

MATERIALES MESOPOROSOS TIPO HIDROTALCITA OBTENIDOS POR SOL-GEL ASISTIDO CON IRRADIACIÓN DE MICROONDAS Y SU EVALUACIÓN CATALÍTICA Y ADSORBENTE

HYDROTALCITE-LIKE MESOPOROUS MATERIALS OBTAINED BY THE SOL - GEL METHOD WITH MICROWAVE RADIATION AND HIS EVALUATION AS CATALISTS AND SORBENT

E. Ramos-Ramírez^{1*}, N.L. Gutiérrez-Ortega², G. del Angel-Montes³, F. Tzompantzi-Morales³, F. Acevedo-Aguilar¹ y L.E. Mendoza-Puga²

¹Depto. de Química, Universidad de Guanajuato, Noria Alta s/n Guanajuato, Gto., C.P. 36050, México

²Depto. de Ingeniería Civil, Universidad de Guanajuato, Juárez 77, Zona Centro, Guanajuato, Gto., C.P. 36000, México

³Depto. de Química, Universidad Autónoma Metropolitana -Iztapalapa, Av. San Rafael Atlixco No.186, México D.F. C.P.09340, México.

Received April 8, 2015; Accepted July 14, 2015

Resumen

Con la finalidad de obtener materiales potencialmente útiles en la optimización de procesos catalíticos industriales y en remediación ambiental para la eliminación de desechos tóxicos, en este trabajo se presenta la síntesis de Materiales Mesoporosos Tipo Hidrotalcita por el método sol-gel asistido con irradiación de microondas a partir de alcóxidos metálicos de magnesio y aluminio con relaciones Mg/Al de 2 y 3. Los materiales obtenidos fueron caracterizados fisicoquímicamente para la determinación de sus propiedades estructurales, texturales y térmicas. Para la evaluación de la actividad catalítica y adsorbente de los materiales, se probó la reacción de descomposición de 2-propanol, y la remoción de cromo (VI) de soluciones acuosas. Los catalizadores obtenidos después del tratamiento térmico de los Materiales Mesoporosos Tipo Hidrotalcita a 400°C resultaron ser activos para la descomposición del 2-propanol dando una mayor selectividad a propeno que a acetona, con lo cual se confirma que los sólidos son preferentemente ácidos; además los Materiales Mesoporosos Tipo Hidrotalcita mostraron una buena capacidad de remoción de cromatos de soluciones acuosas con valores de 44 y 45mg de cromo (VI)/g de Material Mesoporos Tipo Hidrotalcita, mostrando el potencial que tienen dichos materiales para su empleo en procesos de remediación ambiental.

Palabras clave: materiales mesoporosos tipo hidrotalcita, método sol-gel, irradiación de microondas, hidrotalcitas ácidas, cromo (VI).

Abstract

With the purpose of obtaining materials potentially useful in the optimization of catalytic industrial processes and in environmental remediation for the elimination of toxic waste, this work presents the synthesis of hydrotalcite like mesoporous materials by the sol-gel method with microwave irradiation from metallic alcoxides of magnesium and aluminium with relations Mg/Al of 2 and 3. The materials obtained were characterized for the determination of their structural, thermal and textural properties. For the evaluation of the catalytic and adsorption capacities of the materials, these were probed both in the reaction of 2-propanol decomposition, as well as in the removal of chrome (VI) from watery solutions; the above mentioned evaluation shows the potential that they have for their employment in processes of environmental remediation. The catalysts obtained on having thermal treated of hydrotalcite like mesoporous materials to 400°C turned out to be active for the decomposition of 2-propanol giving a greater selectivity to propylene that to propanone, with which the formation of preferably acidic compounds is confirmed. In addition the hydrotalcite like mesoporous materials a showed a good capacity for the removal of chromates from watery solutions with values of 44 and 45mg of chrome the (VI)/g of hydrotalcite like mesoporous materials.

Keywords: hydrotalcite like mesoporous materials, sol-gel method, microwave irradiation, acid hydrotalcite, chromium (VI).

* Corresponding author. E-mail: ramosre@ugto.mx
Tel. (+52) 473-73-2-00-06 ext. 6005, Fax. Ext. 6001

1 Antecedentes

En la actualidad el campo de la remediación ambiental enfrenta el desafío de contar con materiales innovadores que puedan ser empleados tanto para eliminar sustancias tóxicas del ambiente, así como para optimizar los procesos industriales, con lo cual se logre disminuir el impacto ambiental. Para lograrlo es necesario buscar técnicas avanzadas de síntesis que permitan controlar las propiedades fisicoquímicas de los materiales, para ser aplicados en catálisis y en procesos medioambientales.

Los Materiales Mesoporosos Tipo Hidrotalcita (MMTH), son compuestos arcillosos laminares los cuales químicamente son considerados hidróxidos dobles laminares (HDL), cuya fórmula general $(M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(\text{OH})_2)^{x+}(\text{A}_{x/n})^{n-} \bullet m\text{H}_2\text{O}$ (Trifiro y col., 1996), aunque también se ha sintetizado con la fórmula $[(M^{1+})_{1-x}(M^{3+})_x(\text{OH})_2]^{(2x-1)+}[(\text{A}_n^-)_{(2x-1)/n}] \bullet \text{BH}_2\text{O}$ (Cavani y col., 1991), en donde el ion monovalente (M^{1+}) puede ser Na^{1+} , K^{1+} , Cu^{1+} , Ag^{1+} , etc.; el ion divalente (M^{2+}) puede ser Mg^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , etc.; y el ion trivalente (M^{3+}) puede ser Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , etc.; y como aniones intercambiables se puede tener OH^- , F^- , Cl^- , Br^- , I^- , $(\text{NO}_3)^-$, $(\text{CO}_3)^{2-}$, $(\text{SO}_4)^{2-}$, $(\text{S}_2\text{O}_3)^{2-}$, $(\text{CrO}_4)^{2-}$, $(\text{ClO}_4)^-$, $(\text{ClO}_3)^-$, $(\text{IO}_3)^-$, etc. El rango de valores para x va de 0.1-0.5, sin embargo, usualmente solo se pueden obtener para $0.2 \leq x \leq 0.33$. Como su nombre lo indica, el material laminar más conocido es la Hidrotalcita (HT) la cual contiene Mg^{2+} y Al^{3+} con una relación molar Mg/Al de tres cuya fórmula mineralógica es $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}(\text{CO}_3) \bullet 4\text{H}_2\text{O}$ (Taylor y col., 1973; Miyata, 1983).

Estructuralmente los MMTH son similares a la de la brucita $[\text{Mg}(\text{OH})_2]$, en la cual el Mg^{2+} se encuentra coordinado octaédricamente a seis grupos hidroxilo, los cuales a su vez son coordinados con otros iones Mg^{2+} , de tal manera que se forman estructuras laminares, como se muestra en el Fig. 1. En el caso de los MTH algunos de los cationes divalentes (por ejemplo Mg^{2+}) se reemplazan por un catión trivalente (como puede ser Al^{3+}) formando así compuesto laminares con carga residual positiva los cuales pueden alojar aniones en el espacio interlaminar para neutralizar la carga (Wang y col., 2012). Dependiendo del tipo de cationes mono, di o trivalentes y de la relación entre ellos; y del tipo de aniones interlaminares se pueden obtener toda una galería de materiales con propiedades y aplicaciones únicas (Mills y col., 2012).

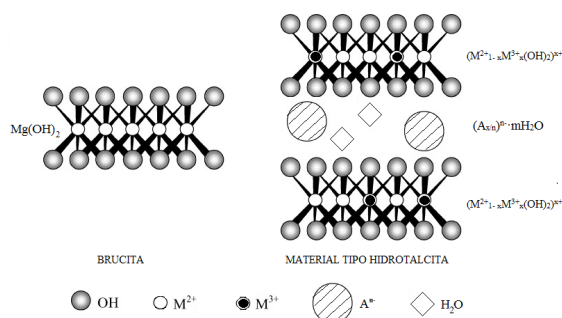


Fig. 1. Comparación de la estructura laminar de la Brucita y de los Materiales Tipo Hidrotalcita.

Los MMTH tienen una gran cantidad de aplicaciones en diferentes campos como catalizadores y soportes catalíticos, adsorbentes, intercambiadores iónicos, estabilizadores de polímeros, retardador de flama, formulaciones farmacéuticas, etc. (Goh y col., 2008; Ramos y col., 2012).

Los MMTH tienen su principal aplicación como precursores de materiales catalíticamente activos del tipo óxidos mixtos M^{2+} - M^{3+} los cuales son obtenidos al tratar térmicamente a los MMTH a temperaturas superiores a los 400°C , en donde la eficiencia del catalizador dependerá de diversos parámetros regulables durante la etapa de la síntesis del precursor, así como del tratamiento térmico al cual es sometido, por ejemplo la velocidad de calentamiento, la atmósfera, el tiempo y la temperatura (Jackson y col., 2009).

Otra de las aplicaciones importantes de los MMTH es su uso como materiales adsorbentes y como intercambiadores aniónicos. Esto es posible gracias a que los aniones que se encuentran alojados en el espacio interlaminar se pueden intercambiar con relativa facilidad; además de que son materiales porosos los cuales pueden adsorber aniones (Oh y col., 2009). Ambas propiedades pueden aprovecharse para descontaminar efluentes líquidas contaminadas por aniones metálicos, moléculas orgánicas iónicas como colorantes, clorofenoles, isotopos radiactivos iónicos, etc. (Rojas y col., 2012).

Existen diferentes métodos de síntesis empleados para la obtención de MMTH (Othman y col., 2009), dentro de los cuales se encuentra el método de coprecipitación que consiste en mezclar lentamente las sales metálicas con una agente precipitante hasta la formación del material y se caracteriza por ser rápido y económico, sin embargo, presenta la desventaja de obtenerse materiales con áreas específicas bajas

(Reichle y col., 1986). El tratamiento hidrotérmico es similar al de coprecipitación pero emplean sistema de presión hídrica por largos periodos de tiempo para promover la cristalinidad, lo cual lo hace desventajoso por el factor tiempo (Sharma y col., 2007). El método sol-gel, involucra etapas de hidrólisis y condensación de precursores del tipo alcóxidos durante varias horas bajo tratamiento térmico a reflujo hasta la formación de los materiales, lo cual tiene la desventaja del tiempo pero presenta la ventaja de que se obtienen materiales con baja cristalinidad y de gran porosidad (produciendo áreas específicas de hasta $300\text{m}^2/\text{g}$, en comparación a las obtenidas por el método de coprecipitación que presentan áreas alrededor de $100\text{m}^2/\text{g}$) que favorece las propiedades fisicoquímicas de los materiales (López y col., 1996; Jitianu y col., 2000).

En la actualidad se ha incorporado la irradiación de microondas a la síntesis convencional de MMTH por coprecipitación, hidrotérmica, y la hidrólisis de urea, entre otras, (Tichit y col., 2002). Con lo cual se reemplaza el tratamiento térmico y la cristalización, por una irradiación controlada de microondas, reduciendo muy significativamente el tiempo de preparación y mejorando las propiedades térmicas, texturales y estructurales (Rosa y col., 2013); en donde este tratamiento de irradiación también puede aplicarse como innovación al método sol-gel.

Con el objetivo de contribuir en la obtención de materiales con propiedades fisicoquímicas útiles tanto en la industria en su uso como catalizador, como en la remediación ambiental, como adsorbente, en este trabajo se tiene la finalidad de obtener Materiales Mesoporosos Tipo Hidrotalcita (MMTH) por el método sol-gel asistido con irradiación de microondas con el objetivo de estudiar el efecto que tiene la combinación del método de síntesis sobre sus propiedades fisicoquímicas. Para evaluar las propiedades catalíticas de los MMTH activados a 400°C , se probaron en la reacción de descomposición del 2-propanol como reacción modelo la cual sirve para determinar las propiedades ácido-base de los materiales (Aramendia y col., 1994). Además los MMTH se probaron en la remoción de cromo (VI) de soluciones acuosas con la finalidad de determinar su capacidad como adsorbente de aniones contaminantes.

2 Metodología

2.1 Síntesis de materiales mesoporosos tipo hidrotalcita

Los materiales fueron sintetizados por el método sol-gel empleando como precursores metálicos etóxido de magnesio [$\text{Mg}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_2$, Aldrich al 99%] y el acetilacetato de aluminio [$\text{Al}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3$, Aldrich al 99%)] para obtener MTH con relaciones $\text{Mg}/\text{Al} = 2$ y 3; en el caso de la relación $\text{Mg}/\text{Al}=2$ se emplearon 0.66 moles de etóxido de magnesio y 0.33 moles de acetilacetato de aluminio; para la relación $\text{Mg}/\text{Al}=3$ se emplearon 0.75 moles de etóxido de magnesio y 0.25 moles acetilacetato de aluminio.

Se disolvieron el etóxido de magnesio y el acetilacetato de aluminio en 350ml de etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, J. T. Baker al 99%) acidificado con 6 ml de ácido clorhídrico (HCl, J. T. Baker al 35% en agua). La solución obtenida se irradió en un reactor de microondas durante 10 minutos con una potencia de 120W a 70°C para la formación del sol. A la disolución irradiada se le ajustó el pH con hidróxido de amonio a 11.5 y se le adicionaron 0.5 moles de agua. Posteriormente a la disolución se le aplicó un segundo tratamiento con irradiación de microondas bajo las mismas condiciones del primer tratamiento para la obtención del gel. El gel obtenido se lavó con etanol y se secó en estufa a 70°C . Los materiales obtenidos se identificaron como HT2 los que presentan relación $\text{Mg}/\text{Al}=2$, y como HT3 a los de relación $\text{Mg}/\text{Al}=3$. Adicionalmente una fracción de cada uno de los materiales fue tratada térmicamente a 400°C para la obtención de un sólido catalíticamente activo obteniéndose los materiales HT2- 400°C y HT3- 400°C .

2.2 Caracterización de los materiales mesoporosos tipo hidrotalcita

Difracción de Rayos X: se realizó en un difractómetro de polvos INEL equinox acoplado a un ánodo de cobre y usando una radiación monocromática de $\text{CuK}\alpha$, cuya longitud de onda (λ) es de 1.540598 Å.

Espectroscopia Infrarroja con Transformadas de Fourier: se empleó un Espectrómetro Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR) Bruker Tensor 27 con óptica sellada y desecada, operado a temperatura ambiente y controlado por el paquete de computadora OPUS versión 6.5. Cada muestra fue analizada en forma de pastilla, para ello se mezcló una porción de la muestra con KBr de pureza $\geq 99\%$, grado

espectroscópico IR de Fisher Scientific Inc., el cual fue previamente desecado durante 18 h a 110°C. La recolección del espectro FTIR fue a los 32 scans, con una resolución de 4 cm⁻¹, en el rango de frecuencia de 4000 a 400 cm⁻¹. Para cada espectro obtenido, se restó el efecto de fondo del aire (background).

Adsorción-desorción de N₂: Las isothermas de adsorción-desorción así como el área específica, el volumen y tamaño de poro fueron determinados utilizando un equipo ASAP 2010. Las muestras HT2, HT3, HT2-400°C y HT3-400°C fueron pre-tratadas a 150°C antes de ser analizadas, y haciendo vacío hasta alcanzar una presión de 0.5 mm Hg. Posteriormente las muestras se dejaron enfriar hasta temperatura ambiente, en una atmósfera con helio, antes de realizar el análisis de adsorción de Nitrógeno. Para determinar el área específica se utilizó la teoría BET.

Análisis Térmico Diferencial (DTA) y Termogravimétrico (TGA): Ambos análisis se determinaron de manera simultánea en un Termoanalizador TA instruments. Se analizaron cada una de las muestras HT2 y HT3 frescas a una velocidad de calentamiento de 10°C/min en atmósfera de aire a una velocidad de 100mL/min y utilizando γ -alúmina como estándar de referencia.

2.3 Actividad catalítica de los materiales mesoporosos tipo hidrotalcita calcinados en la reacción de descomposición del 2-propanol

Las determinaciones de la actividad catalítica los materiales HT2 y HT3 se realizaron en un reactor continuo de lecho fijo, en fase gaseosa y a presión atmosférica. El cromatógrafo utilizado fue un Shimadzu, modelo GC-8A. El registrador-integrador empleado fue un Shimadzu modelo CR3A. Las condiciones de trabajo para el cromatógrafo de gases fueron: temperatura de la columna, 30°C; longitud de la columna, 2m; temperatura del detector, 50°C; temperatura del inyector, 50°C; presión de nitrógeno en la columna, 0.55kg/cm²; presión de hidrógeno en el detector, 1.05kg/cm²; presión de aire, 0.49kg/cm²; y presión de vapor del 2-propanol, 22.40 torr. Se colocaron en el reactor 50mg de cada muestra de MTH, se mantuvo un flujo de aire de 1mL/s durante 2horas a 400°C, esto permitió la formación de un material catalíticamente activo. Una vez activado el catalizador se enfrió a la temperatura de reacción de 250°C en flujo de N₂. Se ajustó el flujo del gas portador 1 mL/s manteniéndose a la temperatura

de reacción 1hora más. Posteriormente se inició el suministro del 2-propanol. Trascorridos 5 minutos (tiempo cero del reactor) se inició el análisis de los productos en el cromatógrafo, conectado en línea con el reactor. Se tomaron muestras cada 5 minutos en los primeros 15 minutos de reacción, después durante las dos horas siguientes cada 10 minutos.

2.4 Capacidad máxima de adsorción de cromo (VI) por materiales mesoporosos tipo hidrotalcita

Se pusieron en contacto 100mg del MMTH con 10ml de una solución stock de cromato de potasio a diferentes concentración de cromo (100, 200, 300, 400 y 500 mg/L). Los contactos fueron mezclados durante 24 horas y después de ese tiempo se separaron las fases. Se determinó la concentración de cromo presente en la fase líquida por absorción atómica en equipo Perkin Elmer Analyst 200 empleando una lámpara de cátodo hueco de cromo a una λ de 428.9 nm.

3 Resultados y discusión

3.1 Caracterización de los materiales mesoporosos tipo hidrotalcita

3.1.1 Difracción de rayos X

El análisis fundamental que se empleó para la caracterización de los MMTH sintetizados fue la difracción de rayos X, para identificar las fases cristalinas que se encuentran presentes en los materiales obtenidos (Bellotto y col., 1996). En la Fig. 2 se muestran los patrones de difracción de las muestras HT2, HT3, HT2-400°C y HT3-400°C, así como la asignación para cada señal de los índices de Miller correspondientes a los planos de difracción de la fase hidrotalcita indicados como [hkl] de acuerdo con la tarjeta JCPDS 22-0700. Como se puede observar, los materiales HT2 y HT3 presentan la fase cristalina de la hidrotalcita. La cristalinidad de los materiales obtenidos es similar para las muestras, sin embargo presta mayor cristalinidad la HT3, observándose que las señales son más agudas con respecto a la HT2. Para el caso de las muestras HT2-400°C y HT3-400°C se puede observar que la estructura fue modificada con el tratamiento térmico hasta evolucionar a una fase cristalina de periclase (MgO), la cual está acompañada de una

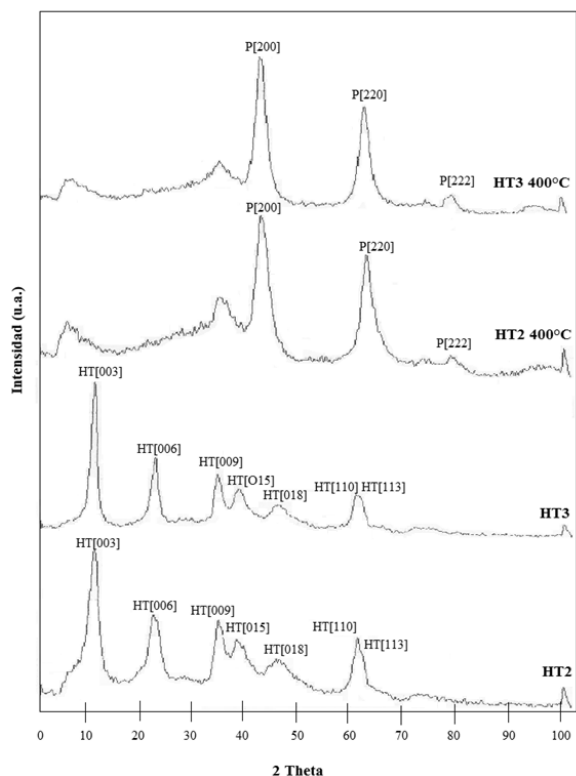


Fig. 2. Espectros de difracción de Rayos X de los Materiales Mesoporosos Tipo Hidrotalcita obtenidos por el método sol-gel asistido con irradiación de microondas. HT=Hidrotalcita; B=Brucita [Mg(OH)₂], P=Periclase [MgO].

fase de hidrotalcita en proceso de descomposición de estructura Mg₆Al₂O₈(OH)₂ catalíticamente activa de menor cristalinidad (Reichle y col., 1986).

3.1.2 Espectroscopía infrarroja con transformadas de Fourier

En la Fig. 3 se muestran los espectros de FTIR de las muestras HT2, HT3, HT2-400°C y HT3-400°C. Como se puede observar los espectros de los sólidos HT2 y HT3 son muy similares antes y después del tratamiento térmico a 400°C. Se observa banda ancha centrada en 3440 cm⁻¹ que es atribuida a la vibración de alargamiento de los grupos OH de las moléculas de agua y de los grupos OH de la estructura de la hidrotalcita y de la brucita la cual se hace más estrecha después del tratamiento térmico. Una banda de intensidad media alrededor de 1600 cm⁻¹ corresponde a la banda característica del agua y es asignada a la vibración de deformación de sus grupos hidroxilo la cual también se observa después del tratamiento térmico.

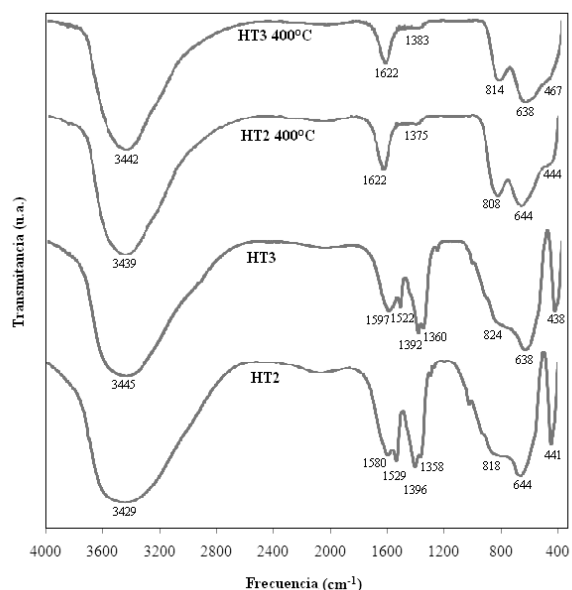


Fig. 3. Espectros infrarrojos de los Materiales Mesoporosos Tipo Hidrotalcita obtenidos por el método sol-gel asistido con irradiación de microondas.

Las vibraciones características de los iones CO₃²⁻ libres adsorbidos sobre la superficie del material se encontraron alrededor de 1400 cm⁻¹ los cuales son eliminados de la estructura después del tratamiento térmico. Los iones CO₃²⁻ interlaminares se muestran a 1360cm⁻¹ los cuales son también eliminados casi en su totalidad después de la calcinación. La banda que aparece alrededor de 1530 cm⁻¹ se asocia con el modo característico de vibración de los enlaces C-CH₃ la cual es atribuida a los precursores de síntesis presentes en la interlámina como pueden ser el acetilacetato y el etóxido, los cuales son eliminados por combustión al momento de la calcinación. Las bandas que aparecen por debajo de 1200cm⁻¹ hasta 400 cm⁻¹ se asocian a los modos característicos de vibración de los enlaces C=C, C=O y C-CH₃, pero tales bandas resultan del traslape de las señales tanto de los modos de vibración de la estructura laminar de los materiales mesoporosos tipo hidrotalcita y de la brucita, así como de los modos de vibración de los aniones interlaminares (Benito y col., 2009). Las bandas a 638, 644 cm⁻¹ son atribuidas a las frecuencias de vibración de los enlaces Mg-OH, Al-OH y las bandas observadas alrededor de 440 cm⁻¹ son debido a la condensación característica de [AlO₆]³⁻.

3.1.3 Análisis textural

Las isotermas de adsorción-desorción de N₂ de los sólidos HT2, HT3, HT2-400°C y HT3-400°C se

muestran en la Fig. 4. En todos los casos se puede observar que las isotermas son del tipo IV, de acuerdo a la clasificación de la IUPAQ, con ciclos de histéresis del tipo H3 las cuales se asocian a materiales mesoporosos con forma de láminas que tienen poros en forma de rendija (Rouquerol y col., 1999).

A partir de las isotermas de adsorción-desorción de N₂, se determinaron sus propiedades texturales las cuales se muestran en la Tabla 1. Los valores del área específica de los sólidos fueron determinados por el método de BET y el tamaño promedio de los poros se calculó por el método BJH. Como se puede observar en el caso de los materiales HT2 y HT3 se obtuvieron valores de áreas específicas altas, superiores a los 200m²/g, lográndose alcanzar en el sólido HT2 un valor de 316.6m²/g. Las áreas específicas elevadas se atribuyen al calentamiento inducido por las radiaciones de microondas, el cual es más rápido y eficiente al favorecer la polimerización homogénea de los geles y la nucleación simultánea de los cristales produciendo un aumento en la porosidad de los sólidos en cantidad, volumen y tamaño (Benito y col. 2009). Para el caso de los MMTH que fueron tratados a 400°C se observa que la porosidad aumenta ligeramente, alcanzando áreas específicas de 324.2m²/g para el sólido HT2-400°C, con lo cual se puede decir que a pesar de la evolución térmica de las fases cristalinas la porosidad no se ha colapsado, por el contrario, la porosidad sufre un ligero aumento conservando una buena distribución en el tamaño del poro asociada con la eliminación de los grupos

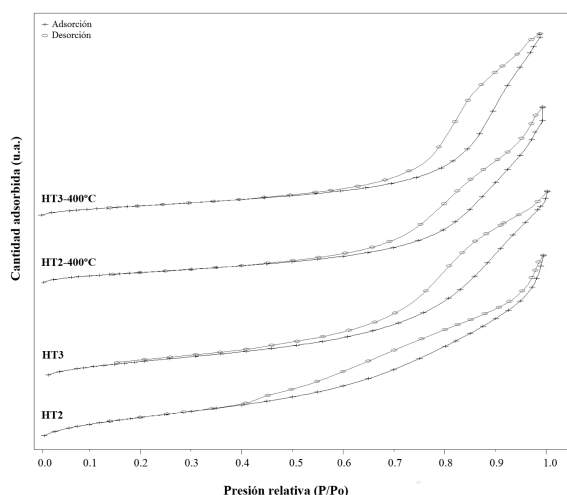


Fig. 4. Isotermas de adsorción-desorción de N₂ de los Materiales Mesoporosos Tipo Hidrotalcita obtenidos por el método sol-gel asistido con irradiación de microondas.

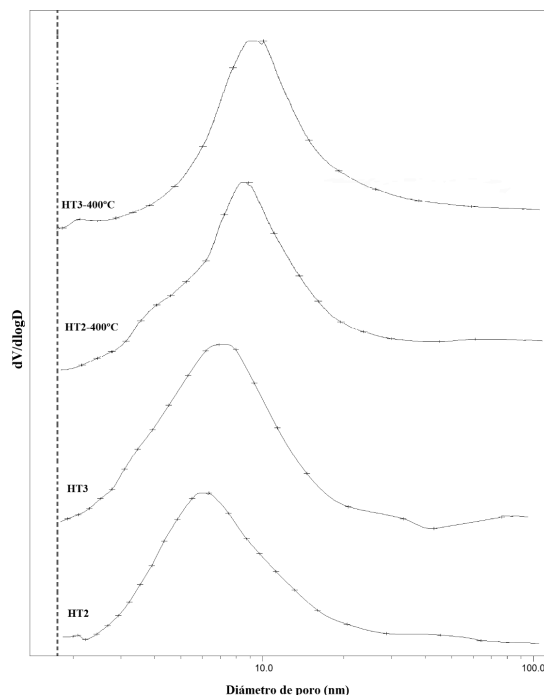


Fig. 5. Distribución del diámetro de poro por el método BJH de los Materiales Mesoporosos Tipo Hidrotalcita obtenidos por el método sol-gel asistido con irradiación de microondas.

fisisorbidos sobre la superficie del sólido lo cual se confirma con el aumento del valor del volumen y tamaño de los poros, como se observa en la Fig. 5.

3.1.4 Análisis térmico

Los perfiles térmicos de los sólidos HT2 y HT3 se muestran en la Fig. 5. Como se puede observar ambos presentan tres picos asociados a dos reacciones endotérmicas (Ramos y col., 1997). Para el caso del material HT2 se puede observar la primera reacción con una pérdida del 19% muestra un pico ancho e intenso centrado alrededor de 103°C el cual se atribuye a la desorción de agua. Un hombro a los 262°C corresponde a la eliminación del agua interlamilar fuertemente ocluida en el sólido; la segunda reacción endotérmica que muestra una pérdida del 26%, centrada a 392°C, es atribuida a la descomposición de los grupos hidroxilo enlazados y a la eliminación parcial de los iones interlaminares; finalmente se obtiene una pérdida de masa del 45% con una estabilidad térmica por debajo de los 400°C. Para el caso del material HT3 el comportamiento es similar con una primera reacción a los 98°C y una pérdida del 16% del agua fisisorbida; un hombro a

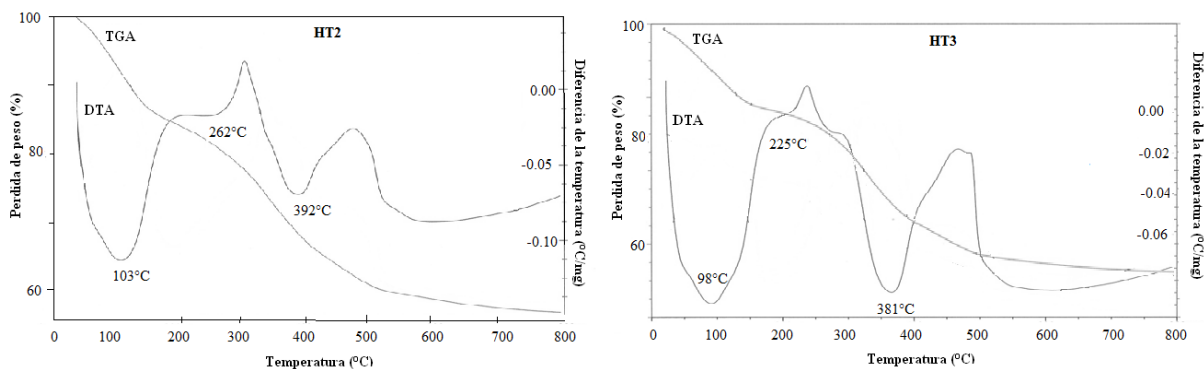


Fig. 6. Perfil térmico de los Materiales Mesoporosos Tipo Hidrotalcita obtenidos por el método sol-gel asistido con irradiación de microondas.

Tabla 1. Propiedades texturales de los Materiales Mesoporosos Tipo Hidrotalcita obtenidos por el método sol-gel asistido con irradiación de microondas.

MTH	Área específica (m ² /g)	Volumen de poro (cm ³ /g)	Tamaño de poro (nm)
HT2	316.6	0.56	5.5
HT3	247.4	0.57	6.9
HT2 400°C	324.2	0.80	9.9
HT3 400°C	259.8	0.83	10.3

los 225°C por la pérdida del agua interlamilar; y un pico a los 381°C asociado a la descarbonatación y deshidroxilación parcial con una pérdida de peso de 32%; con lo cual se tiene una pérdida total del 48% con estabilidad térmica por debajo de los 400 °C.

3.2 Actividad catalítica de los materiales mesoporosos tipo hidrotalcita en la reacción de descomposición del 2-propanol

Las propiedades ácido-base de los sólidos catalíticos pueden ser determinadas por métodos indirectos, los cuales consisten en la descomposición de alcoholes por sitios catalíticos específicos (p. ejem. 2-butano, 3-pentanol, 1-ciclopentiletanol, 2-propanol, etc.).

La determinación de la selectividad de los productos de descomposición del 2-propanol sobre la superficie de un catalizador permite identificar la presencia de sitios ácidos tipo Brønsted y Lewis que orientan la reacción hacia la formación de propeno mediante un procesos de deshidratación; o por el contrario la presencia de sitios básicos que favorecen la formación de acetona por medio de una reacción de deshidrogenación (Wang y col., 2003). Ciertos catalizadores pueden llevar a cabo de manera adicional la reacción de eterificación hacia isopropileter la cual

se lleva a cabo también en sitios ácidos (Rekoske y Barteu, 1997). En la Fig. 7 se muestran las reacciones de descomposición del 2-propanol en función del tipo de sitios catalíticos.

En la Fig. 8 se muestra la selectividad de los catalizadores HT2 y HT3 activados a 400°C en la reacción de descomposición del 2-propanol hacia los productos de reacción. Como se puede observar en el caso de catalizador HT2-400°C presentan una mayor selectividad hacia propeno, alcanzando un máximo de 84.16% en un tiempo de 3 minutos y estabilizándose a partir de los 10 minutos en 59.8%, con una disminución de manera significativa conforme pasa el tiempo hasta 44.44%; en donde dicha disminución está acompañada de un aumento gradual en la selectividad hacia acetona del 16.12% a los 3 minutos, la cual llega a alcanzar valores de 42.98% en tiempos de reacción de 100 minutos. En el caso del catalizador HT3-400°C muestra una mayor selectividad a propeno a partir de 84.16% la cual disminuye a los 10 minutos a 80.49% y a partir de ahí se mantiene constante.

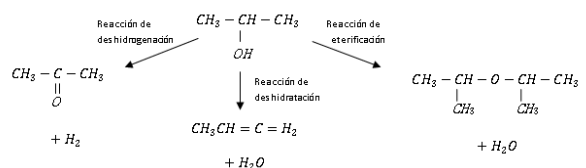


Fig. 7. Reacciones de descomposición del 2-propanol.

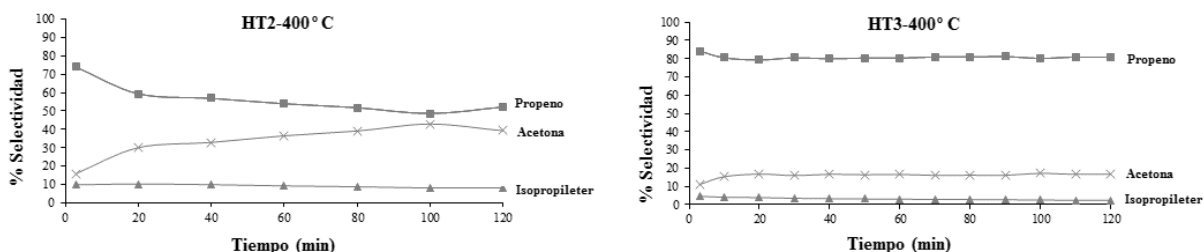


Fig. 8. Selectividad de la reacción de 2- propanol de los Materiales Mesoporosos Tipo Hidrotalcita obtenidos por el método sol-gel asistido con irradiación de microondas calcinados a 400°C.

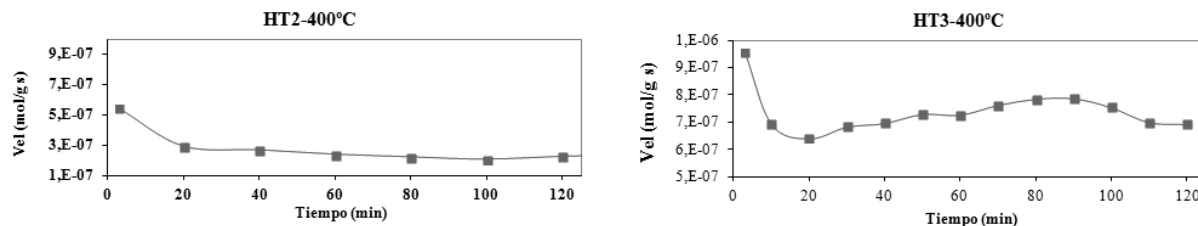


Fig. 9. Velocidad de Conversión de la reacción de 2- propanol de los Materiales Mesoporosos Tipo Hidrotalcita obtenidos por el método sol-gel asistido con irradiación de microondas calcinados a 400°C.

Tabla 2. Porcentaje de selectividad en la reacción de descomposición de 2-propanol de los Materiales Mesoporosos Tipo Hidrotalcita obtenidos por el método sol-gel asistido con irradiación de microondas.

	% de selectividad			Velocidad de reacción $\times 10^7 (\text{mols}^{-1}\text{g}^{-1})$	Velocidad de reacción $\times 10^{10} (\text{mols}^{-1}\text{m}^{-2})$
	Propeno	Isopropileter	Acetona		
HT2 400°C	59.38	10.46	30.15	2.90	8.9
HT3 400°C	80.49	4.13	15.37	6.91	26.6

Ambos catalizadores presentan una mayor selectividad hacia propeno la cual está asociada con la presencia de sitios ácidos, preferentemente del tipo Lewis generados gracias a la carga residual positiva de las interláminas, en donde el enlace C-O y un enlace C-H vecino del 2-propanol se rompen formando el enlace π del propeno mediante un mecanismo de eliminación E_2 . De forma similar los sitios básicos formados por los hidroxilos en la superficie de las láminas de los MMTH producen la abstracción del hidrógeno del alcohol favoreciendo la formación del grupo carbonilo con la subsecuente liberación del H- el cual se enlaza con el protón abstraído liberándose como H_2 . Finalmente para el caso de la formación del isopropileter esta se lleva a cabo en sitios ácidos mediante procesos de reacción SN_1 con la abstracción inicial del grupo hidroxilo del 2-propanol formando un carbocatión que sufre un ataque nucleofílico por parte de una segunda molécula de 2-propanol para así formar el enlace tipo éter. Por lo tanto se puede apreciar que ambos catalizadores son anfotéricos

dado que presentan tanto sitios ácidos como básicos, aunque son mayoritariamente catalizadores ácidos. Para el caso del sólido HT3-400°C presenta mayor selectividad y estabilidad en la conversión del 2-propanol a propeno e isopropileter, debido a que el sólido presenta una mayor cantidad de sitios ácidos generados por la presencia de la fase $Mg_6Al_2O_8(OH)_2$ formada a partir de la deshidroxilación parcial de la hidrotalcita que ocurre a los 381°C. Por otro lado el sólido HT2-400°C presentan una menor proporción de la fase $Mg_6Al_2O_8(OH)_2$ debido a que la deshidroxilación ocurre a los 392°C.

En la Fig. 9 se comparan las velocidades de reacción de los catalizadores durante la reacción de descomposición del 2-propanol en donde se puede ver que el catalizador HT3 es más activo al alcanzar velocidades de reacción del orden de 10^6 , lo cual está asociado con una mayor cantidad de sitios catalíticamente activos. Para ambos catalizadores la velocidad de inicio de la reacción es mayor, pero que a partir de los 20 minutos tiende a ser constante.

En la Tabla 2 se compilan los resultados óptimos de la selectividad y de la velocidad de reacción obtenidos de la descomposición del 2-propanol a una temperatura de reacción de 250°C en un tiempo de 10 minutos sobre los catalizadores HT2-400°C y HT3-400°C.

Como se puede observar el catalizador HT3-400°C presentar mejores propiedades ácidas y una mayor velocidad de reacción por metro cuadrado de superficie catalíticamente activa alcanzando los $26.6 \times 10^{10} \text{ mols}^{-1} \text{ m}^{-2}$.

3.3 Capacidad máxima de adsorción de cromo (VI) por materiales mesoporosos tipo hidrotalcita

Los resultados obtenidos para la adsorción de cromo (VI) con el empleo de MMTH se muestran en la Tabla 3. Mediante el manejo matemático de las isotermas de adsorción se determinó la capacidad máxima de remoción empleando el modelo linealizado de las isotermas de Langmuir de acuerdo con la Ec (1):

$$\frac{C_f}{Q} = \frac{1}{Q_{max}K} + \frac{C_f}{Q_{max}} \quad (1)$$

y se complementó el estudio con el modelo matemático de Freundlich de acuerdo con la Ec. (2):

$$\ln Q = \log K_f + \frac{1}{n} \ln C_f \quad (2)$$

Dado que ambos modelos son los modelos típicos de un proceso de adsorción (Casey, 1997; Rahamani y col., 2011); donde C_f es la concentración de cromo (VI) final en el equilibrio; Q_{max} es la capacidad de

remoción máxima; K es la constante de Langmuir y K_f es la constante de Freundlich.

En la Figura 10 se muestran las isotermas de Langmuir y de Freundlich para los materiales HT2 y HT3. Comparando ambas isotermas se observa que el modelo de Langmuir tiene un mejor ajuste, en comparación con el modelo de Freundlich.

En la tabla 3 se muestran los parámetros de adsorción obtenidos de los modelos probados, la capacidad de remoción de los sólidos así como el ajuste de los modelos.

De acuerdo con los resultados obtenidos, ambos modelos de Langmuir y de Freundlich ajustan muy bien, sugiriendo que el proceso de remoción no ocurre solo de manera homogénea, como sería el caso si solo ajustara al modelo Langmuir, sino que es un fenómeno complejo de adsorción heterogénea en la superficie porosa del sólido.

La capacidad máxima de adsorción de cromo (VI) presenta valores de 44 y 45 mg de cromo (VI) / g de MMTH para HT2 y HT3 respectivamente, demostrando que los sólidos obtenidos tienen una buena capacidad de remoción de cromatos, esto sin que la relación Mg/Al tenga un efecto determinante sobre dicha capacidad. Otro factor que no muestra tener un efecto significativo es el área específica dado que como se puede observar, a pesar de que el sólido HT2 tiene un área 25% mayor que el sólido HT3, esta diferencia no modifica las propiedades adsorptivas de los materiales.

Los valores obtenidos de la capacidad máxima de adsorción de los MMTH probados resultan ser prometedores para su empleo en la remoción de Cr(VI) dado que esta

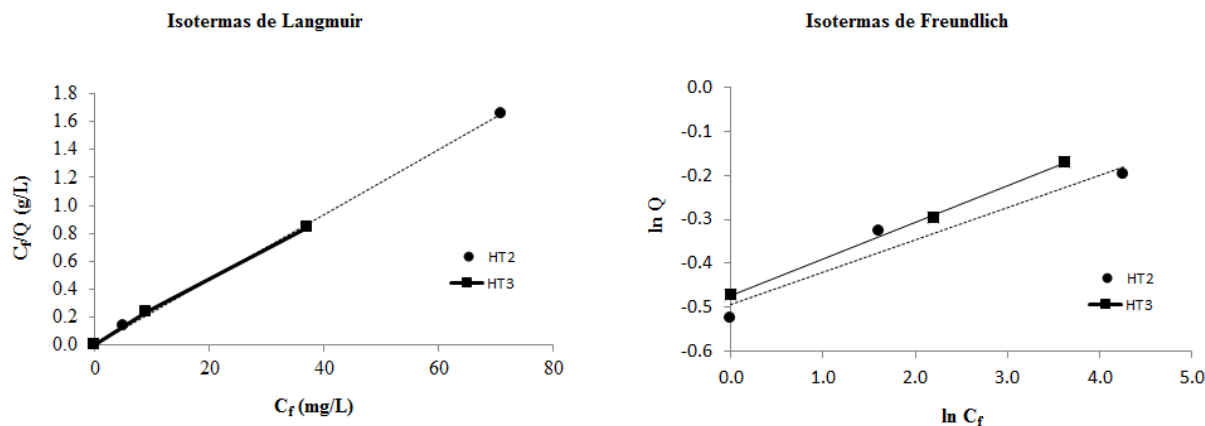


Fig. 10. Isotermas de adsorción de Langmuir y Freundlich de los Materiales Tipo Mesoporosos Tipo Hidrotalcita obtenidos por el método sol-gel asistido con irradiación de microondas.

Tabla 3. Parámetros de adsorción y capacidad de Remoción de cromo(VI) obtenidos del modelo de Langmuir y de Freundlich de los Materiales Mesoporosos Tipo Hidrotalcita obtenidos por el método sol-gel asistido con irradiación de microondas.

	Langmuir			Freundlich		
	Q_{max} (mg/g)	K (L/mg)	R^2	K_f (mg/g)	n	R^2
HT2	44	6	0.999	32	14	0.932
HT3	45	5	0.998	33	12	0.998

capacidad es mayor que la reportada para otros materiales como pueden ser carbón activado con una Q_{max} de 1.16mg/g (Pan y col., 2005), zeolitas naturales y sintéticas con 5.5mg/g (Zheng y col. 2004), e incluso algunos materiales tipo hidrotalcita sintetizados por el método de coprecipitación que presentan una capacidad de 16.3mg/g (Alvarez y col. 2007).

Conclusiones

La combinación de los métodos de síntesis de vanguardia, proceso sol-gel e irradiación con microondas resultan ser una buena opción para la obtención de materiales con propiedades catalíticas y adsorbentes. El proceso sol-gel tiene la ventaja de favorecer la obtención de materiales a la medida de acuerdo con las propiedades requeridas para una aplicación determinada. El proceso sol-gel puede ser optimizado al remplazar el tratamiento térmico a base de reflujo, por un sistema de microondas puntual y altamente energético que contribuya a la mejora de las propiedades estructurales, texturales y térmicas de los materiales para mejorar su actividad catalítica y capacidad adsorbente. En particular, los sólidos obtenidos bajo las condiciones de síntesis descritas presentan la fase cristalina tipo hidrotalcita confirmando la efectividad del método para la preparación de Materiales Mesoporosos Tipo Hidrotalcita. El empleo de precursores metálicos con aniones voluminosos resulta ser efectivo al contribuir a una mayor estabilidad térmica, al aumento de la porosidad y a la disminución de la cristalinidad, favoreciendo los procesos de adsorción tanto para la actividad catalítica como para la capacidad de remoción de iones metálicos tóxicos. Estos materiales presentan una estabilidad térmica hasta 400°C, temperatura a la cual los materiales evolucionan a una mezcla de $Mg_6Al_2O_8(OH)_2$ con óxidos metálicos. Los sólidos no tratados y tratados térmicamente a 400°C presentan áreas específicas superiores a los 200m²/g con mesoporos y una

distribución de tamaño de poro homogénea. Los catalizadores tratados térmicamente a 400°C son activos para la descomposición del 2-propanol dando una mayor selectividad a propeno, indicando que los catalizadores sintetizados por el método sol-gel asistido con irradiación de microondas son preferentemente ácidos. Finalmente, los MMTH presentan una buena capacidad máxima de remoción de cromatos de soluciones acuosas con valores de 44 y 45mg de cromo (VI)/g de material, en donde la capacidad no se ve afectada por la relación Mg/Al ni con la diferencia de áreas específicas.

Agradecimientos

A las divisiones de Ciencias Naturales y Exactas, y de Ingenierías de la Universidad de Guanajuato, al departamento de Catálisis de la UAM-Iztapalapa, al CONACYT y al PROMEP.

Nomenclatura

HT	hidrotalcita
MMTH	Materiales Mesoporos Tipo Hidrotalcita
Mg	magnesio
Al	aluminio
Mg/Al	relación de concentración de magnesio y aluminio
M^{2+}	metal divalente
M^{3+}	metal trivalente
x	fracción molar del metal trivalente
1-x	fracción molar del metal divalente
B	moles de agua
BET	Brunauer, Emmett, Teller
FTIR	infrarrojo con transformadas de Fourier
DRX	difracción de rayos X
DTA	Análisis Térmico Diferencial
TGA	Análisis Termogravimétrico
u.a.	Análisis Termogravimétrico
B	brucita
P	brucita
C_f	concentración final

Q	cantidad removida de sorbato/g de adsorbente
Q_{max}	cantidad máxima removida de sorbato/g de adsorbente
K	constante de Langmuir
K_f	constante de Freundlich

Referencias

- Alvarez-Ayuso, E., Nugteren, H.W. (2005) Purification of chromium (VI) finishing wastewaters using calcined and uncalcined Mg-Al-CO₃-hydrotalcite. *Water Resources* 39, 2535-2542.
- Aramendia, M.A., Borau, V., Jiménez, C., Marinas, J.M., Porras, A. y Urbano, F.J. (1994). Dehydration-dehydrogenation of 2-propanol as a model reaction for acid-base characterization of catalysts. *Reaction Kinetics and Catalysis Letter* 53, 397-404.
- Benito, P., Labajos, F.M., Rocha, J. y Rives, V. (2009). Microwaves and layered double hydroxides: a smooth understanding. *Pure Application Chemical* 81, 1459-1471.
- Belloto, M., Rebours, B., Clause, O. y Lynch, J. (1996). A reexamination of hydrotalcite crystal chemistry. *Journal of Physic Chemical* 100, 8527-8534.
- Casey, T.J. (1997). *Unit Treatment Processes in water and wastewater engineering*, Ed. John Wiley and Sons Ltd., USA, Pp. 113-114.
- Cavani, F., Trifiro, F. y Vaccari, A. (1991). Hydrotalcite-type anionic clays: preparation. Properties and applications. *Catalysis Today* 11, 173-301.
- Goh, K. H., Lim, T.T. y Dong, Z. (2008). Application of layered double hydroxides for removal oxyanions: a review. *Water Research* 42, 1343-1368.
- Jackson, S.D. y Hargreaves, J.S.J. (2009). *Metal Oxides Catalysis*, Editorial Wiley VCH, Germany, Pp 421-423.
- Jitianu, M., Balasoïu, M., Zaharescu, M., Jitianu, A. y Ivanov, A. (2000). Comparative Study of Sol-Gel and Coprecipitated Ni-Al Hydrotalcites. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 19, 453-457.
- López, T., Bosch, P., Ramos, E., Gómez, R., Novaro, O., Acosta, D. y Figueras, F. (1996). Synthesis and characterization of sol-gel hydrotalcites structure and texture. *Langmuir* 12, 189-192.
- Mills, S. J., Christy, A.G., Genin, J.M.R., Kameda, T. y Colombo, F. (2012). Nomenclature of the hydrotalcite super group: natural layered double hydroxides. *Mineralogical Magazine* 76, 1289-1336.
- Miyata, S. (1983). Anion exchange properties of hydrotalcite like compounds. *Clays and Clay Minerals* 31, 305-311.
- Oh, J.M., Biswick, T.T. y Choy, J.H. (2009) Layered nanomaterials for green materials. *Journal Materials Chemical* 29, 2553-2563.
- Othman, M.R., Helwania, Z., Martunusa, W. y Fernando, J. N. (2009). Synthetic hydrotalcites from different routes and their application as catalysts and gas adsorbents: a review. *Applied Organometallic Chemistry* 23, 335-346.
- Pan, G.X., Ni, Z.M., Fang, C.P., Wang, L.G., Chen, J.B. (2005). Studies on adsorption of Cr (VI) from aqueous solutions onto Zn/Al-layered double hydroxides. *Journal of Zhejiang University of Technology* 33, 334-336.
- Rahmani, A.R., Samadi, M.T., Noroozi, R. (2011). Hexavalent chromium removal from aqueous solutions by adsorption onto synthetic nano size valent iron (nZVI). *World Academy of Science, Engineering and Technology* 50, 80-83.
- Ramos, E., Lopez, T., Bosch, P., Asomoza, M. y Gómez, R. (1997). Sol-gel synthesis of hydrotalcite-like compounds. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 8, 437-442.
- Ramos, R.E y Gutiérrez, O.N.L. (2013). Materiales mesoporosos tipo hidrotalcita y sus aplicaciones en catálisis. En: *Aplicaciones Selectas en Catálisis*, (L. Cedeño y M.L. Hernández Eds), Pp. 133-171, Editorial Académica Española, España.
- Reichle, W.T. (1986). Synthesis of anionic clay minerals (mixed metal hydroxides, hydrotalcite). *Solid State Ionics* 22, 135-141.
- Reichle, W., Kang, S.Y. y Everhardt, D.S. (1986). The nature of the thermal decomposition of a catalytically active anionic clay mineral. *Journal of Catalysis* 101, 352-359.

- Rojas, R. (2012). Layered double hydroxides applications as sorbent for environmental remediation. En *Hydroxides: Synthesis, Types and Applications*, (A. Calixto y D. AnalizEds), Pp. 40-73, Editorial Nova Science Publishers Inc. New York, USA.
- Rosa, R. y Leonelli, C. (2013). Microwave - assisted reaction method for the intercalation of carboxylic acid anions into layered double hydroxides. *Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy* 47, 2-23.
- Rouquerol, F., Rouquerol, J. y Sing, K. (1999). *Adsorption By Powders And Porous Solids: Principles Methodology And Applications*, Editorial Academic Press, San Diego, USA.
- Sharma, S.K., Kushwaha, P.K., Srivastava, V.K., Bhatt, S.D. y Jasra, R.V. (2007). Effect of Hydrothermal Conditions on Structural and Textural Properties of Synthetic Hydrotalcites of Varying Mg/Al Ratio. *Industrial Engineering Chemical Research* 46, 4856-4865.
- Taylor, H.F.W. (1973). Crystal structures of some double hydroxide minerals. *Mineralogical Magazine* 39, 377-389.
- Tichit, D., Rolland, A., Prinetto, F., Fetter, G., Martínez, M.J., Valenzuela, M.A., Bosch, P. (2002). Comparison of the structural and acidic-base properties of Ga- and Al-containing layered double hydroxides obtained by microwave irradiation and conventional aging of synthesis gels. *Journal of Materials Chemistry* 12, 3832-3838.
- Trifiro, F. y Vaccari, A. (1996). Hydrotalcite anionic clays (Layered double hidroxides) En: *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, (J.L. Atwood, J.E.D. Davies, D.D. Mac Nicol, F. Vogtle, F. Eds.), Pp. 251-291, Pergamon Press: Oxford, U.K.
- Wang, J.A., Chen, L.F., López, T., Gómez, R. y Novaro, O. (2003). Dehydrogenation and dehydration of isopropanol catalysed with sol-gel MgO-Al₂O₃ oxide. En *Emerging fields in Sol-Gel Science and Technology* (D. Avnir y M. Aergert Eds), Pp. 78-84. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Holland.
- Wang, Q., Huang, H., Guo, Z., Chen, L., Liu, Y., Chang, J., Zhong, Z., Luo, J. y Borgna, A. (2012). Morphology and composition controllable synthesis of Mg-Al-CO₃ hydrotalcites by tuning the synthesis pH and the CO₂ capture capacity. *Applied Clay Science* 55, 18-26.
- Zheng, L.B., Ye, Y., Ji, S.S. (2004). Adsorption of chromium (VI) by Mg/Al- layered double oxides. *Diq. Hua.*, 33, 208-214.