



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

*Efecto del tratamiento térmico en las propiedades
texturales y de dispersión metálica de hidrotalcitas Cu-
Zn-Al calcinadas*

TESIS

Que para obtener el título de

Ingeniero Químico

P R E S E N T A

Roberto Alejandro Silvestre Lazcano

DIRECTORA DE TESIS

Dra. Aída Gutiérrez Alejandre

Ciudad Universitaria, Cd. Mx., 2023





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.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE **Profesor: CEDEÑO CAERO LUIS**
VOCAL **Profesor: CUEVAS GARCÍA ROGELIO**
SECRETARIO **Profesora: GUTIÉRREZ ALEJANDRE AÍDA**
1er. SUPLENTE **Profesor: HERNÁNDEZ MELÉNDEZ ÓSCAR**
2° SUPLENTE: **Profesor: PIMENTEL ALARCÓN MIGUEL ÁNGEL**

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Unidad de Investigación en Catálisis, Laboratorio 225, Departamento de Ingeniería Química Conjunto E, Facultad de Química UNAM

ASESOR DEL TEMA:

Dra. Aída Gutiérrez Alejandre

SUPERVISOR TÉCNICO:

M en I Marcela Liliana Espinoza Almeraya

SUSTENTANTE:

Roberto Alejandré Silvestre Lazcano

AGRADECIMIENTOS

Doctora Aída Gutiérrez Alejandre por tenerme confianza y aceptarme en la Unidad de Investigación en Catálisis (UNICAT), para realizar el trabajo de experimentación, apoyarme y estar en cada paso de mi trabajo experimental.

Unidad de Investigación en Catálisis (UNICAT) por permitirme usar sus instalaciones, equipo y materiales durante mi estadía en el laboratorio.

M.I. Marcela Liliana Espinoza Almeraya por todo su apoyo dentro y fuera del laboratorio, por estar supervisando que mi metodología fuera la correcta y estar ahí para mí.

Doctor Rogelio Cuevas por haber aceptado ser parte de mi jurado, los consejos dentro del laboratorio, las pláticas y convivencia.

Doctor Luis Cedeño Caero por haber aceptado ser parte de mi jurado, por las conversaciones, consejos y apoyo dentro del laboratorio.

A la Q. María Cecilia Salcedo Luna por los análisis de difracción de rayos X

A el I.Q. Rafel Iván Puente Lee, por haber realizado los análisis de microscopia electrónica de barrido y transmisión

Se agradece a la DGAPA-UNAM por el apoyo financiero a través del proyecto PAPIIT IN -112021 y a la Facultad de Química por el apoyo a través del programa PAIP 5000-9072 y 5000-9222.

A todos mis compañeros de laboratorio, que no tengo dudas serán grandes doctores; me siento feliz de considerarlos mis amigos, por haberme hecho sentir parte del laboratorio y en familia.

1.- RESUMEN

En este trabajo de investigación se estudia el efecto del tratamiento térmico que se tiene en las propiedades texturales y de dispersión metálica de precursores de catalizadores tipo hidrotalcitas ternarias (Cu-Zn-Al), para la transformación de CO₂ a metanol, con una alta dispersión de la fase metálica de Cu. Para la obtención de dicho catalizador se realizó la síntesis del material Cu₃Zn₃Al₂(OH)₁₆CO₃·4H₂O utilizando el método de precipitación a baja saturación, temperatura de 65°C, pH de 9, velocidad de agitación de 600 RPM y tiempo de maduración de 24 h después de la reacción.

La hidrotalcita obtenida se caracterizó mediante difracción de rayos X, (DRX) y microscopía electrónica de barrido (SEM) para obtener el % de cristalinidad, parámetros de red y porcentaje en peso de cada elemento. También se le realizó un tratamiento térmico de calcinación a 3 temperaturas (400°C, 450°C y 500°C) y un análisis de reducción a temperatura programada (TPR) para determinar la temperatura de tratamiento térmico de reducción (370°C, 500°C y 720°C). Las muestras resultantes de los tratamientos térmicos (catalizadores) se caracterizaron mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM), para conocer la dispersión de la fase metálica de Cu; por último, se utilizó el análisis de fisisorción de N₂ a baja temperatura para el cálculo de las propiedades texturales de las muestras.

Los resultados indican que no hay un cambio significativo en las propiedades texturales causado por el tratamiento térmico de calcinación ya que la variación de área específica fue menor a 2 m²/g, aunque es evidente que calcinar a temperatura de 500°C favorece el incremento de partículas metálicas de cobre disperso superficiales, esto se comprueba al determinar el consumo de hidrógeno necesario para la reducción de los óxidos de cobre. Por lo tanto, se decidió trabajar con una temperatura de calcinación de 500°C ya que los resultados del análisis TPR muestran que esta temperatura favorece la formación de especies de óxido de cobre en la superficie.

El tratamiento térmico de reducción, de muestras calcinadas a 500°C, presenta cambios significativos al reducir a temperaturas > 500°C encontrando un incremento en el tamaño de partícula de las especies de Cu⁰ indicando una pérdida de dispersión.

Índice

1. Resumen	3
2. Introducción.....	8
2.1 Efecto invernadero.....	8
2.1.1 Consecuencias de las emisiones del CO ₂	8
2.1.2 Acciones para disminuir la concentración del CO ₂	10
2.1.3 Transformación de CO ₂	11
2.1.4 Productos de interés	11
2.2 Características y activación del CO ₂	13
2.3 Catalizadores para la hidrogenación de CO ₂	14
2.4 Catalizadores de Cu-Zn-Al.....	16
2.5 Efecto del tratamiento térmico en catalizadores de Cu-Zn-Al	18
3 Marco teórico	21
3.1 Síntesis.....	21
3.1.1 Hidrotalcita	21
3.1.2 Métodos de síntesis de hidrotalcita.....	23
3.1.3 Formas de sintetizar catalizadores de Cu-Zn-Al.....	24
3.2 Calcinación	25
3.3 Reducción	26
3.4 Técnicas de Caracterización	27
3.4.1 Análisis termogravimétrico (TGA).....	27

3.4.2 Difracción de rayos X (DRX).....	28
3.4.3 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)	29
3.4.4 Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM)	29
3.4.5 Reducción a Temperatura Programada (TPR)	30
3.5 Análisis Texturales	31
3.6 Adsorción (Física y Química)	33
3.6.1 Isotermas y tipos de histéresis.....	33
3.7 Dispersión	35
3.8 <i>Objetivos</i>	36
3.8.1 <i>Objetivo general</i>	36
3.8.2 <i>Objetivos particulares</i>	36
4. Metodología	37
4.1 Síntesis de hidrotalcita.....	37
4.2 Calcinación de hidrotalcita.....	42
4.3 Reducción de hidrotalcita	45
4.4 Técnicas de Caracterización	46
4.4.1 Difracción de rayos X de polvos (DRX).....	46
4.4.2 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM).....	47
4.4.3 Adsorción de nitrógeno a baja presión.....	47
4.4.5 Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM)	48
5. Resultados y Discusión	50
5.1 Síntesis.....	50

5.2 Difracción de rayos X (DRX).....	50
5.3 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)	54
5.4 Análisis termogravimétrico (TGA).....	55
5.5 Calcinación	56
5.6 Reducción a Temperatura Programada (TPR)	57
5.7 Análisis del consumo parcial y total de hidrógeno	62
5.8 Reducción	64
5.9 Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM)	66
5.10 Dispersión	69
5.11 Propiedades texturales	70
6. Conclusiones	72
7. Referencias bibliográficas.....	73
Apéndice A.....	81
Apéndice B.....	85

2.- INTRODUCCIÓN

2.1 EFECTO INVERNADERO

El efecto invernadero es un proceso natural que calienta la superficie de la Tierra y su intensidad depende en gran medida de la temperatura de la atmósfera y de su concentración. (Yoro, K. O, 2020).

El Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático por sus siglas en inglés (IPCC) predice un aumento de la temperatura de entre 1°C a 1.5 °C en las próximas décadas asociado a los gases de efecto invernadero que producen las actividades humanas. (NASA Climate Change 2022).

¿Por qué el CO₂ tiene una mayor importancia en comparación con los demás gases de efecto invernadero?

El CO₂ permanece en la atmósfera durante más tiempo que los otros principales gases que atrapan el calor emitido como resultado de las actividades humanas. Las emisiones de metano, tardan alrededor de una década en salir de la atmósfera (se convierte en CO₂) y alrededor de un siglo para las emisiones de NO₂. (Ciais, P., et.al. 2014).

Después de que se emita el CO₂ a la atmósfera, el 40 % permanecerá en ésta durante 100 años, el 20 % disminuirá durante 1000 años, mientras que el 40% restante, CO₂ antropogénico, estará en forma de carbono inorgánico disuelto en el océano durante 10000 años. (Ciais, P., et. Al.2014).

2.1.1 CONSECUENCIAS DE LAS EMISIONES DEL CO₂

El CO₂ antropogénico, comúnmente proviene de la quema de combustibles fósiles e incendios forestales y es el cuarto componente más abundante del aire seco.

Antes de la actividad industrial, había alrededor de 270 ppm (partes por millón) de CO₂ en la atmósfera y a partir del año 2020 se alcanzó una concentración de más de 400 ppm (ver figura 1) siendo evidente que las actividades humanas han elevado, en menos de 200 años, en un 50% el contenido de CO₂ (Change, N. G. C 2022).

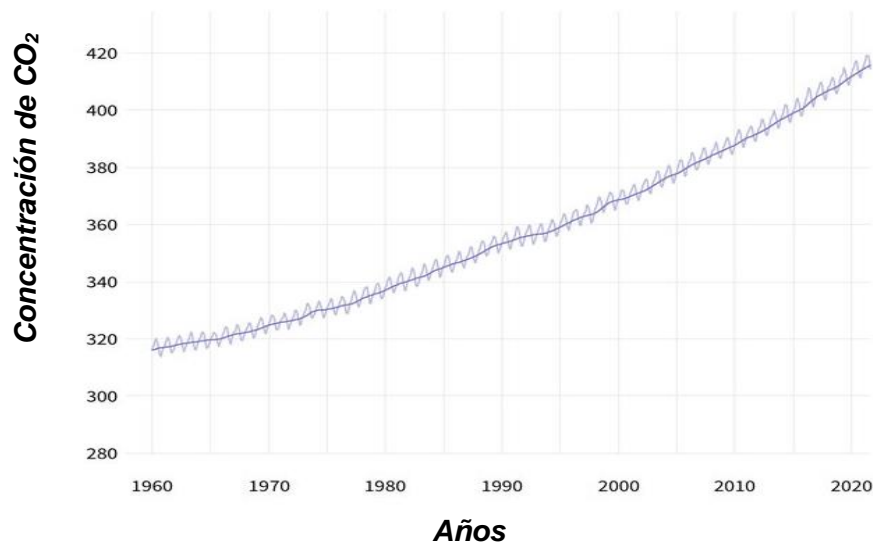


Figura 1. Aumento de CO₂ atmosférico (1960-2020) (Lindsey, R 2022)

El CO₂ participa en el ciclo de carbono (se refiere a los procesos cíclicos naturales de producción de materia y descomposición orgánicas) que tiene dos componentes: el ciclo de carbono rápido y el lento. El ciclo rápido involucra procesos biológicos, como la fotosíntesis y la descomposición, mientras que el ciclo lento involucra transiciones de carbono inorgánico, como la meteorización de rocas y suelos. (Alexandrov, G. A 2008)

El aumento de CO₂ antropogénico ha provocado un cambio en el ciclo del carbono ocasionando que la regulación del cambio climático se vea afectada negativamente. Para cuidar el ambiente es necesario el desarrollo de tecnologías enfocadas a la reducción de las emisiones de CO₂ asociadas con el uso de combustibles fósiles, en las cuales se debe de incluir la captura y su subsecuente reutilización. (Guil-López 2019)

2.1.2 ACCIONES PARA DISMINUIR LA CONCENTRACIÓN DEL CO₂

Capturar el CO₂ del aire

La captura de CO₂ del aire se comercializó en la década de 1950 como pretratamiento para la separación criogénica del aire. En la década de 1990, Klaus Lackner exploró la captura de CO₂ a gran escala como una herramienta para gestionar el riesgo climático, ahora comúnmente conocida como captura directa de aire (DAC). (Keith, D. W., et. al, 2018)

Uno de los principales desafíos con las tecnologías DAC actuales, es el costo de capital, el costo energético de procesamiento debido a las bajas concentraciones inherentes de CO₂ en aire, cerca del 0,04%, y durante el proceso de regeneración térmica del sorbente líquido, siendo la parte del proceso DAC que consume más energía. (Ozkan, M., et.al. 2022).

El proceso de captura de CO₂ es la técnica de abatimiento más eficiente en términos de toneladas removidas de la atmósfera; sin embargo, el almacenamiento posterior de carbono tiene deficiencias significativas, incluidos los altos costos de inversión, la incertidumbre sobre la capacidad potencial de almacenamiento a largo plazo y una mayor resistencia pública. (Wang, L., et. al. 2018).

Reutilización del CO₂

En cuanto a la reutilización debe de regenerarse entre el 7 - 32% de CO₂ producido a partir de la energía consumida en los combustibles fósiles (con la finalidad de reducir en un 70% las toneladas métricas actuales de CO₂), por lo tanto, las tecnologías que permiten una efectiva reutilización de CO₂ para convertir en compuestos con un valor agregado o productos para su uso como combustibles juegan un rol importante para la reducción de éste. (Guil-López 2019). Por lo que en los últimos años se ha propuesto también su transformación a compuestos

químicos de valor agregado como combustibles, químicos especiales y productos sólidos. (Wang, L., et. al. 2018)

2.1.3 TRANSFORMACIÓN DE CO₂

La transformación del CO₂ en combustibles y productos químicos es una ruta prometedora para reducir las emisiones de CO₂, así como para abordar la crisis energética y los problemas medioambientales contemporáneos. Para facilitar esta transformación, se han desarrollado diversas rutas, incluidas reacciones termoquímicas, fotoquímicas, electroquímicas y bioquímicas; en los últimos años se han logrado avances sustanciales en estos campos. (Zhao, Y., et.al 2019)

Se han dedicado esfuerzos para convertir el CO₂ en productos químicos útiles mediante diversos catalizadores homogéneos y heterogéneos. Se han desarrollado y estudiado ampliamente muchas reacciones, incluida la reacción de ciclación con CO₂, reacciones de carboxilación con CO₂, reacción de condensación con CO₂ y reacción de reducción de CO₂. (Zhao, Y., et.al 2019)

Este trabajo se enfoca en la reacción de reducción de CO₂ en combustibles y productos químicos como hidrocarburos, olefinas, alcoholes y ácidos.

Existen 3 formas de reducir el CO₂

- Reducción Fotocatalítica
- Reducción Electroquímica
- Hidrogenación

La hidrogenación de CO₂ es el proceso de reducción más estudiado, se considera que el H₂ es un reductor ecológico y más disponible ya que puede producirse a partir de recursos fósiles y renovables.

2.1.4 PRODUCTOS DE INTERÉS

Actualmente los productos a nivel industrial obtenidos a partir del CO₂ son, urea, metanol, formaldehído, carbamatos, edificación de polímeros en bloque (P-BB) y químicos finos (Tabla 1). De estos productos, la síntesis de urea y metanol predominan en el consumo industrial de CO₂ con un consumo anual de más de 110 ton/año. (Guil-López 2019).

Tabla 1. Productos obtenidos a partir de la transformación de CO₂ (Guil-López 2019).

Producto Químico	Producción (ton/año)	Consumo de CO ₂ (ton/año)
Urea	1.5 x 10 ⁸	1.12 x 10 ⁸
Metanol	1.0 x 10 ⁸	2.00 x 10 ⁶
Formaldehído	9.7 x 10 ⁶	-
Acido fórmico	7.0 x 10 ⁵	3.00 x 10 ⁴
Acido salicílico	8.0 x 10 ⁴	4.00 x 10 ⁴
Carbamato de etileno	1.0 x 10 ⁷	-

De ellos el metanol es producido a partir de la hidrogenación indirecta (ver Figura 2), acompañado de la formación de otras sustancias químicas útiles o utilizando derivados de CO₂ fácilmente disponibles, como carbonatos orgánicos, carbamatos, formiatos, derivados de urea y dimetilformamida (DMF).

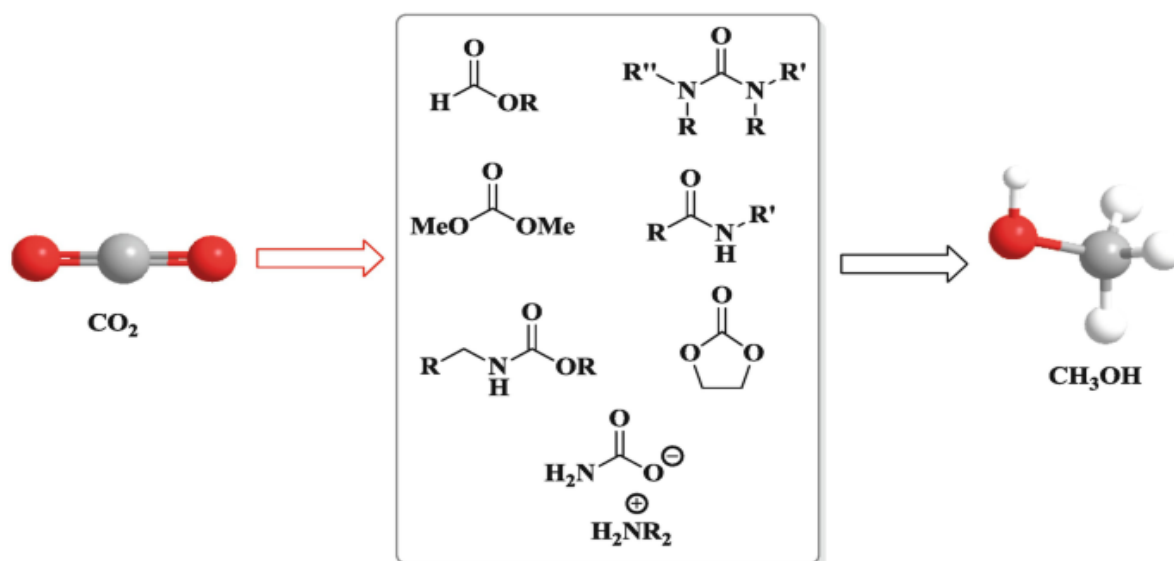


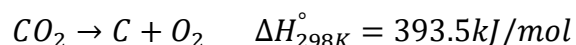
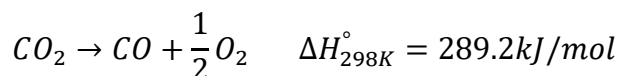
Figura 2. Hidrogenación de CO₂ a metanol (Zhao, Y., et.al 2019)

En el presente trabajo se busca contribuir a la generación de conocimiento a partir de la tecnología de conversión catalítica enfocado en la morfología, estructura y superficie química, de catalizadores para la transformación de CO₂.

Para producir cada una de las materias primas mencionadas es de gran importancia saber las características físicas y químicas del CO₂ que son necesarias para crear cada producto químico.

2.2 CARACTERÍSTICAS Y ACTIVACIÓN DEL CO₂

El dióxido de carbono es un gas incoloro y no inflamable a temperatura y presión normales, es una molécula estable con una energía de enlace C=O promedio de 805 kJ/mol la disociación de la molécula de CO₂ es altamente endotérmica. (Wu, X.-Y., et al. 2019).



La molécula de CO₂ es muy difícil de activar debido a dos factores, es termodinámicamente estable ($\Delta_f G^{\circ} = -394.38$ kJ/mol) y cinéticamente inerte. El CO₂ es una molécula no polar con dos sitios reactivos: oxígeno y carbono. La deficiencia de electrones del carbono significa que el CO₂ tiene una gran afinidad por los nucleófilos, y reactivos electro-donadores, mientras que el átomo de oxígeno muestra un comportamiento opuesto, teniendo en cuenta estas características es necesario proporcionar energía externa y un catalizador eficiente para transformarlo, porque la conversión de CO₂ está cinéticamente limitada. (Guil-López 2019).

Una ruta particularmente significativa que se está desarrollando para la conversión de CO₂ es la reducción de CO₂ con H₂, que tiene una limitación termodinámica

menor en comparación con la descomposición directa de CO_2 y el reformado seco de metano (DRM). (Wang, L, et. al.2018).

Por ello el estudio de catalizadores que funcionen para la hidrogenación del CO_2 ha tomado una gran relevancia y es necesario contar con una revisión del estado del arte sobre los diversos catalizadores que se han usado para la hidrogenación de CO_2 .

2.3 CATALIZADORES PARA HIDROGENACIÓN DE CO_2

Existen diferentes catalizadores que funcionan para la hidrogenación del CO_2 , pero las características van a depender del producto que se desea obtener, un ejemplo es la formación de ácido fórmico a partir de la hidrogenación de CO_2 , donde en su mayoría se utilizan catalizadores con metales preciosos como lo son Ru-Ir ya que estos aportan una mayor actividad. (Ra, EC, et al, 2020).

La transformación de CO_2 a productos (hidrocarburos, alcoholes, etc.), sigue siendo un gran desafío debido a la falta de catalizadores eficientes con alta estabilidad, ya que la actividad del acoplamiento C-C es baja y la formación de subproductos, puede desactivar fácilmente los diversos catalizadores, para la conversión de CO_2 (Gao, P., Zhang, L., et al. 2020).

Dado que el estudio que se llevó a cabo se centró en la hidrogenación de CO_2 para la formación de combustibles, nos centraremos en catalizadores que favorezcan esta reacción. Las energías renovables como la solar, eólica, geotérmica e hidráulica se pueden utilizar junto con el CO_2 y el agua para producir combustibles líquidos ecológicos (Gao, P., Zhang, L., et al. 2020).

La síntesis de metanol se ha estudiado ampliamente porque se puede usar metanol no solo como combustible, sino también como compuesto químico para la producción de hidrocarburos de cadena larga y otros productos químicos de valor agregado. (Bjørngen, M et. al. 2008)

El sistema catalítico basado en Cu /ZnO es uno de los catalizadores más comunes utilizados en el proceso de conversión de CO₂, proporcionando sitios activos de hidrogenación de CO₂ en el sistema Cu. Otro catalizador de uso común es In₂O₃ /ZrO₂. (Cheng, K et. al. 2020).

Los catalizadores de Cu^o tienen una mayor conversión de CO₂ y alta selectividad a metanol (ver Tabla 2). Estos catalizadores pueden ser sintetizados a partir de diferentes procesos (descomposición secuencial, impregnación, coprecipitación) lo cual favorece su producción. (Bai, S.T. et. al. 2021)

Tabla 2. Conversión y selectividad de catalizadores para la hidrogenación de CO₂ (Sha, F., Han, Z)

Catalizador	Relación H₂/CO₂	Temperatura °C	Conversión %	Selectividad %	Referencia
Au/TiO₂	3:1	240	13.1	0.6	Hartadi Y., D. 2015
Pd/Ga₂O₃	3:1	250	19.6	51.5	Fujitani T, et. al 1994
Cu/Zn/Al	3:1	240	59.5	73.4	Wu W., et. al. 2017
PtW/SiO₂	3:1	200	2.2	51.1	Shao C, L. et. al. 1995
In₂O₃/ZrO₂	4:1	300	5.2	99.8	Martin, O., et. al 2016

En particular, los catalizadores soportados de Cu-Zn-Al, presentan una mayor conversión y selectividad comparados con catalizadores que tenían soportes diferentes (ZrO₂, SiO, Ga₂O₃), (Bai, S.T. et. al .2021) esto se puede observar en la Tabla 3. Sin embargo, la conversión obtenida sigue siendo muy baja por lo que se requieren catalizadores más activos y selectivos a metanol, mediante la búsqueda de otros métodos de síntesis y de las condiciones de pretratamiento-activación para generar un mayor número de sitios activos.

Tabla 3 Comparación de catalizadores en la conversión de CO₂ y en la selectividad a CH₃OH (Zhong, J et. al 2020)

Catalizador	Relación H₂/CO₂	Temperatura °C	Presión MPa	Conversión %	Selectividad %	Referencia
<i>Cu/Ag° ZnO/Al₂O₃</i>	2.2:1	270	4.5	10.9	72.7	<i>Liao F. et al 2011</i>
<i>Cu/ZnO/Ga/SiO</i>	3:1	270	2	5.6	99.5	<i>Toyir J., 2001</i>
<i>Cu/Ga/ZnO</i>	3:1	270	2	6.0	88.0	<i>Toyir J., 2001</i>
<i>Cu-ZnO</i>	3:1	250	3	2.3	100.0	<i>A. Le Valant</i>
<i>Cu/ZnO/ZrO₂</i>	3:1	240	3	17.5	48.4	<i>Arena F., K. 2007</i>
<i>Cu/Zn/ZrO₂</i>	3:1	240	3	12.0	71.1	<i>Guo X. 2011</i>
<i>Cu/ZnO/ZrO₂/Ga₂O₃</i>	3:1	250	8	N/A	75.0	<i>Sloczyn J. ski</i>
<i>Cu-ZnO-ZrO₂</i>	3:1	240	5	9.7	62.0	<i>Bonura G. 2014</i>
<i>In₂O₃ /ZrO₂</i>	3:1	300	5	5.2	99.8	<i>O. Martin et al, 2016.</i>
<i>ZnO- ZrO₂</i>	4:1	320	5	10.0	91.0	<i>Wang J. 2020</i>
<i>Ga_yZrO_x</i>	4:1	300	5	12.4	80.0	<i>Wang J. 2017</i>
<i>Cu/ZnO/Al₂O₃</i>	3:1	260	36	65.8	77.3	<i>Bansode A. 2014</i>
<i>Cu-ZnO-Al₂O₃</i>	3:1	250	4.9	19.7	48.0	<i>Zhong, J 2020</i>

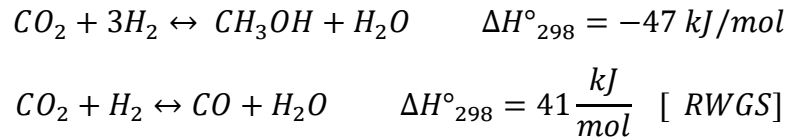
2.4 CATALIZADORES DE Cu-Zn-Al.

Los sitios activos en los catalizadores convencionales de Cu-ZnO están relacionados con Cu parcial o completamente reducido con un contacto sinérgico con ZnO o ZnOx parcialmente reducido (Guil-López 2019).

El par de electrones de la red de ZnO es activo para la producción de metanol, permite obtener una mayor dispersión de cobre y generación de especies metálicas de Cu en la superficie del óxido de zinc resultando en una mayor actividad y selectividad a metanol para el sistema Cu/ZnO. (Din, IU, et. al 2019).

Durante la hidrogenación de CO₂, la formación de subproductos como el CO a través de la reacción inversa de desplazamiento de agua, “RWGS” (reverse water-

gas shift reaction) es una reacción competitiva a la síntesis de metanol. (Gao, P., Yang, et al. 2016).



La disminución de la temperatura de reacción favorece la reacción exotérmica de síntesis de metanol y al elevar la velocidad espacial se disminuye la selectividad hacia la producción del CO (Gao, P., Zhang et al. 2020), de esta forma se busca mantener condiciones que favorezcan la síntesis de metanol, usando variables que se pueden controlar, como lo es la temperatura, presión, velocidad espacial en el reactor. En los trabajos publicados por (Gao, P., Zhang, et al 2019). se ha observado una selectividad mayor a metanol con el uso catalizadores de Cu-ZnO-Al₂O₃ trabajando a temperaturas superiores a 200 °C y presiones mayores a la atmosférica.

Es de gran importancia conocer cuál es el papel que desempeña cada uno de los componentes de los catalizadores basados en cobre para entender cuáles son los sitios activos en la síntesis de metanol. Se ha reportado que una de las interacciones más importantes es entre el Cu-ZnO, aunque no existe una explicación unívoca de su papel por lo que se proponen varias opciones: (Guil-López 2019).

- El ZnO favorece la dispersión del Cu⁺ reducido (aumentando el número de sitios activos “Cu⁰”)
- Los sitios activos de Cu⁰ se estabilizan en la superficie del ZnO
- Los sitios básicos de ZnO en estrecho contacto con sitios de Cu⁰ son necesarios para catalizar la hidrogenación de óxidos de carbono.

En este trabajo se abordará el efecto de la temperatura de pretratamiento (calcinación y reducción) en las propiedades texturales y dispersión metálica de catalizadores a base de cobre.

2.5 EFECTO DEL TRATAMIENTO TÉRMICO EN CATALIZADORES DE Cu-Zn-Al

De acuerdo con lo reportado en la literatura especializada, la formación de interfases Cu-ZnO puede ser un factor clave para obtener catalizadores altamente activos para la síntesis de metanol a partir de la hidrogenación de CO₂, estas interfases pueden formarse durante la reducción de los precursores de los catalizadores en los que la optimización de las variables de reducción (temperatura, velocidad de calentamiento, presión parcial de hidrógeno) juegan un papel decisivo para obtener catalizadores con una actividad óptima (Guil-López 2019).

El estudio del tratamiento térmico resulta esencial en estos procesos, para determinar su efecto en las propiedades texturales y de dispersión metálica del cobre en los catalizadores Cu-Zn-Al.

En este trabajo, el tratamiento térmico será realizado en una hidrotalcita "HT" ternaria de Cu-Zn-Al, debido a que ésta presenta tres características que favorecen este estudio:

- Resistencia a la sinterización
- Al tener una estructura geométrica definida y posteriormente ser sometida a el tratamiento térmico se tiene un arreglo estructurado de las especies de cobre y los óxidos correspondientes.
- El utilizar HT como precursor de catalizador, se ha demostrado que tiene una mayor conversión de CO₂ y selectividad a metanol comparando con otros catalizadores.

Por lo tanto, se espera que el efecto del tratamiento térmico al que será sometida la hidrotalcita en los procesos de calcinación y reducción tendrá un efecto en las propiedades texturales y de dispersión metálica.

También es importante considerar los factores que influyen de forma negativa al momento de sintetizar los catalizadores, por lo que es de gran importancia conocer qué inconvenientes se tendrán (actividad, selectividad etc.).

Inconvenientes que deben de considerarse para el correcto proceso del tratamiento térmico

A pesar de que el proceso de síntesis de metanol incluye industrialmente algunas de las reacciones químicas catalíticas más importantes, todavía no está claro cómo las diferentes especies que interaccionan con el catalizador (vapor de agua, CO₂, CO e H₂) afectan su estructura.

Los catalizadores se pueden desactivar mediante sinterización de partículas o envenenamiento con azufre y halógenos. El envenenamiento generalmente se elimina mediante procesos de eliminación de azufre/halogenuro; sin embargo, la sinterización no puede simplemente omitirse. La velocidad de desactivación suele estar limitada por la adición de materiales refractarios (Al₂O₃, SiO₂, MgO, etc.), que actúan como soporte de los componentes activos. (Prasnikar, A 2019.)

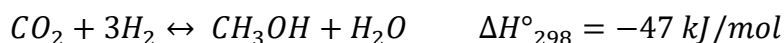
El proceso de desactivación podría proceder de manera diferente en el caso de reducción de CO₂ por H₂. Esto sería debido a un mayor contenido de H₂O y menor de CO, ya que por cada molécula de CO₂ se forma una molécula adicional de H₂O (Prasnikar, A.2019). (El efecto del H₂O en la adsorción y activación en reacciones de hidrogenación se ha estudiado ampliamente, en la adsorción de los gases de CO seco y CO húmedo en Pt/Al₂O₃, utilizando la técnica de espectroscopia de infrarrojo con reflectancia total atenuada (ATR). El experimento muestra que el vapor de H₂O cambia el momento dipolar del CO y promueve su oxidación. Lo que indica que la selectividad hacia metanol disminuye. (Prasnikar, A 2019.)

El vapor de agua afecta la actividad del catalizador de forma temporal (reversible) y permanente (irreversible). Se ha reportado que la desactivación reversible de catalizadores por H_2O , es causada por la ocupación de los sitios activos con $\cdot\text{OH}$. La velocidad de formación de metanol aumenta en presencia de CO , que elimina los hidroxilos de la superficie a través de la reacción inversa de desplazamiento de gas de agua (RWGS). También se estudió la desactivación en catalizadores de $\text{Cu/ZnO/ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, usando vapor de agua, mostrando que éste desactiva permanentemente estos catalizadores (Zhong, J. et al, 2020).

3.- MARCO TEÓRICO

3.1 SÍNTESIS

Estudios previos muestran que para llevar a cabo la hidrogenación de la molécula de CO₂ se requiere de la presencia de un centro metálico y un sitio básico por lo que se han utilizado catalizadores a base de Cu, Pd, Pt y Ru soportados en ZrO₂, Al₂O₃ y ZnO, de éstos; los materiales de Cu y soportados en ZnO y/o ZrO₂, muestran los resultados más prometedores en cuanto a selectividad a metanol, (Xiao Chang, 2022).



(Raydel Manrique Suárez, 2020).

Una de las propiedades importantes para obtener una mayor selectividad a metanol es tener una buena dispersión superficial de la fase metálica por lo que la síntesis del catalizador es una etapa clave.

3.1.1 HIDROTALCITA

La hidrotalcita fue descubierta en Suecia alrededor de 1842, es un hidroxicarbonato de magnesio y aluminio y se encuentra en la naturaleza en placas foliadas; contorsionadas con masas fibrosas. La hidrotalcita pertenece a una larga clase de arcillas aniónicas. (F. Cavani 1991).

La hidrotalcita (HT) es una de las clases de materiales con estructura en capas que se asemeja al talco. Los HT son básicamente arcillas aniónicas, que consisten en una estructura de hidróxidos dobles en capas (LDH) con fórmula molecular general $[M_{1-x}^{2+} M_x^{3+} (OH)_2 (A^{n-})_{x/n} \cdot y H_2O]$; representado como $[M_{1-x}^{2+} M_x^{3+} (OH)_2] [A_{x/n}^{n-}]$ donde A^{n-} es el anión presente entre las capas. En general, el valor de 'x'

existe en el rango de 0.15 a 0.33, donde x es el cociente de los cationes divalentes y trivalentes, tienen una estructura tipo brucita como $Mg(OH)_2$. (Burange, AS 2021).

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

La fase brucita está constituida por octaedros con seis grupos OH^- cada uno rodeado por iones Mg^{2+} (ver Figura 3), para estructuras derivadas de hidrotalcita, una parte de Mg^{2+} de la brucita es reemplazada por cationes divalentes y trivalentes, donde su radio atómico debe ser cercano al radio de Mg^{2+} ($r = 0.65 \text{ \AA}$). La sustitución conduce a un exceso de cargas positivas en las capas de hidróxido, que son compensadas por aniones ubicados en los espacios intermedios entre capas (Abdelsadek, Z. 2022).

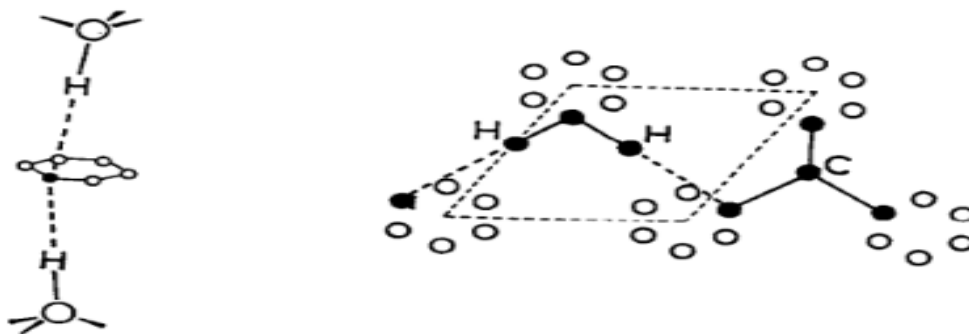


Figura 3. Comparación de hidrotalcita con la estructura de la brucita.

Los arreglos de capas deciden la estructura final de HT; por ejemplo, la celda unitaria formada por tres capas mostró simetría romboédrica, mientras que dos capas conducen a la simetría hexagonal (ver Figura 4). La simetría hexagonal (más común en los HT naturales) se denomina manaseíta, en honor a E. Manasse, por dar la primera fórmula exacta de hidrotalcita. (Burange, AS 2022).

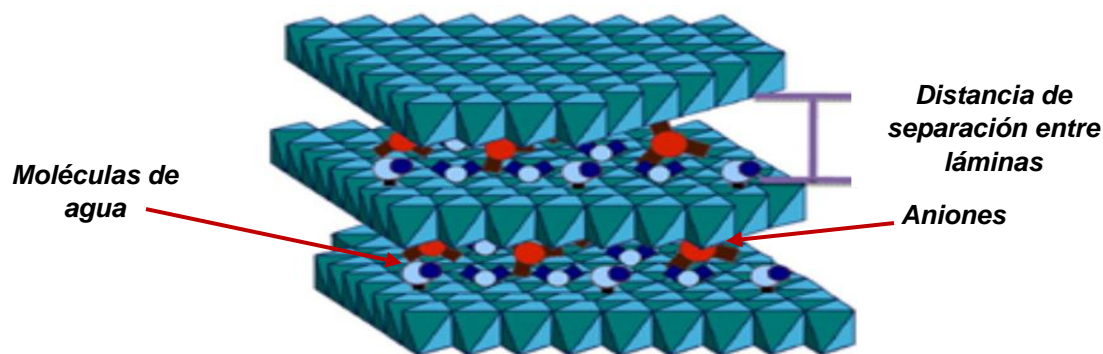


Figura 4. Estructura de hidrotalcita (Mokhtar, M 2012)

La estructura en capas de las HT desaparece al calcinarse, debido a la pérdida de iones carbonato intercalados y moléculas de agua. La estructura se puede recuperar mediante un proceso de rehidratación conocido como efecto memoria. En el paso de rehidratación, se pueden introducir nuevos aniones entre las capas que afectan la morfología y la actividad catalítica. (Burange, AS 2022).

Las hidrotalcitas después de la calcinación mostraron aplicaciones prácticas prometedoras debido a la formación de óxidos de área superficial alta con propiedades básicas (F. Cavani 1991).

Las hidrotalcitas pueden ser usadas en áreas como catálisis, medicina, química ambiental, entre otras. Dependiendo de los metales presentes, los sólidos derivados de la calcinación de hidrotalcitas también son usados como catalizadores para la formación de combustibles debido a su carácter básico, efecto de memoria y alta área superficial específica (Johana Rodríguez 2016). Por lo que es importante conocer las diversas formas de sintetizar la hidrotalcita y definir que método se va a utilizar para su síntesis.

3.1.2 MÉTODOS DE SÍNTESIS DE HIDROTALCITAS.

Los primeros métodos de síntesis de estos materiales inician con los trabajos de Feitknecht y Fischer, donde hicieron reaccionar disoluciones diluidas de Mg^{2+} y Al^{3+}

con soluciones básicas intercambiando las proporciones de los cationes metálicos y el anión interlaminar. Este método se denomina coprecipitación o síntesis directa (F. M. Labajos 1992).

Los métodos más comunes para la síntesis de hidrotalcita son:

- Coprecipitación a pH constante
- Coprecipitación a pH variable
- Síntesis de dispersión de óxidos
- Métodos de reconstrucción
- Método de sol-gel
- Intercambio de iones de un precursor de HT

Los cuales se describen con detalle en el apéndice A.

3.1.3 FORMAS DE SINTETIZAR CATALIZADORES DE Cu-Zn-Al

Existen diferentes formas de sintetizar catalizadores de Cu-Zn-Al, los más conocidos son:

- Impregnación incipiente
- Depósito-coprecipitación
- Coprecipitación
- Descomposición térmica

La definición de cada uno de estos procesos se podrá encontrar en el apéndice A.

En la Tabla 4 se presenta una comparación de catalizadores de cobre usando los diferentes métodos de síntesis, observando que los métodos de descomposición térmica y coprecipitación son los que presenta una mayor selectividad a metanol, por ello es por lo que se utiliza una hidrotalcita como precursor ya que esta parte de un método de coprecipitación y consecutivamente una descomposición térmica.

Tabla 4. Catalizadores de Cu por diferentes métodos de síntesis, selectividad y conversión a metanol (Sharma, P et. al. 2021)

Catalizador	Método de preparación	Conversión	Selectividad
		CO ₂ [%]	CH ₃ OH [%]
Cu/ZnO/ Al ₂ O ₃	Coprecipitación	19.7	48.1
Cu-ZnO- Al ₂ O ₃	Coprecipitación	65.8	77.3
Mn-Cu/Zn/ZrO ₂	Descomposición térmica	16.0	91.0
Cu/Ga/ZrO ₂	Deposición-Precipitación	13.7	75.5
Cu/ZnO/ Al ₂ O ₃	Coprecipitación	63.5	91.9
Cu/Al ₂ O ₃	Impregnación	30.0	80.0
Cu/ZrO ₂	Impregnación	12.0	32.0
Cu/B/ZrO ₂	Deposición-Precipitación	15.8	67.2
Cu/ZrO ₂	Deposición-Precipitación	6.3	48.8
Cu-ZnO-ZrO ₂	Coprecipitación	21.0	68.0

A partir de la Tabla 4 se había definido que uno de los mejores métodos de síntesis era el de coprecipitación por la conversión y selectividad obtenidas en la reacción de hidrogenación de CO₂. Faltaba definir si se realiza la coprecipitación a pH constante o a alta saturación; se seleccionó el método a pH constante ya que este proceso ha sido estudiado ampliamente y el método es replicable bajo las condiciones de nuestro laboratorio.

Una vez sintetizada la HT puede someterse a un proceso de descomposición térmica que en el presente trabajo fue el tratamiento térmico de calcinación y reducción.

3.2 CALCINACIÓN

La calcinación se utiliza para descomponer térmicamente precursores de óxidos metálicos poco solubles, como carbonatos, hidróxidos y oxalatos metálicos, o hacer reaccionar térmicamente polvos de óxidos metálicos simples para formar un óxido metálico mixto termodinámicamente estable. (Pomeroy, M 2021)

El tratamiento de calcinación es una parte integral durante la fabricación y activación de los catalizadores heterogéneos. El tratamiento afecta las características texturales y estructurales de los catalizadores preliminares. (Rashid, U 2018).

Es necesario conocer el intervalo de temperatura donde se llevará a cabo la calcinación; esto es posible realizando un análisis TGA.

3.3 REDUCCIÓN

La reducción es la transferencia completa de uno o más electrones a una entidad molecular, el proceso de reducción se realizará usando hidrogeno ya que hay varias ventajas en el uso de hidrógeno como reductor y combustible en la producción de metales.

Los procesos de reducción comienzan con la adsorción de hidrógeno (ver Figura 5), el H₂ molecular se disocia en estado atómico, se difundirá en la estructura de óxido metálico y romperá los enlaces metal-oxígeno. Luego, el hidrógeno heterolítico provoca la formación de un grupo hidroxilo e hidruro metálico. (Rukini, A 2022)

El hidruro, liberará el hidrógeno para formar agua con un grupo hidroxilo, seguido de un paso de desorción de vapor de agua. El siguiente paso suele ir seguido del crecimiento de la nucleación de metales para la reducción de óxidos no estequiométricos. (Rukini, A 2022)



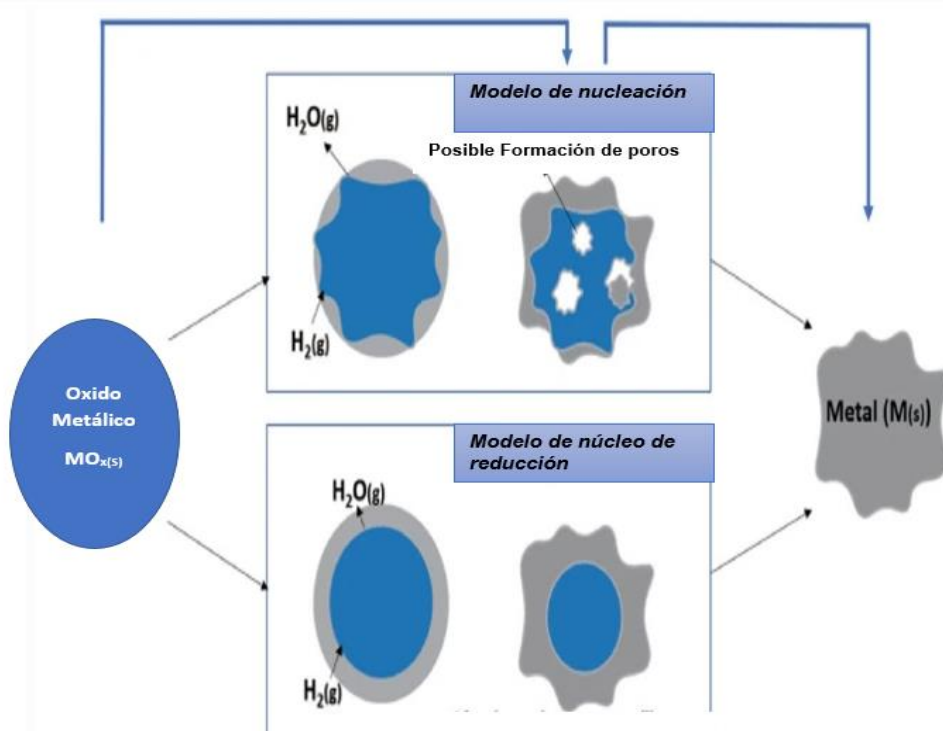


Figura 5. Reducción de un óxido metálico con H_2 (Rukini, A)

Una vez realizado el tratamiento térmico de reducción las muestras se analizan mediante diversas técnicas de caracterización.

3.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

3.4.1 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)

Es un método de análisis térmico en el que se miden los cambios en las propiedades físicas y químicas de los materiales en función del aumento de temperatura (con velocidad de calentamiento constante), o en función del tiempo (con temperatura constante y/o pérdida de masa constante). Un TGA puede proporcionar información sobre fenómenos físicos y químicos, como transiciones de fase de segundo orden que incluyen vaporización, sublimación, absorción y desorción o quimisorciones ,

de solvatación (especialmente deshidratación) y descomposición. TGA se usa comúnmente para determinar características seleccionadas de materiales que exhiben pérdida o ganancia de masa debido a la descomposición, oxidación o pérdida de volátiles. (Nasrollahzadeh, M et al. 2019).

Una vez realizado el proceso de calcinación en este trabajo se realizó un análisis de reducción a temperatura programada.

3.4.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

La difracción de rayos x es una técnica empleada para determinar la estructura cristalina subyacente de un material; permite la verificación de la cristalinidad y estructura de una muestra, pero no da información de su naturaleza química. El ajuste de patrones DRX puede permitir el cálculo de los parámetros de red del material, la orientación de un cristal, el estrés en las regiones cristalinas y fases secundarias en la muestra. Generalmente, es una técnica de caracterización masiva y produce un patrón de difracción promedio para el área medida. Es una técnica no destructiva que se puede realizar a temperatura y presión ambiente. (Fleck, N. et al. 2021)

Cuando los rayos X inciden sobre materiales sólidos, se dispersan en múltiples direcciones que interfieren entre sí. La naturaleza de la interferencia puede ser constructiva o destructiva, según la dirección y el tipo de interacción de las ondas. La difracción es la interferencia constructiva de los rayos X dispersos. Vale la pena señalar aquí que la disposición ordenada (periodicidad) de las estructuras atómicas en los sólidos provoca interferencia constructiva. Por lo tanto, es posible determinar redes cristalinas con los difractogramas. Existe una fuerte correlación entre la periodicidad y la difracción, es decir, se observan ángulos de difracción más altos con una periodicidad más corta y viceversa. (Ali, A., et al 2022).

3.4.3 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

La microscopía electrónica de barrido (SEM) es una de las técnicas analíticas de más versátiles y ampliamente utilizadas, ya que permite estudiar la morfología y la composición de materiales. Se considera una técnica económica y básicamente no destructiva para el análisis de superficies. (Szynkowska 2005).

Es uno de los métodos comunes para obtener imágenes de la microestructura y la morfología de los materiales. En SEM, con un haz de electrones de baja energía se irradia al material y se escanea la superficie de la muestra. Varias interacciones diferentes ocurren cuando el haz alcanza el material, lo que conduce a la emisión de fotones y electrones desde o cerca de la superficie de la muestra. Para formar una imagen, las señales de recepción producidas por las interacciones muestra-electrón se detectan con diferentes tipos de detectores según el modo de SEM que se utilice. Existen diferentes modos de SEM para la caracterización de materiales (incluidos los biomateriales), como el mapeo de rayos X, la obtención de imágenes de electrones secundarios, la obtención de imágenes de electrones retro dispersados y la canalización de electrones. (Omidi, M. 2017).

3.4.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM)

La microscopía electrónica de transmisión (TEM) es un método frecuente para la caracterización de nanopartículas sintetizadas. Se utiliza para obtener medidas cuantitativas de partículas, distribución de tamaño y morfología. Tiene dos ventajas sobre la microscopía electrónica de barrido; puede proporcionar una mejor resolución espacial y proporcionar mediciones analíticas adicionales. Las principales desventajas incluyen el requisito de alto vacío, sección de muestra delgada y preparación de muestra que requiere mucho tiempo. (Neethu, S. et.al 2023)

La distribución de tamaño de las nanopartículas podría recuperarse directamente de las imágenes de TEM contando las partículas con diferentes tamaños utilizando software de imágenes como Gatan.

También proporciona un tamaño de partícula preciso de las imágenes de campo, así como imágenes de campo oscuro, lo que da como resultado detalles sobre las nanopartículas, ya que utiliza electrones energizados para generar información sobre la morfología, la composición y la estructura cristalográfica. (Neethu, S. et.al 2023).

3.4.5 REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR)

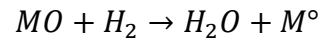
Es una técnica de análisis de la química superficial de los óxidos metálicos en condiciones térmicas variables, un factor importante en los estudios de catálisis.

Este proceso es parte integral de la investigación de catalizadores, ya que proporciona información precisa sobre la velocidad de consumo de gas H_2 para reducir las especies metálicas, permite obtener información sobre la reproducibilidad de la síntesis del catalizador y apoya el control de calidad de las sustancias catalíticas existentes mediante el establecimiento de puntos de referencia.

Por lo general, un TPR se realiza en una atmósfera de H_2 , CO_2 o NH_3 , generalmente mezclado con un gas inerte como N_2 , He, Ar. En la mayoría de los casos, al proceso TPR le sigue un análisis de gas evolucionado (EGA) para calcular los cambios en la concentración de gas reductor utilizando una gama de detectores como conductividad térmica (TCD), ionización de llama (FID) fotoionización y espectrometría de masas (MS) (Ashton, GP 2023).

Un perfil de reducción típico consiste en una serie de picos. Cada pico representa un proceso de reducción que es asociado a un componente determinado del sólido. La posición del pico es determinada por la naturaleza del componente, y el área del

pico refleja la concentración de ese componente presente en el sólido. En un análisis TPR, el óxido del metal (MO) reacciona con hidrógeno (H₂), reduciéndolo para formar el metal (M) y vapor de agua



En general el análisis TPR utiliza un detector de conductividad térmica que genera un termograma, éste registra la señal de conductividad en función de la temperatura, las especies que se reducen con una menor cantidad de energía son las primeras señales en surgir dentro del termograma.

El análisis se utilizó para determinar las temperaturas a las cuales se llevaría el tratamiento térmico de reducción haciendo uso de la gráfica que el equipo proporciona (ver Figura 6), normalizado el gráfico a una masa de muestra.

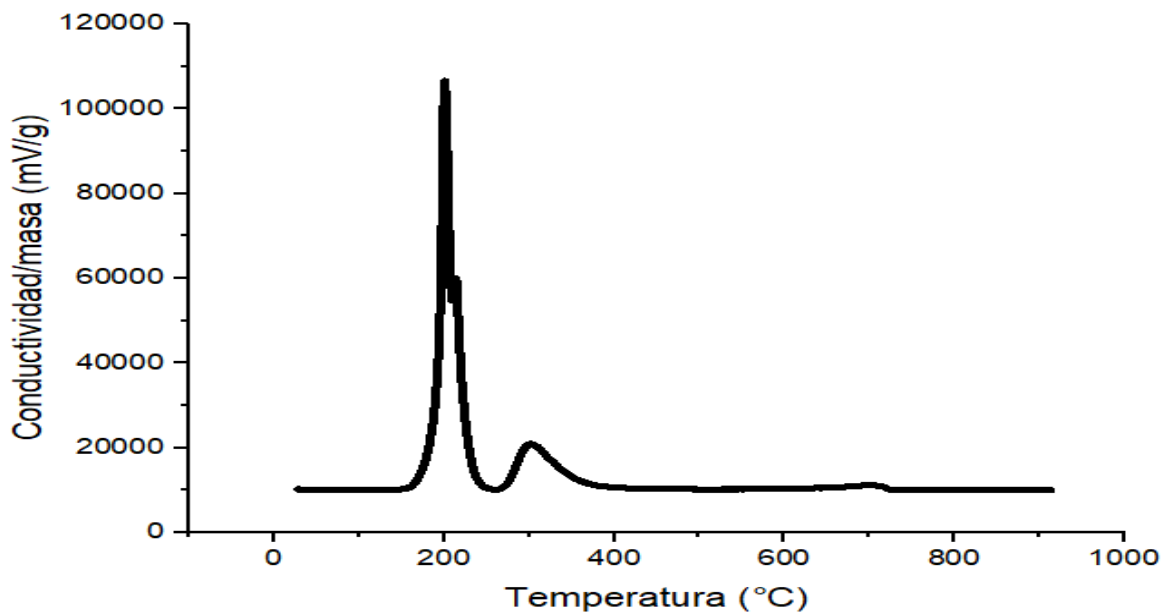


Figura 6. Ejemplo de un termograma de una HT binaria de Cu-Al obtenida a partir de un análisis TPR

3.5 ANÁLISIS TEXTURALES

Para realizar el análisis de propiedades texturales se realiza la técnica de fisisorción de nitrógeno a baja presión con esta técnica es posible calcular el área específica utilizando el método BET.

La teoría de Brunauer-Emmett-Teller (BET) tiene como objetivo explicar la adsorción física de moléculas de gas en una superficie sólida y sirve como base para una importante técnica de análisis para la medición del área superficial específica de los materiales. La teoría BET se aplica a los sistemas de adsorción multicapa y, por lo general, utiliza gases de prueba que no reaccionan químicamente con las superficies de los materiales como adsorbatos para cuantificar el área específica.

El nitrógeno es el adsorbato gaseoso más comúnmente empleado para el análisis de superficies mediante método BET. Por esta razón, el análisis BET estándar se realiza con mayor frecuencia a la temperatura de ebullición del N₂.

También se utilizan otros adsorbatos, aunque con frecuencia de inyección del gas baja, lo que permite la medición del área superficial a diferentes temperaturas y escalas de medición. Estos incluyen argón, dióxido de carbono y agua. El área de superficie específica es una propiedad dependiente de la escala, sin un único valor verdadero de área de superficie específica definible y, por lo tanto, las cantidades de área de superficie específica determinadas a través de la teoría BET pueden depender de la molécula de adsorbato utilizada y su sección transversal de adsorción (Nasrollahzadeh, M et.al 2023).

El método BET es un enfoque simplificado con suposiciones que no se cumplen en todos los casos para la caracterización de nanomateriales, por lo que puede ser necesaria una verificación adicional. Aunque tiene limitaciones, es un método rápido y económico para producir una medida relativa de la SSA (área específica) de una gran cantidad de nanomateriales cuando se presta una atención estricta a los detalles de la preparación de la muestra y la implementación de los calibradores, cuando es posible.

3.6 ADSORCIÓN (FÍSICA Y QUÍMICA)

La adsorción es un proceso de transferencia de masa que es un fenómeno de sorción de gases o solutos por superficies sólidas o líquidas. La adsorción en la superficie sólida se fundamenta en que las moléculas o átomos en la superficie sólida tiene energía superficial residual debido a fuerzas desequilibradas. Cuando algunas sustancias chocan con la superficie sólida, son atraídas por estas fuerzas desequilibradas y permanecen en la superficie sólida. De acuerdo con las diferentes fuerzas de adsorción, el proceso de adsorción se puede dividir en dos categorías: adsorción física y adsorción química (Ren, H 2019).

- Fisisorción: la especie adsorbida conserva su naturaleza química
- Quimisorción: la especie adsorbida sufre una transformación, más o menos intensa, para dar lugar a una especie distinta.

3.6.1 ISOTERMAS Y TIPOS DE HISTÉRESIS

La isoterma se refiere a la relación entre las concentraciones de adsorbato con la fase líquida y la cantidad adsorbida en la fase sólida estando en equilibrio ambas fases a una temperatura determinada. (Wang, J. et al 2020)

La versión moderna del esquema de clasificación IUPAC tiene seis tipos de isotermas para equilibrios gas/sólido como se muestra en la Figura 7 (Donohue, MD).

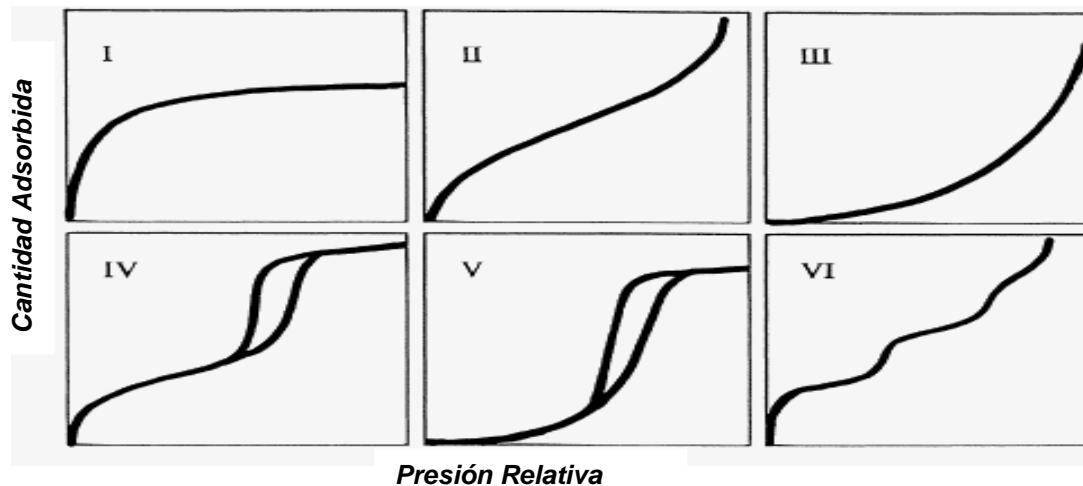


Figura 7. Clasificación de isothermas por la IUPAC (Donohue, MD 1998)

La isoterma de tipo I “se acerca a un valor límite” generalmente se usa para describir la adsorción en adsorbentes microporosos. Los tipos II y III describen la adsorción en adsorbentes macroporosos con interacciones adsorbato-adsorbente fuertes y débiles respectivamente. Los tipos IV y V representan adsorción monocapa y multicapa más condensación capilar. El tipo VI, ilustra que las isothermas de adsorción pueden tener uno o más pasos. (Donohue, MD 1998).

La histéresis se produce durante los procesos de adsorción física en los que la cantidad adsorbida es diferente cuando se añade el gas que cuando se desorbe. Esta histéresis es causada por las diferencias en los mecanismos de nucleación y evaporación dentro de los mesoporos y puede estar relacionada con otros efectos, como la cavitación y el bloqueo de poros (Al Soubaihi, 2018).

La histéresis H1 normalmente se asocia a distribuciones de tamaño de poro estrecho y uniforme. La histéresis H2 corresponde a sólidos porosos donde la distribución del tamaño y forma de poro no es uniforme. Los tipos H3 y H4 se observan en agregados que forman poros en forma de rendijas de tamaño no uniforme (H3) y uniforme (H4). (ver Figura 8)

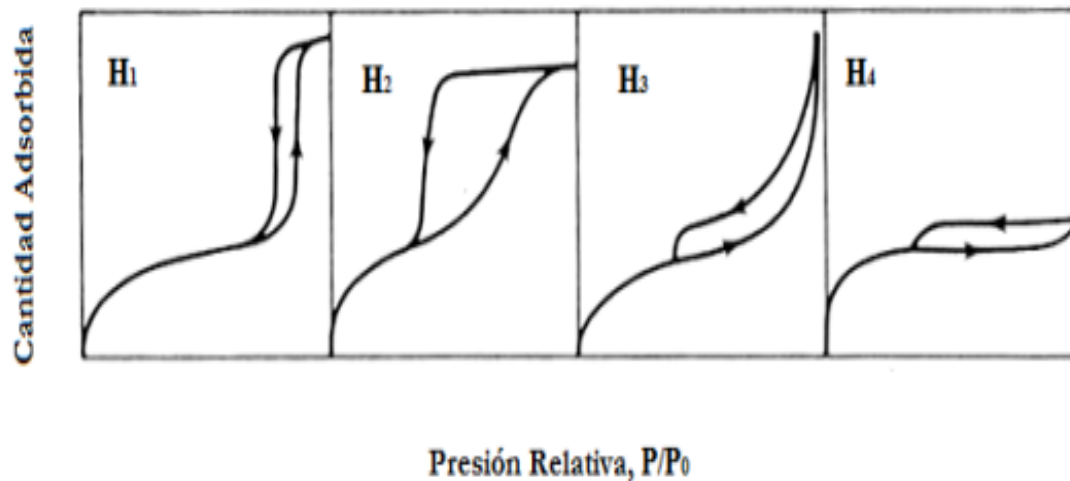


Figura 8. Clasificación de histéresis

3.7 DISPERSIÓN

El grado de dispersión se refiere a la relación entre el número de átomos de metal expuestos a la superficie y el número total de átomos de metal en un catalizador. El grado de dispersión de un catalizador metálico a menudo afecta sus propiedades físicas y químicas, lo que está directamente relacionado con su superficie. Cuanto más fina sea la dispersión de un componente metálico, mayor será el grado de dispersión y mayor será el área superficial. (Li, Z., et. al 2022)

La forma de calcular la dispersión de un catalizador se realiza utilizando la siguiente fórmula (Paryjczak, T 1980):

$$\frac{\sum n_i d_i^3}{\sum n_i d_i^2}$$

Donde n es el número de partículas contabilizadas y “d” el diámetro de las partículas.

Una vez definidas las técnicas y los análisis necesarios para caracterizar los catalizadores, es posible plantear los objetivos; realizar el desarrollo experimental dado a que el tema permite un amplio panorama de experimentación, por lo que es de gran relevancia delimitar los experimentos que realizaremos, así tener resultados concisos y replicables.

3.8 OBJETIVOS

3.8.1 OBJETIVO GENERAL

Analizar el efecto de la variación de la temperatura de calcinación y de reducción en la dispersión superficial de la fase metálica de Cu y propiedades texturales en catalizadores Cu-Zn-Al para la hidrogenación de CO₂ a metanol.

3.8.2 OBJETIVOS PARTICULARES

- 1.- Obtener precursores de catalizador tipo hidrotalcita Cu-Zn-Al con diferente relación molar Cu: Zn mediante el método de coprecipitación.
- 2.- Analizar las propiedades texturales de los catalizadores sintetizados Cu-Zn-Al antes y después de calcinación.
- 3.- Determinar la dispersión de la fase metálica de Cu en el producto de calcinación reducido Cu-Zn-Al.

4.- METODOLOGÍA

4.1 SÍNTESIS DE HIDROTALCITA

En esta sección se hablará de forma resumida del procedimiento realizado para la síntesis de un material tipo hidrotalcita ternaria Cu-Zn-Al, se usó el método de coprecipitación a pH constante de 9 ya que teóricamente es el procedimiento con mejor rendimiento al momento de sintetizar una HT.

Se realizó un análisis de variación de especies usando el programa Chemical Equilibrium Diagrams Java, en donde se introdujo el valor de la concentración de cada catión que se utilizó en la reacción de síntesis. Se observa que a pH= 9 las especies tipo HT son las que pueden ser obtenidas (Figura 9).

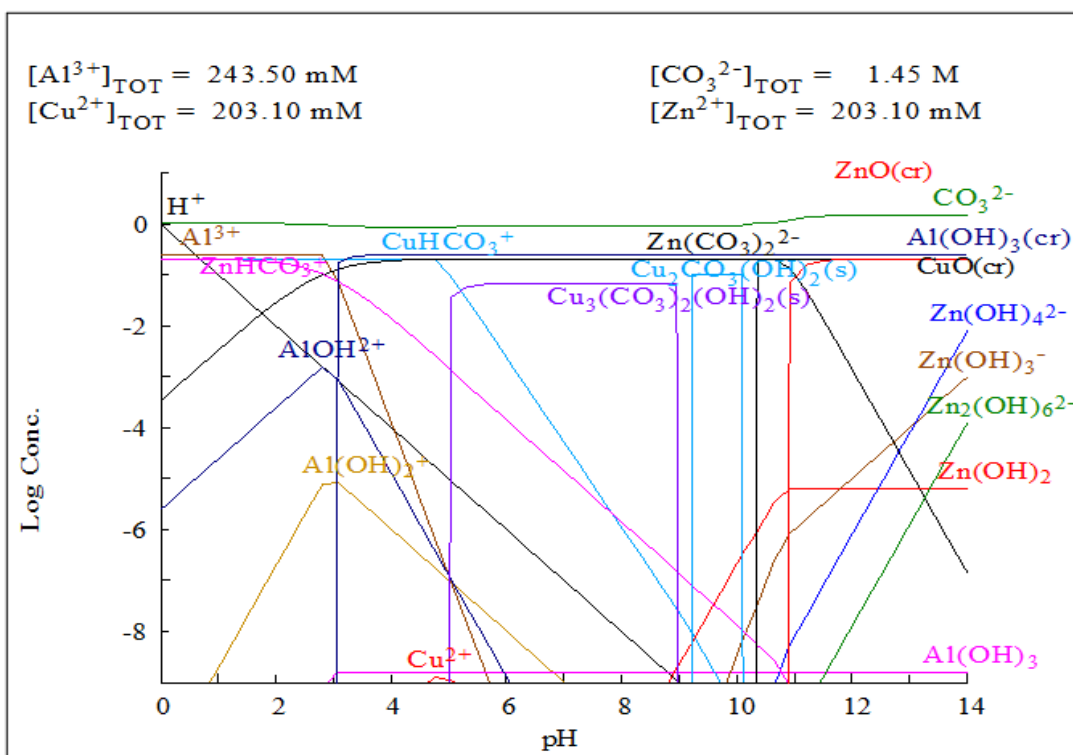
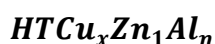


Figura 9. Variación de especies presentes en la HT en función del pH

La primera solución preparada fue la de aniones que contenía 1.45 M de NaOH y 0.5 M de Na_2CO_3 . El cálculo de esta solución se presenta en el Apéndice B.

La segunda solución preparada fue la de cationes, que tenía carbonatos de Cu, Zn y Al, dependiendo de la relación molar a utilizar se nombrará la hidrotalcita de una forma en particular, de la misma forma el algoritmo de cálculo puede consultarse en el Apéndice B.

La nomenclatura utilizada será



Donde **x= (1, 2, 3, 3.8 y 4)** y **n= (0.2, 0.25, 0.33, 0.5 y 0.6)** son las relaciones molares empleadas para la síntesis de los materiales. Estos valores se utilizaron debido a que la relación molar entre los cationes divalentes y trivalentes debe de estar dentro del intervalo 0.2 - 0.44, ya que en la literatura se encontró que es el que permite la formación de una hidrotalcita estable, en la Tabla 5 se presenta la nomenclatura utilizada para cada muestra sintetizada.

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

Ejemplo: Dependiendo de la relación molar entre los cationes se nombrará la HT:

$$\frac{Cu}{Zn} = x; \frac{Al}{Zn + Cu} = n$$

$$\frac{Cu}{Zn} = 1; \frac{Al}{Zn + Cu} = 0.6$$

$$Cu = Zn = 1$$

$$\frac{Al}{2} = 0.6$$

$$Al = 1.2$$

Por lo tanto la nomenclatura de la hidrotalcita será $HTCu_1Zn_1Al_{1.2}$

Tabla 5. Relaciones molares utilizadas para hidrotalcitas ternarias

Muestra	$\text{Cu}^{2+} / \text{Zn}^{2+}$	$\text{Al}^{3+} / (\text{Zn}^{2+} + \text{Cu}^{2+})$
$\text{HTCu}_1\text{Zn}_1\text{Al}_{1.2}$	1	0.6
$\text{HTCu}_1\text{Zn}_1\text{Al}_1$	1	0.5
$\text{HTCu}_2\text{Zn}_1\text{Al}_1$	2	0.33
$\text{HTCu}_{3.8}\text{Zn}_1\text{Al}_{1.2}$	3.8	0.25
$\text{HTCu}_3\text{Zn}_1\text{Al}_1$	3	0.25
$\text{HTCu}_4\text{Zn}_1\text{Al}_1$	4	0.2

Los reactivos utilizados fueron:

- NaOH (98.1%) “J.T Baker I
- Na_2CO_3 (99.5%) “Sigma-Aldrich”
- $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (98%) “Técnica Química, SA”
- $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99%) “Sigma-Aldrich”
- $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (99%) “Sigma-Aldrich”

1.- Se utilizó el sistema de reacción (ver Figura 10) que consiste en un reactor enchaquetado conectado a un sistema de recirculación con agua (Thermo Haake) para mantener una temperatura de 65°C.



Figura 10. Sistema de reacción utilizado para la síntesis de HT

2.- Al reactor se le adicionaron 150 mL de agua desionizada en agitación constante a 600 rpm.

3.-La disolución con cationes se colocó en una jeringa de vidrio que se adapta a una bomba de inyección marca KDS Scientific y se fija la velocidad de adición a 60 mL/h. La disolución de aniones se adicionó al reactor con la ayuda de una bureta y se dosifica manualmente para mantener el valor de pH fijo en 9.

4.- Se adicionó la solución de aniones hasta el consumo total de la solución de cationes. Una vez concluida la reacción, se dejó madurar por un periodo de 2 horas en el reactor manteniendo las condiciones de síntesis (65°C, pH=9, velocidad de agitación 600 rpm).

5.- La mezcla obtenida se vertió en un recipiente y se desplazó el aire que se encontraba dentro del mismo con N₂. Para el proceso de maduración es indispensable mantener una atmósfera libre de aire durante 22 h en una estufa a 65°C.

6.- Finalizado el tiempo de maduración, la mezcla se filtró en vacío con un matraz Kitasato y un embudo Bruckner; se realizó un enjuague a la torta con 1000 mL de agua desionizada para garantizar que la muestra no contuviera trazas de hidróxidos manteniendo una temperatura de 65°C.

7.- La masa obtenida se llevó a una estufa para su secado a 80°C durante 24 h, posterior a esto se determinó la masa del producto final y un porcentaje del producto es molido para su análisis por Difracción de Rayos X (DRX). Se obtuvo un rendimiento en promedio del 95%.

8.- Una vez que se demostró haber sintetizado una HT (por medio de DRX), se puede continuar con el proceso de calcinación. Para la HT calcinada se utilizó DRX y análisis SEM como análisis de caracterización.

Para simplificar el proceso experimental se desarrolló un diagrama de flujo donde se puede identificar de forma más sencilla los pasos realizados (ver Figura 11).

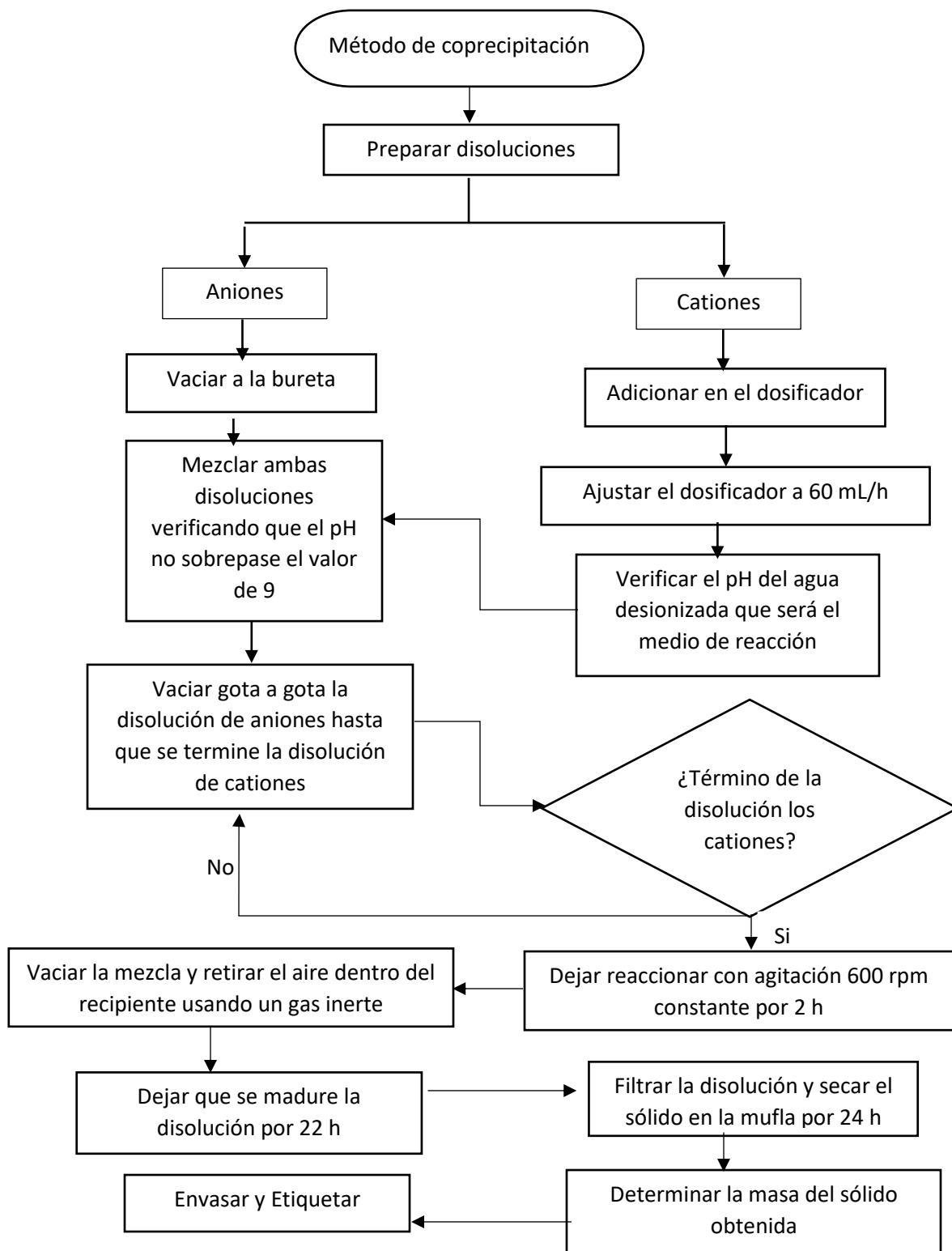


Figura 11. Esquema de síntesis de HT mediante el método de coprecipitación a pH constante

4.2 CALCINACIÓN DE HIDROTALCITA

En esta sección se habla del procedimiento utilizado para llevar a cabo el proceso de calcinación, pero antes de entrar a profundidad al tratamiento térmico, es necesario mencionar que se realizó un Análisis TGA para determinar el intervalo de temperatura al que debe llevarse a cabo la calcinación. Una vez definido el intervalo de temperatura se puede realizar el proceso de calcinación, el cual se resume a continuación.

1.- El sólido obtenido se calcinó a tres temperaturas (400, 450 y 500 °C), se usó una rampa de calentamiento (5°C/min) durante 4 h en atmósfera de aire con un flujo de 30 mL/min. A continuación, se mencionan las etapas utilizadas para el procedimiento de calcinación:

2.- El producto obtenido (sólido seco) se criba con una malla número 30 (0.595 mm).

3.- Una vez obtenido el tamaño de partícula deseado, el sólido se introduce en un reactor de cuarzo que se conecta a una línea de gas, (en este caso el gas que se utilizó fue aire con un flujo de 30 mL/ min), cabe resaltar que se utilizó una calcinación dinámica con la intención de que el tratamiento térmico de calcinación tuviera un flujo constante y se calcinara la mezcla homogéneamente.

4.- Con la ayuda de un controlador (WEST) de temperatura y un horno, se programó la rampa de calentamiento y la temperatura de calcinación, (ver Figura 12).



Figura 12. Controlador de temperatura y horno utilizados en el proceso de oxidación- reducción

6.-Una vez terminado el tratamiento térmico de calcinación, se guardó el sólido en un frasco hermético el cual contiene un gas inerte (N_2) con la finalidad de evitar efecto de memoria que se presenta en las HT's. (ver Figura 13).

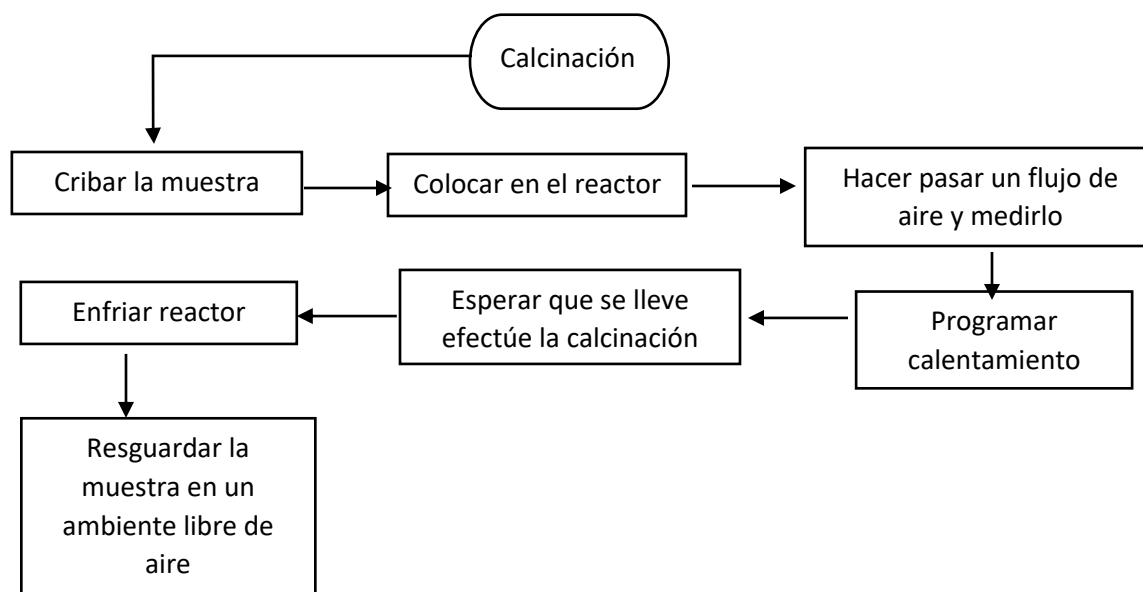


Figura 13. Esquema del proceso de calcinación de HT a flujo de aire constante

Una vez obtenida la muestra calcinada, se procedió a realizar un análisis de TPR, con la finalidad de definir la temperatura del tratamiento térmico de reducción.

Para llevar a cabo el análisis de TPR se ocupó el equipo ISR RIG 100. Para empezar el proceso de reducción primero se pesan 0.05 g de muestra calcinada que se introducen en un reactor de cuarzo en el que previamente se coloca una base de lana de cuarzo para aumentar el área de contacto que puede tener el gas con la muestra.

Se monta el equipo, el cual tiene dos conexiones, en la parte inferior un codo y con la ayuda de una pinza y un sello se cierra herméticamente para evitar fugas, en la parte superior consta de una conexión tipo T, que permite colocar un termopar el cual medirá la temperatura que mantiene la muestra, con la ayuda de dos

abrazaderas se cierra el horno donde se va a llevar a cabo la reducción y se lleva un proceso de pretratamiento.

Para ello se utilizan dos gases el primero es aire el cual se adicionará con un flujo de 30 mL/min durante 3 horas, el segundo gas es Ar, que se ocupa para limpiar el área de la muestra ya que este proceso al llevarse a cabo en el sistema aislado en algunos casos se puede generar vapor de agua y para esto se utiliza una trampa de zeolita que evita que el agua generada fluya hacia el equipo. El proceso de enfriamiento debe de hacerse en un periodo de 10 minutos y se recomienda que el flujo de argón se mantenga mínimo 30 minutos para garantizar que la muestra se encuentra libre de impurezas.

Como en este equipo se pueden realizar tres análisis TPD, TPO y TPR, se debe de seguir el pie de la letra el acomodo de válvulas, gases y cómo programar el equipo dado a que si se lleva a cabo una operación sin revisar antes se dañaría el equipo, en este caso se usan las condiciones para llevar a cabo el proceso de reducción a temperatura programada.

Es necesario fijar las temperaturas de inicio y fin del tratamiento, en este caso la temperatura inicial normalmente es aquella a que se encuentra la muestra después de llevarse a cabo el enfriamiento después del pretratamiento. Posteriormente se programa la temperatura hasta la que se efectuará el proceso de reducción (900°C); la velocidad de calentamiento que se utiliza para todos los análisis es de 10°C por cada minuto, este proceso se lleva aproximadamente 1 hora y media, no necesita mantener la temperatura por lo que al momento de alcanzar la temperatura final se lleva a cabo el proceso de enfriamiento y apagado del equipo.

Una vez terminado el proceso de reducción se extraen los datos obtenidos y se realizan termogramas lo cuales se refieren a la masa inicial de muestra. Una vez determinadas las temperaturas de reducción a las que se llevará a cabo el tratamiento térmico se procede a reducir las diferentes muestras.

4.3 REDUCCIÓN DE HIDROTALCITA

El producto de la calcinación se sometió a un tratamiento de reducción en atmósfera de hidrógeno a (370 °C, 500 °C y 720°C) durante 2.5 h. El procedimiento utilizado es de forma análoga al de calcinación, solo que en este caso el flujo de gas es de hidrógeno grado cromatográfico (99.98%). (ver Figura 14).

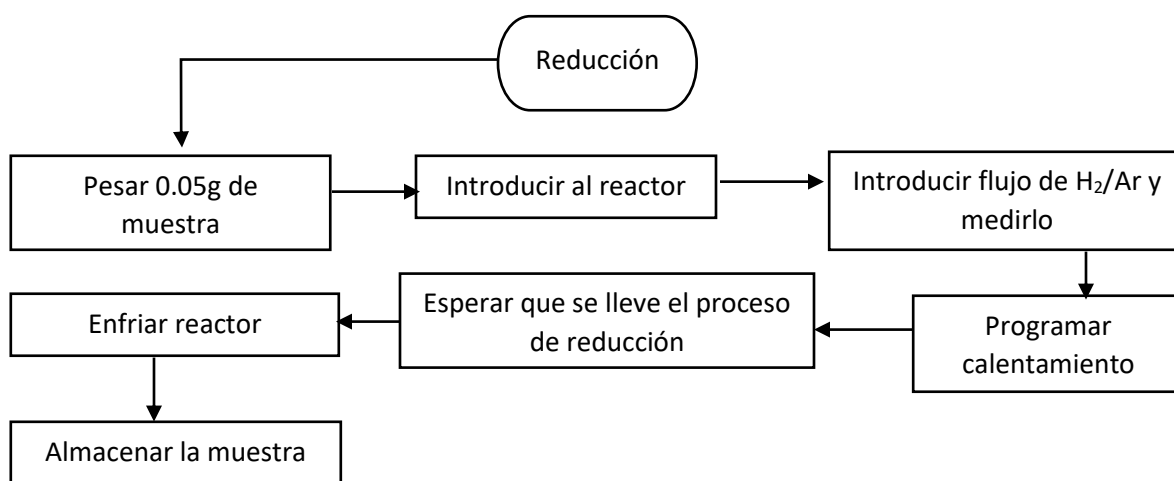


Figura 14. Esquema del proceso de Reducción de HT a flujo de H₂ constante

Una vez terminado el proceso de reducción, así como desde el inicio, la síntesis y el tratamiento térmico de calcinación, las muestras son sometidas a un estudio de caracterización en este caso se utilizó microscopía electrónica de barrido, microscopía electrónica de transmisión, difracción de rayos X; fisisorción de nitrógeno a baja presión.

4.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

En esta sección se mencionan las condiciones y equipo utilizado para realizar los análisis de caracterización, cabe mencionar que estos análisis fueron realizados en el Edificio H “Mario Molina” de la Facultad de Química por técnicos especialistas en cada equipo exceptuando el análisis de adsorción de Nitrógeno a baja presión el cual se realizó en nuestro laboratorio.

4.4.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE POLVOS (DRX)

Para el análisis es necesario hacer una molienda de nuestra HT, se requiere que las partículas estén como polvo fino y que tengan un contenido mínimo de 1 mg.

El equipo utilizado es el D8 ADVANCE (ver Figura 15), en un intervalo de 2θ de 5° a 75° , este equipo utiliza Cu como fuente de rayos X el cual tiene una longitud de onda de, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$. Para la identificación se realiza la comparación con tarjetas PDF que sean de una hidrotalcita ternaria de Cu-Zn- Al.



Figura 15. Equipo D8 ADVANCE para análisis de DRX

Con esta técnica se obtiene un difractograma que permite identificar las fases cristalinas formadas después de los procesos térmicos de secado, de oxidación y de reducción.

Para determinar el porcentaje masico de cada catión en la HT, en particular el porcentaje de cobre ya que este es la fase activa del catalizador por lo que saber la cantidad que contiene es importante ya que se puede variar este porcentaje y ver el efecto que tiene al aumentar o disminuirlo, además que conocer el porcentaje másico de cada especie sirve para sintetizar muestras de referencia, este análisis se realiza por Microscopia Electrónica de Barrido y su análisis por EDS

4.4.2 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

Para este análisis se entrega la muestra en un polvo fino y un mínimo de 1 mg.

El equipo es “Microscopio Electrónico de Barrido de Alta Resolución de Emisión de Campo Zeiss Sigma 300 VP” (ver Figura 16) el cual cuenta, un potencial de aceleración de 0.02 kV a 30 kV.

Se realizó un análisis elemental de Cu, Zn Al, C, O y Na.



Figura 16. Microscopio electrónico de barrido.

4.4.3 ADSORCIÓN DE NITRÓGENO A BAJA PRESIÓN

Para realizar este análisis se utiliza un sistema de desgasificación Micromeritics VacPrep 061 (ver Figura 17). Se realiza vacío a la muestra hasta llegar a 0.2 atm a una temperatura de 65 °C.



Figura 17. Sistema de vacío y desgasificación.

Este vacío se realiza en un periodo de 24 horas, una vez terminado, se introduce nitrógeno al tubo porta muestras por un periodo máximo 1 min.

Una vez que se tienen una atmósfera de nitrógeno se desmonta del equipo rápidamente, con la ayuda de un tapón se cierra y se determina la masa.

La muestra es llevada al equipo Micromeritics Tri Star, Surface Area and Porosity Analyzer (ver Figura 18) una vez introducidos los datos en el software, se da inicio al análisis, la duración de éste depende del área específica que tiene la muestra.



Figura 18. Equipo medidor de área superficial y porosidad.

El equipo además del área superficial puede extraer datos para hacer el gráfico de una isoterma de adsorción-desorción y así conocer la porosidad y tipo de histéresis.

4.4.4 Microscopia Electrónica Transmisión (TEM)

Para obtener información acerca de la dispersión de la fase metálica de cobre se utilizó la técnica de microscopia electrónica de transmisión de las muestras reducidas a diferentes condiciones. Al igual que en las muestras anteriores, para el estudio de ésta se debe realizar a una muestra en polvo fino y un mínimo de 1 mg. El equipo utilizado es un Microscopio Electrónico de Transmisión JEOL JEM 2100 (ver Figura 19).



Figura 19. Equipo de microscopía electrónica de transmisión.

En este caso se pide el análisis de dispersión de cobre ya que es la fase activa, se solicita que se disperse la muestra, esto quiere decir que se lleve a sonicación, se pide una microscopía de alta resolución ya que este equipo puede realizar patrón de difracción, microscopía de transmisión convencional, NBC o CBD, en este caso no es necesario realizar un microanálisis.

La información que se obtiene es una imagen con distintas intensidades de gris que corresponden al grado de dispersión de los electrones incidentes. Esta técnica es utilizada para determinar la dispersión de la muestra al ser sometida a un tratamiento térmico de reducción.

5.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Comenzaré hablando de los datos obtenidos en la síntesis de la HT, los análisis de caracterización (DRX, SEM y análisis BET) que fueron los utilizados en esta parte.

5.1 SÍNTESIS

El proceso de precipitación a pH constante que fue utilizado para la síntesis permite formar HT ternarias e incluso binarias, de tal forma que su proceso es replicable. Por lo que se puede garantizar que con un manejo adecuado de las condiciones especificadas de temperatura a 65°C y pH de 9 se obtendrá un material tipo hidrotalcita. También se observó que la velocidad de adición de la solución de cationes (60 mL/h) y el tiempo de maduración (24 h) son los adecuados para la síntesis de nuestra hidrotalcita.

5.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

La técnica que permitió comprobar que se obtuvo una HT, fue la DRX. El análisis de difracción de rayos X realizado a la muestra sintetizada seca presenta las señales características de una HT (ver Figura 20).

Las señales de difracción de la muestra sintetizada se compararon con la tarjeta PDF "37-0629", se pudo verificar que el sólido corresponde al de una hidrotalcita ternaria de cobre Cu-Zn-Al " $\text{Cu}_3\text{Zn}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ " (ver Apéndice B). Al comparar con los datos reportados en la tarjeta PDF se puede observar que las señales surgidas en el ángulo 2θ son muy similares a los representados en la tarjeta, por ejemplo, la señal en $2\theta = 11.8$ (ver Figura 20) y el valor en la tarjeta PDF es igual 11.78, lo mismo sucede con el resto de los picos lo que permite identificar el origen de las señales obtenidas.

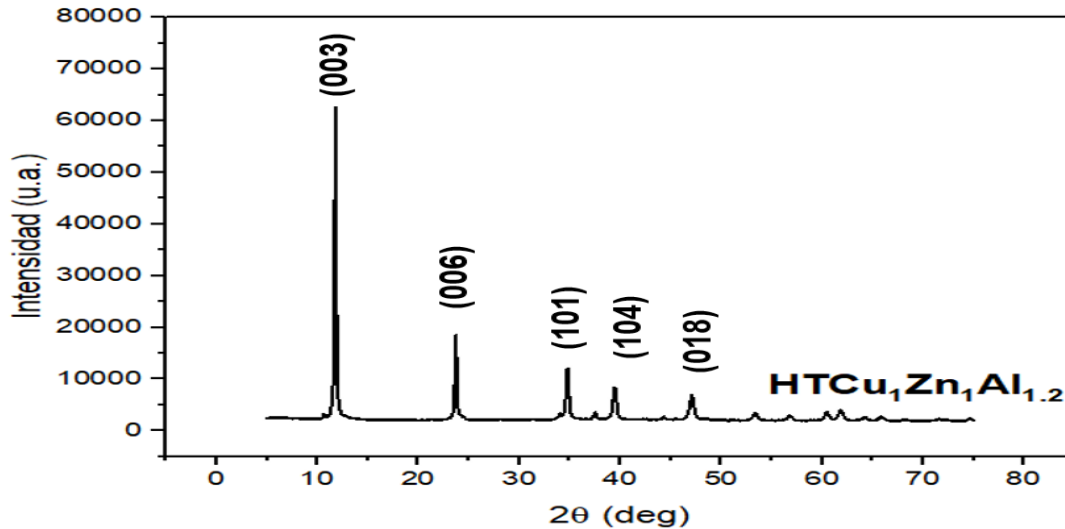


Figura 20. Difractograma de la muestra $\text{HTCu}_1\text{Zn}_1\text{Al}_{1.2}$

Cada señal en el difractograma tiene asociado un plano cristalino representado por las letras “h k l” como se muestra en la Figura 20. Hay diferentes arreglos que puede tener una hidrotalcita, los planos obtenidos en el difractograma de la hidrotalcita corresponden a un arreglo tetragonal. A partir de esta información y los índices de Miller h k l, se puede determinar la distancia interplanar de esta estructura y al ser comparada la distancia calculada con la distancia que se encuentra en la tarjeta PDF podemos corroborar que el arreglo es un sistema cristalino tetragonal. (los cálculos realizados para determinar el arreglo cristalino se encuentran en el Apéndice B).

Un factor que puede influir en la síntesis de metanol utilizando hidrotalcitas como precursores mediante la reacción de hidrogenación de CO_2 , es la distribución y concentración de cobre en el catalizador, por lo que se varió el contenido metálico en la HT. Por lo tanto, se prepararon hidrotalcitas aumentado hasta un 40% el porcentaje en peso de cobre.

En las muestras obtenidas, se observaron cambios físicos (coloración) y los difractogramas de la Figura 21 permiten observar que al incrementar el contenido de cobre en la HT hay un ligero aumento en la distancia a la altura media del pico

principal en $2\theta=11.8^\circ$, así como una disminución en la intensidad de los picos. Este comportamiento indica que el incremento de la concentración de Cu en la HT modifica su cristalinidad.

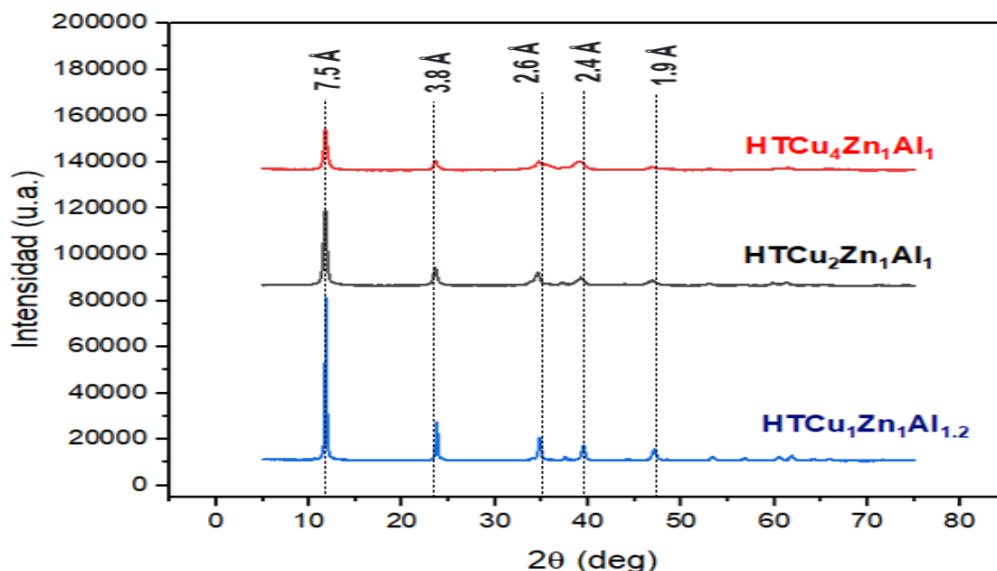


Figura 21. Difractogramas de HT's con diferente contenido de Cu.

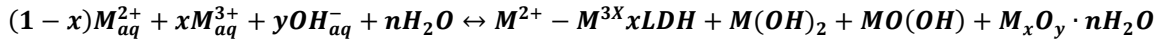
El cálculo de la distancia interplanar se realizó utilizando la estructura de la red cristalina y la ley de Bragg, en los difractogramas se observa el valor correspondiente a la distancia entre planos en cada señal. En el Apéndice B se muestra el procedimiento del cálculo de la distancia interplanar.

Al obtener una señal en un ángulo similar, se puede considerar que el arreglo cristalino no cambia (tetragonal), pero su red sí se distorsiona. Por lo tanto, de forma cualitativa se puede decir que, con el aumento de la concentración de cobre, la cristalinidad de la hidrotalcita disminuye, de forma cuantitativa se puede aproximar su porcentaje de cristalinidad usando el difractograma de cada muestra (Tabla 6)

Tabla 6. Porcentaje de cristalinidad de HT's

Muestra	Cristalinidad (%)
HTCu ₁ Zn ₁ Al _{1.2}	73
HTCu ₂ Zn ₁ Al ₁	68
HTCu ₄ Zn ₁ Al ₁	64

Otra forma de explicar el cambio físico es usando la reacción de formación de una hidrotalcita. Reacción de equilibrio en la síntesis de hidrotalcitas o LDH (layered double hydroxides):



De la reacción anterior, se observa que al aumentar la cantidad estequiométrica del catión binario (M^{2+}) se ve favorecida la reacción hacia los productos. Con base en esto, se puede considerar que, al incrementar la concentración de cobre en la disolución, se forma la hidrotalcita con trazas de hidroxilos y óxidos de los cationes binarios, ya que como se observó en la tabla de variación de especies, estos óxidos pueden surgir en un intervalo de pH entre 8 y 10. (Forano, C 2006).

Aunque no es posible confirmar que sean óxidos, se compararon las muestras frescas con difractogramas obtenidos de la literatura (Capcha Vargas, D. M 2019), CuO (PDF 00-048-1548) y ZnO (PDF 01-079-2205), (ver Figura 22), identificando los óxidos que se podrían formar, según la reacción de síntesis, y se puede observar que las señales obtenidas en el intervalo de $2\theta \sim 34.5^\circ$ con la hidrotalcita $HTCu_4Zn_1Al_1$ (ver Figura 21), presentan un aumento en el ancho del pico a la altura media en el intervalo $2\theta = 33^\circ$ a 36° ; por lo tanto, es posible que se tengan trazas de óxidos formados.

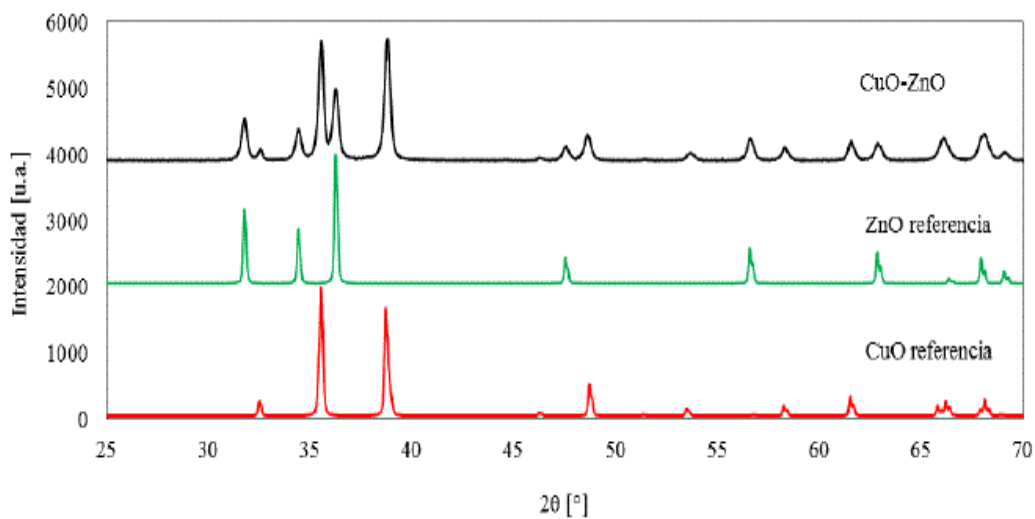


Figura 22. Difractogramas DRX de muestras de referencia CuO y ZnO (Capcha Vargas, 2019)

5.3 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

Con el objeto de conocer la concentración de los metales en las hidrotalcitas se realizó un análisis mediante la técnica de SEM (Figura 23) que permite obtener información semicuantitativa del porcentaje en peso que contiene la hidrotalcita $\text{HTCu}_1\text{Zn}_1\text{Al}_{1.2}$ de Cu, Zn, y Al. Se obtuvo 14.2%, 16.5% y 7.9% respectivamente. El porcentaje nominal era de 16%, 18% y 9% por lo que se puede decir que el proceso de síntesis permite mantener un valor cercano a la concentración nominal de los metales. (ver Figuras 24-26).

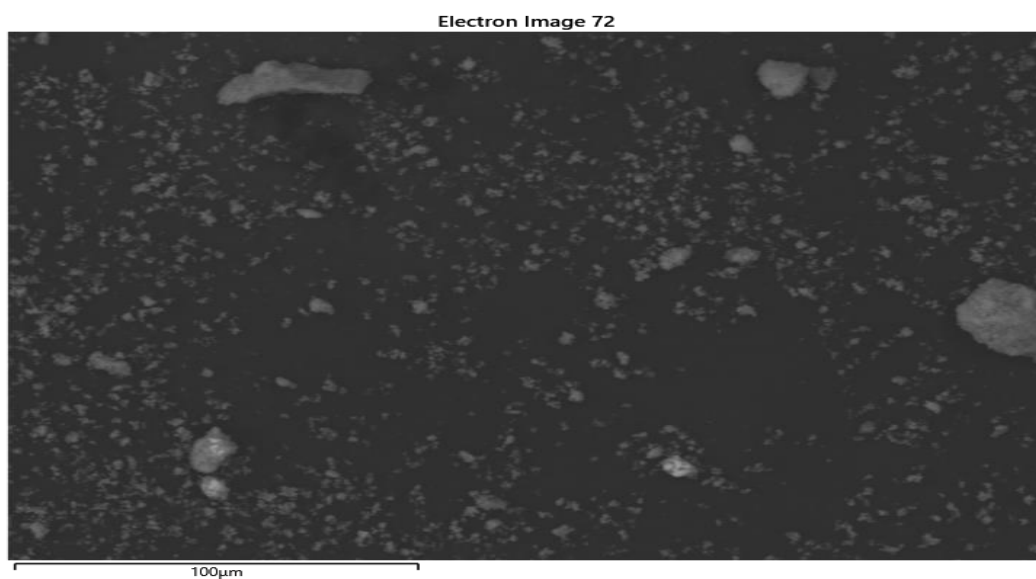


Figura 23. Micrografía SEM de la hidrotalcita $\text{HTCu}_1\text{Zn}_1\text{Al}_{1.2}$

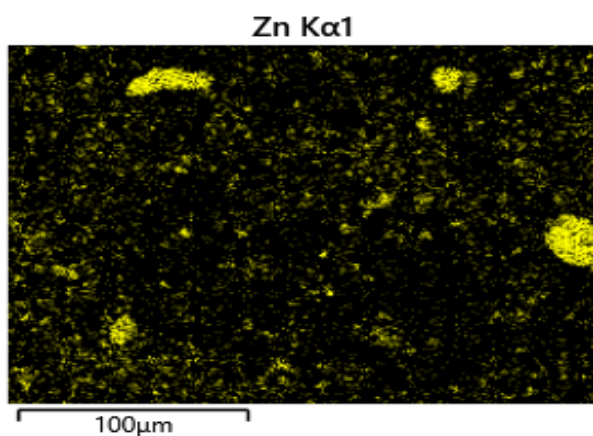


Figura 24. Mapeo de Zinc

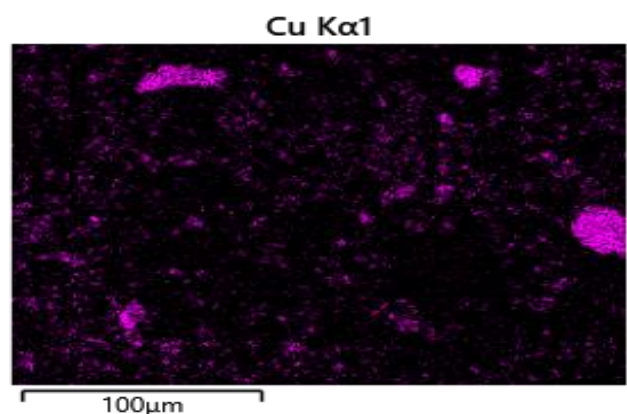


Figura 25. Mapeo de Cobre

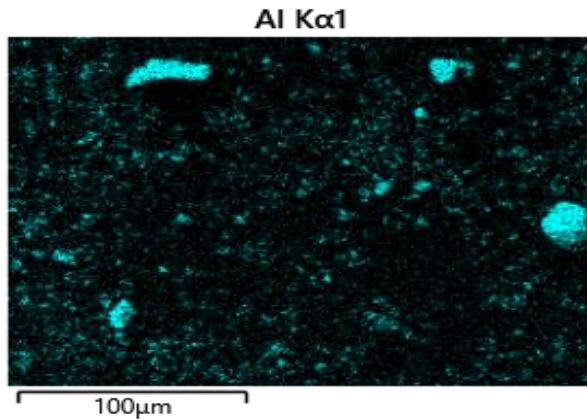


Figura 26. Mapeo de Aluminio

En las micrográficas obtenidas de los mapeos no se observa una distribución heterogénea de los elementos que componen la HT, por lo que se puede corroborar que una HT forma un arreglo estructural homogéneo.

5.4 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)

Una vez obtenidos los materiales sintetizados, verificada su composición y cristalinidad se sometieron a un proceso de calcinación para obtener los óxidos metálicos. Para este proyecto, solamente se utilizó la muestra $\text{HTCu}_1\text{Zn}_1\text{Al}_{1.2}$ que es la que presenta mayor cristalinidad y contiene el menor porcentaje en peso de cobre por lo que se puede considerar que es la muestra con la que se podría obtener una buena dispersión de este metal. Las condiciones establecidas para el proceso de calcinación fueron: rampa de calentamiento $5^\circ\text{C}/\text{min}$ y 3 temperaturas (400°C , 450°C y 500°C). Este intervalo de temperatura se definió porque al realizar un análisis termogravimétrico (TGA), se observó que la hidrotalcita en el intervalo de temperatura de 400 a 550°C mantiene su masa constante. (Figura 27)

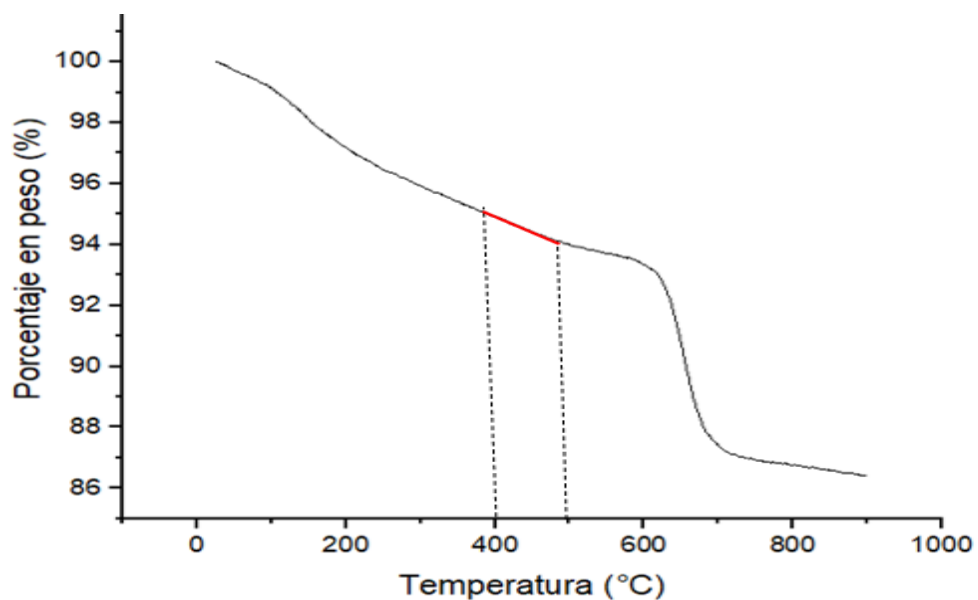


Figura 27. Análisis TGA de muestra de prueba CuO

5.5 CALCINACIÓN

Durante el tratamiento térmico de calcinación se estableció un paso de calentamiento de 100°C durante 1 h, esto se debe a que las hidrotalcitas contienen moléculas de agua en sus láminas dobles, además, al realizar un análisis termogravimétrico se encontró que la masa de la hidrotalcita disminuye a temperatura de 100°C (Figura 27), lo que se atribuye a la pérdida o evaporación de moléculas de agua por ello se utilizó un intervalo de 1 hora en el calentamiento. Después de 600°C también se tiene otra pérdida importante de masa en la HT. (ver figura 27. Por lo cual se mantiene el calentamiento fija la temperatura de calcinación por un periodo de 4 horas.

Estas muestras se guardaron en un ambiente libre de oxígeno haciendo fluir gas nitrógeno, debido a que los productos de la calcinación de la hidrotalcita tienen un efecto de memoria (una vez calcinadas en presencia de humedad regresan a su forma original hidrotalcita). Esto se comprobó al realizar una prueba donde se metió en un ambiente saturado de vapor de agua por 24 horas, cuando se retiró la muestra

ésta se llevó a análisis de DRX, observando que el difractograma era muy similar al que se obtuvo en muestras recién sintetizadas, es decir solamente secas. Pero también es relevante mencionar que en un ambiente que no está saturado con vapor de agua, sí se lleva a cabo el regreso a la fase inicial, pero a una velocidad mucho menor, por lo que el efecto de memoria depende de la humedad relativa y el tiempo que se deja expuesta la muestra. (ver Figura 28).

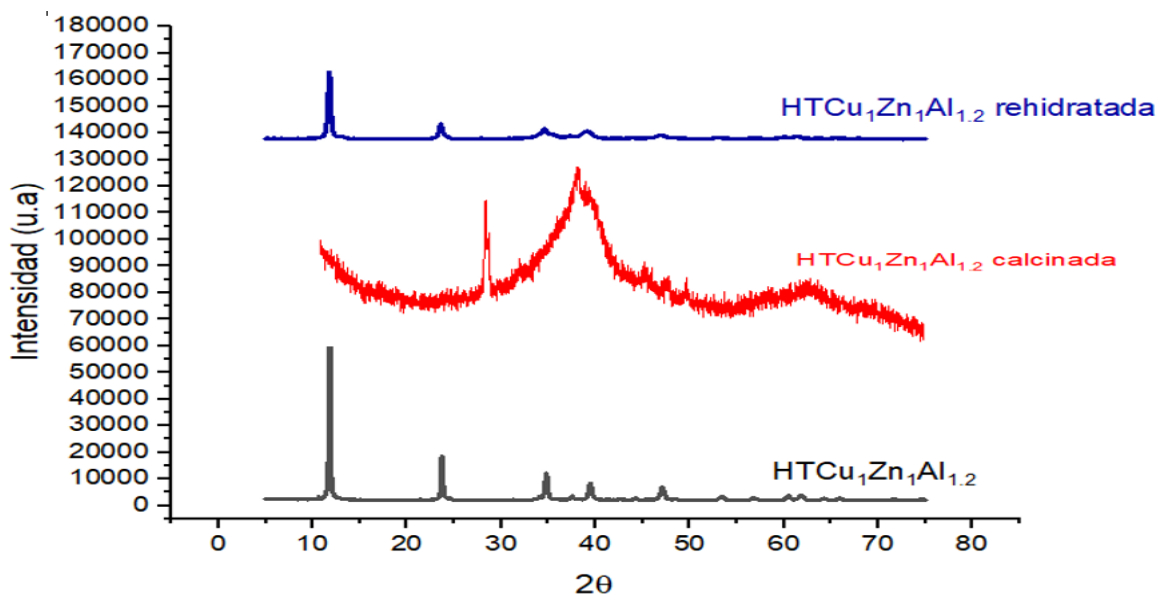


Figura 28. Difractograma de HT con tratamiento térmico y en un ambiente saturado de vapor de agua por 24 horas

Las muestras resultantes del tratamiento térmico de calcinación se analizaron mediante las técnicas de TPR, DRX y BET. La discusión de los resultados obtenidos se realizará iniciando con el análisis por TPR, prueba realizada para determinar la reducibilidad de las muestras mediante el cálculo del consumo de hidrógeno y determinar el efecto que se tiene en esta propiedad al incrementar la temperatura de calcinación. Los resultados permitirán también determinar la temperatura a la que la hidrotalcita debe de reducirse para activarse antes de las pruebas catalíticas (no contempladas en este proyecto).

5.6 REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR)

En la Figura 29 se presentan los termogramas de las muestras calcinadas a diferentes temperaturas (desde 400°C hasta 500 °C), donde se puede observar la presencia de 4 máximos a ~220°C, ~440°C, ~600°C y ~750°C. Se observan cambios en el máximo de reducción del primer y segundo pico, donde existe un desplazamiento a menor temperatura (de 228°C a 222 °C) con el incremento de la temperatura de calcinación. Esto indica que se tienen especies de cobre en menor interacción con la superficie, ya que se reducen más fácilmente, cuando se calcina a 500 °C.

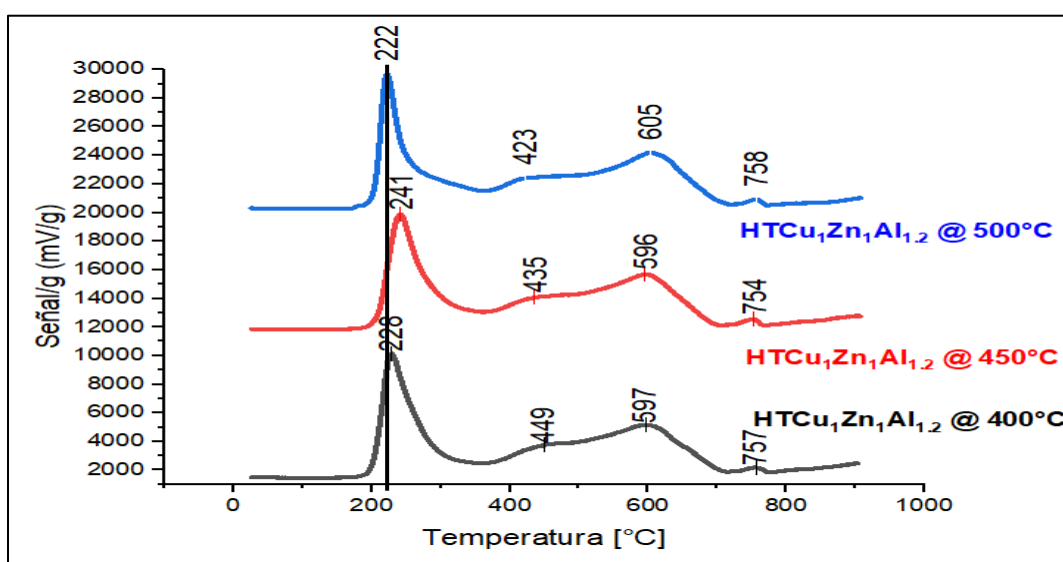
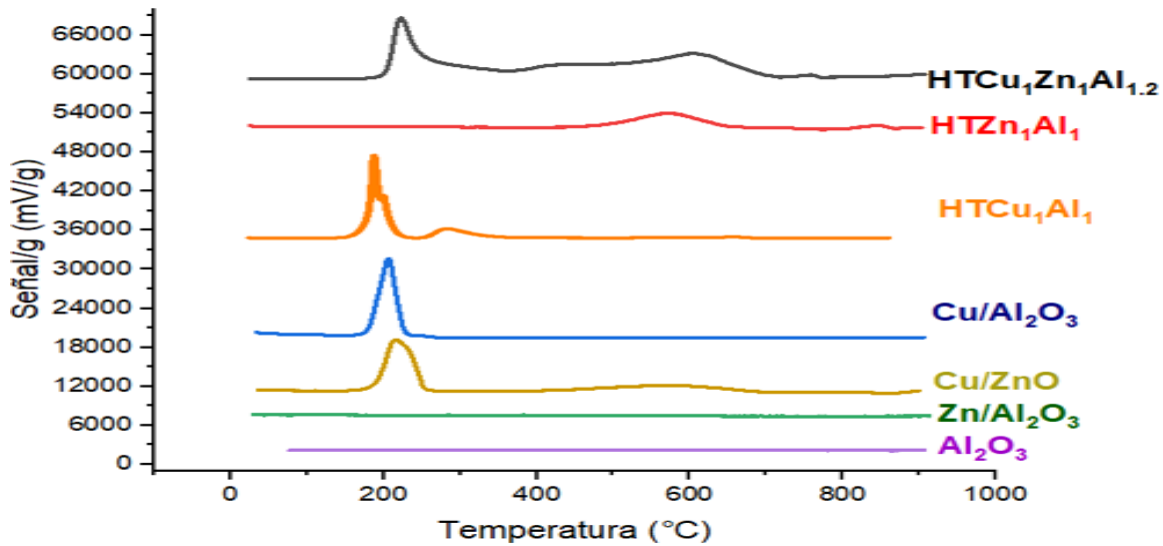


Figura 29. Termogramas de reducción de HT's calcinadas a diferentes temperaturas y rampa de calcinación constante de 5°C/min

Para tratar de identificar qué tipo de especies reducibles se tienen en las hidrotalcitas calcinadas, se sintetizaron muestras de referencia que provenían de la calcinación de dos hidrotalcitas binarias (Zn-Al y Cu-Al) y se prepararon también dos muestras mediante impregnación de alúmina de los cationes presentes en la hidrotalcita (Cu^{2+} y Zn^{2+}). Para realizar la impregnación se utilizaron las sales de nitrato de Cu y Zn, se calculó el porcentaje en peso que debería de tener la solución de impregnación usando los datos antes obtenidos del Análisis SEM con el objeto

de mantener las cargas metálicas similares (16% Cu y 18% Zn). Adicionalmente se realizó una tercera impregnación de Cu/ ZnO. (ver Figura 30).



Con las muestras de referencia se puede asignar el máximo de temperatura observado en la región de 222 °C- 241 °C que se atribuye a la reducción de especies de óxido de cobre superficial disperso, este resultado está de acuerdo con lo reportado por (Gao P. y col. 2014), mientras que el hombro en ~300°C se asigna a la reducción de CuO en el bulto es decir en el seno del óxido mixto ZnO-Al₂O₃. En la Figura 31 se presentan los termogramas de las muestras calcinadas que contienen Cu.

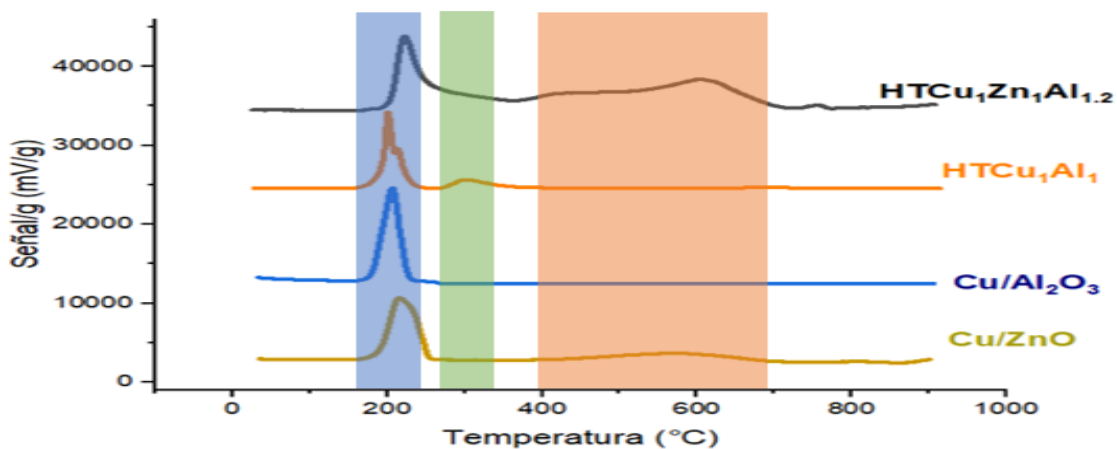
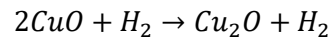
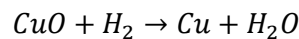


Figura 31. Comparación de termogramas de HT con muestras de referencia sólo con cobre

Esta reducción de óxido de cobre en el bulto solamente se puede apreciar en la formación de la hidrotalcita binaria de Cu-Al (Figura 31), además de ello se observa que en una hidrotalcita binaria el consumo de hidrógeno en las especies de cobre no es total dado que se aprecian dos picos de reducción en la región de 200°C a 220°C por lo que se puede suponer que en esta hidrotalcita se lleva a cabo la reducción del óxido de cobre en etapas mientras en las muestras impregnadas se lleva a cabo la reducción total de acuerdo con las siguientes reacciones reportadas por (Jelić, D 2011):



Al comparar los productos de la calcinación de la muestra de Cu-Zn-Al con los obtenidos de la HT binaria de Zn-Al y de la muestra impregnada Cu/ZnO (ver Figura 32), se presenta un pico amplio de reducción a una temperatura mayor a 400°C.

De acuerdo con lo reportado en la literatura (Aparicio, MSL et.al. 2019), la formación de un aluminato de zinc (ZnAl_2O_4) es posible bajo las condiciones de operación y por lo tanto es probable que en nuestra hidrotalcita durante el proceso de calcinación se forme aluminato de zinc, siendo la especie responsable de la señal observada en el intervalo entre 500 y 700 °C (ver Figura 32)

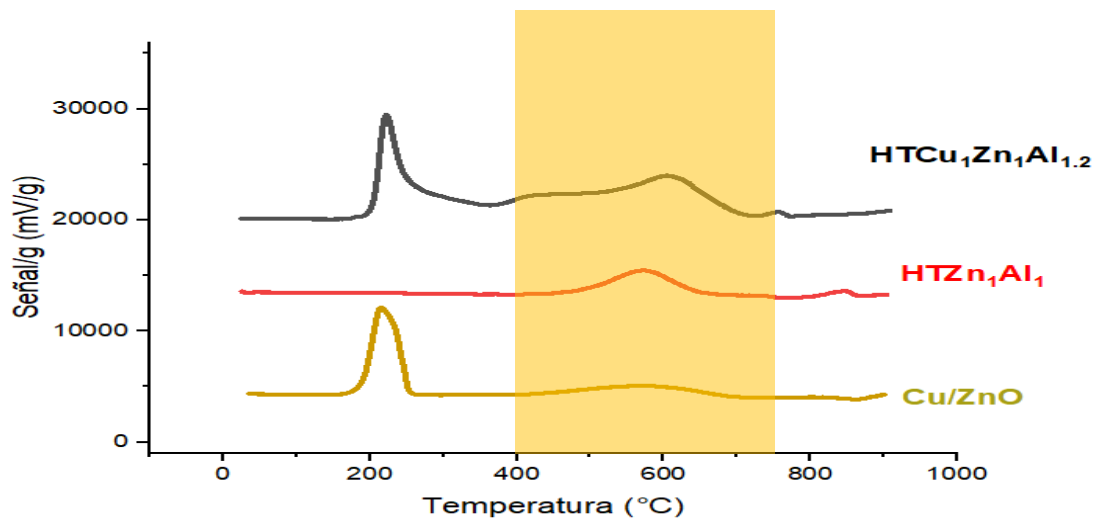
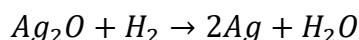


Figura 32. Comparación de termogramas de HT calcinada con muestras de referencia

5.7 ANÁLISIS DEL CONSUMO PARCIAL Y TOTAL DE HIDRÓGENO

Para calcular los mmoles consumidos de hidrógeno en nuestro termograma obtenido a partir de un análisis de TPR, se tuvo que realizar una muestra de calibración, en este caso se utilizó óxido de plata debido ya que éste se reduce totalmente a plata metálica y agua. Con esto se puede calcular el área bajo la curva que representa las moles de hidrógeno que se requiere para reducir la plata de acuerdo con la siguiente reacción:



A partir de la integración del área del pico que surge del termograma de la Figura 33, se determina un factor de respuesta que permite pasar de un área total a los mmoles de hidrógeno necesarios para la reducción total de la plata; este sería un valor estandarizado para poder comparar el área obtenida de la reducción de la hidrotalcita.

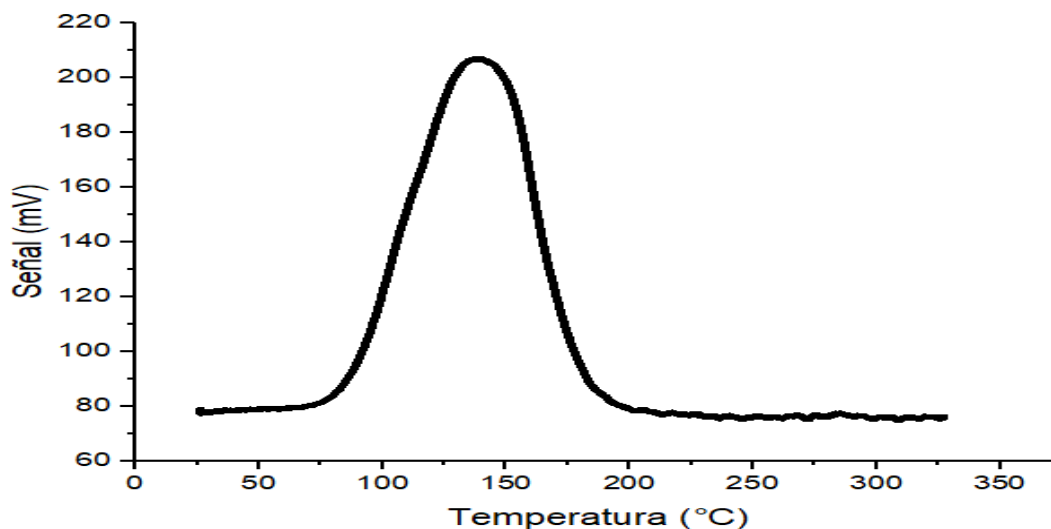


Figura 33. Termograma de muestra de referencia Ag_2O

Se esperaría que un cambio en la dispersión de las especies reducibles con la temperatura de calcinación resultara en una diferencia en el consumo total de hidrógeno. Sin embargo, en la Tabla 7 se observa que, no hay un cambio en el consumo total de hidrógeno, pero sí en la temperatura a la cual se reducen las

especies de cobre, por lo que se hará un análisis por máximo en el termograma considerando lo siguiente:

- 1.- El máximo de temperatura en ~ 222 °C es atribuido a la reducción de especies superficiales de Cu^{2+} a Cu° (esto se asignó con la ayuda de las muestras de referencia).
- 2.- El máximo obtenido en la región de 360-480 °C se desplaza a menor temperatura conforme incrementa la temperatura de calcinación.

Tabla 7. Consumo total de hidrógeno en muestras calcinadas a diferente temperatura

Muestra	T Calcinación (°C)	mmol H_2/g muestra
$\text{HTCu}_1\text{Zn}_1\text{Al}_{1.2}$	400	10.9
$\text{HTCu}_1\text{Zn}_1\text{Al}_{1.2}$	450	10.6
$\text{HTCu}_1\text{Zn}_1\text{Al}_{1.2}$	500	10.5

En Figura 34 se presenta un ejemplo del ajuste mediante deconvolución del termograma para la HT calcinada a 500 °C y en la Tabla 8 se presenta el resultado del análisis cuantitativo.

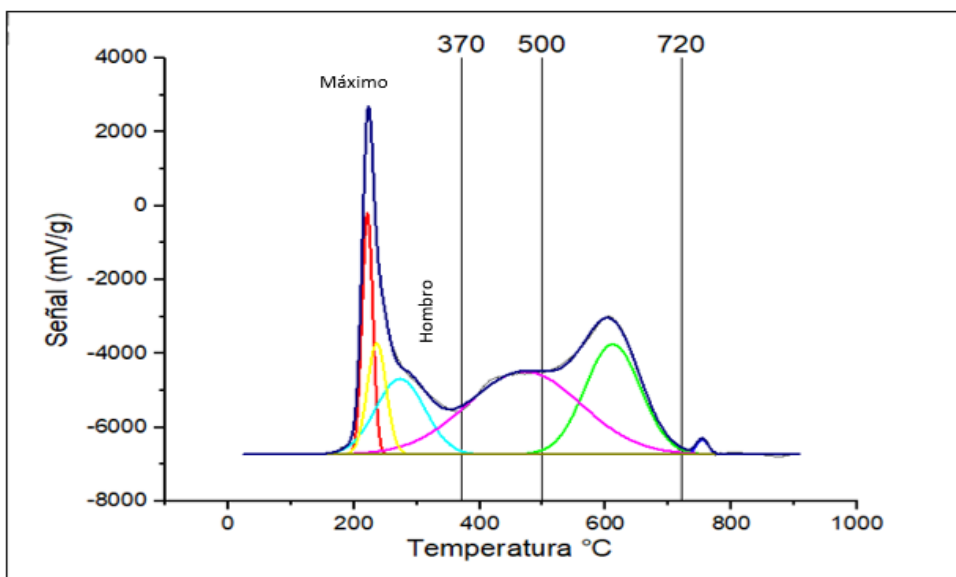


Figura 34. Deconvolución de HT calcinada $\text{HTCu}_1\text{Zn}_1\text{Al}_{1.2}$ a 500°C por el método de Lognormal. Las líneas verticales indican las temperaturas seleccionadas de reducción a las que se sometería la HT calcinada.

Tabla 8. Consumo de hidrógeno por máximo obtenido en el análisis por TPR

Muestra	T Calcinación (°C)	mmol H₂/g muestra Máximo (Cu disperso)	mmol H₂/g muestra Hombro (Cu bulk)	mmol H₂/g muestra (especies de Cu reducibles) *	mmol H₂/g muestra (especies reducibles a T>500°C)
HTCu ₁ Zn ₁ Al _{1.2}	400	1.6	4.1	5.7	5.2
HTCu ₁ Zn ₁ Al _{1.2}	450	1.3	2.4	3.7	6.9
HTCu ₁ Zn ₁ Al _{1.2}	500	1.8	1.6	3.4	7.1

*Disperso + bulk

De forma comparativa se calcularon los mmoles consumidos de hidrógeno por área (ver Tabla 9), se observa que la HT calcinada a 500°C tiene el mayor consumo de hidrógeno asociado a la reducción de Cu superficial.

Tabla 9. Consumo de hidrógeno por máximo obtenido en el análisis por TPR

Muestra	T Calcinación (°C)	mmol H₂/g muestra Máximo (Cu disperso)	mmol H₂/g muestra Hombro (Cu bulk)	mmol H₂/área (especies de Cu reducibles) *	mmol H₂/área (especies reducibles a T>500°C)
HTCu ₁ Zn ₁ Al _{1.2}	400	1.6	4.1	2.4	2.3
HTCu ₁ Zn ₁ Al _{1.2}	450	1.3	2.4	1.5	2.4
HTCu ₁ Zn ₁ Al _{1.2}	500	1.8	1.6	1.3	3.0

*Disperso + bulk

Los resultados anteriores muestran un mayor consumo de hidrógeno para la hidrotalcita calcinada a 500 °C, sin embargo, el consumo de hidrógeno asociado a las especies de cobre disperso es prácticamente el mismo.

Con el objeto de analizar si el área específica de la HT se ve afectada con el tratamiento térmico de calcinación se realizó la fisisorción de nitrógeno a 77 K. En

la Tabla 10 se muestran los resultados obtenidos. Se observa que, para las muestras calcinadas a 400 y 500 °C, el área específica es similar, lo que no sucede con la muestra calcinada a 450°C.

Tabla 10. Área específica de HT calcinadas a diferente temperatura.

Muestra	T calcinación (°C)	Área (m ² /g)
HTCu ₁ Zn ₁ Al _{1.2}	400	42
HTCu ₁ Zn ₁ Al _{1.2}	450	25
HTCu ₁ Zn ₁ Al _{1.2}	500	44

De los resultados anteriores se puede concluir que, una calcinación a 500 °C no afecta las propiedades texturales del material y además se obtiene una mayor concentración de especies reducibles de óxido de cobre de acuerdo con los resultados de reducción a temperatura programada. Por lo tanto, el catalizador que será evaluado a diferentes temperaturas de reducción es HTCu₁Zn₁Al_{1.2} calcinado a 500 °C.

5.8 REDUCCIÓN

Para la selección de las temperaturas de reducción se utilizó el termograma de la muestra calcinada a 500°C presentado en la Figura 34. Con un ejercicio de deconvolución se definieron las temperaturas de reducción en 370°C, 500°C y 720°C que son las temperaturas donde se observaba el inicio de crecimiento en los máximos de temperatura para las especies de Cu no superficiales.

Para el tratamiento térmico de reducción se mantuvo un flujo constante de 30 mL/min y una velocidad de calentamiento de 5 °C/min y una vez alcanzada la temperatura deseada se mantiene isotérmicamente por 2 h y 30 min.

Después del tratamiento de reducción se realizó un análisis de DRX a la HT calcinada Cu₁Al₁Zn_{1.2}. Los resultados muestran en la Figura 35 donde se ve un

cambio en el difractograma a medida que se modifica la temperatura de reducción (de 370°C hasta 720°C), se observa un incremento en la intensidad de los picos, así como una disminución en el ancho del pico lo que indica un aumento de la cristalinidad.

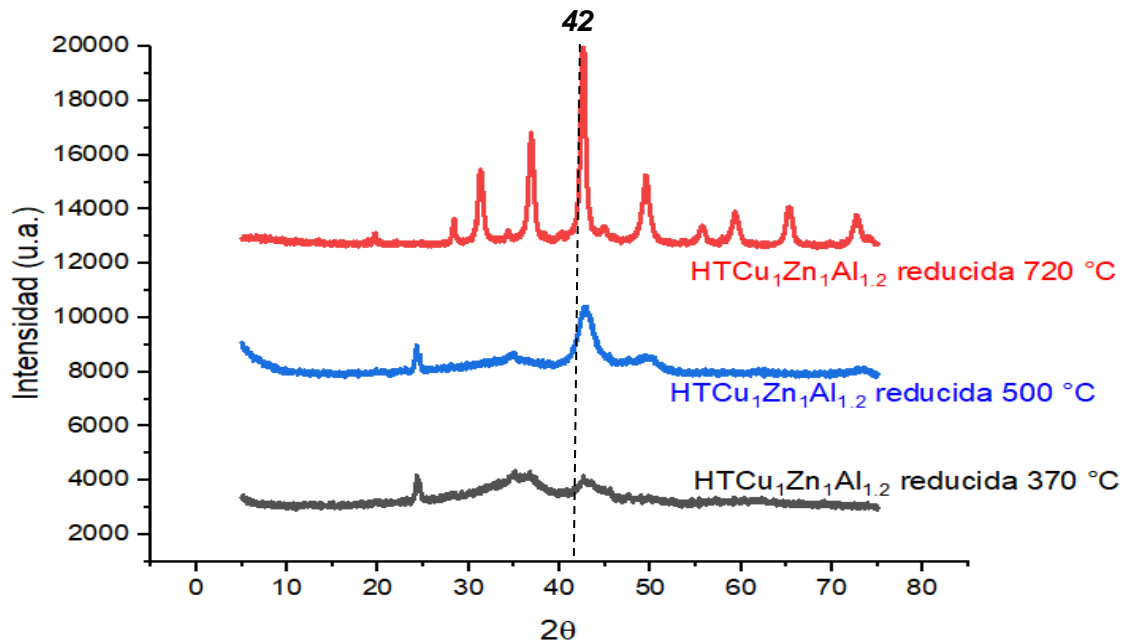


Figura 35. Difractograma de HT calcinada a 500°C y reducida a diferentes temperaturas

Cualitativamente se puede decir que al aumentar la temperatura de reducción las partículas de cobre crecen de tamaño por sinterización. Cuantitativamente, se puede calcular la distancia interplanar y encontrar el arreglo cristalino, aunque al ser un catalizador con óxidos mixtos se tendrían señales de intensidad superpuestas por lo que del difractograma no es posible determinar el arreglo cristalino exacto, pero sí fue posible identificar las especies formadas. Por ejemplo, la señal en $2\theta = 42^\circ$ se asocia a Cu° de acuerdo ver Figura 36

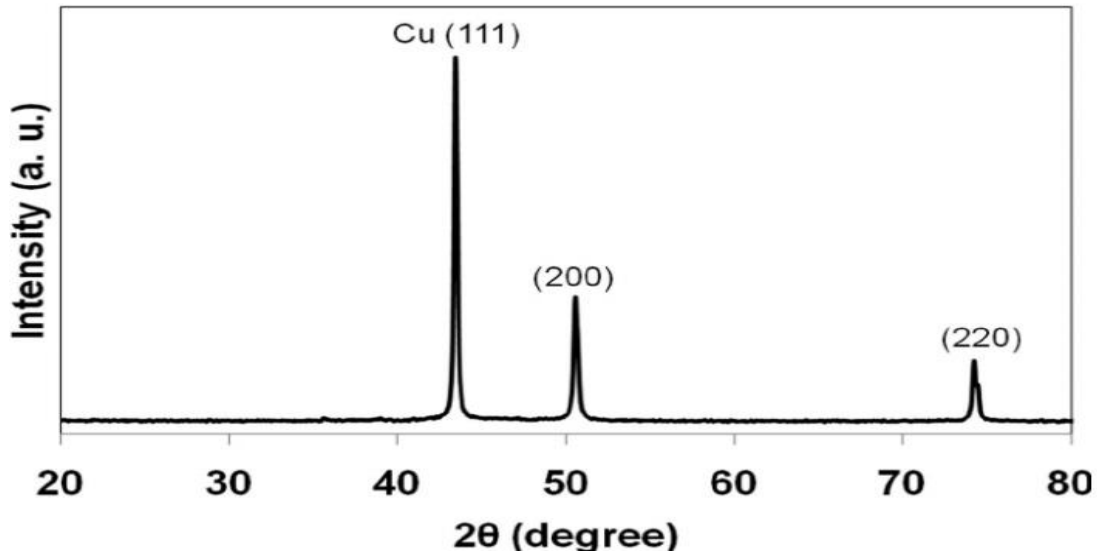


Figura 36. Difractograma de muestra de referencia Cu° K α (Narushima, Takashi 2012)

Con lo mostrado en la Figura 36 y reportado por Narushima, Takashi 2012 donde realizaron el cálculo de la distancia interplanar con la intención de definir el arreglo cristalino reportando los índices de Miller (111) para $2\theta=42^\circ$ y arreglo cristalino cúbico. Como se observa en la Figura 35 al incrementar la temperatura la señal que surge cuando $2\theta=42^\circ$ es asociado a Cu en fase metálica con un arreglo cristalino cúbico y en este caso es evidente que al incrementar la temperatura se observan señales con una mayor cristalinidad, lo cual es un indicador de una especie metálica o un arreglo cristalino con alta simetría por lo que se puede decir que al incrementar la temperatura se encuentran aglomerados de cobre los cuales provocan que la señal se intensifique.

5.9 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM)

Con el objetivo de identificar las especies metálicas de Cu y óxidos presentes en las muestras reducidas, se realizó un análisis de TEM, así como el cálculo de la distancia interplanar y arreglo cristalino.

Se utilizó el programa Gatan Microscopy, para calcular la distancia interplanar, así como definir su arreglo cristalino, y hacer un análisis estadístico del tamaño de cada partícula una vez definida su especie (Figuras 37 y 38), donde se encontró que las

partículas, con tonalidad oscura son de cobre metálico, con un arreglo cristalino de estructura cúbica [111], y la aureola que estaba envolviendo la partícula oscura es ZnO con un arreglo cristalino hexagonal [100].

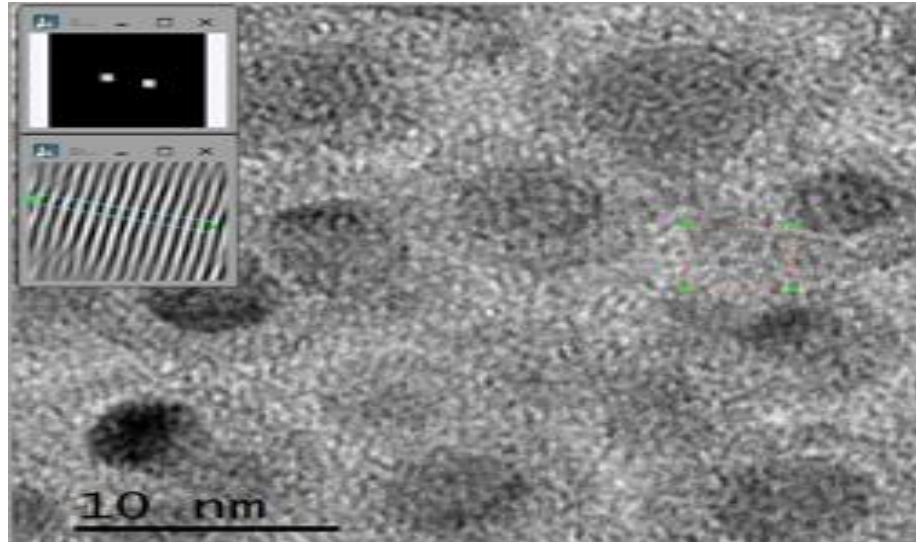


Figura 37. Arreglo cristalino de ZnO hexagonal [100] de HTcalcinada y reducida a 500°C

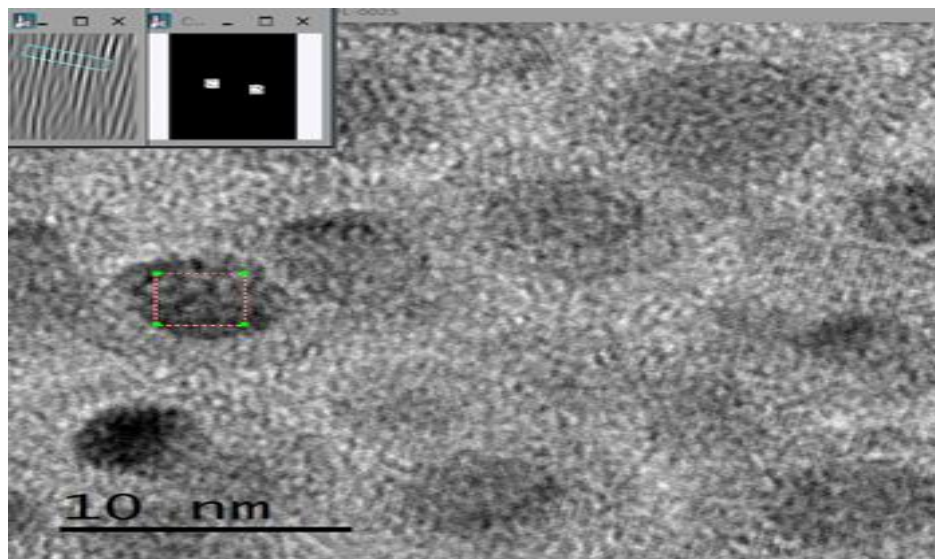


Figura 38. Arreglo cristalino de Cu° cúbico [111] de HTcalcinada y reducida a 500°C

Una vez que se identificaron las partículas de Cu° se llevó a cabo el cálculo del tamaño de cada partícula con el programa imagenj donde se contabilizaron más de 500 partículas para obtener un buen análisis estadístico. (ver Figuras 39-41)

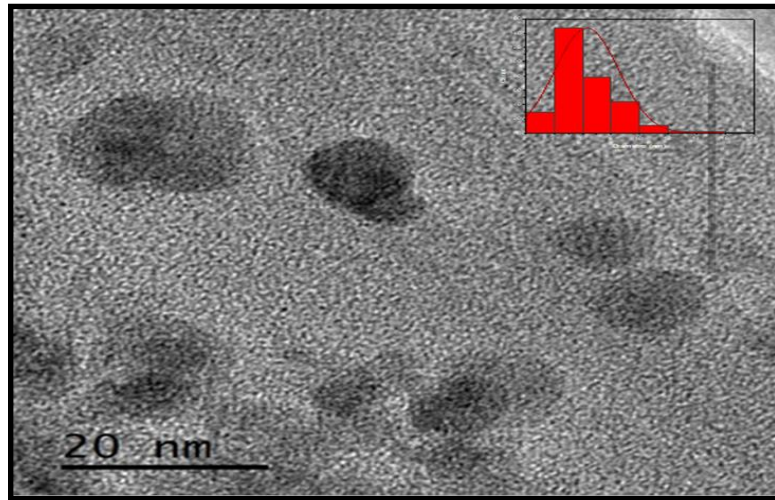


Figura 39. Micrografía de hidrotalcita calcinada a 500°C y reducida a 370°C Dprom: 5.65 nm

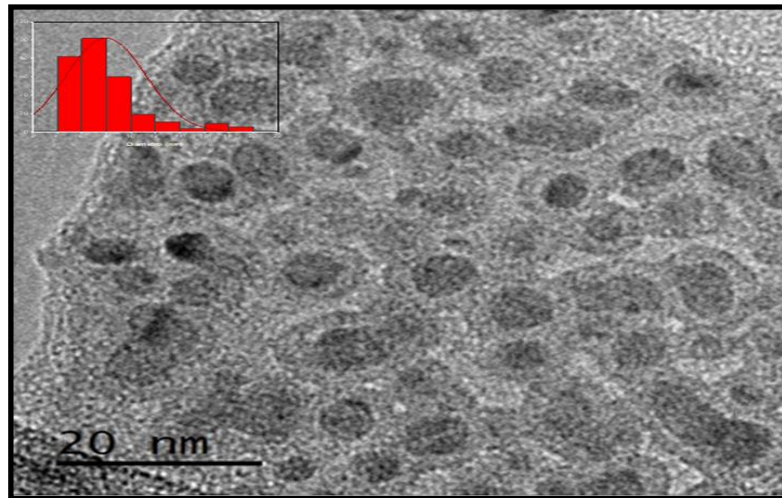


Figura 40. Micrografía de hidrotalcita calcinada a 500°C y reducida a 500°C Dprom: 6.75 nm

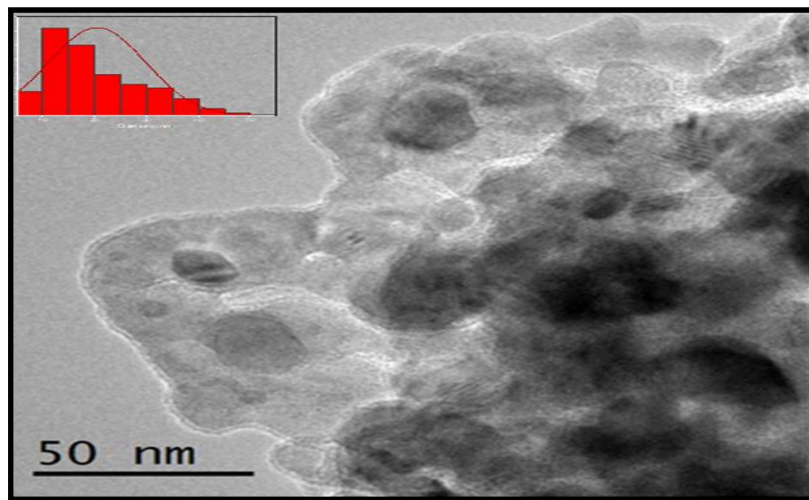


Figura 41. Micrografía de hidrotalcita calcinada a 500°C y reducida a 720°C Dprom: 17.2 nm

Se observa al hacer el análisis estadístico, que el diámetro promedio de la partícula de cobre aumenta con la temperatura de reducción, observando que a la temperatura de 720°C el diámetro promedio de la partícula es aproximadamente 17 nm lo cual indica que las partículas de cobre se han sinterizado haciendo que se tengan aglomerados de cobre en zonas puntuales con la consiguiente pérdida de dispersión. Este resultado está de acuerdo con lo observado mediante difracción de rayos X.

También es interesante observar que a una temperatura de reducción de 720°C el ZnO ya no se encuentra rodeando las partículas de Cu°.

5.10 DISPERSIÓN

La Tabla 11 muestra la dispersión de las partículas de Cu con el incremento de la temperatura. A 720 °C se tiene un 13% menos de dispersión metálica.

Tabla 11. Dispersión de cobre al variar la temperatura

Temperatura (°C)	Dispersión (%)
370	72
500	62
720	59

Por lo tanto, se puede decir que incrementar la temperatura disminuye la dispersión, de esta manera se puede decir de forma cuantitativa que la temperatura influye de forma negativa en la dispersión de Cu metálico y no se recomienda trabajar a valores de temperatura mayores a 500 °C.

De forma cualitativa mediante el análisis TEM se observa (ver Figuras 42-44) que el tratamiento térmico de reducción influye de forma significativa ya que, al incrementar la temperatura, la homogeneidad en la distribución de la fase metálica es mayor, al menos hasta una temperatura de reducción de 500 °C, pero exceder esta temperatura provoca aglomerados de especies de cobre.

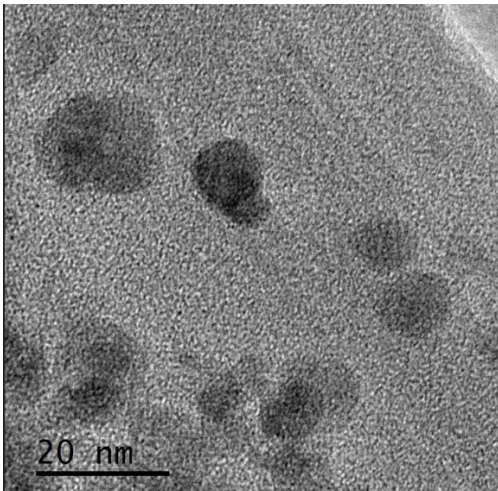


Figura 42. Micrografía TEM de HT reducida a 370°C

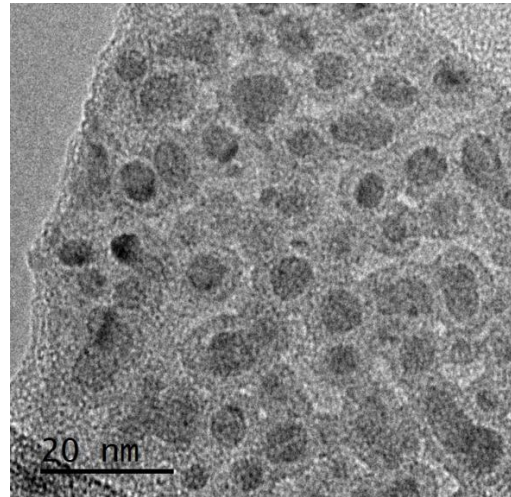


Figura 43. Micrografía TEM de HT reducida a 500°C

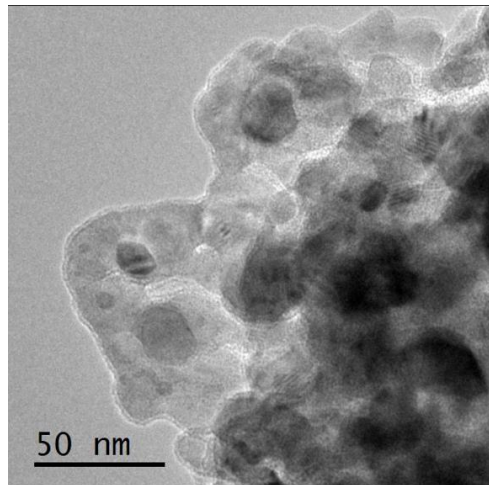


Figura 44. Micrografía TEM de HT reducida a 700°C

5.11 PROPIEDADES TEXTURALES

El último análisis de caracterización que se realizó a las muestras sometidas a tratamiento térmico de reducción fue la determinación de propiedades texturales. Se determinó el área específica usando el método BET y se observó que al aumentar la temperatura de reducción el área aumenta (ver Tabla 12), la diferencia de área es 4 m²/g, no se observa un cambio significativo al momento de realizar el

tratamiento térmico de reducción en cuestión del área, aunque cabe resaltar que sirve como indicador para demostrar que reducir a la temperatura de 500°C es una buena opción dado que se tiene una dispersión alta, área superficial similar y una distribución homogénea de la fase activa.

Tabla 12. Cambio del área de la HT en función de la temperatura.

Muestra	T Reducción (°C)	Área (m ² /g)
HTCu ₁ Zn ₁ Al _{1.2}	370	22
HTCu ₁ Zn ₁ Al _{1.2}	500	23
HTCu ₁ Zn ₁ Al _{1.2}	720	26

La porosidad se analiza cualitativamente por la forma de histéresis que presenta la isoterma de adsorción-desorción. Todos los sólidos presentan una histéresis tipo H3 característica de un sólido mesoporoso con poros en forma de lámina, lo que nos confirma que la muestra que se sintetizó y se trató térmicamente conservó una forma ordenada de poros. (Figura 45)

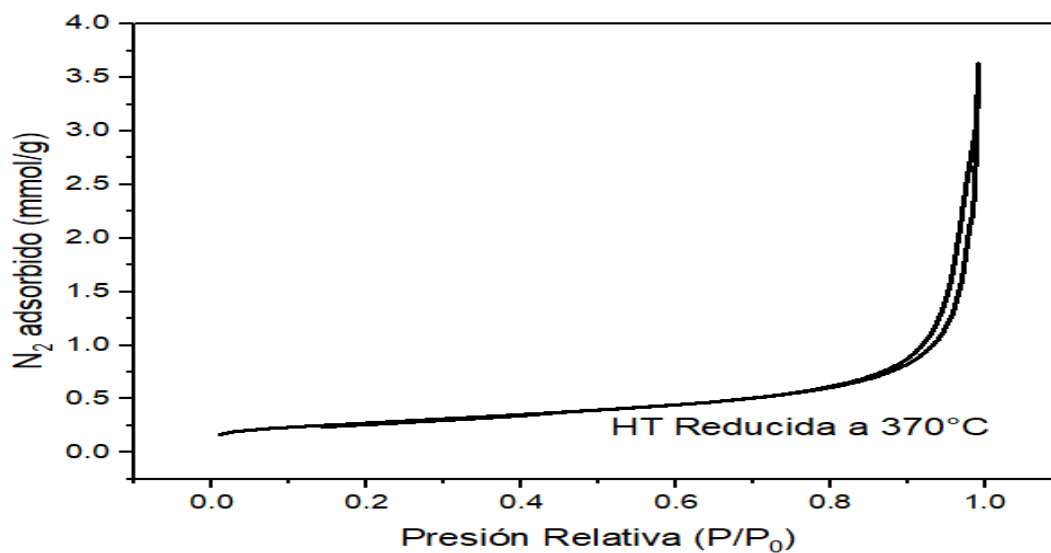


Figura 45. Ejemplo de Isotherma de adsorción-desorción de HT sometida a reducción a 370°C

6.-CONCLUSIONES

El método de coprecipitación a pH constante de 9, 65°C y velocidad de agitación de 600 rpm permite obtener un material tipo hidrotalcita ternaria de Cu-Zn-Al cristalina hasta con un porcentaje másico del 40% de Cu siendo esta la HT $\text{HTCu}_4\text{Zn}_1\text{Al}_1$

Al variar la temperatura de calcinación de 400 a 500 °C no hay cambio en el consumo total de H_2 de la hidrotalcita ternaria, pero sí en el tipo y número de especies reducibles de cobre (óxido de cobre disperso superficial y óxido de cobre en el bulto).

Se eligió la hidrotalcita que fue sometida al tratamiento térmico de calcinación a 500°C, ya que ésta presentaba una mayor cantidad de especies de Cu disperso superficial, por lo tanto, se considera que este tratamiento favorecerá la síntesis de metanol al tener un mayor número de partículas de cobre metálico en la superficie.

El tamaño de partícula metálica incrementa con la temperatura de reducción. A baja temperatura (370 °C) se tienen partículas de aproximadamente 6 nm y cuando se incrementa la temperatura hasta 720°C existe la sinterización de los cúmulos de cobre con un tamaño de hasta 3 veces el valor (~17.2 nm).

Incrementar la temperatura disminuye la dispersión y como se pretende obtener catalizadores con una alta dispersión metálica no se recomienda el tratamiento térmico a temperaturas mayores a 500°C.

La temperatura de reducción prácticamente no tiene un efecto en las propiedades texturales de la HT calcinada.

7.- REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Abdelsadek, Z., González-Cortés, S., Bali, F., Halliche, D. and Masset, PJ (2022). Evaluation of the reactivity, selectivity and useful life of catalysts based on hydrotalcite using isopropanol as a probe molecule. *Chemical Intermediates Research*, 48(3), 1073-1093.

Al Soubaihi, RM, Saud, KM & Dutta, J. (2018). Critical review of the phenomenon of hysteresis and CO oxidation at low temperature in heterogeneous catalysts. *Catalysts*, 8(12), 660.

Alexandrov, G. A., Chan, D., Chen, M., Gurney, K., Higuchi, K., Ito, A., ... & Verstraeten, W. W. (2008). Chapter Nineteen Model-Data Fusion in Studies of the Terrestrial Carbon Sink. *Developments in Integrated Environmental Assessment*, 3, 329-344.

Aparicio, MSL, Ocsachoque, MA, Rodríguez-Castellón, E., Gazzoli, D., Casella, ML y Lick, ID (2021). Efecto promotor del rodio sobre catalizadores de Co/ZnAl₂O₄ para la combustión catalítica de hidrocarburos. *Catálisis hoy*, 372, 2-10.

Arena, F., Barbera, K., Italiano, G., Bonura, G., Spadaro, L., & Frusteri, F. (2007). Synthesis, characterization, and activity pattern of Cu–ZnO/ZrO₂ catalysts in the hydrogenation of carbon dioxide to methanol. *Journal of Catalysis*, 249(2), 185-194.

Ashton, GP, Charsley, EL, Gillie, LJ, Harding, LP, Parkes, GM, and Watson, AJ (2023). The application of thermomicroscopy to the reduction at programmed temperature of metallic oxides. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 1-7.

Bai, S.T., De Smet, G., Liao, Y., Sun, R., Zhou, C., Beller, M., ... & Sels, B.F. (2021). Homogeneous and heterogeneous catalysts for the hydrogenation of CO₂ to methanol under mild conditions. *Chemical Society Reviews*, 50(7), 4259-4298.

Bansode, A., & Urakawa, A. (2014). Towards full one-pass conversion of carbon dioxide to methanol and methanol-derived products. *Journal of Catalysis*, 309, 66-70.

Bjørngen, M., Joensen, F., Holm, M. S., Olsbye, U., Lillerud, K. P., & Svelle, S. (2008). Methanol to gasoline over zeolite H-ZSM-5: Improved catalyst performance by treatment with NaOH. *Applied Catalysis A: General*, 345(1), 43-50.

Bonura, G., Cordaro, M., Cannilla, C., Arena, F., & Frusteri, F. (2014). The changing nature of the active site of Cu-Zn-Zr catalysts for the CO₂ hydrogenation reaction to methanol. *Applied Catalysis B: Environmental*, 152, 152-161.

Burange, AS and Gopinath, CS (2021). Catalytic Applications of Hydrotalcite and Related Materials in Multicomponent Reactions: Concepts, Challenges, and Future Scope. *Chemistry and Sustainable Pharmacy*, 22, 100458.

Capcha Vargas, D. M., Lara Prado, R. M., Acho Sarzuri, Y., Cabrera, S., & López, L. (2019). Síntesis directa de éter dimetílico de syngas. Parte I: preparación de los catalizadores bifuncionales de CuO-ZnO / HZSM-5 por síntesis sucesiva y mezcla física. *Revista Boliviana de Química*, 36(2), 91–103. http://www.scielo.org.bo/scielo.php?pid=S0250-54602019000200004&script=sci_arttext#f1

Cheng, K., van der Wal, LI, Yoshida, H., Oenema, J., Harmel, J., Zhang, Z., et al. (2020). Impact of the spatial organization of bifunctional metal-zeolite catalysts on the hydro isomerization of light alkanes. *Angew. chemistry in t. ed. English* 59, 3620–3628. doi:10.1002/ange.201915080

Ciais, P., Sabine, C., Bala, G., Bopp, L., Brovkin, V., Canadell, J., ... & Thornton, P. (2014). Carbon and other biogeochemical cycles. In *Climate change 2013: the physical science basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* (pp. 465-570). Cambridge University Press.

Crepaldi, E. L.; Barros Valim. J. (1998) Layered double hydroxides, preparation, properties, and applications. Chem. Nova, 21, 300-311. Website: <https://doi.org/10.1590/s0100-40421998000300011> visited in 14 June 2023

Din, IU, Shaharun, MS, Alotaibi, MA, Alharthi, AI, & Naeem, A. (2019). Recent developments in the heterogeneous catalytic reduction of CO₂ to methanol. CO₂ Utilization Review, 34, 20-33.

Donohue, MD and Aranovich, GL (1998). Classification of Gibbs adsorption isotherms. Advances in Interface and Colloid Science, 76, 137-152.

F. Cavani, F. Trifiro, A. Vaccari. (1991). Anionic hydrotalcite type clays: preparation, properties, and applications. Catalysis Today, 11, 173-201.

F. M. Labajos, V. Rives, M.A. Ulibarri. (1992). "Effect of hydrothermal and thermal treatments on the physicochemical properties of materials similar to Mg-Al hydrotalcite". Journal of Materials Science, January, Volume 27, 1546–1552.

Fleck, N., Amlı, H., Dhanak, V., & Ahmed, W. (2021). Characterization techniques in energy generation and storage. In Emerging Nanotechnologies for Renewable Energy (pp. 259-285). Elsevier.

Forano, C., Hibino, T., Leroux, F., & Taviot-Guého, C. (2006). Layered double hydroxides. Developments in clay science, 1, 1021-1095.

Fujitani, T., Saito, M., Kanai, Y., Kakumoto, T., Watanabe, T., Nakamura, J., & Uchijima, T. (1994). The role of metal oxides in promoting a copper catalyst for methanol synthesis. Catalysis letters, 25, 271-276.

Galindo Reyes E. J., Sánchez Valente J., García Saldivar V.M., García González J. M. (2018). síntesis y caracterización de materiales tipo hidrotalcita por coprecipitación y dispersión de óxidos. 17 de agosto 2022, Tesis de Programa Académico de Ingeniería Química, Unidad Académica de Ciencias Químicas,

Universidad Autónoma de Zacatecas Sitio web:
<file:///C:/Users/SOPORTE/Downloads/332-12-PB.pdf>.

Gao, P., Li, F., Zhan, H., Zhao, N., Xiao, F., Wei, W., ... & Sun, Y. (2014). Fluorine-modified Cu/Zn/Al/Zr catalysts through hydrotalcite-type precursors for the hydrogenation of CO₂ to methanol. *Catalysis Communications*, 50, 78-82.

Gao, P., Yang, H., Zhang, L., Zhang, C., Zhong, L., Wang, H., ... & Sun, Y. (2016). Nano catalysts derived from fluorinated Cu/Zn/Al/Zr hydrotalcites for the hydrogenation of CO₂ to methanol. *CO₂ Utilization Review*, 16, 32-41.

Gao, P., Zhang, L., Li, S., Zhou, Z., & Sun, Y. (2020). New heterogeneous catalysts for the hydrogenation of CO₂ to liquid fuels. *ACS Central Science*, 6(10), 1657-1670.

Guil-López, R., Mota, N., Llorente, J., Millán, E., Pawelec, B., Fierro, J. L. G., & Navarro, R. M. (2019). Methanol synthesis from CO₂: a review of the latest developments in heterogeneous catalysis. *Materials*, 12(23), 3902.

Guo, X., Mao, D., Lu, G., Wang, S., & Wu, G. (2011). CO₂ hydrogenation to methanol over Cu/ZnO/ZrO₂ catalysts prepared via a route of solid-state reaction. *Catalysis communications*, 12(12), 1095-1098.

Hartadi, Y., Widmann, D., & Behm, R. J. (2015). CO₂ hydrogenation to methanol on supported Au catalysts under moderate reaction conditions: support and particle size effects. *ChemSusChem*, 8(3), 456-465.

Jelić, D., Tomić-Tucaković, B., & Mentus, S. (2011). A kinetic study of copper (II) oxide powder reduction with hydrogen, based on thermogravimetry. *Thermochimica Acta*, 521(1-2), 211-217

Johana Rodríguez Ruiz, Adolfo Pájaro Payares, Edgardo Meza Fuentes. (2016). Síntesis y caracterización estructural de hidrotalcitas de Cu-Zn-Al. Consultado el 7 de junio del 2022, de Revista Colombiana de Química, Sitio web: http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0120-28042016000300005

Keith, D. W., Holmes, G., Angelo, D. S., & Heidel, K. (2018). A process for capturing CO₂ from the atmosphere. *Joule*, 2(8), 1573-1594.

Li, Z., Li, B., Hu, Y., Wang, S., & Yu, C. (2022). Highly-dispersed and high-metal-density electrocatalysts on carbon supports for the oxygen reduction reaction: from nanoparticles to atomic-level architectures. *Materials Advances*, 3(2), 779-809.

Liao, F., Huang, Y., Ge, J., Zheng, W., Tedsree, K., Collier, P., ... & Tsang, S. C. (2011). Morphology-dependent interactions of ZnO with Cu nanoparticles at the materials' interface in selective hydrogenation of CO₂ to CH₃OH. *Angewandte Chemie*, 123(9), 2210-2213.

Lindsey, R. (2022). Climate Change: Atmospheric Carbon Dioxide. Climate.gov; NOAA.

Luján García Figueroa, Natalia. (2016). Síntesis de hidrotalcitas con ftalocianina y aplicación en la decoloración de Índigo carmín. 17 de agosto 2022, Tesis de facultad de ciencias químicas y centro de química-instituto de ciencias posgrado en ciencias químicas
Sitio web:
<https://repositorioinstitucional.buap.mx/handle/20.500.12371/2223?locale-attribute=en>

Martin, O., Martín, A. J., Mondelli, C., Mitchell, S., Segawa, T. F., Hauert, R., ... & Pérez-Ramírez, J. (2016). Indium oxide as a superior catalyst for methanol synthesis by CO₂ hydrogenation. *Angewandte Chemie*, 128(21), 6369-6373.

Mokhtar, M., Saleh, TS, & Basahel, SN (2012). Mg-Al hydrotalcites as efficient catalysts for the aza-Michael addition reaction: a green protocol. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemistry*, 353, 122-131.

Narushima, Takashi & Tsukamoto, Hiroki & Yonezawa, Tetsu. (2012). High temperature oxidation event of gelatin nanoskin-coated copper fine particles observed by in situ TEM. *AIP Advances*. 2. 10.1063/1.4759498.

Nasrollahzadeh, M., Atarod, M., Sajjadi, M., Sajadi, S. M., & Issaabadi, Z. (2019). Plant-mediated green synthesis of nanostructures: mechanisms, characterization, and applications. In *Interface science and technology* (Vol. 28, pp. 199-322). Elsevier.

Neethu, S., & Jyothis, M. (2023). Applications of microbially derived nanomaterials in disease prevention and treatment. In *Recent Advances in Aquaculture Microbial Technology* (pp. 103-125). Academic Press.

O. Martin, A. J. Martín, C. Mondelli, S. Mitchell, T. F. Segawa, R. Hauert, C. Drouilly, D. Curulla-Ferre´ and J. Pe´rez-Ramírez, *Angewandte Chemie.*, 2016, 55, 6261–6265.

Omidi, M., Fatehinya, A., Farahani, M., Akbari, Z., Shahmoradi, S., Yazdian, F., ... & Vashaei, D. (2017). Characterization of biomaterials. In *Biomaterials for oral and dental tissue engineering* (pp. 97-115). Woodhead Publishing.

Ozkan, M., Nayak, S. P., Ruiz, A. D., & Jiang, W. (2022). Current status and pillars of direct air capture technologies. *iScience* 25, 103990.

Paryjczak, T. and Szymura, JA (1980). Determination of metal dispersion of Pd/SiO₂ catalysts by transmission electron microscopy and H₂-O₂ chemisorption. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 13(4), 345-350.

Ra, EC, Kim, KY, Kim, EH, Lee, H., An, K., & Lee, JS (2020). Carbon Dioxide Recycling Using Catalytic Hydrogenation: Recent Key Developments and Insights. *ACS Catalysis*, 10(19), 11318-11345.

Rashid, U., Soltani, S., Al-Resayes, SI, & Nehdi, IA (2018). Metal oxide catalysts for biodiesel production. In *Metal oxides in energy technologies* (pp. 303-319). Elsevier.

Raydel Manrique Suárez. (2020). hidrogenación de CO₂ a metanol sobre catalizadores Pd, Pd-Zn y Pd-Ga. Consultado el 7 de junio 2022, de Universidad de Concepción Dirección de Postgrado Facultad de Ingeniería Sitio web:

<http://repositorio.udec.cl/bitstream/11594/491/1/Tesis%20Hidrogenacion%20de%20CO2%20a%20Metanol%20sobre%20Catalizadores%20Pd%2C%20PdZn%20y%20PdGa.Image.Marked.pdf>

Rukini, A., Rhamdhani, MA, Brooks, GA, & Van den Bulck, A. (2022). Production of metals and reduction of metal oxides using hydrogen: a review. *Journal of Sustainable Metallurgy*, 8(1), 1-24.

Sha, F., Han, Z., Tang, S., Wang, J., & Li, C. (2020). Hydrogenation of Carbon Dioxide to Methanol over Non-Cu-based Heterogeneous Catalysts. *ChemSusChem*, 13(23), 6160-6181.

Shao, C., Fan, L., Fujimoto, K., & Iwasawa, Y. (1995). Selective methanol synthesis from CO₂/H₂ on new SiO₂-supported PtW and PtCr bimetallic catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 128(1), L1-L6.

Sharma, P., Sebastian, J., Ghosh, S., Creaser, D., & Olsson, L. (2021). Recent advances in the hydrogenation of CO₂ in hydrocarbons through intermediate methanol over heterogeneous catalysts. *Catalysis Science and Technology*, 11(5), 1665-1697.

Szynkowska, M. I. (2005). *Microscopy Techniques| Scanning Electron Microscopy*.

Toyir, J., de la Piscina, P. R., Fierro, J. L. G., & Homs, N. (2001). Highly effective conversion of CO₂ to methanol over supported and promoted copper-based catalysts: influence of support and promoter. *Applied Catalysis B: Environmental*, 29(3), 207-215.

United Nations. (2022). *Causes and effects of climate change*. United Nations; United Nations. <https://www.un.org/en/climatechange/science/causes-effects-climate-change> Consultado el 14 de junio 2023

Wang, J. & Guo, X. (2020). Adsorption isotherm models: Classification, physical meaning, application, and resolution method. *Chemosphere*, 258, 127279.

Wang, J., Li, G., Li, Z., Tang, C., Feng, Z., An, H., ... & Li, C. (2017). A highly selective and stable ZnO-ZrO₂ solid solution catalyst for CO₂ hydrogenation to methanol. *Science advances*, 3(10), e1701290.

Wang, L., Yi, Y., Guo, H., & Tu, X. (2018). Synthesis of methanol at atmospheric pressure and room temperature by catalytic hydrogenation by CO₂ plasma. *ACS Catalysis*, 8(1), 90-100.

Wu, W., Xie, K., Sun, D., Li, X., & Fang, F. (2017). CuO/ZnO/Al₂O₃ catalyst prepared by mechanical-force-driven solid-state ion exchange and its excellent catalytic activity under internal cooling condition. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 56(29), 8216-8223.

Wu, X.-Y., & Ghoniem, A.F. (2019). Mixed ionic-electronic conducting (MIEC) membranes for thermochemical reduction of CO₂: A review. *Progress in Energy and Combustion Science*, 74, 1–30. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2019.04.003>

Xiao Chang, Xiaoyu Han, Yutong Pan, Ziwen Hao, Jiyi Chen, Maoshuai Li, Jing, and Xinbin Ma. (2022). Insights into the role of Cu–ZrO₂ interaction in methanol synthesis from CO₂ hydrogenation. Accessed June 8, 2022. From *Industrial & Engineering Chemistry*. <https://mail-attachment.googleusercontent.com>

Yoro, K. O., & Daramola, M. O. (2020). CO₂ emission sources, greenhouse gases, and the global warming effect. In *Advances in carbon capture* (pp. 3-28). Woodhead Publishing.

Zhao, Y., Liu, Z., & Meyers, R. A. (2019). Transformation of CO₂ into valuable chemicals. *Green Chemistry and Chemical Engineering*. Springer, New York, 285-322.

Zhong, J., Yang, X., Wu, Z., Liang, B., Huang, Y., & Zhang, T. (2020). State of the art and perspectives in heterogeneous catalysis of hydrogenation of CO₂ to methanol. *Chemical Society Reviews*, 49(5), 1385-1413.

8.- APÉNDICE A

MÉTODOS DE SÍNTESIS DE CATALIZADORES Cu-Zn-Al

Impregnación Incipiente

El método tradicionalmente utilizado para preparar catalizadores de metal noble soportado es el basado en la impregnación, con una disolución (típicamente acuosa) del precursor metálico (frecuentemente una sal), del material utilizado como soporte.

Cuando se utiliza este tipo de interacción precursor-soporte, el tamaño y distribución de los pequeños cristales del metal tienen una fuerte dependencia de las propiedades físicas del soporte y de los tratamientos térmicos de acondicionamiento (calcinación y reducción). (Crepaldi, E. L et al 1998)

Depósito precipitación (DP)

Se favorece el depósito de especies precursoras de cationes Mn^{2+} sobre un óxido metálico empleado como soporte. Cabe señalar que los principales inconvenientes de los métodos DP eran la pérdida de una cantidad significativa de cationes Mn^{2+} , e igualmente, los diseños de reactores de síntesis disponibles sólo permitían la obtención de catalizadores en forma de polvo, esto es, no estructurados. (Bai, S.T., et al 2021)

Coprecipitación

Permite la obtención de catalizadores altamente dispersos, realizando una mezcla homogénea de los precursores (hidróxidos, óxidos, o sales) del componente metálico del soporte en condiciones controladas de concentración y temperatura. No obstante, este método no permite la deposición de nanopartículas de oro sobre

materiales preformados o soportes estructurados. (Bjørngen, M., Joensen et. Al 2008)

Descomposición térmica

El proceso de descomposición térmica catalítica (CTDP) es una descomposición termoquímica de material orgánico a temperaturas elevadas en ausencia de oxígeno (o cualquier halógeno). CTDP también se conoce como pirólisis. (Catalytic Thermal).

Los catalizadores podrían obtenerse por descomposición térmica controlada de compuestos similares a hidrotalcita "HT". Varios estudios han discutido las ventajas de las fases HT como precursores para catalizadores a base de Cu, como una buena dispersión de M^{2+} y M^{3+} a nivel atómico, microestructura homogénea, alta estabilidad contra la sinterización y alta área de superficie específica. Sin embargo, las HT que contienen Cu representan octaedros distorsionados de Cu^{2+} , introduciendo el efecto Jahn-Teller en las capas y, por lo tanto, desestabilizando la estructura HT. (Gao, P., et al 2014)

MÉTODOS DE SÍNTESIS DE HIDROTALCITAS.

Coprecipitación a pH constante.

Este método se utiliza de forma común para formar las hidrotalcitas, se utilizan cationes divalentes y trivalentes que son disueltos en agua normalmente son utilizados cationes asociados a un ion común en este caso la disolución más común es la de hidróxido de sodio (NaOH), con carbonato de sodio (Na_2CO_3). Se realiza el tratamiento donde se utiliza una temperatura en un intervalo de 60 a 80 °C para posteriormente mezclarlas entre sí manteniendo un pH en un intervalo de 7 a 13 de forma gradual con una agitación constante, se recomienda que una vez terminada

la reacción y obtenido el material la temperatura de secado no debe de ser mayor a 120°C. (F. M. Labajos et al 1992).

Coprecipitación a pH variable (coprecipitación a alta saturación)

A diferencia del método anterior, en este método las soluciones de sal que se adicionan se agregan de una forma más rápida y bajo una agitación vigorosa, no se controla el pH dado que la reacción es tan rápida que solamente se puede observar cuál es el intervalo en el que se cambia el rango de pH y de igual forma que en el método anterior el secado debe de ser a una temperatura no mayor a 120°C. (F. Cavani 1991).

Además de que en esta precipitación no se observarán cristales definidos como a una coprecipitación a pH constante. (F. Cavani 1991).

Síntesis por dispersión de óxidos.

La materia prima para sintetizar materiales tipo hidrotalcita por este método, son óxidos insolubles. Esta técnica se basa en la disociación, hidrólisis y reacciones de peptización (es un proceso generalmente indeseado, en el que un precipitado cristalino al entrar en contacto con el disolvente frío retorna a su primitiva forma coloidal). (Galindo Reyes 2018).

El procedimiento consiste en la dispersión del óxido de magnesio para formar la estructura base (hidróxido del metal divalente) y paralelamente se dispersa otra solución de bohemita y el nitrato del metal a utilizar. Ambas soluciones se mezclan y se someten a un tratamiento térmico de envejecimiento. (Galindo Reyes 2018).

Método de reconstrucción

Este método consiste en la calcinación de las hidrotalcitas a temperaturas entre 400 y 600°C para generar óxidos mixtos. Después, se ponen en contacto con disoluciones acuosas que contengan al anión que se desea intercalar y por efecto memoria la hidrotalcita se reconstruirá. (Luján García 2016).

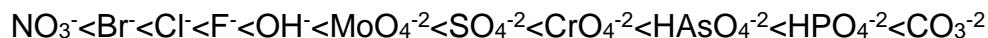
Método sol-gel

Primero se obtiene un sol dispersando alcóxidos metálicos que contengan los metales di y trivalente en un líquido, éstos forman redes o cadenas de átomos transformando la fase de sol a gel. Posteriormente, este gel se somete a un tratamiento térmico para obtener compuestos cristalinos con áreas específicas mayores que los métodos convencionales de coprecipitación.

Intercambio de iones de un precursor de hidróxidos dobles laminares

Este método funciona para obtener hidrotalcitas con aniones diferentes al carbonato. A estas hidrotalcitas se les conoce como hidrotalcitas pilareadas o intercaladas. La selectividad de los aniones divalentes es mayor que la de los aniones monovalentes. Los iones pueden ser inorgánicos u orgánicos. (Galindo Reyes 2018)

Los aniones interlaminares son intercambiables siendo el orden:

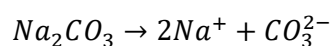


Esta técnica es ampliamente usada para generar materiales pilareados.

9.- APÉNDICE B

Síntesis de disolución de aniones

Se preparó la mezcla denominada muestra B, que es una disolución de hidróxido de sodio NaOH 1.45 M junto a carbonato de sodio Na₂CO₃ 0.5 M



$$1.45 \left(\frac{\text{mol } NaOH}{L} \right) \left(\frac{40 \text{ g } NaOH}{1 \text{ mol } NaOH} \right) \left(\frac{100\%}{98.5\%} \right) (0.5L) = 29.4416 \text{ g } NaOH$$

$$0.5 \left(\frac{\text{mol } Na_2CO_3}{L} \right) \left(\frac{106 \text{ g } Na_2CO_3}{1 \text{ mol } Na_2CO_3} \right) \left(\frac{100\%}{99\%} \right) (0.5L) = 26.7676 \text{ g } Na_2CO_3$$

Las masas reales fueron de:

$$\text{masa real } NaOH = 29.4420 \text{ g}$$

$$\text{masa real } Na_2CO_3 = 29.7652 \text{ g}$$

Síntesis de disolución de cationes

Se presentan las relaciones molares utilizadas y se usa el ejemplo del cálculo de la hidrotalcita HTCu₁Zn₁Al_{1.2} ya que es la que se utilizó para el tratamiento térmico en esta experimentación. (Tabla 13 y 14)

Tabla 13. Relaciones molares utilizadas para hidrotalcitas ternarias

Muestra	$\text{Cu}^{2+} / \text{Zn}^{2+}$	$\text{Al}^{3+} / (\text{Zn}^{2+} + \text{Cu}^{2+})$
$\text{HTCu}_1\text{Zn}_1\text{Al}_{1.2}$	1	0.6
$\text{HTCu}_1\text{Zn}_1\text{Al}_1$	1	0.5
$\text{HTCu}_2\text{Zn}_1\text{Al}_1$	2	0.33
$\text{HTCu}_{3.8}\text{Zn}_1\text{Al}_{1.2}$	3.8	0.25
$\text{HTCu}_3\text{Zn}_1\text{Al}_1$	3	0.25
$\text{HTCu}_4\text{Zn}_1\text{Al}_1$	4	0.2

Tabla 14. Relaciones molares utilizadas para hidrotalcitas binarias

Muestra	$\text{Al}^{3+} / \text{Zn}^{2+}$
HTZn_1Al_1	0.33
HTCu_1Al_1	0.33

Ejemplo $\text{HTCu}_1\text{Zn}_1\text{Al}_{1.2}$

$$\text{Zn}^{2+} + \text{Al}^{3+} + \text{Cu}^{2+} = 0.65M$$

$$\frac{\text{Al}^{3+}}{\text{Zn}^{2+} + \text{Cu}^{2+}} = 0.6$$

$$\frac{\text{Cu}^{2+}}{\text{Zn}^{2+}} = 1$$

$$\text{Cu}^{2+} = \text{Zn}^{2+}$$

$$\text{Al}^{3+} = 0.6(\text{Zn}^{2+} + \text{Cu}^{2+})$$

$$\text{Zn}^{2+} + 0.6(\text{Zn}^{2+} + \text{Cu}^{2+}) + \text{Zn}^{2+} = 0.65M$$

$$\text{Zn}^{2+} + 0.6(\text{Zn}^{2+} + \text{Zn}^{2+}) + \text{Zn}^{2+} = 0.65M$$

$$\text{Zn}^{2+} + 0.6(2 \text{Zn}^{2+}) + \text{Zn}^{2+} = 0.65M$$

$$\text{Zn}^{2+}(1 + 1.2 + 1) = 0.65M$$

$$\text{Zn}^{2+}(3.2) = 0.65M$$

$$\text{Zn}^{2+} = \left(\frac{1}{3.2}\right)0.65M$$

$$Zn^{2+} = 0.203125 \text{ mol/L}$$

$$Cu^{2+} = 0.203125 \text{ mol/L}$$

$$Al^{3+} = 0.24375 \text{ mol/L}$$

Para el nitrato de zinc

$$0.203125 \left(\frac{\text{mol } Zn^{2+}}{L} \right) \left(\frac{1 \text{ mol } Zn(NO_3)_2 * 6H_2O}{1 \text{ mol } Zn^{2+}} \right) \left(\frac{297.49 \text{ g de } Zn(NO_3)_2 * 6H_2O}{1 \text{ mol } Zn(NO_3)_2 * 6H_2O} \right) \left(\frac{100\%}{99\%} \right) (0.05L)$$

$$= 3.0519 \text{ g } Zn(NO_3)_2 * 6H_2O$$

Para el nitrato de cobre

$$0.203125 \left(\frac{\text{mol } Cu^{2+}}{L} \right) \left(\frac{1 \text{ mol } Cu(NO_3)_2 * 3H_2O}{1 \text{ mol } Zn^{2+}} \right) \left(\frac{241.6 \text{ g de } Cu(NO_3)_2 * 3H_2O}{1 \text{ mol } Cu(NO_3)_2 * 3H_2O} \right) \left(\frac{100\%}{99\%} \right) (0.05L)$$

$$= 2.4785 \text{ g } Cu(NO_3)_2 * 3H_2O$$

Para el nitrato de aluminio:

$$0.24375 \left(\frac{\text{mol } Al^{3+}}{L} \right) \left(\frac{1 \text{ mol } Al(NO_3)_3 * 9H_2O}{1 \text{ mol } Al^{3+}} \right) \left(\frac{375.13 \text{ g de } Al(NO_3)_3 * 9H_2O}{1 \text{ mol } Al(NO_3)_3 * 9H_2O} \right) \left(\frac{100\%}{98\%} \right) (0.05L)$$

$$= 4.6651 \text{ g } Al(NO_3)_3 * 9H_2O$$

$$Al(NO_3)_3 * 9H_2O = 4.6657 \text{ g}$$

$$Zn(NO_3)_2 * 6H_2O = 3.0470 \text{ g}$$

$$Cu(NO_3)_2 * 3H_2O = 2.4781 \text{ g}$$

El resumen de los datos nominales de las masas de nitratos a utilizar se presenta en las Tablas 15 y 16.

Tabla 15. Masa de nitratos nominal para hidrotalcitas ternarias

Muestra	Zn (NO ₃) ₂ * 6H ₂ O g	Cu (NO ₃) ₂ * 3H ₂ O g	Al (NO ₃) ₃ * 9H ₂ O g
HTCu ₁ Zn ₁ Al _{1,2}	3.0519	2.4785	4.6652
HTCu ₁ Zn ₁ Al ₁	3.2554	2.6438	4.1468
HTCu ₂ Zn ₁ Al ₁	2.4415	3.9657	3.1101
HTCu _{3,8} Zn ₁ Al _{1,2}	1.6277	5.0232	2.4881
HTCu ₃ Zn ₁ Al ₁	1.9532	4.7588	2.4881
HTCu ₄ Zn ₁ Al ₁	1.6277	5.2875	2.0734

Tabla 16. Masa de nitratos nominal para hidrotalcitas binarias

Muestra	Zn (NO ₃) ₂ * 6H ₂ O g	Al (NO ₃) ₃ * 9H ₂ O g
HTZn ₁ Al ₁	7.3246	3.1101
Muestra	Cu (NO ₃) ₂ * 3H ₂ O g	Al (NO ₃) ₃ * 9H ₂ O g
HTCu ₁ Al ₁	11.897	6.1574

Por último, se registraron los datos de las masas obtenidas de la HT y la masa que se obtuvo al finalizar su síntesis (ver Tablas 17-19)

Tabla 17. Masa de nitratos reales para hidrotalcitas ternarias

Muestra	Zn (NO ₃) ₂ * 6H ₂ O g	Cu (NO ₃) ₂ * 3H ₂ O g	Al (NO ₃) ₃ * 9H ₂ O g
HTCu ₁ Zn ₁ Al _{1,2}	3.0499	2.4781	4.6657
HTCu ₁ Zn ₁ Al _{1,2} '	3.0518	2.4792	4.6654
HTCu ₁ Zn ₁ Al ₁	3.2556	2.6448	4.146
HTCu ₂ Zn ₁ Al ₁	2.4418	3.9145	3.1104
HTCu ₂ Zn ₁ Al ₁ '	2.4411	3.9657	3.11
HTCu _{3,8} Zn ₁ Al _{1,2}	1.4467	4.4653	3.594
HTCu ₃ Zn ₁ Al ₁	1.9533	4.759	2.488
HTCu ₄ Zn ₁ Al ₁	1.6278	5.2875	2.0733

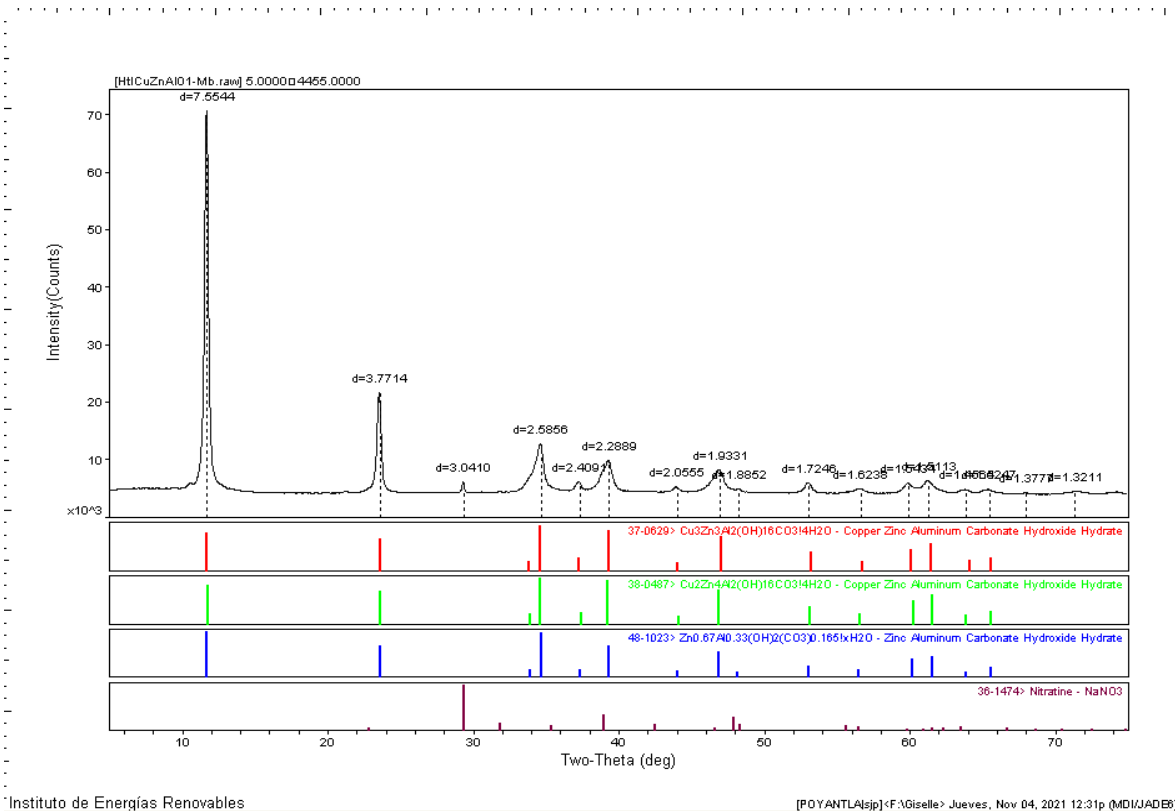
Tabla 18. Masa de nitratos reales para hidrotalcitas binarias

Muestra	Zn (NO ₃) ₂ * 6H ₂ O g	Al (NO ₃) ₃ * 9H ₂ O g
HTZn ₁ Al ₁	7.325	3.1111
Muestra	Cu (NO ₃) ₂ * 3H ₂ O g	Al (NO ₃) ₃ * 9H ₂ O g
HTCu ₁ Al ₁	11.8969	6.1572

Tabla 19. Masas de las HT's obtenidas

Muestra	Hidrotalcita g
HTZn ₁ Al ₁	3.64
HTCu ₁ Zn ₁ Al _{1,2}	3.49
HTCu ₁ Zn ₁ Al _{1,2} '	3.62
HTCu ₁ Zn ₁ Al ₁	3.55
HTCu ₂ Zn ₁ Al ₁	3.30
HTCu ₂ Zn ₁ Al ₁ '	3.22
HTCu _{3,8} Zn ₁ Al _{1,2}	3.14
HTCu ₃ Zn ₁ Al ₁	3.24
HTCu ₄ Zn ₁ Al ₁	3.11
HTCu ₁ Al ₁	6.25

Figura de tarjeta PDF comparando las posibles hidrotalcitas sintetizadas



Cálculo de la distancia interplanar utilizando la tarjeta PDF 37-0629

Cada sistema cristalino tiene una ecuación que permite calcular su red cristalina según sea la composición que éste contenga, al revisar la tarjeta PDF 37-0629 se asocia este sistema cristalino con un arreglo tetragonal. (ver Figura 46).

PDF#37-0629: QM=Indexed(I); d=Diffractometer; I=Diffractometer
 Copper Zinc Aluminum Carbonate Hydroxide Hydrate
Cu3 Zn3 Al2 (OH)16 CO3 4 H2O
 Radiation=CuK α Lambda=1.5418 Filter=Ni
 Calibration=Internal(Si) 2 θ =11.780-65.701 I/Ic(RIR)=
 Ref: Busetto, C. et al.
 J. Catal., v85 p260 (1984)
 Rhombohedral - (Unknown), R-3m (166) Z= mp=
 CELL: 3.072 x 3.072 x 22.46 <90.0 x 90.0 x 120.0> P.S=hR0 (?)
 Density(c)=7.643 Density(m)=2.80A Mwt=844.93 Vol=183.56 F(14)=21.6(0.038,17/0)
 Ref: Ibid.

Strong Lines: 7.51/X 3.75/4 2.58/4 2.29/3 1.93/3 1.51/1 1.72/1 1.54/1 2.40/1 2.64/1

2-Theta	d(Å)	I(v)	h	k	l	Theta	1/(2d)	2pi/d	n ²
11.780	7.5060	82.0	0	0	3	5.890	0.0666	0.8371	
23.713	3.7490	69.0	0	0	6	11.857	0.1334	1.6760	
33.902	2.6420	19.0	1	0	1	16.951	0.1893	2.3782	
34.728	2.5810	100.0	0	1	2	17.364	0.1937	2.4344	
37.376	2.4040	26.0	1	0	4	18.688	0.2080	2.6136	
39.365	2.2870	89.0	0	1	5	19.683	0.2186	2.7473	
44.164	2.0490	15.0	1	0	7	22.082	0.2440	3.0665	
47.097	1.9280	89.0	0	1	8	23.548	0.2593	3.2589	
53.310	1.7170	39.0	1	0	10	26.655	0.2912	3.6594	
56.858	1.6180	19.0	0	1	11	28.429	0.3090	3.8833	
60.197	1.5360	44.0	1	1	0	30.098	0.3255	4.0906	
61.569	1.5050	57.0	1	1	3	30.785	0.3322	4.1749	
64.177	1.4500	21.0	1	0	13	32.088	0.3448	4.3332	
65.701	1.4200	26.0	1	1	6	32.851	0.3521	4.4248	

Figura 46. Datos de la tarjeta PDF 37-0629

Al obtener mediante el programa Origin el valor del ángulo de cada señal que surge en nuestro difractograma, asociamos la misma estructura ya que varios picos coinciden con los reportados en esta tarjeta. Con la ayuda de los índices de Miller se puede hacer un cálculo de su distancia interplanar utilizando la ecuación para un arreglo tetragonal. (ver Tabla 20)

Ejemplo para los índices de Miller (003)

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \left[h^2 + k^2 + l^2 \left(\frac{a}{c} \right)^2 \right] * \left(\frac{1}{a^2} \right) [=] 1/\text{Å}^2$$

Donde los valores a y c son datos que igual se obtienen en el programa.

$$a = 2.5769 ; c = 22.5$$

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \left[0^2 + 0^2 + 3 \left(\frac{2.5769}{22.5} \right)^2 \right] * \left(\frac{1}{2.5769^2} \right)$$

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = 0.02 \text{ Å}^{-2}$$

$$d_{hkl} = 7.5 \text{ Å}$$

Tabla 20. Cálculo de distancia interplanar para arreglo tetragonal

2θ	h	k	l	1/d²_{hkl}	d_{hkl}
11.7	0	0	3	0.02	7.5
23.5	0	0	6	0.07	3.8
33.1	1	0	1	0.15	2.6
37.2	1	0	4	0.18	2.3
47.01	0	1	8	0.28	1.9

Cálculo de impregnación de Cu a 16% en peso

Se utilizó este porcentaje en peso ya que es el que teóricamente contenía la hidrotalcita.

$$\left(\frac{0.16g\ Cu}{1 - 0.16gCu}\right) \left(\frac{1mol\ Cu}{63.546g}\right) \left(\frac{1\ mol\ Cu(NO_3)_2 * 3H_2O}{1\ mol\ Cu}\right) \left(\frac{241.6g\ de\ Cu(NO_3)_2 * 3H_2O}{1\ mol\ Cu(NO_3)_2 * 3H_2O}\right) \left(\frac{100\%}{99\%}\right) \\ = 0.7314g\ Cu(NO_3)_2 * 3H_2O/g\ soporte$$

Masa de alúmina 0.6678 g

Para estimar el volumen de impregnación de la alúmina se cribó la muestra a malla 30 STD, posterior a esto se determinó la masa de la alúmina y esta se dividió en tres partes iguales.

Una vez definida la masa de alúmina que se iba a impregnar con la ayuda de una jeringa cromatográfica se utilizó agua desionizada, se adicionó por goteo hasta tener una película líquida sobre la superficie de la alúmina.

Eso se repitió tres veces con la intención de tener un promedio del volumen que se necesita para impregnar la alúmina.

Volumen de impregnación 1.705 mL/g

Una vez definido el volumen y la masa se calculó el volumen de nitrato a utilizar.

$$0.7314 \frac{g\ Cu(NO_3)_2 * 3H_2O}{g\ soporte} (0.66\ g\ Al_2O_3) \left(\frac{g\ soporte}{1.705\ mL}\right) (2mL) = 0.5729g\ Cu(NO_3)_2 * g\ Al_2O_3$$

Para las siguientes muestras de impregnación se realizó el mismo proceso respetando el porcentaje en peso de Cu y Zn.