



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

FTALOCIANINAS ESTABILIZADAS EN HIDROXIDOS DOBLES LAMINARES
Y SU ACTIVIDAD FOTO-CATALITICA

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA:

FIS. GABRIEL ISAI PÉREZ RUIZ

TUTOR PRINCIPAL

DR. ENRIQUE JAIME LIMA MUÑOZ
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES, UNAM

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR

DR. ARIEL GUZMAN VARGAS
ESIQIE, IPN

DR. HIRAM ISAAC BELTRÁN CONDE
DCNI, UAM-C

MÉXICO, D.F., MAYO, 2016



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Agradecimientos

A mi madre Lucia, que toda su vida la dedico a mí y a mis hermanos sin pedir nada a cambio, y que aunque ya no esté, siempre recordaremos lo que nos enseñó.

A mi padre Alberto a quien no encuentro forma de agradecerle todos sus desvelos, su apoyo en cada etapa de mi vida, a quien he admirado desde pequeño y aprendido todo de él, por su entrega a nuestra familia y todo el amor que nos ha dado.

A mis hermanos Isaac y Alejandro, que me han apoyado de manera incondicional y siempre están conmigo cuando los he necesitado, con quienes he vivido tantas cosas y de quienes he aprendido su fortaleza, temple, su pasión en cada cosa que hacen.

A Ahiram, la mujer con la que he compartido muchos momentos de mi vida, ya sean buenos o malos siempre puedo contar con su apoyo y amor.

Al Dr. Enrique por su valiosa guía e infinita paciencia para la realización de esta tesis.

Al Dr. Ariel por permitirme trabajar en su laboratorio cuando más lo necesite.

Al Dr. Hiram por todos los ánimos que me dio, así como todo su apoyo en la realización de esta tesis.

A los miembros del jurado por sus valiosos comentarios y correcciones para esta tesis.

Al CONACYT por la beca que me permitió estudiar esta maestría con el número de registro 488653.

Al IIM en donde se desarrolló esta tesis con ayuda de sus instalaciones.

A los técnicos M. en C. Gerardo Cedillo, M. en C. Marco Antonio Vera, Q. Miguel Ángel Canseco Martínez por su asistencia y asesoría.

A la Universidad Autónoma de México, por su desinteresado apoyo durante mis estudios de preparatoria, licenciatura y maestría.

Miembros del jurado

Presidente

Dr. Jorge Luis Flores Moreno

Vocal

Dr. Enrique Jaime Lima Muñoz

Vocal

Dra. Maria de Jesus Martinez Ortiz

Vocal

Dr. Carlos Felipe Mendoza.

Secretario

Dra. Brenda Cecilia Alcántar Vázquez

ÍNDICE

ÍNDICE.....	i
LISTA DE ABREVIATURAS.....	iii
INTRODUCCIÓN.....	1
1 ANTECEDENTES.....	5
1.1 Materiales híbridos.....	6
1.2 Hidrotalcitas.....	9
1.2.1 Usos de las hidrotalcitas.....	16
1.3 Ftalocianinas (Pc).....	17
1.3.1 Uso de las ftalocianinas.....	20
1.4 Fenoles.....	22
1.5 Tratamiento actual de efluentes con fenol.....	24
1.6 Catálisis.....	26
1.6.1 Catálisis homogénea y heterogénea.....	26
1.7 Hipótesis.....	28
1.8 Objetivos.....	28
1.8.1 Objetivo general.....	28
1.8.2 Objetivos particulares.....	28
2 DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	29
2.1 Materiales.....	29
2.2 Catalizadores.....	29
2.2.1 Síntesis de hidrotalcita (HT).....	29
2.2.2 Funcionalización de la hidrotalcita (HT).....	30
2.3 Caracterización y equipamiento.....	31
2.3.1 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).....	31
2.3.2 Difracción de rayos-X (DRX).....	31
2.3.3 Resonancia magnética nuclear (RMN).....	31
2.3.4 Adsorción-desorción de N ₂	32
2.4 Pruebas de catálisis.....	32
3 RESULTADOS.....	34
3.1 Difracción de rayos-X.....	34
3.1.1 Hidrotalcita (HT).....	34
3.1.2 HT-PcMnCl-H ₂ O.....	35

3.1.3	HT-PcMnCl-DMF	38
3.1.4	HT-PcMnCl-H ₂ O:DMF	39
3.2	Espectroscopía de infrarrojo	41
3.3	Esquemas de interacción entre HT y PcMnCl.	44
3.3.1	Interacción en HT-PcMnCl-H ₂ O	45
3.3.2	Interacción en HT-PcMnCl-H ₂ O:DMF	45
3.4	Adsorción-desorción de N ₂	46
3.5	Resonancia magnética nuclear (RMN)	48
3.5.1	RMN MAS ²⁷ Al	48
3.6	Evaluación catalítica	49
3.6.1	Catálisis en presencia de luz.	50
3.6.2	Reacción sin catalizador.	50
3.6.3	Reacción en presencia de HT.	52
3.6.4	Reacción en presencia de HT-PcMnCl-H ₂ O.	53
3.6.5	Reacción en presencia de HT-PcMnCl-H ₂ O:DMF.	54
3.6.6	Reacción en presencia de HT-PcMnCl-DMF.	55
3.6.7	Constante de velocidad y velocidad de reacción	56
3.6.8	Catálisis en ausencia de luz.	61
3.6.9	Reacción en presencia de HT.	62
3.6.10	Reacción en presencia de HT-PcMnCl-H ₂ O.	63
3.6.11	Reacción en presencia de HT-PcMnCl-H ₂ O:DMF.	64
3.6.12	Reacción en presencia de HT-PcMnCl-DMF.	65
3.6.13	Constante de velocidad y velocidad de reacción	67
	CONCLUSIONES	72
	BIBLIOGRAFÍA	73

LISTA DE ABREVIATURAS

ADN	Ácido desoxirribonucleico
ATB	Trisecbutóxido de aluminio
BET	Método Brunauer -Emmet-Teller
CWAO	Catalytic Wet Air Oxidation
DMF	Dimetilformamida
DRX	Difracción de rayos-X
FTIR	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier
h	horas
HDL	Hidróxidos Dobles Laminares
HT	Hidrotalcita
JCPDS	Joint Comittee on Powder Difrraction Standards
mg	miligramos
min	minutos
MPcs	Metaloftalocianinas
nm	Nanómetros
Pc	Ftalocianina (de phtalocyanine)
PcFe	Ftalocianina de hierro
PcMn	Ftalocianina de manganeso
PcMnCl	Ftalocianina de manganeso clorada
Pcs	Ftalocianinas
RMN	Resonancia magnética nuclear
T	Temperatura °C
t	tiempo
WAO	Wet Air Oxidation

INTRODUCCIÓN

Compuestos como los fenoles son de gran importancia debido a que se utilizan en la fabricación de diversos productos como resinas, fármacos, perfumes, reactivos para síntesis química, entre otros. Esta versatilidad de usos aumenta la probabilidad de contaminación de los efluentes acuosos con este tipo de compuestos. Por lo tanto es deseable eliminarlos debido a los diferentes efectos dañinos que éstos causan a los seres vivos, ya que son carcinógenos ¹, causan irritación cutánea e incluso algunos fenoles, particularmente catecoles, ocasionan daños al ADN. La necesidad de tratamientos efectivos para mitigar la carga de contaminantes químicos, como los fenoles, presentes en aguas residuales, tanto municipales como industriales ha ido en aumento en los últimos años con la intención de recuperar su calidad.

Existen diferentes métodos para la remoción de fenoles, como por ejemplo su degradación por oxidación a través de catálisis enzimática con peroxidasas ². Así, se puede remover los fenoles de forma más eficiente en comparación con métodos convencionales como la adsorción en carbón activado, extracción y oxidación biológica, entre otras. Sin embargo, la técnica de oxidación bioquímica requiere de grandes cantidades de enzima y es necesario incrementar la concentración de peroxidasa en proporción a la concentración de fenol ².

Otro método para eliminar los fenoles es su oxidación por óxidos metálicos en presencia de oxígeno disuelto y una relación óxido/fenol alta, pero durante la oxidación de los fenoles, los metales se reducen por lo que es necesario dar un tratamiento alcalino para

Introducción

Gabriel Isai Pérez Ruiz

reoxidarlos y regenerarlos de esta manera. Este procedimiento es particularmente eficiente para la descontaminación de suelos. En cambio para la remoción de fenoles en un medio acuoso a menudo se requieren altas temperaturas.

Por lo tanto, aún se trabaja en encontrar un método eficaz (a presión atmosférica y temperatura ambiente) en la eliminación o conversión química de los fenoles.

Así, se han propuesto diferentes métodos como la oxidación húmeda y húmeda catalítica ³⁻⁵ (WAO y CWAO, respectivamente por sus siglas en inglés), pero estas requieren de presiones y temperaturas muy altas (de 20 a 200 bar y de 200 a 320 °C). La CWAO por otro lado, utiliza peróxido de hidrógeno y uno de sus procesos más eficaces es el de Fenton ⁶. Éste utiliza generalmente hierro, el cual es un proceso de bajo costo aunado a que el peróxido de hidrógeno es fácil de manejar y sus residuos son inocuos. Sin embargo, el proceso de Fenton requiere de añadidos periódicos subsecuentes de peróxido de hidrógeno debido a que éste se degrada antes de reaccionar de manera oxidativa sobre el sustrato deseado, además de tener un proceso extra para la remoción del hierro añadido.

Tomando en cuenta el empleo de metales para catalizar la oxidación del fenol, se tomaron como modelos a los sistemas ya existentes en la naturaleza. Dos ejemplos importantes son: la hemoglobina en la sangre y la clorofila en las plantas, ambas de naturaleza macrocíclica y en particular porfirínica, con diferentes metales en su núcleo (hierro en la hemoglobina y magnesio en la clorofila). Las funciones de estos dos compuestos son i) el transporte de oxígeno y ii) el aprovechamiento de la radiación electromagnética, respectivamente. Por lo tanto y tomando como base esta analogía

Introducción

Gabriel Isai Pérez Ruiz

resulta muy interesante proponer materiales sintéticos que puedan cumplir con estas dos funciones: transportar (y activar) oxígeno y aprovechar la radiación electromagnética ³. Existen unos compuestos muy parecidos estructuralmente a las porfirinas y que bajo ciertas condiciones pueden cumplir con ambas funciones, a ellos se les llama ftalocianinas metálicas o metaloftalocianinas.

La oxidación por oxígeno catalizada por ftalocianinas ha sido de gran interés, por ejemplo en la remoción de mercaptanos en los desperdicios de petróleo ^{7,8}, sulfuros alcalinos de aguas residuales y como un catalizador heterogéneo en la oxidación de catecoles ⁹. Las ftalocianinas por sí solas es difícil que puedan ser empleadas como catalizadores debido a su fuerte autoasociación. Para mejorar sus propiedades fisicoquímicas una opción interesante es su dispersión o funcionalización sobre soportes como polímeros orgánicos, resinas de intercambio iónico, injertos covalentes en matrices de silicio, entre otros. Los métodos para soportar ftalocianinas implican, en la mayoría de los casos, modificar el proceso de síntesis, para obtener como resultado una ftalocianina soluble o con espaciadores orgánicos principalmente para evitar el fenómeno de autoasociación.

Por otro lado, en la naturaleza existen materiales porosos con grandes áreas superficiales capaces de encapsular diversas moléculas. Estos materiales inorgánicos se caracterizan por estar constituidos por láminas construídas por compuestos metálicos unidos por grupos (OH)⁻, de ahí su nombre, hidróxidos dobles laminares (HDL) o compuestos de tipo hidrotalcita (HT). Entre sus características está la de acomodar una cantidad significativa de especies aniónicas entre sus láminas.

Este trabajo tiene como objetivo sintetizar un foto-catalizador redox-base utilizando las diferentes propiedades de la hidrotalcita de

Introducción

Gabriel Isai Pérez Ruiz

base Mg y Al e inmovilizar ftalocianina de manganeso clorada (PcMnCl) sin modificar, lo que dará como resultado un material híbrido capaz de hacer más eficiente la remoción de catecol.

1 ANTECEDENTES

El agua es uno de los recursos más importantes que se tiene, y un manejo inteligente de ésta es necesario debido a los múltiples usos que se le da, consumo humano, riego de sembradíos, como insumo industrial, entre otros.

La mayor parte del planeta está cubierta por agua, pero el porcentaje de agua apta para consumo humano es muy bajo. El planeta está cubierto por océanos en dos terceras partes de su superficie, por lo que estos océanos contienen casi toda el agua y para ser utilizada se necesita de diferentes procesos de purificación debido a que contiene grandes cantidades de sal y un pH ácido. Por otro lado, menos del 3% **del agua del planeta es lo que se conoce como "agua dulce" y no toda es** apta para consumo humano, por ejemplo, más de dos tercios no se encuentra en estado líquido, sino congelada en las regiones de la Antártida y Groenlandia.

El agua para consumo humano, o agua potable, también es utilizada para fabricar una gran cantidad de productos, siendo las industrias quien más consumen este recurso, por ejemplo, como disolventes en diferentes procesos, en la industria energética como plantas nucleares en donde se utilizan grandes depósitos de agua para almacenar residuos radioactivos, en la industria papelera, farmacéuticas, entre otras.

Los efluentes industriales contienen frecuentemente contaminantes tóxicos, los cuales son resistentes, en la mayoría de los casos, a los métodos comunes de tratamiento de aguas residuales y que

indudablemente termina en los ríos, lagos y mares perjudicando a la flora y fauna del ecosistema.

Es común que las aguas residuales urbanas y de procesos industriales estén contaminadas con metales, moléculas orgánicas, bacterias, etc ¹⁰.

En las últimas décadas, la preocupación por el tratamiento de aguas residuales industriales ha crecido notablemente, esto se refleja en el aumento de leyes y normas que se imponen a las industrias, por lo que se ha impulsado a la investigación de nuevos métodos, tecnologías y materiales para el tratamiento de aguas residuales industriales. Un buen ejemplo se puede encontrar en el tratamiento de aguas fenólicas resultado de la producción de algunas resinas, plásticos y en la industria farmacéutica, así como productos de la degradación oxidativa de hidrocarburos aromáticos de mayor peso molecular. Por esto el fenol es el compuesto modelo más empleado para el desarrollo de nuevos procesos de tratamiento de aguas.

1.1 Materiales híbridos

La combinación en un solo material de las propiedades inorgánicas y orgánicas o biológicas de diferentes componentes es una estrategia para el diseño de materiales avanzados con aplicaciones diversas: mejoramiento de la estabilidad térmica y mecánica, modulación del índice de refracción, mejoramiento de las propiedades magnéticas, accesibilidad a una red porosa para sensores o catalizadores, entre otras ^{11,12}. La adición de componentes orgánicos modifica las propiedades fisicoquímicas específicas de las matrices inorgánicas ^{13,14}. Las metas

más comunes que mueven a la preparación de materiales orgánico-inorgánicos es potenciar las propiedades eléctricas, ópticas, electroquímicas o la reactividad química y bioquímica, etc.

El interés por los materiales híbridos no es sólo el confinamiento de algunas propiedades fisicoquímicas sino también el gran potencial que ofrecen para acoplar las propiedades de sistemas simples con las propiedades de sistemas fisicoquímicos complejos. Así, con procedimientos químicos simples se pueden preparar materiales híbridos inspirados en procesos biológicos ^{15,16}.

Tiene que quedar claro que los materiales híbridos orgánico-inorgánicos no son mezclas físicas, sino que pueden definirse como nanocompositos a la escala molecular, teniendo al menos un componente, orgánico o biológico, interaccionando con el componente inorgánico ¹⁷. Las propiedades de los materiales híbridos no resultan simplemente de la suma de las contribuciones individuales de sus componentes, sino que también se crea una importante sinergia por una extensa interfase híbrida ^{18,19}. En este sentido, en la interfase orgánica-inorgánica se presentan diferentes tipos de interacciones, los más comunes son enlaces lábiles que juegan un papel importante en la modulación de numerosas propiedades (ópticas, mecánicas, estabilidad térmica, etc.).

Tomando en cuenta las interacciones en la interfase orgánica (o biológica)-inorgánica, los materiales híbridos pueden clasificarse en ¹⁷:

De Clase I: Se incluye a los sistemas híbridos donde los componentes orgánicos (o biológicos) e inorgánicos interaccionan por

enlaces débiles, del tipo de Van der Waals, dipolares, electrostáticos o por puente de hidrógeno.

Los compuestos de tipo I presentan una serie de características que pueden enunciarse como ventajas: la facilidad para sintetizarlos, el uso de precursores simples y, cuando se desea crear arquitecturas funcionales de auto-ensamblaje, la remoción superficial de la fase orgánica es muy fácil.

De Clase II: Comprende a los materiales híbridos en los cuales los componentes están anclados por enlaces químicos covalentes o iónico-covalentes.

Esta clase de materiales incluye a muchos co-polímeros y nanocompositos. La presencia de enlaces covalentes entre los componentes les confiere numerosas ventajas: síntesis de materiales completamente diferentes a sus precursores, minimización de procesos de separación y mejor definición de la interfase orgánica-inorgánica. Esto último puede conducir a un mejor entendimiento del material y a describir mejor la relación entre la microestructura y las propiedades, a facilitar el balance hidrófilo-hidrófobo, etc.

Un anclaje eficiente de la funcionalidad orgánica a la inorgánica es a menudo más conveniente que el anclaje lábil de los compuestos híbridos de la Clase I, sobre todo en aplicaciones como sensores o catalizadores.

Por supuesto, muchos materiales híbridos no pueden clasificarse como puramente de clase I o II, debido a que presentan tanto enlaces fuertes como débiles, pero muy frecuentemente los enlaces fuertes son

más significativos y a este tipo de materiales se les clasifica como de tipo II.

Se han sintetizado materiales híbridos exitosos para aplicarse en muchos campos, se pueden citar los siguientes: ha sido posible encapsular células de cianobacterias dentro de redes de sílice porosa ²⁰, estas células poseen centros activos que son capaces de llevar a cabo la fotosíntesis dentro de los poros de la sílice. Por otra parte, un hidróxido doble laminar (MgAlOH) se evaluó como receptor de ftalocianinas de cobalto para preparar un material híbrido ensamblado que ha mostrado ser un eficiente sensor de dopamina ²¹, que es un neurotransmisor muy importante. Para ejemplificar la amplia variedad de materiales híbridos que pueden prepararse, debe mencionarse que un hidróxido doble laminar también se usó para transportar ADN al interior de algunas células, el papel del HDL fue el de protección del ADN ²².

1.2 Hidrotalcitas

Actualmente, el interés de sintetizar materiales híbridos utilizando compuestos inorgánicos se ha incrementado con el fin de utilizarlos en diversos casos como vectores de fármacos, como componentes de sensores, etc. ^{23,24}. En el caso de las hidrotalcitas, se ha estudiado con mucho interés introducir especies biológicas y compuestos orgánicos entre sus capas ²⁵⁻²⁷. Entre estas especies se encuentran aminoácidos, especies carboxílicas, péptidos y ftalocianinas metálicas.

Los compuestos de tipo hidrotalcita se representan por la siguiente fórmula general: $[M_{1-x}^{II}M_x^{III}(OH)_2](A^{n-})_{x/n} \cdot zH_2O$ en donde M^{II} es un catión

metálico divalente como el Mg^{2+} , Ni^{2+} , CO^{2+} , etc., M^{III} un catión metálico trivalente tal como Al^{3+} , Fe^{3+} , Ga^{3+} , etc., "x" es la relación $M^{III}/[M^{II}+M^{III}]$, A^{n-} es un anión intercambiable de valencia "n", tal como haluros, carbonatos o carboxilos entre otros, y "z" es la cantidad de moléculas de agua que es igual a $(1-x)-(x/n)$.

Generalmente los aniones interlaminares en las hidrotalcitas minerales son carbonatos $(CO_3)^{2-}$, pero no son los únicos y en la región interlaminar pueden alojarse muchos otros aniones, esta es la razón por la que a estos compuestos se les conoce como arcillas aniónicas ^{28,29}.

La estructura cristalina de la hidrotalcita se puede explicar mejor partiendo de la estructura de la brucita $(Mg(OH)_2)$ (Figura 1a), la cual está compuesta por dos cationes Mg^{2+} hexacoordinados a los grupos $(OH)^-$ formando octaedros colindantes que se extienden formando capas infinitas, las cuales se apilan unas encima de otras manteniéndose unidas por puentes de hidrógeno. Cuando algunos de los cationes de Mg^{2+} son removidos isomórficamente y remplazados por un catión trivalente como Al^{3+} (Figura 1b), se induce que una carga positiva remanente (por cada Mg remplazado), aparezca en las capas de estos hidróxidos dobles. Esta carga positiva tiene que ser compensada por aniones que se acomodan entre las láminas. Los espacios intersticiales entre las capas y los aniones son ocupados por moléculas de agua, las cuales pueden ser removidas sin alterar la estructura del material.

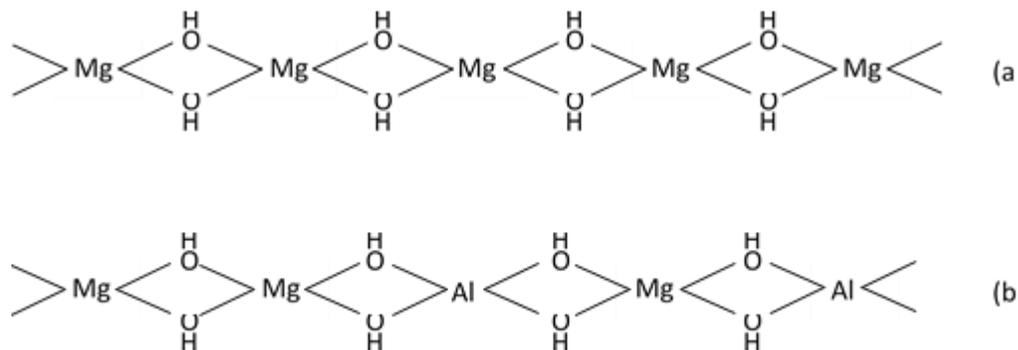


Figura 1. a) Estructura de una hoja tipo brucita b) Estructura de una hoja tipo hidrotalcita Mg-Al.

Las arcillas aniónicas son materiales constituidos por capas de hidróxidos metálicos mixtos (dos metales con diferente estado de oxidación) entre los cuales se intercalan moléculas de agua de hidratación y aniones para conseguir la electroneutralidad.

Debido a la gran variedad de combinaciones de cationes di y trivalentes y aniones, la familia de materiales tipo hidrotalcita es muy extensa. En la Figura 2 se ilustra la estructura de una hidrotalcita magnesio-aluminio con anión carbonato entre las láminas ²⁹.

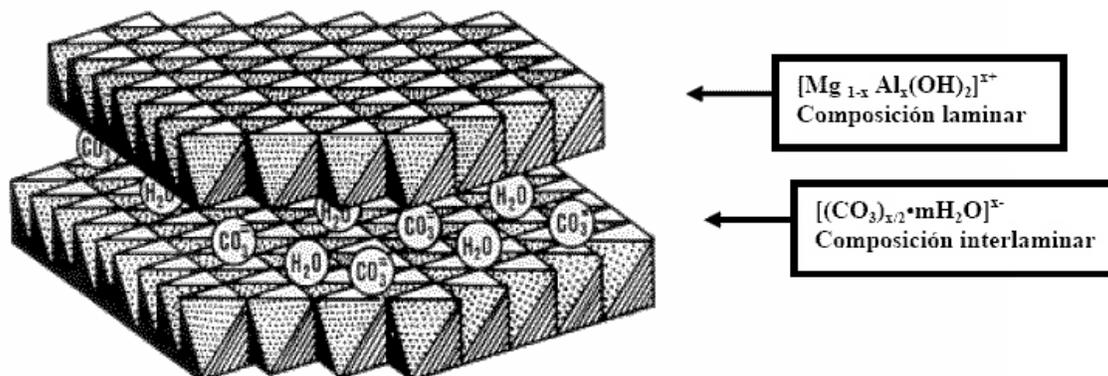


Figura 2. Esquema de las láminas de una hidrotalcita formada por octaedros.

Las hidrotalcitas son estables hasta 400°C. A 200°C, las moléculas de agua se pierden y se obtiene una hidrotalcita anhídrida. A temperaturas mayores, el anión CO_3^{2-} es removido y el sólido queda parcialmente hidroxilado ³⁰, formando $\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{O}_8(\text{OH})_2$. Si se calcina a temperaturas más altas de 450°C y hasta 900°C, se obtienen irreversiblemente periclusa (MgO) y espinela (MgAl_2O_4). Sin embargo si se calcina alrededor de 500°C se forma $\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{O}_8(\text{OH})_2$ y ésta fase, en presencia de agua y carbonatos cristaliza nuevamente en una estructura laminar tipo hidrotalcita (efecto memoria) ³¹⁻³³.

Aún cuando algunos compuestos de tipo hidrotalcita existen naturalmente, es fácil y económico sintetizarlos por diferentes métodos y así modular sus propiedades fisicoquímicas. El más conocido es el método de coprecipitación de sales metálicas (M^{II} y M^{III}) con una solución alcalina concentrada. La composición química puede ser controlada desde la primera solución, por ejemplo modificando la relación de $\text{M}^{\text{II}}/\text{M}^{\text{III}}$ y la naturaleza del anión ^{31,33}.

La coprecipitación puede realizarse de dos formas diferentes, a baja y alta sobresaturación. La primera se consigue con la adición lenta de una mezcla de sales metálicas di y trivalentes en una solución acuosa alcalina, en esta se puede tener previamente el anión que se desea incorporar entre las láminas. Durante la coprecipitación de las dos sales se añade otra solución alcalina a una velocidad adecuada para que el pH se mantenga constante. Para la coprecipitación a alta sobresaturación se añade, a una solución alcalina con el anión a intercalar, una solución de sal mixta.

Se han propuesto e investigado diferentes métodos para sintetizar compuestos de tipo hidrotalcita, como irradiación de microondas para

mejorar la cristalización en el método por coprecipitación¹, tratamientos por ultrasonido ²⁸, el método de combustión, y el método sol-gel ^{4,29-31}, este último provee una ruta conveniente para la síntesis de hidrotalcitas ya que permite un control preciso sobre las propiedades estructurales y texturales, por ejemplo, materiales con un área superficial específica alta, distribución uniforme del tamaño de poro y buena pureza pueden ser obtenidos ²⁹.

El método sol-gel consiste en la preparación de una solución concentrada conteniendo uno o varios reactivos, que resulta en una suspensión coloidal sólida en un líquido, esto se le conoce como sol. Cuando el sol se condensa y se evapora el solvente de manera parcial, se obtiene un material cargado de solvente llamado gel, formando una red polimérica. Después el solvente se retira en un proceso denominado envejecimiento, simplemente dejándolo en reposo a temperatura ambiente durante un tiempo definido, este proceso también se encarga de remover el agua residual.

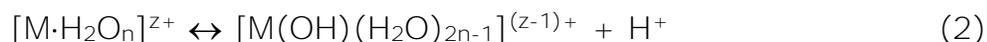
La síntesis por el método sol-gel parte de precursores moleculares como alcóxidos metálicos o sales metálicas. La estructura base se construye con hidróxidos, los cuales se obtienen mediante reacciones de hidrólisis y polimerizaciones a bajas temperaturas. Una de las ventajas que ofrece este método es la posibilidad de controlar todo el proceso, desde el precursor o precursores hasta el producto final y así desarrollar diversos materiales orgánico- inorgánicos.

En la síntesis por el método sol-gel se distinguen dos procesos principales, las reacciones de hidrólisis (hidroxilación) y condensación (olación y oxolación).

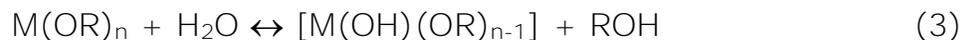
La hidroxilación de sales metálicas y alcóxidos tiene como objetivo la formación de enlaces M-OH. En el caso de las sales metálicas, la modificación del pH produce la protonación de oxoaniones (1).



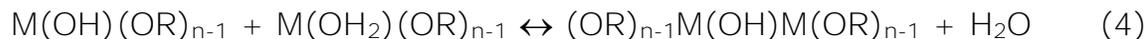
También ocurre la desprotonación de acuocaciones, la cual conduce a la formación de monómeros de hidróxidos en un estado inicial (2).



Por otro lado, en la hidroxilación de alcóxidos se produce una hidrólisis por adición de agua (3).



Después de la hidroxilación, la síntesis continúa con el proceso de policondensación, en éste se eliminan moléculas de agua o alcohol, ha esto se le llama olación, en donde se forman puentes (OH)⁻ por sustitución nucleofílica. Un grupo (OH)⁻ ataca, puenteando dos cúmulos metálicos y produciendo agua (4).



Por otro lado, la oxolación es una reacción de condensación donde se forman puentes de oxígeno, y la forma en la que esto ocurre depende del número de coordinación del catión metálico, principalmente (5).



En las reacciones de condensación se libera una molécula de agua o alcohol y se forman puentes de oxígeno o puentes de OH, lo que da lugar a polímeros lineales entrecruzados.

Entonces, sintetizando la hidrotalcita por el método sol-gel se obtiene mayor área superficial, un mayor espaciamiento basal debido a la intercalación de moléculas de alcohol (etoxi en realidad) en la hidrotalcita, y la estructura en forma de cápsulas a diferencia de la hidrotalcita sintetizada por coprecipitación, que son en forma de cintas o listones.

Las cápsulas obtenidas por sol-gel se forman de partículas coloidales del sol creadas durante la síntesis, mismas que se pueden agregar incluso en ausencia de agua. También se pueden manipular estos agregados modificando la temperatura de síntesis, la concentración del soluto, añadiendo diferentes tipos de moléculas externas como surfactante, etc. Estas variaciones permiten ajustar el tamaño y la homogeneidad de las cápsulas.

Es importante aclarar que la estructura de cápsulas no puede ser obtenida por otro tipo de síntesis. Es de mucha importancia obtener este tipo de nanoestructuras debido a que gracias a esta morfología se pueden funcionalizar de manera más eficiente y desarrollar materiales como transportadores de fármacos, dispositivos ópticos, sensores, catalizadores, entre otros.

Resumiendo, debido a que la hidrotalcita sintetizada por el método sol-gel generalmente presenta mayor área superficial, mejor morfología y un mejor control de estos por las condiciones de síntesis, se prefirió llevar a cabo la preparación de los materiales por este método.

1.2.1 Usos de las hidrotalcitas

Las hidrotalcitas se utilizan en diversas áreas como por ejemplo, la farmacéutica, en donde se emplean para tratar úlceras pépticas, ya que son efectivas inhibiendo la acción del ácido hidrocólico y la pepsina en el jugo gástrico, ayudando a mantener un pH más alto ³⁴. También son útiles por su gran capacidad de absorción, para preparar antiinflamatorios, en donde se sustituye el ion carbonato dentro de la hidrotalcita por ácido salicílico.

Las hidrotalcitas también son de gran importancia dentro de la catálisis heterogénea teniendo una gama amplia de aplicaciones donde se utilizan principalmente los productos de calcinación de estas.

Como ya se había mencionado antes, las hidrotalcitas tienen la propiedad de regenerarse a su estructura original si se calcinan entre 350 y 700°C (efecto memoria). Cuando estas se ponen en contacto con

soluciones acuosas que posean los mismos o diferentes (pero equivalentes) aniones al contenido inicial de la hidrotalcita, estos son incorporados entre las placas y se recupera la estructura laminar principal de la hidrotalcita. Esta propiedad de las hidrotalcitas (principalmente las que tienen por base Mg y Al) puede ser explotada para atrapar aniones tóxicos en soluciones acuosas ³⁵.

Las hidrotalcitas tienen un papel importante como catalizadores o como precursores de catalizadores. Ya que la calcinación de las hidrotalcitas genera sólidos básicos y se les ha encontrado utilidad en muchas reacciones catalíticas orgánicas.

En el campo de la catálisis se ha investigado el desarrollo de catalizadores de base hidrotalcita conteniendo complejos aniónicos metálicos ³⁶. Particularmente importante es la inmovilización de complejos macrocíclicos como las ftalocianinas metálicas. Por ejemplo se ha demostrado que la oxidación de mercaptanos producidos por la destilación del petróleo, inmovilizando ftalocianinas de cobalto (II) en hidrotalcita, resulta ser una vía muy eficiente, a comparación de si se utilizara solo la ftalocianina libre para este proceso de oxidación ⁸.

1.3 Ftalocianinas (Pc)

Las ftalocianinas (abreviado comúnmente como Pc), como ya se mencionó antes, son compuestos macrocíclicos que contienen cuatro fragmentos de benzo-pirrol (Figura 3a), análogas al caso de las porfirinas (Figura 3b). Las Pcs comparten esta estructura con la porfirina, ya antes mencionada (Figura 3b), la tetraazaporfirina (Figura 4) y porfirinas conteniendo uno, dos o tres átomos de nitrógeno,

generando puentes azometínicos en lugar de los fragmentos metino de la porfirina.

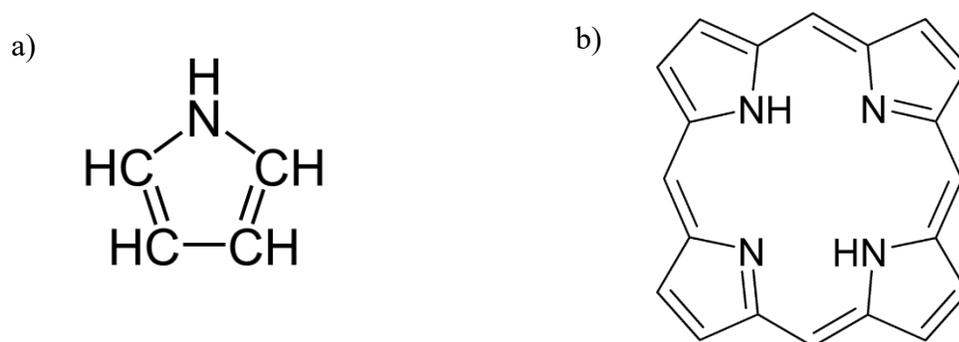


Figura 3. a) Estructura del pirrol, b) Estructura de la porfirina.

La estructura de la ftalocianina sin metal (PcH_2) se muestra en la Figura 4a, y es la estructura más simple para este tipo de compuestos. Se puede decir que las Pcs son el resultado de la condensación del producto de cuatro grupos isoindol (Figura 4b). De forma más general, el término ftalocianina se ha definido para incluir tetraazaporfirinas en el que cada una de las cuatro estructuras de pirrol se fusiona a un núcleo aromático, por ejemplo naftaleno y antraceno.

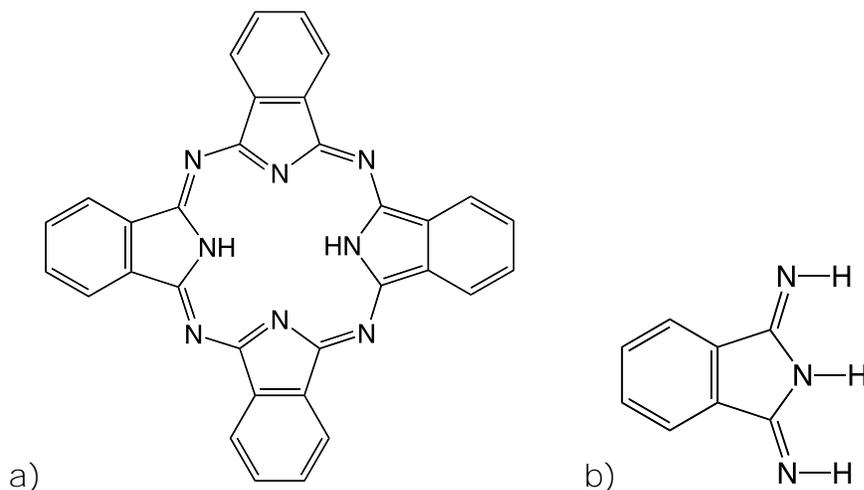


Figura 4. a) ftalocianina (Pc), b) grupo isoindolina.

Algunos de los compuestos más usados para aplicaciones del tipo Pc consisten en sus derivados metálicos. Para conseguir lo anterior los dos átomos de hidrógeno en el centro de la molécula de PcH_2 son sustituidos por metales para formar el grupo de compuestos conocidos como ftalocianinas metálicas o metaloftalocianinas (MPcs, Figura 5). También, de 1 a 16 de los átomos de hidrógeno en la periferia ubicados en los cuatro anillos de benceno en la molécula de Pc han sido reemplazados o sustituidos por halogenuros y por numerosos grupos orgánicos e inorgánicos como estrategia de modulación de sus propiedades fisicoquímicas.

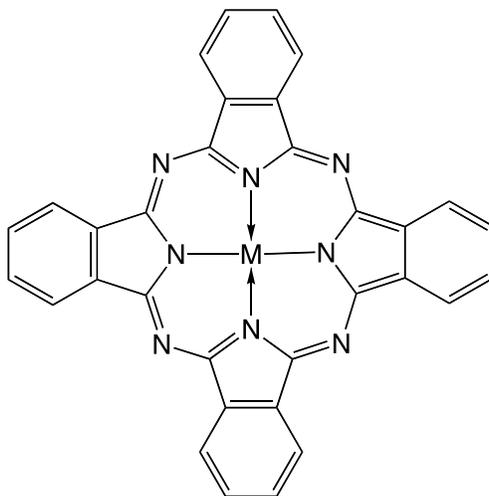


Figura 5. Estructura de la ftalocianina metálica o metaloftalocianina (MPc).

Más de 40 MPcs simples se han preparado empleando muchos de los metales de la tabla periódica y varios miles de diferentes compuestos de Pcs y MPcs más complejos han sido sintetizados³⁷⁻⁴⁶.

1.3.1 Uso de las ftalocianinas.

Análogos de las Pcs son ampliamente utilizados en la naturaleza en los sitios activos de las enzimas responsables de las acciones de oxidación catalítica aeróbica, la reducción y el transporte de oxígeno, además de la descomposición de peróxido.

Las Pcs se han estudiado a fondo durante muchos años, principalmente por sus propiedades como pigmentos para tintas de impresión, para plásticos, en pinturas y recubrimientos. Actualmente se ha renovado el interés en la química de las Pcs y en muchas de sus propiedades para la aplicación en la ciencia de materiales ⁴⁷. Por

ejemplo, en fotocopiadoras e impresoras de sistema láser ⁴⁸, en óptica no lineal ⁴⁹, como fotosensibilizadores ⁵⁰, en almacenaje óptico de información ⁵¹, y como catalizadores ⁵².

Las Pcs han demostrado ser catalizadores y fotocatalizadores heterogéneos efectivos en reacciones de oxidación utilizando oxígeno molecular como oxidante con el propósito de eliminar sustancias tóxicas como sulfuros, derivados de tioles y fenoles. Estas Pcs han sido impregnadas en SiO₂, Al₂O₃, carbón y TiO₂ ⁵³. El motivo principal para la preparación de un catalizador heterogéneo es la posibilidad de fácil separación de la reacción y su reutilización en reacciones posteriores.

Se han preparado diversos materiales inmovilizando Pcs con diferentes propósitos, por ejemplo en zeolitas, como trasportadores de oxígeno utilizando ftalocianina de hierro (PcFe), intentando emular a la hemoglobina presente en la sangre y así oxidar hidrocarburos ⁵⁴, o en hidrotalcitas aprovechando su amplia área superficial y su capacidad de regenerarse por efecto memoria, para la remoción de componentes tóxicos como mercaptanos y fenoles ^{8,9}.

Se ha demostrado que, algunos materiales dopados con manganeso, presentan un aumento en su foto-actividad atribuido a que los orbitales 3d accesibles del manganeso (estados 3d) actuando como separadores de cargas.⁵⁵⁻⁵⁷. Esta propiedad puede ser aprovechada inmovilizando ftalocianina con núcleo de manganeso y así obtener un mejor foto-catalizador.

1.4 Fenoles

Los fenoles son compuestos aromáticos que contienen grupos hidroxilo unidos directamente al anillo aromático. El compuesto más sencillo de la familia es el fenol también conocido como hidroxibenceno, alcohol fenílico o ácido carbólico. Su estructura se representa en la Figura 6.

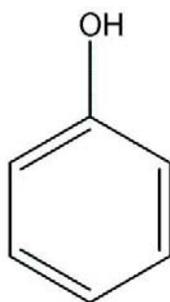


Figura 6. Estructura química del fenol

Los fenoles contienen el grupo $-OH$ (hidroxilo) y comparten algunas características con los alcoholes, sin embargo, las propiedades y forma de preparación son muy diferentes.

Los fenoles son más ácidos que los alcoholes, los más sencillos son líquidos o sólidos con un punto de fusión bajo y puntos de ebullición elevados. Esto debido a que el enlace $O-H$ es polar y forma puentes de hidrógeno con otras moléculas de fenol en el estado puro. También puede formar puentes de hidrógeno con otras moléculas, por ejemplo agua. La mayoría de los fenoles son medianamente solubles en agua (9 g/100 g H_2O).

Los fenoles son de gran interés en la industria debido a los muchos usos que se les puede dar como disolventes, en la fabricación de resinas y herbicidas, desinfectantes, antisépticos, fungicidas e insecticidas, entre otras. Particularmente, los fenoles se usan con frecuencia para producir colorantes azoicos, aspirinas y taninos artificiales ⁵⁸. El gran uso que se les da a los fenoles también los hace presentes de manera frecuente como parte de desechos, siendo un problema su disposición final.

Además, los fenoles son tóxicos para los seres vivos, principalmente fenoles con más de un grupo -OH en el anillo aromático. Entre los efectos de los fenoles en los seres vivos hay que remarcar que produce modificaciones en los cromosomas, lo que le confiere propiedades cancerígenas.

Los fenoles se oxidan con facilidad, dependiendo de la exposición a la luz y al aire, y de la presencia de impurezas metálicas. La oxidación de los fenoles depende de su estructura y la mayoría de ellos da lugar a las *orto*- y *para*-quinonas.

Uno de los fenoles más comunes en la industria es el 1,2-bencenodiol, 2-hidroxifenol o 1,2-dihidroxibenceno, también conocido como pirocatecol (Figura 7); se utiliza principalmente como antioxidante en las industrias del caucho, fotografía, colorantes, grasas y aceites, así como en cosméticos y en algunos productos farmacéuticos⁵⁹⁻⁶³.

Este compuesto es irritante cutáneo y ocular, y la exposición prolongada a este material induce náuseas y vómitos, agitación, vasodilatación periférica, taquipnea, taquicardia, hipertermia, temblores y convulsiones y edema pulmonar. En algunos casos, dependiendo de la

dosis absorbida, la afección puede llegar al coma, daño renal o cardiaco además es capaz de contribuir significativamente al daño del ADN por mecanismos genotóxicos estocásticos y también contribuye al riesgo de contraer cáncer ¹. Es por esto y por su presencia común en desechos, diluidos en efluentes acuosos, que se busca una forma de disminuir su concentración, siendo los catalizadores una de las mejores opciones para transformarlos.

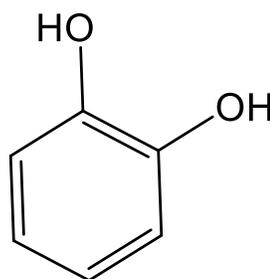


Figura 7. Estructura química del pirocatecol.

1.5 Tratamiento actual de efluentes con fenol

Como ya se mencionó, el fenol presenta una toxicidad a los sistemas biológicos, por lo que no pueden ser tratados en las plantas depuradoras biológicas convencionales, ya que inhiben la reproducción de los microorganismos y a concentraciones muy altas destruyen completamente la flora y fauna de las depuradoras. Para resolver este problema las industrias realizan un tratamiento previo por ozono o dióxido de cloro, siempre y cuando el agua no esté muy contaminada y así seguir su tratamiento por métodos convencionales ^{3-5,64}.

Sin embargo, si la contaminación llega a ser muy elevada, se opta por utilizar una combinación de oxidantes, siendo la más común la de ozono y peróxido de hidrógeno, combinando la oxidación directa del ozono con la reacción rápida y poco selectiva de los radicales H_2O_2 con los compuestos orgánicos. Esta técnica es costosa debido a la producción de ozono además de que el ozono, al estar forma gaseosa, no se mezcla por completo en solución y el proceso suele durar bastante tiempo aun añadiendo H_2O_2 .

En la Tabla 1 se resumen algunos métodos utilizados para el tratamiento de aguas con fenol.

Tabla 1. Métodos utilizados para remover fenol.

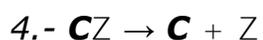
Método	Descripción	Ventajas	Desventajas
Ozono	Se aprovecha el poder oxidativo del O_3	Oxidación directa	Costo elevado, por estar en forma gaseosa no se mezcla por completo en solución, tiempos largos de reacción.
O_3/H_2O_2	Se combina la oxidación directa del O_3 y la reacción rápida del H_2O_2	Se reduce un poco el tiempo de reacción	Costo elevado, por estar en forma gaseosa no se mezcla por completo en solución, tiempos largos de reacción aun con H_2O_2
Fenton	Se utiliza hierro y H_2O_2 para acelerar la oxidación	Bajo costo, efectivo	Adición constante del agente oxidante, se necesita un proceso extra para remover el hierro añadido
Enzimas	Se utilizan enzimas como la peroxidasa	Más efectivo que los métodos convencionales	Se necesita gran cantidad de enzima, difícil separación del catalizador

1.6 Catálisis

La catálisis es el proceso por el cual se aumenta o disminuye la velocidad de una reacción química por medio de un aditivo llamado catalizador, estos se pueden catalogar en catalizadores positivos, que son los que aumentan la velocidad de reacción, y en catalizadores negativos, que disminuyen la velocidad de reacción.

Los catalizadores modifican el camino de reacción, es decir la cinética, pero no interviene en la termodinámica de la reacción. Un catalizador no permite que se realice una reacción termodinámicamente imposible.

Por lo general los catalizadores siguen la secuencia:



En donde X e Y son reactivos, C es el catalizador y Z es el producto de la reacción. Lo que se representa en esos 4 pasos es como el catalizador ayuda a la reacción sin afectar el producto y además muestra como el catalizador se regenera al final de la reacción.

1.6.1 Catálisis homogénea y heterogénea

La catálisis homogénea y heterogénea representan las subdisciplinas de la catálisis. La catálisis homogénea es una secuencia de reacciones que involucran un catalizador en la misma fase que los

reactivos y productos, y generalmente se usan moléculas orgánicas, complejos reactivos, o sales como catalizadores.

Por lo general, las reacciones catalíticas homogéneas tienen sitios activos bien definidos que proporcionan relativamente alta actividad y selectividad. Sin embargo, la mayoría de los procesos catalíticos homogéneos presentan dificultades en aplicaciones a gran escala, incluyendo el reciclado o reutilización del catalizador, estabilidad, y manejo en procesos industriales.

La catálisis heterogénea agrupa a los procesos en donde el medio de reacción, los reactivos y el catalizador no están en la misma fase. La catálisis heterogénea más común es donde los reactivos están en fase gas y el catalizador es sólido. La catálisis heterogénea ofrece la ventaja de que los productos son fácilmente separables del catalizador y que los catalizadores heterogéneos son a menudo más estables que los catalizadores homogéneos. Por otra parte, los catalizadores heterogéneos son más complejos, y sus sitios activos y mecanismos relevantes no son bien conocidos en la mayoría de los casos ⁶⁵.

1.7 Hipótesis

Si se funcionaliza HDL de Mg/Al con PcMnCl, será posible generar un material híbrido HDL-PcMnCl capaz de catalizar reacciones de oxidación de compuestos orgánicos aromáticos conteniendo grupos hidroxilo, en particular pirocatecol, de manera más rápida que los componentes por separado.

1.8 Objetivos

1.8.1 Objetivo general

Obtener, funcionalizar y caracterizar fisicoquímicamente el material híbrido HDL-PcMnCl, de manera que sea capaz de catalizar reacciones de oxidación de compuestos aromáticos (pirocatecol).

1.8.2 Objetivos particulares.

Sintetizar HDL Mg/Al por el método sol-gel.

Funcionalizar el HDL con PcMnCl empleando el efecto memoria, la gran área superficial y su capacidad para intercalar moléculas o iones.

Evaluar HDL, HDL-PcMnCl y PcMnCl como catalizadores potenciales para la oxidación de pirocatecol utilizando la técnica de UV-Vis.

2 DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1 Materiales.

Los materiales siguientes fueron adquiridos en la casa comercial Sigma-Aldrich y usados sin modificación. Etanol grado reactivo, tri~~sec~~butóxido de aluminio (ATB), ácido nítrico (HNO_3), etóxido de magnesio ($\text{Mg}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$) y ftalocianina de manganeso clorada (PcMnCl), tetraborato de sodio decahidratado, ácido bórico, peróxido de hidrógeno y pirocatecol.

2.2 Catalizadores.

2.2.1 Síntesis de hidrotalcita (HT)

La síntesis de hidrotalcita (HT) se realizó por el método sol-gel. En un matraz se colocaron 18 mL de etanol y se elevó la temperatura a 90°C agitando bajo reflujo durante 8 min. Después se añadieron 6.8 mL de ATB y se dejó agitando a 90°C durante 50 min sin interrumpir el reflujo. A continuación se añadieron 0.8 mL de HNO_3 0.2 M y la mezcla permaneció 40 min más en agitación a 90°C . Posteriormente se detuvo el calentamiento y se esperó a que el sistema alcanzara temperatura ambiente (aproximadamente una hora) para añadir 1.4 mL (1.74 M) de ácido acético, dejando la mezcla en agitación durante 40 min. Aún en agitación el matraz se colocó en un baño de hielo, 5 min después se añadieron 152.8 mL de $\text{Mg}(\text{OCH}_3)_2$ y se agitó durante otros 5 min. El matraz se retiró del baño de hielo y la mezcla se agitó durante 30 min más. Debido a que en esta etapa el gel comenzó a formarse, la viscosidad aumentó y a consecuencia, la eficiencia de agitación disminuyó, por lo que se

añadieron 20 mL de etanol para así acoplar de manera uniforme el $Mg(OCH_3)_2$. Para finalizar se dejó evaporar el solvente a temperatura ambiente y así se obtuvieron 4.4 g de HT como un sólido de color blanco.

2.2.2 Funcionalización de la hidrotalcita (HT)

Para cada proceso de funcionalización se calcinó la HT a 450 °C durante 6 h. El producto calcinado (0.361 g) se agregó a una solución empleando solventes puros y mezclas de ellos para dar lugar a una suspensión. El tipo de solvente se varió de acuerdo a lo estipulado en la Tabla 2 y se utilizaron 40 mL de disolvente o mezcla y 0.361 g de HT en cada experimento.

Tabla 2. Procedimientos de funcionalización de hidrotalcitas.

Muestra	Disolvente	Condiciones
HT-PcMnCl-H ₂ O	H ₂ O	T: ambiente t: 24 h
HT-PcMnCl-H ₂ O: DMF	H ₂ O: DMF	T: 100°C t: 24 h 1:1 (H ₂ O: DMF)
HT-PcMnCl-DMF	DMF	T: 150° t: 24 h

Se seleccionó a la DMF como el mejor disolvente para la PcMnCl debido a que posee mayor poder de dispersión y evita que se aglutinen demasiado las partículas, esto en comparación con el caso de las pruebas empleando agua desionizada.

2.3 Caracterización y equipamiento

2.3.1 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

Los espectros de FTIR se determinaron en fase sólida pura en un espectrofotómetro marca Bruker modelo Alpha Platinum en un rango de 4000 a 400 cm^{-1} con una resolución de 4 cm^{-1} y un promedio de 32 barridos empleando un accesorio de reflectancia difusa atenuada (ATR).

2.3.2 Difracción de rayos-X (DRX)

Los difractogramas de rayos-X de las muestras microcristalinas fueron adquiridos en un difractómetro marca Bruker modelo AXS D8 Advance acoplado a un tubo de rayos-X con ánodo de cobre y un filtro de níquel para obtener una $K_{\alpha}=1.5105 \text{ \AA}$.

Los patrones de difracción se obtuvieron **en un intervalo de 2θ** de 6 a 70° con giro a 15 rpm y con las muestras en forma de polvo. Para el análisis se utilizó el programa DiffractEVA y la interpretación se llevó a cabo utilizando la base de datos de patrones de difracción JCPDS.

2.3.3 Resonancia magnética nuclear (RMN)

Todos los materiales se caracterizaron por RMN de sólidos con giro al ángulo mágico (MAS, por sus siglas en inglés) de ^{27}Al en un espectrofotómetro marca Bruker modelo Advance II 300 a una frecuencia de resonancia de 20 kHz. Los desplazamientos químicos se referenciaron con respecto a una solución acuosa 0.1 M de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$.

2.3.4 Adsorción-desorción de N₂

Se utilizó un equipo modelo Belsorp-Mini marca Bel Japan inc. para obtener las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno. Las muestras fueron preactivadas desgasificando y calentando a 100°C durante 9 h con un vacío de 10⁻⁴ torr. Las mediciones de las isothermas de adsorción-desorción de N₂ se realizaron a una temperatura de 77 K. El cálculo del área superficial se llevó a cabo con el software Bel Master.

2.4 Pruebas de catálisis

La reacción de oxidación de catecol se llevó a cabo en presencia de un buffer acuoso de boratos previamente preparado y estabilizado a pH de 10 utilizando peróxido de hidrógeno como agente oxidante. Las proporciones y concentraciones molares de pirocatecol y peróxido de hidrógeno fueron de 1:4, 1.29×10⁻⁵ M y 5.16×10⁻⁵ M respectivamente.

Se utilizó 1 mg de catalizador en una solución de 50 mL de buffer con 1.4 mg de pirocatecol (1.29×10⁻⁵ M) en agitación constante a temperatura ambiente durante 240 h.

La reacción se llevó a cabo en ausencia y presencia de luz (lámpara incandescente).

La evolución de la reacción se siguió por espectrofotometría UV-VIS. Se utilizó un espectrofotómetro marca Shimadzu modelo UV-2600 en una ventana espectral de 185 a 400 nm y utilizando como blanco el buffer de boratos.

El primer paso de la reacción de oxidación del pirocatecol (Figura 8) con peróxido de hidrógeno es el siguiente, debido a la

aparición de una banda a 282 nm característica de o-benzoquinona en pH alcalino:



Figura 8. Reacción de oxidación del pirocatecol con peróxido de hidrógeno.

3 RESULTADOS

3.1 Difracción de rayos-X

3.1.1 Hidrotalcita (HT)

En la Figura 9 se presenta el difractograma de rayos-X de la muestra HT, en este se pueden apreciar sus picos característicos, el plano (0 0 3) a 11.36°, el (0 0 6) a 20.38°, el (0 0 9) a 37.97° y el (1 1 0) a 59.07°. También se presenta el difractograma de rayos-X de HT después de ser calcinada el cual presenta picos a 43° y 63° correspondientes a óxidos mixtos de aluminio y magnesio (° de **2θ** y se usó la base de datos JCPDS, tarjeta 22-0700). Estos difractogramas de rayos-X servirán de referencia para evidenciar posibles cambios estructurales cuando se incorpore la ftalocianina. En particular, la posición del pico (0 0 3) de HT es muy útil, ya que puede relacionarse con la distancia interlaminar **según la ecuación $n\lambda=2d\text{sen}(\theta)$** ⁶⁶.

I.R (u.a)

(grados)

Figura 9. Difractogramas de rayos-X de las muestras HT y HT-calcinada, en éste se han indizado los picos a los planos característicos de la fase HT [0 0 3], [0 0 6], [0 0 9] y [110].

3.1.2 HT-PcMnCl-H₂O

En la Figura 10 se muestra el difractograma de rayos-X de HT-PcMnCl-H₂O. Se pueden observar los picos indizados a los planos (0 0 3) y (1 1 0). Su posición es la misma que la que se observó para la muestra HT, esto quiere decir que la distancia interlaminar no está cambiando en estos planos por la presencia de la ftalocianina de manganeso, es decir, al menos no se está intercalando entre estas láminas. Por otro lado, se pueden observar más picos diferentes a los

correspondientes a la HT, por ejemplo el pico de 20° en HT se recorre a 19.2° para HT-PcMnCl-H₂O, significando que la intercalación no es homogénea. También aparecen nuevos picos para HT-PcMnCl-H₂O en 22.6 , 34.6 , 51.2 , 60.3 y 62.5° , mientras que los picos $[0\ 0\ 9]$ y $[1\ 1\ 0]$ incrementan en intensidad y decrecientan su anchura en el sistema funcionalizado ya que la ftalocianina actúa como empaquetador en la superficie re ordenando las láminas y provocando mayor arreglo cristalino. El difractograma de la PcMnCl pura muestra un pico en 27.1° , de manera que es muy probable que dicho pico se haya desplazado a 22.6 o 34.6° , que son algunos de los nuevos picos en el sistema híbrido, en función de la interacción de la PcMnCl con HT. Todo lo anterior sugiere que aunque no se está modificando el espacio interlaminar de forma homogénea y tomando en cuenta que la muestra esta pigmentada por la ftalocianina, ésta se encuentra unida a la hidrotalcita de forma superficial, como se esquematiza en la Figura 11.

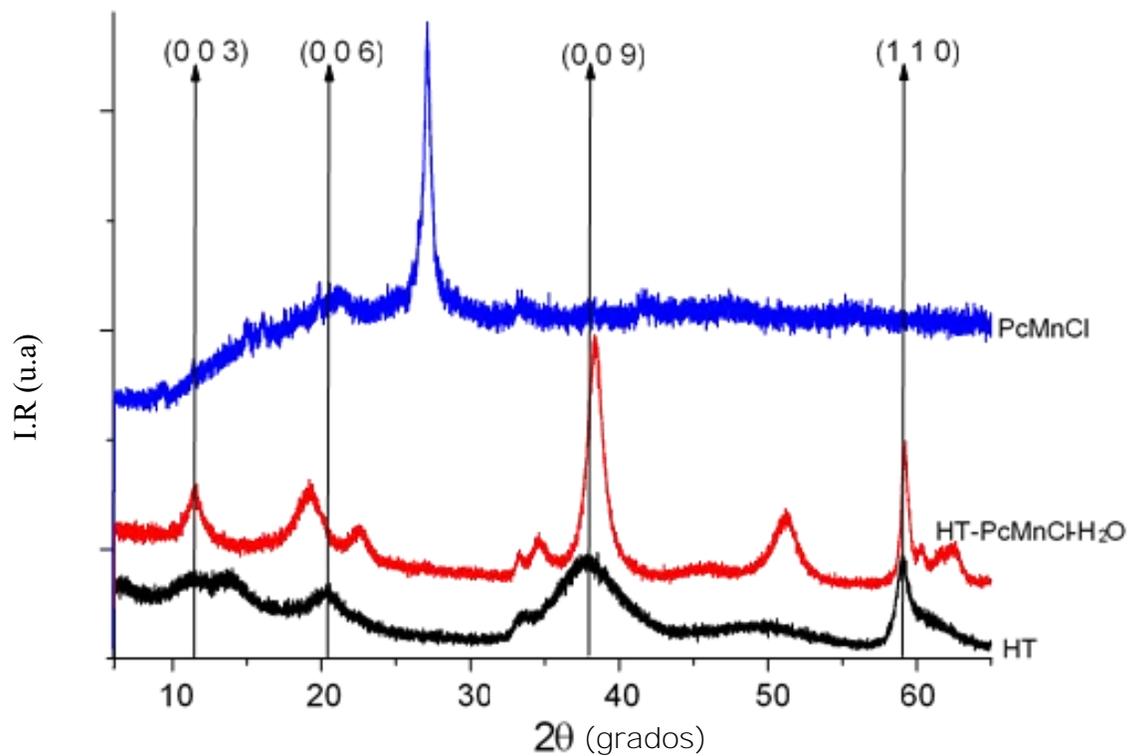


Figura 10. Difractograma del catalizador HT-PcMnCl-H₂O en comparación con el difractograma de la hidrotalcita previa a su funcionalización.

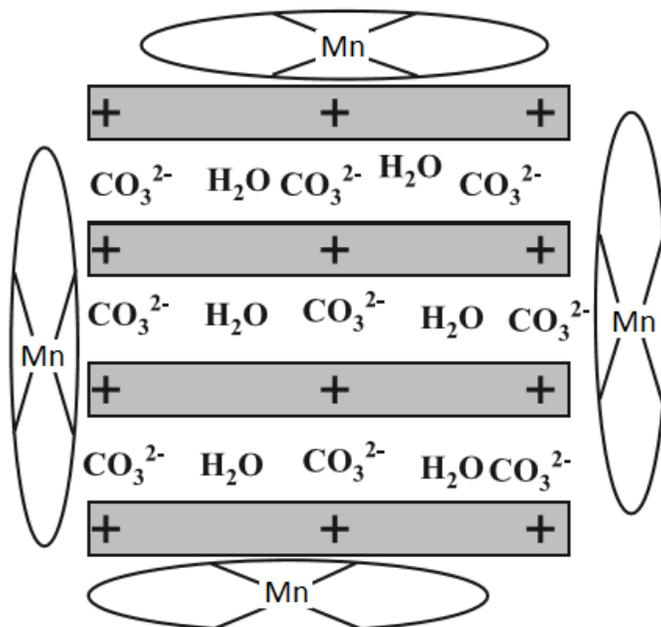


Figura 11. Funcionalización de HT-PcMnCl-H₂O

3.1.3 HT-PcMnCl-DMF

En la Figura 12 se observa el difractograma correspondiente a HT-PcMnCl-DMF, en el que se pueden ver dos picos muy bien definidos a 43 y 63° 2θ correspondientes al óxido mixto Mg(Al)O ⁶⁷. También se observan algunos picos correspondientes a la HT pero de muy poca intensidad, esto quiere decir que la hidrotalcita no recrystalizó y no se formaron nuevas fases. Sin embargo la muestra presenta coloración y una disminución del área superficial (se mostrará más adelante), lo que es indicativo de que a pesar de que se utilizó como solvente DMF y no regenerar la hidrotalcita, la ftalocianina logró quedar impregnada en la superficie del óxido mixto.

I.R (u.a)

(grados)

Figura 12. Difractograma de rayos-X del catalizador HT-PcMnCl-DMF en comparación a la hidrotalcita no funcionalizada y calcinada.

3.1.4 HT-PcMnCl-H₂O:DMF

El difractograma de rayos-X de la Figura 13 corresponde a la muestra sintetizada en presencia de los dos disolventes anteriores en una proporción 1:1 de H₂O y DMF (HT-PcMnCl-H₂O:DMF). Los picos (0 0 3) y (1 1 0) no presentan ningún corrimiento, por lo que la funcionalización no parece ser de manera intercalada, de manera análoga al caso de la síntesis con agua desionizada. Los picos de óxidos

metálicos no están presentes en esta muestra por lo que el hecho de realizar la mezcla de estos disolventes ayudó a la regeneración y preservación del efecto memoria. La unión de la ftalocianina con la hidrotalcita es parecida a la que presenta el catalizador HT-PcMnCl-H₂O pero gracias al poder de dispersión de la DMF la forma en la que se da la funcionalización es mejor pues se observan picos de 20 a 35 y de 40 a 55 grados que no están presentes en la síntesis con agua destilada y se atribuyen diferentes estructuras que se forman por la interacción de la ftalocianina y los grupos hidroxilos de la hidrotalcita. El análisis de esta información se llevó a cabo empleando como modelo el sistema análogo intercalado de [Mg_{2.5}Al]-[Co(Pcts)]-LDH ^{66,68} observando los picos tanto de HT como del intercalado (IC) y algunos que no habían sido identificados previamente. El resultado de todos los picos del difractograma para el sistema HT-PcMnCl-H₂O:DMF en valores angulares e indizados (cuando fue posible) se obtuvo de la manera siguiente 11.3 (0 0 3)_{HT}, 14.8, 18.1 (0 0 12)_{IC}, 19.2 (0 0 15)_{IC}, 20.2 (0 0 6)_{HT}, 21.8 (0 0 18)_{IC}, 23.7 (0 1 5)_{IC}, 24.9, 26.5 (0 0 21)_{IC}, 34.0 (0 1 2)_{IC}, 38.2 (0 0 9)_{HT}, 44.1-46.9 (tres picos) (0 1 8)_{IC}, 50.9_{HT}, 53.1, 59.0 (1 1 0)_{HT}, 59.9, 62.1 (1 1 3)_{HT}. El sistema preparado de esta manera muestra evidencias claras de intercalado de la ftalocianina en el material HT, que en las funcionalizaciones previas no se había observado de la misma manera. En particular se están replicando prácticamente todos los picos presentes en el sistema HT y en el modelo intercalado de tipo [Mg_{2.5}Al]-[Co(Pcts)]-LDH ^{66,68}.

I.R (u.a)

(grados)

Figura 13. Difractograma de rayos-X del catalizador HT-PcMnCl-H₂O:DMF en comparación con HT.

3.2 Espectroscopía de infrarrojo

En la Figura 14 se comparan los espectros FTIR de la hidrotalcita, la ftalocianina y de los materiales híbridos. El espectro de HT presenta una banda alrededor de 3500 cm^{-1} que corresponde a vibraciones de los grupos hidroxilo, los cuales son parte de las láminas, y a las moléculas de H_2O . A 1644 cm^{-1} se observa una banda que se atribuye a **vibraciones de deformación ($\delta\text{ H}_2\text{O}$)** en el plano de las moléculas de agua. La banda a 1386 cm^{-1} es característica de iones carbonato

ubicados en el espacio interlaminar debido a que la preparación de la HT se realizó en presencia de CO₂ atmosférico. Las vibraciones de los enlaces Al-O se encuentran alrededor de 546 cm⁻¹.

En resumen, el espectro de la ftalocianina presenta las siguientes bandas características (Tabla 3) ^{69,70}:

Tabla 3 Bandas características de la ftalocianina.

Banda (cm ⁻¹)	Vibración
3048 3074	ν (C-H) estiramiento en el anillo
1607	ν (C-C) en el pirrol
1500	β (C-C) grupos arilos
1456	ν (C-H) deformación del plano
1416 1333	ν (C-C) del grupo isoindol
723	γ (C-H) deformación del plano

Figura 14. Espectros FTIR de la HT, la PcMnCl y los catalizadores.

Los espectros correspondientes a los materiales híbridos presentan, en general, el mismo perfil que el de HT, sin embargo, la banda del carbonato se recorre a 1447 cm^{-1} (61 cm^{-1} a mayor energía). Y se superponen en esta región las bandas asignadas a las vibraciones β (C-C) de los grupos arilos (1500 cm^{-1}) y ν (C-C) del grupo isoindol, confirmando la presencia de la ftalocianina. El sistema HT-PcMnCl-DMF no presenta claramente bandas atribuibles a la formación de puentes de hidrógeno entre la ftalocianina y la HT. En particular, el sistema HT-PcMnCl-H₂O presenta el mayor grado de puentes de hidrógeno al aparecer las bandas de mayor intensidad en 3695 y 3646 cm^{-1} , lo cual

va de la mano con sistemas donde la ftalocianina se encuentra interaccionando a nivel superficial en la HT. Mientras que el sistema HT-PcMnCl-H₂O:DMF también presenta estas mismas bandas pero en mucho menor intensidad indicando un menor grado de puentes de hidrógeno en la estructura. Lo anterior, de la mano con lo observado en DRX, permite evidenciar que este sistema híbrido presenta un mejor intercalado de la PcMnCl en la matriz de HT y no tanto en la superficie de la misma.

3.3 Esquemas de interacción entre HT y PcMnCl.

En esta sección se pretenden ejemplificar los diferentes esquemas de interacción presentes entre HT y PcMnCl en función de las metodologías de preparación y las evidencias espectroscópicas obtenidas tanto en DRX como en FTIR. En particular, para el sistema HT-PcMnCl-DMF, como se explicó en la sección de DRX, no fue posible regenerar la hidrotalcita, pero la ftalocianina queda impregnada en la superficie de los óxidos metálicos y demás especies de tipo solvato y compuestos de coordinación entre DMF, Al y Mg de manera que los esquemas de interacción son complejos para este sistema y por lo tanto no se ejemplifican en esta sección.

Adicionalmente, en base a resultados de la literatura, se conoce que la PcMnCl en presencia de agua reacciona para generar tanto monómeros como dímeros y oligómeros de PcMnOH y PcMn=O, de manera que ya estando en este estado se pueden formar puentes de hidrógeno con otros sistemas hidroxilados o que contengan átomos donadores de electrones ⁷¹.

3.3.1 Interacción en HT-PcMnCl-H₂O

De acuerdo a lo observado en FTIR y DRX, este sistema híbrido (Figura 15) presenta interacciones de puente de hidrógeno entre la ftalocianina y la superficie de la HT, tanto de manera lateral como de manera transversal en las láminas.

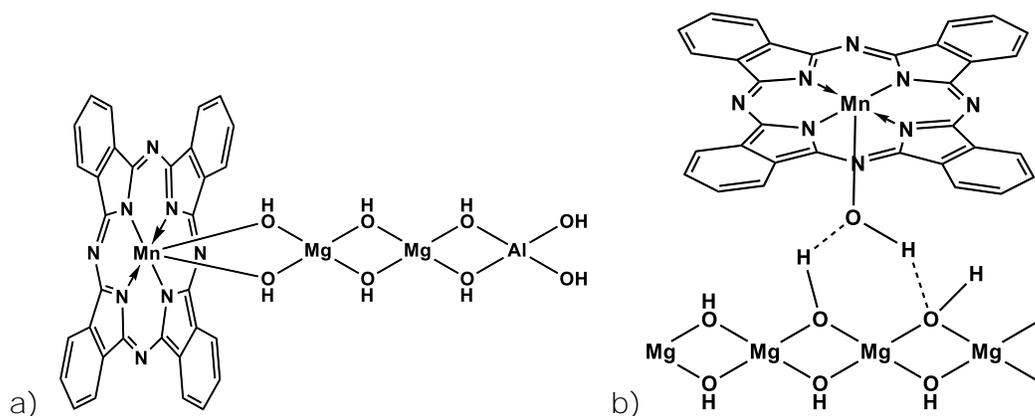


Figura 15. Modelos de interacción de puentes de hidrógeno de la PcMn con la superficie de HT, a) de manera lateral y b) de manera transversal.

3.3.2 Interacción en HT-PcMnCl-H₂O: DMF

De acuerdo a lo observado en FTIR y DRX, este sistema híbrido (Figura 16) presenta un menor número de interacciones de puente de hidrógeno entre la ftalocianina y la superficie de la HT. Y en cambio se obtiene un fuerte efecto de intercalado principalmente debido a interacciones entre ftalocianinas, presumiblemente, entre láminas paralelas de HT, independientemente de que la ftalocianina esté interactuando a través de puentes de hidrógeno (hidroxo puentes) o

enlaces de coordinación (oxo puentes) con los grupos funcionales o los metales de HT.

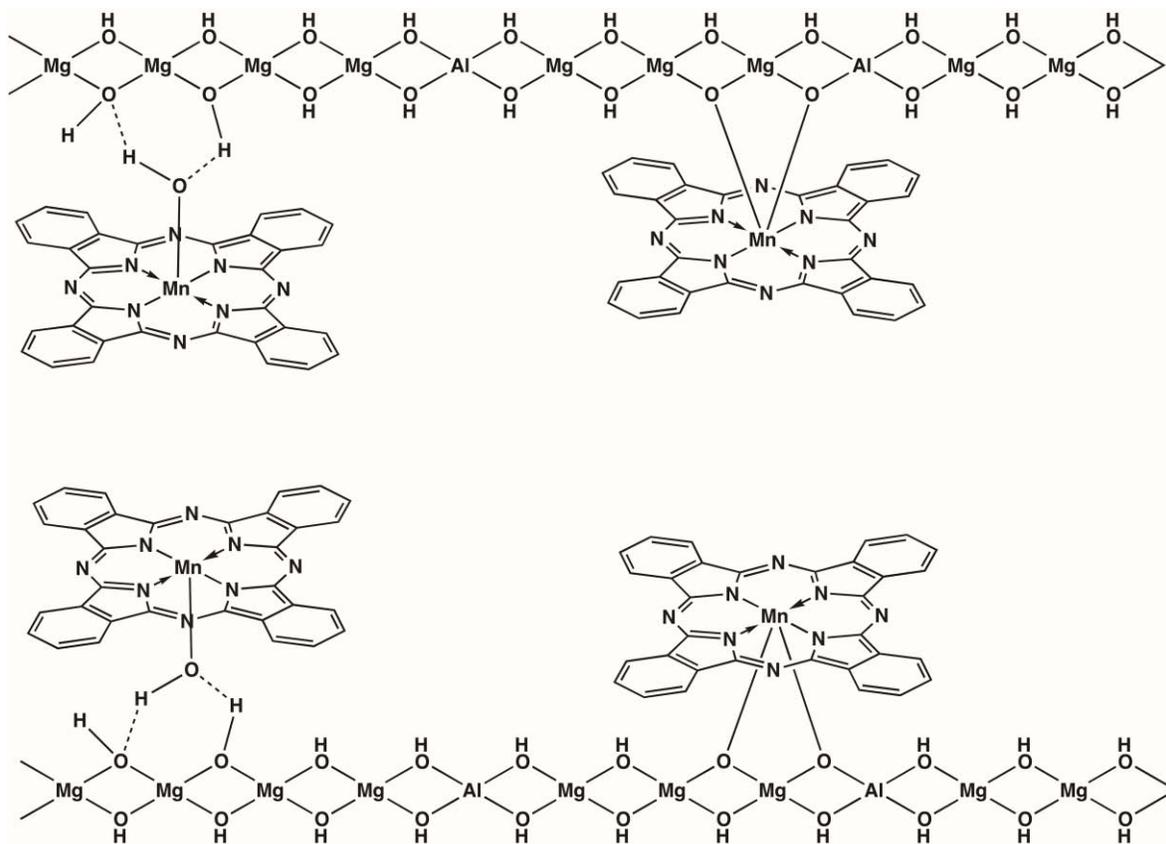


Figura 16. Modelos intercalados de interacción a través de puentes de hidrógeno (hidroxo puentes) o de sistemas coordinados (oxo puentes) entre la PcMn y la superficie de HT.

3.4 Adsorción-desorción de N₂

En la Tabla 4 se presenta el valor del área superficial de los diferentes materiales (área BET). Se puede observar como el área específica de la HT aumenta después de ser calcinada, pero

posteriormente disminuye drásticamente al ser funcionalizada debido a la interacción de la ftalocianina con los diferentes tipos de disolvente y con la HT. La ftalocianina no sólo ocupa la mayoría del área específica de la hidrotalcita si no que crea interacciones atractivas muy fuertes de tipo pi-pi, características de las Pcs, lo que disminuye todavía más el valor de área debido a que esta interacción acerca las láminas.

De las muestras funcionalizadas, la muestra HT-PcMnCl-DMF es la que tiene mayor área superficial, mientras que la muestra HT-PcMnCl-H₂O:DMF es la que menos área tiene y este resultado es acorde tanto con las evidencias de DRX, como de FTIR y las presentadas en los modelos de interacción de la sección anterior. Si se asume que la pérdida de área se debe a la ftalocianina ocupando la superficie de la HT, la muestra que tiene más ftalocianina es la que se preparó en presencia del solvente H₂O:DMF, esta aseveración es *a priori*.

Tabla 4 Áreas superficiales de los materiales bajo estudio.

Material	a _s , BET [m ² /g]
HT	289.41
HT-calcinada	348.57
HT-PcMnCl-H ₂ O	58.94
HT-PcMnCl-H ₂ O:DMF	24.41
HT-PcMnCl-DMF	87.41

3.5 Resonancia magnética nuclear (RMN)

3.5.1 RMN MAS ^{27}Al

En la Figura 17 se muestran los espectros de RMN MAS ^{27}Al de los materiales HT, en ellos se puede apreciar una señal alrededor de 6.5 ppm confirmando la coordinación de los átomos de aluminio a seis oxígenos. Los espectros de los catalizadores preparados con agua o con la mezcla de agua y DMF presentan la misma señal, lo que indica que en ambos casos los átomos de aluminio están hexacoordinados. Por otro lado en el catalizador HT-PcMnCl-DMF, el aluminio también es hexacoordinado pero aparece otra señal que se desplaza a campo bajo, lo que sugiere una interacción de los átomos de aluminio de HT principalmente con los grupos carbonilo de la DMF, evidenciando la fuerte interacción de un disolvente de esta naturaleza con los centros metálicos.

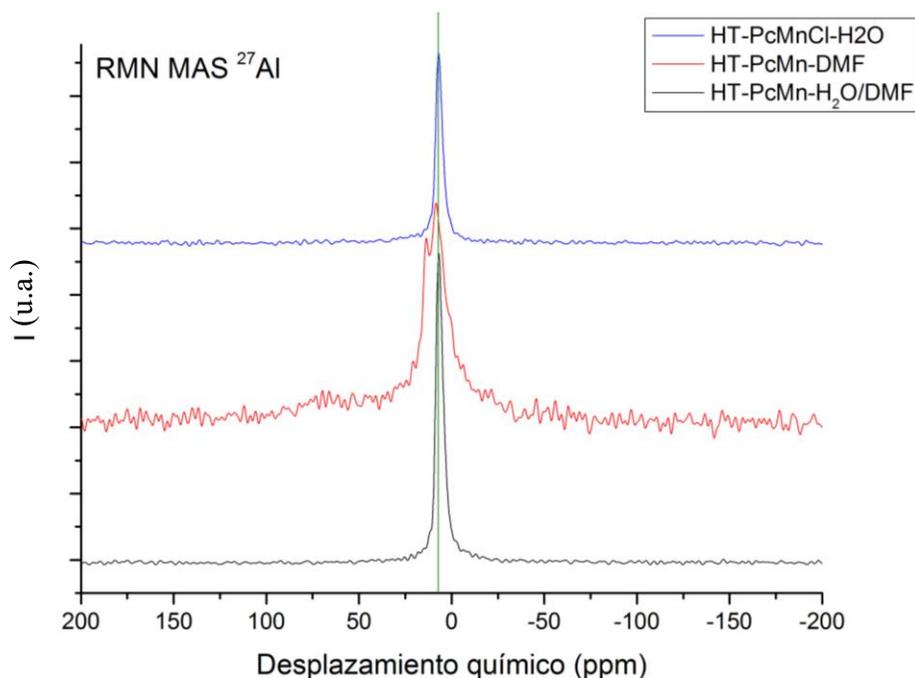


Figura 17. RMN MAS ^{27}Al de los catalizadores HT-PcMnCl-H₂O, HT-PcMnCl-DMF y HT-PcMnCl-H₂O:DMF.

3.6 Evaluación catalítica

En la Figura 18 se muestra el espectro UV-Vis del pirocatecol, en presencia del buffer de boratos (pH=10). Se identifica claramente su banda de absorción característica a 282nm ⁷², misma que será tomada como referencia para el seguimiento de la reacción de catalítica.

Figura 18. Espectro UV-Vis del pirocatecol, max. 282 nm.

3.6.1 Catálisis en presencia de luz.

3.6.2 Reacción sin catalizador.

En la Figura 19 se incluyen los espectros UV-Vis de una serie de muestras líquidas que se retiraron en función del tiempo mientras se llevaba a cabo la reacción sin catalizador. Se pueden observar 2 señales, una a 282 nm correspondiente al pirocatecol y otra a 253 nm que se atribuye a la o-benzoquinona. Como se puede observar, la banda correspondiente al pirocatecol decrece con el tiempo, mientras que la señal a 253 nm, correspondiente a la o-benzoquinona va en aumento teniendo un máximo a 168 h de reacción, posteriormente la banda comienza a decrecer.

Por otro lado, es importante tener en cuenta que el medio en el que se encuentra, el buffer de boratos, puede presentar distintas interacciones de sodio con el pirocatecol, la o-benzoquinona o ambos. Estas interacciones a pesar de que están presentes durante la reacción, a tiempos de 24 h no se perciben los cambios al equilibrio o cambios en el pH, sin embargo, la línea base si se ve alterada por dispersión de la luz e interacción del buffer.

Una observación muy importante es que a partir de 168 h, la banda de la o-benzoquinona comienza a decrecer aún con la banda del catecol decreciendo, estas dos evidencias claramente indican que la reacción de oxidación prosigue. Con respecto a esto se ha descrito que posterior a este primer proceso oxidativo se acoplan otros para dar lugar a compuestos no aromáticos como el ácido mucónico. Éste a su vez da lugar a más compuestos degradados con pérdida de CO₂ y generando especies de tipo fumárico o maléico. Finalmente, en oxidaciones más severas se observan inclusive ácidos de tipo malónico, oxálico, acético y fórmico en función de las condiciones del experimento⁶.

Figura 19. Espectros UV-Vis de la catálisis de pirocatecol, con H₂O₂ (1:4, n/n), sin catalizador.

3.6.3 Reacción en presencia de HT.

En la Figura 20 se muestran los espectros UV-Vis de la solución reaccionante en presencia del catalizador hidrotalcita sin funcionalizar. Se observa que la banda a 252.7 nm, correspondiente a la o-benzoquinona, se definió en un lapso de 72 h. Si se comparan con los de la Figura 19 en donde no se utilizó catalizador, alcanzan un máximo relativo al mismo tiempo. A pesar de que los espectros son muy similares, la velocidad con la que disminuye la banda del catecol es ligeramente más rápida, lo que significa que la HT está actuando como catalizador³⁶.

Figura 20. Espectros UV-Vis de la catálisis de pirocatecol, con H₂O₂ (1:4, n/n), con HT (1.4:1, w/w) como catalizador.

3.6.4 Reacción en presencia de HT-PcMnCl-H₂O.

En la Figura 21 se presentan los espectros UV-Vis de la solución reaccionante utilizando el catalizador funcionalizado con ftalocianina, empleando H₂O como disolvente en su preparación (HT-PcMnCl-H₂O). Estos espectros son muy similares a los que se mostraron en la Figura 20, definiéndose la banda de la o-benzoquinona desde las 72 h de iniciada la reacción y alcanzando un máximo a 168 h.

Figura 21. Espectros UV-Vis de la catálisis de pirocatecol, con H₂O₂, con HT-PcMnCl-H₂O como catalizador.

3.6.5 Reacción en presencia de HT-PcMnCl-H₂O:DMF.

Los espectros mostrados en la Figura 22 corresponde a la muestra con catalizador de hidrotalcita con PcMnCl incorporada usando en su incorporación una combinación de los solventes H₂O y DMF 1:1 (v/v) (HT-PcMnCl-H₂O:DMF). La banda a 251 nm se forma en un lapso de 48 h, lo cual es 48 h más rápido en comparación a la prueba sin catalizador

y su máximo a 96 h, es decir, utilizar éste catalizador favorece la velocidad con la que se oxida el catecol.

Figura 22. Espectros UV-Vis de la catálisis de pirocatecol, con H₂O₂, con HT-PcMnCl-H₂O:DMF.

3.6.6 Reacción en presencia de HT-PcMnCl-DMF.

La Figura 23 corresponde a los espectros que confirman la evolución de la reacción en presencia del catalizador hidrotalcita con PcMnCl incorporada, empleando DMF como disolvente en el proceso (HT-PcMnCl-DMF). La velocidad con la que se define la banda a 251 nm es muy similar a la mostrada en la Figura 22, es decir, a las 48 h de

comenzar la reacción y con un máximo a 96 h. También, se puede observar como la banda correspondiente al catecol disminuye de manera similar que en el caso anterior.

Figura 23. Espectro UV-Vis de la catálisis de pirocatecol, con H₂O₂, con HT-PcMnCl-DMF como catalizador.

3.6.7 Constante de velocidad y velocidad de reacción

Las gráficas de concentración en función del tiempo se obtuvieron utilizando una curva de calibración del pirocatecol con un factor de correlación del 99% y utilizando la ley de Beer: $A = \epsilon lc$ en donde A es la absorbancia, ϵ el coeficiente de absorción, l es la longitud que recorre la luz por el medio y c la concentración del absorbente.

En la Figura 24 se grafican las concentraciones de las reacciones presentadas en la sección 4.6 con los diferentes catalizadores en presencia de luz. Se compara la evolución de la reacción con y sin catalizador. La curva correspondiente a los espectros UV-Vis presentados en la Figura 20 utilizando HT sin funcionalizar, muestra un ligero cambio más negativo en la pendiente, el cual es más evidente en el intervalo de 0 a 120 h, lo que significa un aumento en la constante y velocidad de reacción. Por otro lado, la pendiente asociada al catalizador HT-PcMnCl-H₂O se aprecia menos negativa incluso que las pruebas sin catalizador, esto quiere decir que el catalizador sintetizado utilizando como solvente H₂O utiliza el oxígeno presente de forma diferente, impidiendo que el catecol interactúe con este. La curva correspondiente a los espectros de la Figura 22 usando el catalizador HT-PCMnClH₂O:DMF presenta una pendiente claramente muy negativa en el intervalo de 0 a 120 h debido a que la mezcla de los solventes DMF y H₂O permite la dispersión de la Pc y la regeneración de la HT respectivamente. Por último, la gráfica para las pruebas con el catalizador HT-PcMnCL-DMF, evidencia una de las pendientes más negativas junto con la del catalizador HT-PCMnClH₂O:DMF gracias al poder dispersante de la DMF, sin embargo como se mencionó antes, la HT no se encuentra regenerada, lo que demuestra que este catalizador tiene buena distribución de Pc pero la cantidad de esta es menor a la que se intercalo usando la mezcla de solventes.

(horas)

Figura 24. Concentraciones de pirocatecol contra tiempos medidos en los espectros UV-Vis de las Figuras 19, 20, 21, 22 y 23 correspondientes a los experimentos con los diferentes catalizadores.

Para calcular la constante de velocidad se utilizó que:

$$\text{Velocidad instantánea} = k_i [\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2]^1 [\text{H}_2\text{O}_2]^0 \quad (6)$$

La reacción con respecto al reactivo H_2O_2 se tomó de orden cero de acuerdo a trabajos previamente reportados⁷³

$$\text{Despejando se obtiene } k_i = \frac{\text{Velocidad instantánea}}{[\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2]^1 [\text{H}_2\text{O}]^0} \quad (7)$$

$$\text{Y calculando velocidad de reacción} = k_i [\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2]_0 \quad (8)$$

En la Tabla 6 se muestran las diferentes constantes de velocidad para los catalizadores en presencia de luz y en la Figura 25 se representan de forma gráfica. En estos se puede ver que el catalizador HT-PcMnCl-H₂O:DMF tiene la constante de velocidad más alta con 2.46848×10^{-6} seguida del catalizador HT-PcMnCl-DMF con $2.34246 \times$

10^{-6} . Utilizar hidrotalcita sin funcionalizar tiene un efecto positivo en la velocidad de reacción confirmando el efecto catalítico, que aunque no es muy significativo, que posee la HT. La constante de velocidad asociada con el catalizador PcMnCl-H₂O (1.3352×10^{-6}) comprueba que este catalizador actúa de forma negativa a la velocidad de reacción si se compara con la constante sin catalizador (1.39293×10^{-6}).

Tabla 6. Constante de Velocidad para las pruebas en presencia de luz

Catalizador	k (1/s)
sin catalizador	1.3929×10^{-6}
HT	1.6347×10^{-6}
HT-PcMnCl-H ₂ O	1.3352×10^{-6}
HT-PcMnCl-H ₂ O:DMF	2.4685×10^{-6}
HT-PcMnCl-DMF	2.3425×10^{-6}

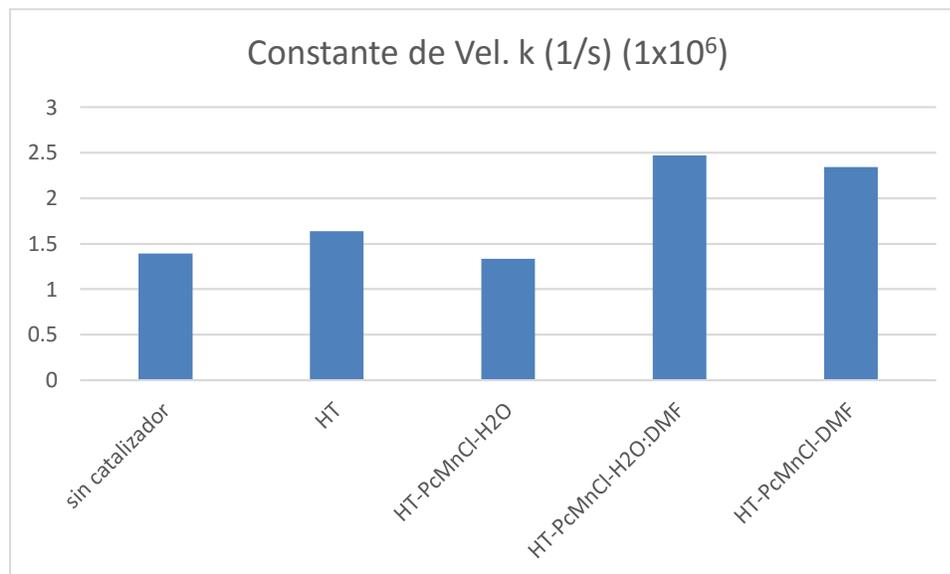


Figura 25. Representación gráfica de las constantes de velocidad asociadas con los diferentes catalizadores.

Utilizando la ecuación 8 se calculó la velocidad de reacción, tomando el valor inicial de la concentración para cada caso (tabla 5 y Figura 26). Como es de esperarse, la velocidad asociada al catalizador HT-PcMnCl-H₂O:DMF es la más alta, y las velocidades sin catalizador y con H₂O las más bajas.

Tabla 5. Velocidad de reacción asociada a los catalizadores en presencia de luz.

Catalizador	(Vel. M/s)
sin catalizador	2.9745×10^{-10}
HT	3.2411×10^{-10}
HT-PcMnCl-H ₂ O	2.8367×10^{-10}
HT-PcMnCl-H ₂ O:DMF	6.3324×10^{-10}
HT-PcMnCl:DMF	5.4817×10^{-10}

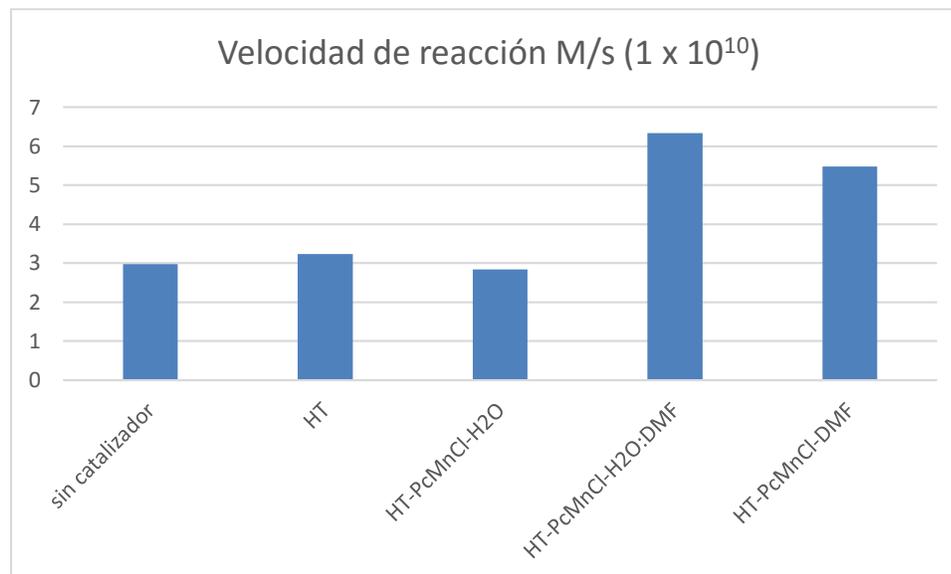


Figura 26. Velocidades de reacción obtenidas con los diferentes catalizadores.

3.6.8 Catálisis en ausencia de luz.

3.6.8.1 Reacción sin catalizador.

En la Figura 27 se presentan los espectros UV-Vis de las muestras tomadas de la reacción sin catalizador y en ausencia de luz, las bandas a 282 nm del pirocatecol, disminuyen en función del tiempo, así mismo las bandas a 252 nm de la benzoquinona se definen, alcanzando un máximo a 192 h después de iniciada la reacción, mientras en el experimento en presencia de luz el máximo se alcanzó 24 h antes. La banda correspondiente al pirocatecol disminuye de manera similar a las pruebas en presencia de luz.

Figura 27. Espectros UV-VIS de la catálisis de pirocatecol, con H₂O₂ (1:4, n/n), sin catalizador.

3.6.9 Reacción en presencia de HT.

Los espectros UV-vis correspondientes a las pruebas realizadas durante la reacción utilizando como catalizador HT sin funcionalizar, se presenta en la Figura 28. Como en el caso en presencia de luz, usar HT modifica el tiempo de formación de la banda correspondiente a la o-benzoquinona siendo su máximo en un lapso de 192 h. En comparación con la Figura 20, que ocurre 24 h antes, indicativo de un efecto de la presencia de luz en la actividad catalítica.

Figura 28. Espectros UV-VIS de la catálisis de pirocatecol, con H₂O₂ (1:4, n/n), con HT (1.4:1, w/w) como catalizador.

3.6.10 Reacción en presencia de HT-PcMnCl-H₂O.

Los espectros UV-Vis medidos durante la oxidación del catecol, en función del tiempo y en presencia del catalizador de HT y PcMnCl sintetizado con H₂O como disolvente se muestra en la Figura 29. La banda a 252 nm presenta un máximo después de 240 h de haber iniciado el experimento. Si se compara con la Figura 21, el retraso debido a la ausencia de luz es de 48 h. La banda del pirocatecol, como en el caso en presencia de luz, disminuye de forma más lenta en comparación con las pruebas sin catalizador.

Figura 29. Espectros UV-VIS de la catálisis de pirocatecol, con H₂O₂ (1:4, n/n), con HT-PcMnCl-H₂O como catalizador (1.4:1, w/w).

3.6.11 Reacción en presencia de HT-PcMnCl-H₂O:DMF.

Se muestran los espectros obtenidos de las muestras tomadas de las pruebas de oxidación del pirocatecol en presencia del catalizador HT-PcMnCl-H₂O:DMF 1:1 (v/v) en la Figura 30. El máximo de la banda a 252 nm en este caso se alcanza en un tiempo de 120 h, la ausencia de la energía proporcionada por la luz provoca que el máximo se alcance 24 h después de iniciada la reacción si se compara con la Figura 22. Asimismo, puede observarse como la banda del pirocatecol, disminuye

más rápido que en las pruebas anteriores en ausencia de luz, haciéndolo uno de los catalizadores más eficientes en la oxidación.

Figura 30. Espectros UV-Vis de la catálisis de pirocatecol, con H₂O₂, con HT-PcMnCl-H₂O:DMF.

3.6.12 Reacción en presencia de HT-PcMnCl-DMF.

En la Figura 31 se graficaron los espectros de la reacción del último experimento de catálisis en ausencia de luz, este corresponde a muestras tomadas de la solución empleando como catalizador a la HT funcionalizada con PcMnCl y como solvente

DMF (HT-PcMnCl-DMF). A diferencia de los espectros anteriores bajo las mismas condiciones lumínicas, este muestra un máximo de la banda 252 nm en tan sólo 72 h, que si se compara con la Figura 23, lo alcanza 24 h antes que en presencia de luz. La banda correspondiente al pirocatecol, disminuye aún más rápido que en el caso anterior. A diferencia de las pruebas realizadas en presencia de luz, utilizar este catalizador es más eficiente en la oxidación que los anteriores.

Figura 31. Espectros UV-Vis de la catálisis de pirocatecol, con H₂O₂, con HT-PcMnCl-DMF.

3.6.13 Constante de velocidad y velocidad de reacción

Las gráficas presentadas en la Figura 32 corresponden a los espectros presentados en la sección 4.6 de las pruebas realizadas en ausencia de luz. La gráfica perteneciente a la reacción sin catalizador será tomada como referencia para comparar la reacción catalizada. La pendiente perteneciente a la reacción con HT (calculadas de la Figura 28), como en el caso en presencia de luz, actúa como catalizador pronunciando un poco más la pendiente en comparación con la prueba sin catalizador, esto se podrá observar de manera más evidente en la Figura 34 (cálculo de la velocidad de reacción), debido a la gran área superficial de la HT, el peróxido se logra inmovilizar parcialmente, favoreciendo el contacto entre el catecol y el H_2O_2 pero sin participación activa de la HT, es decir, sin intercambio o transferencia de electrones por parte de la HT. La pendiente de la gráfica de las pruebas con el catalizador HT-PCMnCl- H_2O calculadas de los espectros UV-Vis de la Figura 29, una vez más actúa como retardante de la reacción pues su pendiente es menos negativa incluso que las pruebas sin catalizador. Las pendientes correspondientes a las gráficas de los catalizadores HT-PcMnCl- H_2O :DMF (UV-Vis Figura 30) y HT-PcMnCl-DMF (UV-Vis Figura 31) tienen las pendientes más negativas. Sin embargo, a diferencia que en el caso en presencia de luz, el catalizador preparado con DMF como solvente presenta una pendiente más negativa que el preparado con la mezcla de H_2O y DMF. Esto es indicativo de que el catalizador HT-PcMnCl- H_2O :DMF es mejor en la oxidación de pirocatecol en presencia de luz, es decir aprovecha la radiación visible del espectro electromagnético.

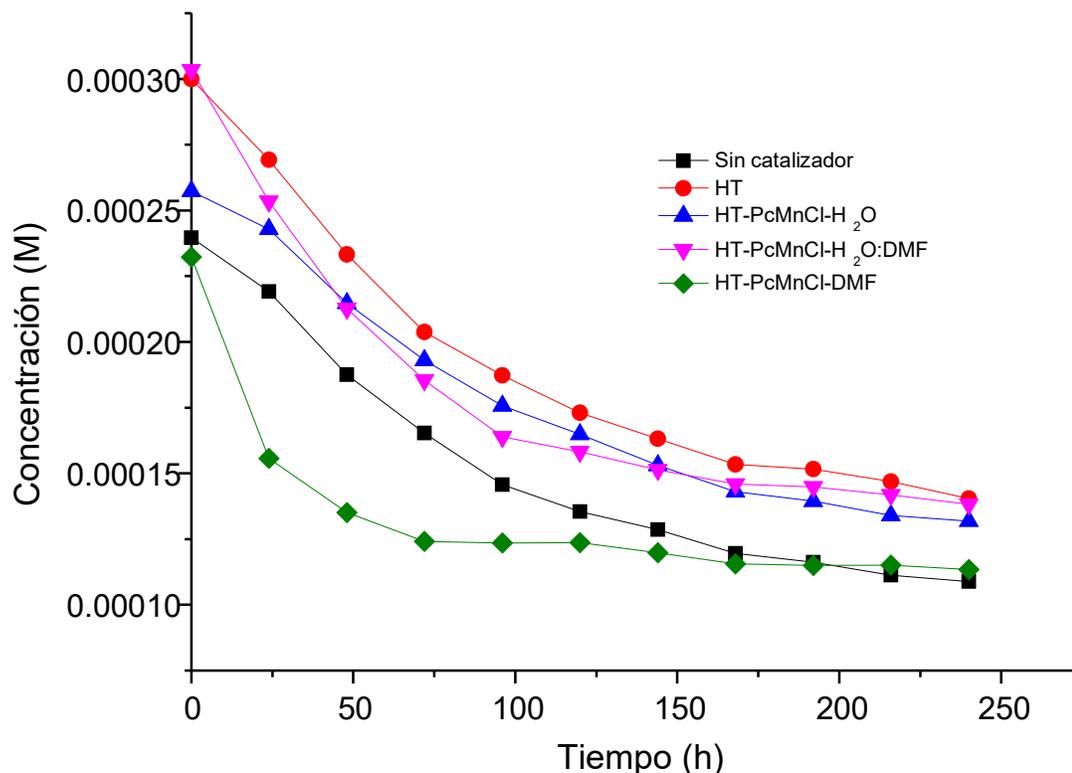


Figura 32. Concentraciones del pirocatecol contra tiempos medidos en los espectros UV-Vis de las Figuras 27, 28, 29, 30 y 31 correspondientes a los experimentos con los diferentes catalizadores en ausencia de luz.

Como en el caso en presencia de luz, se utilizó la ecuación 7 para calcular la constante de velocidad (Tabla 7 y Figura 33) y la ecuación 8 para la velocidad de reacción (Tabla 8 y Figura 34).

La tabla 7 contiene las diferentes constantes de reacción asociadas a los diferentes catalizadores para los experimentos en ausencia de luz y la Figura 33 su representación gráfica. En estas se observa claramente que la constante asociada al catalizador HT-PcMnCl-DMF es mayor a todas las demás, en este caso el catalizador HT-PcMnCl-H₂O:DMF no obtuvo una mayor constante como en el caso de las pruebas con luz,

esto quiere decir, como se mencionó antes, que este catalizador aprovecha mejor la energía proporcionada por la luz. El catalizador HT-PcMnCl-H₂O, como en el caso en presencia de luz sigue demostrando que no aporta un efecto positivo en la constante de reacción.

Tabla 7. Constante de velocidad de las reacciones en presencia de luz.

Catalizador	k (1/s)
Sin catalizador	1.534 x 10 ⁻⁶
HT	1.3933 x 10 ⁻⁶
HT-PcMnCl-H ₂ O	1.2644 x 10 ⁻⁶
HT-PcMnCl-H ₂ O: DMF	1.9058 x 10 ⁻⁶
HT-PcMnCl-DMF	3.815 x 10 ⁻⁶

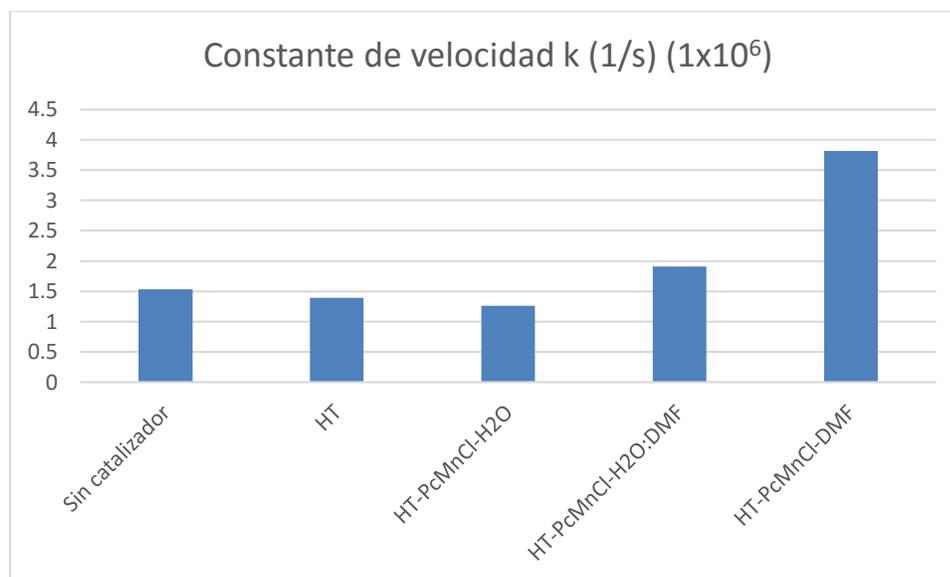


Figura 33. Representación gráfica de las constantes de velocidad asociadas con los diferentes catalizadores.

Las velocidades de reacción se muestran en la Tabla 7 y su representación gráfica en la Figura 34. La velocidad asociada al catalizador HT-PcMnCl-DMF es claramente mayor a cualquiera de las asociadas a los catalizadores utilizados en las pruebas sin luz, sin embargo el catalizador HT-PcMnCl-H₂O:DMF sigue siendo uno de los más eficientes. Se continúa que HT actúa como catalizador, y que el catalizador preparado con H₂O como solvente disminuye la velocidad de reacción si se compara con el experimento sin catalizador.

Tabla 8. Velocidad de reacción cuando la reacción se llevó a cabo en presencia de luz.

Catalizador	k (M/s)
Sin catalizador	3.6754×10^{-10}
HT	4.1786×10^{-10}
HT-PcMnCl-H ₂ O	3.253×10^{-10}
HT-PcMnCl-H ₂ O:DMF	5.7842×10^{-10}
HT-PcMnCl-DMF	8.8605×10^{-10}

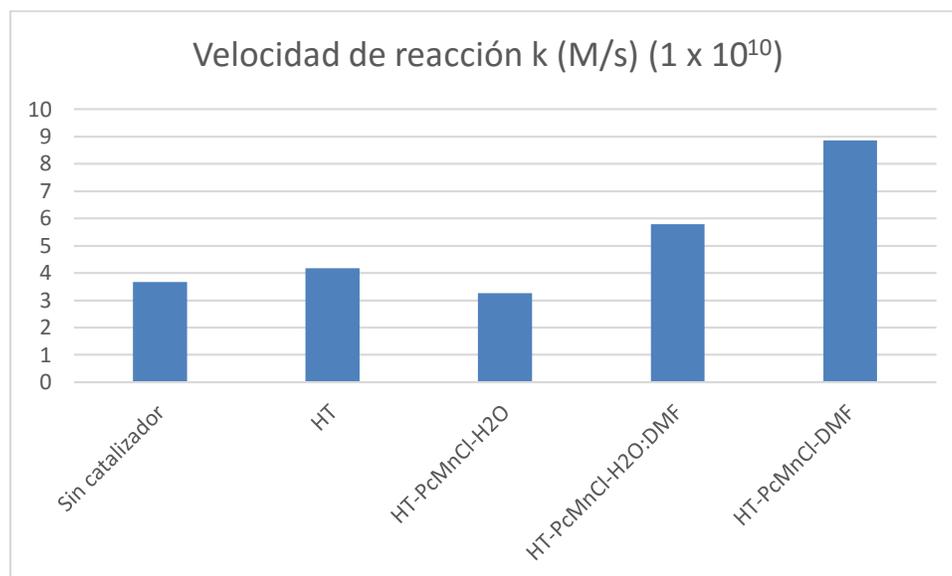


Figura 34. Representación gráfica de la velocidad asociada con los diferentes catalizadores.

CONCLUSIONES

Se estabilizó la ftalocianina de manganeso clorada en la superficie de la hidrotalcita en presencia de 3 diferentes medios de síntesis, H₂O, DMF y la mezcla de H₂O:DMF.

La DMF tiene afinidad a interaccionar con los aluminios presentes en la HT evitando la regeneración. En cambio, la presencia de agua permite la regeneración de HT, como lo confirman los resultados de DRX.

Se logró una mejor dispersión utilizando como solvente una mezcla H₂O:DMF, favoreciendo la regeneración de HT y la incorporación de PcMnCl en la superficie de la HT.

El material híbrido HT-PcMnCl-H₂O:DMF fue el catalizador más eficiente en la conversión pirocatecol-quinona en presencia de luz. Sin embargo, las pruebas de UV-Vis también demuestran que en ausencia de luz este catalizador disminuye considerablemente la capacidad para oxidar el pirocatecol y siendo el catalizador HT-PcMnCl-DMF el más efectivo en ausencia de luz. En general las reacciones realizadas en ausencia de luz son más lentas para oxidar el catecol, por lo tanto el papel que tiene la luz es significativo para la eficiencia del catalizador.

BIBLIOGRAFÍA

- (1) Tsutsui, T.; Hayashi, N.; Maizumi, H.; Huff, J.; Barrett, J. C. *Mutat. Res. Mol. Mech. Mutagen.* **1997**, 373 (1), 113–123.
- (2) Nakamoto, S.; Machida, N. *Water Res.* **1992**, 26 (1), 49–54.
- (3) Zazo, J. A.; Casas, J. A.; Mohedano, A. F.; Rodríguez, J. J. *Appl. Catal. B Environ.* **2006**, 65 (3–4), 261–268.
- (4) Rey, A.; Faraldos, M.; Casas, J. A.; Zazo, J. A.; Bahamonde, A.; Rodríguez, J. J. *Appl. Catal. B Environ.* **2009**, 86 (1–2), 69–77.
- (5) Quintanilla, A.; Casas, J. A.; Zazo, J. A.; Mohedano, A. F.; Rodríguez, J. J. *Appl. Catal. B Environ.* **2006**, 62 (1–2), 115–120.
- (6) Zazo, J. A.; Casas, J. A.; Mohedano, A. F.; Gilarranz, M. A.; Rodríguez, J. J. *Environ. Sci. Technol.* **2005**, 39 (23), 9295–9302.
- (7) Chatti, I.; Ghorbel, A.; Grange, P.; Colin, J. M. *Catal. Today* **2002**, 75 (1–4), 113–117.
- (8) Iliev, V. I.; Ileva, A. I.; Dimitrov, L. D. *Appl. Catal. Gen.* **1995**, 126 (2), 333–340.
- (9) Barbosa, C. A. S.; Dias, P. M.; Ferreira, A. M. da C.; Constantino, V. R. L. *Appl. Clay Sci.* **2005**, 28 (1–4), 147–158.
- (10) Petrović, M.; Gonzalez, S.; Barceló, D. *TrAC Trends Anal. Chem.* **2003**, 22 (10), 685–696.
- (11) Avnir, D.; Coradin, T.; Lev, O.; Livage, J. *J. Mater. Chem.* **2006**, 16 (11), 1013–1030.
- (12) Mammeri, F.; Bourhis, E. L.; Rozes, L.; Sanchez, C. *J. Mater. Chem.* **2005**, 15 (35–36), 3787–3811.
- (13) Sanchez, C.; Soler-Illia, G. J. de A. A.; Ribot, F.; Lalot, T.; Mayer, C. R.; Cabuil, V. *Chem. Mater.* **2001**, 13 (10), 3061–3083.
- (14) Lima, E.; Guzmán, A.; Vera, M.; Rivera, J. L.; Fraissard, J. *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116 (7), 4556–4563.
- (15) Sanchez, C.; Arribart, H.; Giraud Guille, M. M. *Nat. Mater.* **2005**, 4 (4), 277–288.
- (16) Mann, S.; Ozin, G. A. *Nature* **1996**, 382 (6589), 313–318.
- (17) Gázquez-Romero, P.; Sanchez, C. *Functional Hybrid Materials*; John Wiley & Sons, 2006.
- (18) Ozin, G. A. *Chem. Commun.* **2000**, No. 6, 419–432.
- (19) Tranchemontagne, D. J.; Mendoza-Cortés, J. L.; O’Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38 (5), 1257–1283.
- (20) Rooke, J. C.; Léonard, A.; Sarmiento, H.; Descy, J.-P.; Su, B.-L. *J. Mater. Chem.* **2008**, 18 (24), 2833–2841.
- (21) Han, J.; Xu, X.; Rao, X.; Wei, M.; Evans, D. G.; Duan, X. *J. Mater. Chem.* **2011**, 21 (7), 2126–2130.
- (22) Choy, null; Kwak, null; Jeong, null; Park, null. *Angew. Chem. Int. Ed Engl.* **2000**, 39 (22), 4041–4045.
- (23) Sun, Y.; Xia, Y. *Science* **2002**, 298 (5601), 2176–2179.
- (24) Itaya, K.; Chang, H. C.; Uchida, I. *Inorg. Chem.* **1987**, 26 (4), 624–626.
- (25) Darder, M.; López-Blanco, M.; Aranda, P.; Leroux, F.; Ruiz-Hitzky, E. *Chem. Mater.* **2005**, 17 (8), 1969–1977.
- (26) Reinholdt, M. X.; Kirkpatrick, R. J. *Chem. Mater.* **2006**, 18 (10), 2567–2576.

- (27) Choy, J.-H.; Kwak, S.-Y.; Park, J.-S.; Jeong, Y.-J.; Portier, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121* (6), 1399–1400.
- (28) Reichle, W. T. *Solid State Ion.* **1986**, *22* (1), 135–141.
- (29) Cavani, F.; Trifirò, F.; Vaccari, A. *Catal. Today* **1991**, *11* (2), 173–301.
- (30) Stanimirova, T.; Vergilov, I.; Kirov, G.; Petrova, N. *J. Mater. Sci.* **1999**, *34* (17), 4153–4161.
- (31) Lopez, T.; Bosch, P.; Ramos, E.; Gomez, R.; Novaro, O.; Acosta, D.; Figueras, F. *Langmuir* **1996**, *12* (1), 189–192.
- (32) Leont'eva, N. N.; Cherepanova, S. V.; Drozdov, V. A. *J. Struct. Chem.* **2015**, *55* (7), 1326–1341.
- (33) Sato, T.; Fujita, H.; Endo, T.; Shimada, M.; Tsunashima, A. *React. Solids* **1988**, *5* (2), 219–228.
- (34) Bejoy, N. *Resonance* **2001**, *6* (2), 57–61.
- (35) Palmer, S. J.; Frost, R. L. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, *49* (19), 8969–8976.
- (36) Sels, B. F.; Vos, D. E. D.; Jacobs, P. A. *Catal. Rev.* **2001**, *43* (4), 443–488.
- (37) Craciun, M. F.; Rogge, S.; den Boer, M.-J. L.; Margadonna, S.; Prassides, K.; Iwasa, Y.; Morpurgo, A. F. *Adv. Mater.* **2006**, *18* (3), 320–324.
- (38) McKeown, N. B.; Makhseed, S.; Budd, P. M. *Chem. Commun.* **2002**, No. 23, 2780–2781.
- (39) Gregory, P. J. *Porphy. Phthalocyanines* **1999**, *03* (06), 468–476.
- (40) Hone, D. C.; Walker, P. I.; Evans-Gowing, R.; FitzGerald, S.; Beeby, A.; Chambrier, I.; Cook, M. J.; Russell, D. A. *Langmuir* **2002**, *18* (8), 2985–2987.
- (41) Kobayashi, N.; Kondo, R.; Nakajima, S.; Osa, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112* (26), 9640–9641.
- (42) Achar, B. N.; Fohlen, G. M.; Parker, J. A.; Keshavayya, J. *Polyhedron* **1987**, *6* (6), 1463–1467.
- (43) Jung, S.-H.; Choi, J.-H.; Yang, S.-M.; Cho, W.-J.; Ha, C.-S. *Mater. Sci. Eng. B* **2001**, *85* (2–3), 160–164.
- (44) Yongzhong, W.; He, T.; Kongchang, C.; Yunqi, L.; Daoben, Z. *Dyes Pigments* **1998**, *37* (4), 317–325.
- (45) Pan, P.-D.; Ye, J.; Wang, M. *Mater. Chem. Phys.* **2003**, *77* (3), 773–777.
- (46) Yang, Z.-L.; Chen, H.-Z.; Shi, M.-M.; Pan, C.; Wang, M. *Mater. Sci. Eng. B* **2005**, *122* (3), 211–217.
- (47) Hanack, M.; Lang, M. *Adv. Mater.* **1994**, *6* (11), 819–833.
- (48) Borsenberger. *Organic Photoreceptors for Imaging Systems*; CRC Press, 1993.
- (49) Torre, G. de la; Vázquez, P.; Agulló-López, F.; Torres, T. *J. Mater. Chem.* **1998**, *8* (8), 1671–1683.
- (50) Fabris, C.; Valduga, G.; Miotto, G.; Borsetto, L.; Jori, G.; Garbisa, S.; Reddi, E. *Cancer Res.* **2001**, *61* (20), 7495–7500.
- (51) Gu, D.; Chen, Q.; Tang, X.; Gan, F.; Shen, S.; Liu, K.; Xu, H. *Opt. Commun.* **1995**, *121* (4–6), 125–129.
- (52) Sorokin, A. B. *Chem. Rev.* **2013**, *113* (10), 8152–8191.
- (53) Wöhrle, D.; Suvorova, O.; Gerdes, R.; Bartels, O.; Lapok, L.; Baziakina, N.; Makarov, S.; Slodek, A. *J. Porphy. Phthalocyanines* **2004**, *08* (08), 1020–1041.
- (54) Herron, N.; Stucky, G. D.; Tolman, C. A. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, No. 20, 1521–1522.

- (55) Wakefield, G.; Lipscomb, S.; Holland, E.; Knowland, J. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2004**, 3 (7), 648–652.
- (56) Zhang, L.; He, D.; Jiang, P. *Catal. Commun.* **2009**, 10 (10), 1414–1416.
- (57) Xu, Y.; Lei, B.; Guo, L.; Zhou, W.; Liu, Y. *J. Hazard. Mater.* **2008**, 160 (1), 78–82.
- (58) Quideau, S.; Deffieux, D.; Douat-Casassus, C.; Pouységu, L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50 (3), 586–621.
- (59) Lee, H.-B.; Peart, T. E.; Svoboda, M. L. *J. Chromatogr. A* **2005**, 1094 (1–2), 122–129.
- (60) Gatti, R.; Gioia, M. G.; Di Pietra, A. M.; Cavrini, V. *Anal. Chim. Acta* **2001**, 447 (1–2), 89–99.
- (61) Gao, Y.; Wang, X.; Liu, M.; Xi, X.; Zhang, X.; Jia, D. *Mater. Des.* **2014**, 58, 316–323.
- (62) Penner, N. A.; Nesterenko, P. N. *Analyst* **2000**, 125 (7), 1249–1254.
- (63) Papadopoulos, G.; Boskou, D. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1991**, 68 (9), 669–671.
- (64) Contreras, S.; Rodríguez, M.; Momani, F. A.; Sans, C.; Esplugas, S. *Water Res.* **2003**, 37 (13), 3164–3171.
- (65) Thomas, J. M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53 (46), 12297–12298.
- (66) Rives, V.; Angeles Ulibarri, M. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 181 (1), 61–120.
- (67) León, M.; Díaz, E.; Vega, A.; Ordóñez, S.; Auroux, A. *Appl. Catal. B Environ.* **2011**, 102 (3–4), 590–599.
- (68) Chibwe, M.; Pinnavaia, T. J. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, No. 3, 278–280.
- (69) Seoudi, R.; El-Bahy, G. S.; El Sayed, Z. A. *J. Mol. Struct.* **2005**, 753 (1–3), 119–126.
- (70) Zhu, J.; Shen, Y.; Gu, F.; Tao, J.; Zhang, J. *Mater. Lett.* **2007**, 61 (6), 1296–1298.
- (71) Dolotova, O. V.; Bundina, N. I.; Kaliya, O. L.; Lukyanets, E. A. *J. Porphyr. Phthalocyanines* **1997**, 1 (4), 355–366.
- (72) Dewar, M. J. S.; Kubba, V. P.; Pettit, R. *J. Chem. Soc.* **1958**, 3076–3079.
- (73) Zanta, C. L. P. S.; Martínez-Huitle, C. A. *Braz. J. Chem. Eng.* **2009**, 26 (3), 503–513.