



UTILIZACIÓN DE MICROONDAS Y ULTASONIDOS EN LA PREPARACIÓN DE HECTORITAS MESOPOROSAS PARA SU APLICACIÓN COMO SOPORTES DE CATALIZADORES DE COBRE EN LA REACCIÓN CATALÍTICA DE HIDROGENÓLISIS DE GLICEROL A 1,2-PROPANODIOL.
Tatiana Sánchez Motta

Dipòsit Legal: T-1802-2011

ADVERTIMENT. La consulta d'aquesta tesi queda condicionada a l'acceptació de les següents condicions d'ús: La difusió d'aquesta tesi per mitjà del servei TDX (www.tesisenxarxa.net) ha estat autoritzada pels titulars dels drets de propietat intel·lectual únicament per a usos privats emmarcats en activitats d'investigació i docència. No s'autoritza la seva reproducció amb finalitats de lucre ni la seva difusió i posada a disposició des d'un lloc aliè al servei TDX. No s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant al resum de presentació de la tesi com als seus continguts. En la utilització o cita de parts de la tesi és obligat indicar el nom de la persona autora.

ADVERTENCIA. La consulta de esta tesis queda condicionada a la aceptación de las siguientes condiciones de uso: La difusión de esta tesis por medio del servicio TDR (www.tesisenred.net) ha sido autorizada por los titulares de los derechos de propiedad intelectual únicamente para usos privados enmarcados en actividades de investigación y docencia. No se autoriza su reproducción con finalidades de lucro ni su difusión y puesta a disposición desde un sitio ajeno al servicio TDR. No se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al resumen de presentación de la tesis como a sus contenidos. En la utilización o cita de partes de la tesis es obligado indicar el nombre de la persona autora.

WARNING. On having consulted this thesis you're accepting the following use conditions: Spreading this thesis by the TDX (www.tesisenxarxa.net) service has been authorized by the titular of the intellectual property rights only for private uses placed in investigation and teaching activities. Reproduction with lucrative aims is not authorized neither its spreading and availability from a site foreign to the TDX service. Introducing its content in a window or frame foreign to the TDX service is not authorized (framing). This rights affect to the presentation summary of the thesis as well as to its contents. In the using or citation of parts of the thesis it's obliged to indicate the name of the author.

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
UTILIZACIÓN DE MICROONDAS Y ULTASONIDOS EN LA PREPARACIÓN DE HECTORITAS MESOPOROSAS PARA SU APLICACIÓN
COMO SOPORTES DE CATALIZADORES DE COBRE EN LA REACCIÓN CATALÍTICA DE HIDROGENÓLISIS DE GLICEROL A 1,2-PROPANODIOL.
Tatiana Sánchez Motta
DL: T. 1802-2011

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
UTILIZACIÓN DE MICROONDAS Y ULTASONIDOS EN LA PREPARACIÓN DE HECTORITAS MESOPOROSAS PARA SU APLICACIÓN
COMO SOPORTES DE CATALIZADORES DE COBRE EN LA REACCIÓN CATALÍTICA DE HIDROGENÓLISIS DE GLICEROL A 1,2-PROPANODIOL.
Tatiana Sánchez Motta
DL: T. 1802-2011

Tatiana Sánchez Motta

Utilización de microondas y ultrasonidos en la preparación
de hectoritas mesoporosas para su aplicación como soportes
de catalizadores de cobre en la reacción catalítica de
hidrogenólisis de glicerol a 1,2-propanodiol.

Tesis doctoral

Dirigido por

Dra. Pilar Salagre Carnero

Dra. Yolanda Cesteros Fernández

Departamento de Química Física e Inorgánica

Universitat Rovira i Virgili



UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
UTILIZACIÓN DE MICROONDAS Y ULTASONIDOS EN LA PREPARACIÓN DE HECTORITAS MESOPOROSAS PARA SU APLICACIÓN
COMO SOPORTES DE CATALIZADORES DE COBRE EN LA REACCIÓN CATALÍTICA DE HIDROGENÓLISIS DE GLICEROL A 1,2-PROPANODIOL.
Tatiana Sánchez Motta
DL: T. 1802-2011



UNIVERSITAT
ROVIRA I VIRGILI

Departament de Química Física i Inorgànica

C/ Marcel·lí Domingo s/n

43007 Tarragona

Tel. 977558137

Fax 977559563

Dra. Pilar Salagre Carnero, profesora titular del Departamento de Química Física e Inorgànica de la Universidad Rovira i Virgili y la Dra. Yolanda Cesteros Fernández, Catedrática del Departamento de Química Física e Inorgànica de la Facultad de Química de la Universidad Rovira i Virgili.

HACEMOS CONSTAR:

Que este trabajo titulado "Utilización de microondas y ultrasonidos en la preparación de hectoritas mesoporosas para su aplicación como soportes de catalizadores de cobre en la reacción catalítica de hidrogenólisis de glicerol a 1,2-propanodiol", que presenta Tatiana Sánchez Motta, ha sido realizado bajo nuestra dirección en el Departamento de Química Física e Inorgànica de esta universidad.

Tarragona, Octubre de 2011

Dra. Pilar Salagre Carnero.

Dra. Yolanda Cesteros Fernández

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
UTILIZACIÓN DE MICROONDAS Y ULTASONIDOS EN LA PREPARACIÓN DE HECTORITAS MESOPOROSAS PARA SU APLICACIÓN
COMO SOPORTES DE CATALIZADORES DE COBRE EN LA REACCIÓN CATALÍTICA DE HIDROGENÓLISIS DE GLICEROL A 1,2-PROPANODIOL.
Tatiana Sánchez Motta
DL: T. 1802-2011

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
UTILIZACIÓN DE MICROONDAS Y ULTASONIDOS EN LA PREPARACIÓN DE HECTORITAS MESOPOROSAS PARA SU APLICACIÓN
COMO SOPORTES DE CATALIZADORES DE COBRE EN LA REACCIÓN CATALÍTICA DE HIDROGENÓLISIS DE GLICEROL A 1,2-PROPANODIOL.
Tatiana Sánchez Motta
DL: T. 1802-2011

*Dedicada a mi familia, el más
grande pilar y apoyo que Dios
puso en mi vida.*

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
UTILIZACIÓN DE MICROONDAS Y ULTASONIDOS EN LA PREPARACIÓN DE HECTORITAS MESOPOROSAS PARA SU APLICACIÓN
COMO SOPORTES DE CATALIZADORES DE COBRE EN LA REACCIÓN CATALÍTICA DE HIDROGENÓLISIS DE GLICEROL A 1,2-PROPANODIOL.
Tatiana Sánchez Motta
DL: T. 1802-2011

Agradecimientos

A lo largo de estos 4 años son muchas las personas a las que tengo que agradecer, aunque las palabras siempre se quedan cortas quiero expresar aquí un poco de lo mucho que agradezco y valoro cada una.

Quisiera empezar dando un especial agradecimiento a las doctoras Pilar Salagre y Yolanda Cesteros, por abrirme las puertas de GreenCat, por brindarme la oportunidad de trabajar a su lado y hacer de estos 4 años una gran experiencia.

Pilar muchas gracias por la confianza que depositaste en mi, por tu dedicación, disponibilidad y por siempre apoyarme en cada uno de los caminos que tomo esta investigación, por tu paciencia cuando las cosas no salían como esperábamos y por siempre estar dispuesta a explicarme aquellas cosas que no me quedaban claras, aprendí mucho con tu ayuda y apoyo, Muchísimas Gracias.

Yolanda gracias por siempre tener una palabra de aliento, por tu ayuda y paciencia en cada corrección (tanto en inglés como en castellano), por tu disponibilidad en todo momento, por los mil tramites que hiciste para poder estar aquí y por ultimo pero no menos importante por los buenos momentos compartidos.

También quiero agradecer al doctor Agustín Bueno de la Universidad de Alicante por brindarme la oportunidad de trabajar en su grupo, por su ayuda y por sus importantes contribuciones en el desarrollo de esta tesis, fue un tiempo corto pero muy provechoso.

Agradezco muy especialmente a Rita Marimon por su apoyo siempre que perdía la imagen en TEM, por las buenas charlas e historias (aun tenemos música por compartir ☺), a Merce Moncusí, Mariana Stefanova, Lukas Vojkuvka y Nuria Argany quienes siempre estuvieron dispuestos a ayudarme y me aportaron un granito de arena para que esta tesis se realizara. A Francesc Guirado por las incontables difracciones de rayos X que realizo y por siempre ayudarme con las muestras urgentes, además de las explicaciones del software e interpretaciones para que todo quedara claro siempre, muchas gracias. A Ramón Guerrero por su apoyo en el mundo de análisis de sólidos por RMN, gracias por hacer el trabajo tan agradable.

También quiero agradecer a María José y Jordi por su ayuda y disponibilidad en todo lo relacionado al laboratorio.

A mis gatitas ☺ Dolores no podría haber tenido una mejor amiga y compañera de laboratorio en estos 4 años, han sido momentos muy especiales, divertidos, llenos

de risas (uno que otro susto :p) pero siempre con un apoyo incondicional y una mano dispuesta ayudar, siempre llevare conmigo incontables recuerdos. Isa definitivamente me enseñaste muchísimo, no había quien manejara mejor todo en el labo que tú, ya te sabias todos los truquitos jejeje gracias por todos los momentos compartidos (siempre recordare las burbujas de jabón ☺) eres una súper gatita. Helen son menos años compartidos pero diría que mejor aprovechados, gracias por aguantarme (la fase tesica :p) por todas las cenas (me llevare todos tus truquitos culinarios ☺), risas, cervezas, paseos, caminatas, comidas, cafés... gracias por todos los buenos momentos eres una gatita genial, una buena amiga y me llevo muy buenos recuerdos, te espero en dos años ;). Susanita, que buenas charlas hemos tenido en el lab, trabajar contigo ha sido muy divertido, me alegro mucho de haberte conocido y de que seas parte de las gatitas, sabes que tienes en mí una amiga siempre y que espero verte por Colombia muy pronto. María, aunque tus pasos por el labo siempre han sido rápidos y vas corriendo de un lado para otro por toda la uni, me encanto trabajar a tu lado, eres una gran persona y estoy segura que serás una gran doctora. Xavi, no trabajamos mucho juntos pero siempre tuviste un hola y una sonrisa alentadora y eso es algo que siempre he agradecido, mucho ánimo con la escritura. A Fish y Judith les deseo muchísima suerte en el camino, disfruten cada momento, diviértanse con lo que hacen y adelante con la tesis ;)

Estos 4 años también han estado acompañados de muchas personas que en el día a día han acompañado este proceso, dentro de estas personas quiero agradecer muy especialmente a Angélica (Angy) gracias a ti llegue aquí, gracias a ti este doctorado fue posible, gracias a ti mi adaptación a España fue más fácil, gracias por ayudarme en el camino, por las sonrisas y buenos ratos, por mantener esta amistad, por escucharme y hacer parte de este gran camino, espero que siga siendo así aunque los caminos nos lleven a distintos lugares ☺. También quiero agradecer a Vero y Ali, quienes siempre han tenido una sonrisa y una palabra amable en el camino, a los dos les deseo siempre lo mejor. Dentro del mundo de la Homogénea quiero también agradecer a Ariadna, Eva, Sabina, Cris Sole y Merce quienes siempre hicieron los días alegres y los cafés divertidos ☺. Amadeu, Jessi cid, Eli, Jessi Llop gracias por las sonrisas de cada día y las actuaciones estelares en muchos videos jejeje mucha suerte a todos, ya falta menos ;). A los que siempre están de estancia, fuera o en el camino ICIQ-URV Javi, Manuel, Oriol y Cris Pubill éxitos con la tesis, muchas gracias por las charlas y buenos ratos. A los chicos CTQC Jorge animo con esta tesis, que todo te salga bien y que les llegue un poquito más de compañía ;), Henrik, Bernabe, Cyrill y Aitor les deseo buena suerte en el camino y que sigan cosechando éxitos. A todos los nuevos integrantes que la pasen muy bien

estos 4 años y buena suerte en el doctorado. Raquel no creas que me olvide de ti ☺ aunque el tiempo compartido ha sido cortito, te agradezco ser siempre tan alegre y divertida, por las conversaciones en el bus y todos esos ratitos agradables por los pasillos.

Y como olvidar a Fanny, Gloria, Gawaine, Doris, Lourdes, Nicolás, Benjamin, Alex y Cara, cada uno con su amistad y alegría hicieron que esos días en que las cosas no funcionan, fueran divertidos y llevaderos, y a pesar de que el tiempo y la distancia hicieron diferentes caminos para todos siempre los recordare con mucho cariño.

También quiero incluir a Martha, Western y William mucha suerte en las nuevas etapas y en lo que queda de doctorado, gracias por siempre tener una sonrisa amiga y una palabra de aliento, a Nicole y Agustín, aunque nunca trabajamos juntos siempre conté con su ayuda, con gestos amables y buenas conversaciones, gracias.

A la gente de Catheter que compartió conmigo congresos, comidas y horas de laboratorio, Mayra, Iuliana, Kaveh, Beteley, Daniel gracias por cada explicación y ayuda en el laboratorio.

Por supuesto este camino no habría sido completo sin esas grandes personas que me brindaron su amistad, apoyo y que han sido mi familia en Tarragona.

Carito, las palabras se quedan cortas para agradecerte todos los buenos momentos en estos 4 años, los consuelos cuando fueron necesarios, los regaños cuando me los merecía ☺, la amistad incondicional, el aguantarme y vivir conmigo estos 2 años, por siempre poder contar contigo, te voy a extrañar muchísimo pero espero que el camino no nos aleje demasiado y sigamos viviendo bien cerquita ;) Gracias por tu amistad, Carito eres de esas personas para mí, que siempre vivirán en el presente ☺. Rony (pichurri), primero que todo animo con la tesis ya la tienes a un pelito ;) y segundo eres de los mejores regalos que pude encontrar en esta tierra inhóspita :D cada risa, cada abrazo, cada lagrima, cada consejo, cada regaño, cada palabra tierna todo siempre será parte de mi, gracias especialmente por todo el apoyo que me has dado estos últimos meses ya te dije una vez que tu hacías que mis pies se mantuvieran en el suelo, te quiero mucho pichurrito y no te vayas muy lejos para poder vernos más seguido ;). Adri, tu siempre has sido de esas personitas especiales que me ha escuchado y hecho sentir acompañada en el camino, gracias por los bombones, cafés, coca colas y especialmente los perritos jejejej, gracias por los consejos y palabras de aliento cuando la energía estaba en el suelo, gracias por las buenas conversaciones y especialmente gracias por tu amistad. Alejito, estos

últimos meses has sido una pequeña luz en la oscuridad, gracias por aguantarme cuando estaba a punto de enloquecerme, gracias por los mensajes de aliento y las palabras de apoyo, gracias por ser un amigo tan especial y dejarme ser parte de ese grupito selecto que llamas amigos, te espero por Cali ;). Pedro (pequeño Kung Fu Pan) eres otro de los regalitos que recibí en Tarragona y que Dios me puso en el camino, has sido un apoyo incondicional para mí, me aguantaste más de una pataleta y aun así seguiste siendo mi amigo, gracias por acompañarme en esas noches de traspasada con un mensaje, con tu ayuda o un saludito, gracias por todas las conversaciones existenciales y buenos ratos ☺ y por a tu forma muy peculiar, ser tan especial, te quiero mucho. Luisete (wikiman) cuando por fin entiendo todo lo que dices la distancia nos separa :P jeje muchas gracias pequeño salmantino por enseñarme tantas cosas, seguro que nunca más encontrare a un hombre enciclopédico como tu :D pero ya sabes que te espero por Cali el próximo verano ;). Tati, gracias por brindarme tu amistad y acompañarme en el camino, espero que estos añitos que te quedan por aquí estén llenos de buenos momentos y buenos amigos, nos vemos por Colombia ;). Gemma, muchos éxitos en el camino, gracias por mostrarme siempre ese lado amable y amistoso, me encanta que seas parte del grupo ;). Oscar, ánimo con el doctorado, ya sé que no ha sido fácil pero seguro que cada momento vivido valdrá la pena, gracias por las sonrisas y buenos ratos. Santi, María, y Gustavo aunque los momentos compartidos han sido pocos, son momentos para recordar ;) mucha suerte en lo que queda de doctorado☺. Carlos éxitos en el camino, ya sea aquí en España o en Colombia te deseo lo mejor.

Y aunque muchas veces la distancia es inevitable no puedo dejar por fuera a mi queridísimo Oli, my dear, tu ausencia ha sido más difícil de lo que te imaginas, el APA sin ti no es lo mismo, ya sabes Oli que mi casa es tu casa cuando quieras, nunca espere conocer un francesito tan especial como tu ☺ pero me alegro muchísimo de haberlo hecho, gracias por tu gran amistad. Isa, peque se que llegaras muy lejos, eres una persona de admirar, fuerte y luchadora, que bueno haber sido parte de un pedacito de tu historia, eres una gran amiga peque y una gran mujer. Norbert y Vanessa, siempre llevare conmigo muy buenos recuerdos no solo en Tarragona si no en los paseos y viajes juntos, espero verlos por Colombia☺.

También tengo que agradecer a todos los que hicieron que me sintiera como en mi tierra, Ramoncito, éxitos con el postdoc y ya sabes cuando tenga trabajo iré a visitarte ;), Ferna, como ya sé que eres todo un profesor seguro que el doctorado será uno de muchos triunfos, espero que nos volvamos a encontrar. Carlitos, se que llegaras muy lejos, eres una gran persona y un gran amigo (ni sombra del fuchi jeje), muchos éxitos en todo, te lo mereces ;), Jhonsito, sigue cosechando éxitos y

animo escribiendo la tesis ;), Migueeee que todos los planes y metas te salgan súper bien espero que nos encontremos por Colombia ;), Javier aunque comenzar cueste un poco, animo que seguro que te ira súper bien, un abracito y ya sabes que cualquier cosa de química cuentas conmigo ☺, Cesarín a pesar que siempre dices q bailo muy mal y que soy creída, me caes súper bien y siempre te recordare con mucho cariño, nadie prepara arepas tan buenas como tú, te espero para la feria ;). Sarita eres una de esas amigas como pocas, aunque no nos vemos muy seguido siempre he podido contar contigo y las tardes de cafecitos y shopping siempre han estado buenísimas, animo con los estudios y nunca pierdas la fe ;) que estoy segura que llegaras muy lejos, Camilo, Maryluz y Gozde animo y éxitos con el doctorado y espero que el camino los llene de muchísimas cosas lindas.

Y como olvidarme de toda la gente que conocí en la Isla del Mojito, tengo un agradecimiento muy especial a Magdita, quien siempre me ha hecho sentir como en casa y quien me ha tratado como una más de la familia, ya sabes que te espero por tu tierra de adopción y que siempre tendrás un lugarcito en mi corazón igual que isabelita ☺, a Neus, Mireia, Isa, Pipe, Ramón, Vero, Dianita, Marina y Alejandro Acosta gracias por los momentos compartidos, por los bailes y sonrisas que siempre he encontrado y esa actitud amigable en todo momento.

Por supuesto en estos 4 años me sentí como en casa más de una vez y me llevo un recuerdo muy especial de mi estancia en Alicante, Robi, me parece increíble la forma en que empezó nuestra amistad, pero me alegro muchísimo de que haya sido así, se que en el camino nos seguiremos encontrando y pa las que sea siempre ;), gracias por ser esa gran persona que eres. Noelia, nunca espere encontrar una persona tan dispuesta a ayudar, tan amable y divertida como tú, me alegra mucho nuestra amistad y tengo que darte las gracias por haberme ayudado tanto y por ser tan paciente conmigo, espero me visites ;), Franz, ya sabes que por la feria te espero ;), gracias por tu paciencia, por tu ayuda, por los cafecitos y por las mil explicaciones y planeación de experimentos, además de las buenas charlas y traguitos por alicante, la pasamos muy bueno ☺, Pepa, gracias por ser siempre tan especial, por las sonrisas cada día, por los postrecitos ☺, gente como tú no se encuentra todos los días. Vero y Miriam, definitivamente me encanto trabajar con las dos y compartir tan buenos ratos fuera y dentro de la uni, Mirian, Mateus, Izaskun, Venus, David, Erika, Sonia, Zinab, Sole, Mayer, Ivonne, Ariana, Jess, Giovanni, Ernesto, Monica, Aroldo y Cristina, gracias por ese granito de arena que pusieron para hacerme pasar buenos momentos, gracias por incluirme en los cafés, las comidas, las salidas y por dejarme ser uno más de ustedes, gracias por hacer que mi estancia en Alicante fuera tan agradable y divertida ☺.

A los amigos que me han acompañado desde antes de que esta aventura empezara. Ivon (Piojito), nunca creí que estando tan lejos nos encontráramos, pero me alegro que así haya sido porque es una prueba de que siempre será así ;) ya sabes que eres como una hermana para mí y solo puedo decir, Gracias a Dios por ponerte hace tantos años en mi camino. Linis, gracias por siempre estar tan pendiente, por darme esas frases de ánimo cuando eran necesarias y por siempre tener tu apoyo en todo, gracias por los buenos ratos que pasamos tanto aquí como en Madrid y sobre todo gracias por tu amistad, te espero por Cali, animo con ese doctorado, se que llegaras súper lejos ;). Toñito, gracias por ser mi confidente, por escucharme y preocuparte por mí, por recibirme en tu casa y mantener esta amistad siempre a flote sin importar distancia, clima o inclemencias. Richard, gracias por cada buen momento que hemos compartido, por ser mi guía oficial en Madrid jeje, por tu amistad y bueno nos espera la lechona ;). Juanchis, espero que la vida te llene de muchas cosas maravillosas, espero que cuando vayas a Colombia nos veamos y que esta amistad siga siendo siempre así de especial ;). Paisis, Kyke y Meli, que les puedo decir que ya no sepan, sin importar el lugar, la hora o el tiempo, tenemos una amistad que no tiene barreras y que nunca las tendrá, los quiero montones y siempre los llevo en mi corazón. Chiqui y Yusy, así no hablemos muy seguido se que siempre seremos amigas y por lo menos ya estaremos más cerquita ;). Mariita gracias por siempre ser un apoyo, una luz y una amiga sin igual. Andresito y Silvin, los he extrañado por montones, gracias por no permitir que la distancia nos separara. Kata y Juank, gracias por escucharme y estar siempre tan pendientes de mí. Leidy Magnolia, Leidy Maritza, Zeleny, Carolina Balanta, Helena, Benjamin, Fernando Javier y Eliza, les quiero dar las gracias por abrirme las puertas siempre y por compartir conmigo buenos y malos momentos. Chris, gracias por que estos 4 años siempre has estado a mi lado, siempre me has acompañado, cuidado, escuchado y protegido, porque sin importar las circunstancias fuiste incondicional, gracias por tu gran corazón y por siempre ser tan especial conmigo, me diste mucha de la fuerza que necesitaba para lograr este sueño.

A mí adorada familia, tías y tíos, primas y primos, abuelas y abuelos, gracias por sus oraciones, por sus mensajes, por sus pensamientos, por su compañía en la distancia y por las alegrías en la cercanía.

Gus, eres mi hermanito, gracias porque sin importar el que ni el cómo me das tu cariño, me escuchas y me consientes (aunque sé que lo que más has extrañado es no tener a quien molestar ☺), siempre contaras conmigo para lo que sea.

Por último, quiero dar mi más grande agradecimiento a mi mamá, mi papá y mi hermano, gracias por todos los sacrificios, el empeño y el amor con que me han

educado, gracias por impulsarme cada día a salir adelante, a dar más de mi misma, gracias por consolarme en esos días de desesperación, gracias por poner su fe en mi, gracias por cada día de mi vida estar a mi lado, gracias por ser mis amigos, gracias por darme su amor siempre, gracias por ser mi más grande tesoro y ante todo gracias a Dios por darme tan maravillosa familia.

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
UTILIZACIÓN DE MICROONDAS Y ULTASONIDOS EN LA PREPARACIÓN DE HECTORITAS MESOPOROSAS PARA SU APLICACIÓN
COMO SOPORTES DE CATALIZADORES DE COBRE EN LA REACCIÓN CATALÍTICA DE HIDROGENÓLISIS DE GLICEROL A 1,2-PROPANODIOL.
Tatiana Sánchez Motta
DL: T. 1802-2011

Índice

Capítulo 1.

1.	Introducción general	1
1.1.	Arcillas	2
1.2.	Esmectitas	4
1.3.	Hectoritas	7
1.4.	Revalorización del glicerol	11
1.5.	Bibliografía	14

Capítulo 2.

2.	Objetivos	20
----	-----------	----

Capítulo 3.

3.	Parte experimental	23
3.1.	Preparación de hectoritas deslaminadas utilizando sal cuaternaria	24
3.2.	Preparación de hectoritas mesoporosas con “pilares de silicato”	26
3.3.	Preparación de hectoritas mesoporosas utilizando polivinilpirrolidona	27
3.4.	Preparación de hectoritas microporosas	28
3.5.	Preparación de catalizadores de cobre soportados en hectoritas mesoporosas	29
3.6.	Tecnologías utilizadas en la síntesis de hectoritas	32
3.6.1.	Microondas	32
3.6.2.	Ultrasonidos	33
3.7.	Técnicas de caracterización de muestras	36
3.7.1.	Fisorción de nitrógeno	36
3.7.2.	Difracción de rayos X (DRX)	39
3.7.3.	Espectroscopía FT-IR	41
3.7.4.	Espectroscopía UV/Vis y capacidad de intercambio catiónico (C.E.C)	42

3.7.5.	Microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía de energía dispersiva (EDS)	43
3.7.6.	Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	45
3.7.7.	Análisis termogravimétrico (TGA)	46
3.7.8.	Plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES)	46
3.7.9.	Fluorescencia de rayos X (XRF)	47
3.7.10.	Resonancia magnética nuclear de ²⁹ Si (RMN)	47
3.7.11.	Reducción a temperatura programada y Quimisorción de N ₂ O (TPR)	49
3.8.	Test Catalítico	50
3.9.	Bibliografía	52
Capítulo 4.		
4.	Síntesis de hectoritas mesoporosas con utilización de microondas y ultrasonidos	55
4.1.	Introducción	56
4.1.1.	Arcillas mesoporosas	56
4.1.1.1.	Arcillas mesoporosas deslaminadas	56
4.1.1.2.	Arcillas apilaradas	59
4.1.2.	Aplicaciones de la técnica microondas	67
4.1.3.	Síntesis con ultrasonidos	70
4.2.	Hectoritas mesoporosas deslaminadas	73
4.2.1.	Caracterización de las hectoritas mesoporosas deslaminadas preparadas por el método de Iwasaki	73
4.2.1.1.	Hectorita deslaminada utilizando la sal cuaternaria cloruro de dimetildioctadecilamonio (S ₁)	73
4.2.1.2.	Hectorita mesoporosa deslaminada utilizando la sal cuaternaria cloruro de trimetildodecilamonio (S ₂)	80
4.3.	Hectoritas mesoporosas con “pilares de silicato”	104
4.3.1.	Caracterización de la hectorita mesoporosa con “pilares de silicato” preparada según el método de Torii	104
4.3.1.1.	Hectorita mesoporosa utilizando la sal cuaternaria cloruro de dimetildioctadecilamonio (S ₁)	104

4.3.1.2.	Hectorita mesoporosa con “pilares de silicato” preparadas con cloruro de trimetildodecilamonio (S_2)	115
4.4.	Catalizadores de cobre soportados en hectoritas mesoporosas	127
4.4.1.	Caracterización de los catalizadores de cobre soportados en hectoritas mesoporosas	127
4.5.	Bibliografía	138
Capítulo 5.		
5.	Hidrogenólisis del glicerol	143
5.1.	Introducción	144
5.2.	Comportamiento catalítico en la reacción de hidrogenólisis de glicerol de catalizadores de cobre soportados en algunas de las hectoritas deslaminadas preparadas	151
5.2.1.	Catalizadores de cobre soportados en la hectoritas deslaminadas preparadas con tratamiento hidrotérmico a pH 12	151
5.2.2.	Catalizadores de cobre soportados en la hectoritas deslaminadas con tratamiento hidrotérmico a pH 10	156
5.2.3.	Catalizadores de cobre soportados en la hectoritas deslaminadas con tratamiento hidrotérmico a pH 7	159
5.3.	Comportamiento catalítico en la reacción de hidrogenólisis del glicerol de catalizadores de cobre soportados en las hectoritas apilaradas con “pilares de silicato”	164
5.3.1.	Catalizadores de cobre soportados en las hectoritas con “pilares de silicato” preparadas mediante el método de Torii por tratamiento hidrotérmico a pH 10 y 12	164
5.4.	Estudio del mecanismo de reacción	168
5.5.	Estudio de diversos materiales micro y mesoporosos en la reacción de hidrogenólisis del glicerol	174
5.5.1.	Catalizadores de cobre soportados en las hectoritas preparadas utilizando polivinilpirrolidona	174
5.5.1.1.	Caracterización de las hectoritas	174

5.5.1.2.	Actividad catalítica de los catalizadores de cobre soportados en las hectoritas preparadas utilizando polivinilpirrolidona	178
5.5.2.	Catalizadores de cobre soportados en las hectoritas microporosas	180
5.5.2.1.	Caracterización de las hectoritas microporosas	180
5.5.2.2.	Actividad catalítica de los catalizadores de cobre soportados en las hectoritas microporosas	183
5.5.3.	Hidrotalcitas	185
5.5.4.	Aerogeles y Liogeles	189
5.6.	Bibliografía	193
Capítulo 6.		
6.	Conclusiones	197

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
UTILIZACIÓN DE MICROONDAS Y ULTASONIDOS EN LA PREPARACIÓN DE HECTORITAS MESOPOROSAS PARA SU APLICACIÓN
COMO SOPORTES DE CATALIZADORES DE COBRE EN LA REACCIÓN CATALÍTICA DE HIDROGENÓLISIS DE GLICEROL A 1,2-PROPANODIOL.
Tatiana Sánchez Motta
DL: T. 1802-2011

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
UTILIZACIÓN DE MICROONDAS Y ULTASONIDOS EN LA PREPARACIÓN DE HECTORITAS MESOPOROSAS PARA SU APLICACIÓN
COMO SOPORTES DE CATALIZADORES DE COBRE EN LA REACCIÓN CATALÍTICA DE HIDROGENÓLISIS DE GLICEROL A 1,2-PROPANODIOL.
Tatiana Sánchez Motta
DL: T. 1802-2011

Capítulo 1

Introducción General

1. INTRODUCCION GENERAL

1.1. Arcillas.

Las arcillas se definen tradicionalmente como silicatos laminares, en los que las láminas están formadas por capas de octaedros de $M(O, OH)_6$ (donde $M=Al^{3+}$, Mg^{2+} , Fe^{3+} o Fe^{2+}) y capas de tetraedros, principalmente de $Si(O, OH)$. Sus dimensiones son generalmente inferiores a los $2 \mu m$.¹

Entre sus propiedades se encuentran:

- Anisotropía en las láminas o partículas.
- Existencia de diferentes tipos de superficies: externa, superficie de los bordes y la interna o interlaminar.
- La facilidad con que la superficie externa y en ocasiones también la superficie interna pueden ser modificadas (por adsorción, intercambio, etc.).
- Plasticidad.
- Endurecimiento por secado o calentamiento.

Los diferentes filosilicatos se clasifican en grupos en base a su composición química y estructura cristalina. Según la estructura cristalina se clasifica en dos grupos: estructuras 1:1, que se generan por la combinación entre una capa tetraédrica y una capa octaédrica (TO), y estructuras 1:2, que se generan por la combinación entre una capa tetraédrica, una capa octaédrica y una tercera capa tetraédrica (TOT).

La combinación TOT puede ser dioctaédrica cuando dos tercios de las posiciones octaédricas se encuentran ocupadas por cationes trivalentes o trioctaédrica cuando todas las posiciones octaédricas están ocupadas por cationes divalentes.²

Tabla 1. Clasificación de algunas arcillas tipo 1:1 y tipo 1:2.³

Carga/Unidad fórmula	Especies dioctaédricas	Especies trioctaédricas
Serpentina – Grupo Caolines/ ~ 0	Caolinita $(Si_2)^{IV}(Al_2)^{VI}O_5(OH)_4$	Serpentina $(Si_2)^{IV}(Mg_3)^{VI}O_5(OH)_4$
Talco – Grupo Pirofilita ~ 0	Pirofilita $(Si_4)^{IV}(Al_2)^{VI}O_{10}(OH)_2$	Talco $(Si_4)^{IV}(Mg_3)^{VI}O_{10}(OH)_2$
Grupo Esmectica/ ~ 0,2 – 0,6	Montmorillonita $(Si_4)^{IV}(Al_{2-y}Mg_y)^{VI}O_{10}(OH)_2, yM^+.nH_2O$ Beidelita $(Si_{4-x}Al_x)^{IV}(Al_{2-y}Mg_y)^{VI}O_{10}(OH)_2, yM^+.nH_2O$	Hectorita $(Si_4)^{IV}(Mg_{3-y}Li_y)^{VI}O_{10}(OH)_2, yM^+.nH_2O^*$ Saponita $(Si_{4-x}Al_x)^{IV}(Mg_3)^{VI}O_{10}(OH)_2, xM^+.nH_2O$
Grupo Vermiculita/ ~ 0,6 – 0,9	Vermiculita $(Si_{4-x}Al_x)^{IV}(Al_{2-y}Mg_y)^{VI}O_{10}(OH)_2, (x+y)M^+$	Vermiculita $(Si_{4-x}Al_x)^{IV}(Mg_{3-y}M_y^{3+})^{VI}O_{10}(OH)_2(x-y)/2Mg^{2+}$
Grupo Micas flexibles/ ~ 0,9 – 1,0	Caledonita $(Si_{4-x}Al_x)^{IV}(Fe_{2-y}Mg_y)^{VI}O_{10}(OH)_2(x+y)K^+$ Muscovita $(Si_3Al)^{IV}(Al_2)^{VI}O_{10}(OH)_2, K^+$	Lepidolita $(Si_{4-x}Al_x)^{IV}(Mg_{3-y}Li_y)^{VI}O_{10}(OH)_2(x+y)K^+$ Flogopita $(Si_3Al)^{IV}(Mg_3)^{VI}O_{10}(OH)_2, K^+$
Grupo Micas Frágiles/ 2,0	Margarita $(Si_2Al_2)^{IV}(Al_2)^{VI}O_{10}(OH)_2, Ca^{2+}$	Clintonita $(SiAl_3)^{IV}(Mg_2Al)^{VI}O_{10}(OH)_2, Ca^{2+}$

* En este mineral algunos grupos hidroxilos son reemplazados por fluoruros.

Las arcillas son materiales muy versátiles y miles de millones de toneladas se emplean en la fabricación de materiales cerámicos, en construcción, en la industria farmacéutica y como adsorbentes, catalizadores, soporte de catalizadores e intercambiadores iónicos.

Entre las arcillas descritas, se conocen como arcillas catiónicas aquellas que contienen láminas de aluminosilicatos cargadas negativamente que se neutralizan con cationes que se localizan en el espacio interlaminar junto con moléculas de agua.⁴ En la naturaleza también existen las conocidas como arcillas aniónicas. Éstas tienen láminas de hidróxidos metálicos tipo brucita positivamente cargadas, que se neutralizan con aniones localizados en el espacio interlaminar donde también se encuentran moléculas de agua. Las arcillas catiónicas son las que se conocen de forma general como arcillas.

1.2. Esmectitas.

Entre las diferentes arcillas, el grupo de las esmectitas tienen una especial relevancia. Su importancia radica en la capacidad de sustitución isomórfica de cationes en la red, la capacidad de expansión interlaminar conocida como swelling y sus propiedades de intercambio catiónico (CEC).

Las esmectitas son arcillas catiónicas cuya estructura aparece representada en la figura 1. En las esmectitas de tipo dioctaédrico la sustitución de cationes trivalentes por cationes divalentes en la capa octaédrica genera un exceso de carga negativa en la lámina. De forma similar, en las trioctaédricas la sustitución de los cationes divalentes por cationes monovalentes también genera una carga negativa en las láminas. Estas características abren la posibilidad para su uso en diferentes aplicaciones.

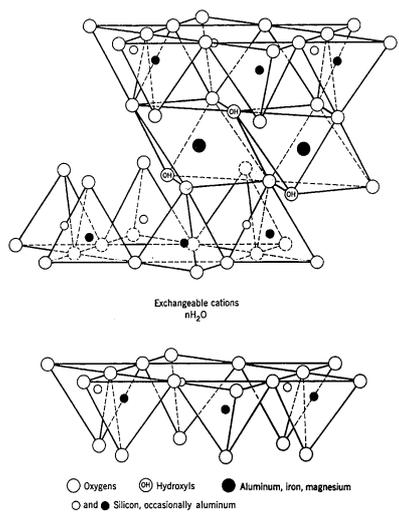


Figura 1. Estructura de la esmectita.

Las esmectitas más comunes son la hectorita entre las trioctaédricas y la montmorillonita entre las dioctaédricas, por sus aplicaciones industriales, debido a sus capacidades de intercambio catiónico, áreas superficiales y propiedades catalíticas y de adsorción.⁵

En las esmectitas, el Al, Fe, Mg y algunas veces el Li ocupan las posiciones octaédricas mientras que el Si y a veces el Al ocupan las posiciones tetraédricas. Varios cationes, de forma habitual el Na⁺ y el Ca²⁺, ocupan el espacio interlaminar. Las fórmulas más representativas de esta familia se muestran en la tabla 2.⁶

Tabla 2. Esmectitas minerales típicas.

Mineral	Fórmula de esmectitas típicas
Montmorillonita	$\text{Ca}_{0.35}[\text{Mg}_{0.70}\text{Al}_{3.30}](\text{Si}_{8.0})\text{O}_{20}(\text{OH})_4$
Beidelita	$\text{Na}_{0.7}[\text{Al}_{4.0}](\text{Si}_{7.3}\text{Al}_{0.7})\text{O}_{20}(\text{OH})_4$
Hectorita	$\text{Na}_{0.6}[\text{Li}_{0.6}\text{Mg}_{5.4}](\text{Si}_{8.0})\text{O}_{20}(\text{OH})_4$
Saponita	$\text{Na}_{0.9}[\text{Mg}_6](\text{Si}_{7.1}\text{Al}_{0.9})\text{O}_{20}(\text{OH})_4$

Una característica importante de las esmectitas para aplicaciones catalíticas es su tamaño de partícula. Por ejemplo, la superficie determinada por adsorción de N_2 según el método BET decrece cuando aumenta el tamaño de partícula, aunque los valores obtenidos corresponden principalmente a superficie externa ya que sólo la superficie externa es accesible al N_2 y para moléculas de mayor tamaño el acceso es incluso menor. La facilidad de intercambio catiónico también está relacionada con el tamaño de partícula, aunque el CEC (capacidad de intercambio catiónico) también depende del pH del medio y del tipo de catión a intercambiar.

En función de su composición las esmectitas exhiben centros ácidos de Brønsted y de Lewis, los primeros conformados por los grupos OH mientras que los centros ácidos de Lewis son los cationes interlaminares o las posiciones catiónicas de la lámina deficientemente coordinada.⁴

Las esmectitas no sólo cuentan con centros ácidos, también pueden contener centros con propiedades redox. Estas propiedades pueden inducirse por la presencia de cationes intercambiables como Cu^{2+} , Fe^{3+} , Ag^+ o Ru^{3+} .

Por otro lado, las esmectitas cuentan con la característica de swelling en medios líquidos, con un incremento de la distancia entre sus láminas que facilita el intercambio de los cationes y la difusión de los reactivos y productos en procesos catalíticos.

Entre las numerosas aplicaciones en que se han utilizado esmectitas cabe destacar:

- Síntesis orgánica como catalizador o como soporte catalítico en las siguientes reacciones: Condensación, Adición, Isomerización, Oligomerización, Esterificación, Friedel-Crafts, Diels-Alder, Heck, Suzuki o reacciones asimétricas.⁷⁻¹⁰
- Fotocatálisis, como soporte de metales u óxidos metálicos, como óxido de zinc,¹¹ óxido de cobre,¹² dióxido de titanio^{13, 14} y óxido de hierro.¹⁵
- Tratamiento de residuos nucleares, para la adsorción de Th(IV),¹⁶ U(VI)^{17, 18} y Eu(III),¹⁹ cationes radioactivos de aguas contaminadas.
- En la industria farmacéutica, como excipiente, o para la liberación controlada de fármacos.^{20,21}
- La preparación de nanocomposites a base de polímeros y arcillas.^{22,23}

1.3. Hectoritas.

Como se mencionó con anterioridad, dentro del grupo de las esmectitas se encuentra la hectorita, caracterizada por una estructura cristalina trioctaédrica 1:2.

Las suspensiones de hectorita presentan una alta viscosidad y otras atractivas propiedades reológicas que la hacen una arcilla mineral muy valiosa para aplicaciones industriales. Se han desarrollado diferentes procedimientos para sintetizar hectoritas.

Procedimientos de obtención a baja temperatura.

En 1941 Strese y Hofmann fueron los primeros científicos que estudiaron la formación de hectoritas a bajas temperaturas, llevando a ebullición una solución de $MgCl_2$ y ácido silícico en presencia de $Ca(OH)_2$, NaOH y KOH por un tiempo menor a 20 horas, obteniendo una hectorita de baja cristalinidad en una matriz de gel amorfo. Estos resultados se mantuvieron al variar el pH entre 5 y 9.²⁴

En 1954 Calliere y colaboradores²⁵ y el grupo de Henin y Robichet²⁶ obtuvieron un material tipo hectorita partiendo de dos soluciones muy diluidas (~ 10 - 20 mg l^{-1}) de SiO_2 , $FeCl_2$ y sales de Mg^{2+} y Al^{3+} , adicionándolos lentamente a 2 l de agua en ebullición. Haciendo variaciones de pH, los mejores resultados se obtuvieron a pH entre 8 y 9.

En 1960 Granquist y Pollack sintetizaron hectorita mediante tratamiento hidrotérmico a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 1-7 días, a partir de una suspensión acuosa conteniendo $\sim 10\%$ de $Mg(OH)_2$, sílica gel y varias cantidades de NaOH, LiOH y LiF.²⁷

En 1972 Harder trabajó a temperaturas de entre $3 - 60 \text{ }^\circ\text{C}$ empleando meses para el envejecimiento, estableciendo las siguientes condiciones que favorecen la formación de la hectorita.

- Bajas concentraciones de sílice en la suspensión; si la concentración de SiO_2 tiene valores altos los precipitados de hidróxido-sílica no cristalizan.

- La formación de la esmectita es posible sólo cuando el precipitado contiene 6% de MgO. Si el contenido de magnesio es menor se obtiene un material amorfo.²⁸
- La composición de los precipitados debe mantener concentraciones similares a la composición de minerales de la esmectita natural.

Decarreu en 1985 desarrolló un procedimiento en que la hectorita se sintetizó a bajas temperaturas (60 – 90 °C durante 2 – 3 semanas) mediante la mezcla de cantidades estequiométricas de metasilicato de sodio con sales metálicas dentro de una solución ácida convirtiéndose en un método de síntesis en el que se puede controlar la homogeneidad, de fácil reproducibilidad y permitiendo producir grandes cantidades de material.²⁹

En todos los casos se requieren largos tiempos de tratamientos hidrotérmicos para obtener una cierta cristalinidad.

Procedimientos de obtención a altas temperaturas.

En 1972 Neumann describió una síntesis que implica la formación de una solución de sales de Mg, Na₂SiO₃, Na₂CO₃ o NaOH y LiF, en un tratamiento hidrotérmico en autoclave a presión entre 10-50 bar y 185-265°C durante 8 horas, obteniendo una buena cristalización.³⁰

Torii y Iwasaki (1987) publicaron un método que consiste en la adición de una solución de MgCl₂ a una solución de Na₂SiO₃ y HNO₃, seguida por la precipitación con una disolución de amoníaco. Se lava el precipitado y se adicionan soluciones de

NaOH o LiOH en cantidades estequiométricas. Finalmente la solución resultante se somete a tratamiento hidrotérmico a temperaturas entre 125-300°C de 1-24 horas.³¹

Respecto a sus aplicaciones se han utilizado en diversos campos entre los que cabe destacar:

- Conductores iónicos en nanocomposites, dispersando la hectorita en etilencarbonato y polietilenglicol dimetiléter, con concentraciones de hectorita entre 5 y 25 % p/p para su posterior aplicación en baterías de ion-litio.³²
 - Fotocatálisis, utilización de las arcillas como soporte de TiO₂ y su aplicación en la eliminación de VOCs (compuestos orgánicos volátiles) como D-limoneno y tolueno, que se encuentran comúnmente en aire de interiores.³³
- 34
- Eliminación de mercurio (II) mediante modificación de las arcillas con agentes sililantes para incrementar su afinidad quelante hacia iones de mercurio, probándose a concentraciones de 140 mg/L, en los que se espera la cobertura máxima de Hg(II) en superficie.³⁵
 - Se han preparado composites de europio y ftalato de samario soportados en hectorita para estudiar su comportamiento luminiscente, observándose un aumento en la intensidad relativa fluorescente de iones lantánidos cuando los complejos lantánidos se impregnaron en la hectorita.³⁶

Sin embargo, las aplicaciones de las hectoritas pueden quedar limitadas como consecuencia del colapso que sufre su estructura a temperaturas relativamente bajas (300 – 400 °C).³⁷ Este hecho ha incentivado el diseño de nuevos procesos

que han dado lugar a arcillas apilaradas o deslaminadas que confieren a la arcilla un incremento en el tamaño de poro y estabilidad térmica para ampliar su campo de aplicación.

1.4. Revalorización del glicerol.

El biodiesel es un biocombustible que tiene como propiedad una combustión más limpia (libre de azufre y compuestos aromáticos) que los combustibles obtenidos a partir del petróleo (diesel y gasolina), ya que se obtiene a partir aceites vegetales que además presentan la característica de ser una materia prima renovable. Su producción cuenta con una tecnología bien probada y las plantas de biodiesel en Europa llevan operando desde 1970.

Químicamente, el biodiesel está constituido por ésteres monoalquílicos de largas cadenas de ácidos grasos que se obtienen por transesterificación de aceites o grasas con metanol en presencia de un catalizador generalmente alcalino (ej. hidróxido de sodio). En esta reacción, se forma como subproducto en grandes cantidades (10% en peso del producto total) glicerol, también conocido como glicerina y que se formula como 1,2,3-propanotriol.

El auge de la producción de biodiesel está planteando el problema de qué hacer con el excedente de glicerol (o glicerina) que se genera como subproducto en el proceso de fabricación de este biocarburante, que cada vez crece más como resultado de su potenciación como alternativa a la utilización de combustibles no renovables como el petróleo.

Por cada tonelada de biodiesel se generan 100 kg de glicerol. Solamente la producción de Alemania del año 2007 fue de 8 millones de toneladas de biodiesel, lo que implica 800.000 toneladas de glicerol, más que el total del consumo mundial de este producto, estimado en 500.000 toneladas/año.

El glicerol se ha venido empleando hasta ahora en cosmética y en algunos productos alimentarios y farmacéuticos. No obstante, estos usos tradicionales son insuficientes para dar salida al glicerol producido actualmente.

Así pues, se está trabajando en el desarrollo de nuevos procesos que permitan la obtención de productos de interés a partir del glicerol. Procesos que serán alternativas sostenibles a las producidas a partir de productos derivados del petróleo utilizando el glicerol como materia prima de plantas químicas que producirían otros productos químicos de más interés y valor comercial.

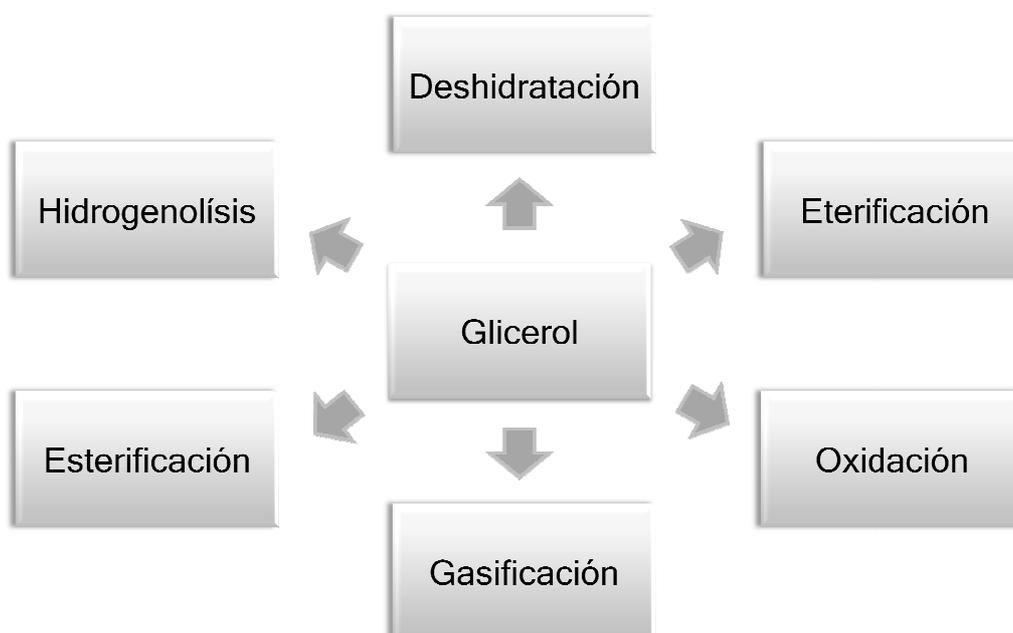


Figura 2. Revalorización del glicerol.

Entre los potenciales usos del glicerol para la producción de compuestos de mayor valor añadido cabe destacar:

- Sustrato de crecimiento de levadura para la producción de proteínas recombinantes.
- Sustrato de fermentación para la producción de 1,3-propanodiol y 1,3-hidroxiopropionaldehído.^{38, 39}
- Precursor de compuestos ópticamente activos.
 - o A partir de glicerol y acetona se obtiene fácilmente el isopropilideno glicerol que posteriormente se utiliza en la preparación de compuestos ópticamente activos.⁴⁰
 - o Producción de ésteres de glicerol ópticamente activos mediante oxidación de glicerol.
- Oxidación de glicerol con catalizadores metálicos como Pt, Pd y Au con promotores electrónicos como Bi y Pb para la obtención de ácido glicérico.⁴¹⁻⁴³
- Hidrogenólisis catalítica de glicerol es una de las rutas más atractivas para obtener glicoles. Metales nobles, como Ru, Pt y Rh soportados, son catalizadores activos en esta reacción.⁴⁴⁻⁴⁸ Se han publicado recientemente estudios empleando catalizadores de Cu como una opción más económica y una alternativa para controlar el cracking en la reacción.⁴⁹⁻⁵³
- Eterificación para obtener éteres y poligliceroles sobre zeolitas o materiales mesoporosos con propiedades ácidas y básicas respectivamente.⁵⁴⁻⁵⁶

- La pirólisis y gasificación son dos alternativas mediante las que es posible obtener productos de degradación como acetaldehído, formaldehído, metanol, o gases de síntesis como CO y H₂.⁵⁷⁻⁵⁸

1.5. Bibliografía.

1. Vieira, A. C. Santos, P. Quimica Nova, 30 (2007). 146.
2. Pinnavaia, T. J. Science. 220 (1983). 365.
3. Bergaya, F. B. Theng, K. G. Lagaly, G. Handbook of Clay Science. Ed. Elsevier. 2006. 15.
4. Vaccari, A. Applied Clay Science. 14 (1999). 161.
5. Carrado, K. A. Applied Clay Science. 17 (2000). 1.
6. Pinnavaia, T. J. Materials Chemistry. Ed. American Chemicals Society. 1995. 289.
7. Sento, T. Shimazu, S. Ichikuni, N. Uematsu, T. Journal of Molecular Catalysis A. 137 (1999). 263.
8. Guidotti, M. Psaro, R. Ravasio, N. Sgobba, M. Carniato, F. Bisio, C. Gatti, G. Marchese, L. Green Chemistry. 11 (2009). 1173.
9. Kawasaki, T. Omine, T. Suzuki, K. Sato, H. Yamagishi, A. Soai, K. Organic and Biomolecular Chemistry. (2009). 1073.
10. Nagendrappa, G. Applied Clay Science. 53 (2011). 106.
11. Liao, C.J. Kuo, S.L. Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers. 38 (2007). 177.
12. Chmielarz, L. Kustrowski, P. Drozdek, M. Dziembaj, R. Cool, P. Vansant, E. Catalysis Today. 114 (2006) 2-3. 319.
13. Zhu, H. Y. Li, J. -Y. Zhao, J. -C. Churchman, G. J. Applied Clay Science. 28 (2005). 79.

14. Rezala, H. Khalaf, H. Valverde, J. L. Romero, A. Molinari, A. Maldotti, A. Applied Catalysis A: General. 352 (2009). 234.
15. Carriazo, J.G. Moreno-Forero, M. Molina, R. A. Moreno, S. Applied Clay Science. 50 (2010). 401.
16. Geibert, W. Usbeck, R. Geochimica et Cosmochimica Acta. 68 (2004) 7. 1489.
17. Korichi, S. Bensmaili, A. Journal of Hazardous Materials. 169 (2009) 780.
18. Ames, L. L. McGarrah, J. E. Walker, B. A. Salter, P. F. Chemical Geology. 35 (1982) 3-4. 205.
19. Bauer, A. Rabung, T. Claret, F. Schäfer, T. Buckau, G. Fnaghänel, T. Applied Clay Science, 30 (2005). 1.
20. Carretero, M. I. Pozo, M. Applied Clay Science, 46 (2009). 73.
21. Aguzzi, C. Cerezo, P. Viseras, C. Caramella, C. Applied Clay Science, 36 (2007). 22.
22. Bandosz, T. Gomez-Salazar, S. Putyera, K. Schwarz, J. A. Microporous Materials. 3 (1994) 1-2. 177.
23. Erdem, M. Say, R. Ersöz, A. Denizli, A. Türk, H. Applied Clay Science. 47 (2010). 223.
24. Strese, H. Hofmann, U. Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie. 247. (1941). 65.
25. Caillere, S. Oberlin, A. Henin, S. Clay Minerals Bulletin, 2 (1954). 146.
26. Henin, S. Robichet, O. Clay Minerals, 2 (1954). 110.
27. Granquist, W. T. Pollack, S. S. Clays and Clay Minerals. 8 (1960). 150.
28. Harder, H. Chemical Geology, 10 (1972). 31.
29. Decarreau, A. Bulletin de Mineralogie. 103 (1980). 579.

30. Neumann B. S., Synthetic clay-like minerals of the smectite type and method of preparation. US Patent 3, 1972. 671,190.
31. Torii, K. Iwasaki, T. Clay Science. 7 (1987). 1.
32. Singhal, R. G. Capracotta, M. D. Martin, J. D. Khan, S. A. Fedkiw, P. S. Journal of Power Sources. 128 (2004). 247.
33. Kibanova, D. Trejo, M. Destailats, H. Cervini-Silva, J. Applied Clay Science. 42 (2009). 563.
34. Ma, J. Jia, Y. Jing, Y. Yao, Y. Sun, J. Applied Clay Science. 47 (2010). 433.
35. Phothitontimongkol, T. Siebers, N. Sukpirom, N. Unob, F. Applied Clay Science. 43 (2009). 343.
36. Ma, J. Jia, Y. Jing, Y. Sun, J. Yao, Y. Wang, X. Spectrochimica Acta Part A. 75 (2010). 855.
37. Sarikaya, Y. Önal, M. Baran, B. Alemdaro. L. T. Clays and Clay Minerals, 48 (2000), 5. 557.
38. Vizoso, M.G. Pinto, S.E. Pasteris, A.M. Strasser de Saad, Food Microbiology. 21 (2004). 111.
39. Sauvageot, N. Gouffi, K. Laplace, J.M. Auffray, Y. International Journal of Food Microbiology, 55 (2000). 167.
40. Molinari, F. Cavenago, K. Romano, S. A. Romano, D. Gandolfi, R. Tetrahedron: Asymmetry, 15 (2004). 1945.
41. Solomon, B.O. Zeng, A. P. Biebl, H. Schlieker, H. Posten, C. Deckwer, W. D. Journal of Biotechnology 39 (1995). 107.
42. Barrault, J. Pouilloux, Y. Clacens, J. Vanhove, M. C. Bancquart, S. Catalysis Today. 75 (2002). 177.
43. Hutchings. G. J. Catalysis Today 100 (2005). 55.
44. Ma, L. He, D. Catalysis Today. 149 (2010). 148.

45. Kusunoki, Y. Miyazawa, T. Kunimori, K. Tomishige, K. Catalysis Communications. 6 (2005). 645.
46. Maris, E. P. Davis, R. J. Journal of Catalysis. 249 (2007). 328.
47. Maris, E. P. Ketchie, W. C. Murayama, M. Davis, R. J. Journal of Catalysis. 251 (2007). 281.
48. Hamzah, N. Alias, A. Samad, W. Z. Kassim, M. Yarmo, M. A. Adv. Materials Research. 173 (2011). 134.
49. Chaminand, J. Djakovitch, L. Gallezot, P. Marion, P. Pinel, C. Rosier, C. Green Chemistry. 6 (2004). 359.
50. Balaraju, M. Rekha, V. Sal Prasad, P. S. Prasad, R. B. N. Lingaiah, N. Catalysis Letters. 126 (2008). 119.
51. Bienholz, A. Blume, R. Knop-Gericke, A. Girgsdies, F. Behrens, M. Claus. P. Journal of Physical Chemistry C 115 (2011). 999.
52. Vasiliadou, E. S. Lemonidou, A. Applied Catalysis A. 396 (2011). 177.
53. Huang, Z. Cui, F. Kang, H. Chen, J. Xia, C. Applied Catalysis A. 366 (2009). 288.
54. Melero, J. A. Iglesias, J. Morales, G. Green Chemistry. 11 (2009). 1285.
55. Lutz, J. Bernhard, G. Reinhard, B. Volkmar, J. Henkel. KGAA. US Patent 5 710 350 (1998). Process for the production of diglycerol.
56. Clacens, J. M. Pouilloux, Y. Barrault, J. Applied Catalysis A: General 227 (2002). 181.
57. Matsumura, Y. Minowa, T. Potic, B. Kersten, S.R.A. Prins, W. van Swaaij W.P.M., van der Beld Bert, Elliott D. C. Neuenschwander, G. G. Kruse, A. Michael, J. Antal. Jr. Biomass and Bioenergy 29(2005) 269.
58. Antal, M.J. Allen, S.G. Schulman, D. Xu, X. Divilio, R.J. Industrial and Engineering Chemistry Research. 39 (2000). 4040.

Capítulo 2

Objetivos

2. Objetivos

Recientemente ha crecido el interés por las arcillas, debido a las diversas aplicaciones tecnológicas en las que pueden ser utilizadas tales como la catálisis, y la preparación de materiales compuestos entre otros. Sin embargo, las arcillas naturales tienen como limitación la baja reproducibilidad de su composición hecho que dificulta la sistematización de algunas propiedades, por lo que, para solventar este inconveniente se han desarrollado diferentes métodos de síntesis. Normalmente, estos métodos incluyen largos tiempos de tratamiento hidrotérmico (desde horas a días) a temperaturas relativamente bajas, o tiempos más cortos bajo condiciones drásticas (altas presiones y temperatura). La implementación de nuevas tecnologías, como las microondas y los ultrasonidos, puede reducir tiempos de síntesis y permitir la obtención de composiciones definidas y homogéneas. En el caso de la tecnología microondas mediante un calentamiento homogéneo y con la irradiación de ultrasonidos en la etapa de mezclas de reactivos para alcanzar una mejor homogeneidad en el material. Por otro lado, en algunos casos como el de la hectorita, sus aplicaciones quedan limitadas por el colapso que sufre su estructura a temperaturas relativamente bajas, hecho que puede inducir problemas de difusión en aplicaciones de adsorción y en catálisis, debido a su microporosidad. Para solucionar estos inconvenientes las hectoritas mesoporosas pueden ser una buena alternativa para tener una mayor estabilidad térmica y al mismo tiempo reducir los problemas de difusión.

El principal objetivo de esta tesis es sintetizar de forma sostenible hectoritas mesoporosas con características reproducibles utilizando microondas y ultrasonidos,

para su posterior aplicación como soportes de catalizadores de cobre en la reacción de hidrogenólisis de glicerol para la obtención del 1,2-propanodiol.

Los objetivos parciales que se plantean son:

- Sintetizar hectorita mesoporosa deslaminada utilizando ultrasonidos en la etapa de mezcla de reactivos. Estudiar la influencia de los ultrasonidos y su tiempo de utilización en las características de la hectorita.
- Sintetizar hectorita mesoporosa deslaminada utilizando irradiación microondas. Estudiar la influencia de la utilización del microondas y el tiempo de calentamiento durante el tratamiento hidrotérmico en las características de la hectorita.
- Estudiar la influencia del pH de tratamiento hidrotérmico y el tipo de sal de amonio cuaternaria, utilizados en la preparación de hectorita mesoporosa deslaminada, sobre las características de la hectorita obtenida.
- Sintetizar de una forma rápida hectorita mesoporosa apilarada (pilares de silicato) utilizando irradiación microondas y estudiar la influencia de la utilización del microondas, pH de envejecimiento, tiempo de envejecimiento y tipo de sal cuaternaria en las características de la hectorita.
- Preparar catalizadores de Cu soportados en hectorita mesoporosa deslaminada (Cu/HD) y Cu soportado en hectorita mesoporosa con pilares de silicato (Cu/HA). La introducción del cobre en los catalizadores Cu/HA y Cu/HD se realizará mediante intercambio catiónico, impregnación y mezcla de sólidos con diferentes porcentajes de cobre.

- Caracterizar las hectoritas y los catalizadores de cobre soportados en hectoritas mediante diferentes técnicas: difracción de rayos X (DRX), Fisisorción de N₂, capacidad de intercambio catiónico (C.E.C), resonancia magnética nuclear de silicio (RMN ²⁹Si), espectroscopia infrarroja (FT-IR), espectroscopia UV/Vis, fluorescencia de rayos X (FRX), inducción de plasma acoplado (ICP-OES), microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía electrónica de transmisión (TEM), reducción a temperatura programada (TPR), quimisorción de N₂O (área metálica) y análisis termogravimétrico (TGA).
- Estudiar y comparar el comportamiento catalítico de los catalizadores de cobre soportado en hectorita mesoporosa deslaminada (Cu/HD) y cobre soportado en hectorita mesoporosa apilarada con pilares de silicato (Cu/HA) en la reacción de hidrogenólisis del glicerol.
- Estudiar y comparar el comportamiento catalítico de los catalizadores de cobre soportados en hectoritas mesoporosas, con otros catalizadores de cobre, unos utilizando diferentes materiales como soportes (hectoritas preparadas por el método de polivinilpirrolidona, hectorita microporosa, aerogeles y liogeles de sílica) y otros preparados utilizando como precursores diferentes hidrotalcitas de cobre.

Capítulo 3

Parte Experimental

En este capítulo se describirán las condiciones experimentales de las técnicas utilizadas para sintetizar las diferentes hectoritas mesoporosas, los catalizadores de cobre soportados en hectoritas y su caracterización. Por último se describirán las condiciones en las que se llevó a cabo la hidrogenólisis del glicerol.

3.1. Preparación de hectoritas mesoporosas deslaminadas utilizando sal cuaternaria.

Este tipo de hectorita se ha preparado siguiendo el método reportado por Iwasaki y colaboradores² introduciendo modificaciones como el uso de ultrasonidos en la etapa de mezcla de reactivos y microondas durante el tratamiento hidrotérmico.

Una solución de silicato de sodio acidificada, se mezcló con $MgCl_2$ y LiF. Después se adicionó LiOH hasta pH 10 o 12 según las muestras (la proporción molar fue Si:Mg:Li = 8.0:5.2:0.8). La solución resultante se mantuvo en ultrasonidos durante 20, 40 y 60 minutos, después se filtró y se lavó hasta pH 7. Otro grupo se mantuvo en ultrasonidos durante 20 minutos y se lavó manteniendo el pH 10 y un último grupo se precipitó a pH 12, se mantuvo en ultrasonidos durante 20 minutos y se filtró manteniendo pH 12. Después se mezclaron con una sal cuaternaria de amonio. Se utilizaron dos tipos de sal; un primer grupo de hectoritas precipitadas a pH 12 se mezclaron con cloruro de dimetildioctadecilamonio (S_1) alternativa a la sal propuesta en la literatura; el segundo grupo de hectoritas deslaminadas, que incluye los 3 pH utilizados, se mezclaron con cloruro de trimetildodecilamonio (S_2) que corresponde a la sal utilizada en el método de referencia, todas en una proporción molar Li:S = 1:1. El tratamiento hidrotérmico se llevó a cabo en reactor cerrado mediante dos métodos, microondas a 180 °C durante 1 h y calentamiento convencional a 180 °C

durante 2 y 48 h. Finalmente los productos se calcinaron a 620 °C bajo flujo de aire durante 75 min. En la tabla 3 se resumen las hectoritas sintetizadas, las condiciones de síntesis de cada una y se indica la nomenclatura de las muestras.

Tabla 3. Condiciones de síntesis de las hectoritas mesoporosas deslaminadas.

Método de Calentamiento y agitación	Temperatura (°C)	Tiempo (h)	Tiempo ultrasonidos	Sal cuaternaria	pH	Nomenclatura
Convencional, magnética	180	2	-	S ₁	12	12HD ₁ (C ₂)
Convencional, magnética	180	48	-	S ₁	12	12HD ₁ (C ₄₈)
Convencional, ultrasonidos	180	48	20	S ₁	12	12HD ₁ (U ₂₀ C ₄₈)
Convencional, ultrasonidos	180	1	20	S ₂	12	12HD ₂ (U ₂₀ C ₁)
Convencional, ultrasonidos	180	1	20	S ₂	12	12HD ₂ (U ₂₀ C ₂)
Microondas, ultrasonidos	180	1	20	S ₂	10	10HD ₂ (U ₂₀ Mw ₁)
Convencional, ultrasonidos	180	1	20	S ₂	10	10HD ₂ (U ₂₀ C ₂)
Microondas, ultrasonidos	180	1	20	S ₂	7	7HD ₂ (U ₂₀ Mw ₁)
Microondas, ultrasonidos	180	1	40	S ₂	7	7HD ₂ (U ₄₀ Mw ₁)
Microondas, ultrasonidos	180	1	60	S ₂	7	7HD ₂ (U ₆₀ Mw ₁)
Convencional, ultrasonidos	180	1	20	S ₂	7	7HD ₂ (U ₂₀ C ₂)
Convencional, ultrasonidos	180	1	40	S ₂	7	7HD ₂ (U ₄₀ C ₂)
Convencional, ultrasonidos	180	1	60	S ₂	7	7HD ₂ (U ₆₀ C ₂)

3.2. Preparación de hectoritas mesoporosas con pilares de silicato.

Estas hectoritas se prepararon siguiendo el método publicado por Torii y colaboradores¹ utilizando en la etapa de tratamiento hidrotérmico en autoclave dos caminos: calentamiento convencional tal como se describe en el procedimiento de la bibliografía e irradiación microondas como método alternativo.

Inicialmente, una solución acidificada de silicato de sodio se mezcló con $MgCl_2$, después se adicionó NaOH hasta pH 10 o 12 según las muestras. El precipitado se filtró, se lavó y se secó. Posteriormente, se mezcló con LiF, en una proporción molar de Si:Mg:Li = 8.0:5.4:0.6. El tratamiento hidrotérmico realizado en microondas se efectuó a 180 °C. El tiempo de irradiación se varió entre 1, 2 y 6 horas. El tratamiento hidrotérmico realizado con calentamiento convencional en autoclave se efectuó también a 180 °C y el tiempo de tratamiento se varió entre 2 y 48 h. Una muestra más se preparó mediante calentamiento convencional a 280 °C durante 2 h. Los productos se lavaron, se secaron y se mezclaron posteriormente con 2 tipos de sales cuaternarias: cloruro de dimetildioctadecilamonio (S_1) utilizado en la bibliografía¹ y cloruro de trimetildodecilamonio (S_2) como una propuesta alternativa, ambas en una proporción molar Li:S = 1:1, y se llevaron a reflujo convencional a 80 °C durante 1 h. Finalmente, los productos se filtraron, se secaron y se calcinaron a 620 °C en flujo de aire durante 75 min. En la tabla 4 se resumen las hectoritas sintetizadas, las condiciones de tratamiento de cada una y se indica la nomenclatura de las muestras.

Tabla 4. Condiciones de síntesis de las hectoritas mesoporosas con pilares de silicato.

Método de Calentamiento	Temperatura (°C)	Tiempo (h)	Sal cuaternaria	pH	Nomenclatura
Convencional	180	2	S ₁	12	12HA ₁ (C ₂)
Convencional	280	2	S ₁	12	12HA ₁ (C ₂) ₂₈₀
Convencional	180	48	S ₁	12	12HA ₁ (C ₄₈)
Microondas	180	2	S ₁	12	12HA ₁ (Mw ₂)
Microondas	180	6	S ₁	12	12HA ₁ (Mw ₆)
Microondas	180	1	S ₂	12	12HA ₂ (Mw ₁)
Convencional	180	1	S ₂	12	12HA ₂ (C ₂)
Microondas	180	1	S ₂	10	10HA ₂ (Mw ₁)
Convencional	180	1	S ₂	10	10HA ₂ (C ₂)

3.3. Preparación de hectoritas mesoporosas utilizando polivinilpirrolidona.

Estas hectoritas se sintetizaron siguiendo el método de Carrado y colaboradores³ introduciendo modificaciones en la etapa de tratamiento hidrotérmico utilizando microondas. Una brucita, recién preparada mediante precipitación, se mezcló con LiF y “fumed” sílica en una proporción molar Si:Mg:Li= 8.00:5.20:1.35. El polímero de polivinilpirrolidona (PM 1.3x10⁶) se adicionó en un 30% en relación al peso respecto al total de gel sólido en una suspensión acuosa en 2% p/p. Esta suspensión se llevó a tratamiento hidrotérmico mediante dos métodos: a reflujo a 100 °C durante 48 h, o con microondas en un reactor cerrado a 100 °C durante 6 h. Los productos se filtraron, lavaron y finalmente se calcinaron a 620 °C bajo flujo de aire durante 12 h. En la tabla 5 se resumen las hectoritas sintetizadas, las condiciones utilizadas y la nomenclatura de las muestras.

Tabla 5. Condiciones de síntesis de las hectoritas mesoporosas con polivinilpirrolidona.

Muestra	Método de Calentamiento	Temperatura (°C)	Tiempo (h)	Nomenclatura
Hectorita	Convencional	100	48	HD _p (C ₄₈)
Hectorita	Microondas	100	6	HD _p (Mw ₆)

En ambas muestras se añadió el 30% p/p de polivinilpirrolidona (PM: 1.3x10⁶)

3.4. Preparación de hectoritas microporosas.

Se sintetizaron dos hectoritas microporosas siguiendo el método de Granquist y Pollack⁴ y el método de Vicente y colaboradores⁵, respectivamente. Inicialmente 135 ml de una suspensión del 3% p/p compuesta por SiO₂, brucita recién preparada mediante precipitación y LiF en una proporción molar SiO₂:Mg(OH)₂:LiF=8:6:2, se agitó vigorosamente por 1 h. En el primer método la muestra se llevo a tratamiento hidrotérmico convencional en autoclave a 120 °C durante 8 días (HC_{8d}), la otra muestra se llevo a tratamiento hidrotérmico en horno microondas a 120 °C durante 8 h (HMw₈). Ambas muestras se filtraron y secaron a 80 °C. En la tabla 6 se resumen las hectoritas sintetizadas, las condiciones utilizadas y la nomenclatura de las muestras.

Tabla 6. Condiciones de síntesis de las hectoritas microporosas.

Método de Calentamiento	Temperatura (°C)	Tiempo	Nomenclatura
Convencional	120	8 días	HC _{8d}
Microondas	120	8 horas	HMw ₈

3.5. Preparación de catalizadores de cobre soportados en hectoritas mesoporosas.

Los catalizadores de cobre soportados en las hectoritas sintetizadas se prepararon mediante 3 métodos: impregnación, mezcla de sólidos con ultrasonidos e intercambio iónico.

Los catalizadores impregnados se prepararon mezclando 1.5 g de hectorita con diferentes volúmenes de una solución de nitrato de cobre en etanol 15 %p/p y agitados en ultrasonidos durante 20 min obteniéndose diferentes cargas de cobre (12.5, 20 y 40 %p/p Cu) tras la rotaevaporación del solvente, calcinación a 450 °C durante 2 h y reducción con hidrógeno puro (2 mL/s) a 300 °C durante 2 h.

El método de mezcla de sólidos con ultrasonidos consistió en una mezcla efectiva de la hectorita y nitrato de cobre hasta la obtención de un sólido homogéneo con una carga de cobre de 40 %p/p. Esto se consigue mediante la adición de decano a la mezcla y su posterior agitación en ultrasonidos durante 20 min. El sólido se separó por decantación, se secó y se calcinó a 450 °C durante 2 h y se redujo con hidrógeno puro (2 mL/s) a 300 °C durante 2 h.

Por último los catalizadores de cobre intercambiados se obtuvieron por agitación de 1.5 g de hectorita en una solución acuosa 0.01 M de nitrato de cobre durante 30 min bajo agitación magnética y 20 min con ultrasonidos. Las muestras se filtraron y se lavaron con agua desionizada. El paso de reducción se llevó a cabo "in situ" bajo las condiciones catalíticas de reacción. En la tabla 7 se resumen los catalizadores de cobre soportados en las diferentes hectoritas mesoporosas.

Tabla 7. Catalizadores de cobre soportados en hectoritas mesoporosas.

Hectorita	Método de preparación	Agitación magnética (min)	Ultrasonidos (min)	Nomenclatura
12HD ₂ (U ₂₀ Mw ₁)	Intercambio	30	20	Cu/12HD ₂ (U ₂₀ Mw ₁) _{Int}
	Impregnación	-	20	Cu/12HD ₂ (U ₂₀ Mw ₁) _{Imp}
	Mezcla de sólidos	-	20	Cu/12HD ₂ (U ₂₀ Mw ₁) _{Sol}
12HD ₂ (U ₂₀ C ₂)	Intercambio	30	20	Cu/12HD ₂ (U ₂₀ C ₂) _{Int}
	Impregnación	-	20	Cu ₁ /12HD ₂ (U ₂₀ C ₂) _{Imp}
	Impregnación	-	20	Cu ₂ /12HD ₂ (U ₂₀ C ₂) _{Imp}
	Impregnación	-	20	Cu ₃ /12HD ₂ (U ₂₀ C ₂) _{Imp}
	Mezcla de sólidos	-	20	Cu/12HD ₂ (U ₂₀ C ₂) _{Sol}
10HD ₂ (U ₂₀ Mw ₁)	Intercambio	30	20	Cu/10HD ₂ (U ₂₀ Mw ₁) _{Int}
	Impregnación	-	20	Cu/10HD ₂ (U ₂₀ Mw ₁) _{Imp}
	Mezcla de sólidos	-	20	Cu/10HD ₂ (U ₂₀ Mw ₁) _{Sol}
10HD ₂ (U ₂₀ C ₂)	Intercambio	30	20	Cu/10HD ₂ (U ₂₀ C ₂) _{Int}
	Impregnación	-	20	Cu/10HD ₂ (U ₂₀ C ₂) _{Imp}
	Mezcla de sólidos	-	20	Cu/10HD ₂ (U ₂₀ C ₂) _{Sol}
7HD ₂ (U ₂₀ Mw ₁)	Intercambio	30	20	Cu/7HD ₂ (U ₂₀ Mw ₁) _{Int}
	Impregnación	-	20	Cu/7HD ₂ (U ₂₀ Mw ₁) _{Imp}
	Mezcla de sólidos	-	20	Cu/7HD ₂ (U ₂₀ Mw ₁) _{Sol}
7HD ₂ (U ₄₀ Mw ₁)	Intercambio	30	20	Cu/7HD ₂ (U ₄₀ Mw ₁) _{Int}
	Impregnación	-	20	Cu/7HD ₂ (U ₄₀ Mw ₁) _{Imp}
	Mezcla de sólidos	-	20	Cu/7HD ₂ (U ₄₀ Mw ₁) _{Sol}
7HD ₂ (U ₆₀ Mw ₁)	Intercambio	30	20	Cu/7HD ₂ (U ₆₀ Mw ₁) _{Int}
	Impregnación	-	20	Cu/7HD ₂ (U ₆₀ Mw ₁) _{Imp}
	Mezcla de sólidos	-	20	Cu/7HD ₂ (U ₆₀ Mw ₁) _{Sol}
7HD ₂ (U ₂₀ C ₂)	Intercambio	30	20	Cu/7HD ₂ (U ₂₀ C ₂) _{Int}
	Impregnación	-	20	Cu/7HD ₂ (U ₂₀ C ₂) _{Imp}
	Mezcla de sólidos	-	20	Cu/7HD ₂ (U ₂₀ C ₂) _{Sol}
7HD ₂ (U ₄₀ C ₂)	Intercambio	30	20	Cu/7HD ₂ (U ₄₀ C ₂) _{Int}
	Impregnación	-	20	Cu/7HD ₂ (U ₄₀ C ₂) _{Imp}
	Mezcla de sólidos	-	20	Cu/7HD ₂ (U ₄₀ C ₂) _{Sol}
7HD ₂ (U ₆₀ C ₂)	Intercambio	30	20	Cu/7HD ₂ (U ₆₀ C ₂) _{Int}
	Impregnación	-	20	Cu/7HD ₂ (U ₆₀ C ₂) _{Imp}
	Mezcla de sólidos	-	20	Cu/7HD ₂ (U ₆₀ C ₂) _{Sol}
12HA ₂ (Mw ₁)	Intercambio	30	20	Cu/12HA ₂ (Mw ₁) _{Int}
	Impregnación	-	20	Cu/12HA ₂ (Mw ₁) _{Imp}
	Mezcla de sólidos	-	20	Cu/12HA ₂ (Mw ₁) _{Sol}
12HA ₂ (C ₂)	Intercambio	30	20	Cu/12HA ₂ (C ₂) _{Int}

Parte Experimental

	Impregnación	-	20	Cu/12HA ₂ (C ₂) _{Imp}
	Mezcla de sólidos	-	20	Cu/12HA ₂ (C ₂) _{Sol}
10HA₂(Mw₁)	Intercambio	30	20	Cu/10HA ₂ (Mw ₁) _{Int}
	Impregnación	-	20	Cu/10HA ₂ (Mw ₁) _{Imp}
	Mezcla de sólidos	-	20	Cu/10HA ₂ (Mw ₁) _{Sol}
10HA₂(C₂)	Intercambio	30	20	Cu/10HA ₂ (C ₂) _{Int}
	Impregnación	-	20	Cu/10HA ₂ (C ₂) _{Imp}
	Mezcla de sólidos	-	20	Cu/10HA ₂ (C ₂) _{Sol}
HD_p(C₄₈)	Intercambio	30	20	Cu/HD _p (C ₄₈) _{Int}
	Impregnación	-	20	Cu/HD _p (C ₄₈) _{Imp}
	Mezcla de sólidos	-	20	Cu/HD _p (C ₄₈) _{Sol}
HD_p(Mw₆)	Intercambio	30	20	Cu/HD _p (Mw ₆) _{Int}
	Impregnación	-	20	Cu/HD _p (Mw ₆) _{Imp}
	Mezcla de sólidos	-	20	Cu/HD _p (Mw ₆) _{Sol}
HC_{8d}	Intercambio	30	20	Cu/ HC _{8d} Int
	Impregnación	-	20	Cu/ HC _{8d} Imp
	Mezcla de sólidos	-	20	Cu/ HC _{8d} Sol
HMw₈	Intercambio	30	20	Cu/ HMw ₈ Int
	Impregnación	-	20	Cu/ HMw ₈ Imp
	Mezcla de sólidos	-	20	Cu/ HMw ₈ Sol

3.6. Tecnologías utilizadas en la síntesis de hectoritas.

3.6.1. Microondas

Microondas es el término con que se identifica a las ondas electromagnéticas en el espectro de frecuencias comprendido entre 300 MHz y 300 GHz. Éstas se han convertido en un popular método para el calentamiento de muestras en el laboratorio ya que es un proceso limpio, económico y un método conveniente de calentamiento obteniéndose buenos rendimientos en tiempos cortos de reacción. El proceso de calentamiento ocurre mediante dos mecanismos principales: conducción iónica y rotación de dipolos.⁶

1. La conducción iónica se da en el caso de la presencia de especies con cargas efectivas. El calentamiento es debido a la resistencia al flujo de iones en el medio.
2. En la rotación de dipolos, la presencia de dipolos permanentes que interactúan con las ondas electromagnéticas, induce la rotación de las moléculas para mantener la alineación de los dipolos, generando colisiones al azar y dando lugar al calentamiento dieléctrico.⁷

En la presente tesis doctoral se ha utilizado la tecnología microondas como una alternativa al calentamiento convencional que se utiliza en el proceso de tratamiento hidrotérmico en la síntesis de hectoritas. El equipo con el que se han realizado los experimentos es un microondas de laboratorio Milestone Ethos Touch Control. El equipo cuenta con 6 reactores autoclave con una capacidad de 85 ml, de forma que en el proceso de síntesis se trabajó con un volumen de 50 ml en cada reactor y se llevó a las 6 posiciones del rotor. La temperatura se controló mediante una sonda en el reactor referencia. La potencia microondas máxima utilizada fue de 800 W.

Para maximizar la homogeneidad del calentamiento, todos los reactores se agitan magnéticamente y el rotor gira mientras el equipo está en funcionamiento.



Figura 3. Equipo microondas (Milestone Ethos Touch Control)

3.6.2. Ultrasonidos.

La aplicación de ultrasonidos es una manera de disminuir tiempos de reacción y lograr homogeneidad en las mezclas de sólidos y en suspensiones. Los ultrasonidos se sitúan en la parte del espectro del sonido con frecuencia de aproximadamente 16 KHz (Fig. 4) que está fuera del rango normal del oído humano. Los efectos producidos por los ultrasonidos son derivados de la creación, expansión y destrucción de burbujas pequeñas que aparecen cuando se está irradiando un

líquido. Este fenómeno llamado cavitación genera agitación y calentamiento del líquido.

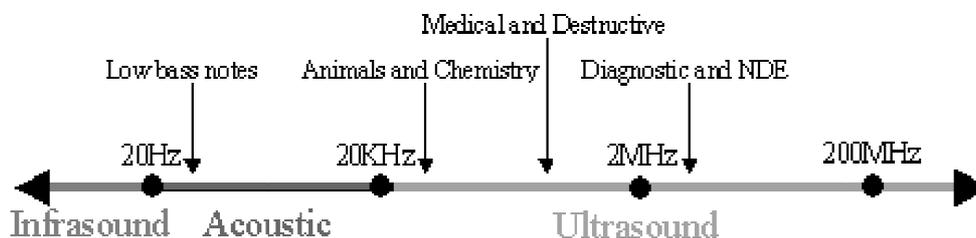


Figura 4. Rangos de frecuencia correspondientes al ultrasonido

En la eficacia del ultrasonido influyen varios factores;

1. La frecuencia, que al aumentar lleva al descenso de la producción e intensidad de cavitación de los líquidos.
2. El solvente, ya que la cavitación produce efectos considerablemente menores en líquidos viscosos o en los que tienen tensiones superficiales más altas.
3. La temperatura, que aumenta la presión de vapor del solvente aumentando el fenómeno de cavitación.
4. La aplicación de gases, que al ser solubles en el solvente implican la formación de un gran número de núcleos adicionales en el sistema.
5. La presión externa, de forma que cuando ésta aumenta, actúa sobre la destrucción de burbujas de cavitación, haciendo los efectos del ultrasonido más rápidos y más violentos en comparación con la presión atmosférica.⁸

Durante el proceso de síntesis de las hectoritas deslaminadas en la etapa de mezcla de reactivos se utilizó un equipo de ultrasonidos ULTRASONS-H 3000838 de marca Selecta (Fig. 5). Se aplicaron diferentes tiempos de ultrasonidos en las muestras (20, 40 y 60 min) manteniendo la temperatura del baño sonicador a temperatura ambiente. También se empleó en la preparación de los catalizadores de cobre mediante los tres métodos utilizados (intercambio, impregnación y mezcla de sólidos), aplicando 20 min de ultrasonidos para cada método.



Figura 5. Ultrasonido ULTRASONS-H 3000838.

3.7. Técnicas de caracterización de muestras.

3.7.1. Fisisorción de nitrógeno.

La técnica de fisisorción de gases es la más habitual en la determinación de áreas superficiales y distribución de tamaños de poros de sólidos. En el caso de la utilización de N_2 , la adsorción del gas se realiza a 77 K. Las isotermas obtenidas (representación del volumen de nitrógeno fisisorbido en el sólido respecto a la presión relativa de nitrógeno) corresponden al proceso de adsorción y desorción del gas en el sólido, produciéndose histéresis cuando la isoterma de adsorción no coincide con la de desorción. Los sólidos se pueden clasificar en función del tipo de isotermas que presentan. Las isotermas de adsorción según la clasificación de Brunauer, Deming y Teller, se pueden agrupar en seis tipos diferentes (Fig. 6):

- La isoterma del tipo I es característica de los sólidos microporosos con una superficie externa muy pequeña. El volumen de gas adsorbido está limitado a la accesibilidad de los microporos.
- La isoterma del tipo II representa la fisisorción de multicapas sobre una superficie plana se relaciona con sólidos no porosos o macroporosos.
- La isoterma del tipo III es característica de interacciones gas-sólido débiles.
- La isoterma del tipo IV es característica de adsorción multicapa acompañada por condensación capilar en mesoporos.
- La isoterma del tipo V se parece a la del tipo III pero nos indica la existencia de mesoporos en el sólido.
- La isoterma tipo VI corresponde a la presencia de un adsorbente energéticamente uniforme, en la que puede observarse una forma escalonada.

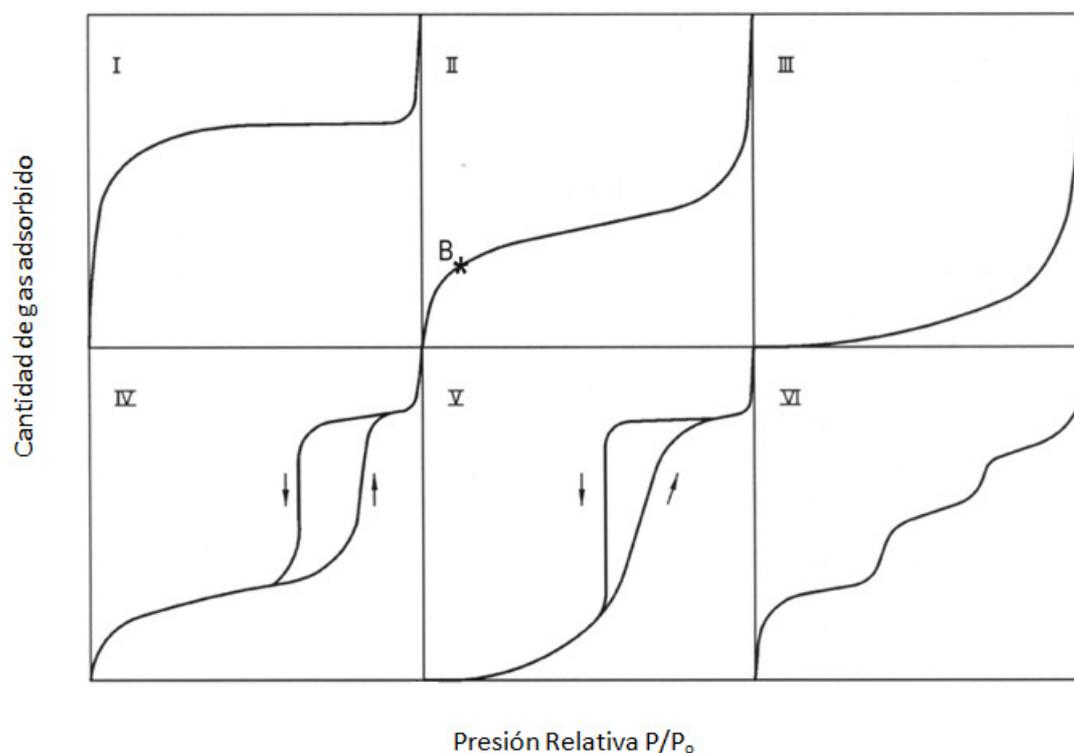


Figura 6. Los seis tipos de isothermas de adsorción siguiendo la notación Brunauer, Deming, Deming y Teller.

La presencia de histéresis entre adsorción y desorción es característica de las isothermas del tipo IV y V es decir de solidos que presentan mesoporosidad. Existen cinco tipos de histéresis según De Boer. Cada tipo de histéresis se relaciona con una forma particular de poro (figura 7).

- Histéresis A es característica de materiales de porosidad tubular con poros abiertos en los extremos.
- Histéresis B es característica de poros formados por láminas cristalinas paralelas separadas por pequeñas partículas o por defectos cristalinos.
- Histéresis C y D vienen del tipo A y B respectivamente. El tipo C está relacionado con poros cónicos y el tipo D corresponde a poros formados por láminas no paralelas.

- Histéresis E indica la presencia de poros con forma de cuello de botella, que significa poros amplios, pero con un cuello estrecho marcado.

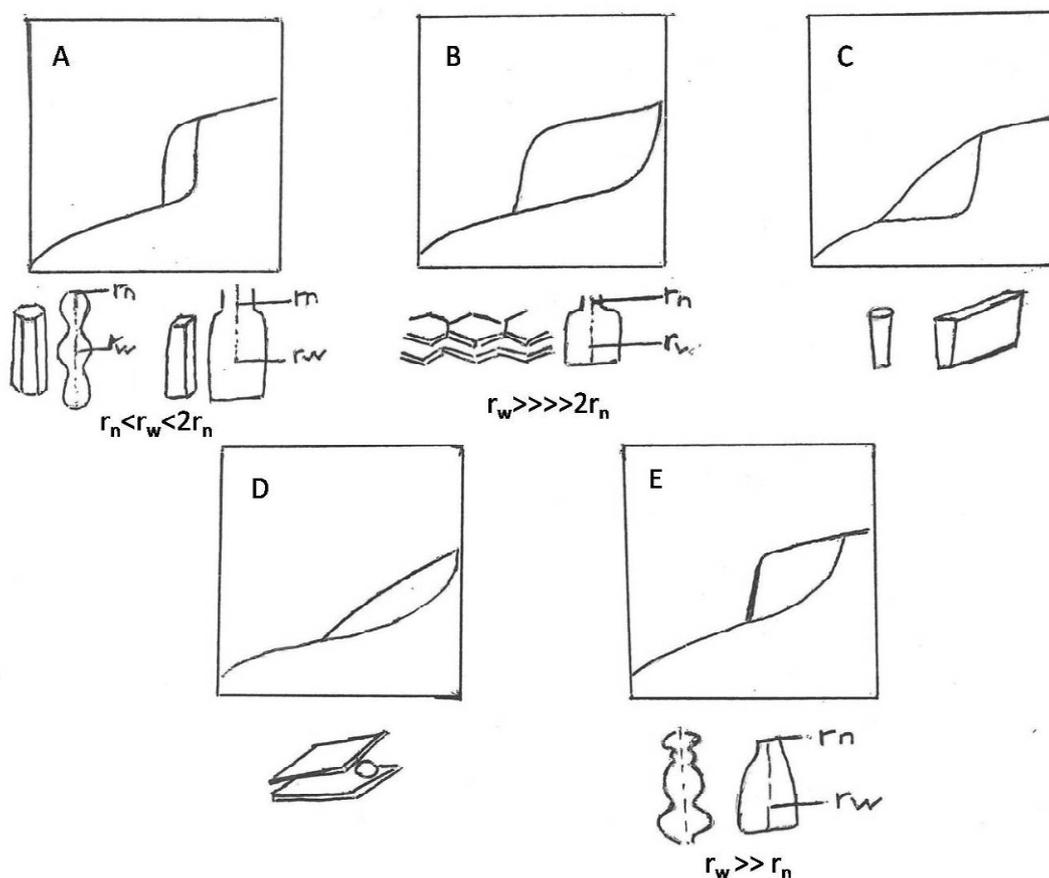


Figura 7. Los cinco tipos de histéresis de adsorción siguiendo la notación de Boer.

Para la determinación de áreas superficiales se utilizará mayoritariamente el método BET (Brunauer, Emmett y Teller). Que permite determinar el área en materiales con importante contribución mesoporosa y que se denomina área BET, el valor de área se obtiene mediante la siguiente ecuación lineal:

$$\frac{P}{V(P_o - P)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{(C-1) \cdot P}{V_m \cdot C \cdot P_o} \quad (1)$$

Donde V es el volumen adsorbida a una determinada presión relativa P/P_o y V_m es el volumen de monocapa. El parámetro C, que está relacionado con la interacción

del N_2 con la superficie estudiada, se aproxima a $\exp(H_d - H_{vap})/RT$, en la que H_d es la entalpia de adsorción en la primer capa adsorbida y H_{vap} es el calor de vaporización.

Para estas medidas se utilizó un equipo Micromeritics ASAP 2000. Las muestras se desgasificaron previamente a 120 °C. La cantidad analizada fue la suficiente para tener un área absoluta $\geq 10 \text{ m}^2/\text{g}$, valores que minimizan errores. La distribución de tamaño de poro se determinó a partir de las isotermas obtenidas empleando el método BJH (Barret, Joyner y Halenda) en la rama de desorción.

3.7.2. Difracción de Rayos X (DRX)

La técnica de difracción de Rayos X se fundamenta en la difracción de un haz de rayos X después de incidir sobre una muestra cristalina con un determinado ángulo Θ .

Se produce difracción cuando se cumplen las condiciones mostradas en la ley de Bragg (2). Esta ecuación indica la relación entre el espaciado interplanar (d_{hkl}), la longitud de onda de la radiación X (λ) y el ángulo de incidencia del haz de rayos X (Θ) siendo n un número entero.

$$n\lambda = 2d_{hkl} \text{ sen } \Theta \quad (2)$$

La difracción de rayos X se utiliza extensamente para identificar fases cristalinas y estimar los tamaños de partículas. Los rayos X tienen longitudes de onda en el rango de los Å, adecuado para estudiar su estructura interna.

Las determinaciones DRX de las hectoritas se realizaron en un difractómetro Siemens D5000 (Bragg-Brentano con geometría de parafocalización y goniómetro

vertical Θ - Θ) equipado con un monocromador de grafito y un haz difractor Soller, con un paso de 0.06° . Se empleó un rango de difracción angular 2Θ entre 2 y 70° . La muestra en polvo se introduce en un portamuestras de Si(510). Los datos se recogen con una medida angular de 0.05° por 3 seg en rotación simple. La radiación $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ de $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$, se obtuvo a partir de un tubo de rayos X de cobre operando a 40 kV y 30 mA.

Los difractogramas de las muestras de hectorita se analizaron utilizando las aproximaciones de parámetros fundamentales de convolucion algorítmica implementando el programa TOPAS 3.0.⁹ Esta aproximación calcula la contribución de la anchura de pico específica del instrumento. Para realizar la identificación de la hectorita se utilizó la ficha JCPDS 00-003-0168 (D) y para la identificación del cobre se utilizó la ficha JCPDS 01-089-2838 (A), para la caracterización de la hectorita se destacan los principales picos:

- $[0, 0, 1]$ que da información sobre el grado de apilamiento de las láminas. A partir de este pico se puede tener información sobre las distancias interlaminares en el caso de las arcillas que presenten un buen orden en el eje de apilamiento, así como detectar el desorden en el apilamiento de las láminas y la deslaminación.
- $[0, 6, 0]$ que da información sobre la cristalinidad y tamaño de las láminas, de forma que tamaños de cristalito mayor implican láminas más cristalinas y, por tanto, un material más cristalino. Un valor de $d(0,6,0)$ de 1.53 es característico de las esmectitas trioctaédricas.

El tamaño de cristalito (ε) se calculó a partir de la anchura de los picos a media altura¹⁰, de acuerdo con la fórmula propuesta por Scherrer:

$$\beta_i = \lambda / \varepsilon \cos \Theta \quad (3)$$

donde λ es la longitud de onda de rayos X (1.54 Å), ε es el tamaño de cristalito en Å, β_i es la anchura del pico a media altura en radianes y Θ es el ángulo en el que tiene lugar la difracción.

3.7.3. Espectroscopía FT-IR

La técnica de infrarrojo con transformada de Fourier es una de las herramientas más utilizadas en la caracterización de sólidos, debido a su bajo costo y simplicidad. Cuando las unidades estructurales y los grupos funcionales de los sólidos absorben las radiaciones infrarrojas, experimentan una variación en su momento dipolar como consecuencia del incremento de la amplitud de sus movimientos de vibración y rotación.

El espectro infrarrojo se divide en tres regiones denominadas infrarrojo cercano, medio y lejano, lo que corresponde a longitudes de onda entre 0.78 y 1000 μm . La mayoría de aplicaciones se han centrado en la región del infrarrojo medio comprendida entre 4000 y 400 cm^{-1} (de 2.5 a 25 μm). Las unidades para medir la radiación infrarroja son generalmente el número de onda (cm^{-1}).

Los espectros de infrarrojo se obtuvieron mediante un espectrofotómetro Bruker-Equinox-55 FTIR. El espectro fue adquirido por la acumulación de 32 scans a una resolución de 4 cm^{-1} en un rango de 400-4000 cm^{-1} . Las muestras se prepararon

mezclando la hectorita en polvo con KBr en una proporción en peso de 1:250. Las pastillas se secaron en la estufa antes de la medición.

3.7.4. Espectroscopía UV/Vis y Capacidad de intercambio catiónico (CEC)

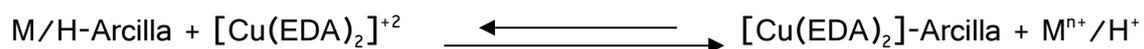
La espectroscopía UV/Vis aplicada a una disolución es una técnica no destructiva para determinar las especies químicas presentes. Un haz de luz policromático con un determinado rango de longitud de onda (250 – 850 nm) interactúa con la muestra y la intensidad de la señal transmitida o refractada se registra como función de la longitud de onda (λ). Debido a la interacción con la muestra se produce una cierta absorción de la luz a ciertas longitudes de onda, resultando en picos de absorción en el espectro. Las frecuencias de absorción son específicas para cada compuesto químico y están asociadas a sus transiciones electrónicas. La composición y la concentración de las especies en disolución pueden ser determinadas mediante el análisis del espectro utilizando estándares que permitan el análisis cuantitativo. La base de esta teoría es la ley de Lamber-Beer:

$$A = \epsilon bc \quad (4)$$

Donde A es la absorbancia, ϵ es coeficiente de extinción molar ($L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), b la anchura de la cubeta (cm) y c es la concentración del compuesto en la solución (mol L^{-1}).

La capacidad de intercambio catiónico (C.E.C.) nos da información acerca del número de cationes interlaminares intercambiables. La magnitud de la capacidad de intercambio catiónico (C.E.C.) se mide en términos de miliequivalentes de cationes intercambiables en 100 g de sólido.

La capacidad de intercambio cati3nico de la hectorita se determin3 siguiendo el m3todo de Bergaya y Vayer¹¹ que consiste en el intercambio de los cationes interlaminares (M^{n+}/H^+) de las arcillas por un cati3n complejo de Cu^{2+} con etilendiamina $H_2NCH_2CH_2NH_2$ (EDA).



A partir de una soluci3n 0.05 M de $[Cu(EDA)_2]^{2+}$, se toman 5 mL, se diluyen en agua hasta un volumen de 25 ml. A la soluci3n resultante se le adicionan 0.3 g de arcilla y se agita magn3ticamente durante 30 min y posteriormente con ultrasonidos durante 20 min m3s. Para separar la arcilla de la soluci3n, se centrifuga, se lava y la soluci3n se enrasa a 100 mL. Posteriormente, se determin3 la concentraci3n mediante espectroscop3a UV-Vis midiendo la absorci3n a 546 nm, y contruyendo una recta de calibrado con concentraciones de 0.01; 0.005; 0.00375; 0.0025; 0.00125 y 0.0005 M del complejo de cobre. Se calcul3 el valor de C.E.C. para cada una de las muestras preparadas.

La absorbancia de las soluciones de $[Cu(\text{etilendiamina})_2]^{2+}$ se analizaron utilizando un espectr3metro Shimadzu a 546 nm.

3.7.5. Microscop3a Electr3nica de Barrido (SEM) y Espectroscop3a de energ3a dispersiva (EDS).

La microscop3a electr3nica es una t3cnica sencilla para determinar el tama3o y la morfolog3a de las part3culas en materiales s3lidos.

Cuando un haz de electrones incide sobre la muestra (electrones primarios) tienen lugar varios fenómenos. Las emisiones de electrones secundarios de baja energía y la emisión de electrones retrodispersados de energía similar a la de los electrones primarios, ya que su interacción con la muestra es mediante choques elásticos, son los responsables de la obtención de las imágenes. Los electrones secundarios dan lugar a imágenes en relieve y por tanto son adecuados para observaciones de morfología, mientras que los electrones retrodispersados tienen especial interés ya que dan lugar a diferente intensidad en la imagen en función del peso atómico de los átomos presentes, y por tanto aportan información sobre la composición y homogeneidad de la muestra.

La técnica consiste en que el haz de electrones se desplaza sobre la muestra realizando un barrido en las direcciones X e Y y mediante un detector apropiado registra los electrones de interés resultantes de la interacción.

El microscopio electrónico de barrido también ofrece la oportunidad de analizar la composición de la muestra por espectroscopía de energía dispersiva (EDS). Los Rayos X emitidos por la muestra al ser bombardeada por el haz de electrones en el microscopio electrónico de barrido, son característicos para cada elemento y hacen posible determinar la distribución (mapas de distribución química) y composición química de una zona en particular de la muestra. En la presente tesis se ha utilizado esta técnica para determinar los mapas de distribución de los átomos de Si y Mg presentes en las muestras de hectorita. Esta técnica se emplea habitualmente para análisis elemental y análisis químico a niveles superficiales de la muestra,

particularmente en la investigación de metales, vidrio, cerámicas y materiales de construcción, y para investigación en geoquímica, ciencias forenses y arqueología.

Los experimentos se realizaron en un microscopio electrónico de barrido, JEOL JSM6400, con un voltaje de aceleración de 15 kV y distancias de trabajo de 15 mm. Las muestras se cubrieron con una capa de grafito utilizando un tiempo de acumulación aproximado de 120 s.

3.7.6. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

La microscopía electrónica de transmisión se basa en un haz de electrones que conducido a través de lentes electromagnéticas se proyecta sobre una muestra muy delgada situada en una columna de alto vacío. El haz de electrones atraviesa la muestra y se pueden dar dos situaciones básicas: que los electrones del haz atraviesen la muestra o que choquen con un átomo de la muestra y terminen su viaje. De este modo se obtiene información estructural de la muestra a partir de los diferentes electrones del haz. El conjunto de electrones que atraviesan la muestra son proyectados sobre una pantalla fluorescente formando una imagen visible o sobre una placa fotográfica registrando una imagen latente.

La microscopía electrónica de transmisión de las hectoritas y de los catalizadores de cobre soportados en hectoritas se realizó en un JEOL 1011 operado con un acelerador de voltaje de 80 kV y valores de magnificación entre 50 y 400 K. Las muestras se dispersaron en hexano, y una gota de la suspensión resultante se depositó sobre un polímero que recubre una rejilla de cobre, dejándose secar a temperatura ambiente.

3.7.7. Análisis Termogravimétrico (TGA)

Esta técnica se fundamenta en la variación de peso de una muestra cuando se somete a determinado tratamiento térmico en una atmósfera seleccionada (O_2 , N_2 , H_2).

A partir de la representación de variación de peso en función de la temperatura (termograma) se pueden identificar las diferentes etapas que tienen lugar durante el tratamiento, pudiéndose representar sobre la gráfica la derivada de la función que permite diferenciar el punto de máxima inflexión para cada etapa.

Los experimentos fueron realizados en una termobalanza, Labsys Setaram con una precisión de $\pm 1\mu g$. Aproximadamente 200 mg de muestra se calentaron en una corriente de aire desde 25 °C hasta 900 °C a una velocidad de 10 °C /min.

3.7.8. ICP-OES (Plasma de acoplamiento inductivo)

La espectroscopía de emisión por plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) se basa en la vaporización, disociación, ionización y excitación de los diferentes elementos químicos de una muestra en el interior de un plasma.

Durante el proceso de desexcitación de los átomos neutros e iones en el interior de un plasma, se producen las emisiones de radiación electromagnética en la zona del UV-visible. Estas radiaciones, características de cada elemento, se separan en función de su longitud de onda y finalmente se mide su intensidad. La selección de la longitud de onda nos permite determinar el metal cualitativamente, mientras que la intensidad de la radiación emitida nos proporcionará la información para poder cuantificarlo. Las peculiares características del sistema de excitación por plasma

hacen de esta técnica una valiosa herramienta universal para el análisis de elementos de la tabla periódica.

Los contenidos de Li y Na de las hectoritas se determinaron mediante un ICP-OES (PelkinElmer Optimal 4300 D). Los análisis se realizaron por triplicado.

3.7.9. Fluorescencia de Rayos X (FRX).

La fluorescencia de rayos X es característica de la emisión de electrones secundarios de un material que ha sido excitado por el bombardeo de rayos X de alta energía o de rayos gamma. Este fenómeno se aprovecha para realizar análisis elementales y análisis químicos.

Para determinar el contenido de Mg y Si en las hectoritas, los experimentos de fluorescencia de rayos X (XRF) se obtuvieron con un equipo Philips PW-2400 con analizador secuencial XRF y software Phillips Super Q. Los análisis se realizaron por triplicado.

3.7.10. Resonancia magnética nuclear de ^{29}Si (RMN).

La espectroscopía de resonancia magnética nuclear se puede utilizar para obtener información estructural de especies moleculares disueltas así como de compuestos sólidos. Esta técnica espectroscópica puede aplicarse sólo para estudiar núcleos atómicos con un número impar de protones o neutrones (o de ambos). Esta situación se da en átomos como ^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{29}Si y ^{31}P . Este tipo de núcleos son magnéticamente activos, es decir poseen espín, igual que los electrones, ya que los

núcleos poseen carga positiva y poseen un movimiento de rotaci3n sobre un eje que hace que se comporten como si fueran pequeños imanes.

En ausencia de campo magnético, los espines nucleares se orientan al azar. Sin embargo, cuando una muestra se coloca en un campo magnético, los núcleos con espín positivo se orientan en la misma direcci3n del campo, en un estado de mínima energía denominado estado de espín α , mientras que los núcleos con espín negativo se orientan en direcci3n opuesta a la del campo magnético, en un estado de mayor energía denominado estado de espín β .

La diferencia de energía entre los dos estados de espín α y β , depende de la fuerza del campo magnético aplicado H_0 . Cuanto mayor sea el campo magnético, mayor diferencia energética habrá entre los dos estados de espín.

Cuando una muestra que contiene núcleos activos es irradiada brevemente por un pulso intenso de radiaci3n, los núcleos en el estado de espín α son excitados al estado de espín β . Esta radiaci3n se encuentra en la regi3n de las radiofrecuencias del espectro electromagnético por eso se le denomina radiaci3n rf. Cuando los núcleos vuelven a su estado inicial emiten seales cuya frecuencia depende de la diferencia de energía (ΔE) entre los estados de espín α y β . El espectrómetro de RMN detecta estas seales y las registra como una gr3fica de frecuencias frente a intensidad, que es el llamado espectro de RMN.

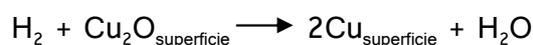
El espectro RMN se obtuvo a una frecuencia de 400 MHz por rotaci3n a 5 kHz. La duraci3n del pulso fue de 2 μ s y el tiempo de reposo de 5 seg. Se utiliz3 nitruro de silicio Si_3N_4 como referencia.

3.7.11. Reducción a Temperatura Programada (TPR) y Quimisorción de N₂O.

La reducción a temperatura programada es una técnica extremadamente sensible que permite estudiar el proceso de reducción de un sólido con hidrógeno. La reducción se realiza haciendo pasar una corriente de 5 % H₂/Ar sobre la muestra en las condiciones de temperatura programadas.

Se ha utilizado esta técnica para determinar la dispersión del cobre en los catalizadores de cobre soportados en hectorita, siguiendo el método descrito por Gervasini y Bennici.¹² Estos experimentos se llevaron a cabo en un equipo Micromeritics, modelo de pulso ChemiSorb 2705 durante una estancia en el grupo de investigación dirigido por el Dr. Agustín Bueno de la Universidad de Alicante. 100 mg del catalizador se calentaron a 10 °C /min desde 25 hasta 400 °C bajo un flujo 5% H₂/Ar (15 ml/min), manteniendo la temperatura máxima durante 30 min. El consumo de H₂ se controló con un detector de conductividad térmica (TCD). Después, la oxidación selectiva del cobre superficial a Cu₂O se desarrolló bajo un flujo de 0.53% N₂O/Ar (15 ml/min) a 50 °C durante 1 h. Posteriormente, el Cu₂O superficial se redujo con 5% H₂/Ar (15 ml/min) mediante el incremento de temperatura a 20 °C /min desde 25 hasta 900 °C, siguiendo el consumo de H₂ con un detector TCD. Las potenciales interferencias de consumo de H₂ por los soportes fueron corregidos por blancos realizados con los soportes sin cobre.

El cobre en superficie fue determinado considerando la estequiometría de la reacción:



La “dispersión (%)” se calculó como la proporción entre la cantidad de cobre en superficie y el cobre total en el catalizador.

$$\text{Dispersión (\%)} = \frac{\text{Cu}_{\text{surface}}}{\text{Cu}_{\text{total}}} \cdot 100 \quad (5)$$

Una muestra de CuO (suministrada por Micromeritics) se usó como referencia para cuantificar el consumo de H₂.

3.8. Test Catalítico

La figura 8 ilustra el montaje utilizado para realizar el test catalítico en la reacción de hidrogenólisis de glicerol para obtener selectivamente el 1,2-propanodiol (1,2-PDO).



Figura 8. Montaje utilizado en el test catalítico de hidrogenólisis de glicerol.

Para determinar las condiciones óptimas de reacción se probó como catalizador de referencia el soportado en hectorita apilarada con “pilares de silicato” obtenida mediante calentamiento convencional y utilizando la sal S₁ (Cu/12HA₁(C₂)). En

base a las pruebas realizadas las mejores condiciones de reacci3n fueron las descritas a continuaci3n.

La hidrogen3lisis del glicerol se llev3 a cabo en un reactor autoclave de acero a una velocidad de agitaci3n de 400 rpm. Una soluci3n acuosa de glicerol (60 wt%) se prepar3 con glicerol puro ($\geq 99\%$ Glicerol ReagentPlus (GC) Sigma-Aldrich) y agua desionizada para su utilizaci3n como reactivo. 30 mL de la soluci3n de glicerol y 1.5 g de catalizador se cargaron en el reactor en cada reacci3n. El reactor se purg3 4 veces con N_2 y se presuriz3 con H_2 a 40 bares. La mezcla se calent3 hasta $200\text{ }^\circ\text{C}$ y se mantuvo durante 8 o 24 h dependiendo del catalizador. El sistema se aliment3 de hidr3geno dependiendo de la demanda de la reacci3n manteniendo la presi3n en 40 bar durante 8 o 24 h. La fase l3quida de productos se analiz3 mediante cromatograf3a de gases usando un cromat3grafo modelo Shimadzu GC-2010 equipado con una columna capilar de 60 m SupraWAX-280, recubierta con polietilenglicol, y un detector FID.

Los par3metros utilizados para evaluar la actividad catalitica de los catalizadores fueron la conversi3n del glicerol y la selectividad hacia los productos de reacci3n, calculados de la siguiente forma:

$$\text{Conversi3n (\%)} = \frac{\text{N3mero de moles de glicerol convertido}}{\text{N3mero total de moles de glicerol en reacci3n}} \times 100\% \quad (6)$$

$$\text{Selectividad (\%)} = \frac{\text{N3mero de moles de glicerol convertido en el producto de reacci3n}}{\text{N3mero de moles de glicerol convertido}} \times 100\% \quad (7)$$

El número de moles de glicerol convertido se calculó a partir de la cantidad total de compuestos de carbono formados durante la reacción.

También se determinó el TOF en las muestras en las que se dispone de datos de dispersión con la siguiente fórmula:

$$\text{TOF} = \frac{\text{Moles de glicerol transformados a 1,2-propanodiol}}{\text{Átomos de cobre en superficie} \times \text{hora}} \quad (8)$$

3.9. Bibliografía

1. Torii, K., Iwasaki, T., Chemistry Letters. (1988). 2045.
2. Iwasaki, T.; Reinikainen, M.; Onodera, Y.; Hayashi, H.; Ebina, T.; Nagase, T.; Torii, K.; Kataja, K.; Chatterjee, A. Applied Surface Science. 130-132 (1998). 845.
3. Carrado, K.A.; Xu, L. Microporous and Mesoporous Materials. 27 (1999). 87.
4. Granquist, W. T. Pollack, S. S. Clays and Clay Minerals. 8 (1959). 150.
5. Vicente, I. Salagre, P. Cesteros, Y. F, Guirado. F, Medina. J. E, Sueiras. Applied Clay Science. 43 (2009). 103.
6. Whittaker, G., <http://www.tan-delta.com/basics.html>. 1994.
7. Von Hippel, A., Dielectric Materials and their Applications MIT Press, 1954.
8. Katdare, S. P., Ramaswamy, V., Ramaswamy, A.V. Microporous and Mesoporous Materials. 37 (2000). 329.
9. Coelho, A. A., 2005. TOPAS v3.0. Bruker AXS.

10. Stokes, A. R., Wilson, A. J. C., Proceedings of the Cambridge Philosophical Society. 38 (1942). 313.
11. Bergaya, F., Vayer, M., Applied Clay Science. 12 (1997). 275.
12. Gervasini, A. Bennici, S. Applied Catalysis A. 281 (2005). 199.

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
UTILIZACIÓN DE MICROONDAS Y ULTASONIDOS EN LA PREPARACIÓN DE HECTORITAS MESOPOROSAS PARA SU APLICACIÓN
COMO SOPORTES DE CATALIZADORES DE COBRE EN LA REACCIÓN CATALÍTICA DE HIDROGENÓLISIS DE GLICEROL A 1,2-PROPANODIOL.
Tatiana Sánchez Motta
DL: T. 1802-2011

Capítulo 4

Síntesis de hectoritas mesoporosas con utilización
de Microondas y Ultrasonidos.

4.1. Introducción.

4.1.1. Arcillas Mesoporosas.

Los sólidos inorgánicos mesoporosos con diámetros de poro entre 20 – 500 Å, son considerados de importancia tecnológica como tamices moleculares, catalizadores selectivos y soportes catalíticos en un gran número de procesos. Los materiales mesoporosos incluyen sólidos amorfos como las sílicas, materiales laminares modificados como las arcillas apilaradas o deslaminadas y materiales mesoporosos altamente ordenados como la familia de compuestos MCM que han abierto un nuevo campo de preparación de este tipo de materiales.¹

La síntesis de arcillas deslaminadas y apilaradas son soluciones que se han desarrollado para disminuir los problemas de difusión interna en las reacciones catalizadas por arcillas. Además, destacan por su estabilidad térmica y su acidez tanto de Brønsted como de Lewis.

4.1.1.1. Arcillas mesoporosas deslaminadas.

Las arcillas deslaminadas se originan como el resultado de una agrupación de láminas que se derivan de la competición entre agregaciones desordenadas “*edge-to-face*” y una agregación ordenada “*face-to-face*” de las láminas, en las que la interacción “*edge-to-face*” está más favorecida que la interacción “*face-to-face*” llevando a una formación similar a una casa de cartas. (Figuras 9 y 10)

Síntesis de hectoritas mesoporosas con utilización de microondas y ultrasonidos

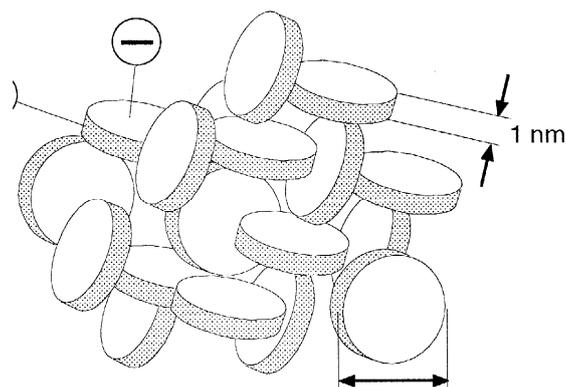


Figura 9. Representación esquemática de una arcilla deslaminada.²

Las principales características de las arcillas deslaminadas son:

- Material micro y mesoporoso.
- Diámetro de poro inferior a los 2 nm para el microporo y entre 2 nm y 50 nm para el mesoporo.
- Gran area superficial.
- Espaciado irregular.
- Distribución de tamaño de poro poco uniforme y
- Baja cristalinidad.

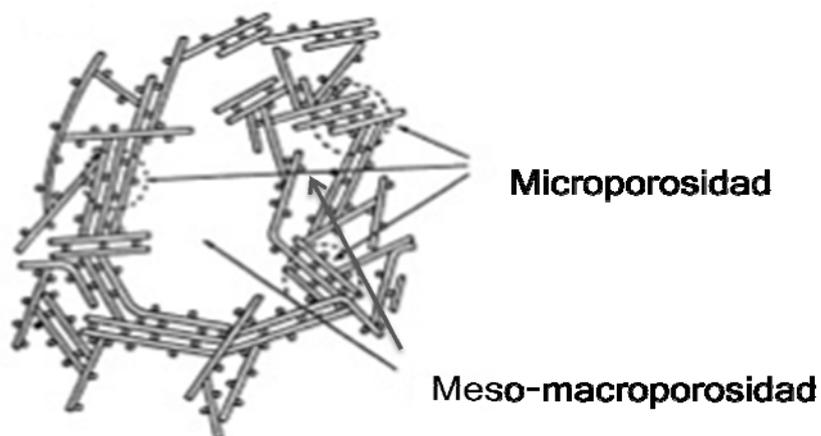


Figura 10. Esquema de arcilla deslaminada.

Las arcillas mesoporosas deslaminadas tienen interesantes aplicaciones en catálisis, tanto por el hecho de tener superficies elevadas, como por la posibilidad de que contengan centros ácidos o elementos catalíticamente activos como el aluminio, el titanio y el zirconio entre otros.²

La elección del método de preparación de arcillas mesoporosas está condicionada principalmente por las aplicaciones a las que se quieren destinar. Así, para su aplicación en catálisis necesitaríamos procedimientos rápidos que dieran lugar a materiales de propiedades de interés reproducible, tales como el área, la porosidad, el C.E.C. y la acidez. Los diferentes métodos de preparación de arcillas mesoporosas deslaminadas se fundamentan en la introducción en el medio de reacción de moléculas voluminosas (sales de amonio cuaternarias o polímeros) que provocan la deslaminación al introducirse en el espacio interlamilar. Estos métodos generalmente incluyen tratamientos hidrotérmicos de larga duración³ o temperaturas elevadas de forma que para tener procedimientos de síntesis sostenibles se hace necesaria la introducción de nuevas tecnologías que disminuyan los tiempos de reacción manteniendo o mejorando el resultado final. Por tanto, la aplicación de nuevas tecnologías como microondas y ultrasonidos pueden facilitar la obtención de los materiales deseados mejor cristalizados y en tiempos más cortos.

Preparación de arcillas deslaminadas

A continuación, se presentan los principales procedimientos en los que se utilizan condiciones preparativas y especies deslaminantes muy diferentes.

Procedimiento Iwasaki²

En la síntesis de este tipo de arcillas se parte de silicato de sodio en medio ácido que se mezcla con $MgCl_2$ y LiF. Después, se adiciona LiOH hasta pH 10 - 11 para obtener el gel. Este se lava y se mezcla con una sal de amonio cuaternaria con posterior tratamiento hidrotérmico durante 2 h a 180 °C. Finalmente se calcina para eliminar la parte orgánica.²

Procedimiento Carrado⁴

En la síntesis de este grupo de arcillas se parte de brucita recién precipitada y se mezcla con sílica y LiF en una suspensión acuosa. A esta suspensión se adiciona polivinilpirrolidona para lograr la deslaminación de las láminas y se lleva a tratamiento hidrotérmico durante 48 h a reflujo. Finalmente, se calcina para eliminar la parte orgánica y obtener el material deslaminado.

4.1.1.2. Arcillas apilaradas.

Para que los materiales apilarados (Figura 11) presenten las propiedades deseadas, su preparación se tiene que realizar teniendo en cuenta tres importantes criterios:

- a) las especies a intercalar deben ser lo suficiente robustas para proporcionar la expansión de las láminas y evitar un colapsamiento de la estructura durante la deshidratación.
- b) Los pilares deben estar lateralmente espaciados para permitir el acceso de las moléculas.

- c) Las láminas deben ser lo suficiente rígidas para sostener la separación lateral deseada de los pilares.

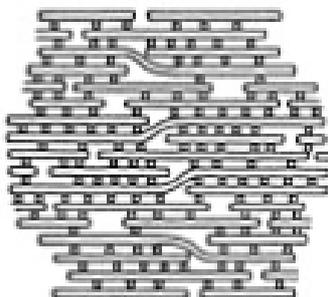


Figura 11. Representación esquemática de una arcilla apilada

La síntesis y las propiedades físicas de las arcillas apiladas con óxidos metálicos se derivan de la intercalación de hidroxidaciones de aluminio, zirconio, cromo y otros elementos.⁵ Algunas propiedades que caracterizan estos materiales y que implican una mejora respecto a las arcillas son:

- Mayor área.
- Mayor porosidad.
- Mayor acidez.

El concepto de pilarear un sólido fue demostrado por Barrer en 1955 sustituyendo el Na^+ de la Na-montmorillonita por $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]^+$ logrando introducir los cationes de amonio cuaternarios entre las láminas, Posteriormente, Weiss y Lagaly mostraron cómo es posible controlar la distancia interlaminar con el número de carbonos de la cadena alquílica.⁶

Síntesis de hectoritas mesoporosas con utilización de microondas y ultrasonidos

Se han utilizado una gran cantidad de cationes polinucleares en la preparación de arcillas apiladas. Los parámetros más importantes que afectan la formación y las propiedades de estos cationes polinucleares son:⁷

- La concentración del ión metálico.
- La basicidad o grado de hidrólisis ($r = OH/M$).
- Temperatura de preparación.
- Tiempo y temperatura de envejecimiento.
- Método de preparación.

En el caso de las esmectitas, sus derivados apilados se preparan mediante la sustitución de los iones de Ca^{2+} y Na^+ en el mineral por un robusto polication de carga alta, por ejemplo el $Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}^{7+}$ que se ha utilizado ampliamente como agente intercalante. En la estructura de este ion, un Al ocupa una posición central en un tetraedro con 4 oxígenos (AlO_4) y los doce restantes ocupan posiciones octaédricas definidas por grupos OH y moléculas de H_2O (Figura 12). El tamaño de este catión es compatible con la distancia de 16 a 28 Å, usualmente observada en los productos intercalados.

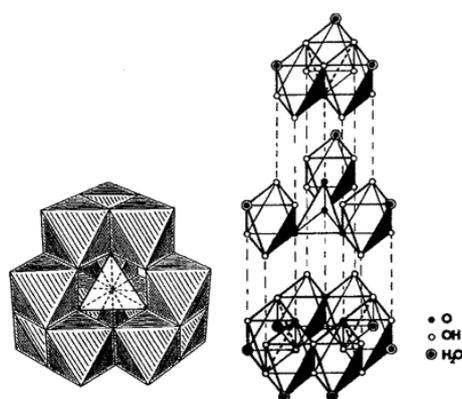


Figura 12. Estructura poliédrica del $Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}^{7+}$.

Otro agente apilarante ampliamente conocido es el óxido de zirconio. Estos pilares se preparan a partir del ion zirconilo el cual está presente en el cloruro de zirconio como un tetrámero $[(Zr(IV)(OH)_2 \cdot 4H_2O)_4]^{8+}$. En su estructura, 4 iones zirconio (IV) están localizados en los vértices de un cuadrado deformado y están unidos a través de grupos OH por encima y por debajo del plano cuadrado (Figura 13).

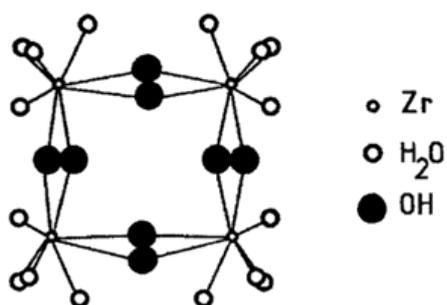


Figura 13. Estructura del $[(Zr(OH)_2 \cdot 4H_2O)_4]^{8+}$ tetrámero.

En el caso de los óxidos de cromo los primeros oligómeros de éste incorporados en el espacio interlaminar de las esmectitas se obtuvieron utilizando soluciones hidrolizadas a temperatura ambiente, que daban lugar a oligómeros pequeños. A temperaturas altas de hidrólisis se obtienen especies de cromo más voluminosas.

Además de estos óxidos metálicos también se conocen arcillas apilaradas con óxidos de hierro, titanio y óxidos mixtos. Estos se preparan por hidrólisis de soluciones acidas conteniendo uno, dos o más cationes metálicos.⁸

Preparación de arcillas apilaradas.

Preparación convencional por intercalación:

El proceso de síntesis incluye una etapa de hidratación de la hectorita previamente preparada para producir el hinchado del espaciado interlaminar, la introducción del

Síntesis de hectoritas mesoporosas con utilización de microondas y ultrasonidos

agente apilarante por intercambio y finalmente calcinación para que los precursores introducidos formen los pilares correspondientes (Figura 14).⁹

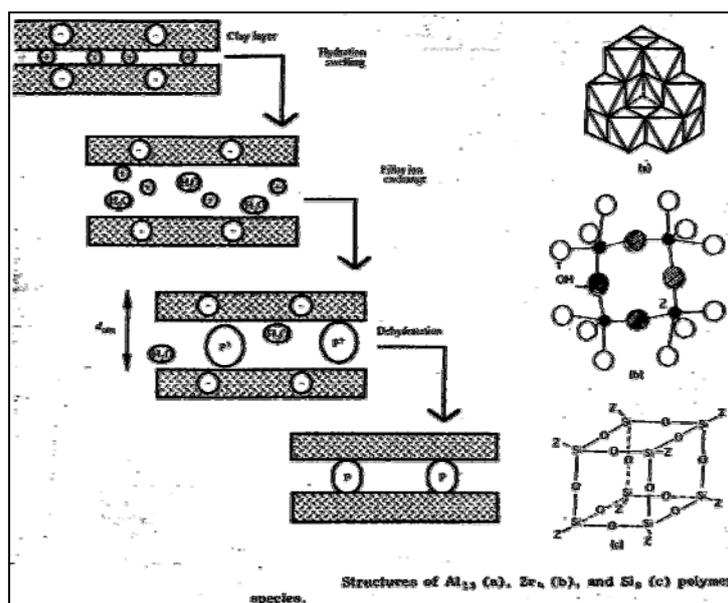


Figura 14. Esquema de la formación de arcillas mesoporosas.

Entre los factores que afectan la introducción de pilares se incluyen:

- Naturaleza del catión inicial, del cual depende la facilidad para el intercambio por un catión voluminoso.
- Concentración del agente de intercalación.
- Tamaño de partícula de la arcilla, ya que con partículas pequeñas el intercambio será más eficiente.
- Proceso de calcinación de la muestra. Si se realiza en condiciones suaves se obtiene una orientación de las láminas según el eje de apilamiento; si se realiza en condiciones bruscas se obtiene una colocación desordenada de las láminas.

Los materiales obtenidos mediante este procedimiento presentan una buena cristalinidad, sin embargo se trata de un proceso largo y complicado.

Formación de pilares durante la síntesis de la esmectita

Una ruta alternativa al proceso convencional de intercalación es el descrito por Torii y Iwasaki en el que en el proceso de síntesis de la hectorita se forman pilares en el espacio interlaminar a tiempos cortos de síntesis resultando un proceso mucho más rápido con formación de materiales de baja cristalinidad. Durante el tratamiento hidrotérmico se obtienen silicatos interlaminares. Posteriormente, se realiza un intercambio con una sal de amonio cuaternaria. Ésta se dispone entre las láminas orientando los pilares de silicato, lo que da lugar a un aumento de la distancia interlaminar. Finalmente es necesaria una calcinación para eliminar la parte orgánica (Figura 15).¹⁰ Mediante este procedimiento es posible tener hectoritas con espaciados interlaminares de 38 Å y áreas BET del orden de 410 m²/g. Para conseguir estos valores se ha realizado la síntesis a una temperatura de 200 °C.

Síntesis de hectoritas mesoporosas con utilización de microondas y ultrasonidos

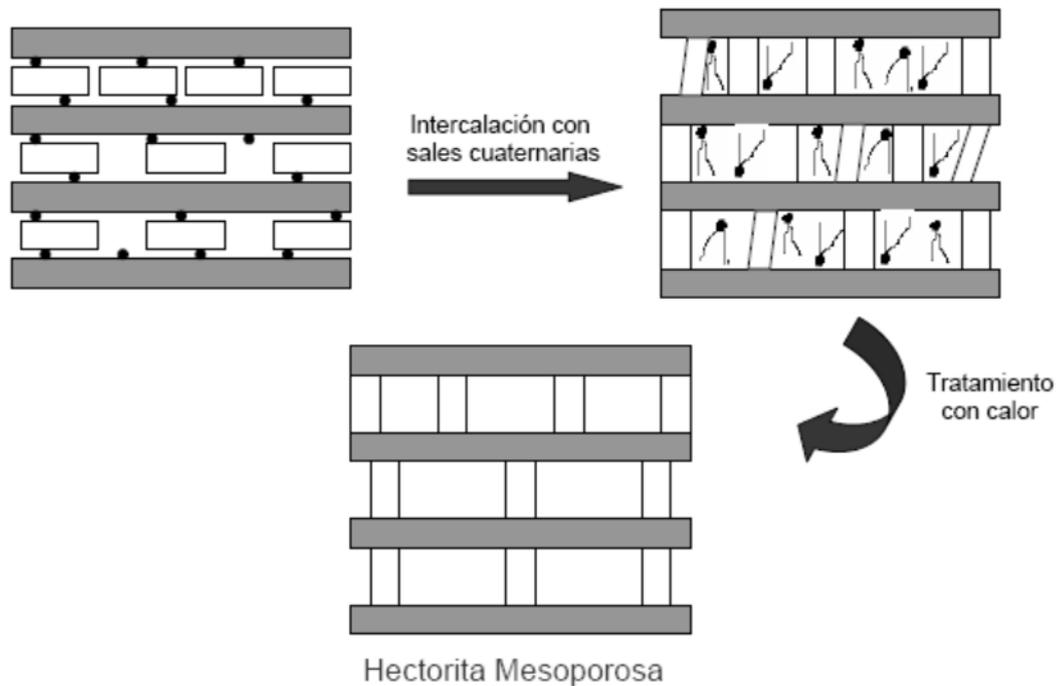


Figura 15. Esquema de la formación de la hectorita mesoporosa.

Propiedades de los materiales apilarados.

Las propiedades de los materiales apilarados dependen en gran parte de la metodología utilizada, el material pilareante y de la arcilla utilizada. Las propiedades más importantes son:

Estabilidad térmica

Debido a que son materiales compuestos su estabilidad está limitada por aquella que sea menor dentro de los componentes que forman la estructura, por lo que se debe considerar:

- **Estabilidad de las láminas:** Cada arcilla tiene una estabilidad máxima asociada a los cambios estructurales de sus propias láminas.
- **Estabilidad del pilar:** Los pilares son estables a temperaturas superiores a 500°C y es posible modificarla por la utilización de pilares robustos.
- **Estabilidad de la unión pilar-lámina:** Depende de las características de la preparación y las características propias de la arcilla utilizada.
- **Densidad de los pilares en el espacio interlaminar:** Las arcillas apiladas obtenidas a partir de partículas de arcilla de tamaño pequeño presentan una buena distribución de los pilares en el espacio interlaminar ya que las intercalaciones están favorecidas, lo que mejora la estabilidad del material. Por el contrario, en las partículas grandes los pilares tienden a concentrarse cerca de los bordes, dejando libres las zonas centrales generando, como consecuencia, debilidad en la estructura.

Acidez

Las arcillas apiladas presentan tipos de acidez similares a los comentados anteriormente para las esmectitas, pero en los materiales apilados se tiene que añadir las propiedades ácidas asociadas a los pilares. En general con la formación de pilares se consigue aumentar la acidez de Lewis y de Brönsted del material resultante.

Los pilares son la mayor fuente de acidez de Lewis y esta varía según la naturaleza de los pilares (Ti>Zr>Al>Fe y Ni). Además, el número de centros ácidos aumenta con la cantidad de pilares.⁹

4.1.2. Aplicaciones de la técnica microondas.

En el calentamiento en un horno microondas, la radiación microondas pasa a través de las paredes del recipiente y calienta únicamente los reactivos y el solvente, no el reactor (Figura 16). La temperatura se incrementa de forma uniforme en la muestra, lo que puede llevar a una menor formación de productos secundarios o a una menor descomposición.

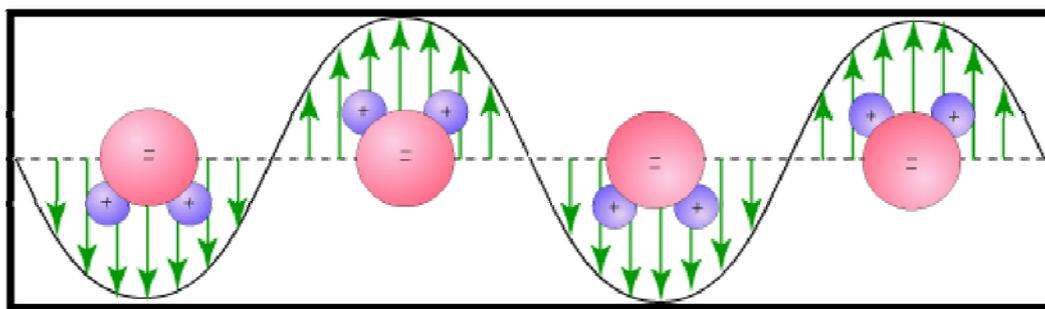


Figura 16. Rotación de una molécula de agua en función de la variación del campo magnético.

La tecnología microondas se ha utilizado desde los años 80 en diferentes campos de investigación, tales como la deshidratación de sólidos, o la realización de reacciones. Sin embargo, desde mediados de los 90 el número de publicaciones sobre aplicaciones de esta técnica se ha incrementado significativamente (Figura 17). Las principales causas de este aumento son la disponibilidad de microondas de laboratorio para su aplicación tanto en solución como en ausencia de disolventes. El

principal interés radica en lograr tiempos de reacción más cortos ya que se tiene un calentamiento más eficaz.

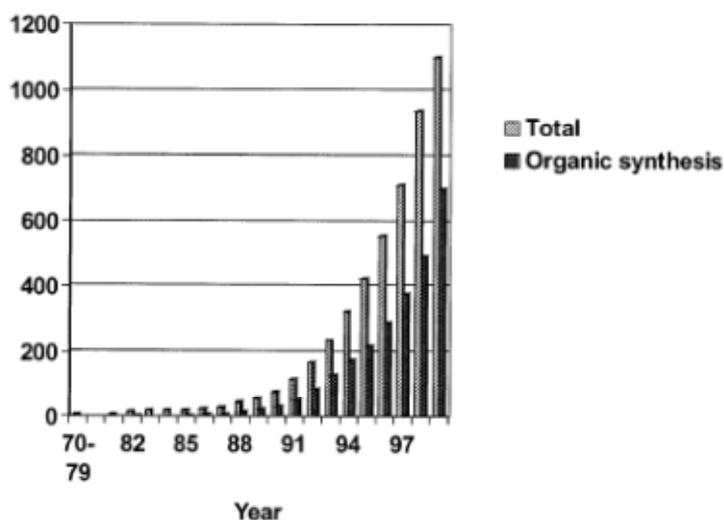


Figura 17. Artículos publicados entre 1970-1999 sobre procesos orgánicos e inorgánicos que incluyen el uso de microondas.¹¹

Mingos y colaboradores.¹¹ publicaron una explicación detallada de la teoría subyacente de calentamiento dieléctrico de microondas, Gedye¹² y Langa¹³ han discutido el efecto específico del microondas, Loupy y colaboradores¹⁴ han publicado varios reviews sobre su aplicación en reacciones sin solventes y Strauss¹⁵ ha aplicado microondas en síntesis orgánica a altas temperaturas.

La energía microondas se ha empleado recientemente en reacciones químicas y se han observado cambios en la cinética y selectividad, a menudo hacia caminos favorables. Estas reacciones incluyen síntesis orgánicas, síntesis inorgánicas, adsorción selectiva, oxidaciones/reducciones, polimerizaciones y muchos otros procesos. Una de las áreas más interesantes (comercial y tecnológicamente) donde la energía microondas ha demostrado su influencia en la cinética y selectividad de

reacción es en la síntesis de materiales microporosos como las hectoritas,¹⁶ hidrotalcitas^{17, 18} y zeolitas.^{19, 20}

Trujillano y colaboradores^{21, 22} publicaron recientemente la síntesis de saponitas mediante tecnología microondas a 180 °C a tiempos cortos de síntesis (8 h) con Mg, Ni o Fe divalentes como cationes octaédricos y Al y Fe trivalente sustituyendo el Si en la capa tetraédrica, logrando materiales con altas áreas superficiales.

Vicente y colaboradores²³ han publicado un estudio sobre la síntesis de saponitas con microondas comparando diferentes parámetros de síntesis (pH de tratamiento, utilización de NH_4^+ y presencia de F^-). Posteriormente, los mismos autores prepararon saponitas con diferentes proporciones molares de $\text{Si}^{4+}/\text{Al}^{3+}/\text{Mg}^{2+}/\text{Li}^+$ (20% menos de contenido de SiO_2 que las condiciones estequiométricas, en cantidades estequiométricas y en exceso de SiO_2 que las cantidades estequiométricas) mediante microondas para su posterior utilización como soporte en catalizadores de Ni.²⁴

En los últimos años ha aumentado el interés por utilizar microondas en la síntesis de materiales mesoporosos²⁵ debido no solo a las características particulares que los sólidos pueden alcanzar, como una mayor área superficial, sino a la disminución del tiempo de síntesis con el consiguiente ahorro energético.

Los materiales mesoporosos tienen tamaño de poro desde 2 a 50 nm y numerosas topologías. Éstos se comportan como nuevos tamices moleculares separando moléculas en función de su dimensión cinética relativa al tamaño de los poros. Su distribución y tamaño de poro puede controlar los productos formados por catálisis en su superficie. En la síntesis de óxidos nanoporosos se ha demostrado que se

puede mejorar significativamente de forma reproducible si se utiliza energía microondas durante el proceso²⁶ ya que:

- El tiempo necesario para la síntesis se redujo.
- Los materiales son más uniformes en dimensión y composición.
- Se pueden preparar materiales con nuevas composiciones.

Estos procesos se consideran medioambientalmente amigables, ya que requieren menos energía que los procesos convencionales. Por lo tanto, las reacciones con microondas constituyen valiosos procesos en Química Verde.

Teniendo en cuenta esta metodología en el desarrollo de la presente tesis se realizará la síntesis de hectoritas mesoporosas utilizando microondas en el tratamiento hidrotérmico.

4.1.3. Síntesis con Ultrasonidos.

La irradiación ultrasónica se ha aplicado en procesos de intercalación en arcillas ya que el calentamiento y la agitación generada, facilita el intercambio cationico.²⁷

En el año 2000 se publicó un método de síntesis de montmorillonita apilarada donde la aplicación de cortos tiempos de ultrasonidos a temperatura ambiente en la etapa de intercalación con la solución de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ hidrolizada con NaOH fue suficiente para obtener la total intercalación en la estructura. La textura y las propiedades catalíticas fueron mejores que las del material sintetizado mediante el método convencional. Este estudio concluyó que la duración óptima del tratamiento

de ultrasonidos requerido para el apilamiento está influenciado por la presencia de cationes (Na^+ , Ca^+ y La^{3+}) intercambiables. Las especies apilarantes se difunden fácilmente cuando la arcilla contiene cationes de forma monovalente y es más difícil cuando los cationes polivalentes están presentes.²⁸

En 2004 se publicó la preparación de arcillas apilaradas con ZrO_2 , utilizando Na-montmorillonita y $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ como fuente de especies polioxocatiónicas de zirconio. La solución se añadió gota a gota a la suspensión acuosa de 2% de arcilla empleando tiempo de sonicación entre 5 y 40 min. Tras 30 min de aplicación de ultrasonidos se observó un aumento en el área, en el espaciado interlaminar además de una buena estabilidad térmica.²⁹

En el año 2008 se describió la síntesis de una bentonita modificada por intercalación con la mezcla de soluciones de Al-Ce y Al-Ce-Fe. Esta bentonita se sometió a un proceso de hinchamiento durante 24 h a temperatura ambiente y se comparó con otra sometida a una irradiación ultrasónica durante 10 min. Al finalizar este proceso se adicionó a ambas hectoritas la solución intercalante, y la mezcla se agitó vigorosamente. El proceso de intercalación se realizó mediante dos métodos: 24 h a temperatura ambiente e irradiación ultrasónica durante 10 min. Se concluyó que el empleo de la técnica de ultrasonidos después del hinchamiento es el procedimiento más eficiente ya que los resultados de intercalación obtenidos en 10 min con ultrasonidos son muy similares a los del proceso convencional a 24 h.³⁰

Olaya et al³¹ reportaron una metodología para sintetizar bentonitas apilaradas con polihidroxocaciones de Al_{13} -Fe y Al_{13} -Fe-Ce utilizando microondas y ultrasonidos en

el envejecimiento de la solución oligómera y en la intercalación del polihidroxocación en la arcilla reduciéndose significativamente el consumo de agua y el tiempo de síntesis. Las arcillas apiladas sintetizadas con ultrasonidos y microondas presentaron señales de difracción en el pico de apilamiento más intensas y homogéneas, además, de mejores propiedades estructurales que las sintetizadas mediante métodos convencionales.

Recientemente, Dandia y colaboradores³² han recurrido a los ultrasonidos para potenciar la síntesis “*one-pot*” de oxindoles mediante la reacción de cloroacetilcloruro y varias anilinas, utilizando como catalizador montmorillonita KSF/ Al_2O_3 acidificada/sílica gel, es ausencia de disolvente, obteniendo altos rendimientos, en condiciones suaves y a cortos tiempos de reacción y constituyendo, por tanto, procesos sostenibles y fácilmente reproducibles.

Teniendo en cuenta los diferentes estudios y aplicaciones que tiene esta tecnología, en la presente tesis se ha utilizado esta técnica en la síntesis de hectoritas deslaminadas en la etapa de mezcla de reactivos con diferentes tiempos de aplicación, además de utilizar esta técnica en la preparación de los diferentes catalizadores de cobre soportados en hectoritas.

4.2. HECTORITAS MESOPOROSAS DESLAMINADAS.

4.2.1. Caracterización de las hectoritas mesoporosas deslaminadas preparadas por el método de Iwasaki.

En el proceso de síntesis de este grupo de hectoritas deslaminadas se introdujeron algunas modificaciones para obtener materiales reproducibles y con tiempos de síntesis más cortos. Entre las variaciones realizadas se encuentran: variaciones en la sal de amonio cuaternaria utilizada, la introducción de ultrasonidos en la etapa de mezcla de reactivos, realización del tratamiento hidrotérmico a diferentes pH y utilizando microondas (Tabla 3).

4.2.1.1. Hectorita deslaminada utilizando la sal cuaternaria cloruro de dimetildioctadecilamonio (S_1)

En estas síntesis de hectorita deslaminada se estudiaron factores como el tiempo de síntesis de calentamiento convencional y la implementación de la técnica de ultrasonidos en las características de las hectoritas obtenidas.

Influencia de la aplicación de Ultrasonidos.

La aplicación de ultrasonidos permite alcanzar una efectiva mezcla de sólidos y de suspensiones en tiempos cortos, de una forma relativamente simple, gracias al fenómeno de cavitación que se produce. Por tanto, representa un factor interesante de estudio.

Se prepararon las siguientes muestras:

- $12\text{HD}_1(\text{C}_{48})$ se obtuvo mediante tratamiento hidrotérmico en reactor cerrado a pH 12 durante 48 h a $180\text{ }^\circ\text{C}$.
- $12\text{HD}_1(\text{U}_{20}\text{C}_{48})$ se preparó aplicando 20 min de ultrasonidos en la mezcla de reactivos y tratamiento hidrotérmico en reactor cerrado a pH 12 durante 48 h a $180\text{ }^\circ\text{C}$.

En la figura 18 se presentan los difractogramas de las muestras anteriormente descritas.

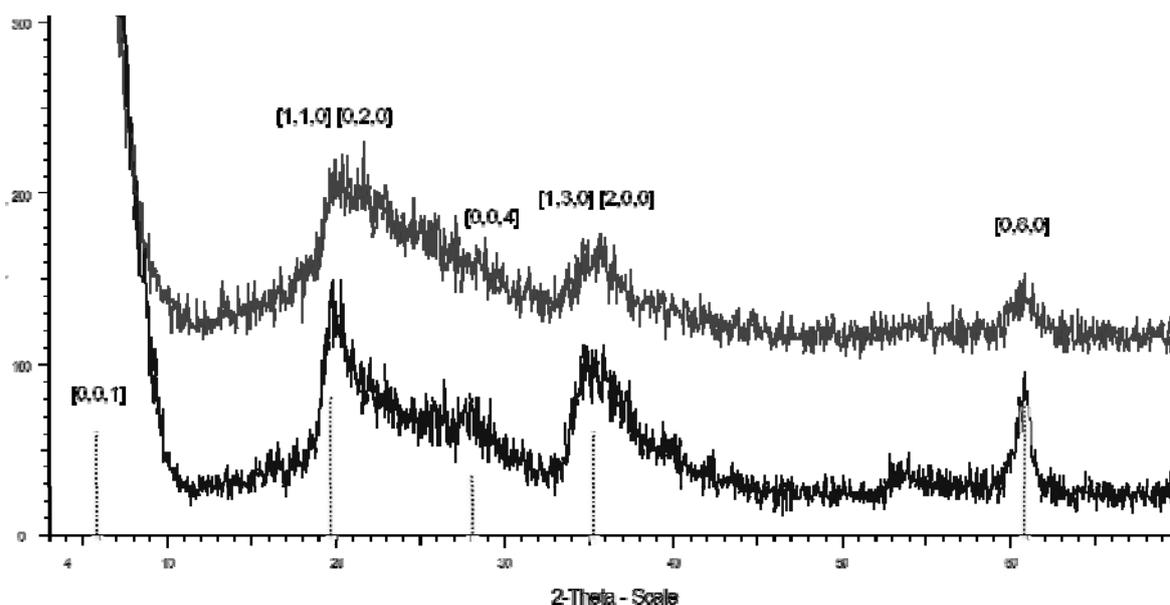


Figura 18. Difractogramas de las muestras $12\text{HD}_1(\text{C}_{48})$ arriba, y $12\text{HD}_1(\text{U}_{20}\text{C}_{48})$ abajo.

Cuando se compararon los difractogramas de las muestras con la ficha JCPDS correspondiente a la hectorita (No 00-003-0168 (D)), se observó la presencia de la fase hectorita en ambas muestras aunque el pico [0,0,1], relacionado con el ordenamiento en el eje de apilamiento, no apareció definido en ninguna de ellas,

Síntesis de hectoritas mesoporosas con utilización de microondas y ultrasonidos

esto podría ser debido a la deslaminación característica de materiales deslaminados.

En cambio, el pico $[0,6,0]$, relacionado con la cristalinidad de las láminas, se observó en ambas muestras aunque con mayor definición en la hectorita $12\text{HD}_1(\text{U}_{20}\text{C}_{48})$, en la que se utilizó ultrasonidos durante su preparación, lo que implica que sus láminas presentan una mejor cristalización.

En la figura 19 se muestran las micrografías TEM de las muestras $12\text{HD}_1(\text{C}_{48})$ y $12\text{HD}_1(\text{U}_{20}\text{C}_{48})$. En las imágenes se distingue la morfología laminar muy desordenada característica de la hectorita deslaminada. En la hectorita preparada con ultrasonidos se observaron láminas de mayor tamaño. Así pues la utilización de ultrasonidos en la etapa de mezcla de reactivos favorecería la construcción de la estructura laminar durante el tratamiento hidrotérmico.

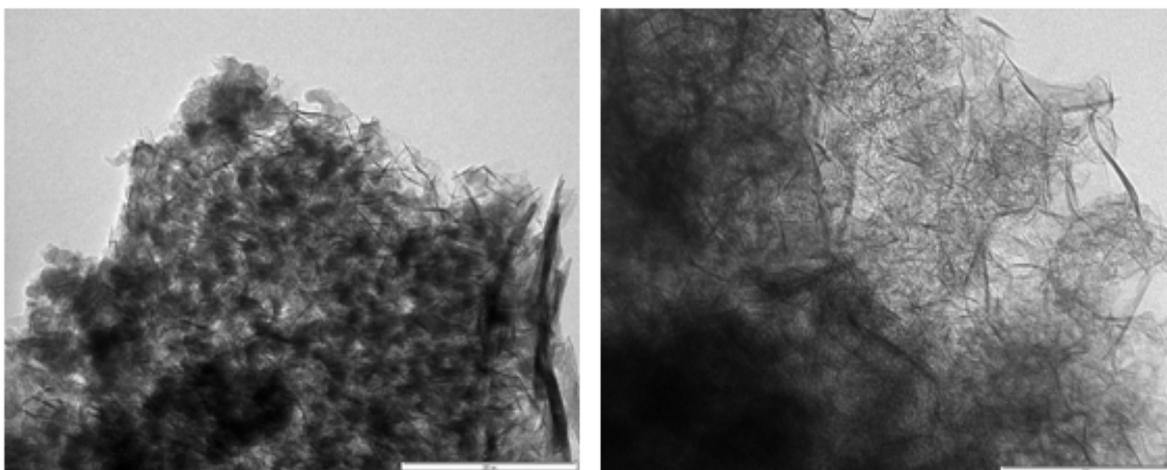


Figura 19. Micrografías de las muestras $12\text{HD}_1(\text{C}_{48})$ (izquierda x200K) y $12\text{HD}_1(\text{U}_{20}\text{C}_{48})$ (derecha x200K)

En la siguiente tabla se presentan los resultados de caracterización obtenidos mediante Fisisorción de N₂, Difracción de rayos X (DRX), SEM-EDS y C.E.C. de las dos muestras comparadas.

Tabla 8. Datos de tamaño de cristalito calculados por Scherrer, área BET, relación atómica y valores de C.E.C. de las muestras 12HD₁(C₄₈) y 12HD₁(U₂₀C₄₈)

Muestra	Método de mezcla de reactivos	Tamaño de cristalito [0,6,0](nm)	Área BET (m ² /g)	Tamaño medio de poro (Å)	*Relación Atómica (Si/Mg)	CEC (meq/100 g arcilla)
12HD ₁ (C ₄₈)	Magnética	6.0	266	36	1.34	45.2
12HD ₁ (U ₂₀ C ₄₈)	Ultrasonidos	8.2	494	60	1.43	57.4

*Relación atómica Si/Mg determinada por SEM-EDS. Valor teórico HD Si/Mg: 1.53.

De acuerdo a lo observado en las micrografías se obtuvo un mayor tamaño de cristalito en la hectorita sintetizada empleando ultrasonidos observándose una cantidad importante de láminas entre 15 y 35 nm. La relación atómica fue similar a la relación utilizada (1.53) en la preparación de estas muestras. Respecto a la capacidad de intercambio catiónico (C.E.C.), ésta fue mayor para la hectorita preparada con ultrasonidos que también ha resultado ser la más cristalina.

En la figura 20 se observan las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de las hectoritas deslaminadas en las que se evidenció la presencia de histéresis, característica de materiales mesoporosos. La diferencia entre la isoterma obtenida para la muestra preparada mediante el método convencional y la isoterma de la muestra obtenida mediante la aplicación de ultrasonidos se puede atribuir, entre otras características, a la presencia de mesoporos más pequeños en la hectorita 12HD₁(C₄₈) ya que la presión P/P₀ a lo que se diferencian los dos tramos de la curva (adsorción y desorción) es menor. De hecho, esta hectorita presentó un

Síntesis de hectoritas mesoporosas con utilización de microondas y ultrasonidos

tamaño medio de poro marcadamente inferior (36 Å) en relación a la hectorita 12HD₁(U₂₀C₄₈) (60 Å)(Tabla 7). No obstante, la principal diferencia entre ambas es el mayor volumen de nitrógeno adsorbido en todo el intervalo de presiones parciales en la hectorita 12HD₁(U₂₀C₄₈), especialmente a partir de 0.5, que podría relacionarse con el llenado de mesoporo en esta muestra.

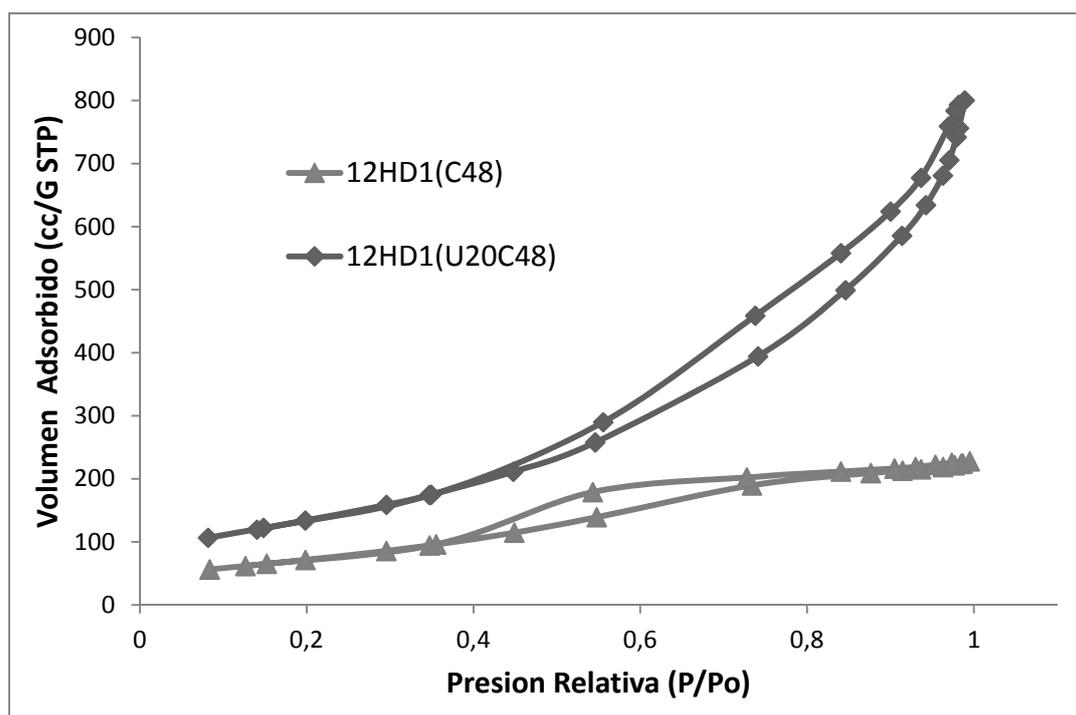


Figura 20. Isotermas de adsorción de N₂ de las muestras 12HD₁(C₄₈) y 12HD₁(U₂₀C₄₈).

La porosidad observada explica también los resultados de áreas BET obtenidos. Así, comparando las muestras 12HD₁(C₄₈) y 12HD₁(U₂₀C₄₈), se observó mayor área BET en la hectorita en la que se aplicó ultrasonidos (12HD₁(U₂₀C₄₈)), (tabla 7) con un valor de 494 m²/g. Este resultado no sería coherente con el tamaño de cristalito obtenido pudiéndose explicar por la consecución de una deslaminación más efectiva en la muestra 12HD₁(U₂₀C₄₈).

Respecto a las histéresis obtenidas según la clasificación de Boer la hectorita sintetizada con ultrasonidos mostró una histéresis del tipo D que está asociada a partículas laminares sin orientación paralela, mientras que la hectorita sintetizada convencionalmente mostró una combinación del tipo D con una ligera contribución del tipo B que hace referencia a la presencia de láminas paralelas.

Influencia del tiempo de tratamiento hidrotérmico

Para realizar esta comparación se utilizaron las siguientes muestras sintetizadas de hectorita deslaminada:

- $12\text{HD}_1(\text{C}_2)$ preparada mediante tratamiento hidrotérmico convencional a 180°C durante 2 h.
- $12\text{HD}_1(\text{C}_{48})$ preparada mediante tratamiento hidrotérmico convencional a 180°C durante 48 h.

En la figura 21 se presentan los difractogramas de las muestras mencionadas.

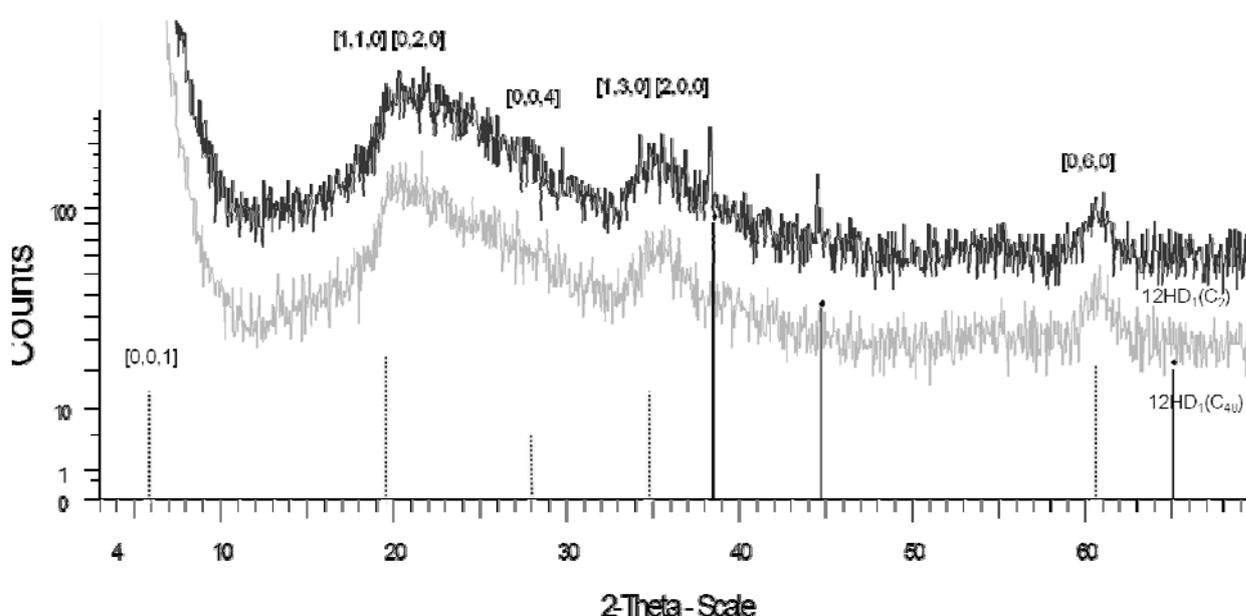


Figura 21. Difractogramas de las muestras $12\text{HD}_1(\text{C}_2)$ y $12\text{HD}_1(\text{C}_{48})$.

Síntesis de hectoritas mesoporosas con utilización de microondas y ultrasonidos

En los difractogramas se observó la presencia de fase hectorita, presentando ambas muestras una cristalinidad similar, lo que indicaría que al aumentar el tiempo de síntesis no se modifica prácticamente la cristalinidad, ya que los tamaños de cristalito correspondientes a las láminas son similares (4.5 nm para $12\text{HD}_1(\text{C}_2)$ y 6.0 nm para $12\text{HD}_1(\text{C}_{48})$), la ausencia del pico $[0,0,1]$ confirmó la deslaminación en ambas muestras.

Las micrografías obtenidas mediante la técnica TEM de estas hectoritas deslaminadas se muestran en la figura 22.

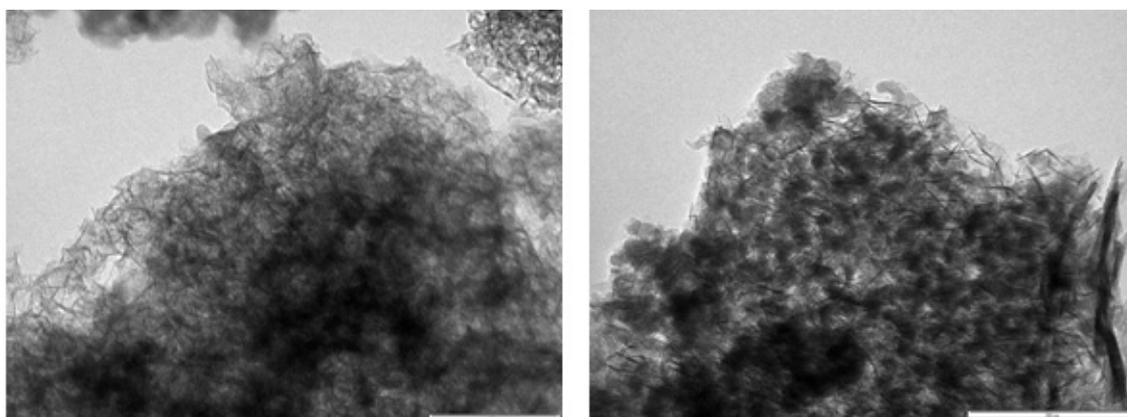


Figura 22. Micrografía de las muestras $12\text{HD}_1(\text{C}_2)$ izquierda x300K, $12\text{HD}_1(\text{C}_{48})$ derecha x200K.

Comparando las micrografías se observó en la muestra preparada en 48 horas un mayor grado de sinterización. Este efecto se explica por las condiciones de calcinación más drásticas (48 h a $700\text{ }^\circ\text{C}$) necesarias para lograr la eliminación de la sal cuaternaria del medio, lo que puede justificar procesos de agregación.

De acuerdo con la sinterización observada, la muestra preparada a tiempo más largo tiene menor área ($564\text{ m}^2/\text{g}$ para $12\text{HD}_1(\text{C}_2)$ y $266\text{ m}^2/\text{g}$ para $12\text{HD}_1(\text{C}_{48})$).

Sin embargo, dicha sinterización no tiene ninguna repercusión sobre los valores de

C.E.C. ya que ambas muestras tienen prácticamente el mismo valor (45.2 meq/100 g arcilla para 12HD₁(C₄₈) y 47.9 meq/100 g arcilla para 12HD₁(C₂)).

En la síntesis de hectoritas deslaminadas con la utilización de la sal cuaternaria cloruro de dimetildioctadecilamonio se observaron dificultades en la eliminación de ésta mediante calcinación. Las muestras en las que se utilizaron tiempos más largos de tratamiento hidrotérmico requirieron de tiempos más largos de calcinación para su eliminación y en algunos casos fue imposible la completa eliminación de los residuos carbonosos, además de ser un material engorroso en su manipulación debido a su naturaleza viscosa. Este hecho junto con los problemas que presenta la manipulación de la sal S₁, nos condujo a utilizar otra sal cuaternaria.

4.2.1.2. Hectorita Mesoporosa Deslaminada utilizando la sal cuaternaria cloruro de trimetildodecilamonio (S₂)

Debido a los inconvenientes anteriormente mencionados se decidió cambiar la sal cuaternaria utilizada por el cloruro de trimetildodecilamonio, referenciado en la literatura como sal cuaternaria empleada para la síntesis de estos materiales, siendo una sal de manipulación más sencilla y con la que se observaron mejores calcinaciones, eliminándose los residuos carbonosos de forma más efectiva.

En este grupo de hectoritas se estudiaron ciertas variables entre las que se encuentran el pH de tratamiento hidrotérmico, el método de calentamiento y la influencia del tiempo de ultrasonidos en el material resultante.

Se prepararon muestras a 3 diferentes pH de tratamiento hidrotérmico (12,10 y 7).

Para cada grupo de muestras se compararon las diferentes variables de influencia.

Hectoritas mesoporosas deslaminadas (S_2) con tratamiento hidrotérmico a pH 12.

Influencia del tiempo de tratamiento hidrotérmico

Para realizar esta comparación se utilizaron las siguientes muestras sintetizadas de hectorita deslaminada:

- $12HD_2(U_{20}C_2)$ se obtuvo aplicando 20 min de ultrasonidos en la mezcla de reactivos y tratamiento hidrotérmico mediante el método convencional a 180 °C durante 2 h.
- $12HD_2(U_{20}C_1)$ se sintetizó aplicando 20 min de ultrasonidos en la mezcla de reactivos y tratamiento hidrotérmico mediante el método convencional a 180 °C durante 1 h.

En la figura 23 se observa el difractograma correspondiente a estas dos muestras:

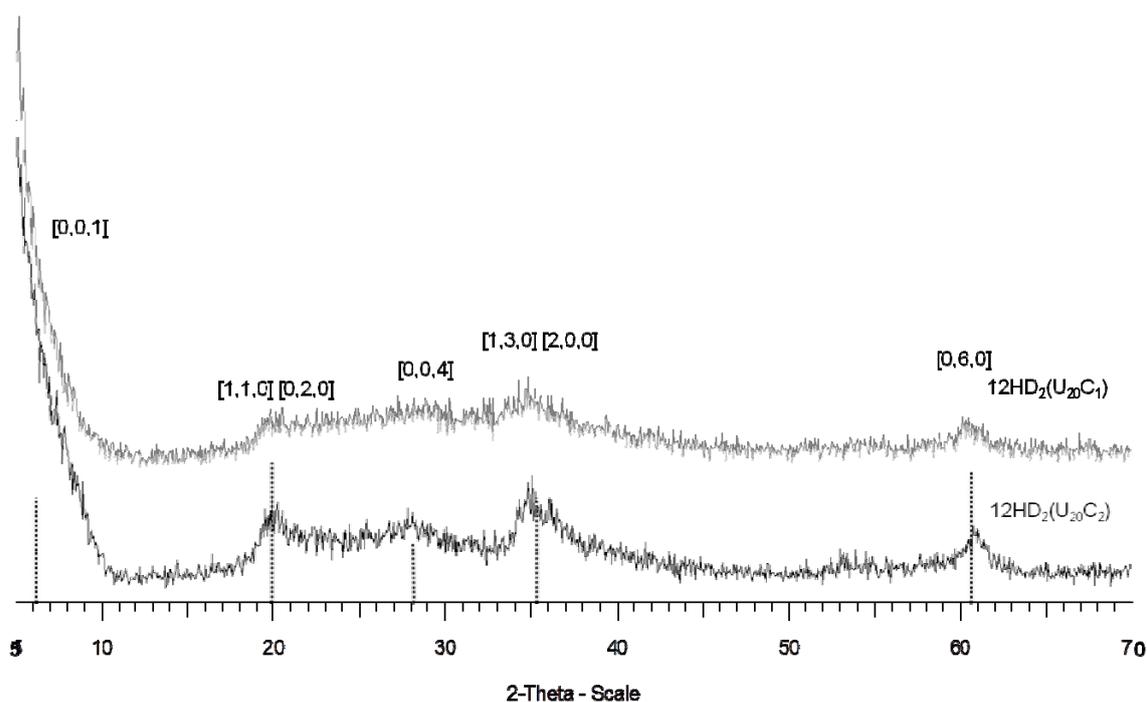


Figura 23. Difractogramas de las muestras $12\text{HD}_2(\text{U}_{20}\text{C}_1)$ y $12\text{HD}_2(\text{U}_{20}\text{C}_2)$.

Las hectoritas deslaminadas con tratamiento hidrotérmico a pH 12 presentaron una única fase correspondiente a la hectorita. La reflexión $[0,0,1]$ no se observó. Esto puede ser debido a la deslaminación típica de estos materiales. En cambio, la reflexión $[0,6,0]$ apareció bien definida en ambas muestras.

En la tabla 9 se resumen las características de estas dos hectoritas deslaminadas.

Tabla 9. Datos de tamaño de cristalito calculados por Scherrer, área BET, relación atómica y valores de C.E.C. de las muestras $12\text{HD}_2(\text{U}_{20}\text{C}_1)$ y $12\text{HD}_2(\text{U}_{20}\text{C}_2)$.

Muestra	Método de tratamiento	Tamaño de cristalito $[0,6,0]$ (nm)	Área BET (m^2/g)	Tamaño medio de poro (Å)	*Relación Atómica (Si/Mg)	C.E.C. (meq/100 g arcilla)
$12\text{HD}_2(\text{U}_{20}\text{C}_2)$	Convencional	7.4	328	36	1.04	60
$12\text{HD}_2(\text{U}_{20}\text{C}_1)$	Convencional	5.8	353	34	1.12	44

*Relación atómica Si/Mg determinada por XRF. Valor teórico HD Si/Mg: 1.53.

Síntesis de hectoritas mesoporosas con utilización de microondas y ultrasonidos

Se obtuvo un mayor tamaño de cristalito para la hectorita $12\text{HD}_2(\text{U}_{20}\text{C}_2)$ lo que puede explicarse por el mayor tiempo de tratamiento hidrotérmico en el proceso de síntesis de esta hectorita (2 h). Cabe remarcar que los tamaños de cristalito de estas hectoritas deslaminadas preparadas con la sal cuaternaria S_2 son parecidos a los de las hectoritas deslaminadas preparadas con la sal cuaternaria S_1 .

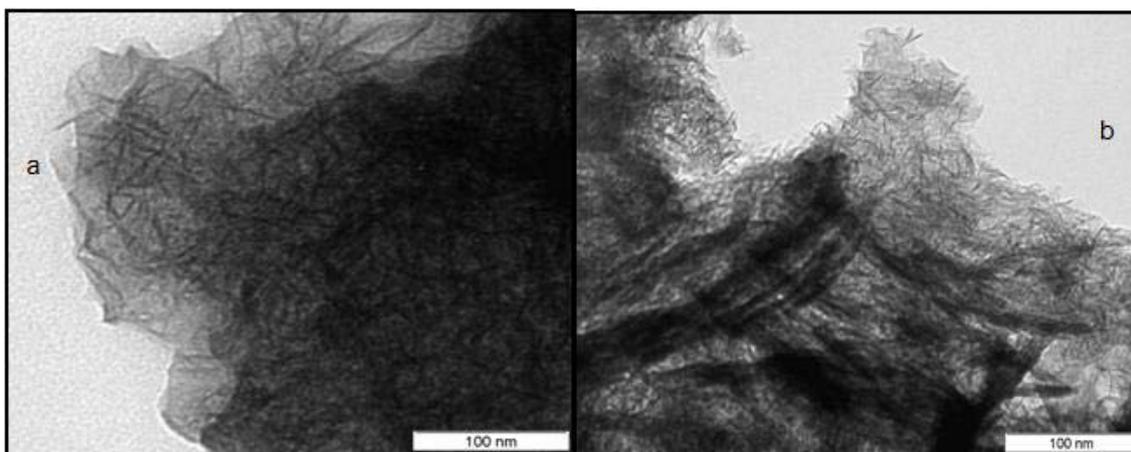


Figura 24. Micrografía de las muestras $12\text{HD}_2(\text{U}_{20}\text{C}_1)$ izquierda x300K, $12\text{HD}_2(\text{U}_{20}\text{C}_2)$ derecha x300K.

Las micrografías TEM muestran la morfología laminar característica de las hectoritas (Figura 24). En ambas muestras se observaron nano-láminas agregadas generando mesoporos entre ellas. Esto concuerda con la ausencia de la reflexión $[0,0,1]$ en el análisis de DRX. En la hectorita deslaminada sintetizada durante 1 h de tratamiento hidrotérmico se observaron láminas de menor tamaño que en la hectorita sintetizada durante 2 h de tratamiento hidrotérmico, de acuerdo con los valores de tamaño de cristalito obtenidos mediante DRX.

Para evaluar la presencia de fases amorfas se realizó un espectro FTIR de ambas muestras, obteniendo similares resultados: la presencia de sílica amorfa se descartó

ya que no aparecen las bandas características de este material 795 cm^{-1} , 1105 cm^{-1} y un hombro a 1200 cm^{-1} . Por el contrario, se confirmó la obtención de la hectorita debido a la presencia de una banda alrededor de 1024 cm^{-1} que se ha asignado al Si-O-Si ordenado en la lámina de la arcilla y la banda a 688 cm^{-1} que se ha asignado a las vibraciones relacionadas con Mg-OH por comparación con la información recogida en la bibliografía.³³

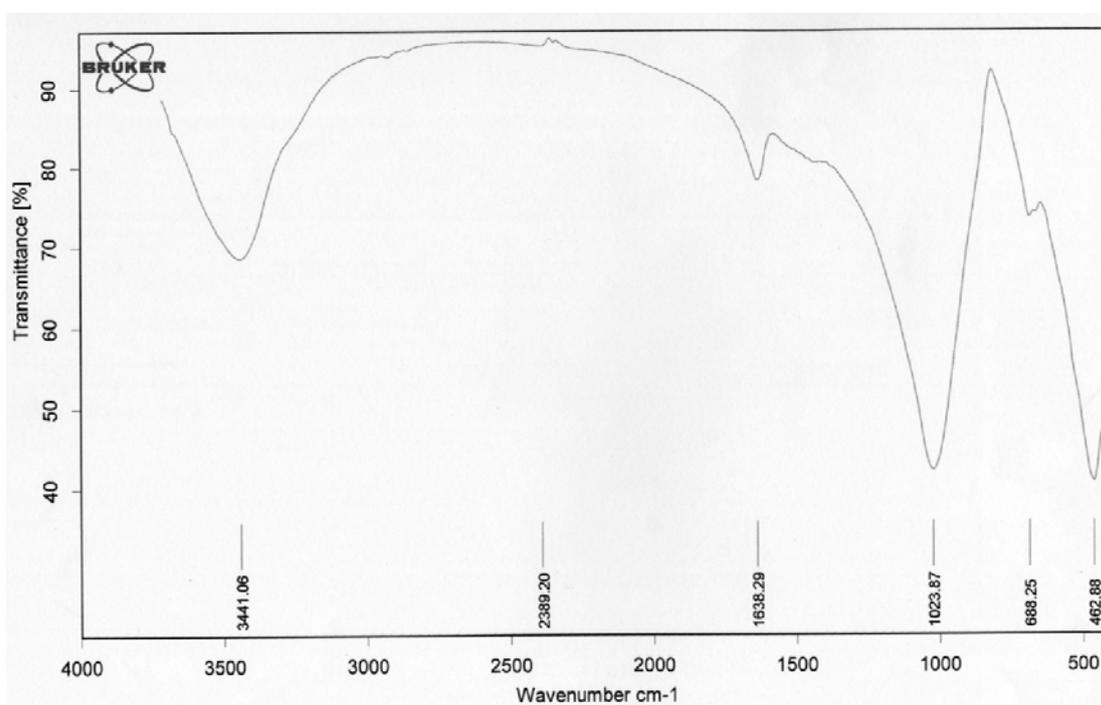


Figura 25. Espectro FTIR de la hectorita $12\text{HD}_2(\text{U}_{20}\text{C}_1)$.

Se obtuvieron altos valores de área BET (tabla 9) para ambas hectoritas deslaminadas (353 y $328\text{ m}^2/\text{g}$). Estos valores concuerdan con la deslaminación y tamaño de lámina observados por TEM.

Respecto a la porosidad, las dos muestras presentaron tamaño de poro medio bastante parecidos (36 y 34 Å). Estos valores son coherentes con sus isotermas

Síntesis de hectoritas mesoporosas con utilización de microondas y ultrasonidos

de adsorción de nitrógeno donde se observó contribución de mesoporosidad clasificándose como tipo IV (Figura 26). El tipo de histéresis de las hectoritas preparadas se identificó según la clasificación Boer como una mezcla de los tipos B y D, con una mayor contribución del tipo D que está asociado a partículas laminares sin orientación paralela. Esto es acorde con el desorden observado en la distribución laminar para las hectoritas $12\text{HD}_2(\text{U}_{20}\text{C}_1)$ y $12\text{HD}_2(\text{U}_{20}\text{C}_2)$. Es importante tener presente que existe una cierta contribución de microporosidad en ambas muestras ya que se observaron altos valores de adsorción de nitrógeno a bajas presiones (Figura 26).

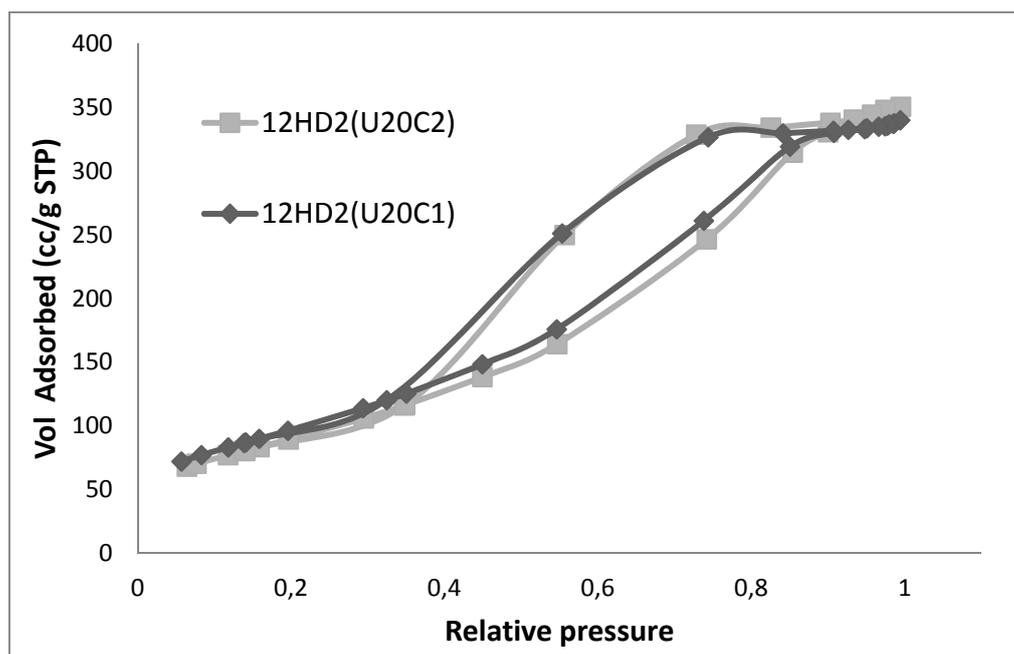


Figura 26. Isotermas de adsorción de N_2 de las muestras $12\text{HD}_2(\text{U}_{20}\text{C}_1)$ y $12\text{HD}_2(\text{U}_{20}\text{C}_2)$.

Los valores de C.E.C. calculados para ambas hectoritas se muestran en la tabla 9. El mayor valor de C.E.C. obtenido por la hectorita deslaminada sintetizada mediante

tratamiento hidrotérmico durante 2 h puede ser debido al mayor tiempo de tratamiento hidrotérmico en comparación con la hectorita sintetizada en 1 h, hecho que permite una mejor construcción de la lámina. Sin embargo, estos valores son menores que los esperados (alrededor de 100 meq/100g hectorita). Para explicar este comportamiento es importante recordar los cortos tiempos de tratamiento hidrotérmico que se usaron en la síntesis de estos materiales, en los que es probable que no se alcance completamente la estequiometría esperada. Las relaciones Si/Mg confirmaron que la estructura está en proceso de construcción (tabla 9). De hecho, el alto pH en el que se realizó el tratamiento hidrotérmico podría explicar la menor incorporación del silicio en la estructura y, por tanto, la obtención de valores de relación Si/Mg inferiores a la proporción utilizada (1.53).

Hectoritas mesoporosas deslaminadas (S2) con tratamiento hidrotérmico a pH 10.

Influencia de la utilización de microondas

Entre las hectoritas comparadas en este apartado se encuentran:

- 10HD₂(U₂₀C₂) se obtuvo aplicando 20 min de ultrasonidos en la mezcla de reactivos y tratamiento hidrotérmico mediante el método convencional durante 2 h a 180 °C.
- 10HD₂(U₂₀Mw₁) se preparó aplicando 20 min de ultrasonidos en la mezcla de reactivos y tratamiento hidrotérmico en horno microondas durante 1 h a 180 °C.

Síntesis de hectoritas mesoporosas con utilización de microondas y ultrasonidos

En el difractograma de ambas muestras (Figura 27) se observó una única fase correspondiente a la hectorita. Sin embargo, no se observó la reflexión $[0,0,1]$ que está asociada al apilamiento de las láminas. Como hemos mencionado en casos anteriores esto puede deberse al bajo grado de orden en el apilamiento derivado de la deslaminación que presenta este tipo de hectoritas mesoporosas.

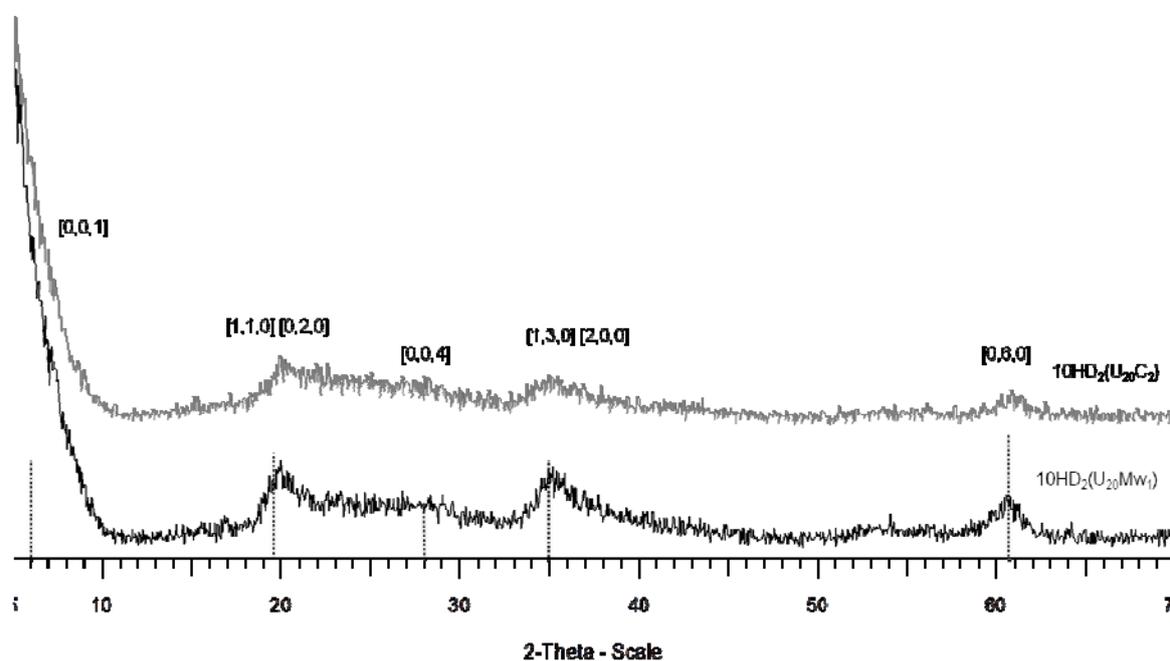


Figura 27. Difractogramas de las muestras 10HD₂(U₂₀C₂) arriba y 10HD₂(U₂₀Mw₁) abajo.

En la tabla 10, se muestran los resultados de caracterización de ambas muestras

Tabla 10. Datos de tamaño de cristalito calculados por Scherrer, área BET, relación atómica y valores de C.E.C. de las muestras 10HD₂(U₂₀C₂) y 10HD₂(U₂₀Mw₁).

Muestra	Método de tratamiento	Tamaño de cristalito [0,6,0](nm)	Área BET (m ² /g)	Tamaño medio de poro (Å)	*Relación Atómica (Si/Mg)	C.E.C. (meq/100 g arcilla)
10HD ₂ (U ₂₀ C ₂)	Convencional	6.3	590	31	2.20	73.1
10HD ₂ (U ₂₀ Mw ₁)	Ultrasonidos y Microondas	7.1	599	29	1.86	84.4

Relación atómica Si/Mg determinada por XRF. Valor teórico HD Si/Mg: 1.53.

Respecto a la reflexión [0,6,0] se observó definida para ambos casos, aunque presentó una mejor definición y cristalinidad en la hectorita deslaminada con tratamiento hidrotérmico en horno microondas, a menor tiempo de tratamiento hidrotérmico (1 h) en comparación con la hectorita sintetizada por tratamiento hidrotérmico convencional (2 h). Esto se traduce en un ligero mayor tamaño de cristalito (tabla 10) en la hectorita deslaminada preparada con microondas (7.1 nm) que en la preparada mediante calentamiento convencional (6.3 nm).

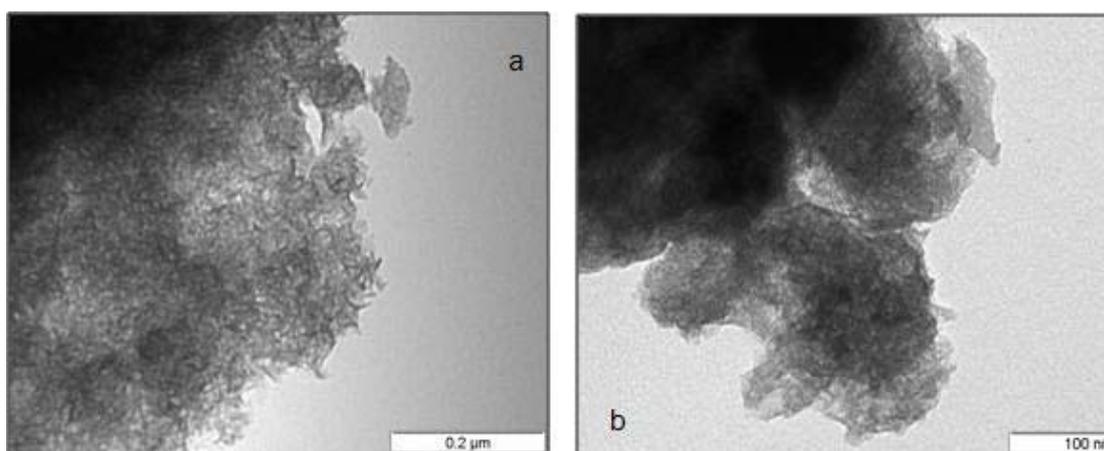


Figura 28. Micrografía de las muestras a) 10HD₂(U₂₀Mw₁) x150K, b) 10HD₂(U₂₀C₂) x300K.

Las imágenes TEM de las hectoritas deslaminadas muestran la esperada morfología laminar (Figura 28). En este caso, también se observaron agregados de nanoláminas desordenadas que serían las responsables de la generación de mesoporos. El grado de deslaminación de las láminas en la hectorita preparada con microondas es mayor que en la hectorita preparada mediante calentamiento convencional. Para la hectorita deslaminada sintetizada con microondas, el principal modo de agregación se dio por el desorden en la distribución de las láminas, formando un conjunto altamente desordenado, mientras que en el caso de la hectorita deslaminada preparada mediante calentamiento convencional se obtuvo una combinación de láminas orientadas y láminas deslaminadas.

La composición química de las hectoritas deslaminadas precipitadas a pH 10, que se determinó mediante FRX para Mg y Si y mediante ICP para Li y Na, se resume en la tabla 11.

Tabla 11. Composición química de las hectoritas $10\text{HD}_2(\text{U}_{20}\text{C}_2)$ y $10\text{HD}_2(\text{U}_{20}\text{Mw}_1)$.

Hectorita	Mg (mol/100g)	Si (mol/100g)	Li (mol/100g) x 10 ⁻³	Na (mol/100g) x 10 ⁻³	Si/M g ^ε	Mg/ Alc [*]	Vacantes de Mg (mmol/100g)
$10\text{HD}_2(\text{U}_{20}\text{C}_2)$	0.50	1.10	8.84	0.03	2.20	56.38	32.1
$10\text{HD}_2(\text{U}_{20}\text{Mw}_1)$	0.59	1.10	14.80	0.69	1.86	38.07	34.4

*Alc: Na + Li Valor teórico HD Mg/Li: 9; ^ε Valor teórico HD Si/Mg: 1,53

La alta proporción Mg/Alcalino en ambas muestras y los bajos valores de contenido de Li y Na sugieren un bajo grado de incorporación del material alcalino en la lámina de la hectorita. Respecto a la proporción Si/Mg, esta presentó valores más elevados que el valor teórico. Por tanto, a pH 10 la incorporación del magnesio está menos favorecida que la del silicio. Sin embargo, cabe destacar que se obtuvo una

proporci3n Si/Mg m3s cercana al valor te3rico en la hectorita tratada en microondas que cuando se utiliz3 el calentamiento convencional.

Se obtuvo un mayor valor de C.E.C. en la hectorita deslaminada sintetizada con microondas y ultrasonidos (tabla 10). Conociendo el bajo grado de incorporaci3n del litio en estas muestras, es difcil justificar este valor de C.E.C. Para explicar este comportamiento se propone que las l3minas de hectoritas presentan un empaquetamiento de iones oxo (O^{2-}) con las posiciones tetra3dricas ocupadas por Si^{+4} y los sitios octa3dricos en proceso de ser llenados. Esto provoca cargas negativas en la l3mina, la cual debe ser balanceada por iones de magnesio interlaminares. La estimaci3n de las vacantes de magnesio en la capa octa3drica (tabla 11) se calcul3 teniendo en cuenta los valores de C.E.C., y considerando que el litio y el sodio determinados se incorporan en posiciones octa3dricas. (ecuaci3n 8)

$$\text{Vacantes Mg (mmol/100g)} = \frac{\text{C.E.C. (meq/100)} - ((\text{Li (meq/100g)} + (\text{Na (meq/100g)}))}{2} \quad (8)$$

En las hectoritas deslaminadas envejecidas a pH 10 las vacantes de Mg obtenidas son similares, observ3ndose un ligero incremento en la hectorita deslaminada sintetizada con microondas.

La deslaminaci3n observada por TEM y la presencia de vacantes de Mg en la estructura podr3an explicar los altos valores de 3rea BET obtenidos (590 – 599 m^2/g) en las hectoritas deslaminadas mediante tratamiento hidrot3rmico a pH 10 (Tabla 10).

Síntesis de hectoritas mesoporosas con utilización de microondas y ultrasonidos

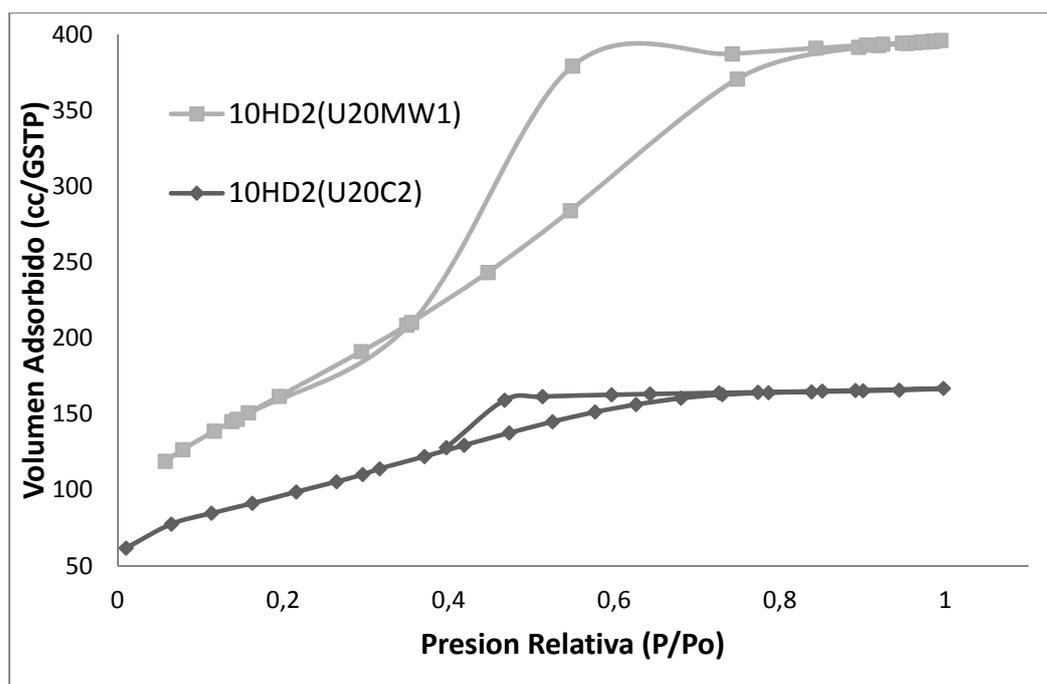


Figura 29. Isotermas de adsorción de N_2 de las muestras $10HD_2(U_{20}C_2)$ y $10HD_2(U_{20}Mw_1)$.

Respecto a la porosidad, ambas muestras presentaron tamaños medios de poro similares ($\sim 30 \text{ \AA}$) (tabla 10) que son coherentes con las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno observadas (Figura 29). Sin embargo, la hectorita sintetizada con microondas tiene una mayor contribución de isoterma tipo IV mientras que la sintetizada convencionalmente tiene una mayor contribución del tipo I, que corresponde a un sólido microporoso con una adsorción limitada a unas pocas capas de moléculas. Por este motivo, la histéresis en la hectorita tratada hidrotérmicamente mediante método convencional es menos pronunciada que en la hectorita sintetizada con microondas. La forma de la histéresis es similar en ambas muestras que se podría clasificar según Boer, como una combinación del tipo B y D asociada a la presencia de apilamiento y deslaminación, con una mayor contribución del tipo B para la hectorita convencional asociada a una cierta orientación paralela

de las láminas y en la preparada mediante microondas a un aumento en la contribución de la deslaminación, los materiales con este tipo de histéresis son a menudo desordenados³⁴, por lo que la mayor contribución de la deslaminación en la hectorita tratada hidrotérmicamente con microondas concuerda con las observaciones hechas por TEM.

Para poder tener más información sobre la presencia de vacantes en estos materiales se caracterizaron mediante RMN de ²⁹Si. En la figura 30 se muestra el espectro de la muestra preparada utilizando microondas, que fue prácticamente igual al obtenido para la muestra preparada mediante tratamiento convencional.

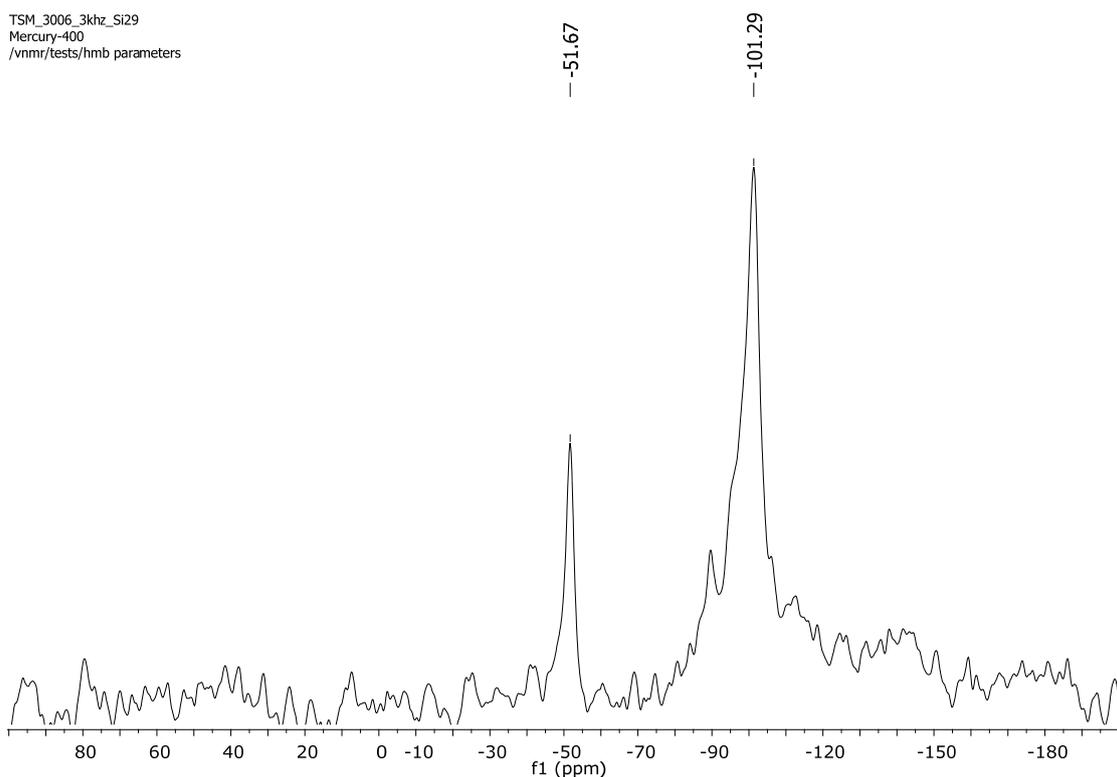


Figura 30. Espectro RMN ²⁹Si de la hectorita 10HD₂(U₂₀Mw₁).

El espectro RMN mostró dos picos aparte del que aparece a -50 ppm que corresponde a la referencia, uno más intenso a -101.29 ppm y otro mucho menos intenso alrededor de los -90 ppm. Para poder hacer la asignación de los picos, los espectros obtenidos se han comparado con los de la sílica pura, el talco y la laponita. En estos materiales los picos se expresan como Q^4 , Q^3 y Q^2 según el número de tetraedros de silicio que tenga en su entorno. Así, en la muestra de sílica la banda Q^4 alrededor de los -110 ppm es el pico más intenso, mientras que en el talco la señal más importante es a -98 ppm correspondiente a la Q^3 (relacionada con la ocupación del magnesio en las posiciones octaédricas) y en la laponita el pico Q^3 aparece a -93,6 ppm con ocupación de las posiciones octaédricas por magnesio y litio.^{35, 36} La sustitución de Mg^{2+} por Li^+ en la laponita, lleva a un desapantallamiento de los núcleos de silicio en la capa tetraédrica. Se ha argumentado que el desapantallamiento observado es consecuencia de la sustitución del Mg por Li. Esto se puede atribuir a una ligera mayor covalencia del enlace Li-O que el enlace Mg-O³⁶. Comparando la hectorita deslaminada con las señales de la sílica, la laponita y el talco, podemos asignar el pico a -101 ppm a la resonancia Q^3 , con una limitada incorporación de Mg en la capa octaédrica y el de -90 ppm, menos intenso con una incorporación asociada al entorno con magnesio y el material alcalino.

Para conocer la estabilidad térmica de estos materiales se realizó el análisis termogravimétrico. (Figura 31)

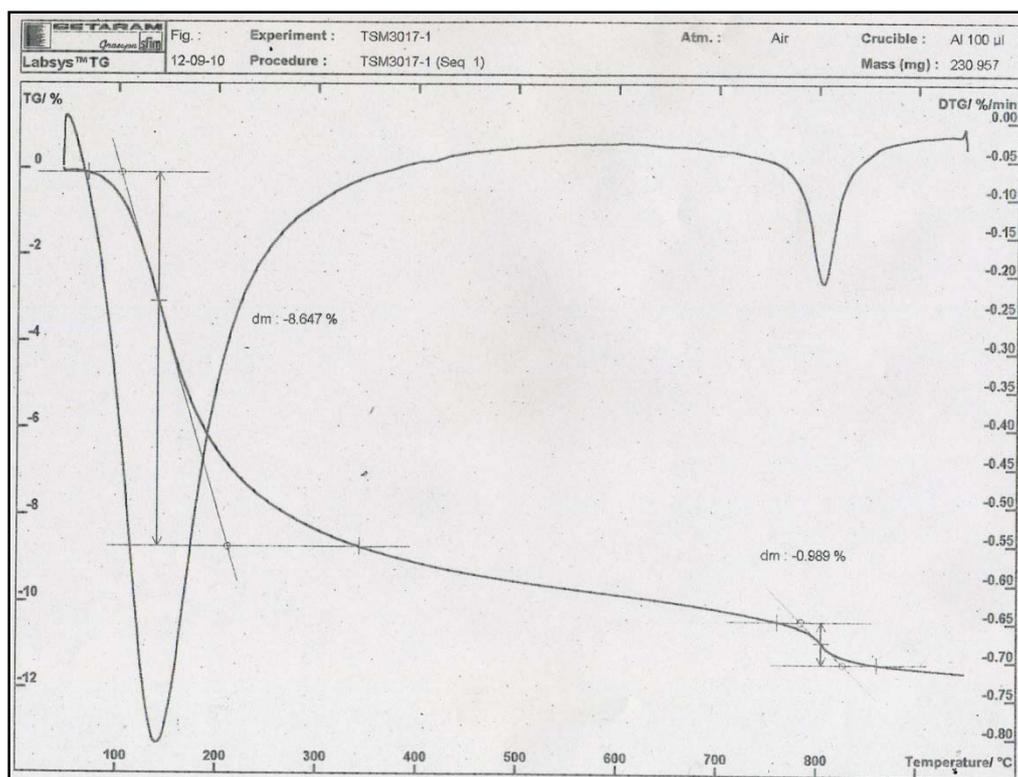


Figura 31. Curva de pérdida de peso termogravimétrico de la hectorita 10HD₂(U₂₀C₂).

Ambas muestras mostraron el típico termograma de una hectorita,^{37,38} con la presencia de dos bandas: una a menor temperatura aproximadamente 141 °C relacionada con la pérdida del agua del espacio interlaminar y en la superficie externa, y otra a mayor temperatura, 790 °C, relacionada con la deshidroxilación de las láminas. En ambas muestras se encontró una buena estabilidad térmica, entendida como una mayor resistencia a la deshidroxilación, siendo mayor en comparación con la de la hectorita microporosa preparada con microondas que tiene una temperatura de deshidroxilación de 620 °C.

Hectoritas mesoporosas deslaminadas (S2) con tratamiento hidrotérmico a pH 7.

Influencia de la utilización de microondas y de diferentes tiempos de ultrasonidos

En este grupo de hectoritas se estudió el efecto de la aplicación de ultrasonidos durante la mezcla de reactivos previa al tratamiento hidrotérmico tanto en convencional como con microondas. En la figura 32 se observan los difractogramas de las dos muestras de este grupo tratadas a igual tiempo de ultrasonidos (40 min) pero una sintetizada mediante calentamiento convencional a 180 °C durante 2 h ($7\text{HD}_2(\text{U}_{40}\text{C}_2)$) y otra preparada con microondas a 180 °C durante 1 h ($7\text{HD}_2(\text{U}_{40}\text{Mw}_1)$).

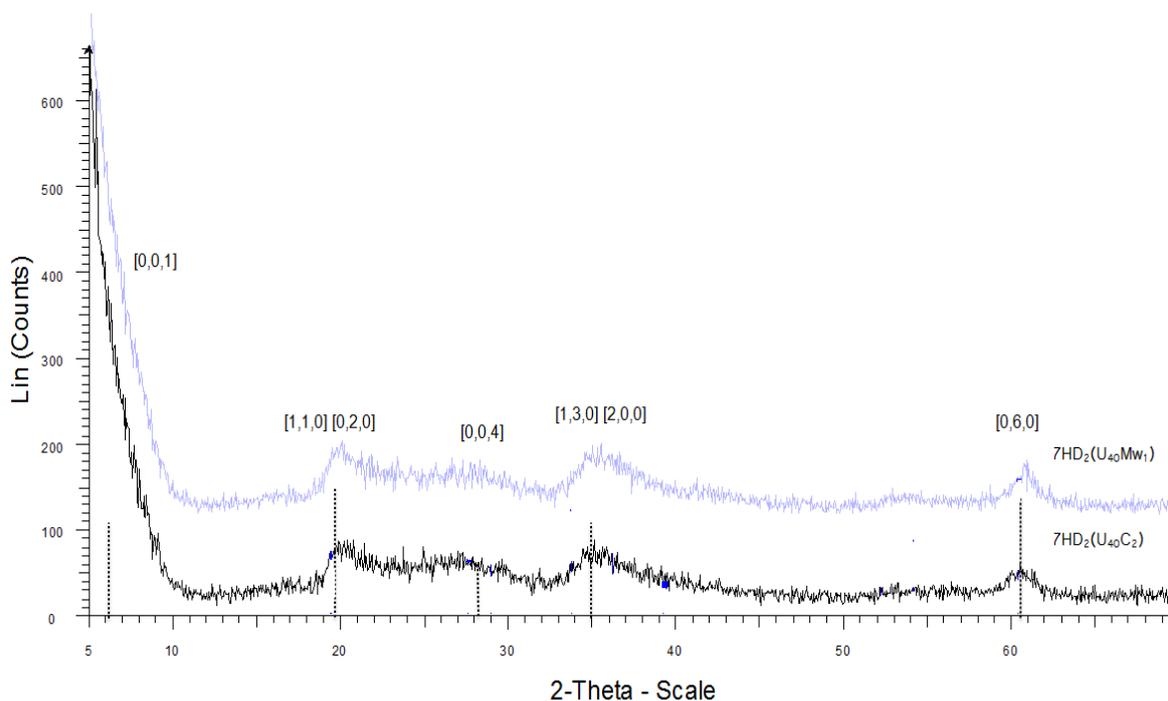


Figura 32. Difractogramas de las muestras $7\text{HD}_2(\text{U}_{40}\text{Mw}_1)$ y $7\text{HD}_2(\text{U}_{40}\text{C}_2)$.

Los difractogramas obtenidos para estas muestras ($7\text{HD}_2(\text{U}_{40}\text{Mw}_1)$ y $7\text{HD}_2(\text{U}_{40}\text{C}_2)$) fueron similares a los obtenidos para las muestras preparadas con el mismo tratamiento hidrotérmico pero con diferentes tiempos de ultrasonidos ($7\text{HD}_2(\text{U}_{20}\text{C}_2)$),

7HD₂(U₂₀Mw₁), 7HD₂(U₆₀C₂), 7HD₂(U₆₀Mw₁)). En todos los casos, se observó una única fase correspondiente a la hectorita, y en ninguna de las muestras se observó la reflexión [0,0,1] relacionada con el apilamiento. El bajo grado de orden de apilamiento puede asociarse como en los ejemplos anteriores a la deslaminación característica de estas hectoritas.

La tabla 12 resume las características de las hectoritas comparadas en este apartado considerando muestras con diferentes tiempos de tratamiento con ultrasonidos.

Tabla 12. Datos de tamaño de cristalito calculados por Scherrer, área BET, relación atómica y valores de C.E.C. de las muestras 7HD₂(U₂₀C₂), 7HD₂(U₄₀C₂), 7HD₂(U₆₀C₂), 7HD₂(U₂₀Mw₁), 7HD₂(U₄₀Mw₁) y 7HD₂(U₆₀Mw₁).

Muestra	Método de tratamiento	Tiempo de US	Tamaño de cristalito [0,6,0](nm)	Área BET (m ² /g)	Tamaño medio de poro (Å)	*Relación Atómica (Si/Mg)	C.E.C. (meq/100 g arcilla)
7HD ₂ (U ₂₀ C ₂)	Convencional	20	6.0	563	24	2.05	61.6
7HD ₂ (U ₄₀ C ₂)	Convencional	40	6.5	561	24	2.20	53.0
7HD ₂ (U ₆₀ C ₂)	Convencional	60	6.8	536	25	2.21	51.2
7HD ₂ (U ₂₀ Mw ₁)	Microondas	20	6.5	603	29	1.46	75.7
7HD ₂ (U ₄₀ Mw ₁)	Microondas	40	7.3	601	28	1.52	75.9
7HD ₂ (U ₆₀ Mw ₁)	Microondas	60	7.5	572	30	1.43	63.7

*Relación atómica Si/Mg determinada por XRF. Valor teórico HD Si/Mg: 1,53; US:ultrasonidos.

Los datos de tamaño de cristalito mostraron un ligero incremento cuando se aumentó el tiempo de ultrasonidos. Adicionalmente, las hectoritas envejecidas con microondas mostraron un ligero aumento de tamaño de cristalito en comparación con las hectoritas envejecidas mediante método convencional.

Al igual que en las muestras sintetizadas a pH 10 y 12 se observó un incremento de la cristalinidad al utilizar microondas en la etapa de tratamiento hidrotérmico, en la

Síntesis de hectoritas mesoporosas con utilización de microondas y ultrasonidos

mitad del tiempo de síntesis respecto al uso del calentamiento convencional (se pasa de 2 h a 1 h).

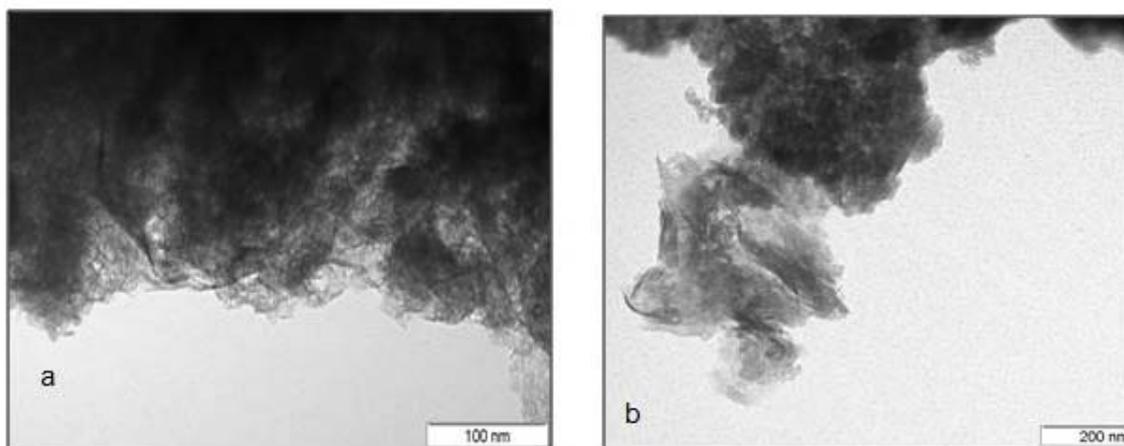


Figura 33. Micrografía de las muestras a) $7\text{HD}_2(\text{U}_{20}\text{Mw}_1)$ x250K y b) $7\text{HD}_2(\text{U}_{20}\text{C}_2)$ x120K.

Las imágenes TEM de estas hectoritas (Ej en la Figura 33) muestran morfología laminar, al igual que las hectoritas preparadas a pH 10 observándose nanoláminas desordenadas que se agregan generando mesoporos. Además, se aprecia un mayor grado de deslaminación en las hectoritas sintetizadas con microondas respecto a las sintetizadas mediante calentamiento convencional. Al igual que en las hectoritas deslaminadas preparadas a pH 10 se observó que las hectoritas sintetizadas con microondas mayoritariamente presentan deslaminación mientras que las hectoritas sintetizadas mediante el método convencional muestran una combinación de láminas desordenadas y láminas orientadas.

La composición química de las hectoritas deslaminadas preparadas a pH 7 determinada mediante FRX e ICP se resume en la tabla 13.

Tabla 13. Composición química de las hectoritas $7\text{HD}_2(\text{U}_{20}\text{C}_2)$, $7\text{HD}_2(\text{U}_{40}\text{C}_2)$, $7\text{HD}_2(\text{U}_{60}\text{C}_2)$, $7\text{HD}_2(\text{U}_{20}\text{Mw}_1)$, $7\text{HD}_2(\text{U}_{40}\text{Mw}_1)$ y $7\text{HD}_2(\text{U}_{60}\text{Mw}_1)$.

Hectorita	Mg (mol/100g)	Si (mol/100g)	Li (mol/100 g) x 10 ⁻³	Na (mol/100 g) x 10 ⁻³	Si/ Mg [†]	Mg/ Alc [*]	Vacantes de Mg (mmol/100g)
$7\text{HD}_2(\text{U}_{20}\text{C}_2)$	0.59	1.21	9.13	5.40	2.05	40.69	23.6
$7\text{HD}_2(\text{U}_{40}\text{C}_2)$	0.56	1.23	31.83	6.41	2.20	14.64	7.4
$7\text{HD}_2(\text{U}_{60}\text{C}_2)$	0.56	1.24	43.41	10.40	2.21	10.41	-
$7\text{HD}_2(\text{U}_{20}\text{Mw}_1)$	0.76	1.11	9.28	1.74	1.46	68.97	32.3
$7\text{HD}_2(\text{U}_{40}\text{Mw}_1)$	0.60	0.91	17.20	0.40	1.52	34.08	29.2
$7\text{HD}_2(\text{U}_{60}\text{Mw}_1)$	0.70	1.00	17.50	0.51	1.43	38.85	22.8

*Alc: Na + Li Valor teórico HS Mg/Li: 9; † Valor teórico HD Si/Mg: 1.53.

La alta proporción Mg/alcalino de la mayoría de hectoritas deslaminadas y los bajos valores de Li y Na sugieren como en el caso de las hectoritas envejecidas a pH 10 un bajo grado de incorporación del material alcalino a la lámina de la hectorita. Las relaciones Si/Mg en el grupo de hectoritas sintetizadas con microondas son muy cercanas al valor teórico (1.53). Sin embargo, para las hectoritas envejecidas mediante tratamiento convencional, se obtuvo una alta relación Si/Mg, que aumentó ligeramente con el incremento del tiempo de ultrasonidos.

Los valores de C.E.C. calculados para todas las muestras están indicados en la tabla 12. Los mayores valores de C.E.C. se obtuvieron para las hectoritas envejecidas en microondas con menores tiempos de ultrasonidos (20 y 40 min). Conociendo la baja incorporación del litio en estas hectoritas es difícil explicar estos valores de C.E.C. En este caso se planteó la misma idea que en las hectoritas precipitadas a pH 10, en la que los materiales obtenidos presentan estructuras laminares con un empaquetamiento de grupos oxo (O^{2-}), las posiciones tetraédricas ocupadas por Si^{4+} pero las posiciones octaédricas en proceso de ser ocupadas, lo

que provoca una carga negativa en la lámina, la cual debe ser balanceada por iones de magnesio interlaminares. La estimación de las vacantes de magnesio en las posiciones octaédricas se realizó utilizando la ecuación 8, teniendo en cuenta los valores de C.E.C., las cantidades de litio determinadas y considerando la incorporación del sodio en la lámina. Los valores de las vacantes de Mg calculadas están expresados en la tabla 13.

En las hectoritas envejecidas con microondas se obtuvieron un gran número de vacantes de Mg cuando fueron sometidas a cortos tiempos de ultrasonidos. El incremento del tiempo de ultrasonidos puede favorecer la incorporación del Mg y los compuestos alcalinos en la lámina octaédrica.

La deslaminación observada por TEM y la presencia de vacantes octaédricas en la estructura de la hectorita puede explicar los altos valores de área BET ($\sim 600 \text{ m}^2/\text{g}$, tabla 12) obtenidos para las hectoritas con mayor cantidad de vacantes ($7\text{HD}_2(\text{U}_{20}\text{Mw}_1)$, $7\text{HD}_2(\text{U}_{40}\text{Mw}_1)$). El incremento en el tiempo de ultrasonidos y el uso de envejecimiento convencional implica la disminución del área superficial (tabla 10).

Las isotermas obtenidas presentaron histéresis debido a la presencia de mesoporosidad, con una mayor contribución de tipo I para las preparadas de forma convencional (Figura 34) y mayor contribución del tipo IV para las preparadas en horno microondas (Figura 35), aunque en el caso de las hectoritas deslaminadas envejecidas mediante calentamiento convencional las histéresis fueron menos pronunciadas que en las envejecidas con microondas.

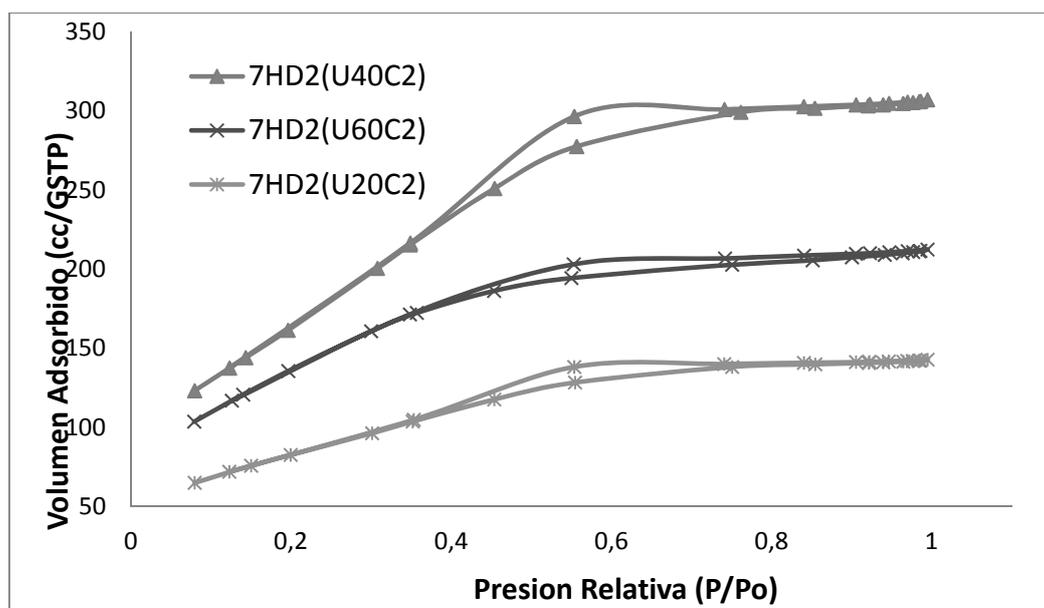


Figura 34. Isotermas de adsorción de N_2 de las muestras $7HD_2(U_{20}C_2)$, $7HD_2(U_{40}C_2)$ y $7HD_2(U_{60}C_2)$.

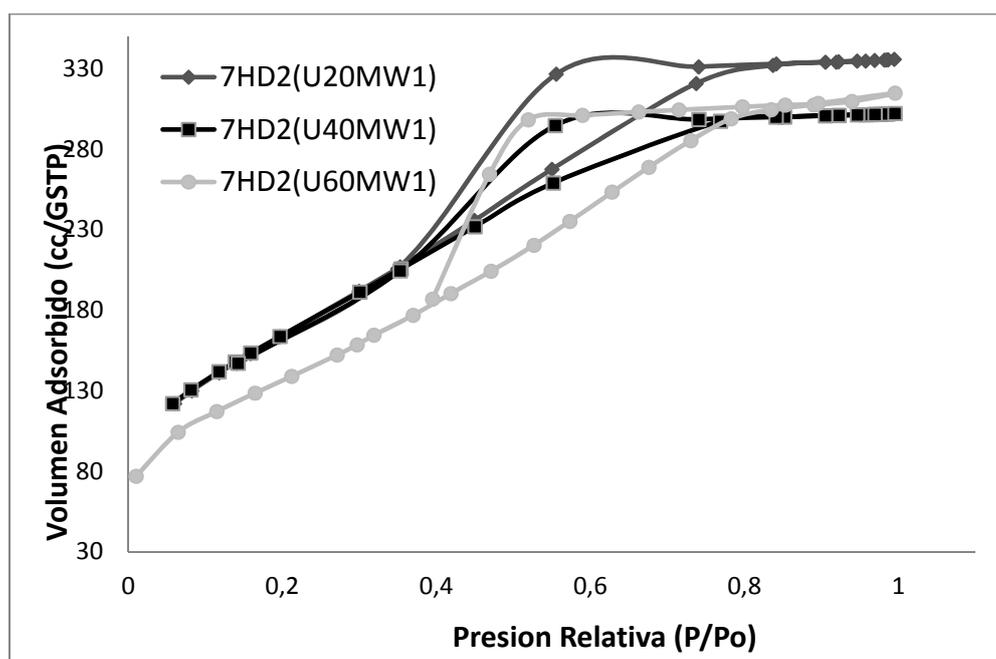


Figura 35. Isotermas de adsorción de N_2 de las muestras $7HD_2(U_{20}Mw_1)$, $7HD_2(U_{40}Mw_1)$ y $7HD_2(U_{60}Mw_1)$.

Las histéresis de ambos grupos de materiales son parecidas a las descritas pero las hectoritas preparadas a pH 10, coincidiendo con estas hectoritas en que las

Síntesis de hectoritas mesoporosas con utilización de microondas y ultrasonidos

preparadas con microondas presentaron una mayor deslaminación que explicaría que el valor medio de poro de estas muestras fuera algo mayor (Figura 11). Así pues, la histéresis pronunciada de las muestras $7\text{HD}_2(\text{U}_{20}\text{Mw}_1)$, $7\text{HD}_2(\text{U}_{40}\text{Mw}_1)$ y $7\text{HD}_2(\text{U}_{60}\text{Mw}_1)$ puede ser consecuencia del mayor grado de deslaminación.

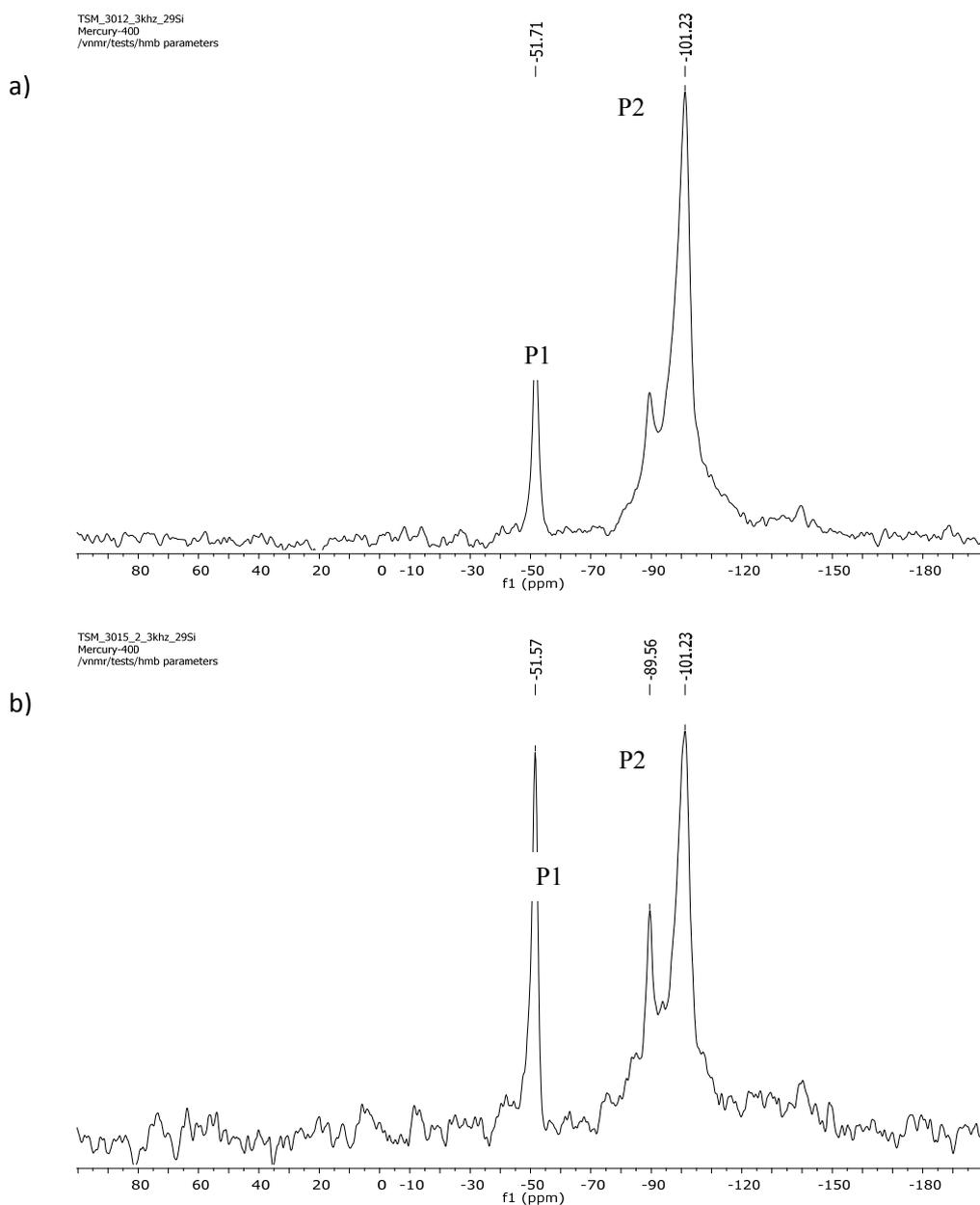


Figura 36. Espectro RMN Si^{29} de la hectorita a) $7\text{HD}_2(\text{U}_{20}\text{Mw}_1)$ y b) $7\text{HD}_2(\text{U}_{20}\text{C}_2)$.

Nuevamente en estas muestras se ha utilizado la técnica de RMN de ^{29}Si para tener más información sobre las vacantes. La figura 36 muestra el espectro de las 2 muestras comparadas. En ambos espectros se observaron dos picos al igual que en muestras anteriores, uno de mayor intensidad a -101.23 ppm (P2) y uno de menor intensidad alrededor de -90 ppm (P1). Como se mencionó anteriormente, por comparación con los valores de desplazamientos (ppm) químicos obtenidos para la sílica, talco y laponita, se han asignado los picos de nuestras hectoritas, el pico -101 ppm correspondería a la resonancia de silicio Q^3 con una limitada incorporación de Mg en la capa octaédrica, y el pico a -90 ppm a la resonancia Q^3 pero con la incorporación de Mg y de metal alcalino. La relación de las intensidades de los dos picos $I(P1)/I(P2)$ podría ser una medida de la construcción laminar en las arcillas, con la distribución esperada de Si en la capa tetraédrica y de Mg y Li en la capa octaédrica. Esta relación fue mayor para la muestra preparada de forma convencional y de hecho estas muestras presentaron menor cantidad de vacantes (Tabla 13).

Se realizó el análisis termogravimétrico de todas las muestras. En la Figura 37 se muestra el termograma típico obtenido en el que se observa la presencia de dos bandas: la banda de menor temperatura (147 °C) asignada a la presencia de agua en el espacio interlaminar y sobre la superficie, y la banda de mayor temperatura (~ 790 °C) asignada a la deshidroxilación de las láminas.

Síntesis de hectoritas mesoporosas con utilización de microondas y ultrasonidos

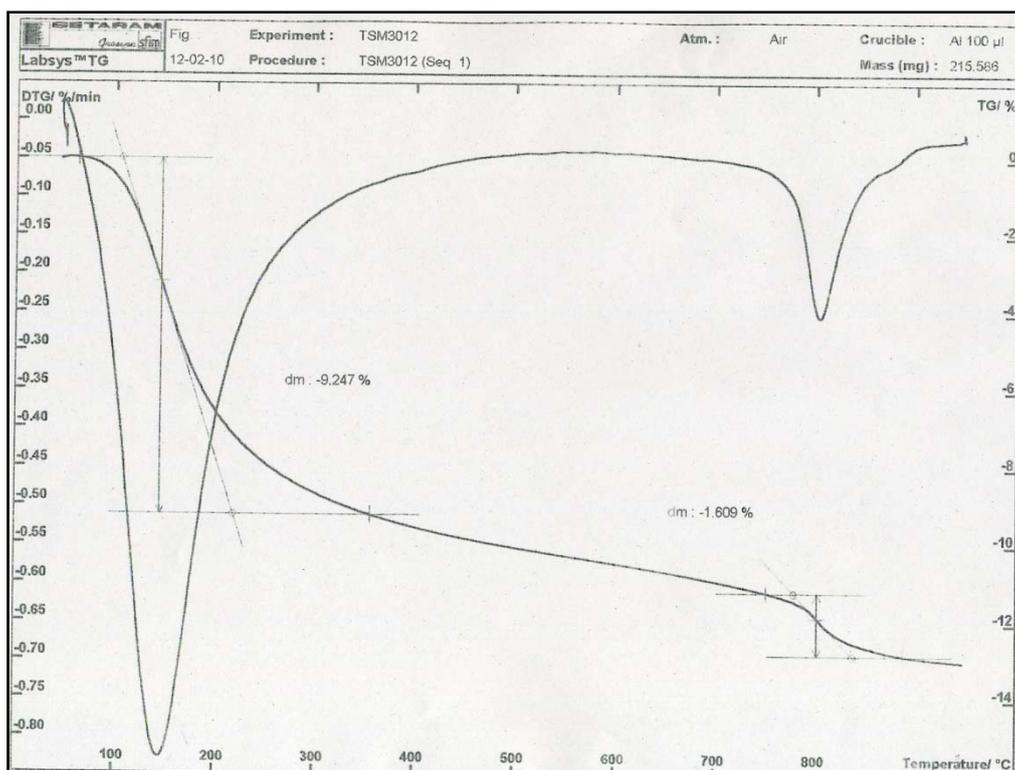


Figura 37. Curva de pérdida de peso termogravimétrica de la hectorita 7HD₂(U₄₀Mw₁).

Como en las muestras envejecidas a pH 10, se observó una buena estabilidad térmica en todas las muestras envejecidas a pH 7, en comparación con las hectoritas microporosas convencionales.

4.3. HECTORITAS MESOPOROSAS CON “PILARES DE SILICATO”.

4.3.1. Caracterización de la hectorita mesoporosa con “pilares de silicato” preparada según el método de Torii.

4.3.1.1. Hectorita Mesoporosa utilizando la sal cuaternaria cloruro de dimetildioctadecilamonio (S_1)

En la preparación de las hectoritas mesoporosas siguiendo el procedimiento de Torii, los autores proponen la obtención de hectoritas con pilares de silicato. Tomando este procedimiento como referencia de síntesis, se ha estudiado el efecto que producen factores como la temperatura y el tiempo de tratamiento hidrotérmico, la implementación de tecnología microondas así como la influencia de la sal cuaternaria utilizada en la preparativa.

Influencia del microondas.

Según la bibliografía, el empleo de tecnología microondas en procesos de síntesis puede mejorar la cristalización incluso a tiempos más cortos pudiéndose obtener materiales con características diferentes a los preparadas mediante métodos convencionales.²⁹ Por ello se estudió la influencia del método de tratamiento.

En la figura 38 se muestran los difractogramas de:

- $12\text{HA}_1(\text{C}_2)$ obtenida mediante calentamiento convencional a 180°C en reactor cerrado durante 2 h.

Síntesis de hectoritas mesoporosas con utilización de microondas y ultrasonidos

- $12\text{HA}_1(\text{Mw}_2)$ obtenida mediante calentamiento en un horno microondas a 180°C en reactor cerrado durante 2 h.

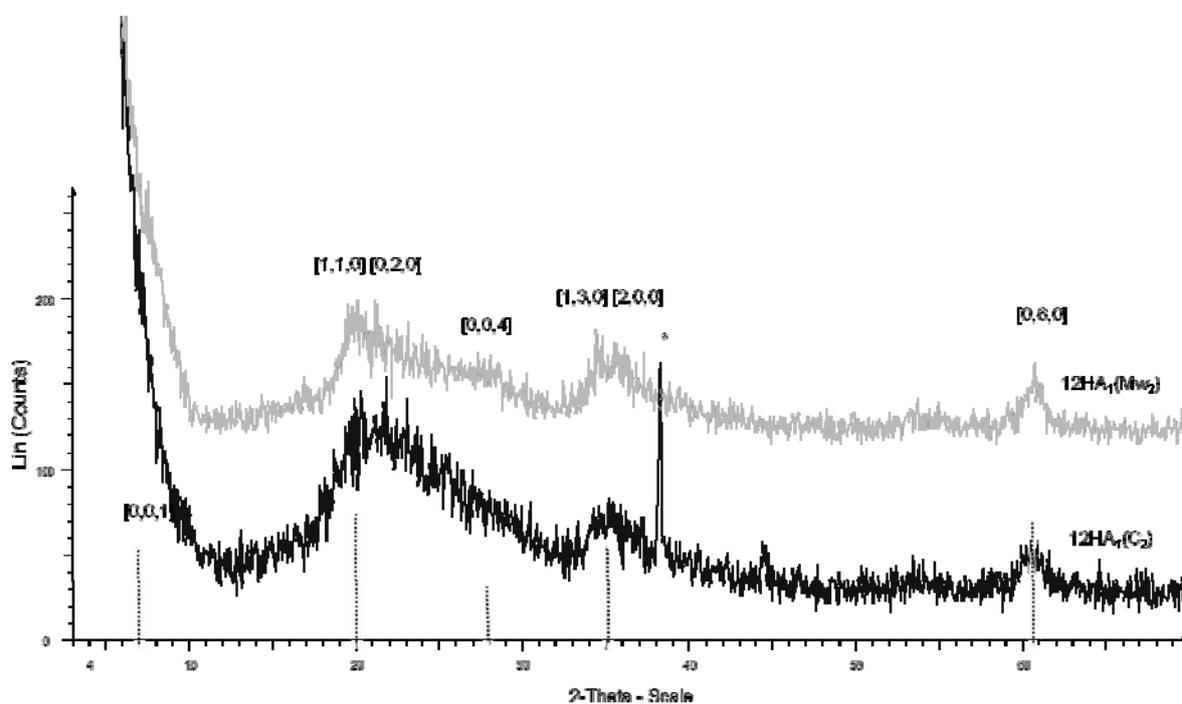


Figura 38. Difractogramas de las muestras $12\text{HA}_1(\text{C}_2)$ y $12\text{HA}_1(\text{Mw}_2)$. * Señal correspondiente a Al metálico del portamuestras.

En las dos muestras se observó la presencia de fase hectorita. No obstante, se observaron diferencias en su cristalinidad, de forma que la muestra preparada con microondas fue algo más cristalina que la tratada mediante calentamiento convencional ya que el tamaño de cristalito calculado por Scherrer utilizando la reflexión $[0,6,0]$ es mayor para esta muestra (7.3 nm frente a 6.0 nm, ver tabla 14). Respecto al pico $[0,0,1]$ no aparece definido en los difractogramas. Esto se puede atribuir a que no se tiene una ordenación en el eje de apilamiento, lo que podría estar relacionado con deslaminación como en las hectoritas anteriormente preparadas o bien con espaciados no equivalentes en el apilamiento que podría

estar relacionado con una distribución no homogénea de los pilares de silicato en estas muestras.

En la figura 39 se muestran las micrografías TEM de las muestras $12\text{HA}_1(\text{C}_2)$ y $12\text{HA}_1(\text{Mw}_2)$. En ambas micrografías se observó la morfología laminar orientada característica de las hectoritas. En el caso de la muestra $12\text{HA}_1(\text{Mw}_2)$ se observaron láminas de mayor tamaño aunque también presenta algunas láminas desordenadas.

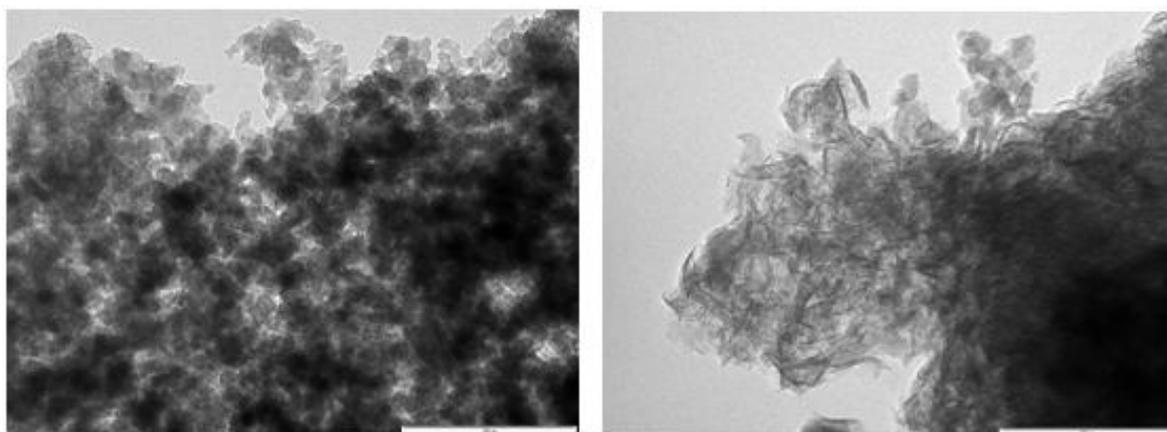


Figura 39. Micrografías de las muestras $12\text{HA}_1(\text{C}_2)$ (izquierda x200K) y $12\text{HA}_1(\text{Mw}_2)$ (derecha x200K)

En la tabla 14 se presentan también los resultados de caracterización de área BET, relación atómica Si/Mg, DRX y C.E.C. En la hectorita $12\text{HA}_1(\text{Mw}_2)$ se mantuvo una relación atómica Si/Mg de 1.92 más acorde con la esperada en función de la relación utilizada (1.48), mientras que en la muestra preparada de forma convencional, la alta relación Si/Mg obtenida (6.16) implicaría una baja incorporación del magnesio en la estructura y un mayor contenido de silicato amorfo como muestra el XRD. La obtención de láminas de mayor tamaño y la menor área BET de la muestra $12\text{HA}_1(\text{Mw}_2)$ nos confirmó la obtención de una hectorita más cristalina cuando se ha utilizado microondas. También se observó una capacidad de

intercambio catiónico mayor comportamiento coherente con una estructura mejor construida. Estos resultados confirmaron los efectos esperados con la utilización del microondas.

Tabla 14. Datos de tamaño de cristalito calculados por Scherrer, área BET, relación atómica y valores de C.E.C de las muestras $12\text{HA}_1(\text{C}_2)$ y $12\text{HA}_1(\text{Mw}_2)$.

Muestra	Método de tratamiento	Tamaño de cristalito [0,6,0](nm)	Área BET (m^2/g)	Tamaño medio de poro (Å)	Relación Atómica* (Si/Mg)	C.E.C. (meq/100 g arcilla)
$12\text{HA}_1(\text{C}_2)$	Convencional	6.0	472	38	6.16	37.2
$12\text{HA}_1(\text{Mw}_2)$	Microondas	7.2	378	36	1.92	55.2

*Relación atómica Si/Mg determinada por SEM-EDS. Valor teórico HA Si/Mg: 1.48.

Influencia de la Temperatura.

Dado que según la literatura la obtención de hectorita se favorece a temperaturas elevadas se sintetizaron hectoritas a diferentes temperaturas y se estudió cómo afecta este parámetro en las características del material obtenido.

En la figura 40 se presentan los difractogramas de las muestras:

- $12\text{HA}_1(\text{C}_2)$ preparada por calentamiento mediante tratamiento hidrotérmico convencional a $180\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h.
- $12\text{HA}_1(\text{C}_2)_{280}$ preparada por calentamiento mediante tratamiento hidrotérmico convencional a $280\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h.

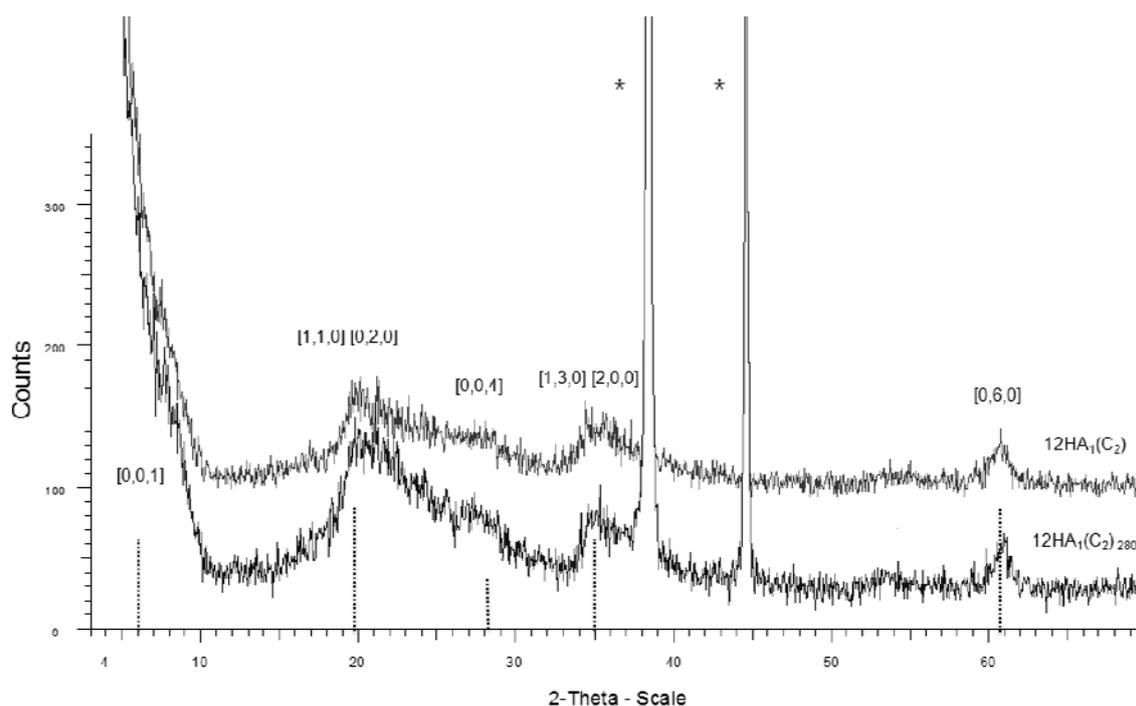


Figura 40. Difractogramas de las muestras 12HA₁(C₂)₂₈₀ y 12HA₁(C₂). * Señal correspondiente a Al del portamuestras.

En los difractogramas se observó la presencia de fase hectorita en ambas muestras aunque los picos de la hectorita 12HA₁(C₂)₂₈₀ se encuentran algo más definidos, lo que representaría un cierto incremento en la cristalinidad. Respecto al pico [0,0,1] no se observó en ninguna de las muestras lo que confirmó que aun aumentando la temperatura de síntesis no se obtiene una distribución homogénea de los pilares.

En la figura 41 se muestran las micrográficas TEM de las muestras 12HA₁(C₂) y 12HA₁(C₂)₂₈₀. En ambas micrográficas se observó la morfología laminar característica de las hectoritas. En la muestra 12HA₁(C₂)₂₈₀ las láminas son de mayor tamaño debido a su mayor cristalinidad y en ambas muestras se tienen láminas orientadas.

Síntesis de hectoritas mesoporosas con utilización de microondas y ultrasonidos

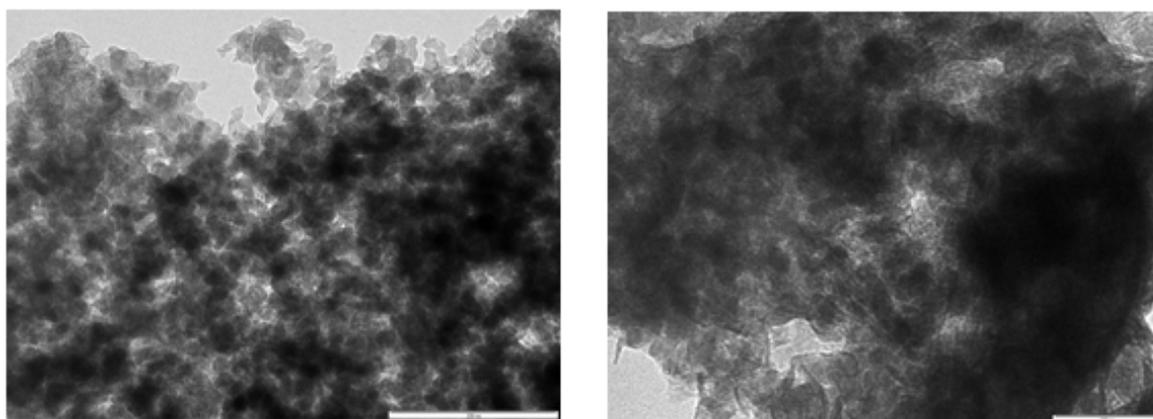


Figura 41. Micrografías de las muestras HA2H(180) izquierda x200K, HA2H(280) derecha x250K.

En la tabla 15 se presentan los resultados de caracterización de las dos muestras.

Tabla 15. Datos de tamaño de cristalito calculados por Scherrer, área BET, relación atómica y valores de C.E.C. de las muestras $12\text{HA}_1(\text{C}_2)$ y $12\text{HA}_1(\text{C}_2)_{280}$.

Muestra	Método de tratamiento	Tamaño de cristalito [0,6,0](nm)	Área BET (m^2/g)	Tamaño medio de poro (Å)	*Relación Atómica (Si/Mg)	C.E.C. (meq/100 g arcilla)
$12\text{HA}_1(\text{C}_2)$	Convencional	6.0	472	38	6.16	37.2
$12\text{HA}_1(\text{C}_2)_{280}$	Convencional	7.3	305	50	2.28	49.0

*Relación atómica Si/Mg determinada por SEM-EDS. Valor teórico HA Si/Mg: 1.48.

Conforme a lo observado mediante DRX el tamaño de cristalito de la lámina de la hectorita $12\text{HA}_1(\text{C}_2)_{280}$ es mayor y presenta un área BET menor lo que confirma la obtención de un material más cristalino. Respecto a la relación atómica Si/Mg, se observó que al aumentar la temperatura se produjo posiblemente una mayor incorporación del magnesio en el material sólido formado. El mayor C.E.C. de la muestra $12\text{HA}_1(\text{C}_2)_{280}$ justificaría la mejor construcción de la estructura.

Influencia del tiempo

Otro de los parámetros estudiados fue la influencia del tiempo de tratamiento hidrotérmico sobre las características de las hectoritas. Para ello se compararon:

- $12\text{HA}_1(\text{C}_2)$ preparada mediante calentamiento convencional a $180\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 h.
- $12\text{HA}_1(\text{Mw}_2)$ sintetizada mediante calentamiento en microondas a $180\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 h.
- $12\text{HA}_1(\text{Mw}_6)$ preparada mediante calentamiento en microondas a $180\text{ }^\circ\text{C}$ durante 6 h.
- $12\text{HA}_1(\text{C}_{48})$ sintetizada mediante calentamiento convencional a $180\text{ }^\circ\text{C}$ durante 48 h.

En la figura 42 se presentan los difractogramas de estas muestras.

Síntesis de hectoritas mesoporosas con utilización de microondas y ultrasonidos

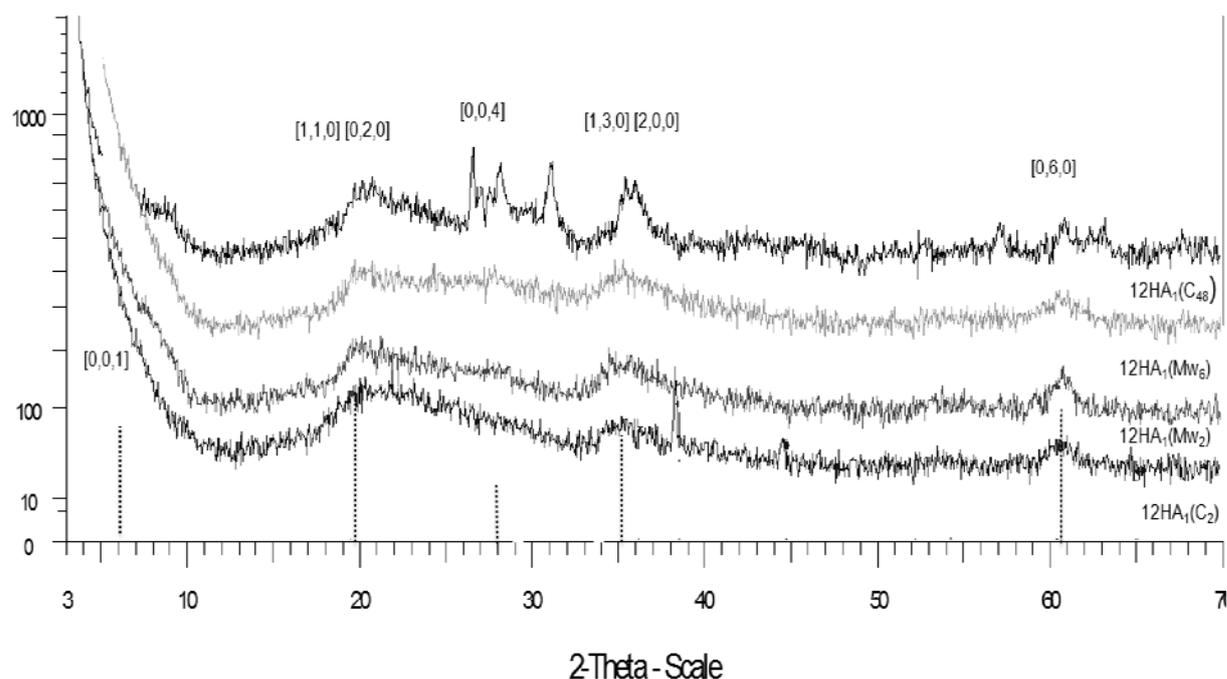


Figura 42. Difractogramas de las muestras $12\text{HA}_1(\text{C}_2)$, $12\text{HA}_1(\text{Mw}_2)$, $12\text{HA}_1(\text{Mw}_6)$ y $12\text{HA}_1(\text{C}_{48})$.

Los datos de tamaños de cristalito, área BET, relación atómica y CEC se resumen en la tabla 16.

Tabla 16. Datos de tamaño de cristalito calculados por Scherrer, área BET, relación atómica y valores de C.E.C. de las muestras $12\text{HA}_1(\text{C}_2)$, $12\text{HA}_1(\text{C}_{48})$, $12\text{HA}_1(\text{Mw}_2)$, $12\text{HA}_1(\text{Mw}_6)$,

Muestra	Método de tratamiento	Tamaño de cristalito [0,6,0](nm)	Área BET (m^2/g)	Tamaño medio de poro (Å)	*Relación Atómica (Si/Mg)	C.E.C. (meq/100 g arcilla)
$12\text{HA}_1(\text{C}_2)$	Convencional	6.0	472	38	6.16	37.2
$12\text{HA}_1(\text{C}_{48})$	Convencional	5.4	101	54	1.98	54.1
$12\text{HA}_1(\text{Mw}_2)$	Microondas	7.2	378	36	1.92	55.2
$12\text{HA}_1(\text{Mw}_6)$	Microondas	3.5	514	25	1.25	40.3

*Relación atómica Si/Mg determinada por SEM-EDS. Relación teórica Si/Mg= 1.48

En todos los difractogramas se observó únicamente la fase correspondiente a la estructura de la hectorita excepto en la muestra $12\text{HA}_1(\text{C}_{48})$ en la que además se

apreció la formación de nuevos compuestos. El propio Torii sugirió que probablemente estos materiales son esmectitas inestables¹⁰. Esto justificaría que al aumentar el tiempo de calentamiento convencional y de calentamiento con microondas no se haya observado mejora de la cristalinidad. De todas formas, la disminución del tamaño de lámina de 7.2 nm a 3.5 nm observada cuando se incrementó el tiempo de microondas se podría relacionar con la ruptura de las láminas a tiempos más largos de microondas.

Las micrografías obtenidas para las muestras comparadas en este apartado por la técnica TEM se observan en las figuras 43 y 44.

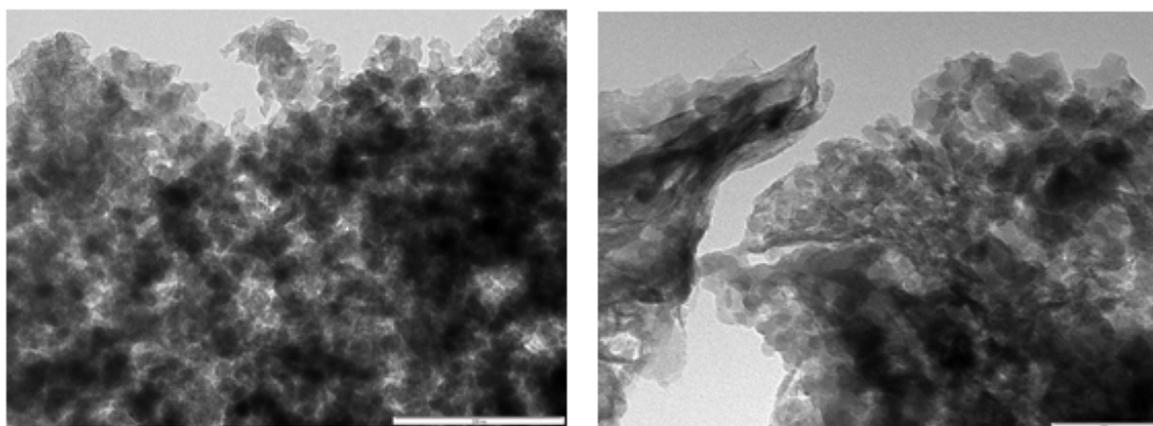


Figura 43. Micrografías de las muestras $12\text{HA}_1(\text{C}_2)$ izquierda x200K, $12\text{HA}_1(\text{C}_{48})$ derecha x200K.

Síntesis de hectoritas mesoporosas con utilización de microondas y ultrasonidos

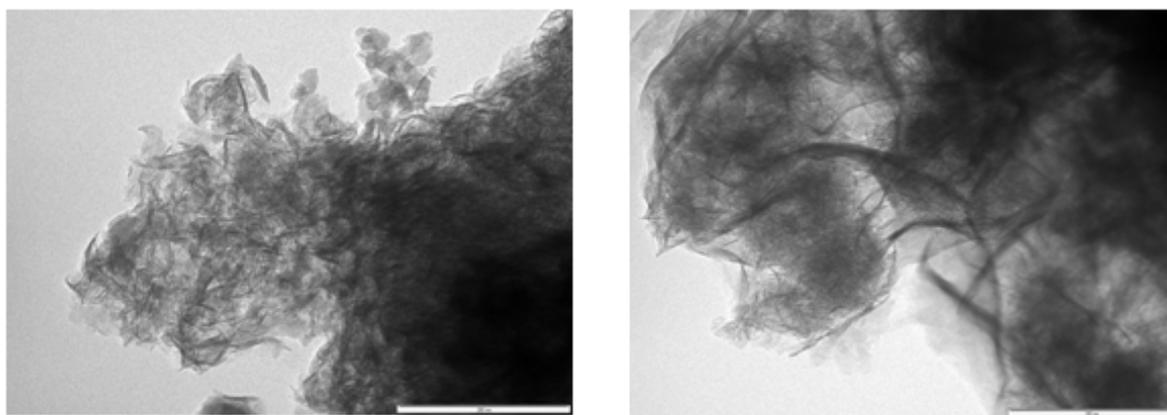


Figura 44. Micrografías de las muestras $12\text{HA}_1(\text{Mw}_2)$ izquierda x200K, $12\text{HA}_1(\text{Mw}_6)$ derecha x200K.

Para todas las muestras se observó la estructura laminar típica de la hectorita. Cabe destacar que cuando se incrementó el tiempo de utilización de microondas se apreció un mayor desorden en las láminas (figura 44) y la obtención de láminas de tamaño muy pequeño junto con algunas de mayores dimensiones a las observadas en la muestra de 2 h. Estas observaciones son coherentes con un valor medio de tamaño de cristalito de la muestra $12\text{HA}_1(\text{Mw}_6)$.

Por otra parte, el alto valor de C.E.C. de la muestra $12\text{HA}_1(\text{C}_{48})$ (54.1 nm) es difícil de explicar. Conocer la naturaleza de las nuevas fases formadas podría facilitar la explicación, pero no se ha encontrado ninguna fase que se adaptara a los picos obtenidos en esta muestra.

En la figura 45 se observan las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno de las hectoritas mesoporosas preparadas por el procedimiento de Torii. Todas ellas presentaron una importante contribución de isoterma de tipo IV, excepto la muestra preparada en microondas durante 6 h, que tiene mayor contribución de tipo I y que de hecho corresponde a la muestra con el menor valor de diámetro de poro medio

(25 Å). La forma de la isoterma junto con la presencia de histéresis y los valores del diámetro de poro medio son coherentes con la presencia de mesoporosidad en los materiales preparados. La forma de la histéresis se podría clasificar como de tipo B según Boer, forma que se asocia a láminas que se orientan de forma paralela.

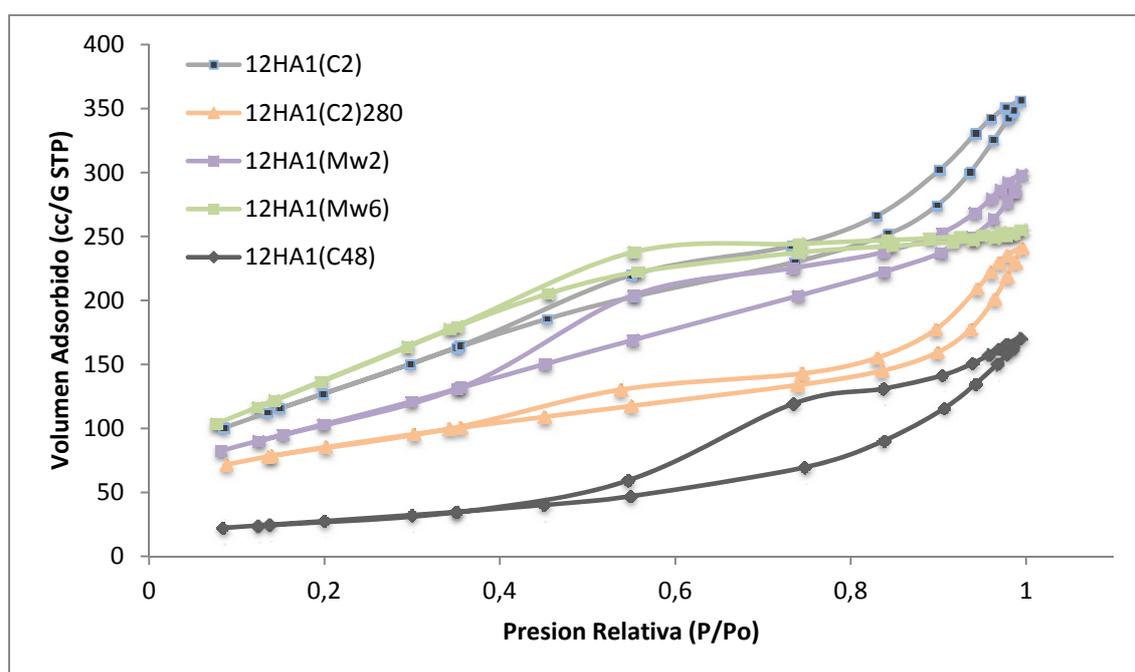


Figura 45. Isothermas de adsorción de N_2 de las muestras $12HA_1(C_2)$, $12HA_1(C_2)_{280}$, $12HA_1(Mw_2)$, $12HA_1(Mw_6)$ y $12HA_1(C_{48})$.

Los resultados de área BET (tabla 16) mostraron un aumento de área al aumentar el tiempo de irradiación con microondas, lo que podría estar relacionado con el mayor desorden de las láminas que se produce durante la irradiación, contrariamente a lo observado mediante el método convencional, ya que al aumentar el tiempo de tratamiento hidrotérmico hasta 48 h el área BET disminuye y aumenta el diámetro de poro medio (tabla 16), lo que debe estar relacionado con la

presencia de las fases cristalinas no identificadas observadas mediante DRX (Figura 44).

Al comparar los resultados de área BET obtenidos para las hectoritas mesoporosas del método de Torii, tanto las preparadas mediante calentamiento convencional (472 m²/g a 2 h de tratamiento hidrotérmico) como mediante microondas (378 m²/g a 2 h y 514 m²/g a 6 h de tratamiento hidrotérmico) con los valores obtenidos para hectoritas microporosas preparadas de forma convencional durante 8 días (165 m²/g) y mediante microondas en 8 h de síntesis (156 m²/g) se observó un aumento considerable del área lo que sería coherente con la presencia de pilares en la estructura de la hectorita propuesta por Torii.

En este grupo de hectoritas mesoporosas preparadas según el método de Torii, se observaron dificultades respecto a la sal cuaternaria utilizada (cloruro de dimetildioctadecilamonio) ya que además de ser un material de consistencia viscosa lo que dificultaba su manipulación también se observó que en algunos casos su eliminación total de la hectorita requirió tiempos mayores de calcinación.

4.3.1.2. Hectorita Mesoporosa con “pilares de silicato” preparadas con cloruro de trimetildodecilamonio (S₂)

Establecidos los parámetros de síntesis de la hectorita se decidió solventar algunas dificultades en el proceso de síntesis, tales como la eliminación de la sal cuaternaria de la hectorita tras la calcinación. Con este objetivo se cambió de sal cuaternaria S₁ por cloruro de trimetildodecilamonio (S₂).

Utilizando esta sal cuaternaria se ha estudiado la influencia del pH de tratamiento hidrotérmico en las características de las hectoritas mesoporosas obtenidas.

Hectorita mesoporosa con pilares de silicato precipitadas a pH 12 y orientadas con S_2 .

Influencia del microondas

Se compararon las muestras:

- $12HA_2(Mw_1)$ preparada mediante calentamiento en horno microondas a 180 °C durante 1 h.
- $12HA_2(C_2)$ preparada mediante calentamiento convencional a 180 °C durante 2 h.

En la figura 46 se observan los difractogramas obtenidos para ambas hectoritas en los que se insinúa la presencia de fase hectorita aunque se trata de muestras muy amorfas.

Síntesis de hectoritas mesoporosas con utilización de microondas y ultrasonidos

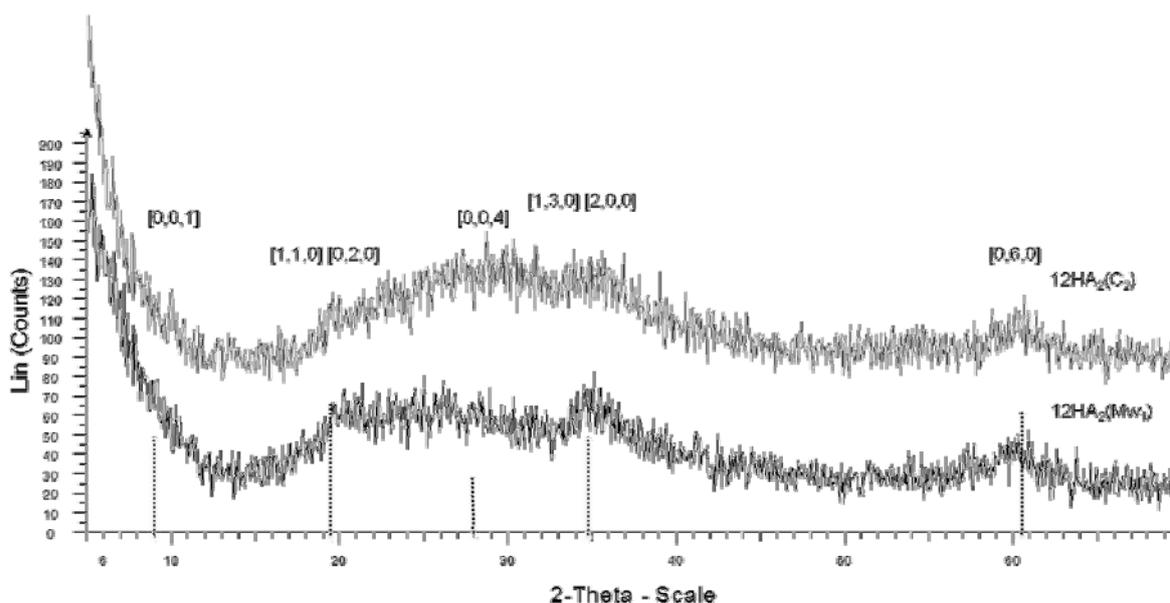


Figura 46. Difractogramas de las muestras $12\text{HA}_2(\text{Mw}_1)$ y $12\text{HA}_2(\text{C}_2)$.

La reflexión $[0,0,1]$ correspondiente al apilamiento, no se observó, lo que puede estar relacionado con un orden muy limitado en el eje c. Respecto a la reflexión $[0,6,0]$, como está poco definida en ambas hectoritas, no se ha utilizado para determinar el tamaño de cristalito de la lámina mediante la ecuación de Scherrer. En la tabla 17 se resumen los datos de área BET, relación atómica Si/Mg y C.E.C.

Tabla 17. Datos de área BET, relación atómica y valores de C.E.C. de las muestras $12\text{HA}_2(\text{C}_2)$ y $12\text{HA}_2(\text{Mw}_1)$.

Muestra	Método de tratamiento	Área BET (m^2/g)	Tamaño medio de poro (Å°)	*Relación Atómica (Si/Mg)	C.E.C. (meq/100 g arcilla)
$12\text{HA}_2(\text{C}_2)$	Convencional	150	33	0.81	23.5
$12\text{HA}_2(\text{Mw}_1)$	Microondas	281	30	0.72	31.1

*Relación atómica Si/Mg determinada por SEM-EDX. Relación teórica Si/Mg= 1.48

El bajo valor obtenido para la relación Si/Mg se podría justificar por la formación de silicatos solubles en la etapa de tratamiento hidrotérmico con la sal de amonio cuaternaria.

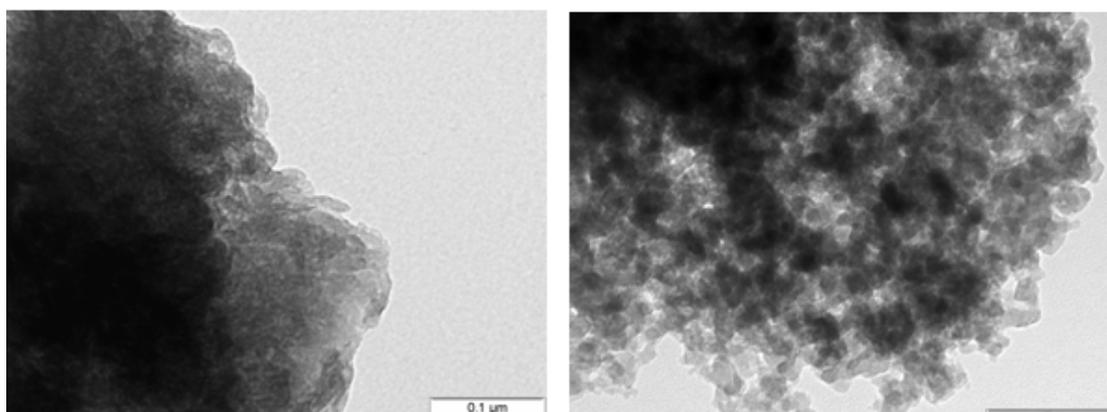


Figura 47. Micrografías de las muestras $12\text{HA}_2(\text{Mw}_1)$ izquierda $\times 250\text{K}$, $12\text{HA}_2(\text{C}_2)$ derecha $\times 300\text{K}$.

Las imágenes TEM muestran la morfología laminar de los materiales sintetizados. En la hectorita preparada con microondas ($12\text{HA}_2(\text{Mw}_1)$) se observaron láminas orientadas con una pequeña contribución de láminas no orientadas. En el caso de la hectorita sintetizada mediante método convencional ($12\text{HA}_2(\text{C}_2)$) se apreciaron mayoritariamente láminas orientadas.

Al introducir microondas en el tratamiento hidrotérmico se observó un incremento del área del material ($281 \text{ m}^2/\text{g}$, tabla 17) que podría ser debido a la presencia de un cierto grado de deslaminación. De todas formas, las áreas son menores que en las hectoritas preparadas con S_1 , hecho que se podría relacionar con un menor contenido de silicato interlaminar, coherente con la relación Si/Mg .

Respecto a la porosidad se observó que las dos hectoritas sintetizadas presentan isotermas de adsorción de nitrógeno con contribución de mesoporosidad de tipo IV, aunque en la preparada de forma convencional la contribución de tipo I es importante (figura 48), con diferencias en la histéresis, observando mayores volúmenes de adsorción en la hectorita sintetizada con microondas.

Síntesis de hectoritas mesoporosas con utilización de microondas y ultrasonidos

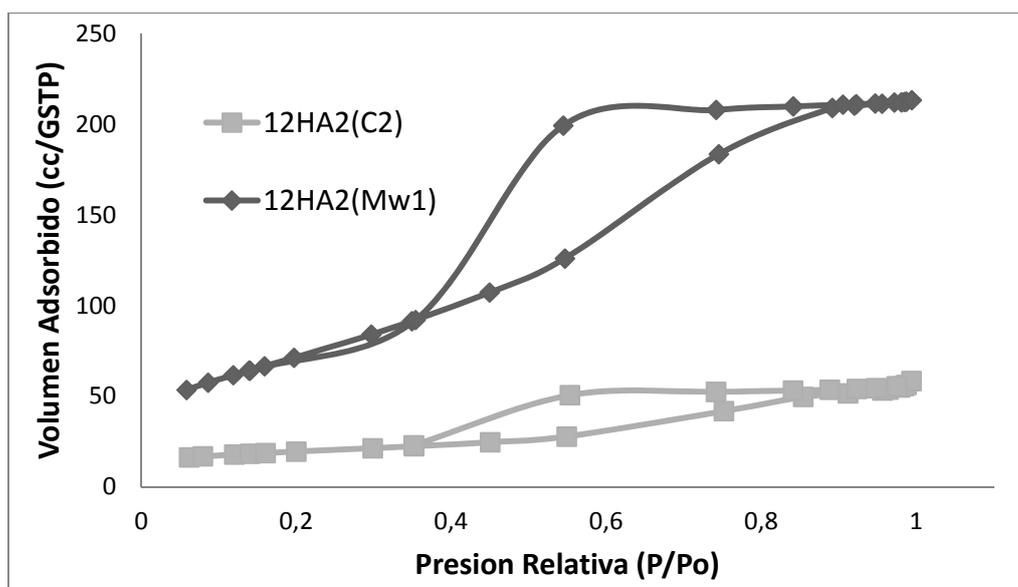


Figura 48. Isotermas de adsorción de N₂ de las muestras 12HA₂(C₂) y 12HA₂(Mw₁).

Siguiendo la clasificación de Boer³⁹ la histéresis de los materiales corresponde a una mezcla del tipo B y D con mayor aportación de histéresis tipo B para la muestra 12HA₂(C₂) y mayor aportación de histéresis tipo D en la muestra 12HA₂(Mw₁). La histéresis tipo B se asocia a aglomerados de partículas laminares con formación de poros por orientación paralela de las láminas, mientras que la histéresis tipo D es más característica de aglomerados de partículas laminares sin orientación paralela. En la muestra sintetizada con microondas también se observó una cierta contribución de microporosidad, relacionada con valores de adsorción de nitrógeno a bajas presiones.

Los valores de C.E.C. calculados para las muestras están indicados en la tabla 16. Se obtuvo un mayor valor de C.E.C. para la hectorita sintetizada con microondas, lo que puede estar relacionado con una mejor construcción de la estructura, aunque son valores por debajo de lo esperado (aproximadamente 100 meq/100 g arcilla).

Para explicar estos valores, tendríamos que considerar que se trata de materiales bastante amorfos y por tanto con un bajo grado de construcción en las láminas.

Hectoritas mesoporosas con “pilares de silicato” envejecidas a pH 10 y orientadas con S₂.

Con el objetivo de estudiar la influencia del pH en el proceso de síntesis de la hectorita, se realizó la precipitación del gel precursor a pH 10 para compararlo con las muestras precipitadas a pH 12. Entre las muestras sintetizadas con tratamiento hidrotérmico a pH 10 se encuentran:

- 10HA₂(Mw₁) preparada mediante calentamiento en horno microondas a 180 °C durante 1 h.
- 10HA₂(C₂) preparada mediante calentamiento convencional a 180 °C durante 2 h.

Los resultados y caracterizaciones de estas muestras se exponen a continuación.

Síntesis de hectoritas mesoporosas con utilización de microondas y ultrasonidos

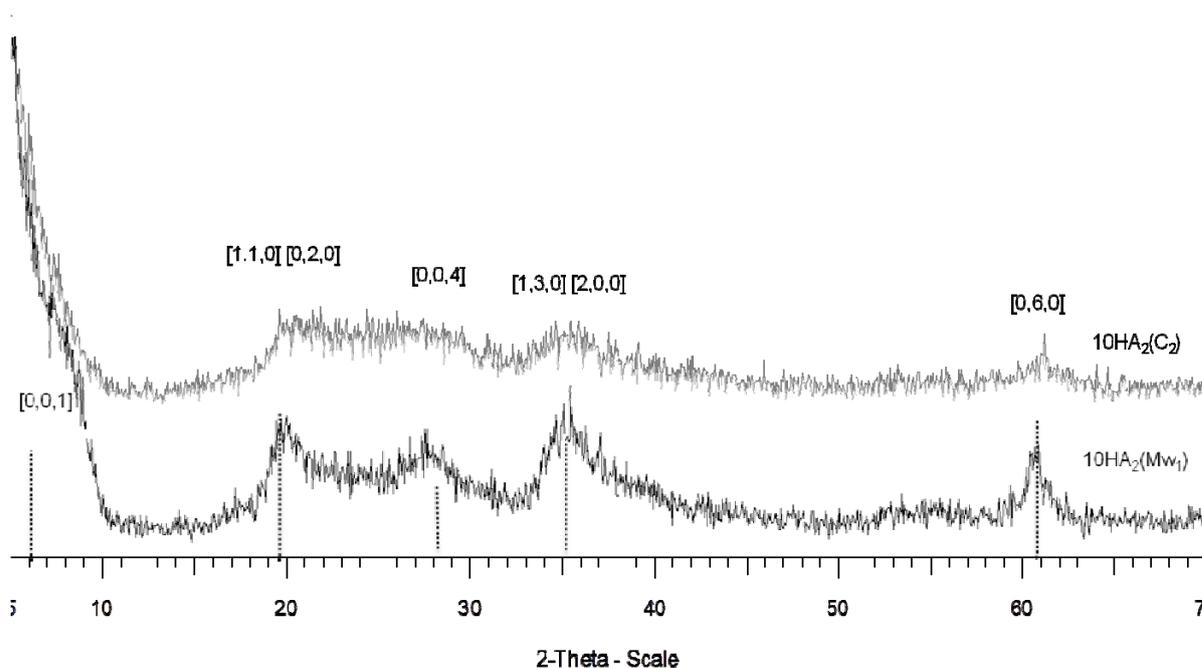


Figura 49. Difractogramas de las muestras $10\text{HA}_2(\text{Mw}_1)$, $10\text{HA}_2(\text{C}_2)$ en orden ascendente respectivamente.

En los difractogramas de las hectoritas precipitadas a pH 10 (Figura 49) se observó un claro incremento en la cristalinidad con respecto a las precipitadas a pH 12 (Figura 46), observándose una única fase correspondiente a la hectorita. La reflexión $[0,0,1]$ asociada al apilamiento no se observó, lo que se atribuyó a un orden limitado en el eje de apilamiento, probablemente debido a la ausencia de periodicidad en la distribución de los pilares de silicato en el espacio interlaminar. De hecho, se observó un hombro a bajos ángulos 2θ mejor definido en la muestra envejecida con microondas que se corresponde con la reflexión $[0,0,1]$ con una distancia basal de 12.2 \AA que se podría asignar a una cierta contribución del material sin la presencia de pilares o pilares colapsados. Este hombro podría estar relacionado con la reflexión $[0,0,1]$. En contraste la reflexión $[0,6,0]$ apareció bien definida para ambas muestras, especialmente para la tratada en microondas.

Este grupo de hectoritas present3, por tanto, una alta cristalinidad en tiempos cortos de tratamiento hidrot3rmico. Es importante remarcar la definici3n de la reflexi3n [0,0,4] en la hectorita mesoporosa con pilares de silicato preparada con microondas ($10\text{HA}_2(\text{Mw}_1)$), lo que confirma la alta cristalinidad de esta muestra.

Tabla 18. Datos de tamaño de cristalito calculados por Scherrer, 3rea BET, relaci3n at3mica y valores de C.E.C. de las muestras $10\text{HA}_2(\text{C}_2)$ y $10\text{HA}_2(\text{Mw}_1)$.

Muestra	M3todo de tratamiento	Tamaño de cristalito (0,6,0)(nm)	3rea BET (m^2/g)	Tamaño medio de poro (3)	*Relaci3n At3mica (Si/Mg)	C.E.C. (meq/100 g arcilla)
$10\text{HA}_2(\text{C}_2)$	Convencional	6.7	356	28	1.35	33.5
$10\text{HA}_2(\text{Mw}_1)$	Microondas	9.5	262	29	1.43	39.0

*Relaci3n at3mica Si/Mg determinada por XRF. Relaci3n te3rica Si/Mg= 1.48

La tabla 18 resume las caracter3sticas de las hectoritas sintetizadas. Se observ3 que en la hectorita sintetizada con microondas se obtuvo un aumento en el tamaño de cristalito en comparaci3n con la muestra sintetizada mediante calentamiento convencional y las hectoritas envejecidas a pH 12 (tabla 17).

En las micrograf3as TEM se observ3 la morfolog3a laminar caracter3stica de las hectoritas, principalmente conformadas por l3minas orientadas, que corresponden a l3minas paralelas ordenadas (Figura 50).

Síntesis de hectoritas mesoporosas con utilización de microondas y ultrasonidos

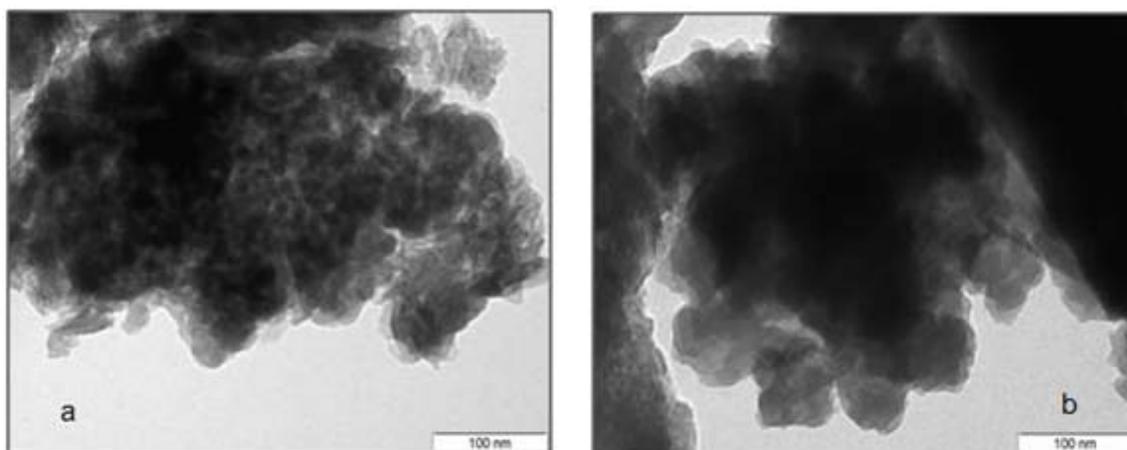


Figura 50. Micrografías de las muestras $10\text{HA}_2(\text{Mw}_1)$ izquierda x250K, $10\text{HA}_2(\text{C}_2)$ derecha x250K.

El análisis termogravimétrico de ambas muestras mostró el típico termograma de una hectorita^{37,38} con la presencia de dos bandas (figura 51), una a baja temperatura, 139 °C, relacionada con la presencia de agua en el espacio interlaminar y sobre la superficie y otra a mayor temperatura (750 °C) relacionada con la deshidroxilación de las láminas.

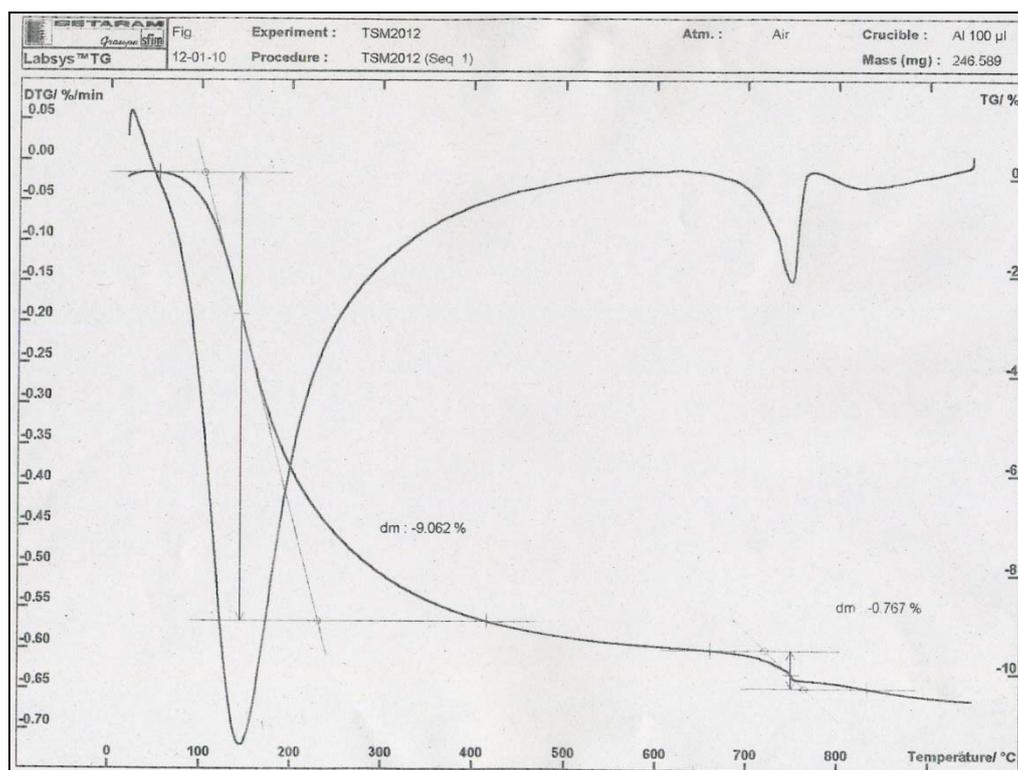


Figura 51. Curva de pérdida de peso termogravimétrica de la hectorita 10HA₂(Mw₁).

Esta segunda banda puede utilizarse como medida de la estabilidad térmica del material. Ambas muestras cuentan con una buena estabilidad térmica, comparando los valores de deshidroxilación con los obtenidos para la hectorita microporosa preparada mediante tratamiento en microondas, se observó un incremento de 620 °C hasta 740 °C para la hectorita 10HA₂(Mw₁) y hasta 750 °C para la hectorita 10HA₂(C₂). Estos incrementos fueron algo menores que los obtenidos en las hectoritas deslaminadas (Figura 31).

La composición química de estas dos hectoritas mesoporosas se resume en la tabla 19.

Tabla 19. Composición química de las hectoritas 10HA₂(C₂) y 10HA₂(Mw₁).

Hectorita	Mg (mol/100g)	Si (mol/100g)	Li (mol/100g) x 10 ⁻³	Na (mol/100g) x 10 ⁻³	Si/Mg *	Mg/ Alc*
10HA ₂ (C ₂)	0.68	0.92	36.00	57.60	1.53	7.26
10HA ₂ (Mw ₁)	0.70	1.00	47.60	50.30	1.43	7.15

*Alc: Na + Li Valor teórico HS Mg/Li: 9; * Valor teórico HA Si/Mg: 1.48;

La relación Si/Mg se acerca al valor teórico esperado (1,48). Sin embargo la relación Mg/Alc es inferior a la esperada. Este hecho sugiere un alto grado de incorporación de cationes alcalinos (Li y Na) en las láminas de la hectorita.

Dado que los valores de C.E.C. calculados para ambas (tabla 18) son bastante bajos en relación a lo esperado (100 meq/100 g de arcilla), se propone que la incorporación del material alcalino no se ha dado tan solo en la capa octaédrica, hecho que implicaría un mayor C.E.C., sino que también forma parte de los pilares interlaminares como silicato sódico.

Los valores de área obtenidos para estas hectoritas mesoporosas envejecidas a pH 10 son coherentes con su cristalinidad. Así, comparadas entre ellas, la preparada en microondas es más cristalina y presenta menor área (262 m²/g, tabla 18) y respecto a las hectoritas preparadas al mismo pH con la sal cuaternaria S₁, la preparada con S₂ es más cristalina y tiene menor área.

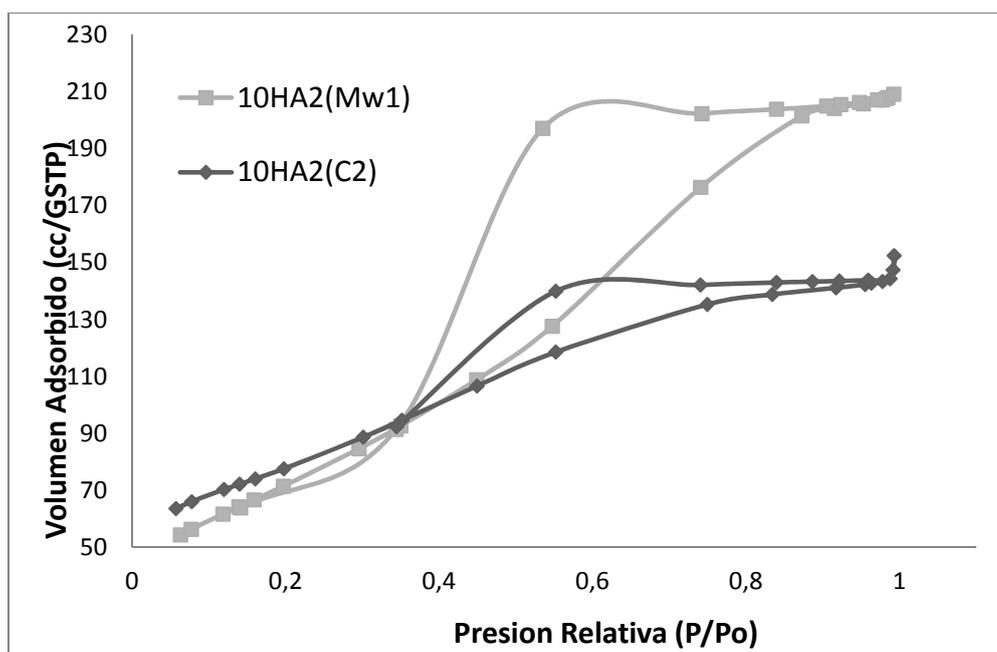


Figura 52. Isotermas de adsorción de N₂ de las muestras 10HA₂(C₂) y 10HA₂(Mw₁).

Ambas muestras tienen isotermas con contribución de mesoporosidad tipo IV (Figura 52), así como histéresis aunque algo más pronunciada en la hectorita sintetizada con microondas, mostrando un comportamiento similar al de las hectoritas precipitadas a pH 12 (Figura 48), de forma que las histéresis según la clasificación Boer³⁹ corresponden también a una mezcla del tipo B y D con mayor aportación de histéresis tipo B en 10HA₂(C₂), asociada a una orientación paralela de las láminas.

4.4. CATALIZADORES DE COBRE SOPORTADOS EN HECTORITAS MESOPOROSAS.

4.4.1. Caracterización de los catalizadores de cobre soportados en hectoritas mesoporosas.

En este apartado se muestran los resultados de caracterización de diferentes catalizadores de cobre soportados en las hectoritas mesoporosas previamente sintetizadas y también algunos preparados con hectoritas microporosas para su comparación. Los catalizadores que se incluyen son:

- Catalizador de cobre soportado mediante impregnación en la hectorita mesoporosa deslaminada preparada en 1 h de tratamiento hidrotérmico convencional a pH 12, $\text{Cu}/12\text{HD}_2(\text{U}_{20}\text{C}_1)_{\text{imp}}$.
- Catalizador de cobre soportado mediante mezcla de sólidos en la hectorita mesoporosa deslaminada preparada en 1 h de tratamiento hidrotérmico convencional a pH 12, $\text{Cu}/12\text{HD}_2(\text{U}_{20}\text{C}_1)_{\text{sol}}$.
- Catalizador de cobre soportado por intercambio en la hectorita mesoporosa deslaminada preparada en 1 hora de tratamiento hidrotérmico a pH 12, $\text{Cu}/12\text{HD}_2(\text{U}_{20}\text{C}_1)_{\text{int}}$.
- Catalizador de cobre soportado mediante impregnación en la hectorita mesoporosa deslaminada preparada en 2 h de tratamiento hidrotérmico convencional a pH 12, $\text{Cu}/12\text{HD}_2(\text{U}_{20}\text{C}_2)_{\text{imp}}$.

- Catalizador de cobre soportado mediante impregnación en la hectorita mesoporosa con “pilares de silicato” preparada en 1 h de tratamiento hidrotérmico en horno microondas a pH 12, $\text{Cu}/12\text{HA}_2(\text{Mw}_1)_{\text{Imp}}$.
- Catalizador de cobre soportado mediante impregnación en la hectorita microporosa preparada en 8 días de tratamiento hidrotérmico convencional, $\text{Cu}/\text{H}(\text{C}_{8\text{d}})$.
- Catalizador de cobre soportado mediante impregnación en la hectorita microporosa preparada en 8 h de tratamiento hidrotérmico en horno microondas, $\text{Cu}/\text{H}(\text{Mw}_8)$.

En la figura 53 se muestra el difractograma de un catalizador de cobre soportado mediante impregnación en la hectorita mesoporosa deslaminada con tratamiento hidrotérmico convencional a pH 12 y posteriormente calcinado y reducido, que es representativo de los difractogramas obtenidos para los catalizadores preparados mediante impregnación y mediante mezcla de sólidos en todas las muestras.

Síntesis de hectoritas mesoporosas con utilización de microondas y ultrasonidos

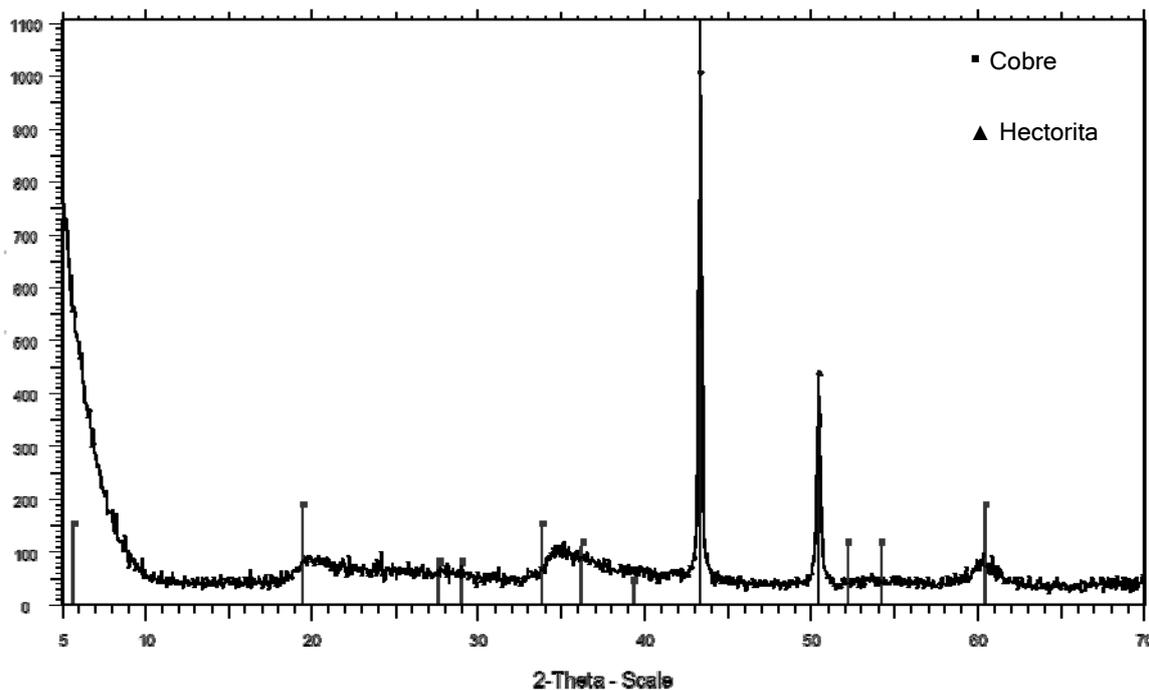


Figura 53. Difractogramas de las muestras $\text{Cu}/12\text{HD}_2(\text{U}_{20}\text{C}_1)_{\text{Imp}}$.

En el difractograma se observó la fase correspondiente a la hectorita, y la presencia de una nueva fase cristalina que se identificó, por comparación con la ficha JCPDS 01-089-2838 (A), como cobre metálico.

Para conocer la cantidad de cobre superficial y la dispersión del mismo dentro de los soportes mesoporosos y microporosos en los diferentes métodos de incorporación del cobre, se analizó un grupo representativo de 7 muestras mediante TPR siguiendo el método descrito por Gervasini y Bennici⁴⁰, en el que el catalizador se calienta bajo flujo de H_2 , seguido por una oxidación selectiva del cobre superficial bajo flujo de $\text{N}_2\text{O}/\text{Ar}$ y finalmente se reduce bajo flujo de H_2 . Estos análisis se realizaron con los catalizadores frescos (antes de la reacción) y después de ser utilizados en la reacción de hidrogenólisis de glicerol. En el caso del catalizador preparado mediante intercambio su tiempo en reacción fue de 24 h, mientras que

para los demás catalizadores su tiempo de uso fue de 8 h debido a su mayor actividad.

En la tabla 20 se muestran los resultados obtenidos para este grupo de catalizadores antes y después de la reacción.

Tabla 20. Resultados de la dispersión del cobre superficial en diferentes soportes antes y después de reacción.

Catalizador	Introducción del Cu	Contenido Cu (p/p %)	D _{Cu} (ar) (%)	D _{Cu} (dr) (%)
Cu/12HD ₂ (U ₂₀ C ₁) _{imp}	Impregnación	40.1	8	11
Cu/12HD ₂ (U ₂₀ C ₁) _{sol}	Sólidos	32.4	9	4
Cu/12HD ₂ (U ₂₀ C ₁) _{int}	Intercambio	1.0	98	63
Cu/12HD ₂ (U ₂₀ C ₂) _{imp}	Impregnación	40.1	2	4
Cu/12HA ₂ (Mw ₁) _{imp}	Impregnación	40.1	10	5
Cu/H(C _{8d}) ^a _{imp}	Impregnación	38.7	6	n.d
Cu/H(Mw ₈) ^b _{imp}	Impregnación	39.2	4	2

*ar: antes de reacción; dr: después de reacción; n.d: no detectado. ^a Cobre soportado en hectorita microporosa envejecida convencionalmente 8 días. ^b Cobre soportado en hectorita microporosa envejecida en microondas 8 horas.

Las figuras 54 y 55 muestran los perfiles de consumo de H₂ para los experimentos realizados con los catalizadores soportados en hectoritas mesoporosas deslaminadas frescos y usados en la reacción de hidrogenólisis del glicerol. Los perfiles de consumo aportan información acerca de la homogeneidad del cobre en las diferentes muestras. Como tendencia general, todos los perfiles presentan un pico de consumo de H₂ centrado entre 250 – 300 °C.

Síntesis de hectoritas mesoporosas con utilización de microondas y ultrasonidos

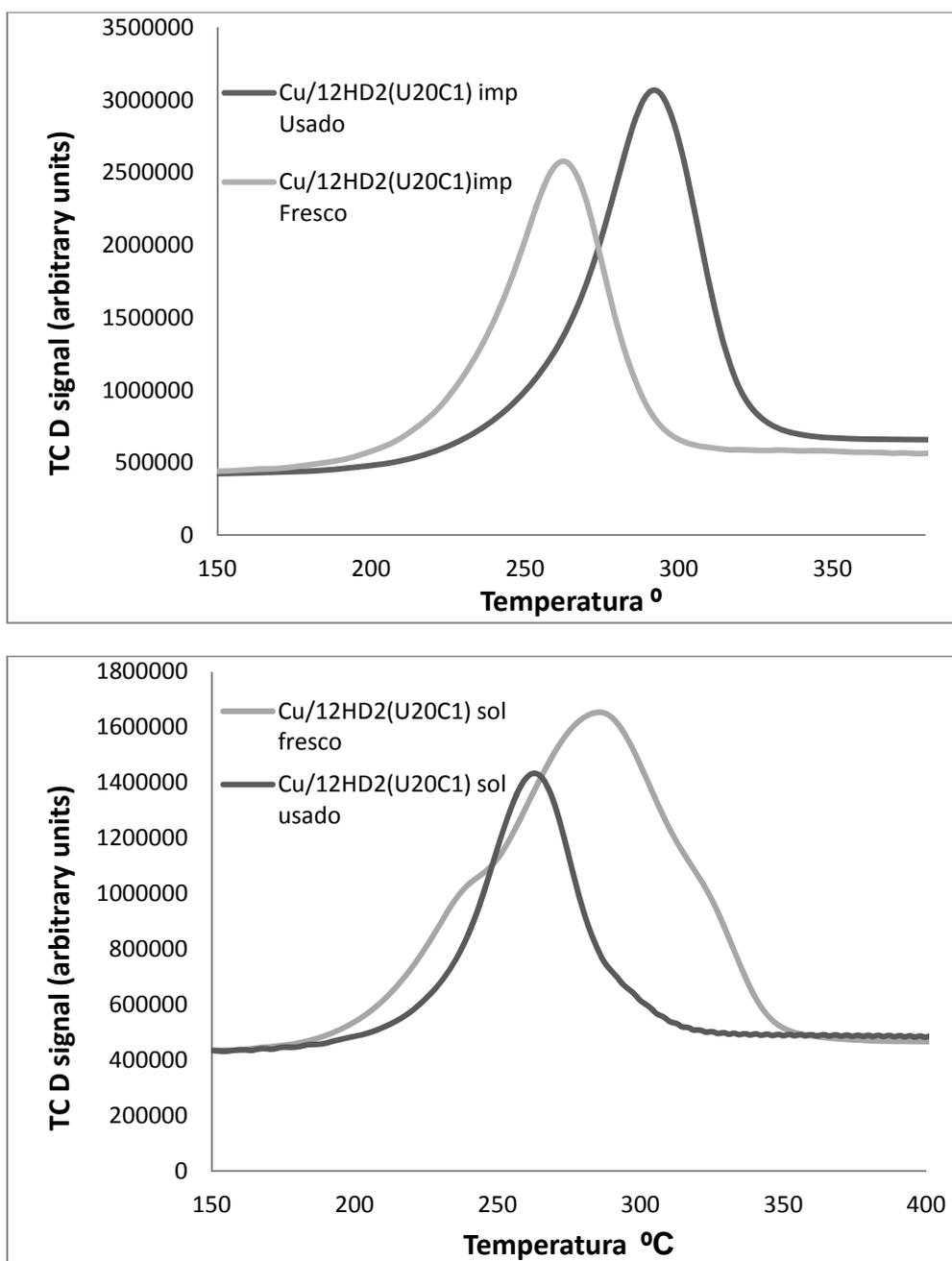


Figura 54. Caracterización mediante TPR-H₂ de las muestras Cu/12HD₂(U₂₀C₁)_{imp} arriba y Cu/12HD₂(U₂₀C₁)_{sol} abajo.

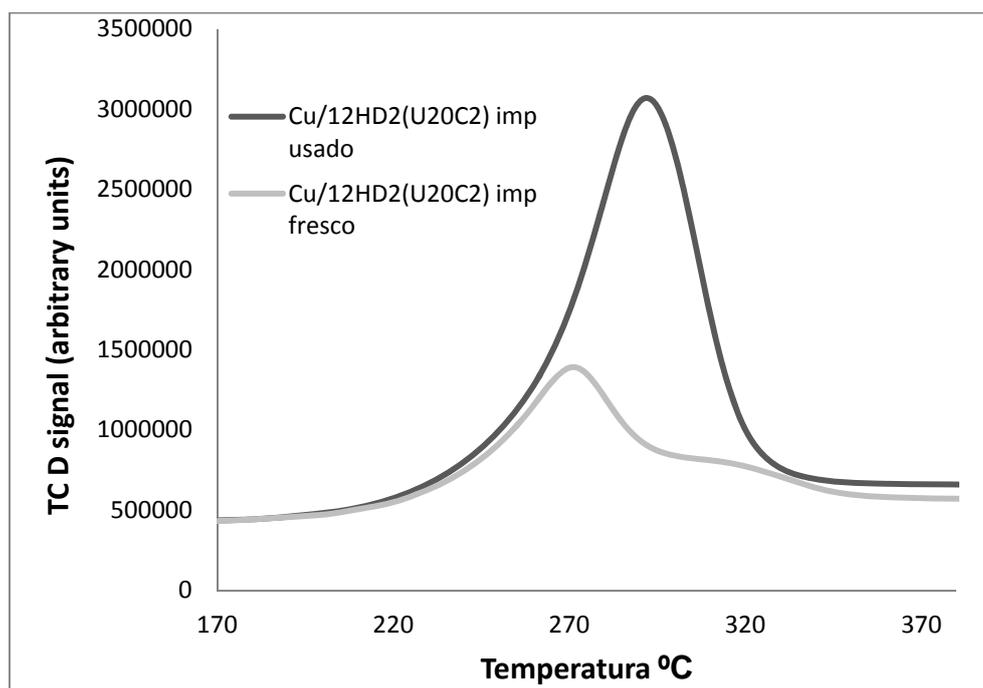
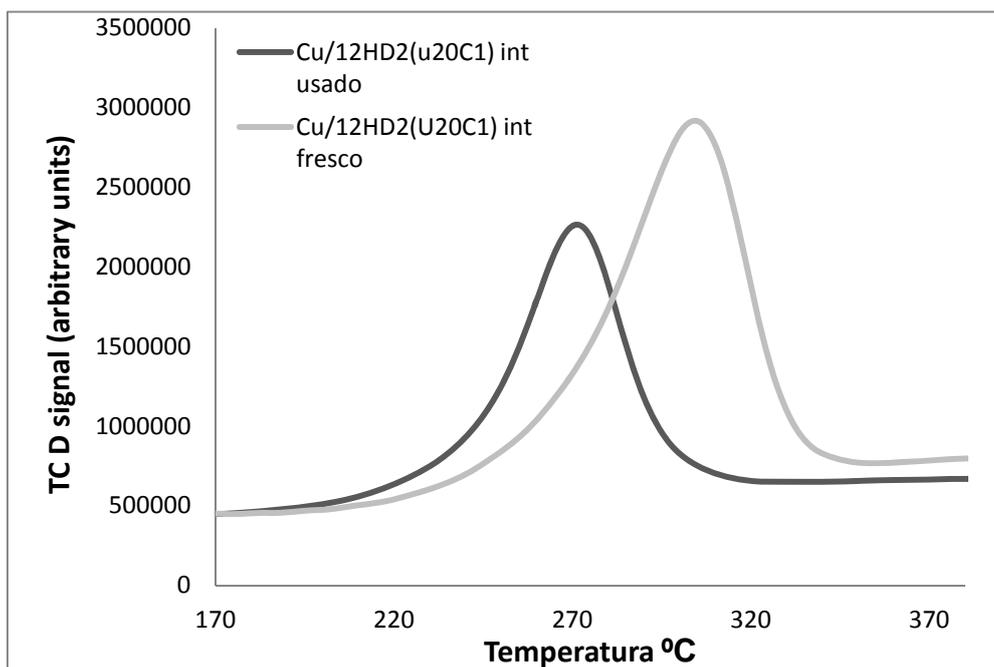


Figura 55. Caracterización mediante TPR-H₂ de las muestras Cu/12HD₂(U₂₀C₁)_{int} arriba y Cu/12HD₂(U₂₀C₂)_{imp} abajo.

Los catalizadores frescos preparados por intercambio iónico y por impregnación muestran picos simétricos de consumo de H₂ lo que evidencia homogeneidad en las

especies de cobre. En contraste, el catalizador fresco preparado por mezcla de sólidos mostró un pico principal con 2 hombros. Este perfil puede atribuirse a una distribución del cobre más heterogénea, relacionada con la presencia de diferentes especies de cobre.

Los perfiles de consumo de H_2 cambiaron después de los tests catalíticos, debido por un lado a la sinterización del cobre y por otro, a las modificaciones en el soporte, lo que puede afectar la accesibilidad de los reactivos a ciertas especies de cobre.

Se obtuvo más información a partir de los resultados cuantitativos expresados en la tabla 20. En el caso del catalizador $Cu/12HD_2(U_{20}C_1)_{imp}$ preparado mediante impregnación, se observó un aumento de la dispersión después de reacción de 8 a 11 %. Este incremento sugiere, en este catalizador, una baja tendencia a la aglomeración del cobre durante la reacción, además de probablemente una cierta disgregación de las láminas que favorece la accesibilidad del cobre. El mismo comportamiento se tiene para el catalizador $Cu/12HD_2(U_{20}C_2)_{imp}$ preparado también mediante impregnación, con un aumento en la dispersión del cobre de 2% a 4% durante el test catalítico.

En cuanto al catalizador preparado mediante intercambio presentó una esperada alta dispersión del cobre (98%) en el catalizador fresco. Sin embargo, después de reacción, se observó una clara aglomeración del cobre con pérdida en la dispersión (63%). Esta pérdida de dispersión de cobre concuerda con el incremento del tamaño de partícula de cobre observado por TEM ya que se pasa del material antes

de reacción en el que prácticamente no se ven las partículas a detectarse partículas del orden de 90 nm (Figura 57 a).

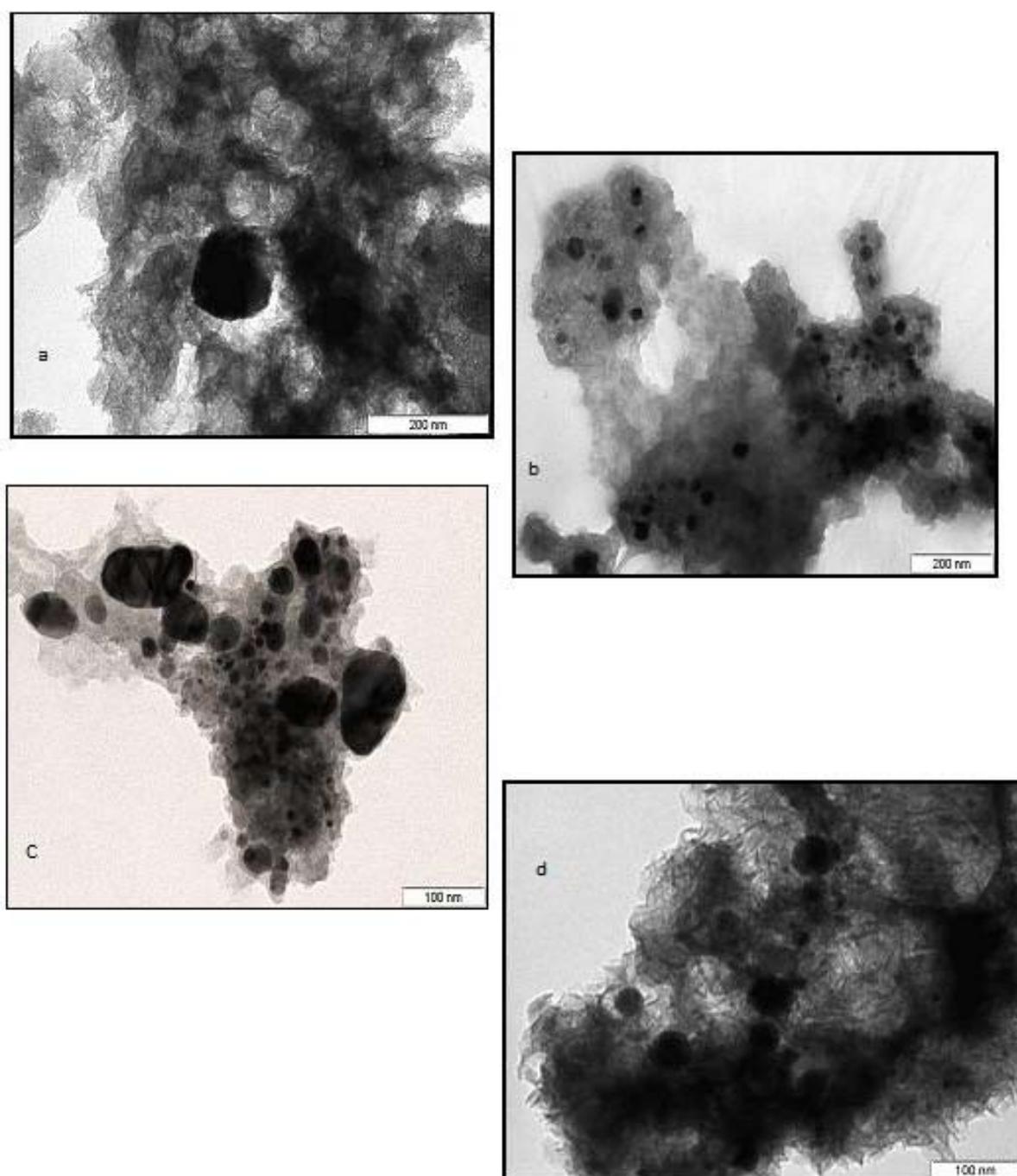


Figura 56. Micrografía de las muestras después de reacción a) $\text{Cu}/12\text{HD}_2(\text{U}_{20}\text{C}_1)_{\text{Int}}$, b) $\text{Cu}/12\text{HD}_2(\text{U}_{20}\text{C}_1)_{\text{Imp}}$, c) $\text{Cu}/12\text{HD}_2(\text{U}_{20}\text{C}_1)_{\text{Sol}}$ y d) $\text{Cu}/12\text{HD}_2(\text{U}_{20}\text{C}_2)_{\text{Imp}}$.

La dispersión de cobre en el catalizador preparado mediante mezcla de sólidos fue de 9% antes de la reacción y de 4% después de reacción (tabla 20). Esta disminución está asociada a la aglomeración del cobre durante la reacción.

En el caso del catalizador soportado en la hectorita mesoporosa con “pilares de silicato” preparado mediante impregnación, el catalizador fresco presentó una buena dispersión (10%), pero después del test catalítico, se da una considerable sinterización del cobre con una dispersión final del 5%.

Por último, en los catalizadores de cobre soportados mediante impregnación en hectoritas microporosas ($\text{Cu}/\text{H}(\text{C}_{8d})_{\text{imp}}$ y $\text{Cu}/\text{H}(\text{Mw}_8)_{\text{imp}}$) la dispersión obtenida antes de reacción fue del 6 y 4% respectivamente (tabla 20). No obstante, después de reacción el catalizador cuyo soporte se sintetizó mediante calentamiento convencional muestra una total pérdida de la dispersión del cobre, mientras que el catalizador cuyo soporte se sintetizó con microondas tiene una disminución en la dispersión pero continuó manteniendo superficie activa al final de la reacción (tabla 20).

Comparación de los métodos de introducción de cobre

El hecho de tener para el mismo soporte diferentes valores de dispersión se puede relacionar con el método de incorporación del cobre utilizado. No obstante, para entender el comportamiento tenemos que tener en cuenta que la dispersión antes de reacción estará relacionada con la aglomeración del cobre durante el proceso de preparación del catalizador, mientras que la dispersión después de reacción, estará asociada a las aglomeraciones del cobre durante la misma.

Aglomeración en la preparación

Se obtuvo una mayor dispersión antes de reacción en los catalizadores preparados mediante intercambio. El menor contenido de cobre que se puede introducir por intercambio y su eficaz distribución en el espacio interlaminar podrían justificar el resultado. En los catalizadores preparados mediante impregnación o mezcla de sólidos se tienen valores similares, algo mayor en el de mezcla de sólidos ya que el hecho de ocupar el cobre los espacios interparticulares permitió controlar mejor la aglomeración del cobre durante la preparación.

Aglomeración en la reacción

Durante la reacción, los procesos de aglomeración del cobre vendrán muy condicionados por la interacción del cobre con el soporte, de forma que interacciones mayores pueden ejercer una acción de control en la tendencia a la aglomeración en el medio dado por el glicerol en agua. La mayor aglomeración de los catalizadores preparados mediante mezcla de sólidos respecto a los preparados mediante impregnación podría estar relacionada con la existencia de una mayor interacción cobre-soporte en el catalizador preparado mediante impregnación.

Comparación de los soportes

Las diferencias observadas tendrían que ser el resultado de tres factores importantes: el C.E.C., el área del soporte y la interacción cobre-soporte. El C.E.C. estaría relacionado con el carácter hidrofílico del soporte de forma que un mayor C.E.C. daría lugar a un material con mayor afinidad por el agua y por tanto una mayor posibilidad de aglomeración del soporte, hecho que implicaría de forma

indirecta la aglomeración del cobre. Por otra parte, áreas de soporte mayores tendrían que dar lugar a una mejor dispersión del cobre mientras que la influencia de la interacción cobre-soporte sobre la aglomeración del cobre sería consecuencia del mayor control de su movilidad cuando se tienen interacciones mayores.

Para poder ver la influencia del soporte se compararon las dispersiones obtenidas utilizando dos soportes diferentes ($HD_2(U_{20}C_1)$) y ($HD_2(U_{20}C_2)$) y el mismo procedimiento de introducción del cobre (impregnación). Respecto a la hectorita $HD_2(U_{20}C_1)$ tiene un menor valor de C.E.C. (44 meq/100g de arcilla) y además tiene mayor área ($353 \text{ m}^2/\text{g}$) que $HD_2(U_{20}C_2)$ con un C.E.C. de 60 meq/100 g arcilla y un área de $328 \text{ m}^2/\text{g}$, hecho coherente con la mayor dispersión inicial de $HD_2(U_{20}C_1)$ que para el $HD_2(U_{20}C_2)$ (tabla 20).

En el caso de los catalizadores soportados en hectoritas microporosas (HC y HMw) antes de reacción presentaron dispersiones menores que los correspondientes catalizadores soportados en hectoritas mesoporosas mediante el mismo método (tabla 20). Sus mayores valores de C.E.C. (70 meq/100 g de arcilla HC y 75 meq/100 g de arcilla HMw) y su menor área ($207 \text{ m}^2/\text{g}$ HC y $199 \text{ m}^2/\text{g}$ HMw) podrían justificar estos valores.

4.5. Bibliografía

1. Corma, A. *Chemical Review*, 97. (1997). 2373.
2. Iwasaki, T., Reinikainen, M., Onodera, Y., Hayashi, H., Ebina, T., Nagase, T., Torii, K., Kataja, K., Chatterjee, A., *Applied Surface Science*. 130 – 132. (1998). 845.
3. Klopogge, J., Komarneni, S., Amonete, J. E., *Clays and Clay Minerals*, 47. (1999). 5. 529.
4. Carrado, K.A.; Xu, L. *Microporous and Mesoporous Materials*. 27 (1999). 87.
5. Pinnavaia, T. J. *Materials Chemistry*. Ed. American Chemicals Society. 1995. 289.
6. Vieira, A. C., Santos, P. *Química Nova*, 30 (2007). 5. 1282.
7. Sterte, J., *Catalysis Today*, 2 (1988). 219.
8. Pergher, S., Corma, A., Fornes, V. *Química Nova*. 22 (1999). 5. 693.
9. Schoonheydt, R. A., Leeman, H., Scorpion, A. *Clays and Clay Minerals*, 42 (1994). 5. 518.
10. Torii, K., Iwasaki, T., *Chemistry letters*. (1988). 2045.
11. Gabriel, C., Gabriel, S., Grant, E.H., Halstead, B.S.J. Mingos, D.M.P. *Chemical Society Reviews*. 27 (1998), 213.
12. Gedye, R.N., Wei, J.B. *Canadian Journal of Chemistry*. 76 (1998). 525.
13. Langa, F., de la Cruz, P., de la Hoz, A., Díaz-Ortiz, A., Díez-Barra, E. *Contemporary Organic Synthesis*. 4 (1997). 373.
14. Loupy, A., Petit, A., Hamelin, J., Texier-Boullet, F., Jacquault, P., Mathe, D. *Synthesis* (1998). 1213.

15. Strauss, C.R. Australian Journal of Chemistry. 52 (1999). 83.
16. Vicente, I., Salagre, P., Cesteros, Y., Guirado, F., Medina, F., Sueiras, J. E. Applied Clay Science. 43 (2009). 103.
17. Rivera, A., Fetter, G., Bosch, P., Microporous Mesoporous Materials. 89 (2006). 306.
18. Bergada, O., Boix, E., Salagre, P., Cesteros, Y., Medina, F., Sueiras, J.E. Applied Catalysis A: General. 368 (2009). 163.
19. Li, Y., Yang, W. Journal of Membrane Science. 316 (2008). 3.
20. Inada, M., Tsujimoto, T., Eguchi, Y., Enomoto, N., Hojo, H. Fuel. 84 (2005). 1482.
21. Trujillano, R., Rico, E., Vicente, M. A., Rives, V., Ciuffi, K. J., Cestari, A., Gil, A., Korili, S. A. Applied Clay Science. 53 (2011). 326.
22. Trujillano, R., Rico, E., Vicente, M. A., Herrero, M., Rives, V., Applied Clay Science. 48 (2010). 32.
23. Vicente, I., Salagre, P., Cesteros, Y., Applied Clay Science. 53 (2011). 212.
24. Vicente, I., Salagre, P., Cesteros, Medina., F, Sueiras, J. E. Applied Clay Science. 48 (2010). 26.
25. Lidtröm, P., Tierney, J., Wathey, B., Westman, J., Tetrahedron. 57 (2001). 9225.
26. Newalkar, B.L., Olanrewaju, L., Komarneni, S., Journal of Physical Chemistry B. 105 (2001). 8356.
27. Rao, K. J., Vaidhyanathan, B., Ganguli, M., Ramakrishnan, P. A. Chemistry of Materials. 11(1999). 882.

28. Mason, T. J., Lorimer, J. P. *Sonochemistry: Theory, applications and uses of Ultrasound in chemistry*. Ellis Horwood Limited. John Wiley & Sons. 1988. 251.
29. Singh, V., Sapehiyia, V., Lal Kad, G., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 210. (2004). 119.
30. Pérez, A., Centeno, M.A., Odriozola, J.A., Molina, R., Moreno, S., *Catalysis Today*. 133–135. (2008). 526.
31. Olaya, A., Moreno, S., Molina, R., *Applied Catalysis A: General*. 370 (2009). 7.
32. Dandia, A., Bhati, D.S., Jain, A.K., Sharma, G.M. *Ultrasonics Sonochemistry*. 18 (2001). 1143.
33. Klopogge, J. T. Frost, R. L. Hickey L., *Thermochimica Acta.*, 345 (2000). 145.
34. Lowell, S.; Shields, J. E.; Martin, A.; Thommes, T.; Thommes, M. *Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size and density*; Kluwer Academic Publisher: Netherlands. 2004.
35. Mandair, A. S.; Michael, P. J.; McWhinnie, W. R. *Polyhedron*. 9 (1990). 517.
36. Gerstmans, A.; Urbanczyk, L.; Jerome, R.; Robert, J. -L.; Grandjean. J. *Clay Minerals*. 43 (2008). 205.
37. Earnest, C. M. *Termochim. Acta*. 63 (1983). 291.
38. Earnest, C. M. *Termochim. Acta*. 63 (1983). 277.

- 39.Boer J.H. The Structure and Properties of Porous Materials, Butterwoth,
London, 1958.
- 40.Gervasini, A. Bennici, S. Applied Catalysis A. 281 (2005). 199.

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
UTILIZACIÓN DE MICROONDAS Y ULTASONIDOS EN LA PREPARACIÓN DE HECTORITAS MESOPOROSAS PARA SU APLICACIÓN
COMO SOPORTES DE CATALIZADORES DE COBRE EN LA REACCIÓN CATALÍTICA DE HIDROGENÓLISIS DE GLICEROL A 1,2-PROPANODIOL.
Tatiana Sánchez Motta
DL: T. 1802-2011

Capítulo 5

Hidrogenólisis del glicerol.

5.1. Introducción.

El glicerol (glicerina o 1,2,3-propanotriol) es un subproducto en la producción del biodiesel. El mercado del glicerol actualmente se encuentra en crisis debido a que el incremento en la producción del biodiesel ha provocado una caída importante en su precio, lo que ha generado la necesidad de desarrollar procesos para transformar el glicerol en productos con mayor valor añadido, hecho que mejorará también la rentabilidad del proceso de producción de biodiesel.

Una de las rutas más atractivas es la transformación del glicerol mediante hidrogenólisis para producir propanodiolos (1,2-propanodiol y 1,3-propanodiol).

El 1,2-propanodiol (1,2-PDO) o propilenglicol, es un diol de tres carbonos, con un centro estereogénico en el átomo de carbono central. El 1,2-propanodiol es uno de los productos químicos de mayor importancia, con una producción anual superior a 453 millones de kilogramos en Estados Unidos.¹ Entre los usos del 1,2-propanodiol se encuentra la síntesis de resinas de poliésteres insaturados, los fluidos funcionales (anticongelante y de transferencia de calor), productos farmacéuticos, alimentos (saborizantes, fragancias), cosméticos (cuidado personal), detergentes líquidos, humectantes del tabaco, pinturas y alimento de animales.

La ruta comercial para producir 1,2-propanodiol se realiza mediante la hidratación de óxido de propileno, derivado del petróleo ya sea por el proceso de clorohidrina o el proceso hidroperóxido.^{2,3} También, se han desarrollado diversas rutas para obtener el 1,2-propanodiol a partir de materias primas renovables. La ruta más común se plantea a través de la hidrogenólisis de azúcares a altas temperaturas y

presiones en presencia de un catalizador metálico produciendo 1,2-propanodiol y en menor grado polioles.^{4,5}

Como se mencionó anteriormente una de las rutas de síntesis que actualmente se encuentra en investigación para obtener el 1,2-propanodiol es la hidrogenólisis del glicerol. Desde los años 90 del siglo pasado ha ido aumentando el número de artículos y patentes sobre este tema, entre las que se encuentran algunas que proponen el mecanismo de la reacción, utilizando diferentes catalizadores. Tomishige y colaboradores reportaron dos vías en la generación de propanodiolos. Una primera vía mediante la combinación de una etapa de deshidratación sobre centros ácidos con formación de acetol, seguida por una segunda etapa en la que se da la hidrogenación sobre la superficie metálica que lleva a la formación del 1,2-propanodiol.⁶⁻⁸ La segunda vía procede de forma equivalente, conduciendo a la formación del 1,3-propanodiol y productos de degradación. El esquema se complementa con una tercera vía que comparte la hidrogenación con la formación de productos de degradación. (Figura 57)

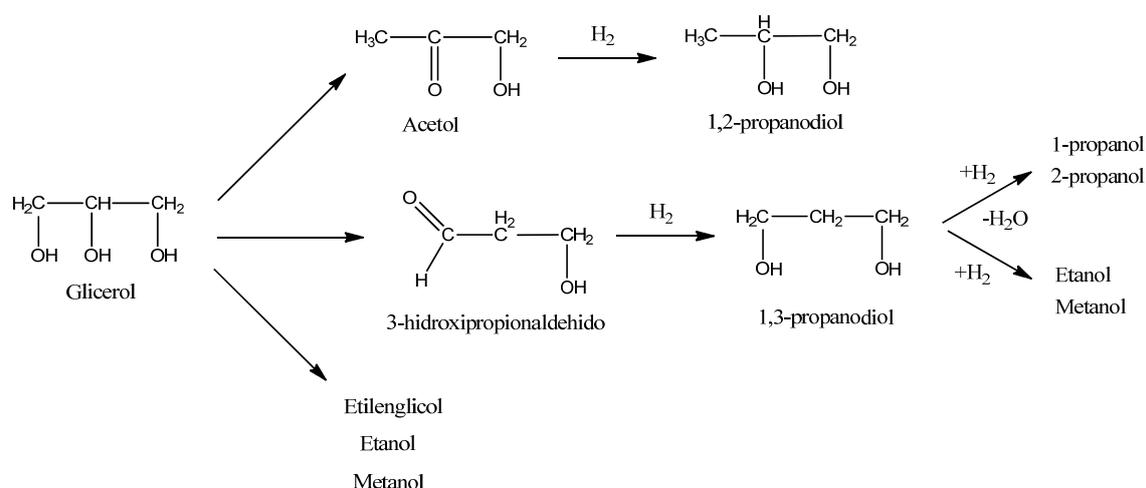


Figura 57. Esquema de la reacción de hidrogenólisis del glicerol y su degradación.⁶

Varios catalizadores bifuncionales metal-ácido, que combinan centros ácidos para la reacción de deshidratación y una fase metálica para la reacción de hidrogenación, han sido probados para la conversión del glicerol a propanodiolos. También se han publicado resultados catalíticos con Pt⁹, Ru¹⁰, Ru-Re¹¹ y Rh¹² sobre diferentes soportes ácidos. Se han realizado estudios sobre el papel de la función acida de los soportes en la reacción de hidrogenólisis con catalizadores de cobre.¹³(tabla 21)

Tabla 21. Estudios realizados en la reacción de hidrogenólisis del glicerol.

Año	Autores	Catalizador	Condiciones	Resultados
2004	Chaminand y colaboradores ¹²	Cu/ZnO	90 h, 80 bar,	19% conversión
			180 °C	100% selectividad al 1,2-PDO
2005	Suppes y colaboradores ¹⁴	Cobre-	24 h, 14 bar,	78% conversión
		Cromito	200 °C	62% selectividad al 1,2-PDO
2005	Tomishige y colaboradores ¹⁵	Ru/C +	10 h, 80 bar,	40% conversión
		Amberlyst	120 °C	43.1% selectividad al 1,2-PDO
2008	Sasaki y colaboradores ¹⁷	Pt/WO ₃ /	18 h, 80 bar,	24.2% selectividad al 1,3-PDO
		ZrO ₂	170 °C	12.5% selectividad al 1,2-PDO
2008	He y colaboradores ¹⁸	Ru/C +	4-8 h, 40-	59.4 % conversión
		Re	100 bar, 20- 100 °C	56.6% selectividad al 1,2-PDO
2009	Sato y colaboradores ¹⁹	Cu	2-5 h, 200	100 % conversión
		metálico	°C	78 % selectividad al 1,2-PDO

2011	Hamzah y colaboradores ²⁰	Ru/ Bentonita	7 h, 30 bar, 150 °C	72.5% conversión 67% selectividad al 1,2-PDO
------	--------------------------------------	------------------	------------------------	---

En 2004, Chaminand y colaboradores¹² publicaron un estudio utilizando catalizadores de Cu, Pd y Rh soportados en ZnO, C y Al₂O₃ utilizando diferentes solventes como H₂O, sulfolano y dioxano con el fin de incrementar la velocidad de reacción y la selectividad en la reacción de hidrogenólisis de glicerol. Alcanzaron una selectividad a 1,2-PDO del 100% utilizando como catalizador Cu/ZnO y agua como solvente, aunque los valores de conversión fueron relativamente bajos (19%), necesitando largos tiempos y altas presiones.

En el año 2005 Suppes y colaboradores¹⁴ reportaron el uso de catalizadores de níquel, paladio, platino, cobre y cobre-cromito, soportados sobre carbón activo, obteniendo como catalizador más activo el cobre-cromito con conversiones del 78% y selectividades del 62% hacia el 1,2-propanodiol, siendo significativo que se trabajó a bajas presiones (14 bar).

El mismo año Tomishige y colaboradores¹⁵ utilizaron catalizadores de Ru, Rh, Pd y Pt soportados en carbón activo junto con una resina de intercambio catiónico (Amberlyst 15) observando mejores resultados con el catalizador de Ru en condiciones más suaves de reacción en comparación con otros catalizadores metal-ácido bifuncionales en los que se usaron zeolitas, sulfato de zirconio, H₂WO₄ y H₂SO₄. Sin embargo, se observó la formación de productos de cracking.

Al año siguiente, los autores publicaron un estudio utilizando como catalizador Rh/SiO₂ y realizaron una comparación con su estudio anterior alcanzando selectividades hacia el 1,2-PDO superiores al 98% (Figura 58).

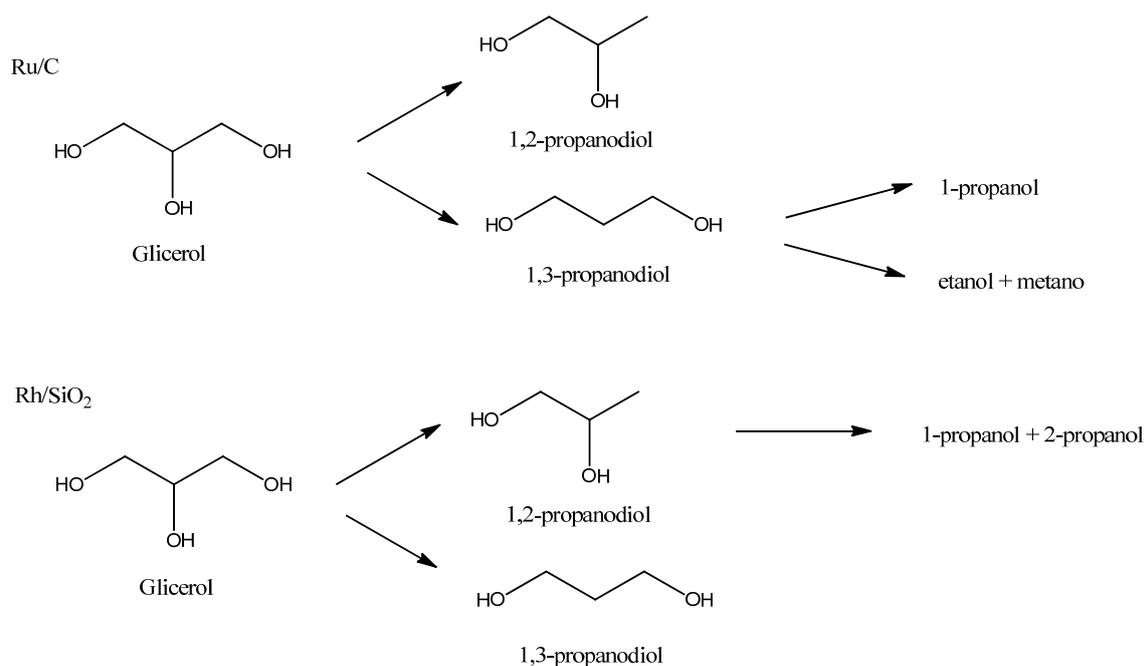


Figura 58. Esquema de la reacción de hidrogenólisis del glicerol con los catalizadores Ru/C y Rh/SiO₂.¹⁶

En el año 2008 Sasaki y colaboradores¹⁷ obtuvieron 1,3-propanodiol con una selectividad del 24% utilizando como catalizador Pt/WO₃/ZrO₂. Estos autores encontraron una importante relación entre el tipo de soporte, el metal noble utilizado y el proceso de impregnación, siendo necesario preparar el catalizador con una impregnación secuencial comenzando por soportar el WO₃ sobre ZrO₂ y posteriormente la impregnación del Pt, además de condiciones drásticas de reacción.

He y colaboradores¹⁸ implementaron catalizadores de Ru/Al₂O₃, Ru/C y Ru/ZrO₂, logrando conversiones entre 18,7 – 29,7%. Observaron que el uso del Re como aditivo posee un alto efecto promotor en el comportamiento catalítico de los catalizadores de Ru en la reacción de hidrogenólisis del glicerol alcanzando conversiones de 59%.

En 2009 se introdujeron nuevas modificaciones en el proceso, Sato y colaboradores¹⁹ reportaron la posibilidad de realizar la reacción en fase-vapor con H₂ a presión atmosférica, utilizando como catalizador cobre metálico. El proceso se diseñó en dos etapas: una primera etapa que se realizó a 200 °C se produjo la deshidratación del glicerol para convertirlo en hidroxiacetona. Posteriormente, la hidrogenación se realizó a 120 °C para obtener el 1,2-propanodiol.

Recientemente, se ha publicado un estudio de hidrogenólisis del glicerol utilizando como catalizador Ru/Bentonita, en condiciones moderadas de reacción (30 bar, 150 °C) obteniéndose conversiones del 72,5 % con una selectividad hacia el 1,2-propanodiol del 67%.²⁰

Desafortunadamente, como se observa en muchos trabajos, el Ru, Rh, Pt y Pd frecuentemente inducen una ruptura excesiva del enlace C-C, dando lugar a bajas selectividades a los propanodiolos.

Una alternativa económica y efectiva para controlar el cracking en la reacción de hidrogenólisis del glicerol es el uso de catalizadores de cobre.

El catalizador de Cu/ZnO es uno de los más utilizados en esta reacción.^{5, 21-24} En los primeros estudios, se alcanzó una alta selectividad hacia el 1,2-PDO (80-100 %) pero las condiciones de reacción eran bastante drásticas (80-150 bar, 180-272 °C).^{10,21}

Recientemente, Baralaju y colaboradores²², trabajaron en condiciones más suaves de reacción (20 bar 200 °C), consiguiendo conversiones del 37 % y una selectividad hacia el 1,2-propanodiol del 92 % después de 16 h de reacción.

Claus y colaboradores²³ prepararon un catalizador de Cu/ZnO mediante el método de sol-gel a partir de oxalato y lo compararon con un catalizador Cu/ZnO preparado mediante coprecipitación. En ambos casos se obtuvieron selectividades a 1,2-PDO superiores al 90%, pero la conversión fue mayor en el caso del catalizador preparado mediante el método sol-gel alcanzando un 55 % de conversión a 50 bar y 200 °C, después de 7 h de reacción. El uso de un solvente orgánico durante la reacción en vez de agua, redujo la aglomeración de las partículas metálicas, la principal causa de la desactivación del catalizador. Los mismos autores demostraron que la introducción de Ga₂O₃ en el catalizador Cu/ZnO puede controlar la desactivación consiguiendo altos valores de conversión (99 %) y alta selectividad hacia el 1,2-propanodiol (80%) trabajando a 50 bar y 220 °C.²⁴

Lemonidou y colaboradores atribuyeron la desactivación al colapso de la red mesoporosa con la aglomeración de las partículas metálicas, cuando usaron catalizadores monometálicos de Cu (20% p/p) y catalizadores bimetálicos de Ru-Cu (5 % p/p) soportados en sílica mesoporosa para esta reacción.²⁵

Otros catalizadores de cobre soportados se han probado en esta reacción. Huang y colaboradores reportaron la utilización del catalizador de Cu/SiO₂ preparado mediante el método sol-gel además de estudiar el efecto del sodio residual en los resultados de la reacción de hidrogenólisis del glicerol, asociando una disminución en la conversión final cuando los contenidos de sodio son mayores. Sin embargo, también se atribuye al sodio residual la capacidad de retardar el leaching de los componentes de cobre activos y de esta forma reducir la velocidad de desactivación del catalizador. Respecto a la actividad catalítica, obtuvieron un 29 % de conversión

con un 99 % de selectividad hacia el 1,2-propanodiol después de 12 h de reacción, trabajando a 9 bar y 180 °C.²⁶ Estos autores al igual que Tomishige sugirieron que el mecanismo para la obtención del 1,2-propanodiol procede a través de la ruta del acetol, estando ésta favorecida por la presencia de centros ácidos.

Recientemente Claus y colaboradores emplearon diferentes óxidos como soportes (ZnO, SiO₂, CaO y Al₂O₃) de catalizadores de cobre, señalando que el catalizador con mayor actividad (52 % de conversión y 98 % de selectividad hacia el 1,2-propanodiol después de 7 h de reacción a 200 °C y 50 bar) fue el que tenía una mayor área metálica, Cu/ZnO.²⁷

5.2. Comportamiento catalítico en la reacción de hidrogenólisis del glicerol de catalizadores de cobre soportados en algunas de las hectoritas deslaminadas preparadas.

En este apartado se presentan los estudios de actividad catalítica realizados con diferentes catalizadores de cobre soportados en hectoritas mesoporosas deslaminadas.

La hidrogenólisis del glicerol se lleva a cabo en un reactor de acero, controlando la agitación, los valores de presión y temperatura descritos en la parte experimental,

5.2.1. Catalizadores de Cu soportados en las hectoritas deslaminadas preparadas con tratamiento hidrotérmico a pH 12.

En este estudio se han utilizado como soportes hectoritas mesoporosas deslaminadas preparadas mediante calentamiento convencional en 1 h (C₁) o 2 h

(C₂) de tratamiento hidrotérmico a pH 12. Se describirán los resultados obtenidos en la catálisis utilizando 8 diferentes catalizadores. Un primer grupo formado por tres catalizadores de cobre soportado en la hectorita, 12HD₂(U₂₀C₁) preparados mediante impregnación utilizando diferentes porcentajes de cobre (12.5, 20 y 40%), un segundo grupo en que se incluyen los catalizadores de cobre soportados en la hectorita 12HD₂(U₂₀C₁) preparados empleando los 3 métodos descritos para la incorporación de cobre en el soporte (impregnación, intercambio y mezcla de sólidos) y un tercer grupo de catalizadores de cobre soportados en la hectorita preparada durante 2 h mediante tratamiento hidrotérmico convencional 12HD₂(U₂₀C₂) y utilizando los 3 métodos descritos para la incorporación del cobre. En la tabla 22 se resumen los resultados obtenidos para los 3 catalizadores de cobre impregnados en la hectorita 12HD₂(U₂₀C₁) utilizando diferentes porcentajes de cobre.

Tabla 22. Resultados de la actividad catalítica en la hidrogenólisis del glicerol para los catalizadores impregnados con diferentes porcentajes de cobre en la hectorita 12HD₂(U₂₀C₁) después de 8 horas de reacción.

Catalizador	Cobre impregnado (%)	Conversión (%)	Selectividad (%)			
			1,2-PDO	2-PRO	1-PRO	Otros
<i>Cu</i> ₁ /12HD ₂ (U ₂₀ C ₁)	12.5	37.7	99.0	0.1	n.d	0.9
<i>Cu</i> ₂ /12HD ₂ (U ₂₀ C ₁)	20.0	41.2	98.1	n.d	0.1	1.8
<i>Cu</i> ₃ /12HD ₂ (U ₂₀ C ₁)	40.0	61.4	93.0	0.2	0.1	6.7

1,2-PDO: 1,2-propanodiol; 2-PRO: 2-propanol; 1-PRO: 1-propanol; n.d: no detectado.

Se obtuvieron altas selectividades (> 90%) hacia el 1,2-propanodiol. Al aumentar el porcentaje de cobre impregnado en la hectorita deslaminada se observó un aumento en la conversión así como una ligera disminución en la selectividad del 99 al 93 %

con la formación de otros productos, tales como el 1-propanol, 2-propanol, acetol y etilenglicol.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos respecto a la conversión final, se decidió trabajar con una cantidad de 40% p/p de cobre tanto en los catalizadores preparados mediante impregnación como en los preparados mediante mezcla de sólidos.

La tabla 23 resume los 6 catalizadores preparados mediante los 3 diferentes métodos de incorporación del cobre en las hectoritas deslaminadas $12\text{HD}_2(\text{U}_{20}\text{C}_1)$ y $12\text{HD}_2(\text{U}_{20}\text{C}_2)$

Tabla 23. Resultados de la actividad de los catalizadores de cobre soportados en hectoritas deslaminadas preparadas con tratamiento hidrotérmico a pH 12.

Catalizador	Introducción del Cobre	Conversion (%)	Selectividad (%)		TOF	TOF
			1,2-PDO	Otros*	^c (ar) X10 ⁻²⁴	^d (dr) X10 ⁻²⁴
^a Cu/12HD ₂ (U ₂₀ C ₁) _{Int}	Intercambio	21.0	99.3	0.7	10.5	16.4
^b Cu/12HD ₂ (U ₂₀ C ₁) _{Imp}	Impregnación	61.4	93.0	7.0	37.6	27.2
^b Cu/12HD ₂ (U ₂₀ C ₁) _{Sol}	Mezcla de sólidos	43.6	96.0	4.0	30.0	67.5
^a Cu/12HD ₂ (U ₂₀ C ₂) _{Int}	Intercambio	9.8	97.8	2.2	-	-
^b Cu/12HD ₂ (U ₂₀ C ₂) _{Imp}	Impregnación	11.2	98.1	1.9	28.6	14.3
^b Cu/12HD ₂ (U ₂₀ C ₂) _{Sol}	Mezcla de sólidos	24.3	98.0	2.0	-	-

^aTiempo de reacción: 24 y ^b Tiempo de reacción: 8 h. 1,2-PDO: 1,2-propanodiol; *Otros: 2-propanol; 1-propanol; n.d: no detectado. ^c (ar): TOF calculado a partir de átomos de Cu antes de reacción, ^d (dr): TOF calculado a partir de átomos de Cu después de reacción. TOF: moles de glicerol transformadas a 1,2-propanodiol/átomos de cobre por hora.

Los contenidos de cobre determinados mediante FRX para los catalizadores intercambiados fue del 1.4 % p/p para Cu/12HD₂(U₂₀C₁)_{Int}, 1.9 % p/p para

Cu/12HD₂(U₂₀C₂)_{int} y alrededor de 40 %p/p para el resto de las muestras. Los valores corresponden a las cantidades usadas en la preparación.

En todos los casos se obtuvieron selectividades muy altas hacia el 1,2-propanodiol (93-99%) pero se observaron diferencias en los valores de conversión. Cuando se utilizó el soporte 12HD₂(U₂₀C₁) se obtuvo alta conversión con un máximo de 61.4% a 8 h de reacción para el catalizador preparado mediante impregnación con 40 % de cobre. Esto puede ser debido a su buena actividad por átomo de cobre y hora en las condiciones iniciales de la dispersión. No obstante, la razón principal no es que no tan solo no se observó pérdida de dispersión después de la reacción si no que además aumentó durante la misma (de 8% inicialmente al 11% después de reacción, tabla 20), lo que implica que aunque se tiene una cierta pérdida de actividad por centro activo no hay aglomeración del cobre. Claus y colaboradores²⁸,²⁹ concluyeron que la aglomeración de cobre es el principal problema en la reacción de hidrogenólisis del glicerol.

Respecto al catalizador Cu/12HD₂(U₂₀C₁)_{int} preparado mediante intercambio, se obtuvo una alta dispersión (98% antes de reacción, tabla 20), este valor corresponde a una cantidad de 2.16x10⁻⁴ mol cobre en superficie/g de catalizador, siendo un 43% del valor obtenido para el catalizador más activo Cu/12HD₂(U₂₀C₁)_{imp} preparado mediante impregnación (5.00x10⁻⁴ mol cobre en superficie/g de catalizador) antes de reacción. Sin embargo, se observó una clara desactivación del catalizador preparado mediante intercambio ya que la dispersión después de reacción fue del 63% con una disminución del cobre en superficie (1.40x10⁻⁴ mol cobre en superficie/g de catalizador). Al comparar los valores de TOF de los dos

catalizadores, calculado antes y después de reacción, se podría concluir que el catalizador más activo es el preparado mediante impregnación, así pues según el procedimiento de introducción del cobre se tiene diferente interacción del cobre con el soporte y por tanto diferente actividad por centro activo.

Es importante recordar las diferencias significativas observadas en los tamaños de partícula del cobre de los catalizadores soportados en la hectorita deslaminada $12\text{HD}_2(\text{U}_{20}\text{C}_1)$ preparados mediante los diferentes métodos, mostrados en las micrografías TEM después de reacción (figura 56). El catalizador con el menor tamaño de partícula de cobre (alrededor de 12 nm) fue $\text{Cu}/12\text{HD}_2(\text{U}_{20}\text{C}_1)_{\text{Imp}}$, mientras que para $\text{Cu}/12\text{HD}_2(\text{U}_{20}\text{C}_1)_{\text{Sol}}$ y $\text{Cu}/12\text{HD}_2(\text{U}_{20}\text{C}_1)_{\text{Int}}$ se observaron tamaños de partícula de cobre alrededor de los 20 nm y 90 nm, respectivamente. Como se ha comentado anteriormente, Claus y colaboradores relacionan el aumento de tamaño de partícula del cobre por aglomeración con la pérdida de actividad de los catalizadores.^{23,24}

El orden en la secuencia de conversión para el catalizador soportado en la hectorita deslaminada $12\text{HD}_2(\text{U}_{20}\text{C}_1)$ fue $\text{Cu}/12\text{HD}_2(\text{U}_{20}\text{C}_1)_{\text{Imp}} > \text{Cu}/12\text{HD}_2(\text{U}_{20}\text{C}_1)_{\text{Sol}} > \text{Cu}/12\text{HD}_2(\text{U}_{20}\text{C}_1)_{\text{Int}}$. De manera interesante, esta secuencia es la opuesta al tamaño de partícula de cobre obtenido después de reacción $\text{Cu}/12\text{HD}_2(\text{U}_{20}\text{C}_1)_{\text{Imp}} < \text{Cu}/12\text{HD}_2(\text{U}_{20}\text{C}_1)_{\text{Sol}} < \text{Cu}/12\text{HD}_2(\text{U}_{20}\text{C}_1)_{\text{Int}}$. Es importante remarcar que el TOF calculado después de reacción fue mayor para el catalizador preparado mediante mezcla de sólidos. Por tanto, podemos concluir nuevamente que el método de introducción del cobre tiene influencia sobre la actividad de los centros activos.

En contraste, para los catalizadores soportados en la hectorita deslaminada $12\text{HD}_2(\text{U}_{20}\text{C}_2)$, la secuencia de conversión fue diferente: $\text{Cu}/12\text{HD}_2(\text{U}_{20}\text{C}_2)_{\text{sol}} > \text{Cu}/12\text{HD}_2(\text{U}_{20}\text{C}_2)_{\text{imp}} > \text{Cu}/12\text{HD}_2(\text{U}_{20}\text{C}_2)_{\text{int}}$. Esta secuencia y la baja actividad del catalizador $\text{Cu}/12\text{HD}_2(\text{U}_{20}\text{C}_2)_{\text{int}}$ (9.8% después de 24 h de reacción) pueden estar relacionados con el valor más alto de C.E.C. de la hectorita $12\text{HD}_2(\text{U}_{20}\text{C}_2)$ en comparación con la hectorita $12\text{HD}_2(\text{U}_{20}\text{C}_1)$, ya que cabe esperar un mayor grado de aglomeración durante la preparación del catalizador y durante la reacción debido al incremento en la capacidad hidrofílica del soporte $12\text{HD}_2(\text{U}_{20}\text{C}_2)$ debido a que tiene un mayor valor de C.E.C. (60 meq/ 100 g arcilla). Esta aglomeración del soporte también favorece indirectamente la aglomeración de las partículas de cobre. La aglomeración del soporte debería ser menos importante en el catalizador preparado mediante el método de mezcla de sólidos, ya que las partículas metálicas están localizadas en los espacios inter-partículas del soporte en esta muestra.

5.2.2. Catalizadores de Cu soportados en las hectoritas deslaminadas con tratamiento hidrotérmico a pH 10.

En este apartado se describen los resultados obtenidos con los catalizadores de cobre soportados en las hectoritas deslaminadas $10\text{HD}_2(\text{U}_{20}\text{Mw}_1)$ y $10\text{HD}_2(\text{U}_{20}\text{C}_2)$, las cuales destacaron por ser las más cristalinas de los tres diferentes grupos sintetizados.

Los catalizadores utilizados se separan en dos grupos. El primero son los catalizadores de cobre soportados en la hectorita deslaminada preparada en microondas mediante los tres métodos de introducción del cobre (intercambio,

impregnación y mezcla de sólidos). El segundo grupo son los catalizadores de cobre soportados en la hectorita deslaminada sintetizada convencionalmente mediante los tres métodos de introducción del cobre mencionados. Los resultados obtenidos se resumen en la tabla 24.

Tabla 24. Resultados de la actividad de los catalizadores de cobre soportados en hectoritas deslaminadas con tratamiento hidrotérmico a pH 10.

Catalizador	Introducción del Cobre	Conversion (%)	Selectividad (%)			
			1,2-PDO	2-PRO	1-PRO	Otros
^a Cu/10HD ₂ (U ₂₀ Mw ₁) _{Int}	Intercambio	5.0	92.5	n.d	n.d	7.5
^b Cu/10HD ₂ (U ₂₀ Mw ₁) _{Imp}	Impregnación	7.5	97.2	1.9	n.d	0.9
^b Cu/10HD ₂ (U ₂₀ Mw ₁) _{Sol}	Mezcla de sólidos	35.0	98.5	n.d	n.d	1.5
^a Cu/10HD ₂ (U ₂₀ C ₂) _{Int}	Intercambio	12.7	97.0	n.d	n.d	3.0
^b Cu/10HD ₂ (U ₂₀ C ₂) _{Imp}	Impregnación	19.5	98.5	n.d	n.d	1.5
^b Cu/10HD ₂ (U ₂₀ C ₂) _{Sol}	Mezcla de sólidos	36.3	98.0	n.d	0.1	1.9

^aTiempo de reacción: 24 h. ^bTiempo de reacción: 8 h. 1,2-PDO: 1,2-propanodiol; 2-PRO: 2-propanol; 1-PRO: 1-propanol; n.d: no detectado.

Los contenidos de cobre determinados mediante FRX para los catalizadores intercambiados fue del 2.3 % p/p para Cu/10HD₂(U₂₀C₂)_{Int}, 2.7 % p/p para Cu/10HD₂(U₂₀Mw₁)_{Int} y para el resto de las muestras, los valores corresponden a las cantidades usadas en la preparación (alrededor de 40 %p/p).

En todos los casos se obtuvieron altas selectividades hacia el 1,2-propanodiol (92.5-98.5%) no obstante las conversiones muestran más diferencias. El mejor resultado se obtuvo cuando se utilizó el soporte 10HD₂(U₂₀C₂) en el catalizador preparado mediante mezcla de sólidos, con una conversión de 36.3% a 8 h de reacción.

Este resultado fue muy similar al obtenido con el catalizador de cobre soportado en la hectorita $10\text{HD}_2(\text{U}_{20}\text{Mw}_1)$ preparado mediante el mismo método (35% de conversión con un 98.5% de selectividad hacia el 1,2-propanodiol). El comportamiento de estos dos catalizadores se puede atribuir a una menor aglomeración del cobre gracias a una menor aglomeración del soporte en sí mismo, ya que las partículas metálicas se encuentran localizadas entre los espacios interparticulares del soporte.

Respecto a los resultados obtenidos mediante los métodos de intercambio e impregnación se observó una mayor actividad en los catalizadores soportados en la hectorita $10\text{HD}_2(\text{U}_{20}\text{C}_2)$ (12.7% de conversión para el catalizador obtenido mediante intercambio a las 24 h de reacción y 19.5% para el catalizador obtenido mediante impregnación a las 8 h de reacción) en comparación a los resultados obtenidos por los catalizadores de cobre soportados en la hectorita $10\text{HD}_2(\text{U}_{20}\text{Mw}_1)$ (5% de conversión para el catalizador preparado mediante intercambio a las 24 h de reacción y 7.5% de conversión para el catalizador preparado mediante impregnación a las 8 h de reacción). La baja actividad catalítica de los 4 catalizadores puede estar relacionada con el alto valor de C.E.C. obtenido para este soporte, ya que se puede esperar un mayor grado de aglomeración del soporte y por ende una mayor aglomeración de las partículas de cobre en el catalizador. Esto concuerda con la menor actividad observada en los catalizadores soportados en las hectoritas deslaminadas con tratamiento hidrotérmico en microondas, ya que éstas cuentan con un valor de C.E.C. mayor (84.4 meq/100 g de hectorita) que las tratadas hidrotérmicamente por el método convencional (73.1 meq/100 g de hectorita). La

menor actividad corresponde a los catalizadores preparados mediante intercambio, lo que parece indicar que en este proceso de preparación se induce una baja actividad a los centros metálicos.

5.2.3. Catalizadores de Cu soportados en las hectoritas deslaminadas con tratamiento hidrotérmico a pH 7.

En este apartado se describen los resultados obtenidos con los catalizadores de cobre soportados en las hectoritas deslaminadas $7\text{HD}_2(\text{U}_{20}\text{Mw}_1)$, $7\text{HD}_2(\text{U}_{40}\text{Mw}_1)$, $7\text{HD}_2(\text{U}_{60}\text{Mw}_1)$, $7\text{HD}_2(\text{U}_{20}\text{C}_2)$, $7\text{HD}_2(\text{U}_{40}\text{C}_2)$ y $7\text{HD}_2(\text{U}_{60}\text{C}_2)$ y de esta forma no solo contrastar el efecto que la síntesis mediante diferentes métodos de tratamiento hidrotérmico tiene en el resultado final de la hectorita en su aplicación como soporte, sino también el efecto que puede generar la implementación de ultrasonidos en el proceso de síntesis y el determinar si se genera algún incremento en las capacidades catalíticas del cobre soportado en las hectoritas, debido a esta irradiación de ultrasonidos, en la reacción de hidrogenólisis del glicerol.

Para cada soporte se realizó la introducción del cobre mediante los tres métodos descritos en la parte experimental (intercambio, impregnación y mezcla de sólidos), los resultados obtenidos se resumen en la tabla 25.

Tabla 25. Resultados de la actividad de los catalizadores de cobre soportados en hectoritas deslaminadas con tratamiento hidrotérmico a pH 7.

Catalizador	Introducción del Cobre	Conversion (%)	Selectividad (%)			
			1,2-PDO	2-PRO	1-PRO	Otros
$^a\text{Cu}/7\text{HD}_2(\text{U}_{20}\text{Mw}_1)_{\text{int}}$	Intercambio	7.7	96.0	1.0	0.1	2.9
$^b\text{Cu}/7\text{HD}_2(\text{U}_{20}\text{Mw}_1)_{\text{imp}}$	Impregnación	32.1	99.0	n.d	n.d	1.0
$^b\text{Cu}/7\text{HD}_2(\text{U}_{20}\text{Mw}_1)_{\text{sol}}$	Mezcla de sólidos	14.6	92.0	n.d	0.4	7.6

${}^a\text{Cu}/7\text{HD}_2(\text{U}_{40}\text{Mw}_1)_{\text{Int}}$	Intercambio	6.6	79.3	n.d	n.d	20.7
${}^b\text{Cu}/7\text{HD}_2(\text{U}_{40}\text{Mw}_1)_{\text{Imp}}$	Impregnación	30.6	97.6	n.d	n.d	2.4
${}^b\text{Cu}/7\text{HD}_2(\text{U}_{40}\text{Mw}_1)_{\text{Sol}}$	Mezcla de sólidos	19.6	98.4	n.d	0.1	1.5
${}^a\text{Cu}/7\text{HD}_2(\text{U}_{60}\text{Mw}_1)_{\text{Int}}$	Intercambio	6.8	75.6	n.d	0.4	24.0
${}^b\text{Cu}/7\text{HD}_2(\text{U}_{60}\text{Mw}_1)_{\text{Imp}}$	Impregnación	33.2	97.7	n.d	0.2	2.1
${}^b\text{Cu}/7\text{HD}_2(\text{U}_{60}\text{Mw}_1)_{\text{Sol}}$	Mezcla de sólidos	21.1	93.0	1.8	0.3	4.9
${}^a\text{Cu}/7\text{HD}_2(\text{U}_{20}\text{C}_2)_{\text{Int}}$	Intercambio	11.6	96.5	n.d	n.d	3.5
${}^b\text{Cu}/7\text{HD}_2(\text{U}_{20}\text{C}_2)_{\text{Imp}}$	Impregnación	35	96.0	n.d	0.3	3.7
${}^b\text{Cu}/7\text{HD}_2(\text{U}_{20}\text{C}_2)_{\text{Sol}}$	Mezcla de sólidos	29	96.2	n.d	0.3	3.5
${}^a\text{Cu}/7\text{HD}_2(\text{U}_{40}\text{C}_2)_{\text{Int}}$	Intercambio	9.2	98.0	n.d	n.d	2.0
${}^b\text{Cu}/7\text{HD}_2(\text{U}_{40}\text{C}_2)_{\text{Imp}}$	Impregnación	26.7	99.1	n.d	n.d	0.9
${}^b\text{Cu}/7\text{HD}_2(\text{U}_{40}\text{C}_2)_{\text{Sol}}$	Mezcla de sólidos	21.8	97.0	n.d	n.d	3.0
${}^a\text{Cu}/7\text{HD}_2(\text{U}_{60}\text{C}_2)_{\text{Int}}$	Intercambio	7.2	91.4	n.d	0.3	8.3
${}^b\text{Cu}/7\text{HD}_2(\text{U}_{60}\text{C}_2)_{\text{Imp}}$	Impregnación	20	99.2	n.d	n.d	0.8
${}^b\text{Cu}/7\text{HD}_2(\text{U}_{60}\text{C}_2)_{\text{Sol}}$	Mezcla de sólidos	14	98.7	n.d	n.d	1.3

^aTiempo de reacción: 24 h. ^bTiempo de reacción: 8 h. 1,2-PDO: 1,2-propanodiol; 2-PRO: 2-propanol; 1-PRO: 1-propanol; n.d: no detectado.

Los contenidos de cobre determinados mediante FRX para los catalizadores intercambiados fue del 2.4 % p/p para $\text{Cu}/7\text{HD}_2(\text{U}_{20}\text{Mw}_1)_{\text{Int}}$ y $\text{Cu}/7\text{HD}_2(\text{U}_{40}\text{Mw}_1)_{\text{Int}}$, 2.0 % p/p para $\text{Cu}/7\text{HD}_2(\text{U}_{60}\text{Mw}_1)_{\text{Int}}$ y $\text{Cu}/7\text{HD}_2(\text{U}_{20}\text{C}_2)_{\text{Int}}$ y 1.7% p/p para $\text{Cu}/7\text{HD}_2(\text{U}_{40}\text{C}_2)_{\text{Int}}$ y $\text{Cu}/7\text{HD}_2(\text{U}_{60}\text{C}_2)_{\text{Int}}$ y para el resto de las muestras, los valores corresponden a las cantidades usadas en la preparación (40 % p/p).

En todos los casos los mejores resultados se obtuvieron mediante el método de impregnación. En el caso de los catalizadores cuya hectorita fue tratada con irradiación de ultrasonidos durante 20 min y después se sometió a tratamiento

hidrotérmico tanto por el método convencional como con microondas, los resultados obtenidos fueron bastante similares (35% de conversión para $\text{Cu}/7\text{HD}_2(\text{U}_{20}\text{C}_2)_{\text{imp}}$, 97.7% de selectividad hacia el 1,2-propanodiol y 32.1% de conversión para $\text{Cu}/7\text{HD}_2(\text{U}_{20}\text{Mw}_1)_{\text{imp}}$ con 99% de selectividad hacia el 1,2-propanodiol). Esto puede ser debido a una buena dispersión del cobre en el catalizador asociado a las altas áreas superficiales con que cuentan estos soportes ($563 \text{ m}^2/\text{g}$ $7\text{HD}_2(\text{U}_{20}\text{C}_2)$ y $603 \text{ m}^2/\text{g}$ $7\text{HD}_2(\text{U}_{20}\text{Mw}_1)$), además, el valor de C.E.C. (tabla 12) podría explicar el pequeño incremento en la conversión del catalizador $\text{Cu}/7\text{HD}_2(\text{U}_{20}\text{C}_2)_{\text{imp}}$ ya que es un poco menor (61.6 meq/100 g hectorita) que el valor de C.E.C. del soporte del catalizador $\text{Cu}/7\text{HD}_2(\text{U}_{20}\text{Mw}_1)_{\text{imp}}$ (tabla 12, 75.7 meq/100 g hectorita) lo que indicaría un menor carácter hidrofílico y por tanto una menor tendencia a la aglomeración tanto del soporte como del cobre en el soporte. Las selectividades en la mayoría de los casos son superiores al 92% hacia el 1,2-propanodiol.

Respecto a la influencia del tiempo de ultrasonidos en la preparación de la hectorita sobre el comportamiento catalítico se observó que en las preparadas con microondas no hay prácticamente variación cuando se utilizó impregnación e intercambio, mientras que en la mezcla de sólidos se tiene un cierto incremento de conversión al incrementar el tiempo de ultrasonidos. En el caso de los catalizadores preparados mediante tratamientos convencionales la tendencia general es que con los tres métodos de introducción del cobre se obtienen catalizadores menos activos al aumentar el tiempo de ultrasonidos.

En las micrográficas TEM de los catalizadores de cobre soportados en las hectoritas sintetizadas con microondas, se observó después de reacción que se obtienen los

menores tamaños de partícula en los catalizadores preparados mediante impregnación con valores entre 15 y 40 nm (Figura 56), mientras que en los catalizadores soportados en hectoritas sintetizadas mediante métodos convencionales, que presentaron un mayor grado de aglomeración los valores mínimos de tamaño de partícula de cobre presentaron valores entre 30 y 80 nm para los catalizadores preparados mediante impregnación (Figura 56). Estas diferencias se observaron también al utilizar el método de intercambio ya que mientras que en los catalizadores preparados con horno microondas se observaron tamaños de partícula de cobre entre 70 y 120 nm, en los preparados mediante métodos convencionales se tuvieron tamaños de partícula de cobre entre 100-180 nm. En el caso de los catalizadores preparados mediante mezcla de sólidos se consiguió un grado de aglomeración similar ya que en los preparados en horno microondas se obtuvieron valores entre 40 y 70 nm (Figura 56) y para los catalizadores preparados mediante métodos convencionales entre 30 y 80 nm (Figura 56), con ligeras disminuciones en el tamaño de partícula al incrementar el tiempo de ultrasonidos en ambos casos. La comparación del tamaño de partícula antes y después de la reacción nos permite justificar los resultados catalíticos según el grado de aglomeración ya que antes de la reacción los valores obtenidos oscilaron entre los 8 y 15 nm para la impregnación y entre 10 y 25 nm para la mezcla de sólidos tanto en los catalizadores preparados con horno microondas como en los preparados mediante métodos convencionales. La mayor aglomeración de los catalizadores preparados mediante intercambio y probablemente su menor actividad por centro activo, podría justificar que incluso después de 24 h de reacción

su conversión es menor que para los catalizadores preparados mediante los otros métodos.

El ligero incremento de actividad de los catalizadores preparados mediante mezcla de sólidos utilizando la hectorita preparada con microondas a tiempos crecientes de ultrasonidos, concuerda con lo esperado ya que los valores de C.E.C. también disminuyen ligeramente al aumentar el tiempo de ultrasonidos y por tanto el grado de aglomeración esperado podría ser algo menor.

En cuanto al grupo sintetizado con tratamiento hidrotérmico convencional por el método de intercambio los catalizadores preparados muestran una cierta tendencia a disminuir la conversión cuando aumentó el tiempo de ultrasonidos, sin embargo los resultados no son muy diferentes entre ellos y en todos los casos más altos que los catalizadores soportados preparados mediante intercambio en las hectoritas sintetizadas mediante microondas. Este comportamiento puede ser debido a que los valores de C.E.C. de las hectoritas sintetizadas mediante el método convencional son algo menores. En el caso de los catalizadores preparados mediante el método de mezcla de sólidos y mediante impregnación el comportamiento observado fue el opuesto al esperado en base a los valores de C.E.C. ya que la mayor conversión se obtiene para el catalizador $\text{Cu}/7\text{HD}_2(\text{U}_{20}\text{C}_2)_{\text{Sol}}$ y el $\text{Cu}/7\text{HD}_2(\text{U}_{20}\text{C}_2)_{\text{Imp}}$ que es el que presenta un mayor valor de C.E.C. (61.6 meq/100 g arcilla). Esto podría estar relacionado con la presencia de un mayor número de vacantes en este soporte, lo que representaría una mayor carga en las láminas y una mayor interacción del cobre con el soporte. Este hecho podría modificar la actividad del centro activo.

5.3. Comportamiento catalítico en la reacción de hidrogenólisis del glicerol de catalizadores de cobre soportados en las hectoritas apilaradas con “pilares de silicato”.

5.3.1. Catalizadores de Cu soportados en las hectoritas con “pilares de silicato” preparadas mediante el método de Torii por tratamiento hidrotérmico a pH 10 y 12.

En este apartado se describen los resultados obtenidos con los catalizadores de cobre soportados en las hectoritas con “pilares de silicato” obtenidas mediante tratamiento hidrotérmico a pH 10 y 12, $10\text{HA}_2(\text{U}_{20}\text{Mw}_1)$, $10\text{HA}_2(\text{U}_{20}\text{C}_2)$, $12\text{HA}_2(\text{Mw}_1)$, $12\text{HA}_2(\text{C}_2)$. Para cada soporte se realizó la introducción del cobre mediante los tres métodos descritos (intercambio, impregnación y mezcla de sólidos). En la tabla 26 se resumen los resultados de actividad catalítica obtenidos con estos catalizadores.

Tabla 26. Resultados de la actividad de los catalizadores de cobre soportados en hectoritas con pilares de silicato con tratamiento hidrotérmico a pH 10.

Catalizador	Introducción del Cobre	Conversion (%)	Selectividad (%)			
			1,2-PDO	2-PRO	1-PRO	Otros
$^a\text{Cu}/10\text{HA}_2(\text{Mw}_1)_{\text{Int}}$	Intercambio	10.3	98.3	n.d	0.1	1.6
$^b\text{Cu}/10\text{HA}_2(\text{Mw}_1)_{\text{Imp}}$	Impregnación	31.2	98.1	n.d	n.d	1.9
$^b\text{Cu}/10\text{HA}_2(\text{Mw}_1)_{\text{Sol}}$	Mezcla de sólidos	26.4	99.2	n.d	n.d	0.8
$^a\text{Cu}/10\text{HA}_2(\text{C}_2)_{\text{Int}}$	Intercambio	12.2	95.7	n.d	0.3	4.0
$^b\text{Cu}/10\text{HA}_2(\text{C}_2)_{\text{Imp}}$	Impregnación	20.1	99.2	n.d	n.d	0.8
$^b\text{Cu}/10\text{HA}_2(\text{C}_2)_{\text{Sol}}$	Mezcla de sólidos	19.6	97.2	n.d	0.3	2.5

^aTiempo de reacción: 24 h. ^bTiempo de reacción: 8 h. 1,2-PDO: 1,2-propanodiol; 2-PRO: 2-propanol; 1-PRO: 1-propanol; n.d: no detectado.

El contenido de cobre en los catalizadores obtenidos mediante intercambio soportados en la hectorita con “pilares de silicato” con tratamiento hidrotérmico a pH

10, determinado mediante FRX, fue de 1.1% p/p para el sintetizado convencionalmente y de 1.2% p/p para el sintetizado con microondas. Para los catalizadores impregnados y con mezcla de sólidos el contenido de cobre es alrededor del 40% p/p.

En todos los casos se obtuvieron selectividades bastante altas entre el 97.2 al 99.2% hacia el 1,2-propanodiol. Respecto a la conversión, se obtuvo una mayor actividad para los catalizadores preparados mediante impregnación y mezcla de sólidos como en el caso de los catalizadores soportados en las hectoritas deslaminadas, observándose valores algo mayores para los catalizadores que utilizan como soporte las hectoritas preparadas en el microondas, con un máximo de 31.2% para el catalizador $\text{Cu}/10\text{HA}_2(\text{Mw}_1)_{\text{Imp}}$. Al igual que en los anteriores catalizadores, el comportamiento catalítico está muy estrictamente relacionado con su desactivación durante la reacción catalítica, aunque también los procesos de aglomeración de las partículas de cobre durante la preparación del catalizador, que es consecuencia del carácter hidrofílico del soporte y de la interacción cobre-hectorita, influyen en los resultados de actividad. En el caso de la hectorita preparada mediante el método convencional, debido a las características amorfas que se observaron mediante XRD (Figura 49) es difícil realizar interpretaciones. Respecto a los valores de actividad obtenidos por los catalizadores preparados mediante intercambio no se observaron grandes diferencias en el resultado. Estas bajas actividades son equivalentes a los demás catalizadores preparados mediante intercambio en otras hectoritas mesoporosas. Nuevamente el procedimiento de preparación de los catalizadores mediante intercambio da lugar a una marcada

tendencia a la desactivación que se visualiza después de la reacción con la obtención de una importante aglomeración de las partículas de cobre que han pasado de no ser visualizadas en las micrografías TEM a valores entre 90 y 110 nm.

Tabla 27. Resultados de la actividad de los catalizadores de cobre soportados en hectoritas con pilares de silicato con tratamiento hidrotérmico a pH 12.

Catalizador	Introducción del Cobre	Conversion (%)	Selectividad (%)			
			1,2-PDO	2-PRO	1-PRO	Otros
^a Cu/12HA ₂ (Mw ₁) _{Int}	Intercambio	27.1	97.2	n.d	n.d	2.8
^b Cu/12HA ₂ (Mw ₁) _{Imp}	Impregnación	34.5	98.0	n.d	n.d	2.0
^b Cu/12HA ₂ (Mw ₁) _{Sol}	Mezcla de sólidos	35.4	97.0	0.1	0.1	2.8
^a Cu/12HA ₂ (C ₂) _{Int}	Intercambio	13.3	97.0	n.d	0.1	2.9
^a Cu/12HA ₂ (C ₂) _{Imp}	Impregnación	50.2	76.0	n.d	n.d	24.0
^a Cu/12HA ₂ (C ₂) _{Sol}	Mezcla de sólidos	60.2	91.0	0.3	0.2	8.5

^aTiempo de reacción: 24 h. ^bTiempo de reacción: 8 h. 1,2-PDO: 1,2-propanodiol; 2-PRO: 2-propanol; 1-PRO: 1-propanol; n.d: no detectado.

El contenido de cobre determinado mediante FRX en los catalizadores obtenidos por intercambio soportados en la hectorita con “pilares de silicato” preparada mediante tratamiento hidrotérmico a pH 12, , fue de 0.7% p/p para el sintetizado convencionalmente y de 1.0% p/p para el sintetizado con microondas. Para los catalizadores impregnados y obtenidos mediante mezcla de sólidos el contenido de cobre es alrededor del 40% p/p.

En los catalizadores de cobre soportados en las hectoritas con pilares de silicato sintetizados mediante tratamiento hidrotérmico a pH 12 mediante calentamiento

convencional se necesitaron 24 h de reacción para tener una actividad comparable a los catalizadores anteriormente estudiados.

Para estos catalizadores se observaron resultados similares tanto en el obtenido mediante impregnación como para el obtenido mediante mezcla de sólidos. No obstante, en el catalizador $\text{Cu}/12\text{HA}_2(\text{C}_2)_{\text{Imp}}$ se observó una considerable disminución en la selectividad hacia el 1,2-propanodiol a favor de productos del cracking. La formación de estos productos está relacionada con la presencia de centros metálicos muy activos, hecho que contrasta con la baja actividad de este catalizador. Así pues, este comportamiento se podría explicar con una alta actividad inicial, seguida de una rápida desactivación que sería consecuencia de la baja área superficial de este soporte ($150 \text{ m}^2/\text{g}$, tabla 17).

La diferencia observada entre los catalizadores preparados mediante intercambio, se puede explicar teniendo en cuenta la diferencia de área superficial existente entre estos soportes, ya que en la hectorita preparada con microondas se obtuvo un valor de área que está cerca de duplicar el valor del área superficial de la hectorita preparada mediante el método convencional y esto implicaría una menor aglomeración del cobre. Esto concuerda con los resultados obtenidos ya que la conversión del catalizador $\text{Cu}/12\text{HA}_2(\text{Mw}_1)_{\text{Int}}$ duplica (27.1% de conversión) la obtenida con el catalizador $\text{Cu}/12\text{HA}_2(\text{C}_2)_{\text{Int}}$ (13.3% de conversión) en el mismo tiempo de reacción.

5.4. Estudio del mecanismo de reacción.

Se han propuesto diferentes mecanismos para la hidrogenólisis del glicerol, siendo el más aceptado el mecanismo de dos etapas.²⁹⁻³² La primera etapa consiste en la deshidratación del glicerol sobre centros ácidos con la formación de acetol. Después, se da la etapa de la hidrogenación del acetol sobre los centros metálicos resultando en la formación del 1,2-propanodiol. En nuestros catalizadores, los centros ácidos podrían estar proporcionados por las hectoritas.

Para estudiar el efecto de la accesibilidad de las posiciones ácidas en la reacción, se realizaron algunos experimentos adicionales con los catalizadores de cobre soportados en las hectoritas deslaminadas preparadas mediante tratamiento hidrotérmico a pH 12, ya que estos fueron los catalizadores más activos en la reacción, y con los catalizadores soportados en las hectoritas mesoporosas deslaminadas sintetizadas mediante tratamiento hidrotérmico a pH 10 que se caracterizaron por ser los materiales más cristalinos. El estudio se ha realizado con los catalizadores en lugar de con los soportes ya que la acidez efectiva del catalizador, es la que se obtiene con la introducción del cobre y su posterior reducción. En ambos casos los catalizadores se prepararon mediante intercambio, impregnación y mezcla de sólidos, usando las mismas condiciones de reacción pero utilizando N₂ en lugar de H₂, excepto en los primeros 15 min donde se usó H₂ para conseguir la reducción in situ del cobre en los catalizadores preparados mediante intercambio. Después de este tiempo, el H₂ se eliminó del medio y se sustituyó por N₂.

Los resultados de actividad de los catalizadores soportados en las hectoritas deslaminadas tratadas hidrotérmicamente a pH 12 se muestran en la figura 60. Las conversiones fueron muy bajas para los seis catalizadores. La conversión más alta se obtiene con el catalizador $\text{Cu}/12\text{HD}_2(\text{U}_{20}\text{C}_1)_{\text{Imp}}$, (14.6%) preparado mediante el método de impregnación. Con respecto a la selectividad, el principal producto fue el acetol para todos los catalizadores, en un porcentaje mayor para el catalizador $\text{Cu}/12\text{HD}_2(\text{U}_{20}\text{C}_1)_{\text{Int}}$ (85%). Esta alta selectividad puede deberse a la presencia de un mayor número de sitios ácidos accesibles que en los otros catalizadores, hecho que se puede entender teniendo en cuenta el alta área superficial del soporte $12\text{HD}_2(\text{U}_{20}\text{C}_1)$ ($353 \text{ m}^2/\text{g}$) y el bajo contenido de cobre. El producto de hidrogenación, 1,2-propanodiol, se tiene en muy bajas cantidades ($< 7\%$) como se esperaba ya que los experimentos se realizan en ausencia de H_2 .

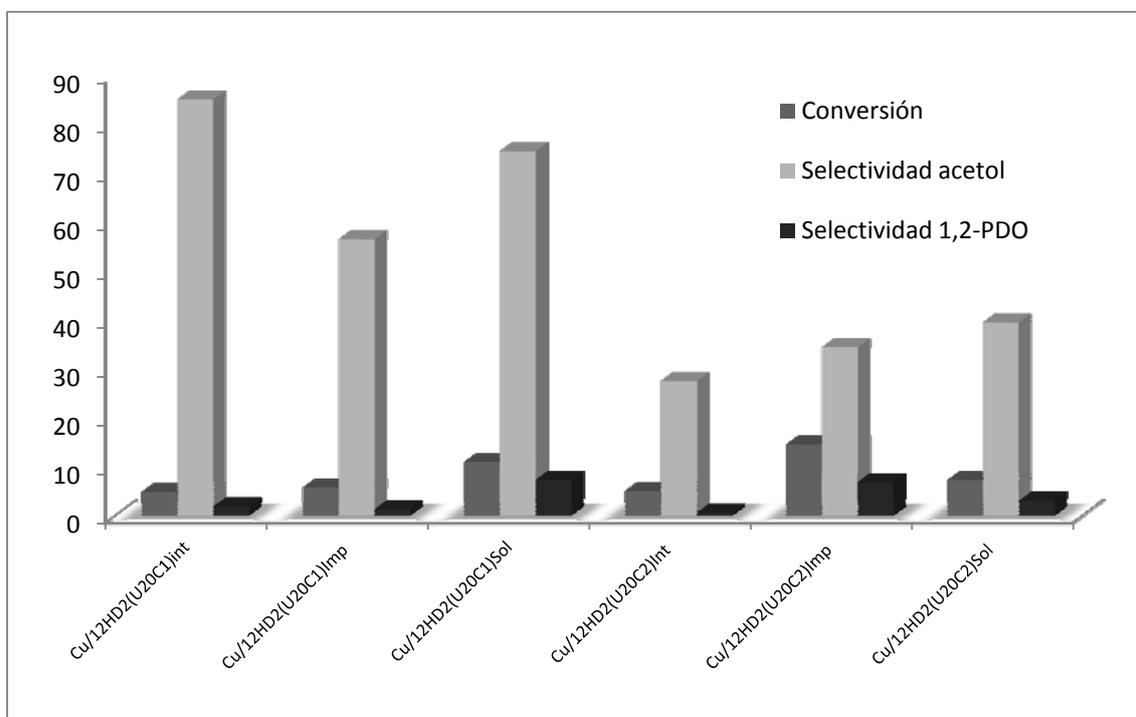


Figura 60. Resultados catalíticos de los catalizadores de cobre soportados en hectoritas deslaminadas con tratamiento hidrotérmico a pH 12, bajo las mismas condiciones de reacción pero bajo presión de N_2 en lugar de H_2 .

Los bajos valores de conversión obtenidos para los catalizadores $\text{Cu}/12\text{HD}_2(\text{U}_{20}\text{C}_1)$ y $\text{Cu}/12\text{HD}_2(\text{U}_{20}\text{C}_2)$ bajo N_2 respecto a los valores obtenidos bajo H_2 concuerda con la idea propuesta por Sato y colaboradores¹⁹, quienes reportaron que la hidrogenación está favorecida respecto a la deshidratación a temperaturas menores de 210 °C. En consecuencia la deshidratación se favorece a temperaturas superiores a las utilizadas en nuestros experimentos, pero no la hidrogenación ya que esta es una reacción exotérmica. Este hecho implicaría una alta contribución del paso de hidrogenación directa en el rendimiento de la reacción de hidrogenólisis del glicerol a 200 °C. Podemos pues concluir que el papel principal del soporte en nuestro sistema catalítico, en las condiciones de reacción usadas, es favorecer la dispersión del cobre y controlar la aglomeración de éste, al mismo tiempo que conseguir una interacción metal-soporte que pueda conferir al catalizador una buena actividad catalítica.

En el caso de los catalizadores de cobre soportados en hectoritas deslaminadas mediante tratamiento hidrotérmico a pH 10, se obtuvieron muy bajas conversiones con los catalizadores preparados mediante intercambio. En el caso de los preparados mediante impregnación o mediante mezcla de sólidos los resultados son muy similares. Los valores obtenidos se muestran en la figura 61, en la que podemos ver que todos los catalizadores tuvieron altos valores de selectividad hacia el acetol (60 -74 %) excepto el $\text{Cu}/10\text{HD}_2(\text{U}_{20}\text{Mw}_1)_{\text{Sol}}$ que presenta una selectividad a acetol tan solo del 15%. Por el contrario, la conversión más alta se

obtuvo con este catalizador que también fue el sistema catalítico que dio más cantidad de 1,2-propanodiol.

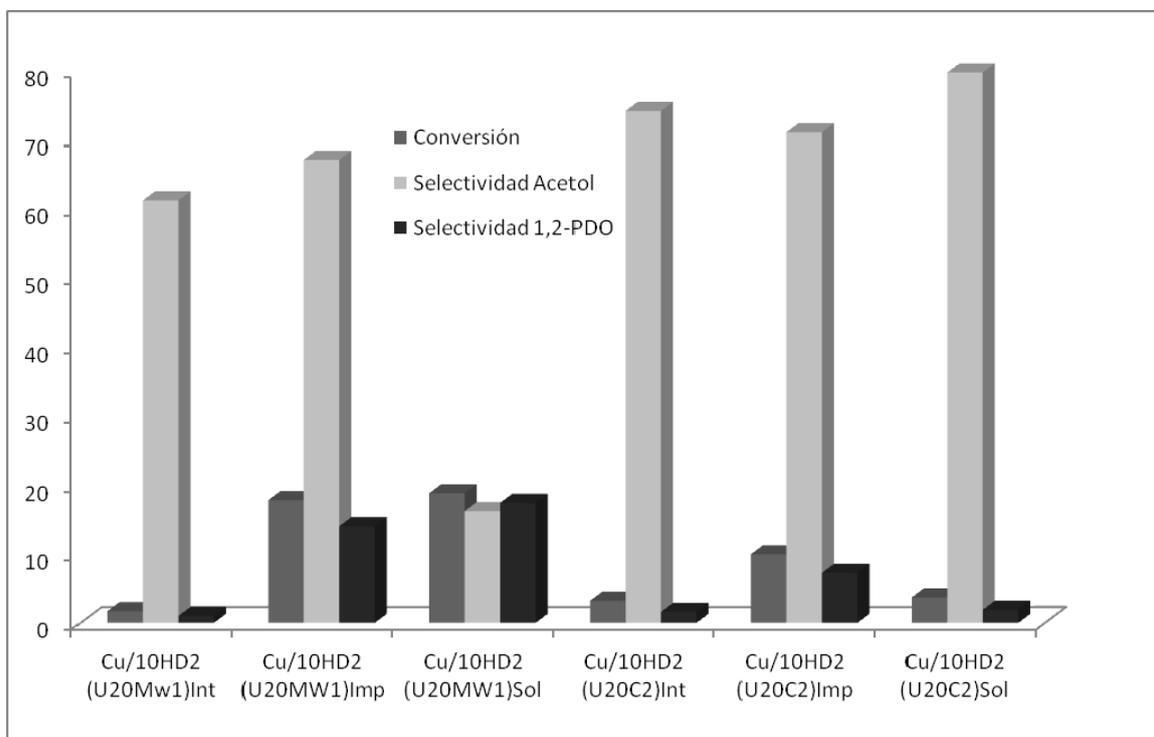


Figura 61. Resultados catalíticos de los catalizadores de cobre soportados en hectoritas deslaminadas con tratamiento hidrotérmico a pH 10, bajo las mismas condiciones de reacción pero bajo presión de N₂ en lugar de H₂.

Las altas selectividades a acetol observadas para los demás catalizadores muestra que la introducción de cobre en las hectoritas induce diferentes propiedades acidas en función del método utilizado.

En la figura 62 se muestran los resultados obtenidos para los catalizadores de cobre soportados en las hectoritas con pilares de silicato tratadas hidrotérmicamente a pH 10. Las selectividades hacia el acetol obtenidas son mucho mayores para los catalizadores de cobre soportados en las hectoritas preparadas por método convencional con valores entre los 58 y 70%. Esto puede deberse a que este grupo cuenta con un área superficial mayor (356 m²/g), con respecto a las preparadas

con microondas ($262 \text{ m}^2/\text{g}$), y por tanto una mayor accesibilidad a los centros ácidos, aunque cabe resaltar que en todos los casos la mayor selectividad obtenida es hacia el acetol.

La mayor conversión (15%) se obtuvo con el catalizador $\text{Cu}/10\text{HA}_2(\text{MW}_1)_{\text{imp}}$ preparado mediante impregnación, que en el grupo de catalizadores estudiados es el que dio una mayor selectividad hacia el 1,2-propanodiol.

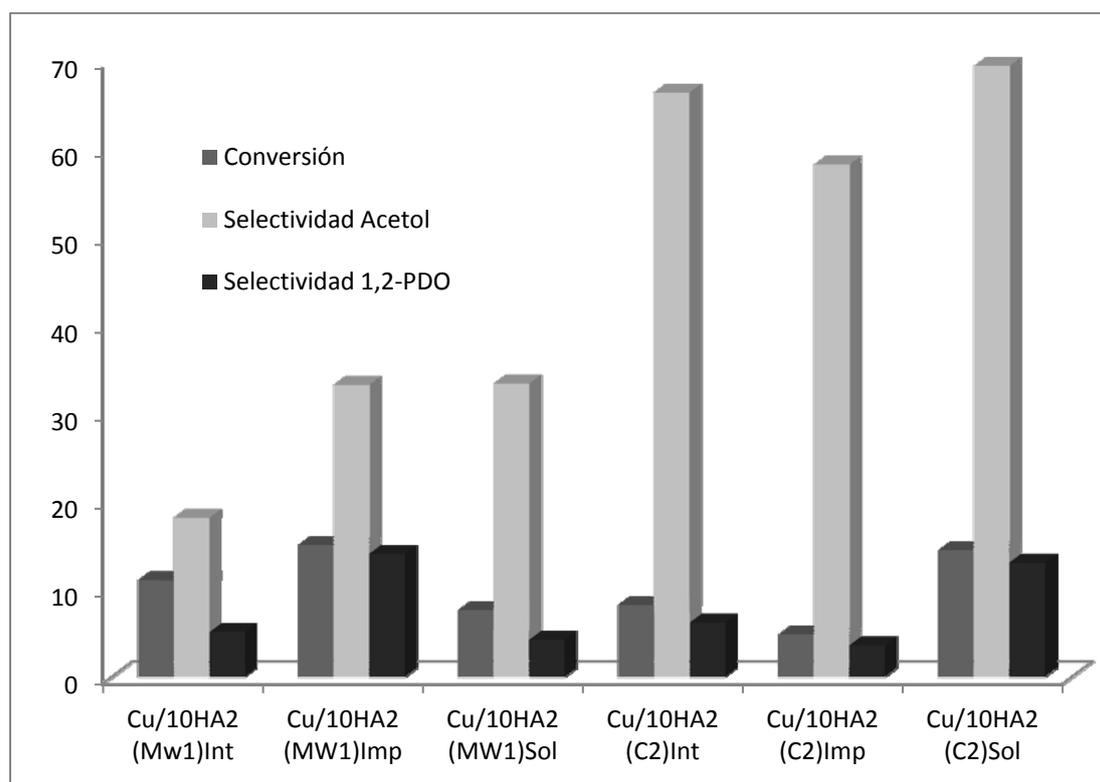


Figura 62. Resultados catalíticos de los catalizadores de cobre soportados en hectoritas con pilares de silicato con tratamiento hidrotérmico a pH 10, bajo las mismas condiciones de reacción pero bajo presión de N_2 en lugar de H_2 .

Con el fin de estudiar la influencia de la presencia de cobre así como los procedimientos seguidos en la preparación de los catalizadores se han realizado varios experimentos con los soportes a una temperatura de reacción más alta para

favorecer la reacción de deshidratación. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 63.

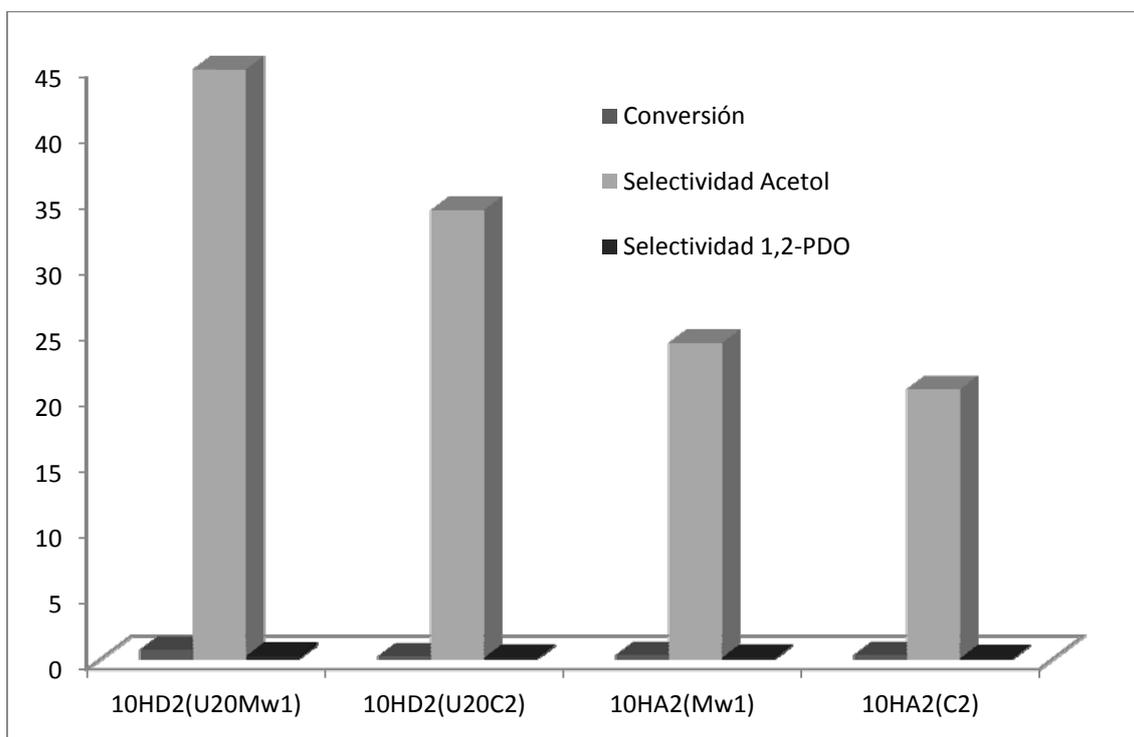


Figura 63. Resultados catalíticos de los soportes $10\text{HD}_2(\text{U}_{20}\text{Mw}_1)$, $10\text{HD}_2(\text{U}_{20}\text{C}_2)$, $10\text{HA}_2(\text{Mw}_1)$ y $10\text{HA}_2(\text{C}_2)$ bajo las mismas condiciones de reacción pero bajo presión de N_2 en lugar de H_2 y a $250\text{ }^\circ\text{C}$.

En todos los casos las conversiones obtenidas fueron muy bajas a pesar de trabajar a temperaturas más altas que en los estudios previos, de lo que se puede deducir que prácticamente no hay centros ácidos antes de la introducción del cobre y por tanto posiblemente los centros ácidos se generan en las diferentes etapas de preparación del catalizador de cobre.

5.5. Estudio de diversos materiales micro y mesoporosos en la reacción de hidrogenólisis del glicerol.

En este apartado se describirá la caracterización de diferentes materiales microporosos y mesoporosos, con su posterior utilización como soportes en catalizadores de cobre, como material de referencia y comparación con los diferentes grupos de hectoritas mesoporosas sintetizados.

5.5.1. Catalizadores de Cu soportados en las hectoritas preparadas utilizando polivinilpirrolidona

5.5.1.1. Caracterización de las hectoritas.

En este grupo de hectoritas se prepararon dos muestras:

- $HD_p(C_{48})$ sintetizada utilizando polivinilpirrolidona con tratamiento hidrotérmico en reflujo durante 48 h.
- $HD_p(Mw_6)$ sintetizada utilizando polivinilpirrolidona con tratamiento hidrotérmico en reactor cerrado en horno microondas durante 6 horas.

En la figura 64 se observa el DRX obtenido para ambas muestras

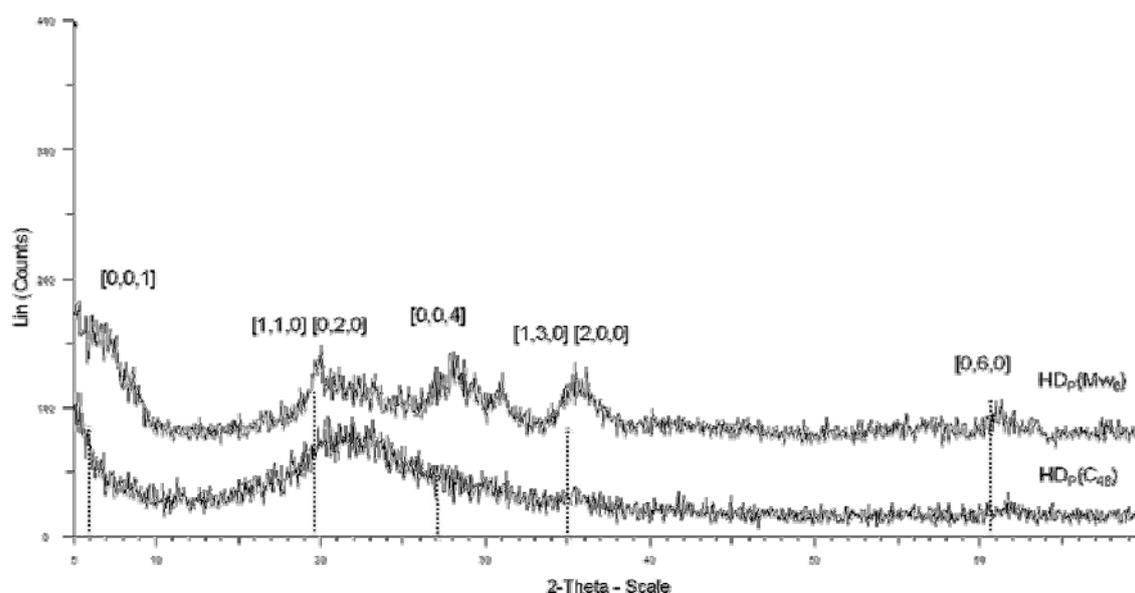


Figura 64. Difractogramas de las muestras HD_p(Mw₆) arriba y HD_p(C₄₈) abajo.

Los picos observados en el difractograma fueron identificados como hectorita. De todas formas, la muestra obtenida de forma convencional es muy amorfa, ya que los picos característicos de la hectorita tan solo se insinúan en el difractograma. En contraste con este comportamiento, la muestra preparada con microondas presenta una mayor definición de los picos. Este hecho se podría atribuir a que en la muestra HD_p(C₄₈) quedara una importante cantidad de material carbonoso residual. De hecho, este material después de la calcinación presenta un color bastante grisáceo. Es importante remarcar que no se observan picos correspondientes a la fase brucita que es el reactivo que se utiliza como base de construcción de la hectorita²⁸. El hecho que la reflexión [0,0,1] de la fase hectorita prácticamente no se distinga, se podría relacionar con la obtención del material deslaminado según el modelo propuesto por Carrado.

Tabla 28. Datos de tamaño de cristalito calculados por Scherrer, área BET, relación atómica y valores de C.E.C. de las muestras HD_p(Mw₆) y HD_p(C₄₈).

Muestra	Método de tratamiento	Tamaño de cristalito [0,6,0](nm)	Área BET (m ² /g)	Tamaño medio de poro (Å)	*Relación Atómica (Si/Mg)	C.E.C. (meq/100 g arcilla)
HD _p (C ₄₈)	Reflujo	-	147	104	5.8	26.1
HD _p (Mw ₆)	Microondas	4.3	91	106	3.0	13.7

Valor teórico HD Si/Mg= 1,52, *Relación atómica Si/Mg determinada por SEM-EDX.

Respecto a la reflexión [0,6,0] se ha podido relacionar con el tamaño de cristalito de la lámina (4.3 nm, tabla 27) en la muestra envejecida en microondas (6 h). En la hectorita envejecida a reflujo (48 h), debido a su elevado carácter amorfo no se ha podido determinar.

Respecto a la relación atómica obtenida mediante la técnica SEM-EDS se observaron altas relaciones Si/Mg en ambos casos en comparación con el valor teórico. No obstante, en la hectorita mesoporosa preparada mediante tratamiento hidrotérmico en horno microondas se tuvo una mejor incorporación del magnesio en la red cristalina. El bajo contenido de magnesio en las muestras induce a pensar según el modelo propuesto por Baird²⁸ que el material obtenido estaría en una segunda etapa de construcción de la estructura de la hectorita en la que parte del magnesio se solubiliza. La mayor cristalinidad de esta muestra (HD_p(Mw₆)) concuerda con el menor valor de área BET obtenido.

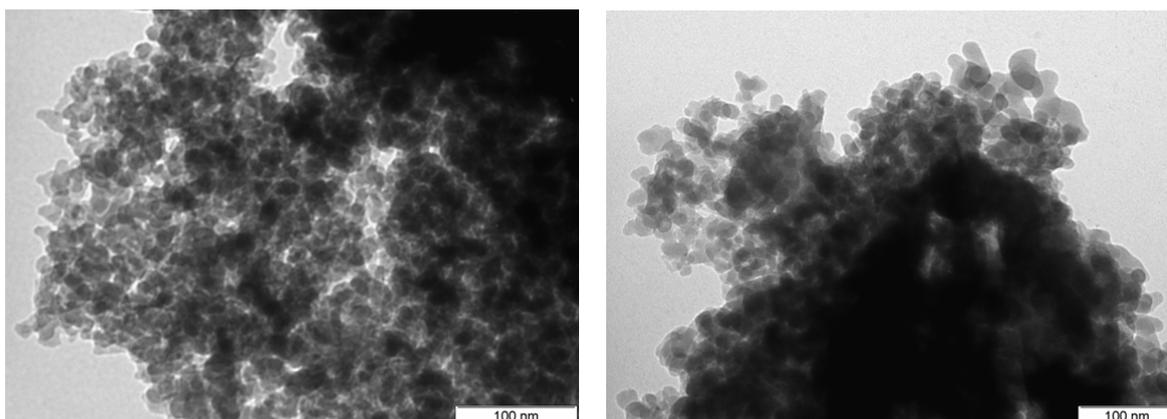


Figura 65. Micrografía de las muestras HD_p(C₄₈) izquierda x250K, HD_p(Mw₆) derecha x200K.

En las micrografías TEM (Figura 65) se observó morfología laminar, y en ambos casos se tienen mayoritariamente láminas orientadas. Esto difiere de lo esperado ya que la presencia del polímero debería generar deslaminación. Esto podría explicarse por la baja incorporación del polímero dentro de la lámina debido al tamaño voluminoso del mismo (alto peso molecular de la polivinilpirrolidona utilizada). No obstante, la introducción del tratamiento hidrotérmico en microondas consiguió la estructura de hectorita al material sintetizado en tan solo 6 h a 100 °C.

En comparación a los demás valores de área BET obtenidos por las demás hectoritas mesoporosas sintetizadas, este grupo presenta áreas BET bajas (tabla 27). Esto puede ser debido a que no se tiene deslaminación, a la aglomeración producida durante la calcinación y a la presencia de residuos carbonosos en la estructura de la hectorita que no se han eliminado eficientemente durante su proceso de calcinación y que pueden estar bloqueando el acceso a los poros.

Las isotermas obtenidas presentan contribución de mesoporosidad del tipo IV correspondiente a la presencia de mesoporos de gran tamaño (Figura 66). En

ambos casos la histéresis observada es muy similar y el valor del diámetro medio de poro fue para las dos del orden de 105 \AA .

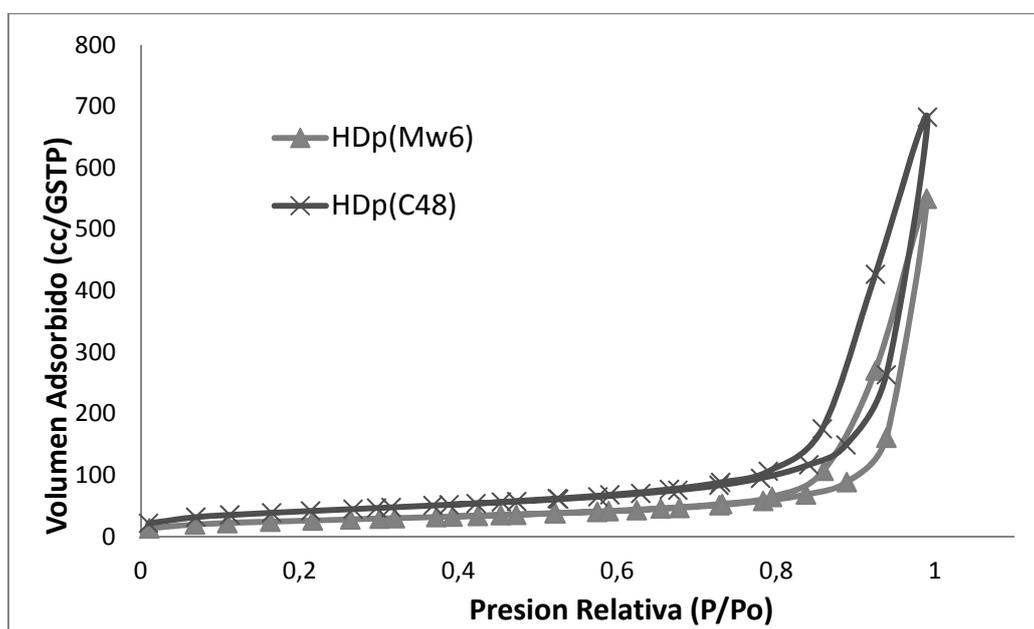


Figura 66. Isotermas de adsorción de N_2 de las muestras $HD_p(Mw_6)$ y $HD_p(C_{48})$.

5.5.1.2. Actividad catalítica de los catalizadores de Cobre soportados en las hectoritas preparadas utilizando polivinilpirrolidona.

En este apartado se describen los resultados obtenidos con los catalizadores de cobre soportados en las hectoritas preparadas utilizando polivinilpirrolidona en reactor cerrado en microondas y convencional en reflujo con tiempo de tratamiento (6 h con microondas y 48 h en reflujo) $HD_p(Mw_6)$ y $HD_p(C_{48})$. Para cada soporte se ha realizado la introducción del cobre mediante los tres métodos descritos (intercambio, impregnación y mezcla de sólidos). En la tabla 29 se resumen los resultados de actividad catalítica obtenidos con estos catalizadores.

Tabla 29. Resultados de la actividad de los catalizadores de cobre soportados en hectoritas mesoporosas utilizando polivinilpirrolidona.

Catalizador	Introducción del Cobre	Conversion (%)	Selectividad (%)			
			1,2-PDO	2-PRO	1-PRO	Otros
^a Cu/HD _p (Mw ₆) _{Int}	Intercambio	3.2	88.6	n.d	n.d	11.4
^b Cu/HD _p (Mw ₆) _{Imp}	Impregnación	22.7	93.0	n.d	n.d	7.0
^b Cu/HD _p (Mw ₆) _{Sol}	Mezcla de sólidos	17.7	98.7	n.d	n.d	1.3
^a Cu/HD _p (C ₄₈) _{Int}	Intercambio	2.1	91.8	n.d	n.d	8.2
^b Cu/HD _p (C ₄₈) _{Imp}	Impregnación	5.6	56.7	n.d	n.d	43.3
^b Cu/HD _p (C ₄₈) _{Sol}	Mezcla de sólidos	7.7	97.5	n.d	n.d	2.5

^aTiempo de reacción: 24 h. ^bTiempo de reacción: 8 h. 1,2-PDO: 1,2-propanodiol; 2-PRO: 2-propanol; 1-PRO: 1-propanol; n.d: no detectado.

El contenido de cobre en los catalizadores obtenidos mediante intercambio soportados en la hectorita preparada con polivinilpirrolidona, determinado a partir de SEM-EDS, fue de 0.8% p/p para el sintetizado convencionalmente y de 0.4% p/p para el sintetizado con microondas. Para los catalizadores obtenidos mediante impregnación o con mezcla de sólidos, el valor fue el esperado según la preparación (40% p/p).

En la mayoría de los casos se observaron altos valores de selectividad hacia el 1,2-propanodiol (entre 88 y 99%) a excepción del catalizador Cu/HD_p(C₄₈)_{Imp} que tiene una selectividad del 56.7% hacia el 1,2-propanodiol. El otro producto mayoritario es el acetol con una selectividad del 35.3%.

Los mejores resultados de conversión (22.7 y 17.7%) se obtuvieron con los catalizadores de cobre soportados en la hectorita $HD_p(Mw_6)$ preparados mediante impregnación y mediante mezcla de sólidos respectivamente, en comparación los catalizadores preparados mediante impregnación y mezcla de sólidos con la hectorita $HD_p(C_{48})$ presentan menor conversión, mientras que las preparadas por intercambio con los dos soportes tienen muy baja actividad de forma que a las 24 horas de reacción las conversiones fueron inferiores al 3.5 %.

La menor actividad de los catalizadores soportados en la hectorita $HD_p(C_{48})$ a pesar de tener mayor área que la hectorita sintetizada con microondas, se podría relacionar al elevado carácter amorfo mostrado por DRX para esta hectorita. La presencia de cantidades residuales importantes de material carbonoso implicaría en estos catalizadores que las interacciones metal-soporte quedarían condicionadas por el recubrimiento del soporte con dicho material residual y esto causaría modificaciones en la actividad del cobre en la reacción de hidrogenólisis del glicerol.

5.5.2. Catalizadores de Cu soportados en hectoritas microporosas.

5.5.2.1. Caracterización de las hectoritas.

En este grupo de hectoritas se prepararon dos muestras:

- HC_{8d} obtenida mediante tratamiento hidrotérmico convencional durante 8 días a 120°C.
- HMw_8 sintetizada mediante tratamiento hidrotérmico en horno microondas durante 8 h a 120°C.

En la figura 67 se observa el DRX obtenido para ambas muestras.

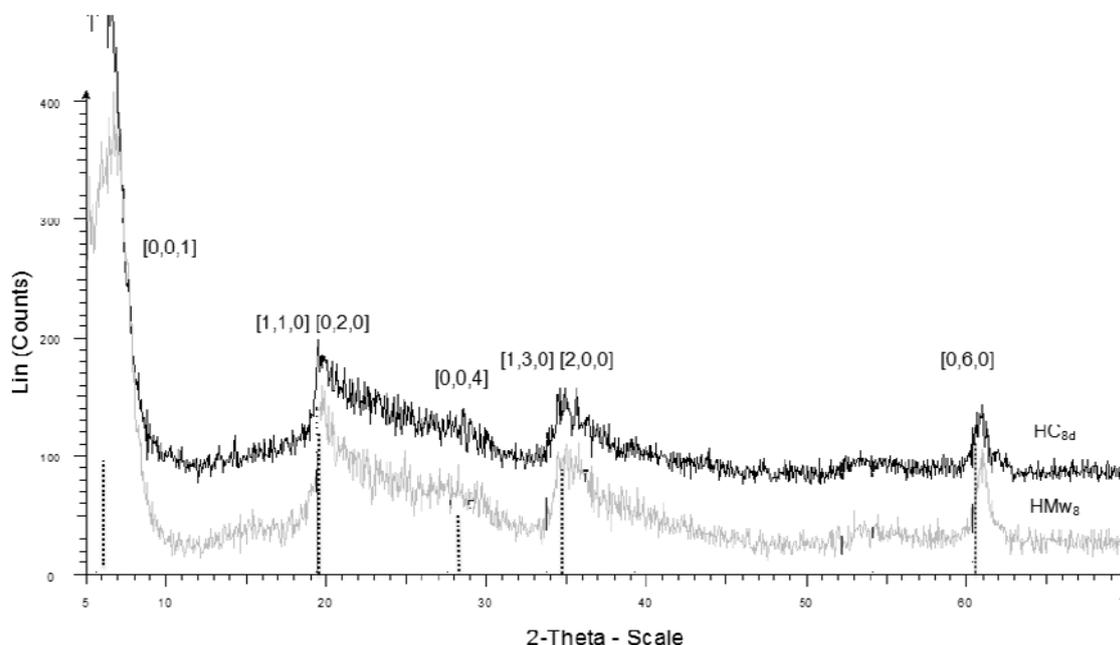


Figura 67. Diffractogramas de las muestras HC_{8d} y HMw₈.

El DRX muestra las señales características de la hectoritas en ambas muestras, la reflexión [0,0,1], relacionada al apilamiento se observó en ambas muestras pero se observó una mejor definición en la hectorita sintetizada mediante microondas. Las reflexiones correspondientes a la señal [0,6,0] se observan bien definidas en los dos casos.

La tabla 30 resume las características de las hectoritas sintetizadas.

Tabla 30. Datos de tamaño de cristalito calculados por Scherrer, área BET y valores de C.E.C. de las muestras HC_{8d} y HMw₈.

Muestra	Método de tratamiento	Tamaño de cristalito [0,6,0](nm)	Área BET (m ² /g)	C.E.C. (meq/100 g arcilla)
HC _{8d}	Convencional	7.9	207	70
HMw ₈	Microondas	10.5	199	75

El mayor tamaño de cristalito (10.5 nm) se obtuvo para la hectorita HMw₈ preparada utilizando microondas, lo que concuerda con las observaciones realizadas en los demás materiales sintetizados en los que se incrementa la cristalinidad al ser preparados mediante tratamiento hidrotérmico con microondas.

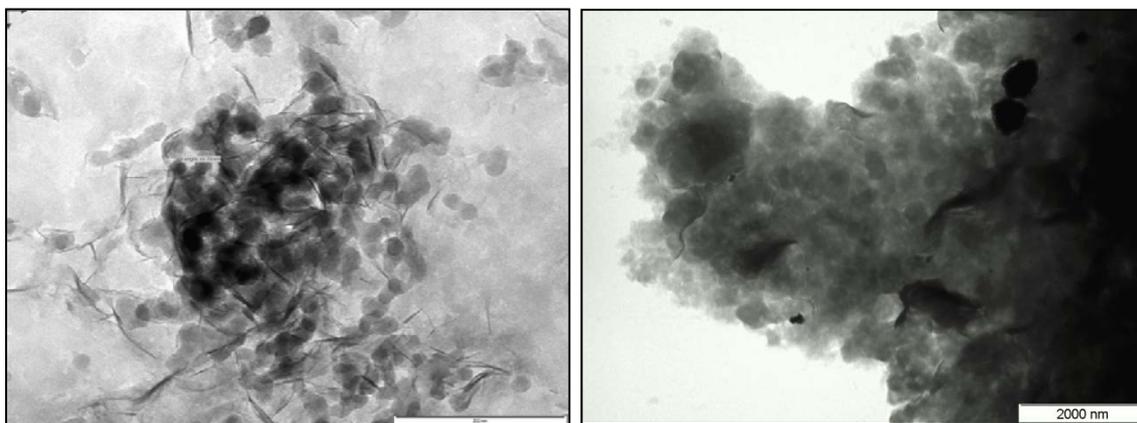


Figura 68. Micrografía de las muestras HC_{8d} izquierda x200K, HMw₈ derecha x150K.

Las imágenes TEM (Figura 68) muestran la morfología laminar orientada característica de las hectoritas, lo que confirma lo observado mediante DRX. Las láminas correspondientes a la hectorita sintetizada con microondas son ligeramente mayores que la sintetizada mediante método convencional.

Las áreas BET obtenidas para las hectoritas microporosas fueron muy similares (207 m²/g para la hectorita sintetizada convencionalmente y 199 m²/g para la hectorita preparada en microondas). Este ligero descenso en el área BET de la hectorita preparada con microondas podría ser debido al alto grado de cristalinidad que se observó en ésta.

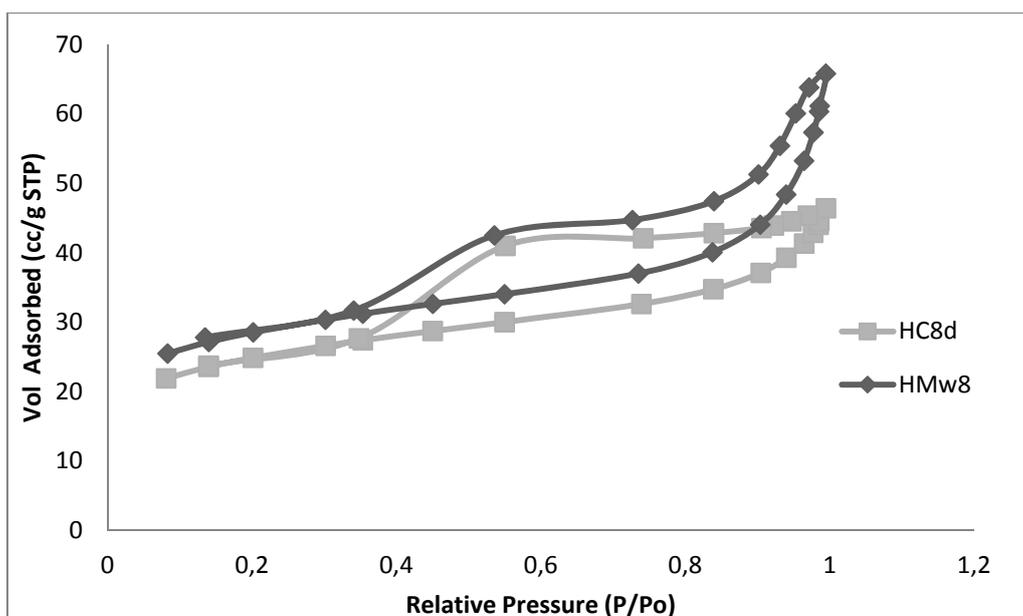


Figura 69. Isotermas de adsorción de N_2 de las muestras HC_{8d} y HMw_8 .

Respecto a la porosidad, es importante remarcar que ambas hectoritas mostraron isotermas con contribución de mesoporosidad del tipo IV (Figura 69), pero con diferencias en su histéresis. Según la clasificación de Boer esta histéresis observada es del tipo B asociada a la presencia de láminas paralelas con apilamiento.

Los valores de C.E.C. se resumen en la tabla 30. En ambas muestras se obtiene un alto valor de C.E.C., aunque fue ligeramente mayor en la hectorita sintetizada con microondas, lo que puede estar relacionado con una mejor construcción de su estructura.

5.5.2.2. Actividad catalítica de los catalizadores de Cobre soportados en las hectoritas microporosas.

En este apartado se describen los resultados obtenidos con los catalizadores de cobre soportados en las hectoritas microporosas preparadas mediante método

convencional y en horno microondas con el tiempo del tratamiento de 8 días en tratamiento convencional HC_{8d} y 8 h con microondas HMw_8 respectivamente. Para cada soporte se realizó la introducción del cobre mediante los tres métodos descritos (intercambio, impregnación y mezcla de sólidos). En la tabla 31 se resumen los resultados de actividad catalítica obtenidos con estos catalizadores.

Tabla 31. Resultados de la actividad de los catalizadores de cobre soportados en hectoritas microporosas.

Catalizador	Introducción del Cobre	Conversión (%)	Selectividad (%)			
			1,2-PDO	2-PRO	1-PRO	Otros
$Cu/HC_{8d\ int}$	Intercambio	5.4	85.5	5.6	n.d	8.9
$Cu/HC_{8d\ imp}$	Impregnación	13.0	96.7	n.d	0.4	2.9
$Cu/HC_{8d\ sol}$	Mezcla de Sólidos	35.0	94.6	0.1	n.d	5.3
$Cu/HMw_8\ int$	Intercambio	14.0	85.9	12.7	n.d	1.4
$Cu/HMw_8\ imp$	Impregnación	31.8	97.1	n.d	n.d	2.9
$Cu/HMw_8\ sol$	Mezcla de Sólidos	39.3	93.8	0.1	0.1	6.0

Tiempo de reacción: 24 h. 1,2-PDO: 1,2-propanodiol; 2-PRO: 2-propanol; 1-PRO: 1-propanol; n.d: no detectado.

El contenido de cobre en los catalizadores de cobre obtenido por intercambio, determinado mediante FRX fue de 2.2% p/p para HC_{8d} y 2.4% p/p para HMw_8 . Los catalizadores obtenidos mediante impregnación y la mezcla de sólidos el contenido de cobre fue alrededor de 40% p/p.

La conversión de los catalizadores de cobre soportados en las hectoritas microporosas depende del método utilizado para la introducción del cobre siguiendo la secuencia intercambio < impregnación < mezcla de sólidos. Sin embargo, en comparación con los catalizadores de cobre soportado en hectoritas mesoporosas, su actividad fue menor, por lo que se necesitan 24 h de reacción para realizar el estudio.

La baja actividad obtenida puede ser debida a los altos valores de C.E.C. con que cuentan estos soportes, lo que podría favorecer la aglomeración del cobre en las condiciones trabajadas. No obstante, se observó una mayor actividad en los catalizadores soportados en la hectorita sintetizada con microondas, independiente del método utilizado para introducir el cobre, en comparación con los catalizadores soportados en la hectorita preparada convencionalmente. Cabe resaltar que en ambos casos las selectividades fueron altas (85-97%) hacia el 1,2-propanodiol. La alta cristalinidad de la hectorita microporosa preparada con microondas puede disminuir su afinidad por el agua y como consecuencia de esto podría producirse una menor aglomeración del soporte. Este hecho es coherente con la menor pérdida de dispersión observada para este material (tabla 20).

5.5.3. Hidrotalcitas.

Las hidrotalcitas son hidróxidos dobles laminares que se representan mediante la fórmula general $[M(II)_{1-x}M(III)_x(OH)_2]^{x+} [A_{x/n}^{n-}] \cdot mH_2O$, donde X está entre 0.25 y 0.33 y A^{n-} es el anión interlamilar n-valente. Estos compuesto presentan láminas tipo brucita, $Mg(OH)_2$, positivamente cargadas con cationes trivalentes M(III) sustituyendo cationes divalentes M(II) en las posiciones octaédricas de los hidróxidos.

Un amplio rango de derivados se pueden sintetizar conteniendo varias combinaciones de M(II), M(III) e iones A^{n-} . Tras la calcinación, se forma una mezcla homogénea de óxidos metálicos con un tamaño de cristal muy pequeño, que presentan buena estabilidad térmica y por posterior reducción pueden dar lugar a

una alta dispersión de los cristalitas metálicos. Algunos de estos óxidos mixtos pueden recuperar su estructura inicial por hidratación, lo que se conoce como efecto memoria.³³

Las hidrotalcitas probadas en la reacción de hidrogenólisis del glicerol fueron proporcionadas por Adriana Aristizabal Castrillon del grupo de catálisis heterogénea (Catheter) de la Universitat Rovira i Virgili. Estas hidrotalcitas fueron preparadas mediante co-precipitación a temperatura ambiente, con diferentes cationes divalentes (Cu^{2+} , Mg^{2+} y Ni^{2+}) y Al^{3+} dando lugar a tres combinaciones, Cu/Mg/Al, Cu/Zn/Al y Cu/Ni/Al en una proporción molar $\text{Cu}/\text{M(II)} = 1$ para $\text{M(II)} = \text{Mg}$, Zn y Ni y $(\text{Cu} + \text{M(II)})/\text{Al} = 3$. Adicionalmente, las muestras Cu/Zn/Al se prepararon con proporciones molares de $\text{Cu}/\text{Zn(II)} = 2$ y 0.5. Las muestras de hidrotalcita se nombraron como HTCuM(II)Al-Y donde Y es la proporción molar teórica de Cu/M(II) (0.5, 1 y 2). El catalizador $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ se preparó mediante impregnación. Estas hidrotalcitas han sido utilizadas anteriormente en la reacción de nitratos en medio acuoso.^{34, 35}

La composición elemental de las muestras de hidrotalcitas calcinadas determinadas por ICP se resume en la tabla 32.

Tabla 32. Composición elemental de las proporciones molares de las muestras calcinadas Cu/M(II) y (Cu+M(II))/Al.

Muestra	% Cu ^a	Cu/M(II)	(Cu+M(II))/Al	Area BET (m ² /g)
CuMgAl-1	38.3	1.11 (1)	2.95 (3)	79.2
CuNiAl-1	34.5	1.04 (1)	2.84 (3)	109.6
CuZnAl-1	31.0	1.04 (1)	2.90 (3)	48.0
CuZnAl-2	40.3	2.01 (2)	2.95 (3)	42.0
CuZnAl-0.5	20.1	0.5 (0.5)	3.00 (3)	54.7
Cu ₃ Al ₁	59.0	-	1.87 (3)	93.4
Cu/Al ₂ O ₃	28.5	-	-	116.3

Los valores teóricos están dados entre paréntesis.

^aContenido total de cobre respecto al peso total de la muestra.

^bLas concentraciones están normalizadas al contenido total del metal.

Los valores de composición obtenidos son muy cercanos a los valores teóricos y las áreas BET de las muestras calcinadas, indican una disminución en el valor del área cuando se sustituye el Cu²⁺ en las laminas de hidróxido por otro M(II), como se observa en el caso del Zn y el Mg en comparación con el obtenido para Cu₃Al₁, mientras que, en el caso del Ni se obtuvo un ligero incremento. Estas diferencias, por tanto, pueden estar relacionadas con las proporciones de las fases cristalinas formadas en cada muestra.

En la tabla 33 se muestran los resultados catalíticos obtenidos por los catalizadores tipo hidrotalcita en la reacción de hidrogenólisis del glicerol. Las condiciones de reacción empleadas fueron las establecidas para las demás reacciones con catalizadores mesoporosos (40 bar H₂, 400 rpm, glicerol 60% p/p, 200 °C). Los tiempos de reacción varían entre 8 y 24 h y los catalizadores se reducen externamente en atmósfera de H₂ a 300 °C durante 2 h.

Tabla 33. Resultados catalíticos en la reacción de hidrogenólisis del glicerol con los catalizadores tipo hidrotalcita.

Catalizador	Tiempo (h)	Conversión (%)	Selectividad (%)				Observaciones
			1,2-PDO	Acetol	1-PRO	2-PRO	
CuMgAl-1	8	13.6	96.7	0.2	0.1	0.0	Etanol
CuNiAl-1	8	24.2	96.5	0.3	0.0	0.0	Etilenglicol
CuZnAl-1	8	20.0	97.0	0.2	0.2	0.0	Etanol
CuZnAl-2	8	27.2	99.0	0.2	0.3	0.1	Etanol
CuZnAl-0.5	24	24.0	97.7	0.2	0.2	0.0	Etanol
Cu ₃ Al ₁	8	37.5	98.0	0.3	0.0	0.2	Etilenglicol
Cu/Al ₂ O ₃	8	12.3	96.3	0.4	0.1	0.0	

En todos los casos las selectividades hacia el 1,2-propanodiol fueron bastante altas con valores entre 96 y 99%.

El mejor resultado se obtuvo con la hidrotalcita Cu₃Al₁ (37.5%) con una selectividad del 98% hacia el 1,2-propanodiol, cabe destacar que es el catalizador con el mayor contenido de cobre (59%).

En el caso de las hidrotalcitas con Zn, se obtuvieron conversiones similares (20 – 27.2%). No obstante, el valor de conversión (27.2%) más alto de este grupo se consigue con la hidrotalcita CuZnAl-2 que es la que cuenta con un contenido de cobre similar al utilizado en los catalizadores soportados en hectoritas mesoporosas preparados mediante impregnación y mediante mezcla de sólidos (40.3% p/p).

Al comparar el efecto del Mg y del Zn en las hidrotalcitas CuMgAl-1 y CuZnAl-2, las que presentan valores muy similares en contenido de cobre (38.3 y 40.3 % p/p respectivamente) se observó una disminución del 50% en la actividad catalítica con el catalizador que contiene Mg. Este resultado se puede relacionar con el efecto

positivo del ZnO en catalizadores de cobre en la reacción de hidrogenólisis del glicerol²⁸ disminuyendo la desactivación.

En el caso del cobre soportado en alúmina mediante el método de impregnación se obtuvo la menor actividad. El menor contenido de cobre y la ausencia de zinc podría justificar el comportamiento de este catalizador.

5.5.4. Aerogeles y Liogeles.

Los aerogeles son materiales sólidos mesoporosos-macroporosos con una estructura amorfa que cuenta con características únicas como baja densidad, porosidad regular, altas áreas superficiales (500-1000 m²/g) y extremadamente baja conductividad térmica (~ 0.002 W/m.K) por lo que son ampliamente utilizados como aislantes térmicos, acústicos y eléctricos, además de ser químicamente inertes.³⁶⁻³⁸

Estas propiedades se derivan de una red nanoporosa de partículas primarias interconectadas. Debido a su textura única los aerogeles son materiales prometedores como aislantes térmicos, soportes catalíticos, adsorbentes y encapsulantes para productos farmacéuticos.³⁹⁻⁴⁰

La preparación de aerogeles se ha estudiado ampliamente. Sin embargo, el método más común para este fin es el proceso sol-gel que utiliza alcoxidos metálicos como precursores seguido por una eliminación del solvente en secado supercrítico. Este método ha sido aplicado en la preparación exitosa de diferentes clases de aerogeles, como los de SiO₂, Al₂O₃ y TiO₂.⁴¹⁻⁴³

Cuando la eliminación del solvente del gel de sílica se realiza mediante liofilización se obtienen los liogeles, que presentan mesoporosidad con tamaños de poro menores a los aerogeles.

Los liogeles y aerogeles utilizados fueron suministrados por la Dra. Elena Taboada del instituto de Ciencia de los materiales de Barcelona (ICMAB) del grupo de investigación dirigido por el Dr. Elies Molins.

Los materiales utilizados fueron sintetizados por el método sol-gel, basado en la hidrólisis y condensación de alcoxido de silicio, en nuestro caso tetrametoxisilano (TMOS).

Los aerogeles de silicio se secaron siguiendo dos diferentes métodos: liofilización o secado supercrítico. El material final secado por liofilización se denominó como liogel y se nombró como LGM_x donde M es el elemento utilizado y x el porcentaje p/p del elemento. En el caso del material que se obtuvo mediante secado supercrítico se denominó aerogel y se nombró como AGM_x , donde M es el metal o mezcla de metales utilizados y x el porcentaje p/p presente en el catalizador.

A estos materiales se les realizó una impregnación con sales de cobre y sales de hierro, para tener un 10% de cobre y un 1% de hierro, respectivamente y ser probados en la reacción de hidrogenólisis del glicerol.

Se ha introducido cobre en los liogeles y aerogeles para tener la fase hidrogenante bien dispersa. También se han preparado dos muestras (un aerogel y un liogel) que contenía también hierro, de forma que durante la reacción pudiese actuar como agente quelante del glicerol y se favoreciera la obtención del 1,3-propanodiol tal como se proponía en el mecanismo dado por Djakovitch.⁴⁴

Los catalizadores que se reducen externamente, se tratan a 300 °C durante 2 h en un flujo de H₂ de 2 ml/seg.

En la tabla 34 se resumen los resultados obtenidos con los diferentes aerogeles y liogeles utilizados en la reacción de hidrogenólisis del glicerol.

Tabla 34. Resultados catalíticos en la reacción de hidrogenólisis del glicerol con los catalizadores de Cu y Fe soportados en aerogeles y liogeles.

Catalizador	Tiempo de reacción (h)	Conversión (%)	Selectividad 1,2-PDO (%)	Observaciones
LGCu ₁₀	72	0.6	88.4	Reducción in situ durante la reacción
LGCu ₁₀ Fe ₁	24	1.2	80.1	Reducción in situ durante la reacción
LGCu ₁₀ Fe ₁	24	17.5	82.3	Reducción previa a la reacción
LGCu ₁₀ Fe ₁	24	18.8	92	Reducción previa a la reacción
AGCu ₁₀ Fe ₁	24	2.30	66.7	Reducción previa a la reacción
AGCu ₁₀	24	1.14	27	Reducción previa a la reacción
AGCu ₁₀ Fe ₁	24	1.18	47.8	Reducción in situ durante la reacción
AGCu ₁₀ Fe ₁	24	14.6	18.9	Reducción in situ durante la reacción
				Solvente 1,2-butanediol

En el caso de los liogeles se obtuvieron buenas selectividades en todos los casos con valores que varían entre 80 y 92% hacia el 1,2-propanodiol. El 1,3-propanodiol no se detectó ni en los liogeles que contenían sólo cobre ni en los que contenían cobre y hierro.

En cuanto a los valores de conversión obtenidos se observó una amplia diferencia entre los catalizadores que se reducen “in situ” en los cuales se observó una muy baja actividad y los que se reducen externamente previamente a la reacción catalítica, logrando un notorio incremento en la conversión. Este comportamiento podría ser debido a que el medio acuoso en que tiene lugar la reacción inhiba el proceso de reducción, mientras que en los que se reducen externamente, el agua formada se va evacuando del medio.

En el grupo de los aerogeles se obtuvieron resultados diferentes ya que las selectividades varían entre 18 y 66% hacia el 1,2-propanodiol, con formación de otros productos como 2-propanol y 1-propanol. Las conversiones obtenidas en este grupo no mostraron una diferencia significativa cuando los catalizadores se reducen “in situ” o externamente previo a la reacción catalítica. De todas maneras en todos los casos se obtuvo una muy baja conversión.

En el último experimento que se muestra en la tabla 34 se utilizó como solvente 1,2-butanodiol en lugar de agua y con este cambio se logró un incremento de la conversión (14,6%). Sin embargo la selectividad fue muy baja hacia el 1,2-propanodiol.

En la caracterización realizada a estos catalizadores de Cu y Fe soportados en liogeles mediante la difracción de rayos X, se observa que en los catalizadores

reducidos “in situ” no se evidencia la presencia de Cu metálico lo cual justificaría la baja conversión obtenida, mientras que en los catalizadores en los que se hace la reducción previa, si se observó la presencia de Cu metálico.

5.6. Bibliografía

1. Chemical Marketing Reporter, 1092-0110, Sept 24, 2001 v260. 11. 30.
2. Martin, A. E, Murphy, F. H, Krik-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 4th ed., John Wiley and Sons, New York, 1994, Vol. 17, 715.
3. Trent, D. T. Krik-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 4th ed., John Wiley and Sons, New York, 1996, Vol. 20, 271.
4. Chopade, S, Miller, D, Jackson, J, Werpy, T, Frye Jr, J, Zacher, A. Catalysts and process for hydrogenolysis of sugar alcohols to polyols, US Patent 6,291,725, 2001.
5. Casale, B, Gomez, A. M, Catalytic method of hydrogenating glycerol, US Patent 5, 276, 181, 1994.
6. Tomishige, K., Miyazawa, T., Koso, S., Kunimori, K. Applied Catalysis A: General. 318 (2007). 244.
7. Miyazawa, T., Kusunoki, Y., Kunimori, K., Tomishige, K. Journal of Catalysis. 240 (2006). 213.
8. Kusunoki, Y., Miyazawa, T., Kunimori, K., Tomishige, K. Catalysis Communications. 6 (2005). 645.

9. Kurosaka, T., Maruyama, H., Naribayashi, I., Sasaki, Y. *Catalysis Communications*. 9 (2008). 1360.
10. Feng, J., Fu, H., Wang, J., Li, R., Chen, H., Li, X. *Catalysis Communications*. 9 (2008). 1458.
11. Ma, L., He, D., Li, Z. *Catalysis Communications* 9 (2008). 2489.
12. Chaminand, J., Djakovitch, L., Gallezot, P., Marion, P., Pinel, C., Rosier, C. *Green Chemistry*. 6 (2004). 359.
13. Sato, S., Akiyama, M., Takahashi, R., Hara, T., Inui, K., Yokota, M. *Applied Catalysis A: General*. 347 (2008). 186.
14. Suppes, G., Dasari, M., Kiatsimkul, P., Sutterlin, W. *Applied Catalysis A: General* 281 (2005). 225.
15. Tomishige, K. Kusunoki, Y., Miyazawa, T., Kunimori, K. *Catalysis Communications*. 6 (2005). 645.
16. Tomishige, K., Furikado, I., Miyazawa, T., Koso, S., Shima, A., Kunimori, K. *Green Chemistry*. 9 (2007). 582.
17. Sasaki, Y., Kurosaka, T., Maruyama, H., Naribayashi, I. *Catalysis Communications*. 9 (2008). 1360.
18. He, D., Ma, L., Li, Z. *Catalysis Communications*. 9 (2008). 2489.
19. Sato, S., Akiyama, M., Takahashi, R., Inui, K., Yokota, M. *Applied Catalysis A: General*. 371 (2009). 60.
20. Hamzah, N. Alias, A. Samad, W. Z. Kassim, M. Yarmo, M. A. *Advanced Materials Research*. 173 (2011). 134.
21. Catalytic method of hydrogenating glycerol, US Pat., 5,276,181 (1994)

22. Balaraju, M. Rekha, V. Sal Prasad, P. S. Prasad, R. B. Lingaiah, N. N. Catalysis Letters. 126 (2008). 119.
23. Bienholz, A. Schwab, F. Claus, P. Green Chemistry. 12 (2010). 290.
24. Bienholz, A. Blume, R. Knop-Gericke, A. Girgsdies, F. Behrens, M. Claus. P. Journal of Physical Chemistry. C 115 (2011). 999.
25. Vasiliadou, E. S. Lemonidou, A. A. Applied Catalysis A. 396 (2011)..
26. Huang, Z. Cui, F. Kang, H. Chen, J. Xia, C. Applied Catalysis. A. 366 (2009). 288.
27. Claus, P. Hofmann, H. Bienholz, A. Applied Catalysis A. 391 (2011). 153.
28. Baird, T. Cairns-Smith, A. G. MacKenzie, D. W. Snell, D. Clay Minerals. 9 (1971). 250.
29. Gandarias, I. Arias, P. L. Requies, J. Güemez, M. B. Fierro, J. L. G. Applied Catalysis B. 97 (2010). 248.
30. Dasari, M.A. Kiatsimkul, P.-P. Sutterlin, W.R. Suppes, G.J. Applied Catalysis, A. 281 (2005). 225.
31. Sato, S. Akiyama, M. Takahashi, R. Hara, T. Inui, K. Yokota, M. Applied Catalysis, A. 347 (2008). 186.
32. Miyazawa, T. Koso, S. Kunimori, K. Tomishigue, K. Applied Catalysis, A. 318 (2007). 244.
33. Cavani, F. Trifirò, F. Vaccari, A. Catalysis Today. 11 (1991). 173.
34. Aristizabal, A. Kolafa, M. Contreras, S. Dominguez, M. Ilorca, J. Barrabes, N. Tichit, D. Medina. F. Catalysis Today. 2011. Doi:

35. Aristizabal, A. Contreras, S. Barrabes, N. Llorca, J. Tichit. D. Medina. F.

Applied Catalysis B: Environmental. 2011. Doi:

36. Hrubesh, L.W. J. Non-Crystalline Solids 225 (1998). 335.

37. Kocon, L. Depetis, F. J. Non-Crystalline Solids 225 (1998). 96.

38. Ayers, M.R. Hunt, A.J. J. Non-Crystalline Solids 285 (2001). 123.

39. Fabrizioli, P. Burgi, T. Baiker, A. Journal of Catalysis. 206 (2002). 143.

40. Murphy, E.F. Baiker, A. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 179
(2002). 233.

41. Beck, C. Mallat, T. Baiker, A. Journal of Catalysis. 195 (2000). 79.

42. Kistler S.S., Nature (London) 127 (1931). 741.

43. Kistler S.S., Journal of Physical Chemistry. 36 (1932). 52.

44. Keysar, S. Shter, G.E. de Hazan, Y. Chemical Materials. 9 (1997). 2464.

Capítulo 6

Conclusiones.

6.1. Conclusiones

Hectoritas mesoporosas deslaminadas

- ❖ Se han sintetizado de forma rápida y reproducible hectoritas mesoporosas deslaminadas identificadas por la presencia de la fase hectorita (DRX), morfología laminar desordenada (TEM), isothermas características de materiales mesoporosos (tipo IV), con tamaño medio de poro de 24 a 60 Å y mayor estabilidad térmica que las hectoritas microporosas sintetizadas.
- ❖ La utilización de microondas en el proceso de preparación de las hectoritas mesoporosas deslaminadas permitió obtener un material más cristalino en la mitad del tiempo que con el calentamiento convencional, de forma que en 1 h se obtuvo un material con propiedades interesantes.
- ❖ Las hectoritas mesoporosas deslaminadas preparadas mediante la utilización de microondas presentó mayor cristalinidad, mayor área y mayor C.E.C.
- ❖ El mayor valor de área (599 m²/g) y el valor de C.E.C. más elevado (84.4 meq/100 g de arcilla) se obtuvo en la hectorita mesoporosa deslaminada preparada por tratamiento hidrotérmico a pH10 en horno microondas.
- ❖ La utilización de ultrasonidos en la etapa de mezcla de reactivos mejoró la cristalinidad del material resultante tanto cuando el posterior tratamiento hidrotérmico se realizó con calentamiento convencional o en un horno microondas. Un incremento en el tiempo de ultrasonidos mejoró la cristalinidad.
- ❖ La cristalinidad de las hectoritas mesoporosas deslaminadas depende del pH del tratamiento hidrotérmico, siguiendo el orden pH 10 > pH 7 > pH 12.

- ❖ Las hectoritas mesoporosas preparadas a pH 7 y pH 10 presentaron vacantes de magnesio en las posiciones octaédricas que dan lugar a altas áreas (560 – 603 m²/g) y altos valores de C.E.C. (51 – 85 meq/100 g de arcilla). Al incrementar el tiempo de ultrasonidos se mejoró la incorporación del magnesio y disminuyó el área y el C.E.C.

Hectoritas Apiladas con “pilares de silicato”

- ❖ Se han sintetizado hectoritas mesoporosas con “pilares de silicato” identificadas por la presencia de la fase hectorita (DRX), morfología laminar orientada (TEM), isothermas características de materiales con contribución mesoporosa (tipo IV), con tamaños medios de poro de 25 a 54 Å y mayor estabilidad térmica que las hectoritas microporosas sintetizadas.
- ❖ La utilización de microondas en el proceso de preparación de las hectoritas apiladas con “pilares de silicato” mejoró la cristalinidad del material.
- ❖ El tipo de sal cuaternaria utilizada para orientar los pilares de silicato tiene influencia en la cristalinidad.
- ❖ La sal cuaternaria S₁ (cloruro de dimetildioctadecilamonio) ha dado lugar a la obtención de hectoritas con “pilares de silicato” más cristalinas cuando se han preparado a un pH de tratamiento hidrotérmico igual a 12.
- ❖ La sal cuaternaria S₂ (cloruro de trimetildodecilamonio) ha dado lugar a la obtención de hectoritas con “pilares de silicato” más cristalinas cuando se han preparado a un pH de tratamiento hidrotérmico igual a 10.

- ❖ El mayor valor de área ($378 \text{ m}^2/\text{g}$) y el valor de C.E.C. más elevado (55.2 meq/100 g de arcilla) se ha obtenido en la hectorita con “pilares de silicato” preparada por tratamiento hidrotérmico a pH12 en horno microondas durante 2 h ($12\text{HA}_1(\text{Mw}_2)$).
- ❖ La utilización de largos tiempos de síntesis da lugar a la obtención de nuevas fases en tratamientos convencionales (48 h) y provoca la ruptura de láminas en tratamientos en microondas (6 h).

Catalizadores de Cobre

- ❖ La dispersión del cobre en las hectoritas mesoporosas deslaminadas depende de cómo se ha preparado la hectorita (utilización de microondas, utilización de ultrasonidos, tiempo de tratamiento hidrotérmico) y de cómo se ha preparado el catalizador (intercambio, impregnación y mezcla de sólidos).
- ❖ Altos valores de área favorecen la dispersión, mientras que altos valores de C.E.C., suponen mayor carácter hidrofílico de la hectorita y se obtuvo menor dispersión.
- ❖ El orden de dispersión según el método es: Intercambio > mezcla de sólidos \approx impregnación.
- ❖ En el caso del método de intercambio se consiguió una dispersión del 98%. El bajo contenido de cobre y la buena distribución del cobre durante el intercambio en el espacio interlaminar justifica este resultado.
- ❖ La dispersión del cobre comparando diferentes hectoritas (deslaminadas, apiladas con pilares de silicatos y microporosas sintetizadas mediante

tratamiento convencional y microondas) impregnadas con ~40% de cobre, tienen diferentes dispersiones (8, 10, 6, 4 respectivamente), de forma que las menores dispersiones se tienen para los materiales con menores áreas y mayores C.E.C. que corresponden a las hectoritas microporosas.

- ❖ Los catalizadores de cobre preparados con hectoritas mesoporosas por impregnación no se aglomeraron durante la reacción de hidrogenólisis de glicerol, mientras que, los preparados con hectoritas mesoporosas deslaminadas por mezcla de sólidos y por intercambio sufren aglomeración del cobre durante la reacción de hidrogenólisis del glicerol.

Actividad Catalítica

- ❖ Los catalizadores de cobre soportados en las hectoritas deslaminadas presentaron altas selectividades (> 90%) en el producto de interés 1,2-propanodiol.
- ❖ La actividad catalítica de los catalizadores de cobre (soportados en las hectoritas deslaminadas) depende de las condiciones de preparación de la hectorita mesoporosa y del método de introducción del cobre, en la reacción de hidrogenólisis del glicerol.
- ❖ Los catalizadores preparados por impregnación son los que tienen mayor conversión, 61,4% a 8 h de reacción para el catalizador soportado en la hectorita deslaminada preparada a pH 12 con ultrasonidos durante 20 min y tratamiento convencional durante 1 h. Este comportamiento se ha relacionado con el aumento de dispersión del cobre después de reacción,

hecho que contrasta con los otros procedimientos que implican pérdida de dispersión.

- ❖ Los catalizadores preparados mediante intercambio son los que presentaron menor actividad. El alto grado de sinterización de cobre en estos catalizadores durante la reacción catalítica y el efecto que induce el soporte en los centros activos explicarían el comportamiento. El valor máximo obtenido ha sido 21% a 24 h de reacción para el catalizador $\text{Cu}/12\text{HD}_2(\text{U}_{20}\text{C}_1)_{\text{Int}}$.
- ❖ En los catalizadores preparados mediante mezcla de sólidos se obtuvo una buena actividad catalítica a pesar de que se observó aglomeración del cobre. Este comportamiento se relaciona a la alta actividad por centro activo antes y después de reacción con que cuenta este catalizador favoreciendo la actividad. El valor máximo obtenido ha sido 43.6% a las 8 h de reacción para el catalizador $\text{Cu}/12\text{HD}_2(\text{U}_{20}\text{C}_1)_{\text{Sol}}$.
- ❖ Los catalizadores de cobre soportados en las hectoritas apiladas con “pilares de silicato” presentaron altas selectividades hacia 1,2-propanodiol (75- 99.2%).
- ❖ En los catalizadores de cobre soportados en las hectoritas apiladas con “pilares de silicato” se obtuvieron menores conversiones que en los catalizadores soportados en hectoritas deslaminadas.
- ❖ En los catalizadores de cobre soportados en las hectoritas apiladas con “pilares de silicato” los más activos fueron los preparados con microondas

- tanto a pH 10 como a pH 12. El orden de actividad según el método de introducción del cobre fue: impregnación > mezcla de sólidos > intercambio.
- ❖ Los mejores resultados se obtuvieron con los catalizadores soportados en las hectoritas con pilares de silicato preparado a pH 10 mediante el método de impregnación (31.2% conversión y 98.1% selectividad) y con la preparada a pH 12 mediante el método de impregnación (35.4 % conversión y 97% selectividad).
 - ❖ La reacción de hidrogenólisis de glicerol se da principalmente por hidrogenación directa sobre los centros de cobre metálico, de forma que la función del soporte es dispersar, controlar la aglomeración e inducir mayor actividad mediante la interacción metal-soporte.
 - ❖ Entre los materiales utilizados en la reacción de hidrogenólisis del glicerol para comparar con las hectoritas mesoporosas sintetizadas, los mejores resultados (37.5% conversión y 98% selectividad al 1,2-propanodiol) se han obtenido con la hidrotalcita Cu_3Al_1 calcinada y reducida que cuenta con un porcentaje de cobre del 59% p/p.

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
UTILIZACIÓN DE MICROONDAS Y ULTASONIDOS EN LA PREPARACIÓN DE HECTORITAS MESOPOROSAS PARA SU APLICACIÓN
COMO SOPORTES DE CATALIZADORES DE COBRE EN LA REACCIÓN CATALÍTICA DE HIDROGENÓLISIS DE GLICEROL A 1,2-PROPANODIOL.
Tatiana Sánchez Motta
DL: T. 1802-2011

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
UTILIZACIÓN DE MICROONDAS Y ULTASONIDOS EN LA PREPARACIÓN DE HECTORITAS MESOPOROSAS PARA SU APLICACIÓN
COMO SOPORTES DE CATALIZADORES DE COBRE EN LA REACCIÓN CATALÍTICA DE HIDROGENÓLISIS DE GLICEROL A 1,2-PROPANODIOL.
Tatiana Sánchez Motta
DL: T. 1802-2011