



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO**

---

---

**FACULTAD DE CIENCIAS**

**Introducción de especies electropositivas y  
electronegativas en las estructuras de los hidróxidos  
dobles laminares Mg-Al-CO<sub>3</sub>**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:**

**Física**

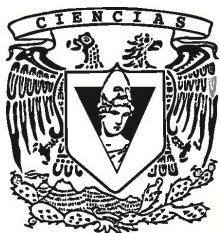
**P R E S E N T A :**

**Eloisa Judith Ríos Martínez**

**DIRECTOR DE TESIS:**

**Dr. Enrique Jaime Lima Muñoz**

**2013**





Universidad Nacional  
Autónoma de México



**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.

## Hoja de Datos del Jurado

- 1. Datos del alumno:** Eloisa Judith  
Ríos  
Martínez  
5540565008  
UNAM  
Facultad de Ciencias  
Física  
305058517
- 2. Datos del tutor:** Dr.  
Enrique Jaime  
Lima  
Muñoz
- 3. Datos del presidente:** Dra.  
Silvia  
Bulbulian  
Garabendian
- 4. Datos del vocal:** Dr.  
Heriberto  
Pfeiffer  
Perea
- 5. Datos del suplente 1:** Dr.  
Víctor Manuel  
Romero  
Rochín
- 6. Datos del Suplente 2:** Dr.  
Ariel  
Guzmán  
Vargas
- 7. Datos del trabajo escrito:** Introducción de especies electropositivas y  
electronegativas en las estructuras de los  
hidróxidos dobles laminares Mg-Al-CO<sub>3</sub>  
64 Páginas  
2013

# Resumen

El objetivo de este trabajo es proponer una estrategia para modular las propiedades fisicoquímicas de los hidróxidos dobles laminares (HDL). Se reporta la preparación de la hidrotalcita por el método de síntesis sol-gel que es bueno para modular finamente las propiedades fisicoquímicas de los materiales y durante la síntesis se reemplazó una parte de los  $\text{OH}^-$  de las láminas tipo brucita por iones electro-atractores  $\text{F}^-$  y con grupos tipo quinolina  $\text{C}_9\text{H}_6\text{NO}$ .

Todos los HDLs sintetizados fueron con aluminio y magnesio (tri-sec-butóxido de aluminio y metóxido de magnesio) como cationes trivalentes y divalentes, respectivamente. Se reemplazaron 10%, 30% y 60% de unidades  $\text{Al}(\text{OH})_6$  reemplazadas por  $\text{Al}(\text{F}_6)^{3-}$  y  $\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3$  y se preparó una muestra de referencia, sin flúor ni quinolina.

Los HDL's se caracterizaron por medio de Difracción de Rayos X (DRX), espectroscopia de infrarrojo (FTIR), espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN MAS), análisis térmico (ATG) y adsorción de nitrógeno.

La caracterización estructural confirma el reemplazo de bloques moleculares hidroxilados por bloques fluorados o con quinolina. Este reemplazo induce importantes modificaciones en las propiedades no solo estructurales sino también texturales y térmicas. Por ejemplo el material se hace menos denso cuando contiene flúor y quinolina, alcanzando valores de áreas superficiales de 486 y 598  $\text{m}^2/\text{g}$  respectivamente, lo que representa un incremento significativo de la muestra libre si flúor y quinolina. Además, se encontró que su textura se incrementa linealmente con la cantidad de bloques octaédricos reemplazados pero cuando el porcentaje de reemplazo es tan alto con 60%, el área específica y el tamaño del poro disminuyen.

# Índice general

<b>1. INTRODUCCIÓN</b>	<b>1</b>
<b>2. ANTECEDENTES</b>	<b>3</b>
2.1 ESTRUCTURA DE LOS HIDRÓXIDOS DOBLES LAMINARES (HDL)	3
2.2 APLICACIONES DE LOS HDL	4
2.2.1 CATALIZADORES	4
2.2.2 ADSORBENTES	7
2.2.3 VECTORES	8
2.3 EFECTO MEMORIA Y MODIFICACIÓN FISCOQUÍMICA	10
2.4 MÉTODOS DE SÍNTESIS DE LOS HDLS	11
2.4.1 SOL-GEL	11
2.4.2 COPRECIPITACIÓN	14
2.4.3 AGREGACIÓN DE ÓXIDOS	14
2.4.4 MÉTODO DE COMBUSTIÓN	16
2.4.5 NUEVAS TAREAS PARA LOS HDLS Y LA NECESIDAD DE MODIFICARLOS	18
<b>3. OBJETIVOS</b>	<b>20</b>
3.1 OBJETIVO GENERAL	20
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	20
<b>4. METODOLOGÍA</b>	<b>21</b>
4.1 MATERIALES	21
4.1.1 HDL MG-AL-CO <sub>3</sub>	21
4.2 CARACTERIZACIÓN	22
4.2.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)	22
4.2.2 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO (FTIR)	23
4.2.3 ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE SÓLIDOS (RMN MAS)	23
4.2.4 ANÁLISIS TÉRMICO (TGA)	24

4.2.5 ADSORCIÓN-DESORCIÓN DE NITRÓGENO (BET)	24
<b>5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	<b>25</b>
5.1 MUESTRAS FLUORADAS	25
5.1.1 ESTRUCTURA	25
5.1.2 PROPIEDADES TÉRMICAS	30
5.1.3 TEXTURA	31
5.1.4 LAS CONSECUENCIAS DE LA FLUORACIÓN DE LOS HDLS	34
5.2 MUESTRAS CON QUINOLINA	36
5.2.1 ESTRUCTURA	36
5.2.2 PROPIEDADES TÉRMICAS	40
5.2.3 TEXTURA	42
5.2.4 LAS CONSECUENCIAS DE LA INTRODUCCIÓN DE ALQ <sub>3</sub> EN HDLS	44
<b>6. CONCLUSIONES</b>	<b>47</b>
<b>7. REFERENCIAS</b>	<b>48</b>
<b>ANEXO</b>	<b>53</b>
FUNDAMENTOS DE LAS TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	53
MÉTODO BET	53
DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)	58
RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN)	59
ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO	63

# Capítulo 1

## Introducción

Los hidróxidos dobles laminares (HDL), comúnmente llamados compuestos tipo hidrotalcita (HT), son una familia amplia de compuestos con propiedades ácido-base (1; 2; 3). Se utilizan en aplicaciones en forma de catalizadores, soportes de catalizador, adsorbentes e intercambiadores iónicos (4; 5; 6). Por ejemplo, estos sólidos son capaces de realizar reacciones de intercalación, modificando el entorno inmediato de las especies intercaladas, imponiendo a estas especies un sistema limitado bidimensional.

La estructura de los HDL puede derivarse de la estructura de la brucita ( $Mg(OH)_2$ ), que está compuesta por unidades octaédricas de hidróxido de magnesio  $Mg(OH)_6$ . Los octaedros forman las hojas de tipo gibbsita apiladas en un grupo espacial hexagonal (7). En los HDL una fracción de los iones divalentes ( $Mg^{2+}$ ) se sustituye por cationes trivalentes, por ejemplo  $Al^{3+}$ . Debido a esta sustitución, las láminas se cargan positivamente pero se compensan por aniones o complejos aniónicos intercalados entre dos láminas resultando un HDL eléctricamente neutro.

Los HDLs pueden formarse en una amplia gama de composiciones, descritos por la fórmula  $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2][A^{n-}]_{x/n} \cdot mH_2O$  donde  $M^{2+}$  y  $M^{3+}$  son los cationes di y trivalentes, que ocupan posiciones octaédricas en las láminas de los hidróxidos. El valor  $x$  comúnmente varía entre 0.17 y 0.33.  $A^{n-}$  representa un anión interlaminaar que puede variar y que es intercambiable. Aunque los aniones carbonato tienen la mayor afinidad, especies aniónicas voluminosas también pueden intercalarse en el espacio interlaminaar (8; 9; 10). El ion  $M^{3+}$  es a menudo  $Al^{3+}$  pero también puede ser otro, incluyendo el  $Ga^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$  y  $Fe^{3+}$ . Similarmente, el ion  $M^{2+}$  no es selectivamente  $Mg^{2+}$  sino que también puede ser  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  u otro catión divalente. Estos iones, por su tamaño, pueden incorporarse en las hojas tipo brucita.

La estructura laminar de los HDL se colapsa debido a la deshidratación, deshidroxilación y la pérdida de los aniones. Esto sucede cuando los HDL se tratan a temperaturas entre 200 y 400 °C. Cuando ocurre este colapso, a menudo se obtienen óxidos mixtos, que a su vez son capaces de recuperar la estructura laminar cuando se ponen en contacto con agua o en una solución aniónica. El ciclo colapso-recuperación de la estructura laminar se conoce como “efecto memoria” (11; 12; 13). Durante el colapso de la estructura laminar, la coordinación de los iones  $M^{3+}$  se reduce parcialmente de octaédrica a tetraédrica (14; 15). Además, en el paso de la rehidratación, algunos de los iones  $M^{3+}$  tetraédricos no recuperan su coordinación octaédrica (16; 17). Por lo tanto, las propiedades fisicoquímicas del HDL reconstruido pueden ser diferentes a las del HDL original. Este proceso es una estrategia para modificar la fisicoquímica de los sólidos HDL.

La variación de la composición química sigue siendo la mejor estrategia para modular las propiedades ácido-base de los HDL. En la estructura de los HDL, los cationes  $M^{3+}$  ocupan posiciones octaédricas, rodeadas de seis átomos de oxígeno (de los  $\text{OH}^-$ ) como primeros vecinos. Sin embargo, hasta la fecha ningún anión distinto al hidroxilo ha sido probado para su incorporación en las hojas tipo brucita. Es probable que otros aniones también sean adecuados para sintonizar y diversificar los tipos de sitios ácido-base. El objetivo de este estudio fue introducir aniones distintos a los HDL en las capas octaédricas. Se reporta la preparación de hidrotalcita con sustitución parcial de las unidades octaédricas  $(\text{Al}(\text{OH})_6)^{3-}$  por  $(\text{AlF}_6)^{3-}$ , con el entendido de que la introducción del flúor, que es altamente electronegativo, cambie la capacidad de los HDL para atraer especies polarizadas y polarizables.



# Capítulo 2

## Antecedentes

### 2.1 Estructura de los hidróxidos dobles laminares (HDL)

Los HDL pueden considerarse arcillas aniónicas, con estructura laminar construida a base de hojas tipo brucita. La estructura de los HDL está formada por un apilamiento de láminas con fórmula:  $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2] [A^{n-}_{x/n} \cdot mH_2O]$  donde  $M^{2+}$  es un catión divalente,  $M^{3+}$  un catión trivalente. Tanto  $M^{2+}$  como  $M^{3+}$  ocupan posiciones octaédricas en los hidróxidos laminares y  $A^{n-}$  son aniones interlaminares. La estructura puede describirse como unidades octaédricas  $M^{2+}(OH)_6$  unidas, compartiendo los vértices (OH), formando así las capas de la Brucita  $M(OH)_2$ . Con una parte de los aniones  $M^{2+}$  remplazada por  $M^{3+}$  se generan las láminas cargadas positivamente de los HDL. En el caso de que el catión trivalente sea  $Al^{3+}$ , el divalente  $Mg^{2+}$  y el anión carbonato, se obtiene un hidroxicarbonato de magnesio y aluminio, y si además el valor de  $x$  es igual a 0.33, entonces se llega a la composición del material hidrotalcita. Es por esto que a menudo se refiere a los HDL como compuestos tipo hidrotalcita (figura 2.1). Estas capas se empaquetan unas encima de otras enlazadas por puentes de hidrógeno (18; 19; 15). El valor de  $x$  se interpreta como la fracción de sitios catiónicos  $M^{2+}$  que ha sido ocupada por los cationes  $M^{3+}$  y determina la carga electrostática de la lámina.

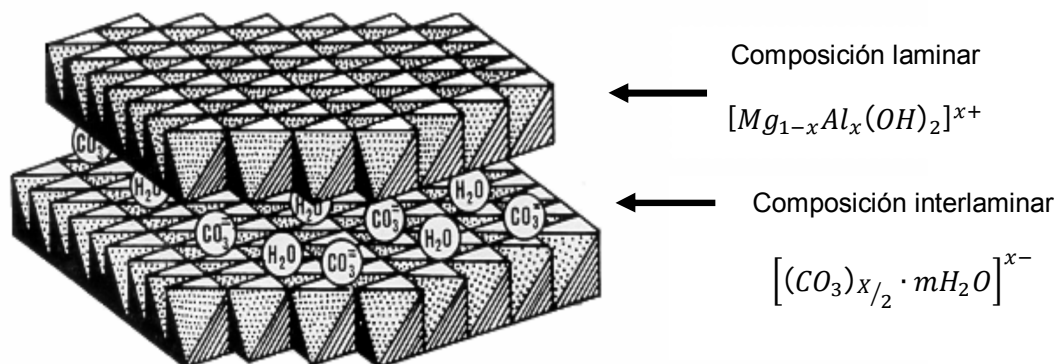


Figura 2.1 Estructura de los HDL

La necesidad de incorporar aniones se debe a que cuando los iones  $Mg^{2+}$  son sustituidos por un ion trivalente de radio semejante ( $Al^{3+}$  en el caso de la hidrotalcita) se genera una carga positiva en la capa de los hidróxidos. Esta carga positiva neta se compensa por el anión  $CO_3^{2-}$  (en el caso de la hidrotalcita) que se sitúa en la región situada entre las dos capas tipo brucita (11; 20). Los aniones no ocupan posiciones rígidas en el espacio interlaminar, sino que son intercambiables, confiriéndole la propiedad de intercambiadores iónicos a los HDLs. Así, esta propiedad puede usarse para intercambiar, por ejemplo, cloruros por yoduro radiactivo en la limpieza de accidentes nucleares (11).

## **2.2 Aplicaciones de los HDL**

### **2.2.1 Catalizadores**

La aplicación de los HDLs como catalizadores es la más común. Se usan principalmente, aunque no únicamente, como catalizadores ácido-básicos.

En este contexto, una contribución de los HDLs a la química verde y sostenible podría ser la promoción de procesos catalíticos “one-pot”. Esto permitiría reducir los costos de los procesos de separación y una reducción en la producción de subproductos. Un buen ejemplo de los procesos “one-pot” es la condensación de carbonilos a compuestos carboxílicos de alto peso molecular. Esto implicaría primero una condensación catalizada por una base, seguido de una deshidratación de este intermediario en sitios ácidos y, finalmente, la hidrogenación selectiva del carbonilo insaturado resultante. Un proceso “one-pot” puramente heterogéneo es posible usando HDL como precursores de catalizadores ya que ofrecen oportunidades muy singulares debido a su potencial multi-funcionalidad, combinando sitios básicos, ácidos y metálicos (21).

Los HDL pueden ser adecuados como precursores de catalizadores heterogéneos que contienen metales de transición, lo que permite una distribución homogénea de estos metales dentro de la estructura de los precursores (22). La calcinación y reducción de estos materiales pueden dar lugar a partículas

metálicas estables soportadas en los óxidos mixtos Mg(Al)O que a su vez poseen sitios básicos y ácidos (23; 24; 25).

La síntesis a partir de metil isobutil cetona (MIBK), un producto de alto interés industrial, se catalizó por Pd y Co soportados en HDLs conteniendo Ni. La eficiencia depende, primordialmente, de la sintonía fina de las propiedades ácido-base y de hidrogenación y puede entenderse mejor considerando el esquema de la figura 2.2. Este esquema ha sido propuesto para la transformación catalítica de acetona en presencia de H<sub>2</sub> sobre Pd/Mg(Al)O preparado a partir de HDL Mg/Al (21).

Se encontró que la mayor selectividad a MIBK se logra con un porcentaje aproximado de 0.2 wt.% Pd y partículas de Pd de tamaño aproximado a 3 nm. Estas condiciones óptimas provienen por un lado de un buen equilibrio entre el número de sitios básicos y metálicos, y por otro, de una topología de sitios metálicos que favorecen a la hidrogenación del enlace C=C a costa de enlaces C=O. Específicamente, se postuló que la hidrogenación del enlace C=O en comparación con el enlace C=C necesita un mayor número de átomos metálicos vecinos en el sitio activo. Una medida muy clásica para disminuir el número de átomos metálicos vecinos al centro activo es la fabricación de catalizadores tipo aleaciones. Esto puede lograrse a través de la asociación de los metales activos, es decir, Pd, a otro menos activo por ejemplo Cu. De hecho, quedó demostrado que en los biometales PdCu, el Cu se distribuye de forma aleatoria en la superficie de Pd. Aunque el Cu ha demostrado ser un componente Cu/MgO del sistema eficiente para la hidrogenación en la síntesis “one-pot” de MIBK a partir de acetona es muy activo cuando la temperatura es 100 K mayor que la de trabajo de los materiales a base de Pd (21).



### 2.2.2 Adsorbentes

Los HDLs, al poseer grupos polares Mg-O, Al-O, etc., son capaces de adsorber muchas moléculas polares o polarizables, por ejemplo NO<sub>2</sub>, aromáticos, CO<sub>2</sub>, etc.

La capacidad de captura de CO<sub>2</sub> en los HDLs se puede mejorar mediante la adición de iones de metales alcalinos como el potasio (26), cambiando la composición de M<sup>3+</sup> y M<sup>2+</sup> en la estructura (27; 28) o mediante el incremento de la presión (29; 30). Se sabe que la capacidad de captura de CO<sub>2</sub> se ve afectada dependiendo del tipo y la cantidad de iones M<sup>2+</sup>, M<sup>3+</sup> y A<sup>n-</sup>. Se ha reportado que se obtiene una capacidad óptima de sorción de CO<sub>2</sub> a altas temperaturas cuando la HT está formada por magnesio como ión M<sup>2+</sup> y aluminio como M<sup>3+</sup>, en una relación 1:1 (31; 32).

La presencia de moléculas de agua favorece la capacidad de sorción de CO<sub>2</sub>, debido que a altas temperaturas (300°C) el vapor de agua que se produce genera sitios activos, manteniendo la concentración de hidroxilos, y de esta manera se evita el envenenamiento de la superficie de los HDLs. Sin embargo, a 200 °C la presencia de agua no favorece la capacidad de captura del material, lo cual se atribuye a la formación de bicarbonatos (31; 33).

Se han realizado investigaciones para mejorar la capacidad de captura de CO<sub>2</sub> en materiales tipo hidrotalcita, mediante la incorporación de potasio, empleando como precursor K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, lo cual incrementa la basicidad del material y favorece la sorción de CO<sub>2</sub>. Se ha demostrado que las hidrotalcitas impregnadas con K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> presentan capacidades de sorción de CO<sub>2</sub> entre 5-8 veces más que las hidrotalcitas sin potasio, a temperaturas entre 300-500 °C. Dicho estudio fue realizado empleando una hidrotalcita comercial (MG30), la cual se activó a 400°C por 4 horas, y posteriormente impregnó con 112.5 ml de una solución con un contenido de 35.35 g de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. La capacidad de sorción de CO<sub>2</sub> del material se analizó en un sistema a 2 bar de presión total, con una presión parcial de CO<sub>2</sub> de

0.4 bar. A 400°C la hidrotalcita libre de potasio presentó una capacidad de captura de CO<sub>2</sub> de 0.1 mol/Kg, mientras que la MG30-potasio presentó 0.76 mol/Kg (34).

Este proceso de adsorción es independiente de las propiedades electrónicas de las moléculas involucradas, ya que no se observa intercambio de electrones, debido a que las moléculas interactúan mediante fuerzas intermoleculares débiles como: interacciones dipolares y fuerzas de dispersión (del tipo de van der Waals) entre la superficie del adsorbente y la moléculas del adsorbato (CO<sub>2</sub>) (35; 36; 37). La entalpía de adsorción de CO<sub>2</sub> es aproximadamente del orden de 20 KJ/mol, valor que es típico para un fenómeno de fisisorción cuya entalpía generalmente varía entre 5 y 20 KJ/mol. Este tipo de adsorción es estable a temperaturas inferiores a 150°C, o bien, a temperaturas cercanas o más bajas de las de condensación del gas (adsorbato) (36; 37).

La energía requerida para desorber CO<sub>2</sub> fisisorbido es baja, entonces la fisisorción es un proceso reversible (38; 39; 40; 41).

### **2.2.3 Vectores**

Entre las láminas de los hidróxidos, por reacciones de intercambio iónico, o desde sus síntesis, se han introducido diversos tipos de aniones orgánicos e inorgánicos. Se tienen reportes donde se sintetizaron HDL nanohíbridos intercalados con aniones activos biomoleculares. Dado que el nucleósido monofosfato (42) y el ácido desoxirribonucleico (ADN) están cargados negativamente, se pueden incorporar también en las capas de hidróxidos como el anión compensador de carga a través de la ruta de intercambio iónico (43).

El HDL precursor fue preparado con composición Mg-Al-NO<sub>3</sub> por coprecipitación bajo una atmósfera de N<sub>2</sub> para evitar su carbonatación (43).

Los híbridos biomolécula-HDL se prepararon intercambiando los iones de nitrato en los HDL de partida por los monofosfatos de nucleosido con adenosina-5'-monofosfato (AMP), guanosina-5'-monofosfato (GMP) y citidina-5'-monofosfato (CMP) y ADN (Sigma D-6898) a pH=7. Los HDL nitrados se dispersaron en una

solución acuosa desgasificada que contenía un exceso de AMP, GMP, CMP y ADN disuelto y reaccionó durante 48 horas. La estequiometría de cada híbrido biomolecular-HDL se determinó por análisis elemental, termogravimetría y espectroscopia de plasma (ICP) (43).

Al sustituir iones  $NO_3^-$  con biomoléculas, la distancia entre las láminas de los hidróxidos aumenta de 8.5 Å a 19.1 Å en el complejo ADN-HDL (42). Además, la intercalación de moléculas voluminosas implica una serie de cambios topológicos (43).

Se propuso que los sustituyentes aniónicos (grupo fosfato) se orientan hacia las capas HDL para maximizar la atracción electrostática. En el caso del complejo ADN-HDL, la distancia entre las láminas indica que la hélice ADN se orienta paralelamente a los planos 001 de los HDL. Por lo tanto, se concluye que la carga negativa del ADN (especialmente en la columna vertebral el fosfato) es compensada por la carga superficial positiva de los HDL formando híbridos ADN-HDL a través de la interacción electrostática (43).

Los HDL pueden aplicarse como un reservorio de genes o de otras biomoléculas. Así, se intentó probar la estabilidad de híbridos ADN-HDL. Los híbridos ADN-HDL fueron tratados con una solución ácida y fraccionados por electroforesis en gel de agarosa 0.7%. Los híbridos del ADN-HDL son estables a pH mayor que 3, mientras que a pH menor que 2 los híbridos HDL se desintegran. Esto indica que los híbridos biomoleculares-HDL son sensibles al pH y aplicables a un reservorio de genes (43).

Las biomoléculas como CMP, AMP y GMP, incluso el ADN, pueden ser híbridadas con una capa inorgánica compuesta como los HDL, dando lugar a un nanohíbrido hetero-estructural que consiste en una capa biomolecular e hidróxidos inorgánicos alternados. Las comparaciones de los espectros UV-vis, DRX e IR entre los híbridos de los HDL biomoleculares y los HDL, concluyeron que las moléculas estabilizadas en el espacio interlamina de los HDL, como en la figura 2.3, conservan su integridad, química y biológica. Este híbrido es sensible al pH y

capaz de recuperarse en condiciones ácidas sin ninguna degradación. Se espera que los HDL inorgánicos puedan ser un buen anfitrión para una reserva de genes (43).

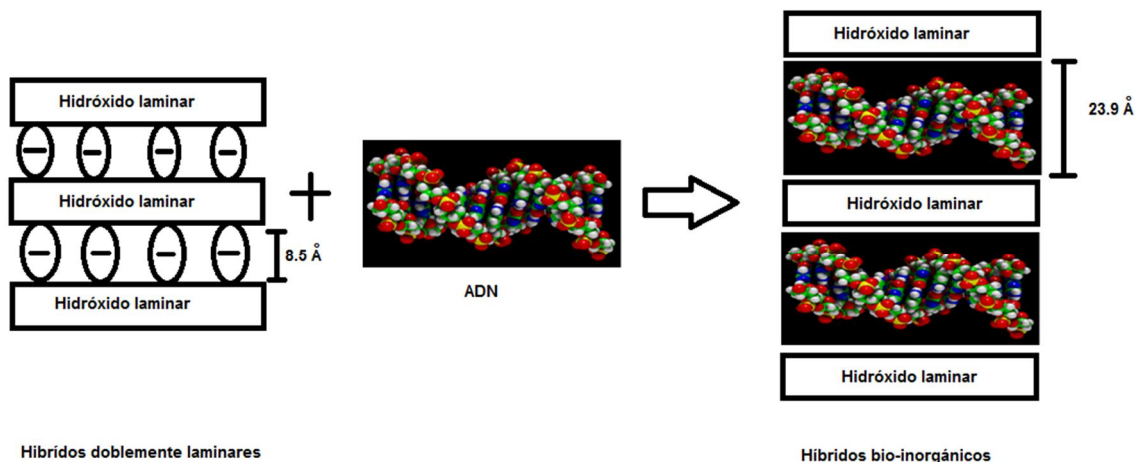


Figura 2.3 Esquema que representa la intercalación de ADN entre las láminas inorgánicas de los HDL.

### 2.3 Efecto memoria y modificación fisicoquímica

Cuando un HDL se trata térmicamente pierde progresivamente moléculas de agua adsorbidas, moléculas de agua interlaminares y finalmente agua correspondiente a la deshidroxilación de las hojas tipo brucita, junto con los aniones compensadores de agua, induciendo al colapso de la estructura de las hojas. La temperatura a la que ocurren estos fenómenos depende de la composición química de los HDLs originales. Sin embargo, alrededor de los 400-500 °C se forma un óxido mixto. En el caso de la calcinación de un HDL (Mg-Al), los estudios por difracción de rayos X han revelado que se produce una fase tipo periclase MgO, con cationes de Al distribuidos en la estructura, creando una solución sólida. Estos óxidos mixtos Mg(Al)O tienen un área superficial relativamente alta ( $>200 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ) y sitios básicos de Lewis fuertes, de manera que los iones  $\text{O}^{2-}$  actúan como sitios catalíticos básicos para muchas reacciones (44; 45). Los óxidos obtenidos por la descomposición térmica de los HDLs, tienen una notable capacidad de reconstruir la estructura laminar cuando se ponen en contacto con agua o soluciones que contienen aniones. A esta propiedad se le



conoce como efecto memoria y se usa frecuentemente para intercalar aniones que difícilmente se intercalan desde la síntesis, como se muestra esquemáticamente en la figura 2.4 (11). Además, durante el colapso de la estructura laminar la coordinación de los cationes  $M^{3+}$  disminuyen, de hexa coordinado a tetra coordinado. Cuando se rehidrata el óxido mixto se regenera la estructura laminar pero muchas veces los cationes  $M^{3+}$  tetra coordinados no recuperan su hexa coordinación original, debido a que hay redistribución de los cationes. Así, el efecto memoria es también una estrategia para modificar la fisicoquímica de los HDLs (16).



Figura 2.4 Estructura laminar original con A como anión interlaminar, después de calentar se colapsa y al rehidratar el óxido mixto se regenera la estructura laminar con B como el anión intercalado.

## 2.4 Métodos de síntesis de los HDLs

Existen diversos métodos de síntesis de los HDLs, en esta sección se describen los más comunes: el método sol-gel, coprecipitación, agregación de óxidos y método de combustión.

### 2.4.1 Sol-gel

El método sol-gel se aplica para la obtención de óxidos inorgánicos y ha tenido gran uso en los últimos años, concretamente como método de preparación de vidrios. Específicamente, sol es una suspensión estable de partículas sólidas coloidales en un medio líquido y se disuelve fácilmente. Gel es una red porosa tridimensional formada por interconexión de partículas sólidas en un medio líquido. El método de síntesis sol-gel se basa justamente en la transición entre estos dos estados de la materia (46).

En el método sol-gel, la preparación de materiales sigue las etapas principales que se muestran en la figura 2.5.

- a) Los materiales de partida (coloides o sales solubles), se dispersan en un medio ácido para generar una disolución coloidal. En el caso de operar a partir de alcóxidos, los materiales de partida se disuelven en alcohol añadiéndose agua y el posible catalizador ácido para promover una hidrólisis, además de tratar térmicamente. Esta etapa tiene como objetivo hidrolizar a los precursores.
- b) La adición de álcalis a la disolución coloidal gelifica reversiblemente el sistema. En el caso de que los precursores sean alcóxidos, el gel se produce por un proceso de hidrólisis-condensación generando un gel polimérico.
- c) Los geles así obtenidos son materiales amorfos altamente homogéneos con partículas en la escala de 1 a 10 nm. Los geles obtenidos se secan lentamente y se calcinan a temperatura variable para obtener el material de interés (47).

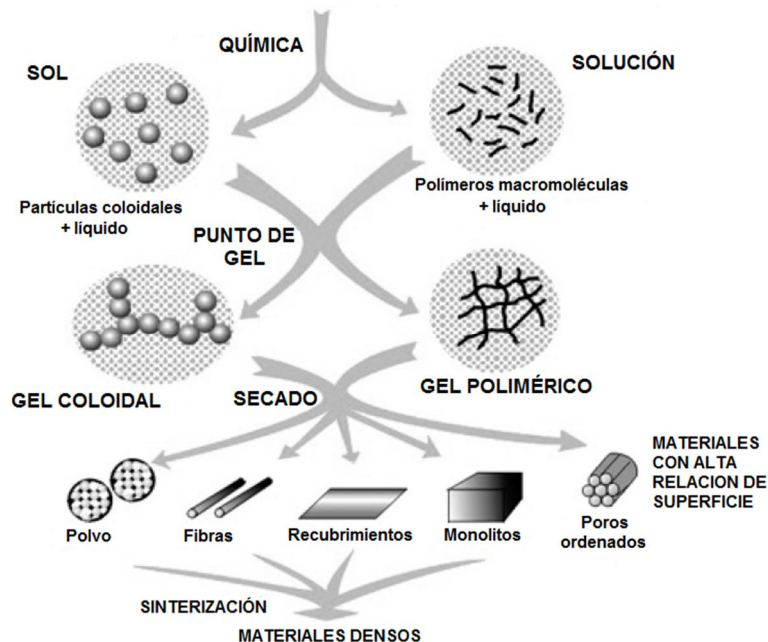
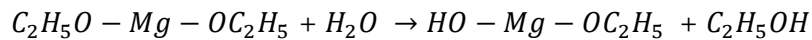


Figura 2.5 Etapas principales en la síntesis de materiales vía sol-gel (46).

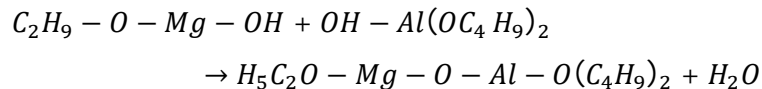
Como ventajas de este método se puede mencionar que existe un control preciso sobre la composición, se emplea bajas temperaturas de procesamiento, hay un control sobre el crecimiento de las partículas (forma, tamaño y distribución de tamaños finales). Como principal desventaja, debe mencionarse el precio alto de los precursores, especialmente cuando se usan alcóxidos. Además, el precio ecológico también es alto, ya que los precursores orgánicos se descomponen, liberando al ambiente gases como CO<sub>2</sub>.

El éxito del método sol-gel radica en la versatilidad de las reacciones que ocurren, ya que son modulables a través del control de parámetros sencillos, como temperatura, pH, etc. En el caso de los HDLs, el método sol-gel se aplica, generalmente, partiendo de precursores tipo alcóxidos y las reacciones que ocurren pueden resumirse en los dos siguientes tipos:

- 1) Hidrólisis, en donde los precursores,  $(C_2H_5O)_2Mg$  y  $(C_4H_9O)_3Al$ , reaccionan con agua para producir especies hidroxiladas y los alcoholes correspondientes.



- 2) Condensación, en donde las especies hidroxiladas reaccionan para producir enlaces  $-Mg - O - Al - O$ .



Las reacciones de hidrólisis y condensación se llevan a cabo consecutiva y alternadamente para dar como resultado un material con cadenas saturadas, pero, finalmente el grado de polimerización depende fuertemente del tiempo de añejamiento del gel.

### **2.4.2 Coprecipitación**

El método de coprecipitación es el más empleado en la preparación de HDLs. Este método implica la nucleación y el crecimiento de cristales de hidróxidos metálicos (coordinación del ión metálico con 6 grupos hidroxilos), mediante la mezcla de una solución acuosa que contiene las sales de dos iones metálicos ( $M^{2+}$  y  $M^{3+}$ ), en presencia del anión deseado y una solución alcalina.

Los precursores metálicos ( $M^{2+}$  y  $M^{3+}$ ) se usan en una concentración proporcional a la relación molar  $M^{2+}/M^{3+}$  deseada en el HDL.

Para asegurar la precipitación simultánea de los cationes deseados ( $M^{2+}$  y  $M^{3+}$ ), frecuentemente se realiza la síntesis en condiciones de supersaturación, lo cual se puede llevar a cabo controlando el pH de la solución, por lo que es necesario adicionar simultáneamente, con agitación constante, la solución precursora de los metales y una solución básica (KOH, NaOH, entre otros) (48; 49; 50).

Este método requiere tratamientos prolongados hidrotermales que aumenta el costo de la preparación, además, de que enormes cantidades de agua se requieren para lavar los productos finales, a fin de eliminar los elementos no deseados (sales en exceso). No obstante estas desventajas, este método es el más usado en la síntesis de HDLs debido a que los reactivos son baratos y fácilmente accesibles, además de no requerir equipo muy especializado.

### **2.4.3 Agregación de óxidos**

Otra vía de preparación de los HDLs es la que se hace usando óxidos/hidróxidos de metales, los cuales se dispersan altamente en un medio acuoso. Como consecuencia de la muy alta dispersión (frecuentemente se hace con la ayuda de ultrasonido), se forman los hidróxidos de los metales. Por ejemplo, si se parte de óxido de magnesio y nitrato de aluminio, se obtienen los hidróxidos correspondientes,  $Mg(OH)_2$  y  $Al(OH)_3$ . Esta mezcla de hidróxidos se suspende y generalmente es amorfa pero cuando se trata térmicamente y se

rehidrata conduce a la obtención de un HDL. Este método se resume esquemáticamente en la figura 2.6.

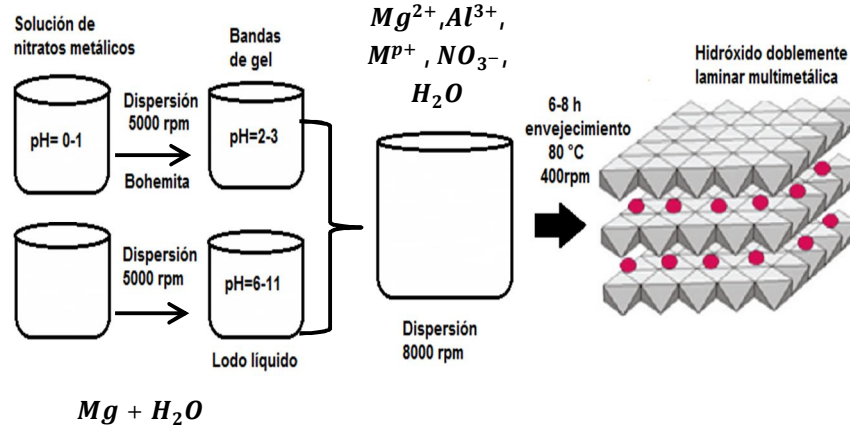
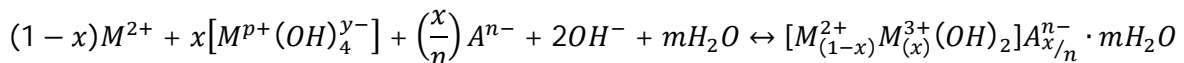
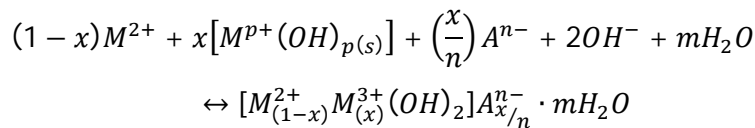
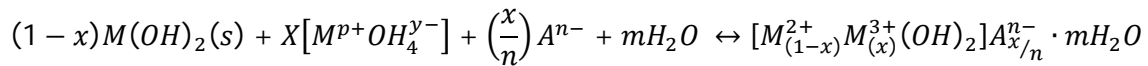
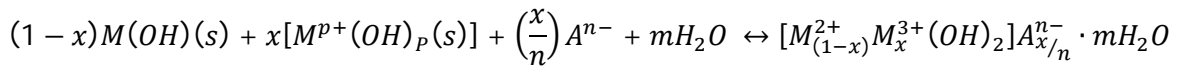
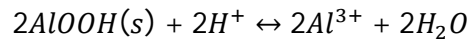
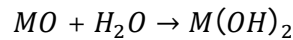


Figura 2.6 Agregación de óxidos en la síntesis de HDLs.

Este método es amigable con el medio ambiente y económico. Las materias primas en esta preparación son óxidos insolubles y las reacciones que ocurren son de disociación, hidrólisis y peptización. Debido a su bajo costo, este método es el que se ha propuesto para la preparación de HDLs a gran escala.

A continuación se describen las reacciones que se llevan en la formación de los HDLs por el método de agregación de óxidos.



Donde  $M^{2+}$  representa uno o más cationes metálicos divalentes ( $Mg^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  y  $Zn^{2+}$ ).  $M^{p+}$  es la combinación de uno o más cationes  $M^{2+}$  y/o  $M^{3+}$  (donde  $M^{3+}$  es  $Al^{3+}$  u otro catión trivalente).  $M^{p+}(OH)_4^{y-}$  son las especies iónicas que se encuentran en medio básico.  $A^{n-}$  es el anión que se encuentra en el área interlaminar,  $n^-$  es la carga electrónica y  $m$  es el número de moléculas de agua.

Los HDLs se obtienen bajo condiciones suaves y síntesis breves, utilizando una cantidad mínima de agua (51).

#### **2.4.4 Método de combustión**

La síntesis por combustión es un método rápido, fiable y eficaz para obtener polvos cerámicos, metálicos, vidrios, etc. Este método se basa en la descomposición explosiva de algunos combustibles orgánicos como el tetraformato de triazina, las hidrazidas, la sacarosa, la urea o la glicina, entre otros. Todos estos difieren entre sí por su poder reductor y por la cantidad de gases que liberan durante la combustión, siendo estos dos factores determinantes tanto de las condiciones de la reacción, como por ejemplo la temperatura de la llama, como la morfología y composición (porosidad, sinterización, estructura más o menos cristalina, etc.) (16). En este proceso se utiliza como fuente energética, la energía liberada en la reacción de combustión, dando lugar a un proceso auto sostenido. En algunos casos es preciso activar el proceso, ya que la entalpía de la reacción de síntesis no es suficiente para lograr que el proceso se auto-propague.

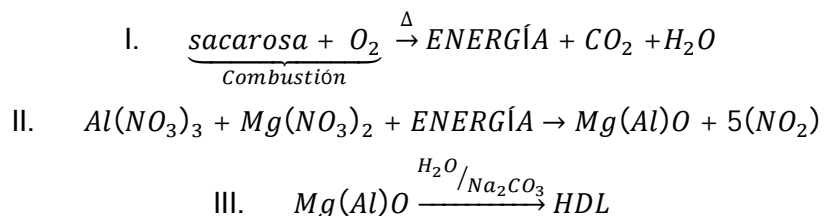
La síntesis se puede realizar de varias formas, una es la adición de un combustible que pueda oxidarse con los reactivos de la síntesis. La elección del combustible es importante debido a que la exotermicidad de la combustión varía con el combustible, modificando con ellos las características de los productos obtenidos. Otro factor importante a considerar es la naturaleza de los precursores de los cationes metálicos que intervienen en la reacción. Se suele utilizar nitratos hidratados por que poseen un alto carácter oxidante que ayuda a superar la barrera de energía de activación de la reacción, y porque funden a bajas

temperaturas garantizando con ello una mezcla homogénea a una temperatura inferior a la descomposición del combustible.

Es importante señalar que cada material presenta una condición óptima de temperatura y tiempo de reacción, y la transformación de fase intrínseca es fija y característica de cada sistema. Esto se debe a que cada sistema requiere el suministro de cantidades de energía casi “exactas” para que sea estable.

Se ha reportado que a partir de la rehidratación de óxidos mixtos magnesio-aluminio que a su vez se prepararon de la combustión de sacarosa (azúcar comercial) y sales de nitrato de Mg y Al se obtuvieron HDLs. Los óxidos mixtos Mg(Al)O se recristalizaron como compuestos HDLs después de estar en contacto con una solución de carbonato de sodio. Este proceso se resume como: la preparación de una suspensión de agua, azúcar, carbonato de calcio, los nitratos de magnesio y de aluminio. El calentamiento de la suspensión es a 80°C hasta evaporar agua, la pasta resultante se transfirió a una mufla donde se calentó a temperaturas desde 450 hasta 850° C. Este proceso produjo en 5 minutos óxidos mixtos, que posteriormente se pusieron en contacto con una solución de carbonato de calcio a temperatura ambiente. Los productos se agitaron por 5 minutos y después se separaron por medio de centrifugación y finalmente fueron lavados con agua desionizada y secados a 100 °C (52).

A continuación se presenta las principales reacciones que comprende este método de combustión:



Las reacciones I y II ocurren prácticamente simultáneamente y es la energía liberada en la primera reacción que se utiliza para lograr la mezcla oxidativa de magnesio y aluminio.

### 2.4.5 Nuevas tareas para los HDLs y la necesidad de modificarlos

La ciencia de materiales progresa rápidamente, los HDLs no son la excepción y necesitan evolucionar para aplicarse más eficientemente en el campo de la catálisis, cosmética, medicina, entre otros. Los sólidos laminares pueden diversificar sus funciones con la intercalación o adsorción superficial de moléculas funcionalmente activas con propiedades específicas. En este caso, las estructuras laminares actúan como hospedadores limitados en dos dimensiones para la colocación y organización de moléculas huéspedes. Los HDLs intercalados o superficialmente funcionalizados no solo proveen transportación fácil, sino que incrementan significativamente la estabilidad química, fotoquímica y térmica de los compuestos huéspedes.

Las aplicaciones que se acaban de mencionar no son más que una pequeña parte que ejemplifica el gran potencial de los compuestos HDLs. En estas aplicaciones, la composición del HDL juega un papel muy importante, ya que la fuerza con la que las láminas atraen a las especies huéspedes es determinante para cualquier aplicación/liberación de éstas. No obstante, la composición de los HDLs se ha variado, hasta hoy, ya sea cambiando la relación o naturaleza  $M^{2+}/M^{3+}$ , o bien cambiando el anión interlaminar. Así, se ha dejado un campo vasto sin explorar: cambiar el anión  $OH^-$  que forma la primera esfera de coordinación de los cationes  $M^{2+}$  y  $M^{3+}$  en las láminas tipo brucita. Esto se ha llevado a cabo recientemente (53), se cambió una parte de los iones  $OH^-$  por  $F^-$ , resultando en la creación de HDLs con propiedades ácido-base muy diferentes a las que comúnmente se habían observado para los HDL sin fluorar. Este trabajo abrió la posibilidad para una nueva familia de materiales. Los HDLs funcionalizados con especies inorgánicas como flúor, pero también orgánicas como carbonilos o aminas. En efecto, los bloques moleculares  $(Al(OH)_6)^{3-}$  pueden reemplazarse por los análogos  $(AlF_6)^{3-}$ , figura 2.7, y el grado de reemplazo no afectará la capacidad de intercambio de la muestra fluorada, pero pueden usarse otros bloques, con menor carga o incluso neutros que por supuesto alterarán la capacidad de



intercambio del HDL resultante. Por ejemplo, en la figura 2.7 se considera un bloque neutro, el tris-(8-hidroxi-quinolina) aluminio con formula  $Al(C_9H_6NO)_3$  (se nombrará como  $Alq_3$ ), que es un bloque atractivo ya que tiene enlaces coordinados Al-O y Al-N además de los anillos de benceno lo que daría al HDL centros de adsorción o de espaciamiento para otras especies que se hospeden en estos HDLs.

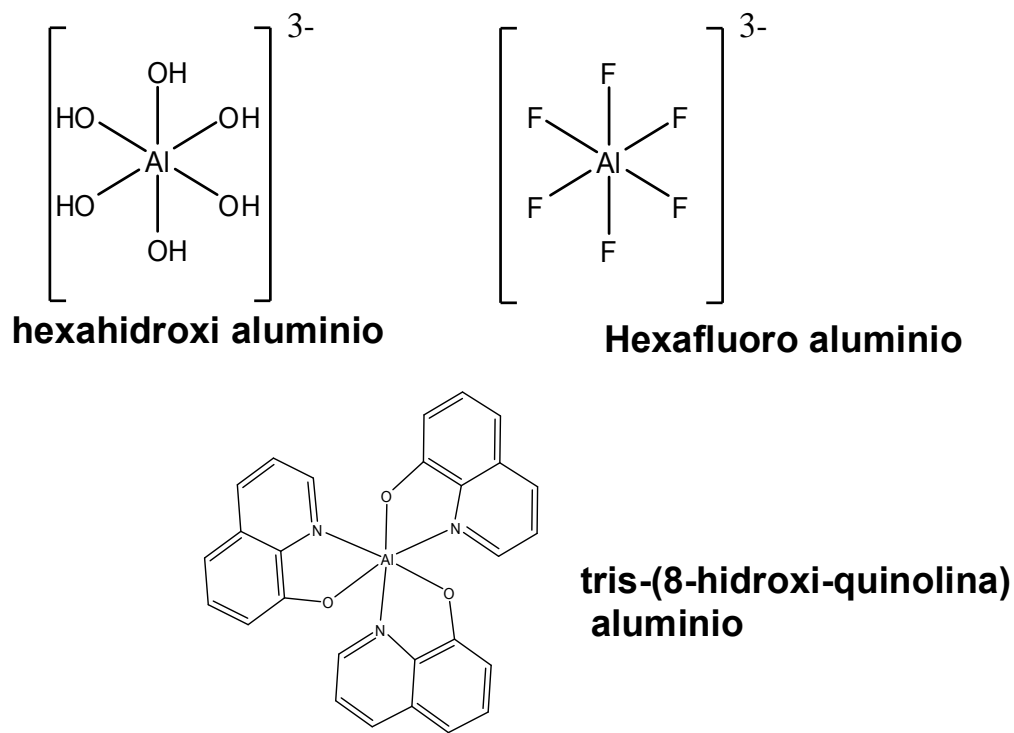


Figura 2.7 Bloques moleculares que pueden insertarse en las láminas tipo brucita de los HDLs.

La inserción de bloques moleculares permitirá tener láminas tipo brucita con diferentes fuerzas de atracción o repulsión hacia especies que se pueden hospedar en el espacio interlamina, ampliando así la versatilidad de los HDLs. Así, se plantearon los siguientes objetivos de la tesis.

# Capítulo 3

## Hipótesis

La introducción de la quinolina ( $C_{27}H_{18}AlN_3O_3$ ) y flúor en las láminas tipo brucita de los HDLs modificaran sus propiedades texturales.

## Objetivos

### 3.1 Objetivo general

Proponer una estrategia innovadora para la modulación de las propiedades fisicoquímicas de los HDLs. La estrategia se basa en reemplazar una parte de los  $OH^-$  estructurales en las láminas tipo brucita por  $F^-$  o ligantes orgánicos que se puedan coordinar a los cationes  $M^{2+}$  o  $M^{3+}$ .

### 3.2 Objetivos específicos

- Funcionalizar las láminas tipo brucita con iones electro-atractores  $F^-$ . Explorar el método sol-gel para esta tarea. Estudiar sistemáticamente el efecto del contenido de flúor en las propiedades estructurales.
- Funcionalizar las láminas tipo brucita con grupos tipo quelato. Explorar el método sol-gel para lograr agregar a los HDLs bloques moleculares del tipo quinolina,  $C_{27}H_{18}AlN_3O_3$ , en donde el aluminio está coordinado por enlaces covalentes de coordinación a grupos electro-donadores C-O-N.

# Capítulo 4

## Metodología

### 4.1 Materiales

En la presente tesis se reporta la preparación de la hidrotalcita con sustitución parcial de las unidades octaédricas  $(Al(OH)_6)^{3-}$  por  $(AlF_6)^{3-}$ , con el entendido de que la introducción del flúor implica la funcionalización con especies altamente electronegativas y la introducción de  $Al(C_9H_6NO)_3$  implica la funcionalización con especies electropositivas y también con alta densidad electrónica.

Los materiales se prepararon según el método sol-gel, ya que, como se explicó en la sección 2, éste método es el recomendable para modular finamente a las propiedades fisicoquímicas de los materiales. Todos los HDLs sintetizados fueron con aluminio y magnesio como los cationes trivalente y divalente, respectivamente. La atmosfera de síntesis no se controló para ser inerte y por tanto los aniones de compensación deben ser mayoritariamente carbonatos. Todos los reactivos utilizados en las diferentes síntesis se compraron en Aldrich (USA).

#### 4.1.1 HDL Mg-Al-CO<sub>3</sub>

El HDL de referencia se preparó por el método sol-gel usando tri-sec-butóxido de aluminio (ATB) y metóxido de magnesio (MgMet), como fuentes de aluminio y magnesio, respectivamente. El ATB se disolvió en etanol (EtOH= a 70 °C agitando por una hora. Se adicionó ácido nítrico 3 M por goteo. Se continuó con la agitación por una hora más y se enfrió el sistema a temperatura ambiente, adicionando enseguida ácido acético y la temperatura se disminuyó a 0 °C, entonces se adicionó el MgMet por goteo. El sistema se agitó por 24 h a temperatura ambiente y finalmente se le agregó agua desionizada, para obtener el sol. Los radios molares de los reactivos fueron ATB:EtOH=1:60, ATB:HNO<sub>3</sub>=1:0.03, ATB:AA=1:1, Mg<sup>2+</sup>:Al<sup>3+</sup>=3:1, y ATB:H<sub>2</sub>O=1:1. El sol fue

colocado en una bomba digestora y mantenida a 80°C por 24 h. Al final se evaporó el solvente y la muestra se secó a 100°C. La muestra sintetizada según este método se nombró HDL-Mg-Al-CO<sub>3</sub>.

La síntesis de los materiales fluorados y con quelato procedió exactamente como para la muestra HDL-Mg-Al-CO<sub>3</sub>, pero después de la adición de MgMet se agregó hexa-fluoro aluminato de sodio (AlF<sub>6</sub>Na<sub>3</sub>) disuelto en etanol o bien Tris-(8-hidroxi-quinolina) aluminio (Al(C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>NO)<sub>3</sub>), y se nombrará como Alq<sub>3</sub>) disuelto en dimetilformamida. La cantidad de estos reactivos se varió con el fin de obtener muestras con diferente contenido de quelato y flúor, según la tabla 4.1. La relación molar Mg<sup>2+</sup>:Al<sup>3+</sup> se mantuvo constante e igual a 3 en todas las muestras.

Nombre de la muestra	Porcentaje de unidades Al(OH) <sub>6</sub> reemplazadas	Agente reemplazante	Relación Mg/Al
F10-HDL-Mg-Al-CO <sub>3</sub>	10	(AlF <sub>6</sub> ) <sup>3-</sup>	3
F30-HDL-Mg-Al-CO <sub>3</sub>	30	(AlF <sub>6</sub> ) <sup>3-</sup>	3
F60-HDL-Mg-Al-CO <sub>3</sub>	60	(AlF <sub>6</sub> ) <sup>3-</sup>	3
Q10-HDL-Mg-Al-CO <sub>3</sub>	10	Al(C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> NO) <sub>3</sub>	3
Q30-HDL-Mg-Al-CO <sub>3</sub>	30	Al(C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> NO) <sub>3</sub>	3
Q60-HDL-Mg-Al-CO <sub>3</sub>	60	Al(C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> NO) <sub>3</sub>	3

Tabla. 4.1 Muestras de HDL sintetizadas por el método sol-gel.

## 4.2 Caracterización

### 4.2.1 Difracción de rayos X (DRX)

Se obtuvieron los patrones de difracción de los diferentes HDLs en un intervalo de 5° a 70°. Se utilizó un difractómetro Bruker AXS D8 Advance acoplado a un tubo de rayos X con ánodo de cobre y contador de centelleo. El fabricante reporta incertidumbre del 5%. La identificación de la fase hidrotalcita se hizo por comparación con las tarjetas del Comité Conjunto de Estándares de Difracción de Polvo (JCPDS Joint Committee on Powder Diffraction Standards) de la base de datos.

### **4.2.2 Espectroscopia de infrarrojo (FTIR)**

La espectroscopia de infrarrojo se aplicó teniendo en mente la caracterización de posibles modificaciones en las fuerzas de los enlaces debido a la funcionalización de las láminas tipo brucita.

Los espectros FTIR se adquirieron en un espectrofotómetro Perkin-Elmer modelo 6X con una resolución de  $2\text{ cm}^{-1}$ , a temperatura ambiente, se hicieron al menos 64 barridos antes de que el infrarrojo se tratara con la transformada de Fourier.

### **4.2.3 Espectroscopia de resonancia magnética nuclear de sólidos (RMN MAS)**

Con el fin de complementar la caracterización por DRX y FTIR, se procedió a la caracterización por RMN, que provee información detallada de la coordinación en los ambientes químicos locales de los átomos.

Los espectros  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{19}\text{F}$  RMN MAS con giro al ángulo magnético (Magic Angle Spinning) y  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  CP MAS en estado sólido se obtuvieron con pulsos sencillos de excitación en un espectrómetro Bruker Avance II. Los espectros de RMN  $^{27}\text{Al}$  se adquirieron bajo condiciones MAS utilizando una sonda Bruker MAS, y operando el espectrómetro a una frecuencia de 78.1 MHz. Se utilizaron pulsos cortos sencillos ( $\pi/2$ ). El pulso de  $90^\circ$  fue de  $2\ \mu\text{s}$  y los desplazamientos químicos se referenciaron al de una solución acuosa de cloruro de aluminio ( $\text{AlCl}_3$ ) 1M. Las muestras se empacaron en rotores de óxido de zirconio de 4mm de diámetro externo, la frecuencia MAS fue de 10 kHz. Todas las mediciones RMN se realizaron a temperatura ambiente ( $19^\circ\text{C}$ ).

Los espectros de RMN MAS de  $^{19}\text{F}$  se midieron operando el espectrómetro a 376.3 Hz, utilizando pulsos de  $\pi/2$  de 6 ms con un tiempo entre pulsos de 1 s; los desplazamientos químicos fueron referenciados a los de  $\text{CFCl}_3$  a 0 ppm.

Los espectros  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  CP/MAS RMN se adquirieron a una frecuencia de 75.422 MHz con una velocidad de giro de 5 kHz. Las condiciones  $^{13}\text{C}$  CP/MAS

RMN para el experimento de polarización  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  fueron: pulsos  $\pi/2$  de 4  $\mu\text{s}$ , tiempo de contacto de 1 ms, tiempo entre pulsos de 5 s, y al menos 5 000 barridos fueron acumulados. Los desplazamientos químicos se reportan tomando como referencia el desplazamiento a 38.2 ppm de adamantano sólido, relativo a tetra metil silano  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ .

#### **4.2.4 Análisis térmico (ATG)**

Se obtuvieron los termogramas de las muestras HDL en un equipo de análisis térmico, modelo Q500HR de la marca TA instruments-Waters LLC. El análisis se hizo desde temperatura ambiente hasta 900 °C, en flujo de nitrógeno de 40 ml/min.

#### **4.2.5 Adsorción-desorción de nitrógeno**

Las isothermas de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  fueron medidas a 77 K en un aparato volumétrico de adsorción, mini Sorp II de BEL Japan. Previo a las adsorciones, las muestras se desgasificaron a 350 °C por 7 h. El equipo opera en un intervalo de presiones entre los 0~123 kPa y una incertidumbre de  $\pm 1\text{Pa}$ .

El área superficial se calculó a partir de los datos de adsorción de  $\text{N}_2$ , aplicando el modelo BET (54) (Anexo). La distribución de tamaños de poro se determinó mediante el método BJH (54) (Anexo).

# Capítulo 5

## Resultados y discusión

### 5.1 Muestras fluoradas

#### 5.1.1 Estructura

En la figura 5.1 se comparan los difractogramas de RX de las muestras fluoradas al de la muestra sin flúor (HDL-Mg-Al-CO<sub>3</sub>).

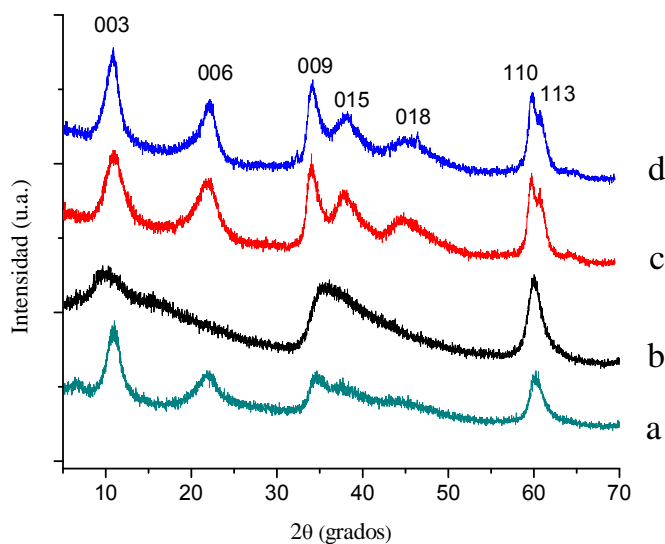


Figura 5.1 Difractogramas R-X de a) HDL-Mg-Al-CO<sub>3</sub>, b) F10-HDL-Mg-Al-CO<sub>3</sub>, c) F30-HDL-Mg-Al-CO<sub>3</sub> y d) F60-HDL-Mg-Al-CO<sub>3</sub>.

Los difractogramas de la figura 5.1 coinciden con la tarjeta de la hidrotalcita, independientemente de la presencia o ausencia de flúor. Si se toma como referencia la posición del pico del plano (110), la posición del plano (003) varía ligeramente con la presencia del flúor; no obstante, no es clara una tendencia entre la posición y el contenido de flúor. La muestra con el menor contenido de flúor, F10-HDL-Mg-Al-CO<sub>3</sub>, presenta el pico (003) a menor ángulo que la muestra sin flúor lo que significa que la distancia entre las láminas es mayor cuando hay flúor. Sin embargo, en las muestras con mayor contenido de flúor, el pico aparece a un ángulo mayor, lo que se traduce en distancias menores entre las láminas y

que se explica porque la atracción entre los aniones y las láminas son más fuertes. Esto se debe a que el flúor es capaz de formar enlaces fuertes por puente de hidrógeno.

A partir de los difractogramas de rayos-X se midió el tamaño de cristal de los HDLs. Para esto se midió el ancho de los picos (003) a media altura y se aplicó la ecuación de Scherrer (55). Para las muestras HDL-Mg-Al-CO<sub>3</sub> y F10-HDL-Mg-Al-CO<sub>3</sub> el tamaño de cristal es de 4 nm. Las muestras con mayor cantidad de flúor (30% y 60% de flúor) incrementan su tamaño a 5 nm y 7 nm, respectivamente. Al parecer, el flúor propicia un crecimiento de cristal debido a las interacciones fuertes del tipo Al-F- -H-O.

Los espectros FTIR de la figura 5.2 presentan diferencias significativas entre las muestras fluoradas y la libre de flúor. Por un lado, todos los espectros presentan la banda ancha entre 3700 y 3070 cm<sup>-1</sup>, que corresponde a la vibración de elongación del enlace O-H de los grupos metal-OH y H<sub>2</sub>O. Esta banda es mucho más asimétrica para la muestra F30-HDL-Mg-Al-CO<sub>3</sub>. En efecto, la forma de la banda, más intensa a números de onda menores, sugiere que en esta muestra el enlace O-H se debilita más que en las otras muestras, en otras palabras el hidrógeno interacciona más fuertemente con los iones fluoruro. Este resultado puede interpretarse como que alrededor del 30% de reemplazo de unidades Al(OH)<sub>6</sub> es el máximo que se puede lograr en las láminas tipo brucita y que cantidades mayores puede conducir a una mezcla meramente física de hidrotalcita con Na<sub>3</sub>Al(OH)<sub>6</sub> y sus complejos derivados hidrolizados (56). Por otro lado, la banda de deformación en el plano de H<sub>2</sub>O se encuentra a 1630 cm<sup>-1</sup> para la muestra sin flúor pero alrededor de 1650 cm<sup>-1</sup> para las muestras con flúor, confirmando que la fuerza de atracción de las láminas tipo brucita se modifica con la presencia del flúor. El hecho de que el número de onda para este modo normal de vibración sea mayor puede interpretarse como una estabilización u ordenamiento de las moléculas de agua vía puentes de hidrógeno F•••H-O. Por último, la presencia de flúor también tiene consecuencias en la forma en que interaccionan los aniones carbonato y las láminas tipo brucita; en el caso de la



muestra libre de flúor las vibraciones propias del ión carbonato con simetría  $D_{3h}$  a  $1083$  y  $1412\text{ cm}^{-1}$  son las únicas que se observan, pero cuando existe flúor en la muestra, las señales adicionales entre  $1400$  y  $1500\text{ cm}^{-1}$  indican que los aniones adquieren simetría  $C_{2v}$ . De este resultado se concluye que la forma planar del ion carbonato no es la que prevalece cuando existe flúor en las láminas tipo brucita.

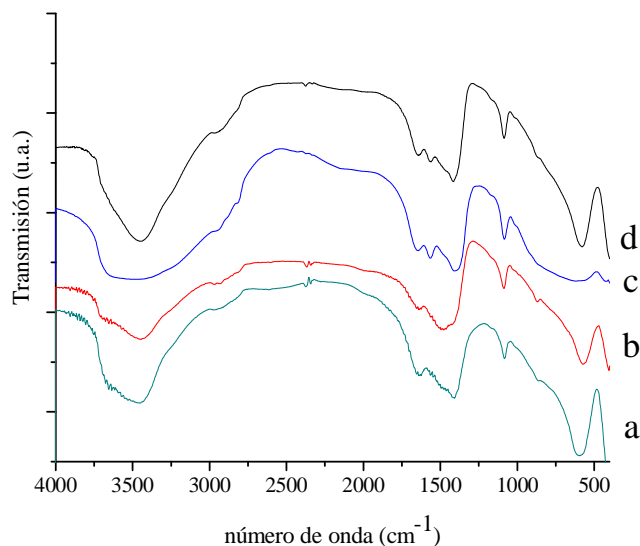


Figura 5.2 Espectros FTIR de a) HDL-Mg-Al- $\text{CO}_3$ , b) F10-HDL-Mg-Al- $\text{CO}_3$ , c) F30-HDL-Mg-Al- $\text{CO}_3$  y d) F60- HDL-Mg-Al- $\text{CO}_3$ .

La figura 5.3 incluye los espectros  $^{27}\text{Al}$  RMN MAS de las muestras que contienen flúor. Independientemente de la cantidad de flúor, siempre se observa un solo pico a  $8\text{ ppm}$  que corresponde a especies de aluminio en coordinación octaédrica, la posición del pico es la misma para todas las muestras pero es ligeramente más ancho conforme aumenta la concentración de flúor. Esto puede explicarse por una variación en la densidad electrónica debida a la presencia de las especies altamente electronegativas unidas al aluminio y además a variaciones en la simetría de los aluminios. En efecto, aunque el bloque  $(\text{AlF}_6)^{3-}$  reemplace a  $(\text{Al}(\text{OH})_6)^{3-}$ , existirán aluminios con diferentes segundos y terceros vecinos.

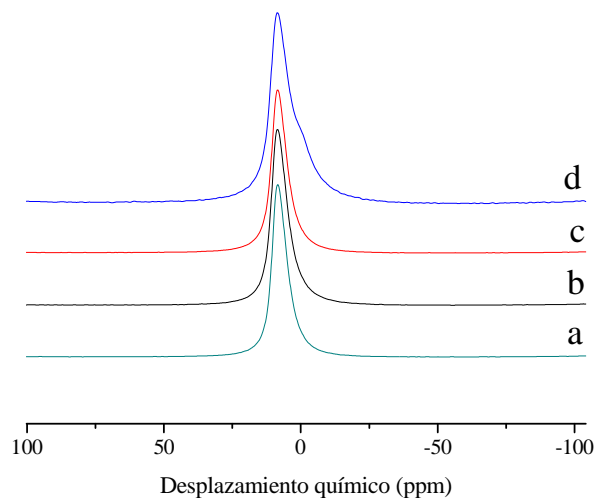


Figura 5.3 Espectros  $^{27}\text{Al}$  RMN MAS de HDL sin flúor a) HDL-Mg-Al- $\text{CO}_3$ , y con flúor b) F10-HDL-Mg-Al- $\text{CO}_3$ , c) F30-HDL-Mg-Al- $\text{CO}_3$  y d) F60-HDL-Mg-Al- $\text{CO}_3$ .

La figura 5.4 presenta los espectros  $^{19}\text{F}$  RMN MAS de las muestras fluoradas. Dos picos isotrópicos se observaron a -181 y -163 ppm, independientemente de la cantidad de flúor que se incorporó al HDL. Ninguno de estos picos corresponde a bloques  $(\text{AlF}_6)^{3-}$ . La señal de RMN  $^{19}\text{F}$  para  $(\text{AlF}_6)^{3-}$  se ha reportado en -190 ppm, y la de unidades  $\text{AlO}_5\text{F}$  (16) aparece usualmente a -120 ppm. Es decir, cuanto mayor es el desplazamiento químico, más alto es el número de átomos de oxígeno que sustituyen al flúor en el aluminio octaédrico. Por lo tanto, se puede concluir que, el método sol-gel permite una síntesis de HDLs donde los bloques  $(\text{AlF}_6)^{3-}$  y  $(\text{Al}(\text{OH})_6)^{3-}$  se mezclan de tal manera que los aluminios están rodeados de seis primeros vecinos pero que estos no son solo OH o F sino una mezcla de ambos. Además los segundos vecinos no son siempre los mismos, en realidad, la inclusión de  $(\text{AlF}_6)^{3-}$  en las láminas tipo brucita ocurre probablemente al azar, lo que implica que la primera esfera de coordinación de flúor contiene ambos cationes,  $\text{Al}^{3+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$ , por lo tanto, deben estar presentes ambientes de  $\text{FMg}_5$  y  $\text{FMg}_4$ , y los valores del desplazamiento químico ( $\delta$ ) son consistentes con los observados anteriormente (57).

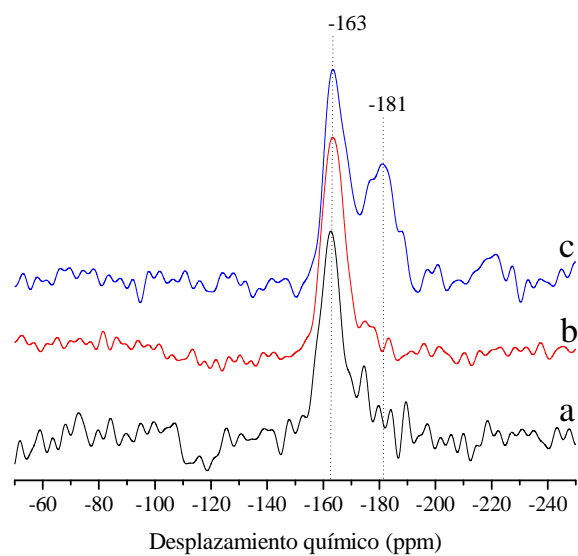


Figura 5.4 Espectros  $^{19}\text{F}$  RMN MAS de HDL fluorados: a) F10-HDL-Mg-Al- $\text{CO}_3$ , b) F30-HDL-Mg-Al- $\text{CO}_3$  y c) F60-HDL-Mg-Al- $\text{CO}_3$ .

### 5.1.2 Propiedades térmicas

Los termogramas de las muestras HDL-Mg-Al-CO<sub>3</sub>, F10-HDL-Mg-Al-CO<sub>3</sub>, F30-HDL-Mg-Al-CO y F60-HDL-Mg-Al-CO<sub>3</sub> se presentan en la figura 5.5.

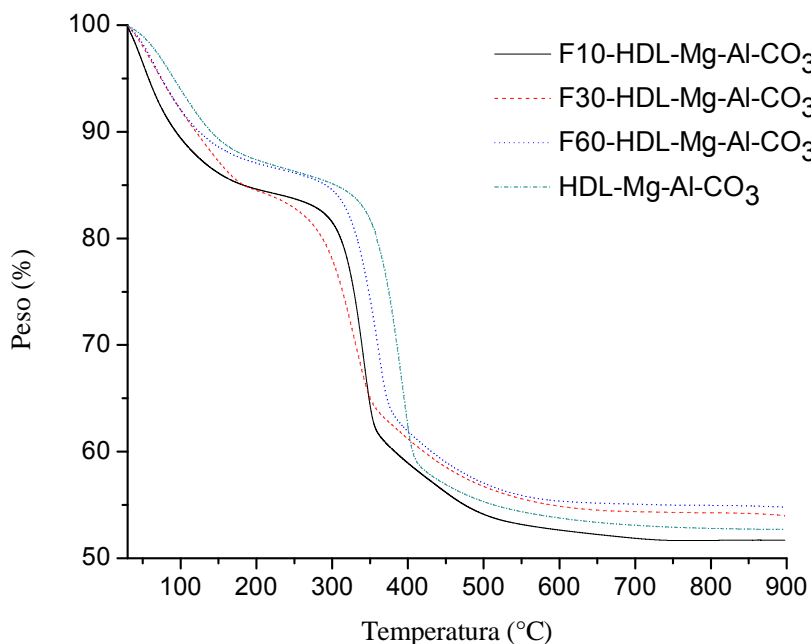


Figura 5.5 Curvas termogravimétricas de los HDL-Mg-Al-CO<sub>3</sub> con AlF<sub>6</sub>Na<sub>3</sub>.

Los perfiles de las muestras fluoradas son ligeramente diferentes al de la muestra sin flúor. Inicialmente, la muestra con menor contenido de flúor pierde ligeramente más peso entre 30 y 150 °C que las otras dos muestras, lo que parece un poco contradictorio ya que la muestra con mayor cantidad de flúor y la que no tiene flúor se comportan de manera similar en esta primera etapa que corresponde a la pérdida de agua fisisorbida en la superficie de las partículas de HDL. De hecho, el que la muestra HDL-Mg-Al-CO<sub>3</sub>, y F60-HDL-Mg-Al-CO<sub>3</sub> se comporten similarmente en esta etapa no es sorprendente ya que se relaciona con la cantidad de área expuesta al medio ambiente y que se satura de agua. Posteriormente, la segunda pérdida de peso corresponde a la descarbonatación y deshidroxilación (200-500 °C) lo que lleva a la formación de la estructura periclasa. En esta etapa el contenido de flúor ya es determinante y las curvas se cruzan para

que a 400 °C se observe que la muestra con menos contenido de flúor es la que más peso ha perdido, seguida de la muestra con un contenido moderado de flúor y de la muestra con la mayor cantidad de flúor, es decir que a mayor cantidad de flúor las especies interlaminares se estabilizan más, probablemente debido a fuertes interacciones Al-F---H-O, es decir, por puentes de hidrógeno fuertes. No obstante, la curva de la muestra sin flúor tiene la mayor concentración de OH y se deshidroxila en esta etapa, perdiendo más peso. Esta interpretación parece confirmarse ya que al final del registro de estas curvas la deshidroxilación es completa en esta muestra sin flúor y pierde más peso que F30-HDL-Mg-Al-CO<sub>3</sub>, F60-HDL-Mg-Al-CO<sub>3</sub>, la curva de HDL-Mg-Al-CO<sub>3</sub> solo está por encima de F10-HDL-Mg-Al-CO<sub>3</sub>. No es claro porque la muestra con el menor contenido de flúor pierde menos peso que la muestra HDL-Mg-Al-CO<sub>3</sub>.

### 5.1.3 Textura

La figura 5.6 muestra las isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> para F-HDL-Mg-Al-CO<sub>3</sub> con 0, 10, 30 y 60 % de unidades remplazadas (AlOH)<sub>6</sub><sup>3-</sup> por (AlF<sub>6</sub>)<sup>3-</sup>.

En las isotermas de la figura 5.6, la mayor parte del nitrógeno se adsorbe a presiones relativas altas, lo que está de acuerdo con la mesoporosidad que normalmente exhiben los materiales HDL. Las cuatro isotermas obedecen a la del tipo IV, según la IUPAC.

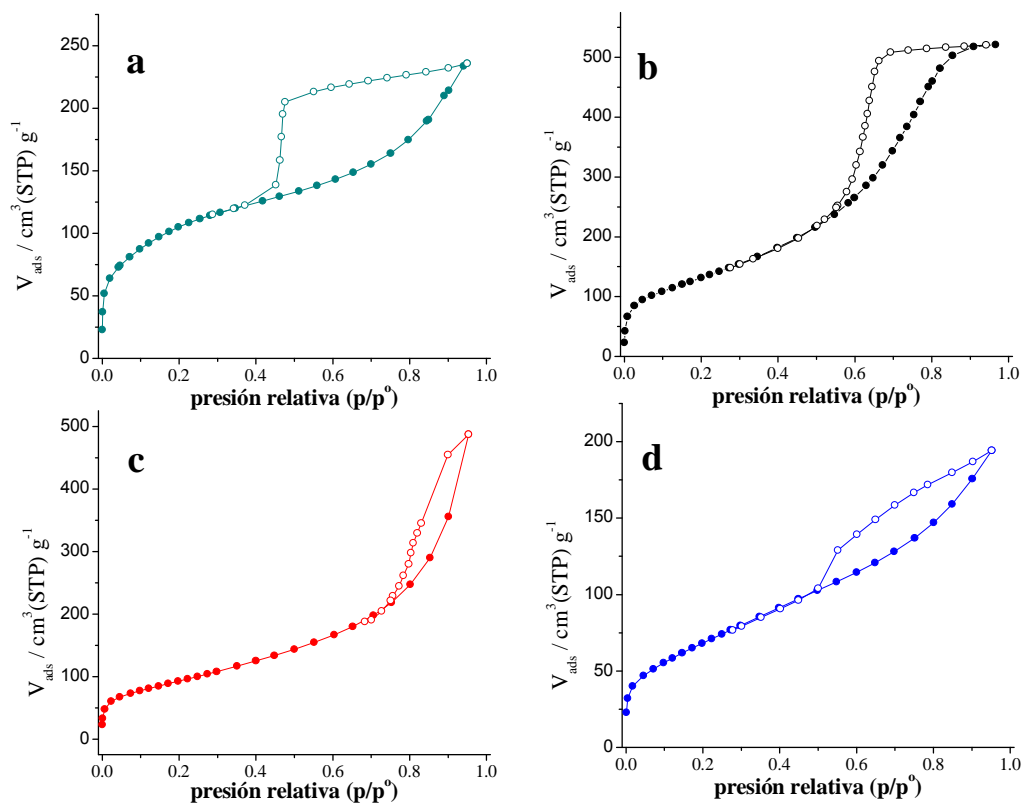


Figura 5.6 Isothermas de adsorción-desorción de  $N_2$  en: a) HDL-Mg-Al- $CO_3$ , b) F10-HDL-Mg-Al- $CO_3$ , c) F30-HDL-Mg-Al- $CO_3$  y d) F60-HDL-Mg-Al- $CO_3$ .

La isoterma de HDL-Mg-Al- $CO_3$  tiene una histéresis del tipo II según la IUPAC; se caracteriza por presentar una curva de desorción un poco más vertical respecto a la curva de adsorción. La isoterma de F10-HDL-Mg-Al- $CO_3$  tiene una histéresis del tipo I, de manera que el tamaño y forma del poro son uniformes. Las isothermas F30-HDL-Mg-Al- $CO_3$  y F60-HDL-Mg-Al- $CO_3$  tienen una histéresis del tipo III, su tamaño y forma del poro no son uniformes, son características de materiales compuestos por partículas laminares. Así, la variación en la forma de la histéresis es función de la cantidad de flúor en la muestra, lo que también sugiere que el área superficial y el volumen de poro deben variar. En este sentido, la tabla 5.1 reporta los valores de área específica y diámetro de poro medidos según el método BET y BJH, respectivamente.

Muestras	Área superficial BET ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$V_p$ [ $\text{cm}^3(\text{STP})/\text{g}^{-1}$ ]	Dp (nm)
HDL-Mg-Al- $\text{CO}_3$	310.4	71.3	2.4
F10-HDL-Mg-Al- $\text{CO}_3$	486.5	111.8	6.2
F30-HDL-Mg-Al- $\text{CO}_3$	338.3	77.7	3.3
F60-HDL-Mg-Al- $\text{CO}_3$	252.2	57.9	2.4

Tabla 5.1 Parámetros texturales derivados de la adsorción de nitrógeno y aplicando el método BET y BJH.

Contenidos bajos y moderados de flúor conducen a un incremento en el área superficial pero una muy alta cantidad de flúor tiene un efecto negativo en este parámetro textural, el área disminuye. Esta tendencia también se sigue en lo que al tamaño de poro como se muestra en la figura 5.7.

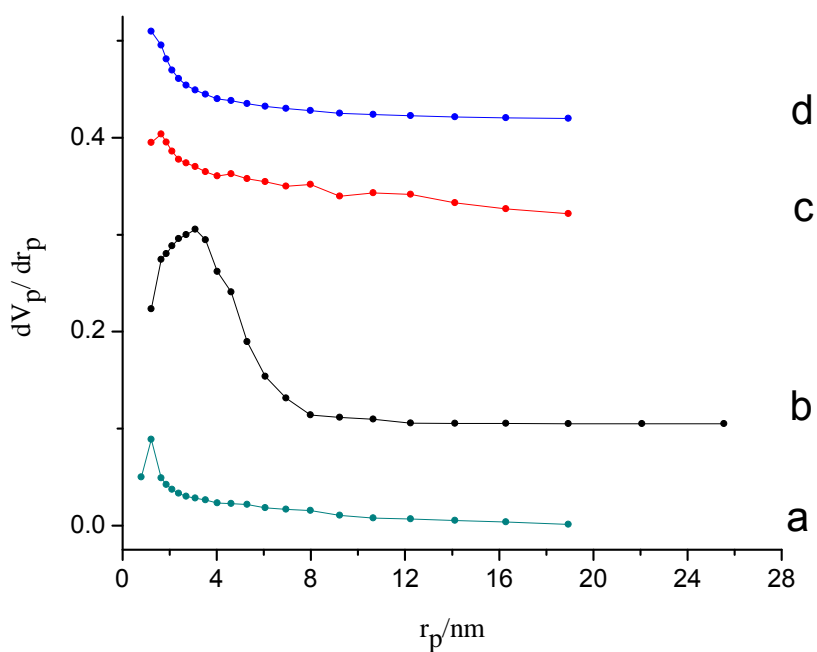


Figura 5.7 Radios de los poros en: a) HDL-Mg-Al- $\text{CO}_3$ , b) F10-HDL-Mg-Al- $\text{CO}_3$ , c) F30-HDL-Mg-Al- $\text{CO}_3$  y d) F60-HDL-Mg-Al- $\text{CO}_3$ .

El diámetro de poro en la muestra F10-HDL-Mg-Al- $\text{CO}_3$  es mayor que en HDL-Mg-Al- $\text{CO}_3$ , mostrando que cantidades pequeñas de flúor favorecen la mesoporosidad del material. Sin embargo, cantidades muy altas de flúor inducen

que el diámetro disminuya nuevamente y la muestra F60-HDL-Mg-Al-CO<sub>3</sub> alcanza el mismo diámetro de poro que la muestra sin flúor. No obstante, el área de F60-HDL-Mg-Al-CO<sub>3</sub> está por debajo del HDL-Mg-Al-CO<sub>3</sub>, por lo que se debe concluir que a altos contenidos de flúor la muestra se compacta, perdiéndose así porosidad.

### 5.1.4 Las consecuencias de la fluoración de los HDLs

Las modificaciones en la estructura y en la textura de los HDLs, inducidas por la presencia del flúor, deberían verse reflejadas en sus propiedades fisicoquímicas, particularmente en su acidez y basicidad. Así, con esto en mente, se adsorbió NH<sub>3</sub> y se cuantificó por desorción a temperatura programada (TPD). El amoníaco (NH<sub>3</sub>) es una molécula que comúnmente se usa como sonda para cuantificar la acidez superficial (58). En la Tabla 5.2 se presentan las cantidades de NH<sub>3</sub> adsorbidas en los HDLs fluorados y en el HDL libre de flúor. Con el fin de evitar el efecto de la variación en la superficie específica del HDL, las cantidades de NH<sub>3</sub> se reportan en mmol/m<sup>2</sup>. La adsorción de NH<sub>3</sub> mostró la presencia de sitios ácidos de fuerza diferente, lo que es habitual en muestras de HDL. Tres intervalos de temperatura diferentes se identificaron en los perfiles de TPD: I de 200 a 300 °C, II de 300 a 400 °C, y III a partir de 400 hasta 500 °C. Así, se puede decir que en los HDLs existen sitios ácidos débiles (I), moderados (II) y fuertes (III).

Muestra	Adsorción NH <sub>3</sub>			Total
	I	II	III	
<b>HDL-Mg-Al-CO<sub>3</sub></b>	0.38	1.06	0.50	1.94
<b>F10-HDL-Mg-Al-CO<sub>3</sub></b>	0.71	2.89	0.41	4.01
<b>F30-HDL-Mg-Al-CO<sub>3</sub></b>	0.80	6.03	1.33	8.16
<b>F60-HDL-Mg-Al-CO<sub>3</sub></b>	0.69	2.96	0.57	4.22

Tabla 5.2 NH<sub>3</sub> adsorbido ((mmol/m<sup>2</sup>) x 10<sup>3</sup>) en muestras de HDLs, obtenido por medición TPD.



La fluoración de las muestras aumenta significativamente el número de sitios ácidos, particularmente de los sitios ácidos con una fuerza moderada como lo caracteriza la adsorción de  $\text{NH}_3$ , tabla 5.2 y figura 5.8. Estos materiales podrían entonces usarse como catalizadores ácido base, por ejemplo en reacciones de condensación, en donde frecuentemente se requieren sitios ácidos para estabilizar aniones y después hacerlos reaccionar mediante una reacción de condensación tipo Michael o aldólica.

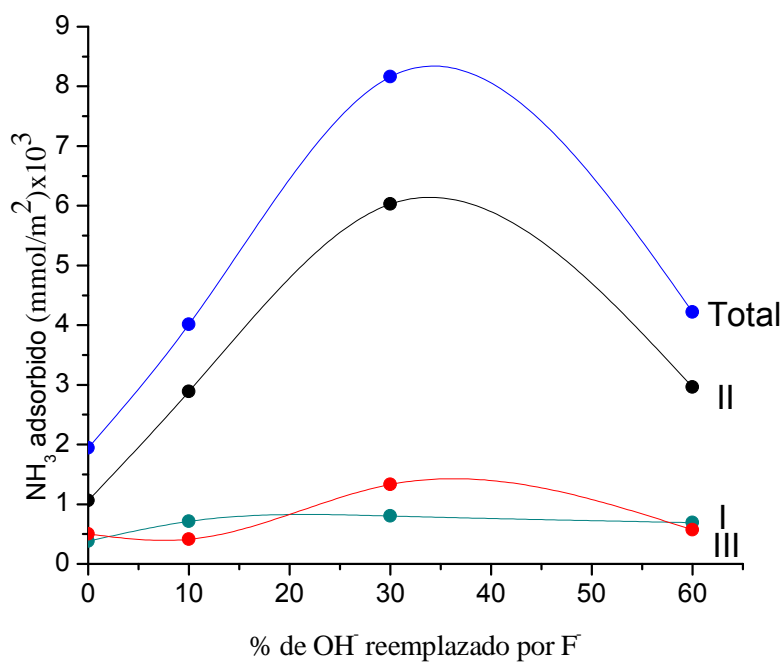


Figura 5.8 Adsorción de  $\text{NH}_3$  en muestras HDLs.

## 5.2 Muestras con quinolina

### 5.2.1 Estructura

La figura 5.9 muestra el difractograma de las muestras Q10-HDL-Mg-Al-CO<sub>3</sub>, Q30-HDL-Mg-Al-CO<sub>3</sub> y Q60-HDL-Mg-Al-CO<sub>3</sub>.

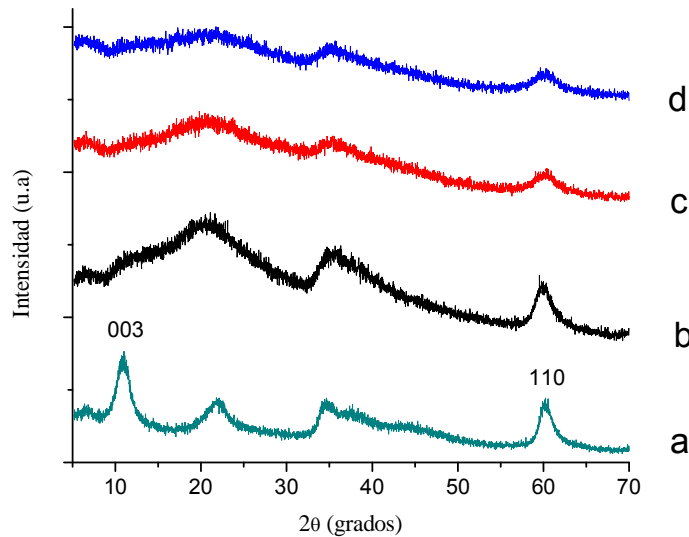


Figura 5.9 Difractograma R-X de a) HDL-Mg-Al-CO<sub>3</sub>, b) Q10-HDL-Mg-Al-CO<sub>3</sub>, c) Q30-HDL-Mg-Al-CO<sub>3</sub> y d) Q60-HDL-Mg-Al-CO<sub>3</sub>.

La introducción de quinolina en los HDL provoca que el patrón DRX cambie significativamente. Por ejemplo, la posición del pico (003) ya no es precisa, a bajos contenidos de quinolina, se observa un pico muy ancho y asimétrico que podría centrarse en un ángulo  $2\theta$  cerca de 22 grados. No obstante, el pico 110 si es visible en todos los patrones y su posición es similar en todas las muestras, este pico no es el característico del apilamiento en el eje z. Esto sugiere que el HDL si se forma pero que hay un desorden estructural en el apilado de las láminas tipo brucita como consecuencia de la presencia de la quinolina.

En las muestras HDLs con quinolina no se midió el tamaño de cristal debido a que los picos de la familia de planos (003) están muy poco definidos.

Los espectros de infrarrojo de las muestras con quinolina se comparan al correspondiente de la muestra sin quinolina, figura 5.10. Todas las muestras exhiben un espectro con una banda ancha entre  $3600$  y  $3000\text{ cm}^{-1}$  que es la característica de la elongación del enlace O-H. Además, las muestras con quinolina presentan las bandas poco intensas primero entre  $3000$  y  $2600\text{ cm}^{-1}$  y también alrededor de  $1450\text{ cm}^{-1}$ , que se deben atribuir a los C-H de los anillos aromáticos de la quinolina. Las bandas de absorción características de deformación del anillo aromático también se aprecian entre  $600$  y  $950\text{ cm}^{-1}$  para las muestras con quinolina. La banda debida a Al-O de la quinolina se observa claramente en  $1264\text{ cm}^{-1}$ . Esta vez, sin embargo, es difícil de concluir que la introducción de las unidades octaédricas  $\text{Alq}_3$  influye en la orientación que adquieren los aniones interlaminares carbonato. En efecto, no existen bandas bien definidas entre  $1400$  y  $1600\text{ cm}^{-1}$ , por el contrario, la banda de  $\text{CO}_3^{2-}$  con simetría  $D_{3h}$  aparece a  $1412\text{ cm}^{-1}$  para HDL-Mg-Al- $\text{CO}_3$  y se desplaza a  $1390\text{ cm}^{-1}$  para Q10-HDL-Mg-Al- $\text{CO}_3$  y Q30-HDL-Mg-Al- $\text{CO}_3$ , y a  $1385\text{ cm}^{-1}$  para Q60-HDL-Mg-Al- $\text{CO}_3$ . También la banda de deformación en el plano del agua se desplaza de  $1630\text{ cm}^{-1}$  (muestra sin quinolina) a  $1663\text{ cm}^{-1}$  (muestras con quinolina). Esta vez, este efecto no puede atribuirse a la interacción de  $\text{H}_2\text{O}$  y aniones con las hojas tipo brucita debido a que la fuerte nube de electrones  $\pi$  debería impedir esta interacción, por el contrario debería haber una repulsión de tal manera que se favorece una fuerte interacción carbonatos-agua.

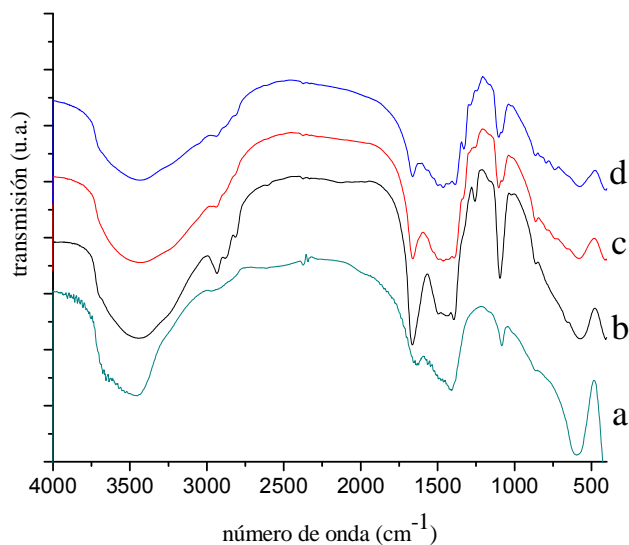


Figura 5.10 Espectros FTIR de a) HDL-Mg-Al-CO<sub>3</sub>, b) Q10-HDL-Mg-Al-CO<sub>3</sub>, c) Q30-HDL-Mg-Al-CO<sub>3</sub> y d) Q60- HDL-Mg-Al-CO<sub>3</sub>.

La figura 5.11 incluye los espectros <sup>27</sup>Al RMN MAS de las muestras que contienen Alq<sub>3</sub>. Independientemente de la cantidad de quinolina, siempre se observa un solo pico a 9 ppm que corresponde a especies de aluminio en coordinación octaédrica, la posición del pico es la misma para todas las muestras pero se ensancha ligeramente cuando la concentración de quinolina aumenta. Esto puede atribuirse a una variación en la densidad electrónica debida a la presencia de los anillos aromáticos unidos al aluminio y además a variaciones en la simetría de los aluminios ya que aunque el bloque Alq<sub>3</sub> reemplace a (Al(OH)<sub>6</sub>)<sup>3-</sup>, existirán aluminios con diferentes segundos vecinos, además de que las cargas de las láminas dependen de la homogeneidad en la distribución de Alq<sub>3</sub>.

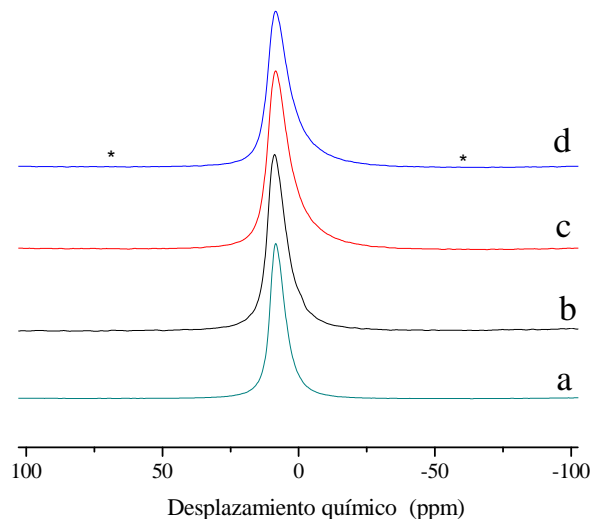


Figura 5.11 Espectros  $^{27}\text{Al}$  RMN MAS de a) HDL-Mg-Al- $\text{CO}_3$ , b) Q10-HDL-Mg-Al- $\text{CO}_3$ , c) Q30-HDL-Mg-Al- $\text{CO}_3$  y d) Q60- HDL-Mg-Al- $\text{CO}_3$ . \* indica bandas de rotación (10 kHz).

Los espectros  $^{13}\text{C}$  RMN MAS de las muestras HDL con quinolina se presentan en la figura 5.12. Como espectro de referencia se incluyó el espectro de  $\text{Alq}_3$  puro (espectro a), en donde se asignaron los picos de resonancia a los diferentes carbonos de  $\text{Alq}_3$  y de acuerdo a la numeración de la estructura incluida en la misma figura. Las posiciones de los picos y las intensidades corresponden al isómero  $\alpha$  de  $\text{Alq}_3$  (59; 60). Este isómero alfa corresponde al isómero meridional con simetría  $\text{C}_1$  y es en general el más estable para  $\text{Alq}_3$ . No obstante, cuando una pequeña cantidad de  $\text{Alq}_3$  se incorpora al HDL, los desplazamientos químicos de  $\text{Alq}_3$  se modifican, aunque no es muy clara la identificación de un nuevo isómero debido a la baja intensidad de las señales entre 110 y 150 ppm; lo que sí es claro es el desdoblamiento de la línea de resonancia del carbón 8 lo que de alguna manera confirma la incorporación de  $\text{Alq}_3$  en las hojas tipo brucita ya que el oxígeno es susceptible de enlazarse a magnesios. El espectro de la muestra Q30-HDL-Mg-Al- $\text{CO}_3$  difiere significativamente de  $\text{Alq}_3$  y también de Q10-HDL-Mg-Al- $\text{CO}_3$ . De hecho, con los cambios en intensidad y posiciones de los picos que experimenta el espectro Q30-HDL-Mg-Al- $\text{CO}_3$ , se puede decir que en esta muestra el  $\text{Alq}_3$  es una mezcla de isómeros facial o  $\gamma$  (simetría  $\text{C}_3$ ) y también

amorfo. Este resultado es relevante ya que las propiedades ópticas de Alq<sub>3</sub> son fuertemente dependientes de la isomería y algunas veces es muy difícil favorecer el isómero gamma con respecto al alfa que es muy estable. Finalmente, cuando la muestra contiene una alta cantidad de Alq<sub>3</sub>, el espectro reviene a la forma del Alq<sub>3</sub> puro pero el carbón 8 siempre experimenta un cambio lo que evidencia que una parte de Alq<sub>3</sub> sí interacciona en las láminas tipo brucita pero que una gran parte se ha ensamblado por interacciones  $\pi$ - $\pi$  para dar el isómero  $\alpha$  nuevamente.

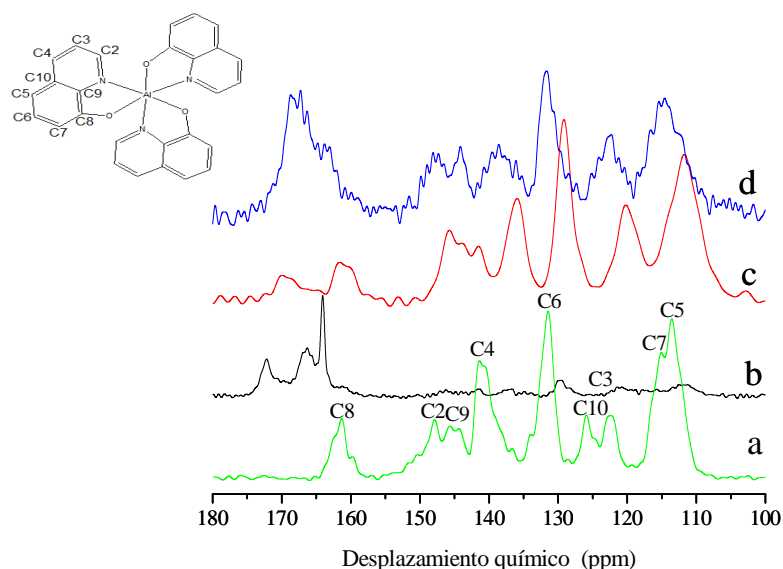


Figura 5.12 Espectros <sup>13</sup>C RMN MAS de a) Alq<sub>3</sub>, b) Q10-HDL-Mg-Al-CO<sub>3</sub>, c) Q30-HDL-Mg-Al-CO<sub>3</sub> y d) Q60- HDL-Mg-Al-CO<sub>3</sub>. La estructura incluida en la esquina izquierda tiene los carbonos numerados para la asignación de los picos en los espectros.

## 5.2.2 Propiedades térmicas

La figura 5.13 muestra los termogramas de los HDLs conteniendo quinolina, como muestras de referencia también se incluyeron los perfiles de la muestra sin quinolina y de la quinolina.

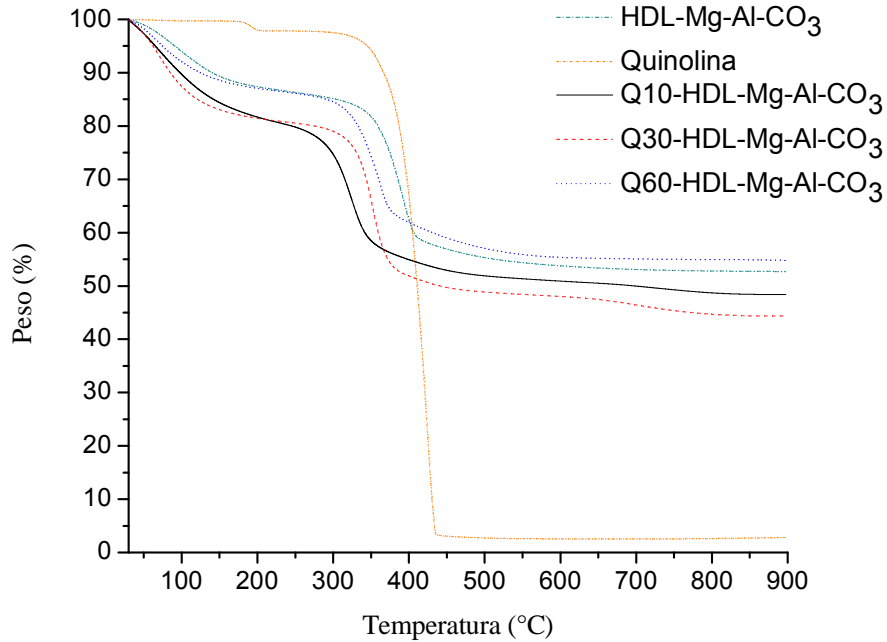


Figura 5.13 Curvas termogravimétricas de los HDL-Mg-Al-CO<sub>3</sub> dopadas con Al(C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>NO)<sub>3</sub>.

La quinolina se descompone en un intervalo muy claro, de 350 a 440 °C. Las muestras que contienen Al(C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>NO)<sub>3</sub> se comportan diferentes a la muestra sin Al(C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>NO)<sub>3</sub>. Las muestras Q10-HDL-Mg-Al-CO<sub>3</sub>, Q30-HDL-Mg-Al-CO<sub>3</sub> y Q60-HDL-Mg-Al-CO<sub>3</sub> pierden más peso que HDL-Mg-Al-CO<sub>3</sub> entre 30 y 180 °C, etapa que corresponde a la pérdida de agua adsorbida en la superficie. Este efecto de hacer menos hidrofílica la superficie del HDL cuando se funcionaliza con quinolina puede deberse a que algunos grupos orgánicos queden expuestos a la superficie. La etapa donde se registra la máxima pérdida de peso ocurre entre 200 y 450 °C para todas las muestras. En esta etapa se espera que las muestras con quinolina pierdan masa proporcionalmente al contenido de quinolina pero aunque esto ocurre para las muestras Q30-HDL-Mg-Al-CO<sub>3</sub> y Q10-HDL-Mg-Al-CO<sub>3</sub> no ocurre para la muestra Q60-HDL-Mg-Al-CO<sub>3</sub> que es incluso la que al final del análisis ha perdido la menor cantidad de peso. Esta aparente menor cantidad de peso no debería entenderse como una estabilización de la quinolina en el HDL porque la quinolina está en exceso, así muy probablemente los productos de la descomposición se adsorbieron en la muestra. Además debería tomarse en

cuenta que aparentemente, como lo sugiere el análisis RMN, hay cambios en la isomería de  $Alq_3$  cuando se incorpora al HDL, los cuales también se comportan térmicamente diferentes (61).

### 5.2.3 Textura

La figura 5.14 muestra las isotermas de adsorción-desorción de  $N_2$  en Q-HDL-Mg-Al- $CO_3$  con un porcentaje variable de unidades de  $Al(OH)_6^{3-}$  remplazadas por  $Al(C_9H_6NO)_3$ . Las cuatro isotermas son del tipo IV de acuerdo con la clasificación de la IUPAC.

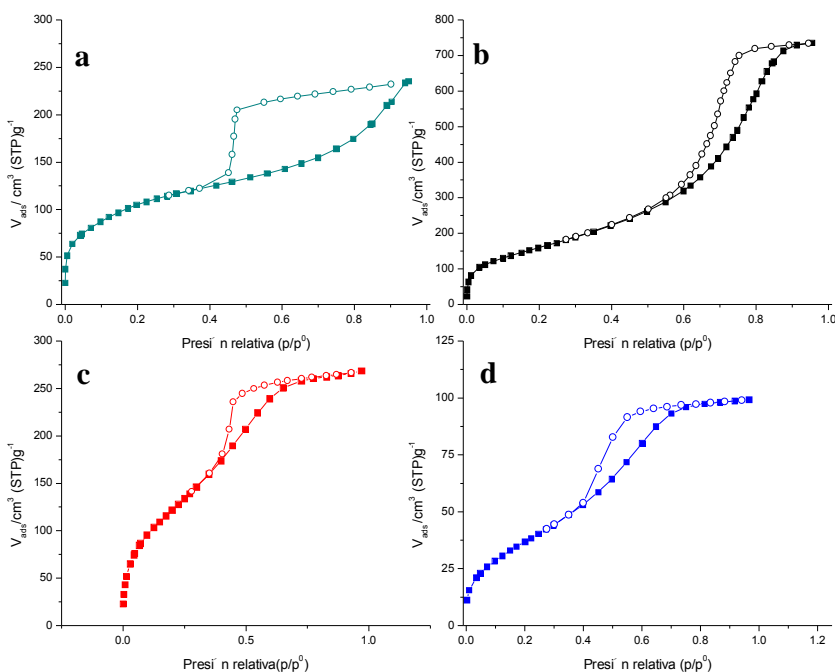


Figura 5.14 Isotermas de adsorción-desorción de  $N_2$  en: a) HDL-Mg-Al- $CO_3$ , b) Q10-HDL-Mg-Al- $CO_3$ , c) Q30-HDL-Mg-Al- $CO_3$  y d) Q60-HDL-Mg-Al- $CO_3$ .

La isoterma de HDL-Mg-Al- $CO_3$  tiene una histéresis del tipo II, las isotermas de Q10-HDL-Mg-Al- $CO_3$ , Q30-HDL-Mg-Al- $CO_3$  y Q60-HDL-Mg-Al- $CO_3$  presentan una histéresis de tipo I, es decir, se caracteriza por tener una distribución de tamaños y forma de poros uniformes, lo que es habitual para un HDL sintetizado por sol-gel.



El contenido de quinolina tiene influencia en el punto de cierre del ciclo de histéresis, entre más alto el contenido de quinolina, más baja la presión relativa a la que el ciclo cierra. Esto puede interpretarse como que, a mayor cantidad de orgánico, la condensación en los poros es mayor y más difícilmente se desorbe en la forma como se adsorbió, esto puede ser un indicio de que se crean poros irregulares más irregulares.

En la tabla 5.3 se resumen los valores de los parámetros texturales obtenidos por los métodos BET y BJH.

Muestras	Área superficial BET (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>p</sub> [cm <sup>3</sup> (STP)/g <sup>-1</sup> ]	Dp (nm)
HDL-Mg-Al-CO <sub>3</sub>	310.4	71.3	2.4
Q10-HDL-Mg-Al-CO <sub>3</sub>	598.8	137.6	7.1
Q30-HDL-Mg-Al-CO <sub>3</sub>	472.1	108.5	3.3
Q60-HDL-Mg-Al-CO <sub>3</sub>	144.6	33.2	3.7

Tabla 5.3 Parámetros texturales derivados de la adsorción de nitrógeno y aplicando el método BET y BJH.

El HDL con la menor cantidad de quinolina aumenta significativamente su área específica si se compara con la muestra de referencia (sin quinolina). De hecho, el área de 598.8 m<sup>2</sup>/g de Q10-HDL-Mg-Al-CO<sub>3</sub> es la más alta que se ha reportado para un HDL. No obstante, incrementar mucho la cantidad de quinolina conlleva a una disminución del área. Esta tendencia no es difícil de explicar ya que como se mostró por RMN y DRX, aparentemente hay mucho material amorfo que debe ser un material enriquecido en Alq<sub>3</sub> y solo parte del material es un HDL híbrido.

La figura 5.15 muestra la distribución de diámetros de poro en las muestras HDL-Mg-Al-CO<sub>3</sub>, Q10-HDL-Mg-Al-CO<sub>3</sub>, Q30-HDL-Mg-Al-CO<sub>3</sub> y Q60-HDL-Mg-Al-CO<sub>3</sub>.

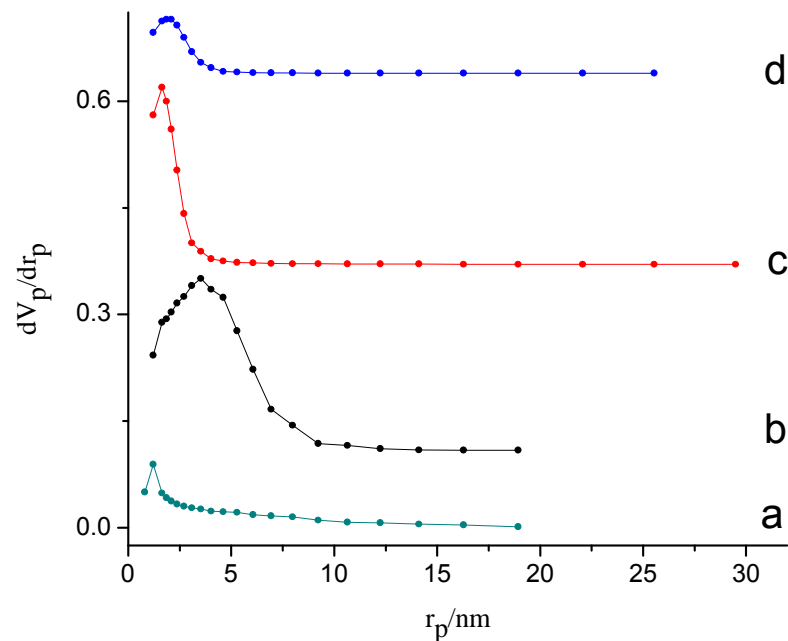


Figura 5.15 Radios de los poros en: a) HDL-Mg-Al-CO<sub>3</sub>, b) Q10-HDL-Mg-Al-CO<sub>3</sub>, c) Q30-HDL-Mg-Al-CO<sub>3</sub> y d) Q60-HDL-Mg-Al-CO<sub>3</sub>.

Con respecto a la muestra HDL-Mg-Al-CO<sub>3</sub>, el diámetro de poro aumenta y la distribución es más amplia cuando la muestra se funcionaliza con quinolina en bajas concentraciones, es el caso de la muestra Q10-HDL-Mg-Al-CO<sub>3</sub>. Sin embargo, la distribución vuelve a ser estrecha y el poro pequeño cuando se aumenta la cantidad de quinolina, caso de las muestras Q30-HDL-Mg-Al-CO<sub>3</sub> y Q60-HDL-Mg-Al-CO<sub>3</sub>, sin embargo el área disminuye. Este resultado parece confirmar la hipótesis formulada para explicar el comportamiento térmico: el CO<sub>2</sub> desprendido es adsorbido por la muestra. Esta adsorción sin duda es la responsable de la pérdida de área.

#### 5.2.4 Las consecuencias de la introducción de Alq<sub>3</sub> en HDLs

Los espectros <sup>27</sup>Al RMN MAS de las muestras tratadas a 350 °C, figura 5.16A, revelan un resultado sorprendente: la inclusión de la quinolina a bajas y moderadas cantidades (muestras Q10-HDL-Mg-Al-CO<sub>3</sub> y Q30-HDL-Mg-Al-CO<sub>3</sub>),

inhibe por completo la aparición de aluminio tetra-coordinado. Este efecto no es más observable para cantidades muy altas de quinolina (muestra Q60-HDL-Mg-Al-CO<sub>3</sub>). Este hecho es la primera vez que se observa en un material tipo HDL y podría aprovecharse, por ejemplo, en catálisis básica, en donde a menudo ocurren reacciones secundarias o paralelas a la reacción principal por la presencia de sitios ácidos en los catalizadores. Un caso son las reacciones donde hay alcoholes involucrados que a menudo no siguen su reacción principal (adición, oxidación, etc) por que se deshidratan en sitios ácidos. Los sitios de aluminio insaturados (aluminio tetra coordinado) generados en la muestra sin flúor y en la muestra Q60-HDL-Mg-Al-CO<sub>3</sub> se convierten en aluminios hexa-coordinados cuando se exponen a vapor de agua, como se observa en la figura 5.16B.

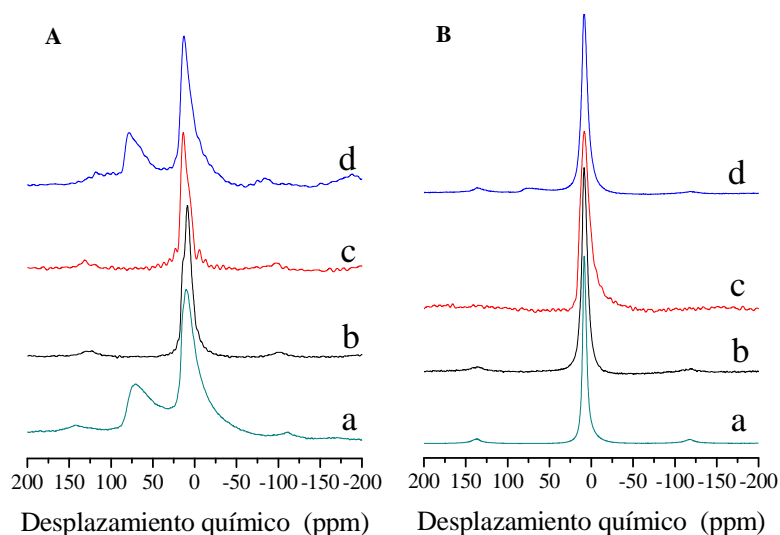


Figura 5.16 Espectros <sup>27</sup>Al RMN MAS de las muestras con quinolina tratadas a 300 °C (A) y después rehidratadas (B): a) HDL-Mg-Al-CO<sub>3</sub>, b) Q10- HDL-Mg-Al-CO<sub>3</sub>, c) Q30-HDL-Mg-Al-CO<sub>3</sub> y d) Q60-HDL-Mg-Al-CO<sub>3</sub>.

La figura 5.17 muestra los espectros <sup>13</sup>C RMN MAS de las muestras con quinolina y tratadas a 350 °C. Todos los espectros, independientemente de la cantidad de quinolina, presentan una señal a 166 ppm, confirmando que la descomposición de la quinolina provoca que el CO<sub>2</sub> liberado se adsorba como carbonato en los HDLs. Más aún, es claro que en la muestra Q30-HDL-Mg-Al-CO<sub>3</sub>

la quinolina aún está estructurada pero en la muestra Q60-HDL-Mg-Al-CO<sub>3</sub> se ha descompuesto y hay dos tipos de carbonatos adsorbidos. En la muestra Q10-HDL-Mg-Al-CO<sub>3</sub> es aventurado decir que toda la quinolina se destruyó y se adsorbió como carbonatos ya que la cantidad de quinolina es baja y tal vez exista algo de quinolina aun estructurada.

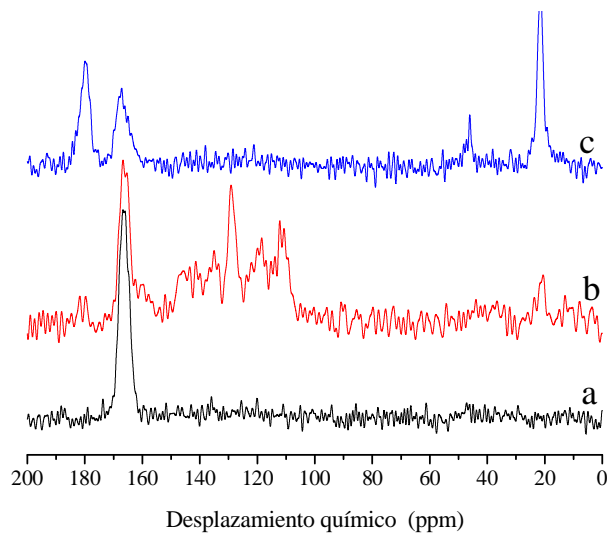


Figura 5.17 Espectros <sup>13</sup>C RMN MAS de muestras tratadas a 300 °C: a) Q10-HDL-Mg-Al-CO<sub>3</sub>, b) Q30-HDL-Mg-Al-CO<sub>3</sub> y c) HDL-Mg-Al-CO<sub>3</sub>.

# Capítulo 6

## Conclusiones

Se prepararon muestras de hidróxidos dobles laminares (HDL), en donde se reemplazaron grupos  $\text{OH}^-$  estructurales por aniones fluoruro,  $\text{F}^-$ , y unidades de quinolina,  $\text{Alq}_3$ .

La caracterización estructural indica que tanto el flúor como la quinolina inducen cambios en los HDLs. Por un lado el flúor aumenta la fuerza de atracción entre las láminas tipo brucita y los aniones y por otro lado la quinolina, con sus electrones de tipo p, provocan repulsiones hacia los aniones, favoreciendo la interacción anion-agua.

La inclusión de fluoruros y de quinolina en las láminas tipos brucita provocó cambios significativos en la textura del material, dosis bajas y moderadas de estas especies hacen que el área específica aumente considerablemente, obteniéndose un área máxima de  $486.5 \text{ m}^2/\text{g}$  en las fluoradas y  $598.8 \text{ m}^2/\text{g}$ .

A una cantidad moderada del agente reemplazado se puede decir que: las muestras fluoradas muestran un aumento significativo en el número de sitios ácidos, principalmente del tipo Lewis, es decir aluminios insaturadamente coordinados (tetraédricos). En contraste, la quinolina inhibe la formación de estos sitios, incluso cuando las muestras se tratan térmicamente a  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ , no se detectaron sitios de aluminio tetraédricos.

# Bibliografía

1. **Rives, V.** "*Layered Double Hydroxides: Present and Future*". Inc.:New York : Nova Science Publishers, 2001.
2. **M. L. Occelli, J. P. Oliver, A. Auroux, M. Kalwei, H. Eckert** . 2003, Chem.Mater., Vol. 15 (22), pp. 4231-4238.
3. **Hattori., H.** 1995, Chem. Rev., Vol. 95, pp. 537-550.
4. **Figueras., F.** 2004, Top. Catal., Vol. 29, pp. 189-196.
5. **M. X. Reinholdt, R. J. Kirkpatrick.** 2006, Chem. Mater., Vol. 18, pp. 2567-2576.
6. **C. Gérardin, D. Kostadinova, B. Coq, D. Tichit** . 2008, Chem. Mater., Vol. 20, pp. 2086-2094.
7. **X. Duan, D. G. Evans.** "*In layered Double Hydroxides*". Berlin : Springer-Verlag, 2006.
8. **Miyata, S.** 1975, Clays Clay Miner, Vol. 23, pp. 369-375.
9. **P. Beaudot, M. E. De Roy, J. Besse.** 2004, Chem. Mater, Vol. 16, pp. 935-945.
10. **U. Costantino, N. Coletti, M. Nocchetti.** 1999, Langmuir, Vol. 15, pp. 4454-4460.
11. **H. Pfeiffer, E. Lima, V. Lara, J. S. Valente.** 2010, Langmuir, Vol. 26, pp. 4074-4079.
12. **Z. P. Xu, H.C. Zeng.** 2001, Chem. Mater, Vol. 13, pp. 4564-4572.
13. **T. S. Stanimirova, I. Vergilov, G. Kirov, N. J. Petrova.** 1999, Matter. Sci., Vol. 34, pp. 4153-4161.
14. **M. J. Martínez- Ortiz, E. Lima, V. Lara, J. Méndez Vivar.** 2008, Langmuir, Vol. 24, pp. 8904-8911.
15. **T. Hibino, A. Tsunashima.** 1998, Chem. Mater, Vol. 10, pp. 4055-4061.
16. **V. Dávila, E. Lima, S. Bulbulian, P. Bosh.** 2008, Microsporous Mesoporous Mater., Vol. 107, pp. 240-246.
17. **K. J. Mackenzie, R. H. Meinhold, B. L. Sherriff, Z. J. Xu, J.** 1993, Mater. Chem. , Vol. 3, pp. 1263-1269.

18. **F. Malherbe, J.P. Besse.** 2000, *J. of Sol. State Chem.* , Vol. 155, pp. 332-341.
19. **H.C. Greenwell, W. Jones, P.V. Conveney, S. Stackhouse.** 2006, *J. Mat. Chem*, Vol. 16, pp. 708 -723.
20. *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio.* **I.N. Díaz, V. Rives, J. Rocha, J. B. Carda.** 2002, Vol. 41 [4], pp. 411-414.
21. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **Ma. De J. Martínez, D. Tichit, P. Gonzalez, B. Coq.** 2003, Vol. 201, pp. 199-210.
22. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **F. Basile, L. Basini, G. Fornasari, M. Gazzano, F. Trifiro, A. Vaccari,.** 1996, p. 2435.
23. *Appl. Catal. A.* **Y.Z Chen, C. M. Huang, C.W. Liaw,.** 1998, Vol. 169, pp. 207-2014.
24. *J. Mol. Catal. A.* **R. Unnikrishnan, S. Narayanan,.** 1999, Vol. 144, pp. 173-179.
25. *Catl. Lett.* **N. Das, D. Tichit, R Durand, P. Graffin, B. Coq,.** 2001, Vol. 71, pp. 181-185.
26. *Ind. Eng. Chem. Res.* **H.T. J. Reijers, Valster-Schiermeier, S. E. A., P. D. Cobden, R. W. Van der Brink.** 2006, Vol. 45, pp. 2522-2530.
27. *J. Therm. Anal. Calorim.* **Y. Lwin, F. Abdullah.** 2009, Vol. 97, pp. 885-889.
28. *Chem. Mat.* **C. T. Yavuz, B. D. Shinall, A. V. Iretskii, M. G. White, T. Golden, M. Atihan, P. C. Ford, G. D. Stucky.** 2009, Vol. 21, pp. 3473-3475.
29. *Ind. Eng. Chem. Res.* **Z. Yong, V. Mata, A. E. Rodrigues.** 2001, Vol. 40, pp. 204-209.
30. *Ind. Eng. Chem. Res.* ] **S. P. Reynolds, A. D. Ebner, J. A. Ritte.** 2006, Vol. 45, pp. 4278-4294.
31. *Energy Convers. Manage.* **Z. Yong, E. Rodrigues.** 2002, Vol. 43, pp. 1865-1876.
32. *Process Saf. Environ. Prot.* **Y. Ding, E. Alpay.** 2001, Vol. 79, pp. 45-51.
33. *Ind. Eng. Chem. Res.* ] **M. K. Ram Reddy, Z. P. Xu, G. Q. Lu, J. C. D. Da Costa.** 2008, Vol. 47, pp. 2630, 2635.
34. *Sep. Purif. Technol.* **E. L. G. Oliveira, C. A. Grande, A. E. Rodrigues.** 2008, Vol. 62, pp. 137-147.

35. **Chemistry**, **P. Atkins** “**Physical. “Physical Chemistry”**. 6th. s.l. : Freeman, 1998.
36. **Ruthven, D. M.** “*Principles of Adsorption Processes*”. New York : Wiley, 1984.
37. **R.D. Noble, P. A. Terry.** “*Principles of Chemical Separation with Environmental Application*” . UK : Cambridge University Press, 2004. .
38. *Korean J. Chem. Eng.* **B. K. Na, K. K. Koo, H. M. Eum, H. Lee, H. G. Song.** 2001, Vol. 18, pp. 220-227.
39. *Ind. Eng. Chem. Res.* **D. Ko, R. Siriwardane, L. T. Biegler.** 2005, Vol. 44, pp. 8084-8094.
40. *Fuel.* **M. G. Plaza, C. Previda, A. Arenilla, F. Rubiera, J. J. Pis.** 2007, Vol. 86, pp. 2204-2212.
41. *Adsorpt. J. Int. Adsorpt. Soc.* **G. Li, P. Xiao, P. Webley, J. Zhang, R. Singh, M. Marshall.** 2008,, Vol. 14, pp. 415-422.
42. *Science.* **J.O. Rädler, I. Koltover, T. Saldit, C.R. Safinya.** 1997, Vol. 275, pp. 810-814.
43. *J. Am. Chem. Soc.* **J. H. Choy, S.Y. Kwak, J. S. Park, Y.J. Jeong, J. Portier.** 1999, Vol. 121, pp. 1399-1400.
44. *J. Catal.* **E. Lima, M. Laspéras, L.C. Ménorval, D. Tichit, F. Fajula.** 2004, Vol. 223, pp. 28-35.
45. *J. Phys. Chem.* **E. Lima, L. C. Ménorval, D. Tichit, M. Laspéras, P. Graffin, F. Fajula.** 2003, Vol. 107, pp. 4070-4073.
46. Septiembre 23, 2012. Web:  
<http://www6.uniovi.es/usr/fblanco/Tema4.MaterialesCERAMICOS.SintesisSOL.GEL.pdf>.
47. *Bol.Soc.Esp.Ceram.Vidr.* **G. Monros, J. Carda, M. A. Tena, P. Escribano.** 1990, Vol. 29 (I), pp. 25-27.
48. **M.A Scott, A. C. Kathleen, K. D. Prabir.** “*Handbook of layered materials*”. USA : Marcel Dekker, 2004.
49. **X. Duan, D. G. Evans.** “*Layered Double Hydroxide*”. Germany, : Springer, 2006.



50. **F. Bergaya, K. G. Theng, G. Lagaly.** *"Handbook of clay science"*. s.l. : Elsevier, 2006. Vol. 1.
51. *Chem. Mater.* **J.S. Valente, M. S. Cantú, E. Lima, F. Figueras.** 2009, Vol. 21, pp. 5809-5818.
52. *Bol.Soc.Esp.Ceram.Vidr.* **E. Chinarro, B. Moreno, D. Martín, L. González, E. Villanueva, D. Guinea, J.R. Jurado.** 2005, Vol. 44(2), pp. 105-112.
53. *Inorg. Chem.* **E. Lima, Ma. de J. Martínez-Ortiz, R.I. Gutiérrez Reyes, M. Vera.** 2012, Vol. 51, pp. 7774-7781. .
54. *J. Am. Chem. Soc.* **S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller.** 1938, Vol. 60 (2), pp. 309–319.
55. Agosto 26, 2013.Web:  
<http://tesis.uson.mx/digital/tesis/docs/21199/Capitulo4.pdf>.
56. *J. Chem.* **G. Hefter, A. Bodor, I. Tóth, Aust.** 2000, Vol. 53, p. 625–626.
57. *J. Fluorine Chem.* **G. Scholz, C. Stosiek, J. Noack, E. Kemnitz,.** 2011, Vol. 132, p. 1079–1085.
58. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **A.H. Padmasri, A. Venugopal, V. Durga Kumari, K.S. Rama Rao, P. Kanta Rao.** 2002, Vol. 188, pp. 255–265.
59. *J. Am. Chem. Soc.* **Hironori Kaji, Yasunari Kusaka, Goro Onoyama, and Fumitaka Hori.** 2006, Vol. 128, pp. 4292-4297.
60. *Adv. Mater.* **M. Muccini, M. A. Loi, K. Kenevey, R. Zamboni, N. Masciocchi, A. Sironi.** 2004., Vol. 16., pp. 861–864.
61. *phys. stat. sol.* **M. Cölle, W. Brütting.** 2004, Vol. 201(6), pp. 1095–1115. .
62. **F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing.** *"Adsorption by Powders & Porous Solids"*. s.l. : Merseille Frane., 1999.
63. **Kauffman., E.N.** *"Characterization of materials"*. New Jersey : Wiley, 2003.
64. **Cullity., B.D.** *"Elementals of X\_ray Diffraction"*. USA : Addison,Wesley Publishing Company, 1956.
65. **Tilley., J.D.** *"Cristal and crystals structure"*. England : Wiley, 2006.
66. **J. Cowley, J. Maxwell.** *"Diffraction physics"*. s.l. : Addison, 1923.
67. Noviembre 24, 2012.Web: <http://servicios.fis.puc.cl/rayosx/teoria.html>.

68. Octubre 23, 2012. Web:  
[http://nuclear.fis.ucm.es/webgrupo\\_2007/publicaciones/PDFS%20PUBLICACIONES% 202008/NMR-I arraona-2008.pdf](http://nuclear.fis.ucm.es/webgrupo_2007/publicaciones/PDFS%20PUBLICACIONES%202008/NMR-I%20arraona-2008.pdf).
69. **P.J.Nathan, E. Díaz.** *“Introducción a la Resonancia Magnética Nuclear”*. S.A : Limusa-Wiley, 1970.
70. **Kittel., C.** *“Introducción a la física del estado sólido”*. S.A : Reverte, 1995.
71. **M.A Ruderman, C. Kittel.** *“Indirect Exchange Coupling of Nuclear Magnetic Moments by Conduction Electrons”*. s.l. : Phys. Rev., 1954.
72. *In situ NMR spectroscopy in heterogeneous catalysis*, Catal. **Hunger., M.** 2004, Vol. 97, pp. 3-12.
73. **A. Requena, J. Zuñiga.** *“Espectroscopía”*. s.l. : Person, Prentice Hall, 2004.
74. **Stewart, James E.** *“Infrared Spectroscopy: Experimental methods and techniques”*. New York : Marcel, Inc., 1970.
75. Noviembre 17, 2012. Web:  
<http://www6.uniovi.es/usr/fblanco/Tema4.MaterialesCERAMICOS.SintesisSOL.GEL.pdf>.
76. Noviembre 24, 2012. Web:<http://servicios.fis.puc.cl/rayosx/teoria.html>.
77. Octubre 23, 2012. Web:  
[http://nuclear.fis.ucm.es/webgrupo\\_2007/publicaciones/PDFS%20PUBLICACIONES% 202008/NMR-I arraona-2008.pdf](http://nuclear.fis.ucm.es/webgrupo_2007/publicaciones/PDFS%20PUBLICACIONES%202008/NMR-I%20arraona-2008.pdf).

# ANEXO

## Fundamentos de las técnicas de caracterización

### Método BET

El método propuesto por Brunauer-Emmett-Teller en 1938, conocido como método BET, se usa para evaluar el área específica de materiales sólidos. El método BET ha sido extremadamente popular para caracterizar áreas superficiales específicas en absorbentes y catalizadores, entre otros materiales (54).

En 1918, como antecedente a la teoría BET, Langmuir consideró la posibilidad de utilizar un gas de adsorción para determinar el área superficial. Se consideró que la adsorción de las moléculas está limitada a la formación de una monocapa, saturando la superficie a presiones altas (54; 62).

El método BET considera que la adsorción (acumulación de material) de moléculas sobre una superficie se efectúa en varias capas moleculares, donde el crecimiento de las capas será indefinido hasta producirse la condensación del gas (adsorbato) (54; 62).

Esta teoría supone que la superficie de un material posee  $N^{\gamma}$  sitios de adsorción, donde solo una molécula puede ocupar ese lugar, se define una medida de ocupación como:

$$\theta = \frac{N^a}{N^{\gamma}}$$

Donde  $N^a$  son los lugares ocupados y cada molécula tiene energía de activación  $E$ , esta es la que determina el umbral para desorber la molécula.

De la teoría cinética de los gases se tiene que la adsorción va a depender de la presión y de las vacancias  $(1 - \theta)$ , de manera que el equilibrio se obtiene para los valores de  $\theta$  y  $p$  en el momento en que la cantidad de adsorción se iguala a la que se desorbe:

$$\frac{dN^a}{dt} = \alpha p(1 - \theta) - \beta \theta e^{-\frac{E}{RT}} = 0$$

$P$  es la presión,  $R$  la constante de los gases,  $T$  la temperatura,  $\alpha$  y  $\beta$  son constantes que son característicos de cada material (adsorbente).

En el caso ideal, es decir cuando no hay interacciones laterales entre las moléculas, la energía  $E$  será constante. Bajo la condición de  $T$  constante se puede obtener una isoterma de Langmuir.

$$\theta = \frac{bp}{(1 + bp)}$$

$$b = \frac{\alpha}{\beta} e^{\frac{E}{RT}}$$

Donde  $b$ , el coeficiente de adsorción, es exponencialmente en relación con el valor positivo de la energía de adsorción  $E$ .

Bajo esta suposición se tiene que  $\theta = \frac{n}{n_m}$  donde  $n_m$  es la cantidad de moléculas para completar una monocapa. Así, se llega a la siguiente ecuación:

$$\frac{p}{m} = \frac{1}{n_m b} + \frac{p}{n_m}$$

Esta ecuación es la primera aproximación para evaluar el área superficial, pero desafortunadamente el modelo es muy débil matemáticamente y no es una buena aproximación real.

De igual manera se tiene la misma ecuación anterior para cada capa adsorbida, pero en lugar de una sola condición para adsorción-desorción, se tendrán una condición para cada capa, es decir:

$$\alpha_1 p \theta_0 = \beta_1 \theta_1 e^{-\frac{E_1}{RT}}$$

Con  $\theta_0$  es la porción ocupada en la primera capa y  $\theta_1$  es la segunda capa,  $\alpha_i$  y  $\beta_i$  son un factor de adsorción y desorción de la capa  $i$  y  $E_i$  es la energía de la capa  $i$ .

Para cada capa se tendrá, la siguiente ecuación en general:

$$\alpha_i p \theta_{i-1} = \beta_i \theta_i e^{-\frac{E_i}{RT}}$$

En principio, cada capa adsorbida tiene diferentes valores de  $\alpha_i$ ,  $\beta_i$  y  $E_i$ , pero se necesitan dos hipótesis para que la teoría BET funcione:

- I. A partir de la segunda capa de todas las energías de activación son las mismas, es decir,  $E_2 = E_3 = E_L$ .
- II. En el equilibrio  $\frac{p}{p_0} = 1$  donde  $p_0$  es la presión de saturación de vapor.

Las constantes a partir de la segunda capa son las mismas dado que es el mismo gas, entonces se simplifican las ecuaciones poniendo a  $\theta_i$  en función de  $\theta_{i-1}$ , se tiene:

$$\frac{p/p_0}{n(1-p/p_0)} = \frac{1}{n_m C} + \left(\frac{C-1}{n_m C}\right) \frac{p}{p_0}$$

$$\text{Con } C = \frac{\alpha_i \beta_i}{\beta_i \alpha_i} e^{\frac{E_1 - E_L}{RT}}$$

Si se grafica  $\frac{p/p_0}{n(1-p/p_0)}$  contra  $p/p_0$  se tiene una recta con pendiente

$$m = \left(\frac{C-1}{n_m C}\right) \text{ y se intercepta el eje de las abscisas con } y_0 = \frac{1}{n_m C}$$

Las ecuaciones anteriores conducen a:

$$n_m = \frac{1}{m + y_0} \qquad c = \frac{m}{y_0} + 1$$

La obtención del área superficial específica se obtiene conociendo la cantidad de gas adsorbido en la monocapa  $n_m$ , es decir:

$$a(BET) = n_m L \sigma$$

$L$  es el número de Avogadro,  $\sigma$  es el promedio ocupado por cada molécula en cada monocapa. De manera que el área superficial específica, representa el área que se tiene por cada gramo de material en estudio, la cual comprende la presencia de poros o cavidades, generalmente se expresa en  $m^2/g$ . Entre mayor sea el número de poros y cavidades en el material, mayor será el área superficial (54; 62).

La superficie total de un sólido está relacionada con el volumen de gas que adsorbe en la superficie de dicho material sólido a una temperatura y presión dadas. Una isoterma de adsorción es una gráfica que representa la cantidad adsorbida de un gas depende de su presión de equilibrio, temperatura constante.

De acuerdo con IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), las isotermas de adsorción se clasifican en 6 tipos sin importar el gas y el sólido que se trate (figura A.1). Los poros se clasifican de acuerdo a su diámetro de la siguiente manera: a) macroporos, poros con diámetro de 50 nm, b) mesoporos, con diámetro de 2-50 nm y c) microporos, con diámetro de 2 nm.

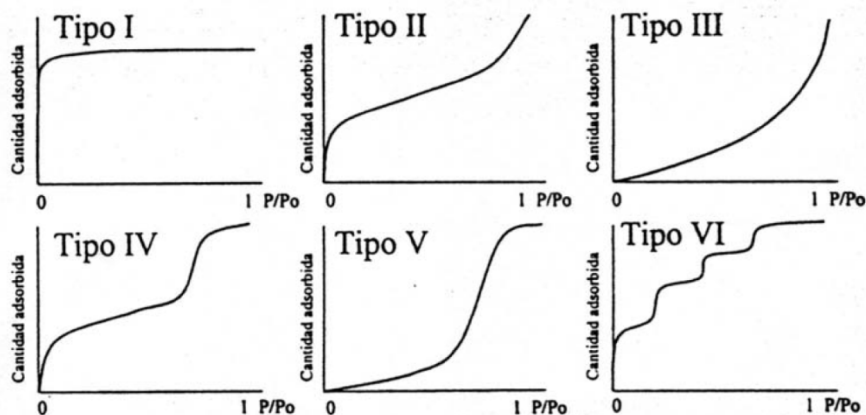


Figura A.1 Seis tipos de isotermas de adsorción (62).

La isoterma **tipo I (langmuir)** es típica de una sorción en materiales microporosos. La **tipo II** es una sorción multicapa, común para materiales no porosos o macroporosos. La **tipo III** es característica de un proceso de fisiorción que se presenta en materiales no porosos. En la isoterma **tipo IV** se presenta en materiales mesoporosos. La isoterma tipo **V** la interacción del adsorbente y adsorbato es débil y se presentan en materiales meso y microporosos y la **tipo VII** representa la adsorción por etapas multicapas en una superficie no porosa.

La desorción del adsorbato se lleva a cabo con la disminución de la presión, dando lugar, frecuentemente a una histéresis (figura A.2), que depende de la forma del poro. Existen cuatro tipos de histéresis según la IUPAC, la **tipo I** se caracteriza por tener una curva de adsorción y una curva de desorción prácticamente vertical y paralela, se observan en materiales mesoporosos con una distribución uniforme y el tamaño del poro es estrecho, la **tipo II** se caracteriza por presentar una curva más vertical de adsorción, se presentan en materiales con morfología y distribución de poros no muy bien definidos, la **tipo III** no presenta un meseta de adsorción límite en presiones relativas altas, cercanas a la presión de saturación. Este tipo de histéresis es característico de materiales compuestos por partículas laminares y la **tipo IV** es característico de sólidos que contienen poros en forma de rendija muy estrecho (62).

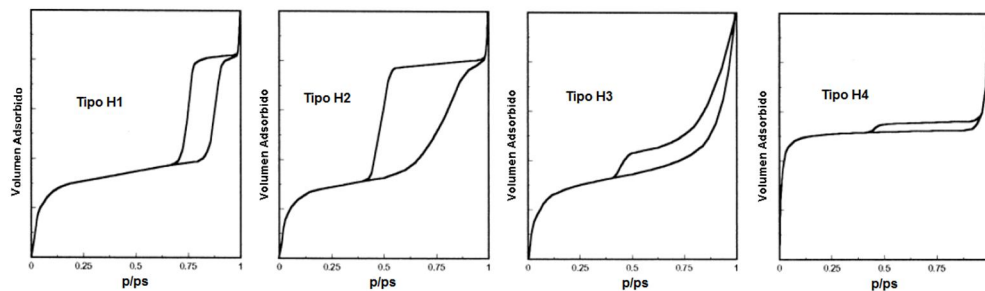


Figura A.2 Formas de las hitéresis de adsorción de  $N_2$  (62).

## Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X (DRX) es una técnica de caracterización comúnmente utilizada para el análisis estructural de sólidos cristalinos. Los rayos X son radiación electromagnética, cuya longitud de onda se encuentra entre 1 y 100 angstroms ( $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$ ). Los rayos X, partículas sin masa en reposo, libres de carga y con energías entre 0.1 y 100 KeV, interactúan con la materia de forma suave, lo que conlleva a que la DRX sea un técnica de caracterización no destructiva (63; 64).

Los rayos X se generan en un tubo de rayos X, compuesto por un cátodo, generalmente de tungsteno, y una placa metálica de cobre o molibdeno (ánodo). Los electrones se aceleran al proporcionar una corriente y una diferencia de potencial, de manera que el filamento se calienta y se ioniza, los electrones alcanzan una energía cinética alta y se frenan repentinamente al impactarse con la placa metálica.

La DRX consiste en incidir un haz de longitud de onda determinada sobre un material sólido, en el momento que el haz de rayos X incide en el material, los electrones de los átomos de la muestra difractan una radiación electromagnética con la misma longitud de onda que la incidente dando lugar a un patrón de intensidades, el cual se interpreta de acuerdo a la ubicación de los átomos en el material, mediante la ley de Bragg (figura A.3).

Mediante los patrones de DRX se calcula el tamaño de grano, la realización de estos cálculos se hizo empleando la ecuación de Debye-Scherrer:

$$t = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta_B}$$

donde  $t$  es el tamaño de grano promedio,  $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$ ,  $B$  el ancho del pico a la mitad de la intensidad ( $B = \frac{1}{2(2\theta_1 - 2\theta_2)}$ ) y se expresa en radianes,  $\theta_B$  es la posición angular de difracción del pico (máxima intensidad) (55).



En 1913 la ley de Bragg fue establecida por W.H Bragg y su hijo W.L.Bragg, la cual relaciona la longitud de onda de los rayos X incidentes y la distancia interatómica con el ángulo del haz difractado.

El haz de radiación solo es difractado cuando incide en un conjunto de planos (índices de Miller), de manera que la ley de Bragg está definida:

$$\lambda n = 2d_{hkl} \text{sen}\theta$$

Donde  $n$  es un número entero ( $n \geq 1$ ),  $\lambda$  la longitud de onda de la radiación electromagnética,  $d_{hkl}$  es la distancia entre los planos  $hkl$  y  $\theta$  el ángulo de difracción (64; 65; 66).

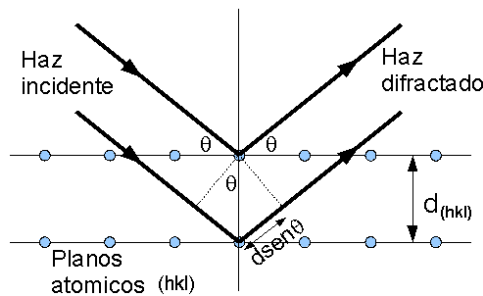


Figura A.3 Ley de Bragg: difracción de rayos X en un conjunto de planos atómicos (hkl) con una distancia interplanar  $d_{hkl}$  (67).

## Resonancia magnética nuclear (RMN)

La RMN es una técnica asociada al momento angular intrínseco y a las propiedades magnéticas de los núcleos atómicos.

Al situar un núcleo en un campo magnético se da una interacción entre el momento magnético del núcleo y el campo, resultando en el desdoblamiento energético del núcleo, esta interacción se conoce como el efecto Zeeman (68).

La relación entre el espín nuclear y el momento magnético está dada por el teorema de Wigner-Eckart:

$$\vec{\mu} = \gamma \hbar \vec{I}$$

Con  $\gamma$  la constante giromagnética única para cada núcleo,  $\vec{I}$  el operador de espín,  $\hbar$  la constante de plack ( $6.582 \times 10^{-16}$  eVs) (68; 69).

El espín nuclear, como dicho anteriormente se desdobra en  $2I + 1$  niveles de energía cuando interacciona con campo magnético externo  $B$  intenso, del orden de teslas.  $I$  por su parte, puede tomar valores enteros o semi-enteros ( $\frac{1}{2}$ , 1,  $\frac{3}{2}$ ...). En el caso de núcleos con espín nuclear igual a  $\frac{1}{2}$ , los “pequeños imanes” tienden a linearse con respecto a la dirección del campo en dos posibles situaciones, paralelo al campo y anti paralelo al campo, lo que permite distinguir dos estados de energías, las diferencias entre estos dos estados es:

$$\Delta E = \hbar\gamma B_0$$

$B_0$  es la magnitud del campo externo (70). El hamiltoniano del sistema formado por el momento magnético del núcleo que está expuesto al campo magnético externo se expresa:

$$\vec{H} = -\frac{1}{\hbar}\vec{\mu} \cdot \vec{B}$$

Donde  $\vec{B}$  puede escribirse como  $\vec{B} = B_0\hat{B}$ , con  $\hat{B}$  un vector unitario en la misma dirección del campo (71).

Los núcleos tienen una orientación impuesta por su movimiento angular y tenderían a orientarse paralelamente al campo magnético. Esto no se lleva a cabo inmediatamente, debido a que los núcleos se someten al movimiento precesional (69). La alineación del espín no es instantánea y se genera una precesión del espín en el plano XY. Si el campo magnético está orientado en el eje Z, el hamiltoniano del sistema es:

$$H_0 = \omega_L I_z = 2\pi\nu_L I_z$$

Con  $\omega_L = -\gamma B_0$  conocida como la frecuencia de Lamor, donde se relaciona la velocidad angular con la cual el espín precesa alrededor del eje Z (figura A.4). (71).

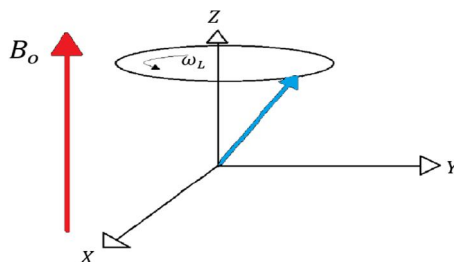


Figura A.4 Movimiento de precesión del espín nuclear en presencia del campo magnético.

Un cambio de orientación de un núcleo está asociado a un cambio de energía. Este cambio de energía se efectúa en la zona de radiofrecuencias de microondas y de radio. Para registrar los cambios energéticos se hace incidir una radiofrecuencia  $\omega_L$  constante (69) y ortogonal al campo  $B_0$ , esta radiofrecuencia es la necesaria para cambiar de nivel a un espín haciéndolo pasar de un sistema de baja energía, es decir paralelo al campo  $B_0$ , a uno de más alta energía (anti paralelo) y viceversa; En RMN se dice que los espines están **resonando**. El sistema no puede mantener esta configuración, de manera que regresa a un estado energéticamente más estable emitiendo una radiofrecuencia cuantificada por una función de inducción, la cual se amplifica y trata con la transformada de Fourier para obtener una señal de frecuencia (71).

Las frecuencias en RMN dependen de un cuerpo magnético local dando que el núcleo no se encuentra aislado, ambos se encuentran dentro de un ambiente de apantallamiento o des apantallamiento que se representa como:

$$B'_0 = B_0(1 - \sigma)$$

Es decir, hay un cambio en la frecuencia de la resonancia de los núcleos, de esta manera se obtienen diferentes lecturas sobre los mismos núcleos dependiendo en el ambiente electrónico que los rodea.

Para cuantificar esto se podría construir una escala que dependa de  $B_0$  y de la frecuencia de resonancia de los núcleos, pero obviamente esto es muy complicado dado que es una escala absoluta para equipos a  $B_0$ . Se utiliza una escala que no dependa de esos valores, es la escala de desplazamiento químico  $\delta$ , definida como:

$$\delta[ppm] = \frac{\Delta\nu}{\nu_{ref}} \times 10^6 ppm$$

Con  $\Delta\nu = \nu_{ref} - \nu_{med}$  la diferencia entre una frecuencia de referencia y la frecuencia de resonancia de la muestra con un campo  $B_0$  determinado. Esta se divide nuevamente por la referencia siendo así una escala relativa, dado que se elimina la dependencia de  $B_0$ . De manera que la frecuencia y el desplazamiento químico se presentan en unidades *ppm*.

En RMN en estado sólido se presentan los acoplamientos dipolares, están provocados por las interacciones entre los momentos magnéticos asociados a dos núcleos diferentes  $I_{1z}$  y  $I_{2z}$ , en el sólido.

Por convención, los espines  $I_{1z}$  se refieren a los más abundantes y  $I_{2z}$  los de menor abundancia.

En presencia de  $B_0$  (campo magnético externo) los espines estarán alineados o antiparalelamente. Los núcleos  $I_{1z}$  y  $I_{2z}$  poseen un campo magnético nuclear que produce un campo magnético local, pequeño comparado con  $B_0$ , sobre otros espines que se encuentran en su entorno. El campo magnético producido por  $I_{1z}$  se añadirá o se suma a  $B_0$  sentido por el espín  $I_{2z}$ , dependiendo de su orientación, modificando así si frecuencia de resonancia. El grado que el espín  $I_{1z}$  modifica el campo experimentado por  $I_{2z}$ , estará determinado por la magnitud del acoplamiento dipolar heteronuclear, que está representado por el Hamiltoniano en coordenadas cilíndricas es:

$$H_{dip} = -\frac{\mu_0 \gamma_1 \gamma_2 \hbar^2}{4\pi r_{12}} I_{1z} I_{2z} (3\cos^2\theta - 1)$$

Con  $\gamma_i$  es la constante giromagnética del núcleo  $i$ ,  $\mu_0$  es la permeabilidad magnética del vacío,  $I_{iz}$  es la proyección del espín sobre Z de un núcleo  $i$ ,  $r_{12}$  es la distancia que separa a los núcleos y  $\theta$  es el ángulo que hace el vector que une los núcleos con el campo externo. En un líquido, las moléculas se reorientan rápidamente y esto promedia la interacción dipolar. En nuestra muestra esto no sucede. La ecuación A 1.1 el efecto dipolar se anula si la muestra se coloca a un ángulo

donde el término  $(3\cos^2\theta - 1)$  sea cero, esto se logra con  $\theta = 54.74^\circ$  a este ángulo se le conoce como ángulo mágico. Por esto que los espectro de RMN en estado sólido se adquiere rotando la muestra a este ángulo (RMN MAS) para minimizar la interacción dipolar (71; 72).

## **Espectroscopia de infrarrojo**

La espectroscopia de infrarrojo se basa en la absorción y emisión de radiación de la materia (73). La radiación infrarroja se utiliza para el estudio estructural molecular. Para esto, los átomos que constituyen a las moléculas se consideran como átomos rígidos unidos por resortes, que se asemeja a uniones elásticas con movimientos periódicos o cuasi periódicos (74).

El infrarrojo puede dividirse en tres ventanas, el infrarrojo cercano (0.78-2.5  $\mu\text{m}$ ), el infrarrojo medio (2.5-50  $\mu\text{m}$ ) y el infrarrojo lejano (50-1000  $\mu\text{m}$ ) (73).

La radiación infrarroja se absorbe induciendo la vibración ó movimiento rotacional de la molécula o una combinación de las dos. La emisión de la radiación infrarroja es acompañada por una disminución de la vibración o rotación de la molécula. La vibración o rotación son posibles solo para frecuencias discretas.

Los movimientos vibracionales de una molécula son llamados modos normales de vibración, donde un grupo de átomos se encuentran vibrando con la misma fase y frecuencia. El número de modos normales define el espectro vibracional de cada molécula (73; 74).

Las frecuencias de vibración de las moléculas dependen de la masa de los átomos y la fuerza entre ellos (74).

Las vibraciones pueden ser de diferente tipo, siendo las más comunes las de estiramiento y las de flexión. En las vibraciones de estiramiento, los átomos oscilan alargando y acortando la distancia del mismo sin modificar el eje ni el

ángulo de enlace. Las vibraciones de flexión modifican continuamente el ángulo de enlace (figura A.5).

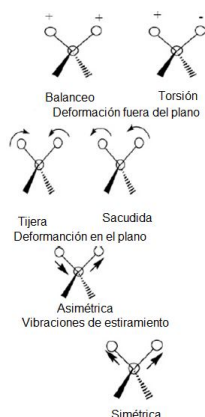


Figura A.5 Tipo de vibraciones

A partir de los espectros se infiere la estructura molecular, las intensidades de los espectros de una mezcla son generalmente proporcionales a las concentraciones de los componentes y es posible determinar las concentraciones de dos o más sustancias en una mezcla (74).