppm). Las isothermas de adsorción de los HDL's sintetizados a partir de sales nitrato, a partir de sales sulfato y de los sólidos calcinados, se encuentran en las Figuras 3.16, 3.17 y 3.18 respectivamente.

Las constantes de Henry se tabularon en la Tabla 3.5.1.

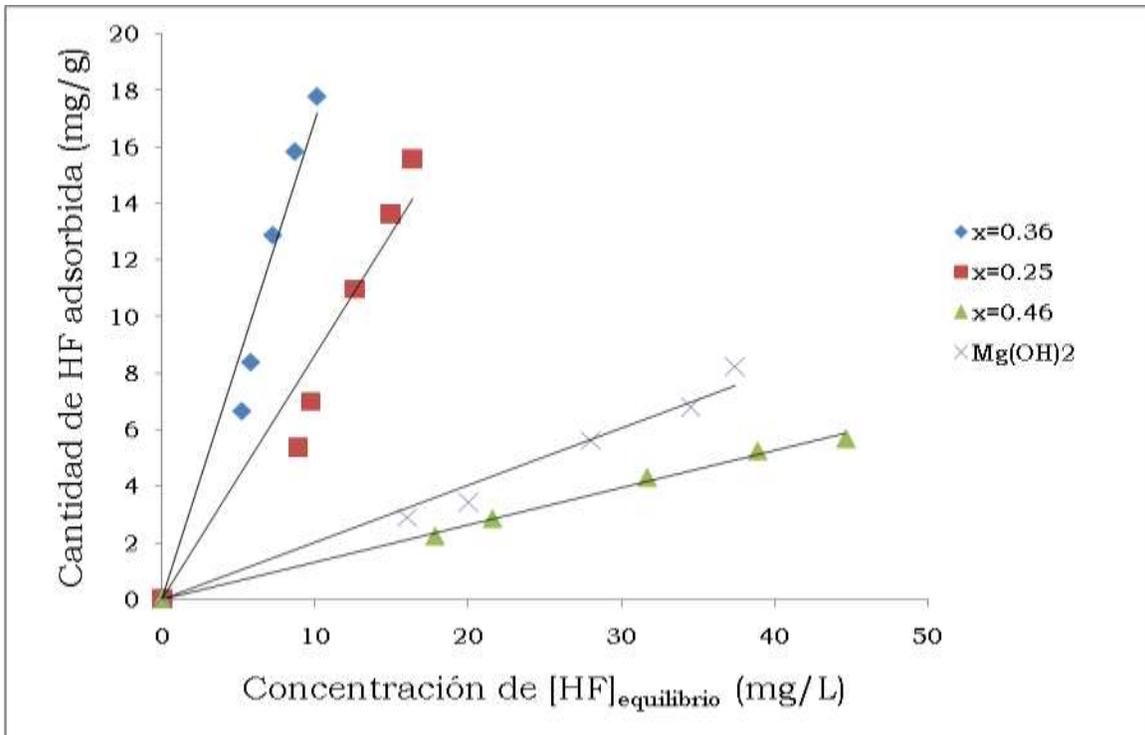


Figura 3.16 Isothermas de adsorción de Henry de HF en sólidos HDLNO₃

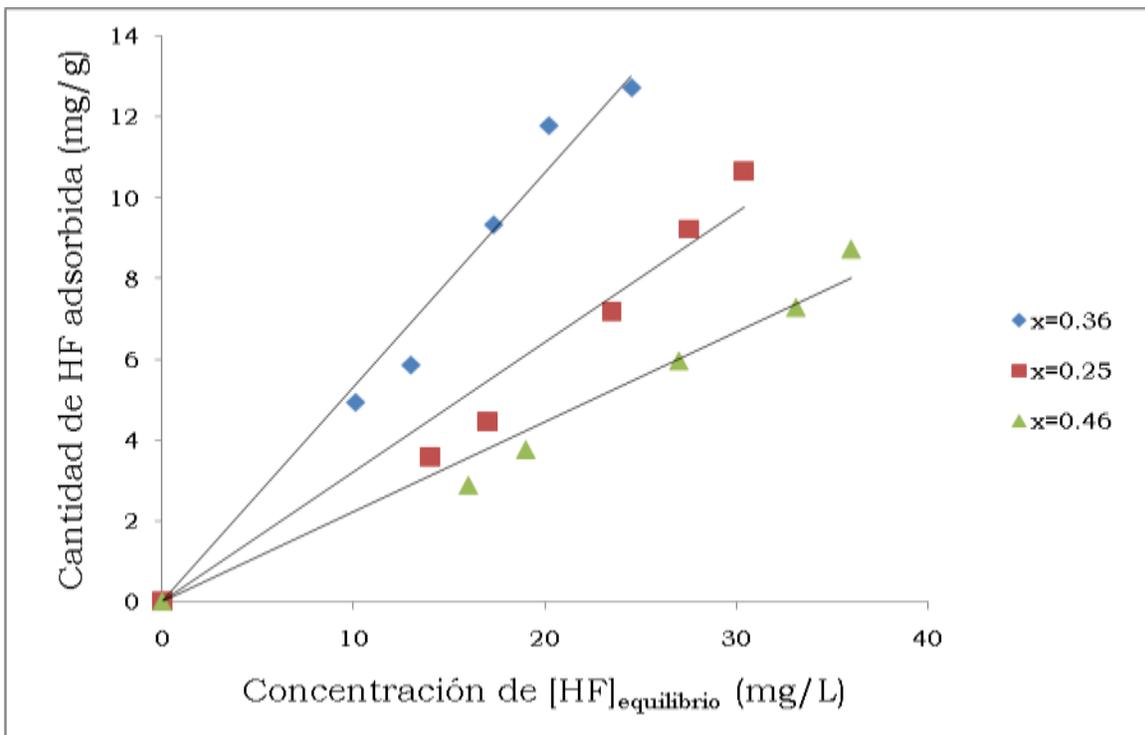


Figura 3.17 Isothermas de adsorción de Henry de HF en los sólidos HDLSO₄

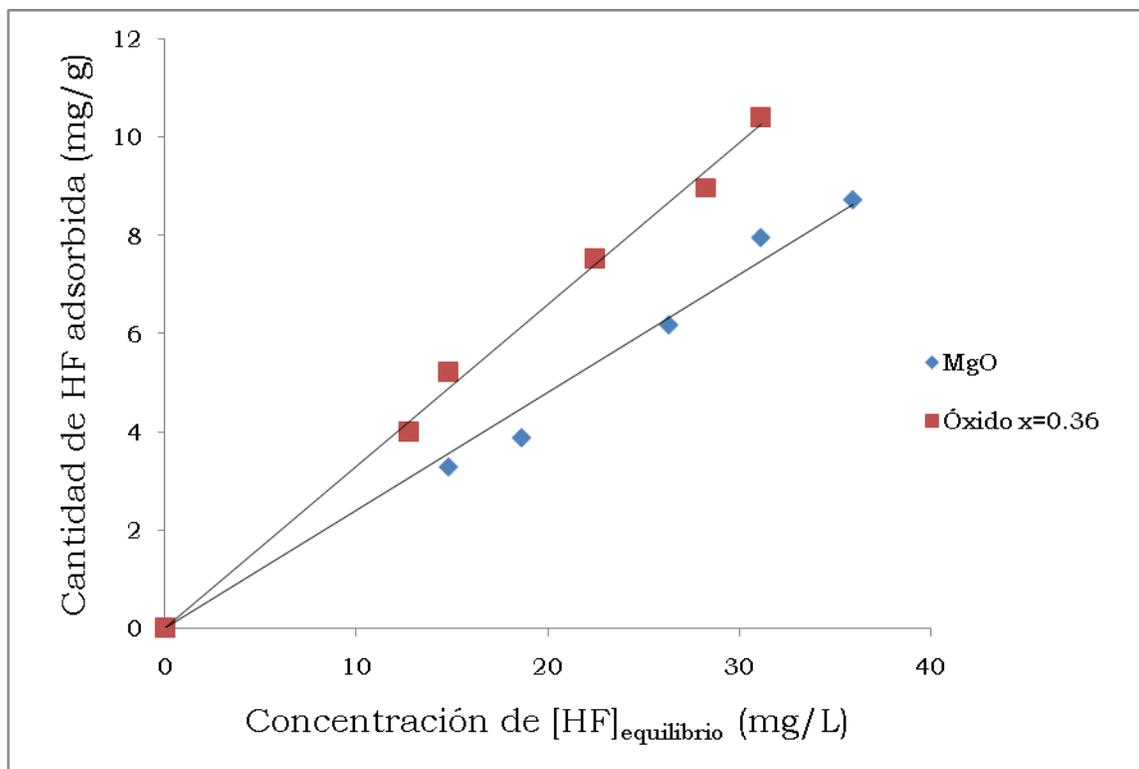


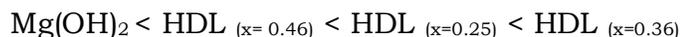
Figura 3.18 Isotermas de adsorción de Henry de HF en los sólidos calcinados

Tabla 3.5.1. Constantes de Henry

Relación molar (x)	HDLNO ₃		HDLNO ₃ C _(x=0.36)	
	k	r^2	k	r^2
0.25	0.960	0.952	0.351	0.971
0.36	1.836	0.965	0.549	0.979
0.45	0.131	0.996	0.238	0.981
Mg(OH) ₂	0.213	0.981	----	----
HDLNO ₃ C _(x=0.36)	0.328	0.995	----	----
MgO	0.251	0.989	----	----

En las isotermas de adsorción de Henry se puede ver que sigue una tendencia lineal, no se puede apreciar en estas isotermas la formación de monocapas o multicapas, es por eso que, estas isotermas se ajustan al modelo de Henry, al menos en el intervalo de concentraciones utilizado.

Las Figuras 3.19, 3.20 y 3.21 muestran el porcentaje de adsorción en función de la concentración inicial de HF, de los sólidos sintetizados a partir de sales nitrato, sulfato y los calcinados respectivamente; en éstas se puede ver, que el orden de la adsorción del HF en los HDL's en función de su relación molar es:



También se observa, que los HDL's sintetizados a partir de sales nitrato fueron más eficaces en la adsorción de HF (removiendo más del 80%), que los sintetizados a partir de sales sulfato (removiendo menos del 70%).

Las diferencias en las capacidades de adsorción, pueden ser atribuidas a diferentes factores, tales como estructura del material, composición y área superficial. Los resultados obtenidos revelan que los compuestos con mayor proporción de estructura laminar, adsorben mejor el HF, esto probablemente se deba a que estos compuestos ofrecen una mayor superficie de contacto, como lo mostraron los resultados de adsorción de nitrógeno. Los estudios de Choundary y colaboradores [25] mostraron que existe una afinidad del flúor por el aluminio existente en las laminas de los HDL's, lo cual explica que el flúor se haya adsorbido más en los HDL's cuyas relaciones molares contenían mayor cantidad de aluminio ($x=0.36$). Además, las pruebas de acidez también revelaron que la reactividad de los sitios ácidos aumentaba proporcionalmente con la cantidad de aluminio presente en los HDL's.

La diferencia en la adsorción entre los HDL's sintetizados con sales nitrato y los sintetizados con sales sulfato, puede ser atribuido, al hecho de que los iones sulfatos son más voluminosos que los nitratos y por lo tanto impidan el contacto de la especie fluorada con los centros reactivos del material. El área superficial puede ser otra razón de este comportamiento, ya que los HDLNO₃ proporcionaron una mayor área de contacto que los HDLSO₄ según las pruebas de adsorción de nitrógeno. Los óxidos mixtos fueron menos efectivos en la adsorción del HF (Figura 3.21) adsorbiendo

menos del 50%, lo que refuerza la idea de que la estructura laminar favoreció la adsorción de esta especie.

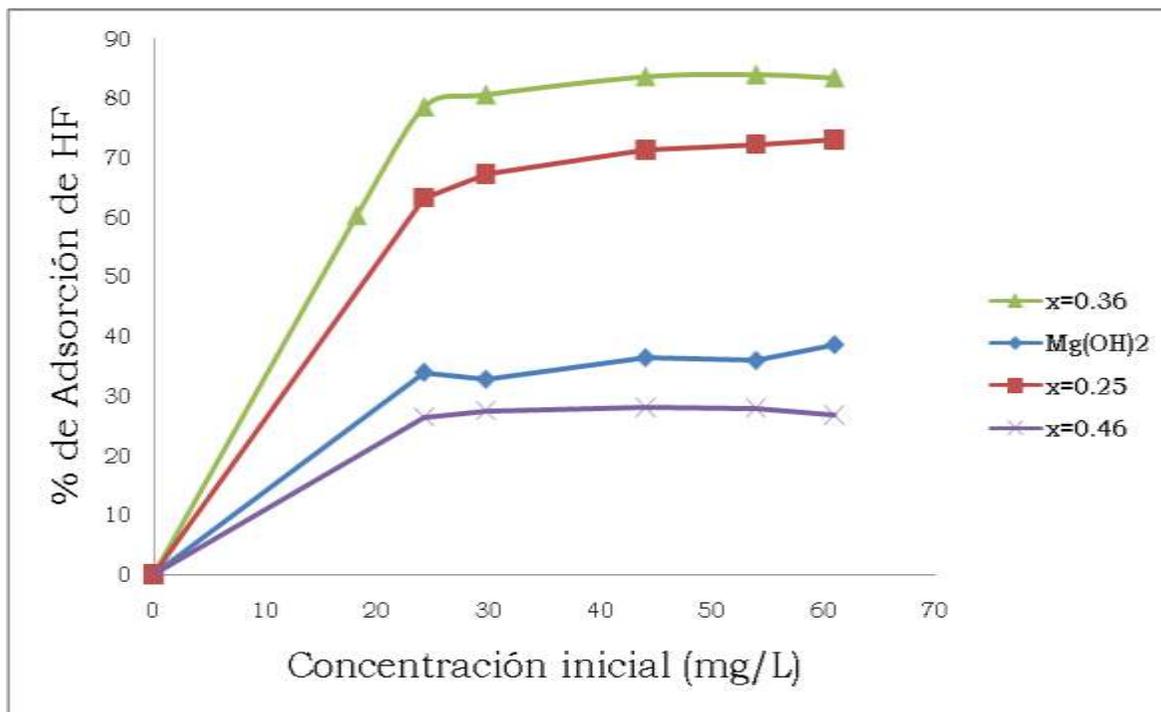


Figura 3.19. Por ciento de adsorción de los HDL's sintetizados a partir de sales nitrato.

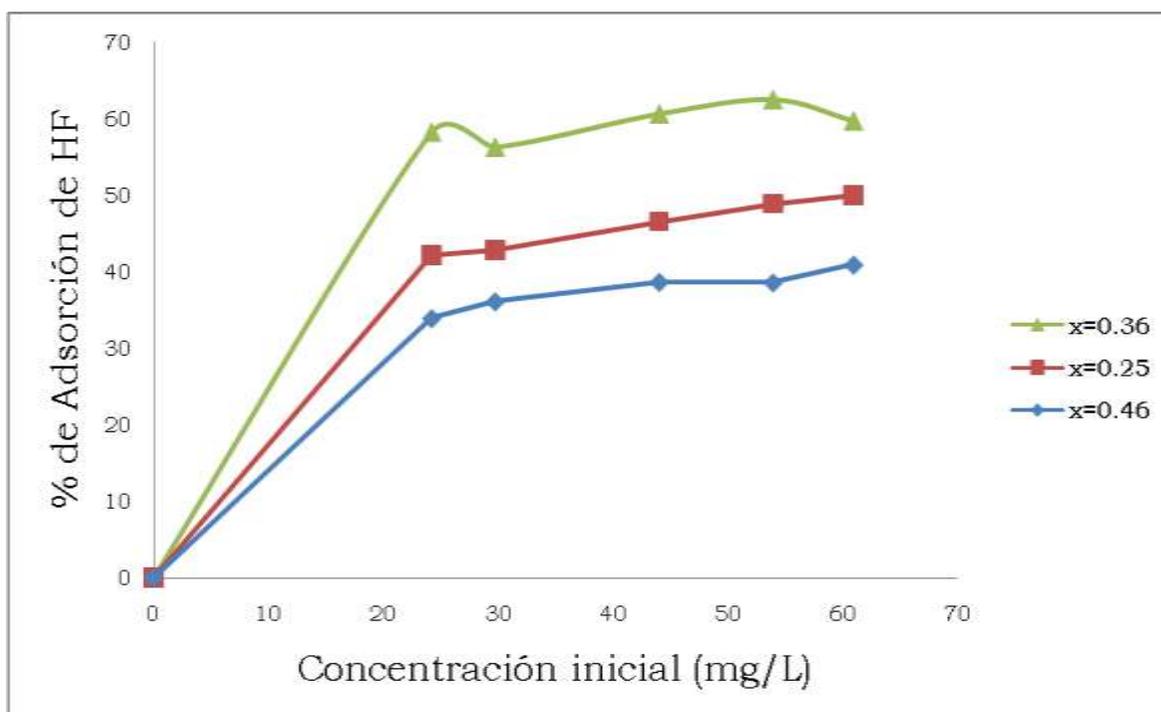


Figura 3.20. Por ciento de adsorción de los HDL's sintetizados a partir de sales sulfatos.

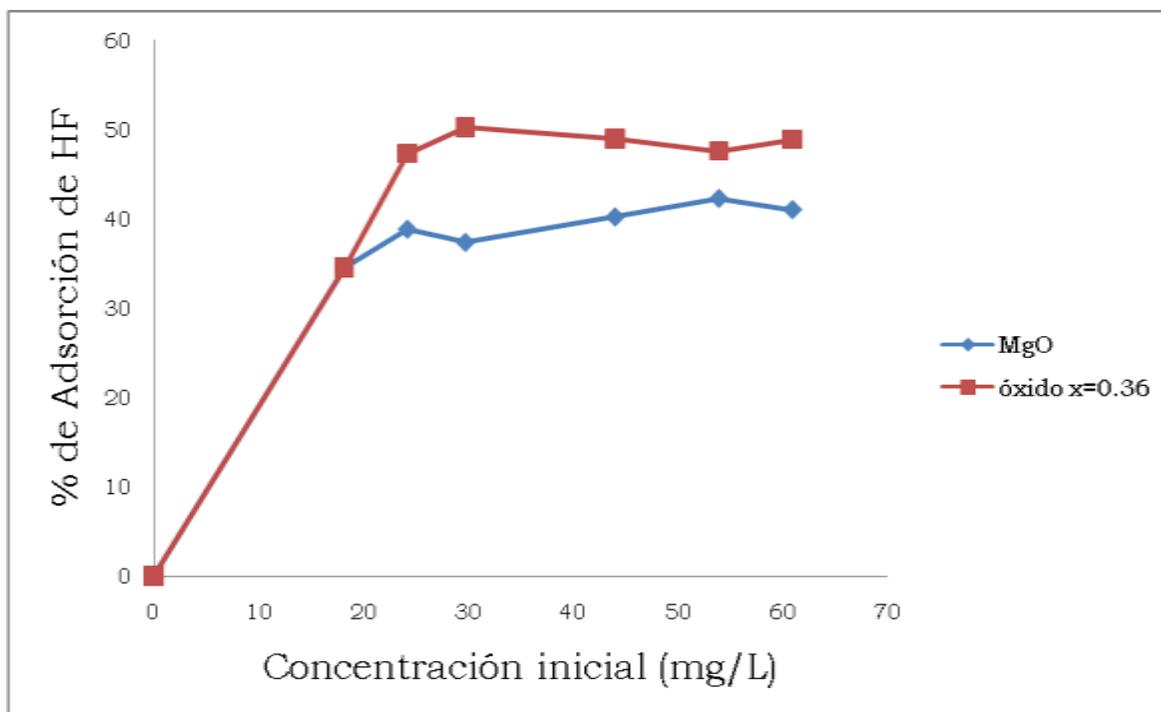


Figura 3.21. Porcentaje de adsorción del MgO y del HDLNO₃C_(x=0.36) obtenidos mediante la calcinación a 450°C.

3.5.2 Adsorción del fluoruro de alquilo

La curva de calibración potenciométrica obtenida con fluoruro de sodio se presenta en la gráfica 3.21.

Curva de calibración		
<i>Concentración de NaF (ppm)</i>	<i>log [NaF]</i>	<i>Conductividad (mV)</i>
1	0	107
10	1	62
30	1.4771	35
50	1.6989	22.2
80	1.9030	11.1
100	2	2.5

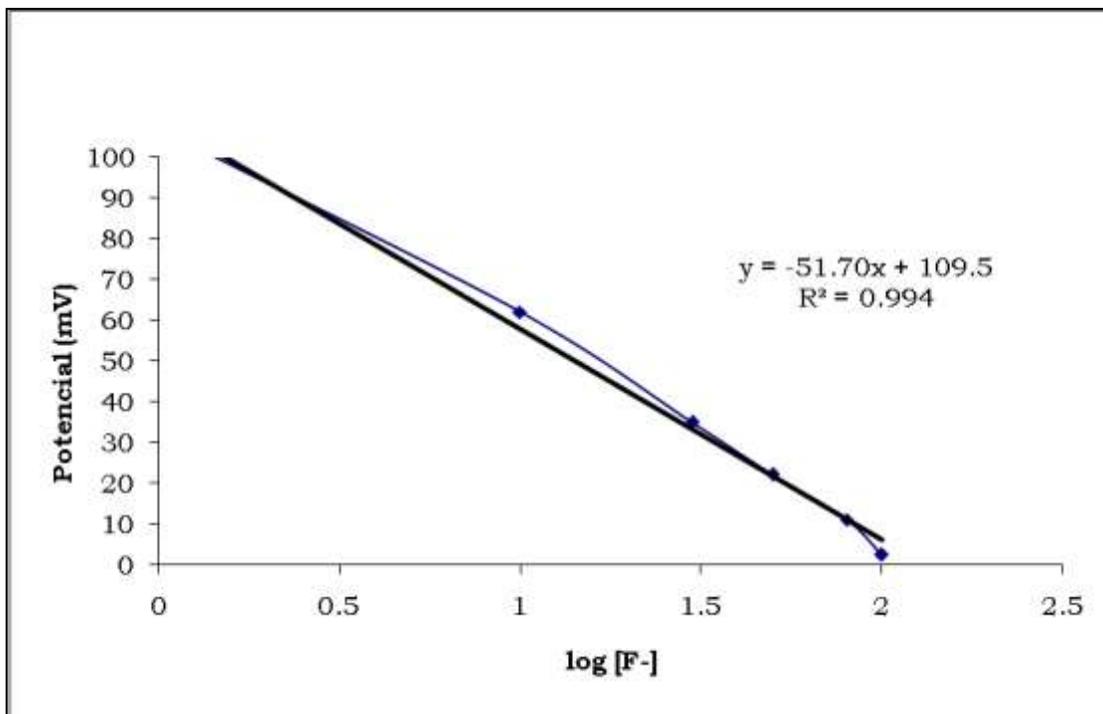


Figura 3.21. Curva de calibración potenciométrica obtenida con fluoruro de sodio.

Debido a la falta de control en la concentración inicial de los fluoruros de alquilo, no fue posible realizar un experimento completo de la adsorción de estas especies, sin embargo como una aproximación se hizo un estudio puntual.

Se utilizó un alquilado con una concentración de flúor proveniente de especies tipo fluoruro de alquilo de 30 ppm. Los resultados obtenidos se encuentran en la Tabla 3.5.3.

Tabla 3.5.3 Adsorción de los alquil fluoruros

Relación molar (x)	% de adsorción de flúor proveniente de los fluoruros de alquilo	
	HDLNO ₃	HDL ₂ SO ₄
0.25	73.62	61.57
0.36	56.64	70.85
HDLNO ₃ C _(x=0.36)	64.68	-----
MgO	58.00	-----

Se puede ver en la tabla que la adsorción de los fluoruros de alquilo sigue el orden ascendente: $\text{HDLNO}_{3(x=0.36)} < \text{MgO} < \text{HDLSO}_{4(x=0.25)} < \text{HDLNO}_{3C(x=0.36)} < \text{HDLSO}_{4(x=0.36)} < \text{HDLNO}_{3(x=0.25)}$. El orden observado no muestra relación con la estructura del material o el contenido de aluminio, como fue el caso de la adsorción del HF, sin embargo, estos resultados muestran relación con el contenido de sitios básicos, ya que en los sólidos que presentaron más sitios básicos, también presentaron mayor cantidad de adsorción de este tipo de fluoruros. Este comportamiento puede ser atribuido a que en la molécula de un fluoruro de alquilo, el carbono unido directamente al flúor, presenta una densidad positiva debido a la gran electronegatividad del átomo de flúor, lo que permite que ese átomo de carbono actúe como un ácido de Lewis, y de esta forma, sea posible la interacción de estos compuestos con los sitios básicos presentes en los HDL's.

Capítulo IV

Conclusiones

En el presente trabajo se sintetizaron Hidróxidos de Doble Lámina obtenidos a partir de sales nitrato y de sales sulfato, variando su relación molar (x , $x=Al/(Al+Mg)$), obteniéndose sólidos con valores de $x=0.1$, 0.25 , 0.36 , 0.46 . Para conocer la estructura de estos materiales, se realizaron análisis de difracción de rayos-X, mostrando que solo los materiales con relaciones molares de $x=0.25$ y 0.36 , para ambas sales, fueron completamente laminares, en las otras relaciones, se obtuvieron materiales con mezclas de fases (laminar y complejo).

Los materiales obtenidos fueron sometidos a pruebas de infrarrojo, utilizando moléculas sonda como el CO_2 y CO , revelando sus propiedades básicas y ácidas respectivamente. Estas pruebas revelaron la naturaleza anfótera de estos materiales, encontrándose una relación proporcional entre la cantidad de aluminio y la cantidad de sitios ácidos presentes en estos materiales. La cantidad de sitios básicos también fue afectada por la cantidad de aluminio presente, sin embargo no se encontró una relación directa.

Se evaluó el área superficial de estos materiales por adsorción de nitrógeno y utilizando el método BET, mostrando que los Hidróxidos de Doble Lámina sintetizados con sales nitrato proporcionaron mayor área superficial que los sintetizados con sales sulfato.

La aplicación de los Hidróxidos de Doble Lámina en el presente trabajo, fue la remoción de flúor presente en la gasolina de alquilación, donde el flúor se encuentra como ácido fluorhídrico y como fluoruro de alquilo; para este propósito se evaluó la capacidad de adsorción de HF y de fluoruros de alquilo sobre los materiales sintetizados a partir de sales nitrato y de sales sulfato, encontrándose la mejor remoción de HF en el sólido con una relación molar de $x=0.36$ sintetizado con sales nitrato, removiendo más del 80%. Este comportamiento fue atribuido a la estructura del material, composición, área superficial y el tamaño de los iones de compensación localizados en la zona interlamina. Los fluoruros de alquilo fueron

removidos hasta un 73% por los Hidróxidos de Doble Lámina, debido a los sitios básicos presentes en estos materiales.

Se calcinó el HDL con relación molar de $x=0.36$, conduciendo al colapso de la estructura y produciendo en su lugar un óxido mixto de amplia área específica y alta basicidad, además también se calcinó el $Mg(OH)_2$ obteniéndose el MgO . La capacidad de adsorción de HF (50%) de estos materiales fue menor que la obtenida con los materiales laminares, sin embargo debido a sus propiedades básicas, fueron más efectivos en la remoción de los fluoruros de alquilo, removiendo cerca del 65%.

Apéndice A

En este apéndice se encuentra las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno de los materiales sintetizados.

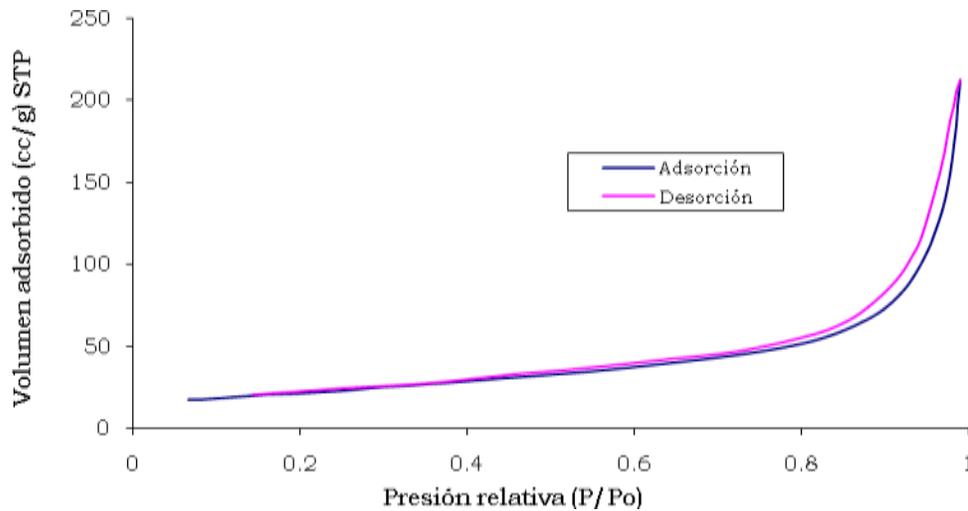


Figura A.1. $\text{Mg}(\text{OH})_2$, preparado a partir de las sales nitrato y secado a 80°C .

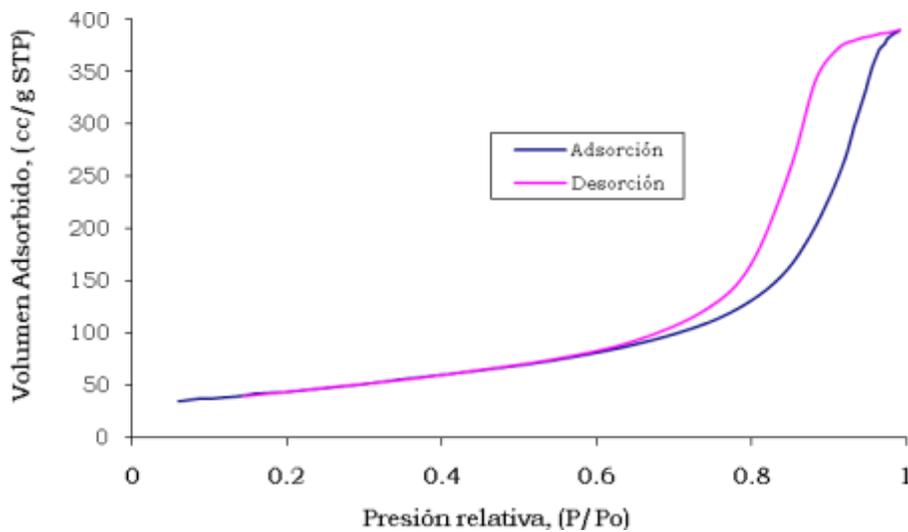


Figura A.2. HDL con relación molar de $x=0.25$, preparado a partir de las sales nitrato y secado a 80°C .

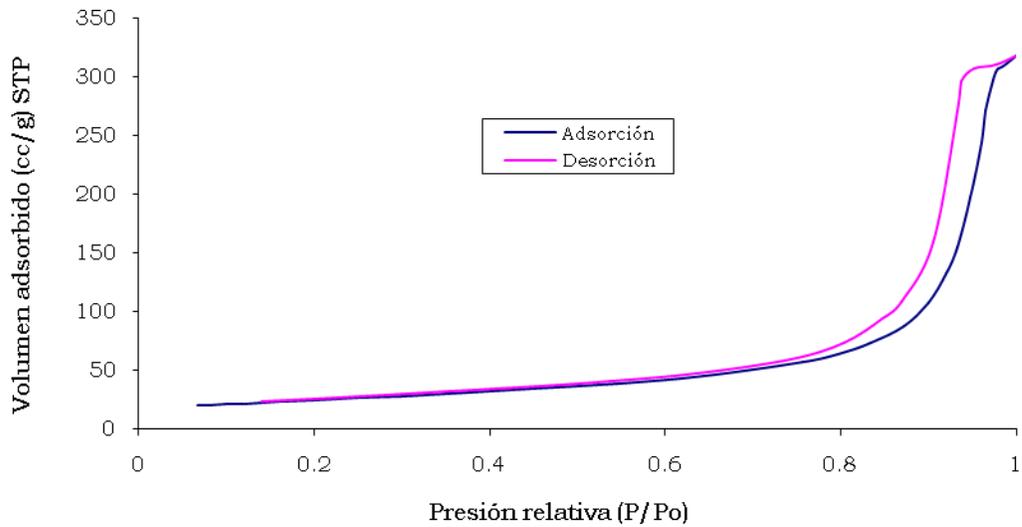


Figura A.3. HDL con relación molar de $x=0.45$, preparado a partir de las sales nitrato y secado a 80°C .

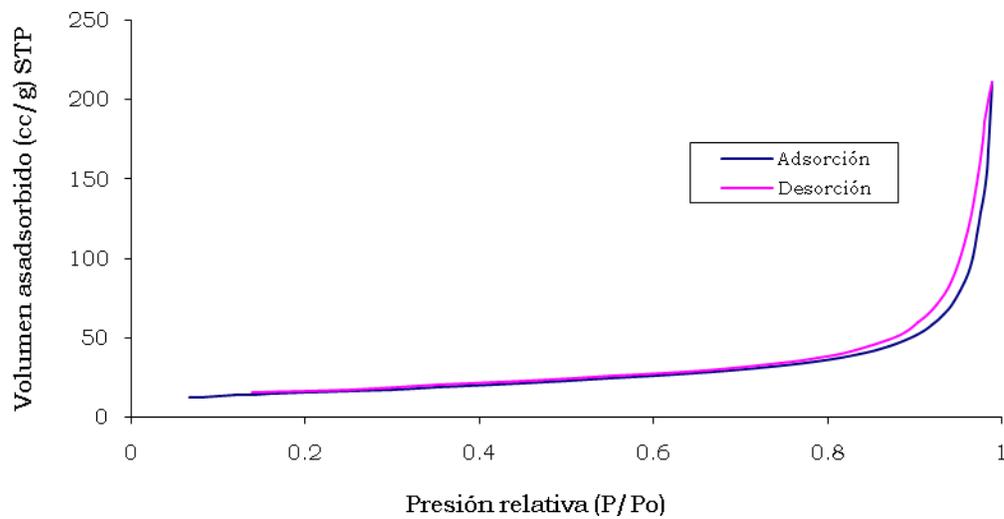


Figura A.4 HDL con relación molar de $x=0.25$, preparado a partir de las sales sulfato y secado a 80°C .

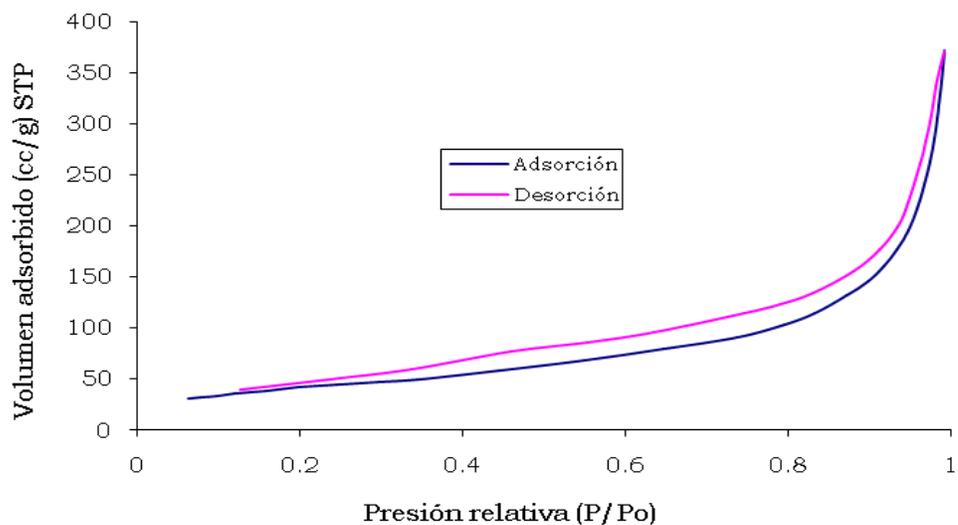


Figura A.5. $Mg(OH)_2$ calcinado a $450^\circ C$

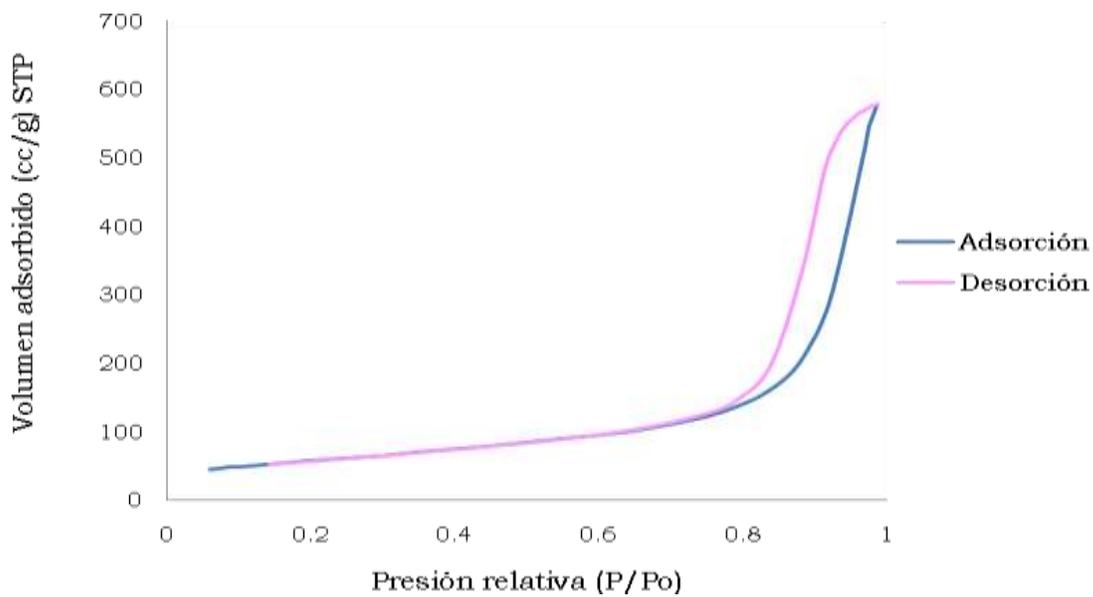


Figura A.6. HDL con relación molar de $x=0.36$, preparado a partir de las sales nitrato, calcinado a $450^\circ C$.

Apéndice B

En este apéndice se encuentran los espectros de infrarrojo utilizando como molécula sonda el CO₂ para los materiales obtenidos.

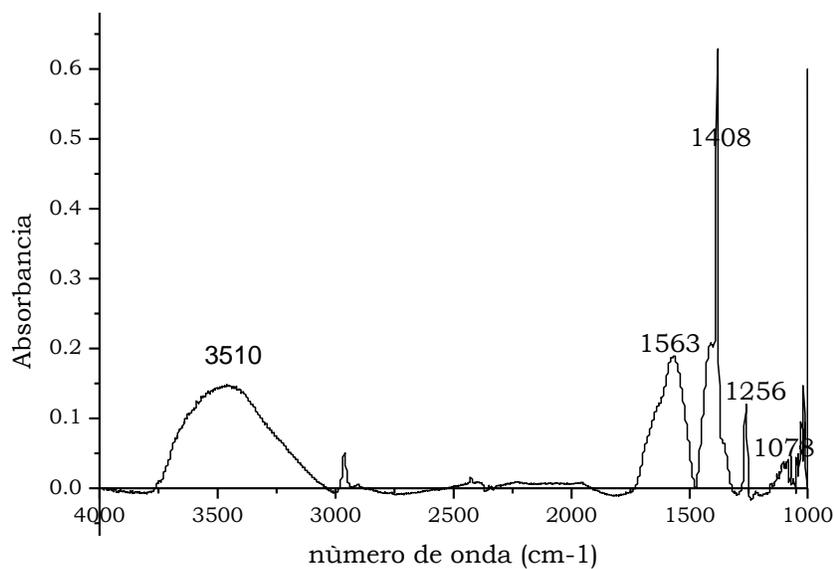
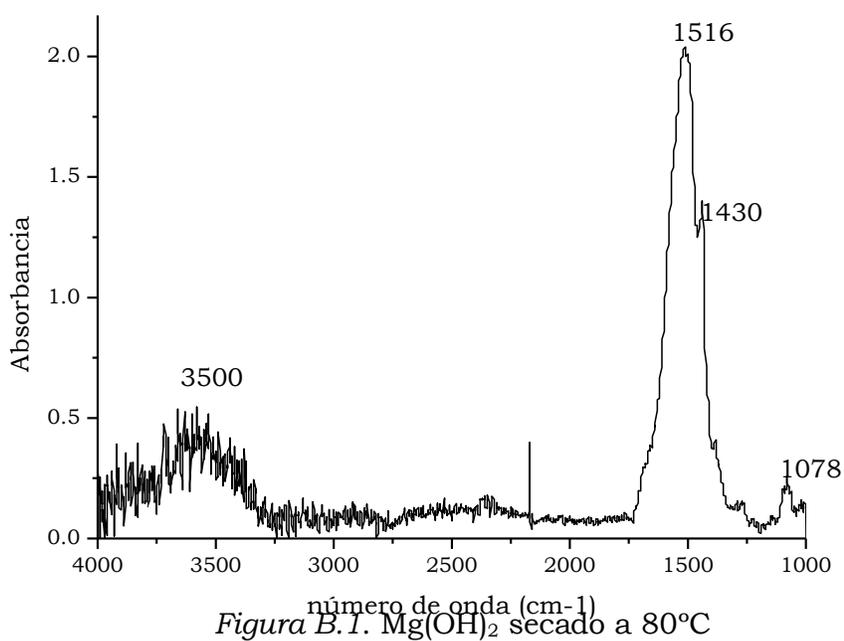


Figura B.2. HDL con una relación molar de $x=0.1$ a partir de sales nitrato y secado a

80°C.

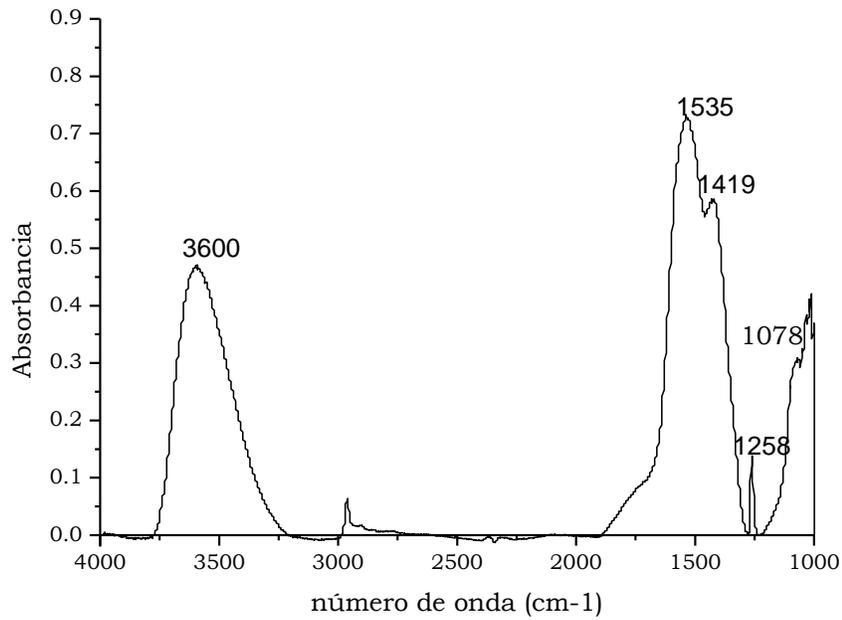


Figura B.3. HDL con una relación molar de $x=0.25$ a partir de sales nitrato y secado a 80°C.

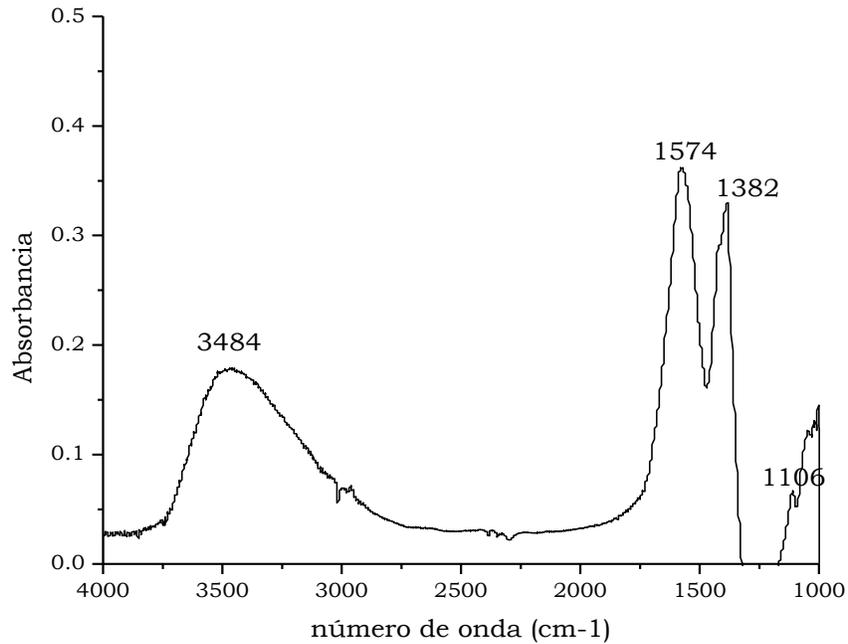


Figura B.4. HDL con una relación molar de $x=0.361$ a partir de sales nitrato y

secado a 80°C.

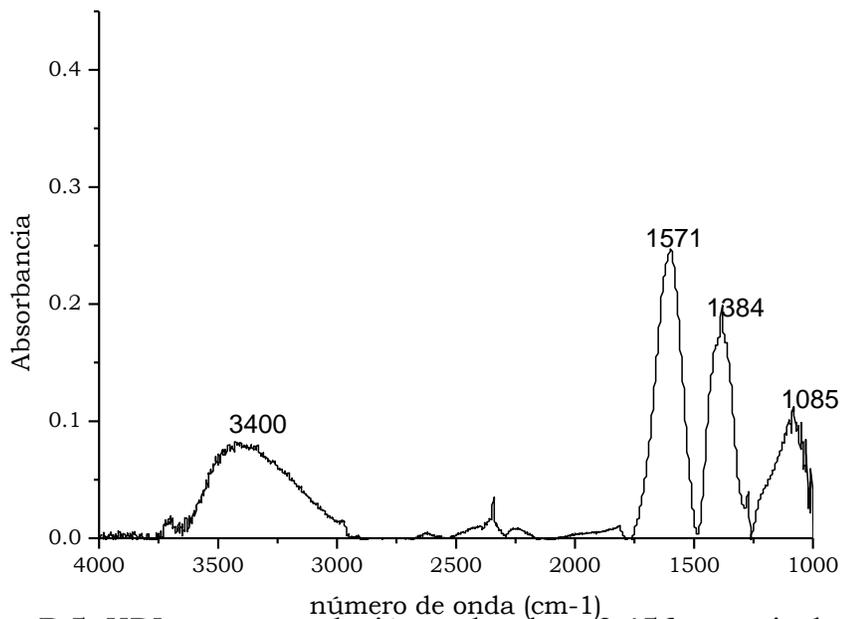


Figura B.5. HDL con una relación molar de $x=0.456$ a partir de sales nitrato y secado a 80°C.

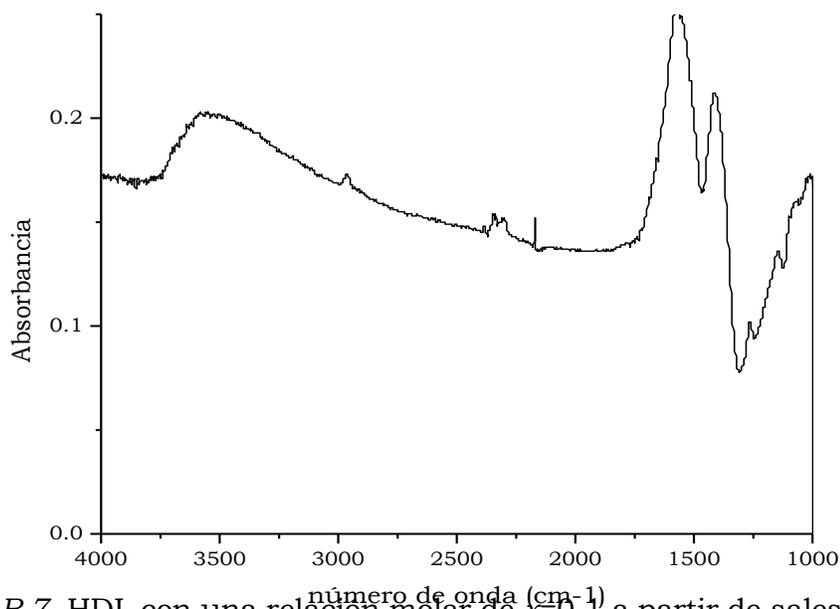


Figura B.7. HDL con una relación molar de $x=0.1$ a partir de sales sulfato y secado a 80°C.

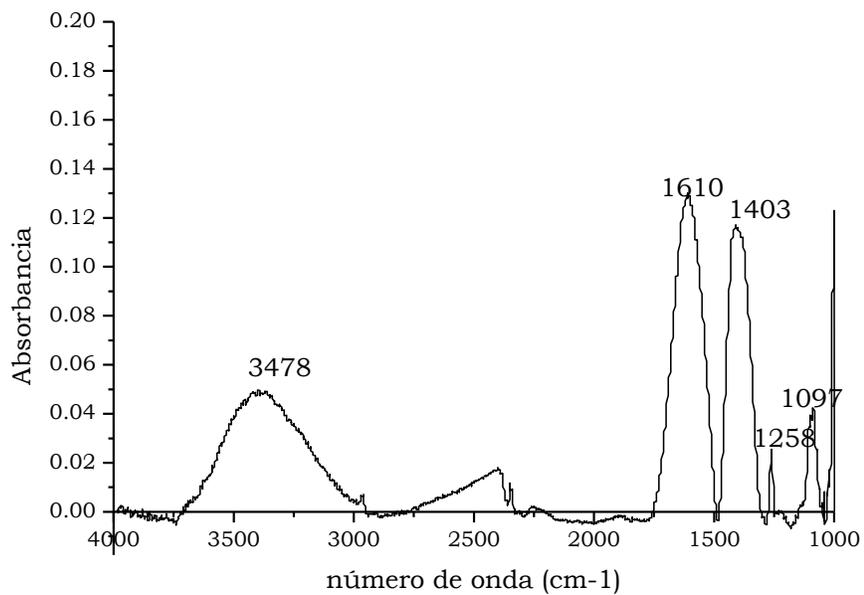


Figura B.8. HDL con una relación molar de $x=0.25$ a partir de sales sulfato y secado a 80°C.

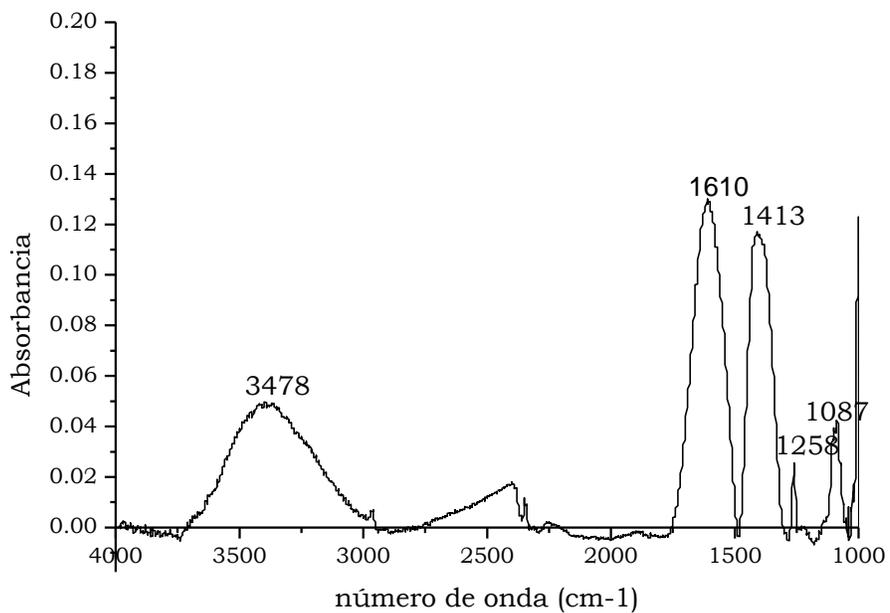


Figura B.9. HDL con una relación molar de $x=0.361$ a partir de sales sulfato y secado a 80°C.

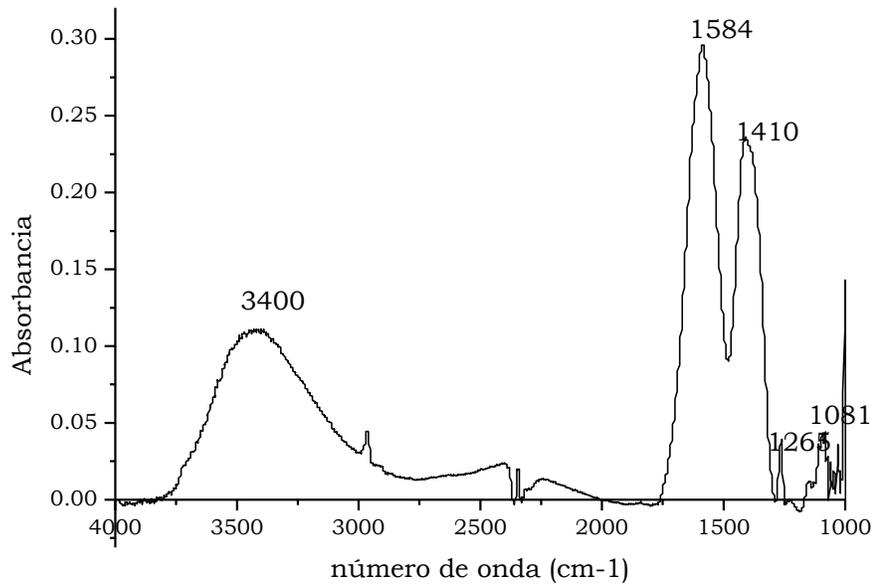


Figura B.10. HDL con una relación molar de $x=0.456$ a partir de sales sulfato y secado a 80°C

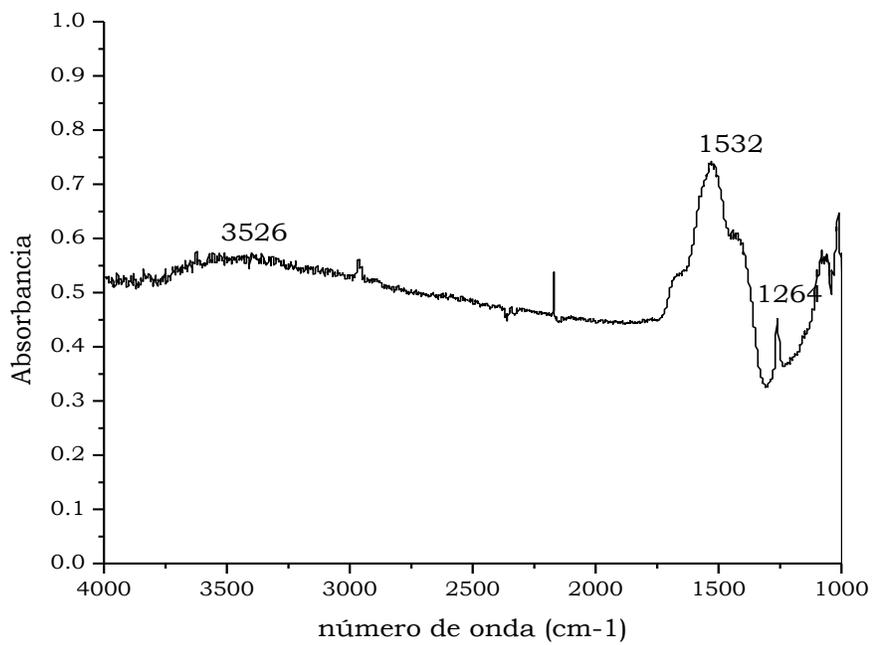


Figura B.11. Mg(OH)₂ calcinado a 450°C

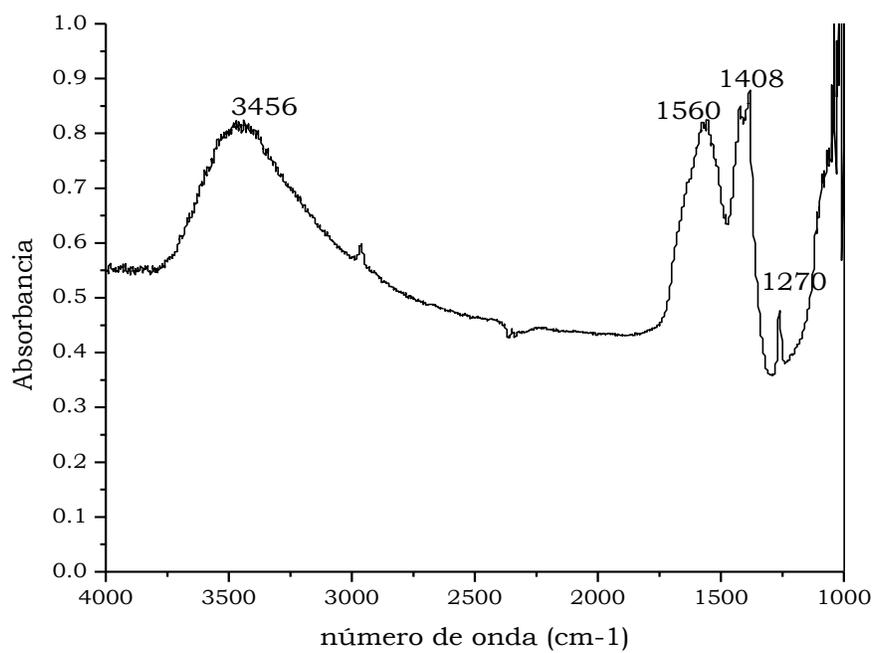


Figura B.12. HDL a una relación molar de $x=0.36$ a partir de sales nitrato calcinado a 450°C.

Referencias

- [1] Tichit, D; Lutic, D. Journal of Catalysis. 219, (2003), 167.
- [2] Aramendía, M; Borau, V. Applied Catalysis 255, (2003), 301.
- [3] Noda, C; Pérez, C.A. Applied Catalysis. 272, (2004,) 229.
- [4] Lopez, E. Intercalation Chemistry of transition metal complex anions in Mg-Al Layered Double Hydroxides and their properties. Tesis doctoral, Tokyo Institute of Technology. January, 1993 Japon.
- [5] Miyata S. Clays Clays Miner. 23, (1975), 369.
- [6] Valente, J; Cantú, M. Journal of Physics and Chemistry. 111 (2007) 642.
- [7] Sanchez, J; Figueras F. Journal of Catalysis. 189 (2000) 370
- [8] Spigel J. Petroleum Refining Processes. Aspen Publishers Inc. 1999.
- [9] Phillips HF Alkylation Process. Phillips Petroleum Company
- [10] Gary. J. H. Petroleum Refining Technology and Economics, Third Edition, Marcel Dekker, Inc. 1994 USA.
- [11] Morrison R.T Química Orgánica, Quinta Edición, Grupo Educativo Interamericano, 2004, U.S.A, 1375 páginas.
- [12] International Standards for Drinking Water, 3rd edn (World Health Organization, Geneva), 1971,32.
- [13] <http://www.medigraphic.com/pdfs/adm/od-005/od056d.pdf>
- [14] Karthikeyan G. Indian Journal of Chemical Technology. 12 (2005) 272.
- [15] Ikuo, A; Satoshi, I. Colloid and Interface Science. 275, (2004), 35.
- [16] Fan, X; Parker, D. Water Research. 37, (2003), 4929.
- [17] Yan-Hui Li, Shuguang W, Chemical Physics Letters. 350, (2001), 412.
- [18] D; Mishra, D. J. Colloid and Interface Science. 275, (2004), 355.
- [19] Rouquerol.F. Adsorption by powders and porous solids. Academic Press, 1999 Francia.
- [20] Harris C, Análisis Químico Cuantitativo, Grupo Editorial Iberoamericana, 1991 Estados Unidos de América, 887 páginas.

- [21] Cullity B, Elements of x-ray, second edition, Adisson-Wesley, 1978.555 páginas.
- [22] V.F. Kiselev; C.V. Krylov, Adsorption and Catalysis on metals and their oxides. Springer-Verlag Berlin, 1985 New York, 445 páginas.
- [23] Little L; V.F. Kiselev; Infrared spectral of adsorbed species. Academic Press, 1966 New York, 425 páginas.
- [24] Gregg S. Adsorption Surface Area and porosity, second edition academic press, 1982 New York, 313 páginas.
- [25] Adamson A. Physical Chemistry of Surfaces, Fifth edition, Wiley-Intercience publication, United States 1990.
- [26] Navarro N. Síntesis y aplicación del material mesoporoso y nanoestructurado SBA-15. Tesis de licenciatura. Universidad Nacional Autónoma de México. 2007, México.