

**ESTUDIO DE LA SINTESIS Y PROPIEDADES DE LOS HIDROXIDOS
DOBLES LAMINARES INTERCALADOS**

JUAN JOSÉ BRAVO SUÁREZ

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
DOCTORADO EN INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2004

**ESTUDIO DE LA SINTESIS Y PROPIEDADES DE LOS HIDROXIDOS
DOBLES LAMINARES INTERCALADOS**

JUAN JOSÉ BRAVO SUÁREZ

**Tesis doctoral presentada como requisito parcial para optar al título de
Doctor en Ingeniería Química**

Directores:

**Edgar A. Páez Mozo, Ph.D, Profesor Emérito de la Escuela de Química, UIS
S. Ted Oyama, Ph.D, Fred W. Bull Professor, Departamento de Ingeniería
Química, Virginia Tech**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
DOCTORADO EN INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2004

A mis padres

AGRADECIMIENTOS

Me gustaría agradecer inmensamente a mis directores Dr. Edgar Páez Mozo en la Universidad Industrial de Santander y Dr. S. Ted Oyama en Virginia Tech, por sus invaluable consejos y discusiones a lo largo de esta investigación. También quiero expresar mi gratitud a mucha gente que de una manera u otra contribuyeron con esta investigación. En la UIS quiero agradecer muy especialmente a mis amigos y profesores en el posgrado de ingeniería química, en el Centro de Investigaciones en Catálisis (CICAT-UIS), en el grupo de investigación del Dr. Oyama, y a muchas personas en VT y en la UIS, por su amistad, ánimo y ayuda. Algunos de los nombres de estas personas y grupos de investigación son: Chris Moore quien hizo que los trámites durante mi investigación fueran más fáciles y ágiles en el departamento de IQ en VT, los Drs. Ross Angel y Nancy Ross por su ayuda con la XRD, Steve McCartney por la guía en la TEM y SEM, Dr. Richard Gandour por el uso del polarímetro, Dr. Garth L. Wilkes por el uso del analizador térmico TG/DTA y Jignesh Sheth por realizar los experimentos de TG/DTA, Athena Tilley por el análisis de las muestras por ICP, Claudia Brodtkin por el uso del IR, Corey Reed por el entrenamiento y asesoría en Raman, Yong-kul Lee y Doo-Hwan Lee por el entrenamiento en la adsorción/desorción de N_2 y Riley Chan por la ayuda en los problemas electrónicos. También quisiera mencionar a mis compañeros en el Environmental Catalysis and Nanomaterials Laboratory: Corey Reed por su gran ayuda y por aguantarme por un poco más de dos años en la misma oficina, Yan, Doo-hwan, Yong-kul, Pelin, Rakesh, Xianqin, Yunfeng, Paul, Wang-jae y Lixiong por su gran ayuda en el laboratorio; los Hoorah Cloggers y la Latin American and Iberic Graduate Student Association por hacer que mi estadía en Blacksburg fuera mucho más placentera. En la UIS quiero agradecer a Ana Isabel Angarita por su gran apoyo y ayuda en todo lo relacionado con el posgrado de IQ, Amanda, Lina, Olga, Marta, Eduardo, Wilson, Jesús y Guillermo por la ayuda prestada con problemas inesperados en la escuela de IQ, Grupo de Investigación en Biohidrometalurgia,

minerales y ambiente por las medidas de absorción atómica, Centro de Investigaciones en Simulación y Control (CISYC-UIS) y todos sus miembros por acogerme en el grupo y por la gran ayuda prestada durante mi último semestre en la UIS. Una mención especial para mis compañeros de laboratorio en el CICAT-UIS y a mis compañeros de clase y amigos en el posgrado, Manena por su precioso tiempo, colaboración e inmensa ayuda en todos los aspectos en mi doctorado, Marisol, Aura, Marcela, Lamia, Karina, Maria A., Nilson, Fabio, Fiderman, Carlos, Rubén, Santander, German, Alexander, Luis, John, Cesar, Francisco, entre otros, por los momentos buenos y difíciles que vivimos.

Quisiera extender un sincero reconocimiento a mis profesores en la Universidad del Atlántico: Ricardo Angulo, Luis Montero y Santander Bolivar, quienes me motivaron a ingresar en el programa de doctorado. Agradecimientos especiales a la familia Quintero Gonzáles por su apoyo en los comienzos de mi carrera en IQ. En la UIS a los Drs. E. Páez, Aristóbulo Centeno y Sonia Giraldo; y en VT a S. T. Oyama por creer en mí y guiarme a través de este largo viaje. Vale la pena resaltar la gran ayuda de los Drs. V. Kafarov y en especial Edgar Castillo durante mi último semestre en la UIS. Es importante resaltar los valiosos comentarios a esta tesis doctoral por los evaluadores: Drs. Cristina Volzone, Consuelo Montes, Ramiro Martínez y Luis Hoyos, y las contribuciones de los evaluadores de Quimica Nova, Microporous and Mesoporous Materials, y Chemistry of Materials.

Por sobre todo, quiero agradecer profundamente a mis padres Juan F. Bravo y Mirtha del C. Suárez, mis hermanos Marcos y Patricia, mis tías Rafaela y M. Emperatriz, mi familia y muy profundamente a mi querida Sam, por su ayuda, apoyo, amor y paciencia.

Quiero expresar mi gratitud a la UIS y COLCIENCIAS (Instituto Colombiano para el Desarrollo de la Ciencia y la Tecnología) por el proyecto 1102-05665-95; y a VT y the Director, Division of Chemical and Thermal Systems of the National Science Foundation grant CTS-0321979, por el apoyo financiero dado a esta investigación. El trabajo de FE-SEM fue posible gracias al NSF grant 9975678. También quiero agradecer al AIST, Tsukuba, Japan, por una beca postdoctoral en el Nanomaterials Catalysis Group.

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCION GENERAL	1
CAPITULO I: SINTESIS, PROPIEDADES Y APLICACIONES DE LOS HIDROXIDOS DOBLES LAMINARES INTERCALADOS	6
1.1. INTRODUCCION	7
1.2. HIDROXIDOS DOBLES LAMINARES	8
1.2.1. Estructura	8
1.2.1.1. Naturaleza de los cationes metálicos	10
1.2.1.2. Valores de x	11
1.2.1.3. Naturaleza de los aniones	13
1.2.1.4. Contenido de agua	16
1.2.1.5. Otras especies interlaminares	18
1.3. CARACTERIZACION DE LOS HDLSs	19
1.3.1. Difracción de rayos X	19
1.3.2. Caracterización por infrarrojo	22
1.3.3. Isotermas de adsorción-desorción	22
1.3.4. Análisis térmicos	22
1.3.5. Otras técnicas	23
1.4. SINTESIS DE LOS HDLs	23
1.4.1. Método sal-base	25
1.4.1.1. Precipitación a pH variable	25
1.4.1.2. Precipitación a pH constante o coprecipitación	25

1.4.2. Método sal-óxido	26
1.4.3. Hidrólisis inducida o método sal-hidróxido	27
1.4.4. Síntesis con urea	28
1.4.5. Métodos hidrotérmicos y por reconstrucción	30
1.4.6. Métodos electroquímicos	30
1.4.7. Método sol-gel	30
1.4.8. Síntesis por química suave o ‘chimie douce’	31
1.4.9. Síntesis por deslaminación y reapilamiento	31
1.4.10. Métodos por intercambio aniónico	32
1.4.11. Consideraciones generales para la síntesis	33
1.5. ESTUDIOS MECANISTICOS DE LA INTERCALACION EN LOS HDLs	34
1.6. INTERCALACION DE LOS HDLs CON ANIONES VOLUMINOSOS	36
1.7. APLICACIONES	40
1.7.1. Catálisis	41
1.7.1.1. HDLs como catalizadores para la producción de productos químicos básicos	41
1.7.1.2. HDLs como catalizadores redox	42
1.7.1.3. HDLs como catalizadores ácido-base	43
1.7.1.4. HDLs como materiales huésped en transformaciones orgánicas	44
1.7.2. Medicina	45
1.7.3. Industria en general	48
1.7.3.1. Materiales de intercambio aniónico y adsorbentes	48
1.7.3.2. Retardante de llama	50
1.7.3.3. Estabilizador de polímeros	51
1.7.3.4. Inhibidor de la corrosión	51
1.7.3.5. Fluidos de perforación	52
1.7.3.6. Electrodos	52
1.7.3.7. Otras aplicaciones	53
1.8. REFERENCIAS	53

CAPITULO II: MODELOS PARA LA ESTIMACIÓN DE PROPIEDADES TERMODINÁMICAS DE LOS HIDRÓXIDOS DOBLES LAMINARES: APLICACIÓN AL ESTUDIO DE SUS CARACTERÍSTICAS DE INTERCAMBIO ANIÓNICO	66
2.1. INTRODUCCION	67
2.2. MODELOS SENCILLOS	68
2.3. MODELO GENERAL	72
2.4. PROPIEDADES DE INTERCAMBIO ANIONICO DE LOS HDLs	74
2.5. DISCUSION	79
2.5.1. Propiedades termodinámicas de formación de los HDLs	79
2.5.2. Propiedades de intercambio aniónico de los HDLs	81
2.6. CONCLUSION	84
2.7. REFERENCIAS	86
2.8. TABLAS AUXILIARES	89
 CAPITULO III: REVISIÓN DE LA SÍNTESIS DE HIDRÓXIDOS DOBLES LAMINARES: UNA APROXIMACIÓN TERMODINÁMICA	 92
3.1. INTRODUCCION	93
3.2. FUENTES DE LOS DATOS TERMODINAMICOS	95
3.3. SINTESIS DE LOS HDLs POR METODOS HIDROTERMICOS Y DE RECONSTRUCCION (H-R)	96
3.3.1. Síntesis de los HDLs por métodos H-R con el hidroxilo como el anión interlaminar: compuestos tipo meixnerita (CTM)	97
3.3.2. Energías libres de Gibbs estándar de hidratación de óxidos metálicos a diferentes temperaturas	98
3.3.3. Síntesis por métodos de H-R de los HDLs con el anión interlaminar diferente del ion hidroxilo	104
3.4. SINTESIS DE LOS HDLs POR METODOS DE COPRECIPITACION (CP)	106
3.4.1. Caso 1: metales divalente y trivalente con el mismo anión univalente	107
3.4.2. Caso 2: metales divalente y trivalente con diferentes aniones univalentes	110

3.4.3. Caso 3: metal divalente-anión univalente y metal trivalente-anión divalente	111
3.4.4. Caso 4: metal divalente-anión divalente y metal trivalente-anión univalente	112
3.4.5. Caso 5: metales divalente y trivalente con el mismo anión divalente	112
3.5. SOLUBILIDAD DE LOS HIDROXIDOS DOBLES LAMINARES	115
3.5.1. Disolución de compuestos tipo meixnerita	116
3.5.2. Energías libres de disolución de los hidróxidos metálicos a diferentes temperaturas	117
3.5.3. Disolución de los HDLs con aniones interlaminares diferentes del anión OH ⁻	122
3.6. LIMITACIONES DEL ESTUDIO TERMODINAMICO	122
3.7. DISCUSION	123
3.7.1. Síntesis de los HDLs por métodos hidrotérmicos y de reconstrucción	123
3.7.2. Síntesis de los HDLs por métodos de coprecipitación (CP)	125
3.7.3. Solubilidad de los HDLs	126
3.7.4. Nuevos materiales tipo HDL	128
3.8. CONCLUSIONES	129
3.9. REFERENCIAS	130
 CAPITULO IV: PROPIEDADES MICROTEXTURALES DE LOS HIDRÓXIDOS DOBLES LAMINARES: MODELO TEÓRICO Y ESTRUCTURAL	 136
4.1. INTRODUCCION	137
4.2. CALCULOS TEORICOS	140
4.2.1. Distancia libre interpillar	141
4.2.2. Areas específicas	144
4.2.2.1. Area interlaminar específica total	144
4.2.2.2. Area externa específica total	146
4.2.3. Volumen libre interlaminar específico total	147

4.3. PROPIEDADES MICROTEXTURALES ESTIMADAS DE VARIOS MATERIALES TIPO HDL INTERCALADOS	149
4.4. DISCUSION	157
4.4.1. Distancias interpilares	157
4.4.2. Areas externas	160
4.4.3. Areas interlaminares	169
4.4.4. Volúmenes libres interlaminares	171
4.4.5. Otras propiedades	173
4.5. CONCLUSIONES	175
4.6. REFERENCIAS	176
 CAPITULO V: INTERCALACIÓN DEL ANIÓN DECAMOLIBDO-DICOBALTATO(III) EN HIDRÓXIDOS DOBLES LAMINARES	 179
5.1. INTRODUCCION	180
5.2. SECCION EXPERIMENTAL	182
5.2.1. Materiales	182
5.2.2. Síntesis de los HDLs	182
5.2.3. Síntesis del decamolibdodicobaltato(III) de amonio	183
5.2.4. Intercalación del anión decamolibdodicobaltato(III) por intercambio aniónico	184
5.2.5. Caracterización de los materiales	184
5.3. RESULTADOS Y DISCUSION	185
5.4. CONCLUSIONES	213
5.5. REFERENCIAS	214
 VI. CONCLUSIONES GENERALES	 217
 LISTA DE PUBLICACIONES	 219

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1.1. Nombres, composiciones y parámetros de celda unidad de algunos HDLs	10
Tabla 1.2. Intervalo de composición de algunos HDLs	13
Tabla 1.3. Número de moléculas de agua experimental y calculado en la fórmula química general para algunos HDLs de NiMgAl-CO_3 , $x = 0.29$	17
Tabla 1.4. Revisión de algunos HDLs intercalados con POMs	39
Tabla 1.5. Algunas reacciones redox catalizadas por materiales tipo HDL	39
Tabla 1.6. Algunas reacciones ácido-base catalizadas por materiales tipo	44
Tabla 1.7. Reacciones catalizadas por materiales huéspedes tipo HDL	45
Tabla 1.8. Fórmulas estructurales de algunas drogas antiinflamatorias no esteroideas (NSAID)	47
Tabla 2.1. Energías Libres de Gibbs molares estándares de formación de algunos HDLs	71
Tabla 2.2. Entalpías molares estándares de formación de algunos HDLs	72
Tabla 2.3. Término de contribución del anión a la energía libre de Gibbs estándar molar de intercambio aniónico para el modelo 1, $\Delta_{\text{CM1}} G_m^\circ \{298.15 \text{ K, HDL - A}\}$	76
Tabla 2.4. Término de contribución del anión a la energía libre de Gibbs estándar molar de intercambio aniónico para el modelo 2, $\Delta_{\text{CM2}} G_m^\circ \{298.15 \text{ K, HDL - A}\}$	77

Tabla 2.5.	Término de contribución del anión a la energía libre de Gibbs estándar molar de intercambio aniónico para el modelo 3, $\Delta_{CM3} G_m^{\circ} \{298.15 \text{ K, HDL} - A\}$	78
Tabla 2.6.	Cambio de energía libre de Gibbs estándar de intercambio aniónico para algunos materiales tipo HDL-Cl usando diferentes modelos de mezcla	79
Tabla 2.7.	Energías Libres de Gibbs molares estándares de formación de algunas especies de A^- , HA y $M^{2+}(A^-)_2$	89
Tabla 2.8.	Energías Libres de Gibbs molares estándares de formación de algunas especies de $M^{3+}(A^-)_3$	90
Tabla 2.9.	Energías Libres de Gibbs molares estándares de formación de algunas especies de A^{2-} , $H_2(A^{2-})$ y $M^{2+}(A^{2-})$	91
Tabla 2.10.	Entalpías molares estándares de formación de algunas especies	91
Tabla 3.1.	Cambio de energía libre de Gibbs molar estándar de hidratación de algunos óxidos de metales univalentes y divalentes a 298.15 K	101
Tabla 3.2.	Cambio de energía libre de Gibbs molar estándar de hidratación de algunos óxidos de metales trivalentes y tetravalentes a 298.15 K	102
Tabla 3.3.	Término de contribución del anión a la energía libre de Gibbs Standard molar, $\Delta_c G_m^{\circ} \{298.15 \text{ K, } M^{2+}A\}$	106
Tabla 3.4.	Término de contribución a la energía libre de Gibbs estándar debido al anión en la sal de partida del metal divalente para la Ecuación 28 a 298.15 K ^a	108
Tabla 3.5.	Término de contribución a la energía libre de Gibbs estándar debido al anión en la sal de partida del metal trivalente para la ecuación 28 a 298.15 K	109
Tabla 3.6.	Término de contribución a la energía libre de Gibbs estándar debido al anión en solución proveniente de la sal de partida del metal trivalente para la Ecuación 30 a 298.15 K	110

Tabla 3.7.	Término de contribución a la energía libre de Gibbs estándar debido al anión en solución proveniente de la sal de partida del metal trivalente para la Ecuación 34 a 298.15 K	112
Tabla 3.8.	Resumen de los cálculos de energía libre de Gibbs para la síntesis de HDLs del tipo: $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]A^{n-}_{x/n}$ por coprecipitación: $\Delta_{CP}G_m^o \{T, HDL\}=(1-x)CT1+(x)CT2+(x)CT3+(2)CT4+(x)CT5$	114
Tabla 3.9.	Valores estimados de energías libres de Gibbs estándar de reacción para algunos HDLs sintetizados por coprecipitación a 298.15 K	115
Tabla 3.10.	Cambio de energía libre de Gibbs estándar de disolución de algunos hidróxidos de metales univalentes y divalentes a 298.15 K	119
Tabla 3.11.	Cambio de energía libre de Gibbs estándar de disolución de algunos hidróxidos de metales trivalentes y tetravalentes a 298.15 K	120
Tabla 3.12.	Intervalos de pH en los cuales algunos HDLs pueden existir	127
Tabla 4.1.	Areas superficiales específicas de varios HDLs de $[Mg_{1-x}Al_x][CO_3]$	138
Tabla 4.2.	Contribuciones de las capas y del pilar al área interlaminar total en un cristalito del HDL	146
Tabla 4.3.	Contribuciones de las capas y del pilar al área externa total en un cristalito del HDL	147
Tabla 4.4.	Contribuciones de las capas y de los pilares al volumen libre interlaminar total en un cristalito del HDL	148
Tabla 4.5.	Estructura de distintos aniones que pueden ser pilareados en los HDLs	149
Tabla 4.6.	Propiedades texturales estimadas de un HDL de $Mg_{1-x}Al_x$ intercalado con diferentes aniones utilizando un modelo cúbico y dimensiones del cristalito de 200 nm x 20 nm	151
Tabla 4.7.	Propiedades texturales estimadas de un HDL de $Mg_{0.75}Al_{0.25}$ intercalado con diferentes aniones expresadas por unidad de carga	

	(e ⁺) utilizando un modelo cúbico y dimensiones del cristalito de 200 nm x 20 nm	152
Tabla 4.8.	Propiedades texturales estimadas de un HDL de Mg _{0.75} Al _{0.25} intercalado con diferentes aniones utilizando un modelo cilíndrico y dimensiones del cristalito de 200 nm x 20 nm	153
Tabla 4.9.	Propiedades texturales estimadas de un HDL de M ²⁺ _{1-x} Al _x - [PV ₂ W ₁₀ O ₄₀] ⁵⁻ utilizando un modelo cúbico para el anión y dimensiones del cristalito de 200 nm x 20 nm	153
Tabla 4.10.	Propiedades texturales estimadas de un HDL de [Mg _{0.75} Al _{0.25}]-[H ₄ Co ₂ Mo ₁₀ O ₃₈] ⁶⁻ con espesor de cristalito (l _c) variable y de dimensiones 200 nm x l _c utilizando un modelo de anión cúbico	154
Tabla 4.11.	Propiedades texturales estimadas de un HDL de [Mg _{0.75} Al _{0.25}]-[H ₄ Co ₂ Mo ₁₀ O ₃₈] ⁶⁻ con diámetro promedio de cristalito (d _c) variable y de dimensiones d _c x 20 nm utilizando un modelo de anión cúbico	154
Tabla 4.12.	Propiedades texturales experimentales de varios HDLs	155
Tabla 4.13.	Propiedades texturales experimentales de varios HDLs pilareados	156
Tabla 5.1.	Intercalaciones basadas en el intercambio aniónico de materiales tipo meixnerita	190
Tabla 5.2.	Parámetros de la celda unidad de los precursores de MgAl-OH	195
Tabla 5.3.	Áreas superficiales BET/N ₂ (S _{BET}) y propiedades de microporos (S _{micro} , V _{micro}) de los compuestos intercalados con el anión [Co ₂ Mo ₁₀]	212

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 0.1. Vista esquemática del espacio interlaminar y del espaciado lateral entre los pilares en los HDLs intercalados	2
Figura 1.1. Número de patentes relacionadas con los hidróxidos dobles laminares desde 1980. Fuente: Chemical Abstracts	8
Figura 1.2. Vista esquemática de la estructura del HDL y los parámetros de celda unidad para una simetría romboédrica 3R	9
Figura 1.3. Metales en las capas de los HDLs ^{4, 7, 17-3} . ◇ Publicados en artículos científicos, △ Reivindicados en patentes, □ Desviación del radio iónico de Shannon ³⁴ del $Mg^{2+} > 50 \%$, ○ Desviación del radio iónico de Shannon del $Mg^{2+} < 50 \%$. Algunos elementos tienen desviaciones del radio iónico del $Mg^{2+} > y < 50 \%$ porque pueden existir en diferentes estados de oxidación	11
Figura 1.4. Distribución de las especies en el equilibrio dióxido de carbono - ácido carbónico como función del pH	15
Figura 1.5. Espaciado interlaminar de algunos aniones intercalados en HDLs	16
Figura 1.6. Vista esquemática de los dominios del agua presente en los HDLs, interlaminar y extrínseca	17
Figura 1.7. Difractograma de rayos X en polvos de una muestra de un HDL sintético de Mg_4Al-CO_3	20
Figura 1.8. Diagrama esquemático mostrando la formación de compuestos intercalados de n etapas en materiales huéspedes laminares: (a)	

Modelo propuesto por Rüdorff; (b) Modelo propuesto por Daumas y Hérold	35
Figura 1.9. Diagrama 3D de los datos originales de energía dispersiva de XRD ($d = \frac{hc}{2E \sin \theta}$) mostrando la intercalación del ácido metilfosfónico en el HDL de LiAl, la presencia de una fase intermedia de segunda etapa y el HDL precursor	36
Figura 1.10. Métodos de intercalación de aniones polioxometalatos en los hidróxidos dobles laminares	37
Figura 1.11. Una orientación posible de un HDL intercalado con un POM tipo Keggin	38
Figura 1.12. Preparación del gas de síntesis y su uso en la producción de productos químicos valiosos	39
Figura 1.13. Representación esquemática de la inclusión de una molécula de benceno en el sistema HDL-CD	50
Figura 2.1. Estructura de un HDL con un arreglo de las láminas tipo brucita con el anión en un ambiente prismático de grupos OH ⁻ . A = anión de compensación, O = oxígeno, H = hidrógeno y M = cualquier metal divalente o trivalente. El octaedro alrededor del catión M se ha obviado para mayor claridad	69
Figura 3.1. Cambio de energía libre de Gibbs molar estándar de hidratación de algunos óxidos de metales univalentes y divalentes a diferentes temperaturas	99
Figura 3.2. Cambio de energía libre de Gibbs molar estándar de hidratación de algunos óxidos de metales trivalentes y tetravalentes a diferentes temperaturas	100
Figura 3.3. Cambio de energía libre de Gibbs molar estándar de reacción estimado para la síntesis de CTM por métodos de H-R a 298.15 K, en kJ mol ⁻¹	103

Figura 3.4.	Cambio de energía libre de Gibbs molar estándar de disolución de algunos hidróxidos univalentes y divalentes a diferentes temperaturas	117
Figura 3.5.	Cambio de energía libre de Gibbs molar estándar de disolución de algunos hidróxidos trivalentes y tetravalentes a diferentes temperaturas	118
Figura 3.6.	Cambio de energía libre de Gibbs molar estándar de reacción estimado para la disolución de los CTM a 298.15 K, en kJ mol^{-1}	
Figura 4.1.	Micrografía de barrido electrónico de un HDL de $[\text{Mg}_{0.66}\text{Al}_{0.33}][\text{OH}]$	121
Figura 4.2.	Vista superior esquemática de una capa tipo brucita, a $\sim 0.31 \text{ nm}$	
Figura 4.3.	Vista lateral esquemática de una capa tipo brucita, espesor de capa $\sim 0.48 \text{ nm}$	141
Figura 4.4.	Vista esquemática expandida de las capas de un cristalito de un HDL, $l_b \sim 0.48 \text{ nm}$	141
Figura 4.5.	Vista esquemática de pilares igualmente espaciados en una capa tipo brucita	143
Figura 4.6.	Modelo de un pilar cúbico	144
Figura 4.7.	Modelo de un pilar cilíndrico	144
Figura 4.8.	Modelo de una capa tipo brucita con aniones cúbicos igualmente espaciados	170
Figura 5.1.	Difractogramas de rayos X de los HDLs intercalados con el anión $[\text{Co}_2\text{Mo}_{10}]$ usando métodos diferentes: a) $\text{Ni}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{-Co}_2\text{Mo}_{10}$ por coprecipitación; b) $\text{Ni}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{-Co}_2\text{Mo}_{10}$ por intercambio aniónico (precursor de $\text{Ni}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{-NO}_3$); c) $\text{Mg}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{-Co}_2\text{Mo}_{10}$ por intercambio aniónico (precursor de $\text{Mg}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{-NO}_3$); d) $\text{Zn}_{0.67}\text{Al}_{0.33}\text{-Co}_2\text{Mo}_{10}$ por intercambio aniónico (precursor de $\text{Zn}_{0.67}\text{Al}_{0.33}\text{-NO}_3$); e) $\text{Mg}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{-Co}_2\text{Mo}_{10}$ por reconstrucción del HDL (precursor de $\text{Mg}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{-óxido}$); f) $\text{Mg}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{-Co}_2\text{Mo}_{10}$ por intercambio aniónico (precursor de $\text{Mg}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{-}$	

- trietilenglicolato); y g) $\text{Mg}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{-Co}_2\text{Mo}_{10}$ por intercambio aniónico (precursor de $\text{Mg}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{-OH}$) 188
- Figura 5.2. Titulación potenciométrica de una solución de $[\text{NH}_4]_6[\text{H}_4\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}]$ 0.002116 M con una solución de NaOH 0.0955 M a 353 K 189
- Figura 5.3. Dos posibles orientaciones del anión $[\text{Co}_2\text{Mo}_{10}]$ en el espacio interlaminar de los hidróxidos dobles laminares: a) El anión $[\text{Co}_2\text{Mo}_{10}]$ con su eje “principal” C_2 paralelo con las capas tipo brucita; b) El anión $[\text{Co}_2\text{Mo}_{10}]$ con su eje “secundario” C_2 paralelo con las capas tipo brucita 193
- Figura 5.4. Difractogramas de rayos X de a) Precursores de MgAl-OH ; y b) Materiales intercalados de $[\text{MgAl}][\text{Co}_2\text{Mo}_{10}]$, donde: i) Muestra S1, $\text{Mg}_{0.73}\text{Al}_{0.27}\text{Co}_{0.30}\text{Mo}_{0.41}$ del precursor $\text{Mg}_{0.86}\text{Al}_{0.14}\text{-OH}$; ii) Muestra S3, $\text{Mg}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{Co}_{0.21}\text{Mo}_{0.54}$ del precursor $\text{Mg}_{0.80}\text{Al}_{0.20}\text{-OH}$; iii) Muestra S8, $\text{Mg}_{0.56}\text{Al}_{0.44}\text{Co}_{0.14}\text{Mo}_{0.55}$ del precursor $\text{Mg}_{0.76}\text{Al}_{0.26}\text{-OH}$; iv) Muestra S10, $\text{Mg}_{0.66}\text{Al}_{0.34}\text{Co}_{0.09}\text{Mo}_{0.48}$ del precursor $\text{Mg}_{0.67}\text{Al}_{0.33}\text{-OH}$; y v) Muestra S15, $\text{Mg}_{0.60}\text{Al}_{0.40}\text{Co}_{0.10}\text{Mo}_{0.48}$ del precursor $\text{Mg}_{0.61}\text{Al}_{0.39}\text{-OH}$ 195
- Figura 5.5. Difractogramas de rayos X de la muestra S10 de $\text{Mg}_{0.67}\text{Al}_{0.33}\text{-Co}_2\text{Mo}_{10}$ y sus precursores: a) $\text{Mg}_{0.67}\text{Al}_{0.33}\text{-OH}$; b) $(\text{NH}_4)_6[\text{H}_4\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}]$; c) Mezcla física a temperatura ambiente de un HDL de $\text{Mg}_{0.67}\text{Al}_{0.33}\text{-OH}$ con la sal del POM $[\text{Co}_2\text{Mo}_{10}]$ (40 % del total del intercambio aniónico); y d) Muestra S10, $\text{Mg}_{0.66}\text{Al}_{0.34}\text{Co}_{0.09}\text{Mo}_{0.48}$ 198
- Figura 5.6. Espectros de FTIR de la sal de amonio del $[\text{Co}_2\text{Mo}_{10}]$ y de los compuestos intercalados con el $[\text{Co}_2\text{Mo}_{10}]$: a) Muestra S15, $\text{Mg}_{0.60}\text{Al}_{0.40}\text{Co}_{0.10}\text{Mo}_{0.48}$; y b) Muestra S10, $\text{Mg}_{0.66}\text{Al}_{0.34}\text{Co}_{0.09}\text{Mo}_{0.48}$. Espectros con las etiquetas i) son para el precursor MgAl-OH ; ii) son para el correspondiente HDL

intercalado con $[\text{Co}_2\text{Mo}_{10}]$; y iii) son para el $(\text{NH}_4)_6[\text{H}_4\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}]$ 200

Figura 5.7. Espectros Raman de los compuestos intercalados con el $[\text{Co}_2\text{Mo}_{10}]$ y sus precursores: a) $\text{Mg}_{0.61}\text{Al}_{0.39}\text{-OH}$; b) $\text{Mg}_{0.67}\text{Al}_{0.33}\text{-OH}$; c) Muestra S15, $\text{Mg}_{0.60}\text{Al}_{0.40}\text{Co}_{0.10}\text{Mo}_{0.48}$; d) Muestra S10, $\text{Mg}_{0.66}\text{Al}_{0.34}\text{Co}_{0.09}\text{Mo}_{0.48}$; e) Mezcla física a temperatura ambiente de un HDL de $\text{Mg}_{0.67}\text{Al}_{0.33}\text{-OH}$ con la sal del POM $[\text{Co}_2\text{Mo}_{10}]$ (40 % de la capacidad de intercambio total); y f) $(\text{NH}_4)_6[\text{H}_4\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}]$ 201

Figura 5.8. Curvas de TGA y DTA para los compuestos intercalados con $[\text{Co}_2\text{Mo}_{10}]$ y sus precursores: a) Muestra S15, $\text{Mg}_{0.60}\text{Al}_{0.40}\text{Co}_{0.10}\text{Mo}_{0.48}$; y b) Muestra S10, $\text{Mg}_{0.66}\text{Al}_{0.34}\text{Co}_{0.09}\text{Mo}_{0.48}$. Espectros con las etiquetas i) son para el precursor de MgAl-OH ; ii) son para el correspondiente compuesto intercalado $\text{MgAl-Co}_2\text{Mo}_{10}$; y iii) son para el $(\text{NH}_4)_6[\text{H}_4\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}]$ 202

Figura 5.9. Difractogramas de rayos X de la muestra S10, $\text{Mg}_{0.66}\text{Al}_{0.34}\text{Co}_{0.09}\text{Mo}_{0.48}$, secada al vacío durante 12 h a diferentes temperaturas 205

Figura 5.10. Espectro de FTIR de la muestra S10, $\text{Mg}_{0.66}\text{Al}_{0.34}\text{Co}_{0.09}\text{Mo}_{0.48}$, secada al vacío durante 12 h a temperaturas diferentes 207

Figura 5.11. Difractogramas de rayos X de la muestra S10, $\text{Mg}_{0.66}\text{Al}_{0.34}\text{Co}_{0.09}\text{Mo}_{0.48}$, rehidratada a temperatura ambiente durante 3 días, después de ser secada al vacío por 12 h a temperaturas diferentes 208

Figura 5.12. Imágenes SEM de la muestra S10, $\text{Mg}_{0.66}\text{Al}_{0.34}\text{Co}_{0.09}\text{Mo}_{0.48}$, a) secada a temperatura ambiente; y b) secada al vacío a 773 durante 12 h 209

Figura 5.13. Imagen de TEM de la muestra S10, $\text{Mg}_{0.66}\text{Al}_{0.34}\text{Co}_{0.09}\text{Mo}_{0.48}$, secada a temperatura ambiente 210

Figura 5.14. Isotermas de adsorción/desorción de N_2 de a) Muestra S15, $Mg_{0.60}Al_{0.40}Co_{0.10}Mo_{0.48}$; b) Muestra S10, $Mg_{0.66}Al_{0.34}Co_{0.09}Mo_{0.48}$; y c) Muestra S10, $Mg_{0.66}Al_{0.34}Co_{0.09}Mo_{0.48}$, secada al vacío a 773 K durante 12 h

RESUMEN

TITULO: ESTUDIO DE LA SINTESIS Y LAS PROPIEDADES DE LOS
HIDROXIDOS DOBLES LAMINARES INTERCALADOS*

AUTOR: Juan José Bravo Suárez**

Palabras claves: Hidróxidos dobles laminares, hidrotalcita, síntesis, modelos termodinámicos, termodinámica, propiedades texturales, intercalación, decamolibdodicobaltato(III)

CONTENIDO

Se realizó una revisión extensiva de la síntesis, propiedades y aplicaciones de los hidróxidos dobles laminares (HDLs) con especial énfasis en los HDLs intercalados con aniones polioxometalatos (POMs). Las reacciones de síntesis fueron estudiadas con varios modelos termodinámicos para la predicción de las propiedades termodinámicas de formación de los HDLs desarrollados en esta tesis. Los métodos de síntesis estudiados fueron la coprecipitación y los métodos de reconstrucción del HDL. También se estudiaron el intercambio aniónico y la solubilidad de los HDLs. Se compilaron numerosos diagramas, tablas y nomogramas para la predicción de nuevos y posibles materiales del tipo HDL. Las propiedades texturales de los HDLs se estudiaron por medio de un modelo teórico. Se hizo un énfasis en los HDLs intercalados con POMs voluminosos dadas las posibilidades ofrecidas de accesibilidad al área interlaminar. Las propiedades estimadas incluyen las distancias interpilares, las áreas interlaminares y externas, el volumen interlaminar libre, y las densidades aparente y verdadera. Los resultados predichos estuvieron de acuerdo con los datos experimentales.

La intercalación del POM decamolibdodicobaltato(III) ($[\text{Co}_2\text{Mo}_{10}]$) en los HDLs se llevó a cabo por intercambio aniónico con HDLs de MgAl-OH como precursores. La síntesis de los materiales intercalados puros y cristalinos se logró usando MgAl-OH con relaciones molares de $\text{Al}/(\text{Mg}+\text{Al})$ mayores de 0.33, un pH de reacción de 4.7, y un medio no acuoso de reacción (etanol/agua 40 % vol) a 353 K, con un tiempo de intercambio de 1 h. La estructura y composición de los compuestos intercalados se estableció con análisis elemental, difracción de rayos X, espectroscopías de infrarrojo y Raman, métodos térmicos, microscopías electrónicas de barrido y transmisión, y adsorción/desorción de N_2 . Los productos HDL-POM no presentaron microporosidad como resultado directo del empaquetamiento cercano de los pilares en el espacio interlaminar, lo cual estuvo de acuerdo con las predicciones teóricas.

* Tesis doctoral

** Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas

Doctorado en Ingeniería Química

Directores: Edgar A. Páez Mozo, Ph.D. y S. Ted Oyama, Ph.D.

INTRODUCCION GENERAL

Por décadas el desarrollo de materiales porosos novedosos siempre ha estado motivado por la industria química y por la necesidad de materiales con propiedades catalíticas, de tamizado molecular y adsorción con selectividad de forma. Algunos ejemplos de estos materiales incluyen a los carbones activos, la sílica, la alúmina y las zeolitas. En los últimos años se han dedicado grandes esfuerzos al desarrollo de materiales laminares inorgánicos porosos, especialmente con estructuras laminares pilareadas. Estas estructuras laminares pilareadas describen principalmente a cualquier compuesto inorgánico que consta de láminas huésped cargadas eléctricamente e intercaladas con especies iónicas voluminosas de carga opuesta. Entre los materiales huéspedes para la intercalación de especies voluminosas se encuentran las arcillas laminares de silicatos, los fosfatos metálicos laminares, los ácidos silícicos laminares, los óxidos metálicos laminares y los hidróxidos dobles laminares (HDLs). Los HDLs son únicos en este grupo de materiales laminares ya que las láminas poseen una carga neta positiva, la cual es balanceada por aniones interlaminares.

Una de las principales ventajas de los HDLs sintéticos es la gran flexibilidad que poseen en composición y propiedades. Estas características acopladas con una preparación relativamente simple hacen de los HDLs unos materiales prometedores tecnológicamente y con numerosas posibilidades. Las propiedades físicas y químicas de estos HDLs pueden ser mejoradas aún más a través de la pilarización con aniones polioxometalatos (POMs). Los compuestos POM son grupos aniónicos de metales de transición y átomos de oxígeno que poseen un amplio intervalo de estabilidad térmica y son particularmente útiles para el diseño de catalizadores dado que sus propiedades ácidas y redox pueden ser modificadas de una manera controlada escogiendo de manera apropiada los átomos constituyentes. La

incorporación de aniones POM voluminosos en los HDLs puede resultar en espaciados interlaminares y distancias interpilares (IPD) grandes, incrementando ampliamente la accesibilidad a los microporos en la región interlaminar. Una vista esquemática del espacio interlaminar y de las IPDs en un HDL intercalado se puede observar en la Figura 0.1.

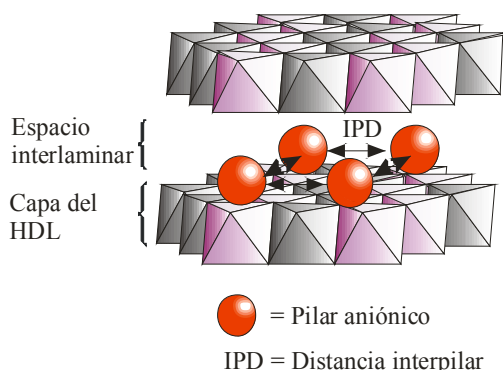


Figura 0.1. Vista esquemática del espacio interlaminar y del espaciado lateral entre los pilares en los HDLs intercalados

Un resultado interesante de la intercalación de los POMs en los HDLs es que pueden ocurrir procesos con selectividad de forma al interior de la estructura interlaminar del HDL-POM. Hasta ahora se conocen muy pocos ejemplos de HDL-POMs que sean utilizados como catalizadores con selectividad de forma. Aunque aún no es claro si esta selectividad obtenida es debido a la accesibilidad a la región interlaminar. A pesar de estos resultados, todavía existe la posibilidad de intercalar diferentes POMs para producir materiales del tipo HDL-POM con propiedades catalíticas mejoradas.

Varias estrategias han sido utilizadas para la intercalación de los aniones POMs en los HDLs. Sin embargo, hasta la presente, ninguno de estos métodos se puede considerar de aplicación general. Adicionalmente, hay que notar que la síntesis de los materiales HDL-POM no es trivial debido a las diferencias en estabilidad de pH de las capas de los HDLs y de los aniones intercalantes. En general, la mayoría de los HDLs son estables únicamente en soluciones neutras a básicas, mientras que los POMs lo son en soluciones ácidas. Por

todas estas razones, la intercalación de los POMs en los HDLs requiere típicamente de la optimización de las condiciones de síntesis.

Uno de los objetivos de esta investigación es el de proveer un mejor conocimiento de las posibilidades que se presentan en la síntesis de hidróxidos dobles laminares con propiedades específicas. Este potencial ofrecido por los HDLs es estudiado a través del desarrollo de modelos teóricos simples para la predicción de nuevos HDLs tomando como base algunas consideraciones termodinámicas, y para la predicción de algunas propiedades de los HDLs tales como la solubilidad, el intercambio aniónico y las propiedades texturales. Otro de los objetivos de este trabajo incluye la preparación de un material puro y cristalino del tipo HDL intercalado con el anión decamolibdodicobaltato(III), ya que con este se abre la posibilidad de producir un compuesto quiral microporoso completamente inorgánico.

En el Capítulo I se presenta una revisión actualizada de la síntesis, propiedades y aplicaciones de los HDLs intercalados. En este capítulo se hace un énfasis en la síntesis de los materiales intercalados del tipo HDL-POM.

Algunos modelos para la predicción de las propiedades termodinámicas de los HDLs son dados en el Capítulo II. Todos los modelos propuestos toman como base la estructura del HDL, y algunos de ellos muestran una excelente concordancia con los pocos resultados experimentales de las propiedades termodinámicas de los HDLs presentes en la literatura. En este capítulo también se describe la utilización de estos modelos para la predicción de la selectividad del intercambio aniónico desde un punto de vista termodinámico. Es importante resaltar que estos modelos de predicción representan una herramienta poderosa para el estudio de los HDLs tal y como se demuestra más adelante en el Capítulo III.

El Capítulo III trata del estudio de la síntesis de los HDLs utilizando los métodos de coprecipitación y reconstrucción del HDL empleando un punto de vista termodinámico. Para llevar esto a cabo se aplicó, del Capítulo II, el modelo más simple y que resultó mejor para la predicción de las propiedades termodinámicas de formación de los HDLs. En este

capítulo también se compilaron numerosos datos termodinámicos en tablas, figuras y nomogramas para la predicción de energías libres de Gibbs de reacción de cada uno de los métodos estudiados. Estas energías libres sirven como una base de comparación entre las diferentes composiciones metálicas de los HDLs en las reacciones consideradas. También se compilaron en tablas, figuras y nomogramas muchos datos para la predicción de energías libres de disolución de los HDLs en medio ácido. Se demostró claramente en este capítulo la utilidad de los modelos termodinámicos para el desarrollo de nuevos e interesantes HDLs. Adicionalmente, las ideas detrás de estos modelos podrían ser fácilmente extendidas al estudio de otros compuestos laminares.

En el Capítulo IV se investiga un modelo teórico para la predicción de las propiedades microtexturales de los HDLs. Este modelo proporciona un conocimiento más profundo acerca de la accesibilidad a las interláminas de los HDLs intercalados. Para ello se proponen ecuaciones muy sencillas para la predicción de las distancias interpilares, las áreas externas e interlaminares, los volúmenes interlaminares y la densidad. Se encontró una buena concordancia entre las propiedades texturales predichas y las determinadas experimentalmente.

El Capítulo V está dedicado a la síntesis sistemática de los HDLs cristalinos intercalados con el POM decamolibdodicobaltato(III), y a la optimización de las condiciones de reacción de manera tal que los POM puros son intercalados en las capas del HDL. También se estudiaron los detalles de las propiedades estructurales, térmicas y texturales de los materiales resultantes utilizando varias técnicas experimentales y los modelos teóricos dados en los capítulos anteriores.

Un resumen de las publicaciones personales es dado a continuación:

Bravo-Suárez, J. J.; Páez-Mozo, E. A.; Oyama, S. T. "Models for the Estimation of Thermodynamic Properties of Layered Double Hydroxides: Application to the Study of their Anion Exchange Characteristics", Quimica Nova, 2003, Aceptado para publicación.

Bravo-Suárez, J. J.; Páez-Mozo, E. A.; Oyama, S. T. "Review of the Synthesis of Layered Double Hydroxides: a Thermodynamic Approach", *Quimica Nova*, 2003, Aceptado para publicación.

Bravo-Suárez, J. J.; Páez-Mozo, E. A.; Oyama, S. T. "Microtextural Properties of Layered Double Hydroxides: a Theoretical and Structural Model", *Microporous and Mesoporous Materials*, 2004, 67, 1.

Bravo-Suárez, J. J.; Páez-Mozo, E. A.; Oyama, S. T. "Intercalation of Decamolybdodinicobaltate(III) Anion in Layered Double Hydroxides", *Chemistry of Materials*, 2004, Aceptado para publicación.

Capítulo I: Síntesis, Propiedades y Aplicaciones de los Hidróxidos Dobles Laminare Intercaados

En vista de la versatilidad y el potencial que presentan los hidróxidos dobles laminare (HDLs), también conocidos como arcillas aniónicas o materiales tipo hidrotalcitas, se presenta en esta revisión algunos aspectos relacionados con la estructura, propiedades, métodos de preparación, reacciones de intercalación, y aplicaciones de los HDLs. Un énfasis especial es dado a las reacciones de intercalación de los HDLs con aniones voluminosos del tipo polioxometalatos, dado que este proceso de intercalación abre numerosas posibilidades de aplicación de los HDLs como materiales microporosos con propiedades de selectividad de forma.

Palabras claves: Hidróxidos dobles laminare; revisión; síntesis, propiedades y aplicaciones.

1.1. INTRODUCCION

Los hidróxidos dobles laminares son también conocidos como compuestos tipo hidrotalcita debido a las similitudes estructurales con la hidrotalcita, un mineral cuya fórmula exacta es $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. La hidrotalcita natural fue descubierta en 1842 por Hochstetter¹, y fue sintetizada por primera vez por Feitknecht 100 años más tarde². Feitknecht también sintetizó muchos otros compuestos con estructura similar a la de la hidrotalcita, denominándolos en general como estructuras de hojas dobles (*doppelschichtstrukturen*)³⁻⁴. En esta estructura, Feitknecht propuso que los compuestos sintetizados estaban constituidos por una capa del hidróxido del primer catión intercalado con una capa del segundo. En los 60s, Allmann⁵ y Taylor⁶ demostraron por medio de análisis de difracción de rayos X en monocristales que la estructura propuesta por Feitknecht era errónea y que los hidróxidos de los dos cationes se encuentran en la misma capa, mientras que los aniones de carbonato y las moléculas de agua son las especies interlaminares. Las primeras publicaciones científicas que hicieron referencia a materiales tipo hidrotalcita solo comenzaron a aparecer a inicios de los 70s. En los últimos 20 años, el número de revisiones bibliográficas acerca de los HDLs se ha incrementado notablemente, mostrando el dinamismo y el gran interés en este tipo de compuestos, no solo desde el punto de vista académico sino también para aplicaciones industriales⁷⁻⁸. La Figura 1.1 presenta el número de patentes reivindicadas en los últimos 20 años relacionadas con los HDLs. Algunas aplicaciones típicas patentadas de los HDLs incluyen catalizadores, soporte de catalizadores, materiales de intercambio aniónico, adsorbentes, estabilizador de polímeros, mezclas farmacéuticas estables, y composiciones antibacteriales, entre otros.

Los HDLs son una clase muy importante de sólidos iónicos, particularmente útiles para la síntesis de materiales laminares pilareados⁹. La gran variedad de composiciones y de combinaciones metal-anión de casi cualquier elemento de la tabla periódica que pueden estar presente en la estructura de los HDLs abre las puertas para la síntesis de una gran variedad de materiales novedosos. Otra de las áreas de investigación muy interesante es la síntesis y aplicación de aniones polioxometalatos (POMs), ya que es posible manipular sus

propiedades físicas y químicas modificando el contenido elemental del POM¹⁰. La versatilidad ofrecida por los POMs acoplada con la gran variedad de composiciones de los HDLs hace que la preparación de los HDLs pilareados con POMs sea un proceso con posibilidades incontables.

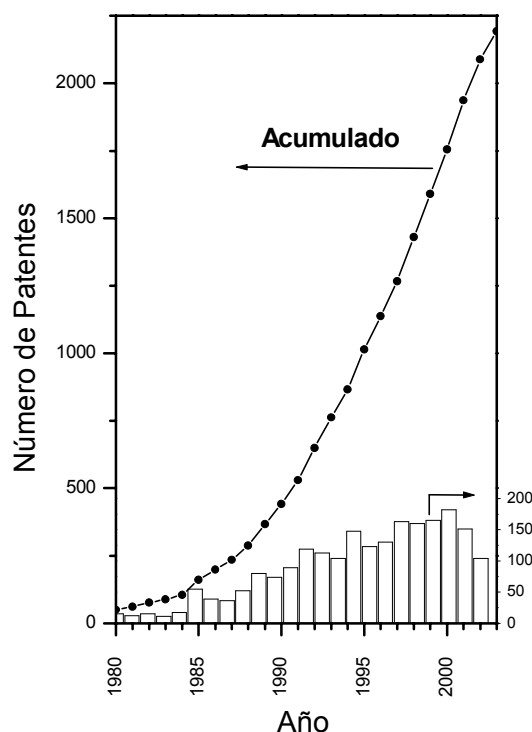


Figura 1.1. Número de patentes relacionadas con los hidróxidos dobles laminares desde 1980. Fuente: Chemical Abstracts

1.2. HIDROXIDOS DOBLES LAMINARES

1.2.1. Estructura

La fórmula general que representa a los HDLs es $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2][A^{n-}_{x/n}] \cdot mH_2O$, en donde M^{2+} y M^{3+} pueden ser cualquier catión divalente o trivalente cuyo radio iónico no sea muy diferente del Mg^{2+} y que pueda ser acomodado en los agujeros octaédricos de las láminas tipo brucita. A^{n-} puede ser cualquier anión de compensación (orgánico o

inorgánico), m es la cantidad de agua presente en la región interlaminar y x es la relación $M^{3+}/(M^{2+}+M^{3+})^{11-12}$. El HDL natural más común es la hidrotalcita. Su estructura es similar a la de la brucita, $Mg(OH)_2$, en la cual el magnesio se encuentra coordinado octaédricamente a seis grupos hidróxilos. Estos octaedros comparten aristas para formar láminas bidimensionales. Estas láminas están ordenadas unas sobre otras y se mantienen unidas por interacciones débiles a través de átomos de hidrógeno. Cuando algunos cationes de Mg^{2+} son reemplazados isomórficamente por cationes con carga mayor pero con un radio iónico similar, las láminas adquieren una carga residual positiva que es compensada por aniones que se ubican en la región interlaminar. De esta manera se forma la estructura de la hidrotalcita. Las láminas individuales de los HDLs se pueden ordenar unas sobre otras con dos simetrías diferentes: romboédrica o hexagonal¹². Los minerales del tipo hidrotalcita cristalizan con un arreglo romboédrico 3R. En este caso la celda unidad se forma a partir de la secuencia de tres capas BC-CA-AB-BC y cuyos parámetros son a y $c = 3c_0$ (donde c_0 es el espesor de una capa formada por una lámina tipo brucita y una de las especies interlaminares). Por otro lado, el politipo de la hidrotalcita, manaseita, cristaliza con un arreglo hexagonal 2H con sólo dos capas formando la celda unidad, BC-CB-BC, cuyos parámetros son a y $c = 2c_0$. El arreglo que comúnmente se obtiene en los HDLs sintéticos es el romboédrico 3R, mientras que el arreglo 2H se puede obtener a altas temperaturas⁷. En la Figura 1.2 se muestra esquemáticamente la estructura de un HDL sintético.

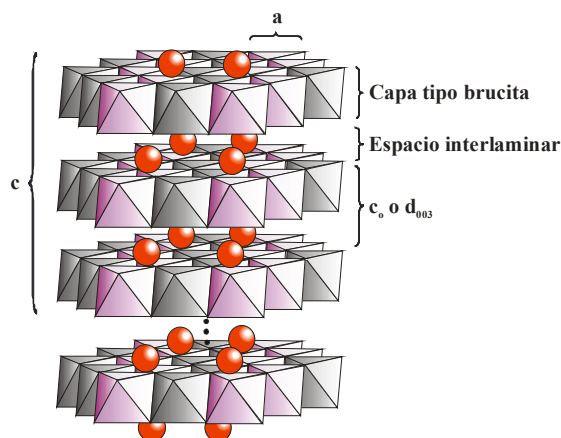


Figura 1.2. Vista esquemática de la estructura del HDL y los parámetros de celda unidad para una simetría romboédrica 3R

En la Tabla 1.1 se pueden observar algunos HDLs naturales con sus respectivos nombres, composiciones y parámetros de celda unidad.

Tabla 1.1. Nombres, composiciones y parámetros de celda unidad de algunos HDLs¹³

Nombre y composición química del HDL	Parámetros de celda unidad (nm)	
	a	c
Hidrotalcita, $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}][(\text{CO}_3) \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$	0.305	$3c_0 = 2.281$
Manaseita, $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}][(\text{CO}_3) \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$	0.310	$2c_0 = 1.56$
Quintinita 2H, $[\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}][(\text{CO}_3) \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$	0.304	$2c_0 = 1.52$
Piroaurita, $[\text{Mg}_6\text{Fe}_2^{3+}(\text{OH})_{16}][(\text{CO}_3) \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}]$	0.311	$3c_0 = 2.341$
Sjögrenita, $[\text{Mg}_6\text{Fe}_2^{3+}(\text{OH})_{16}][(\text{CO}_3) \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}]$	0.311	$2c_0 = 1.561$
Stichtita, $[\text{Mg}_6\text{Cr}_2(\text{OH})_{16}][(\text{CO}_3) \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$	0.310	$3c_0 = 2.34$
Barbertonita, $[\text{Mg}_6\text{Cr}_2(\text{OH})_{16}][(\text{CO}_3) \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$	0.310	$2c_0 = 1.56$
Takovita, $[\text{Ni}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}][(\text{CO}_3) \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$	0.303	$3c_0 = 2.259$
Meixnerita, $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}][(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$	0.305	$3c_0 = 2.292$
Coalingita, $[\text{Mg}_{10}\text{Fe}_2^{3+}(\text{OH})_{24}][(\text{CO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$	0.312	$3c_0 = 3.75$
Oxido verde, $[\text{Fe}_2^{2+}\text{Fe}^{3+}(\text{OH})_6][(\text{SO}_4)_{0.5} \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$	0.317	1.094
Woodwardita, $[\text{Cu}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{16}][(\text{SO}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$	0.307	1.09

1.2.1.1. Naturaleza de los cationes metálicos. En teoría, todos los cationes divalentes o trivalentes con un radio iónico similar al del Mg^{2+} pueden hacer parte de las láminas tipo brucita para formar estructuras del tipo HDL⁹. De acuerdo con las reglas de substitución iónica de Goldschmidt, la substitución de un ion solo se puede llevar a cabo cuando la diferencia en tamaño entre el ion entrante y el ion saliente es menor del 30 %. Además, la diferencia de carga del ion entrante no puede ser mayor de 1. En la actualidad, no sólo los metales divalentes y trivalentes pueden estar presentes en las capas de los HDLs. Algunos metales monovalentes como el Li^+ ¹⁴ y tetravalentes como el Zr^{4+} ¹⁵ también han sido introducidos en las láminas tipo brucita de los HDLs. En la Figura 1.3 se pueden observar los metales que han sido introducidos en las láminas de los HDLs que han sido publicados

H																	He	
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba	*	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	**	Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt									
* Lantánidos * La Ce Pr Nd Pm Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb																		
** Actínidos ** Ac Th Pa U Np Pu Am Cm Bk Cf Es Fm Md No																		

Figura 1.3. Metales en las capas de los HDLs^{4, 7, 17-3}. $\diamond$ Publicados en artículos científicos, $\triangle$ Reivindicados en patentes, $\square$ Desviación del radio iónico de Shannon³⁴ del $Mg^{2+} > 50 \%$, $\circ$ Desviación del radio iónico de Shannon del $Mg^{2+} < 50 \%$. Algunos elementos tienen desviaciones del radio iónico del $Mg^{2+} > y < 50 \%$ porque pueden existir en diferentes estados de oxidación

11

aniones requeridos para lograr el balance de cargas en el HDL. Por ejemplo, al incrementar el contenido del M^{3+} (incrementando x) se incrementa la carga superficial positiva en las láminas de los HDLs. Para lograr la electroneutralidad es necesario tener un mayor número de aniones en la región interlaminar. Los valores de x encontrados por varios autores están en el intervalo 0.1 - 0.5 (M^{2+}/M^{3+} entre 9/1 y 1/1). Sin embargo, el límite de valores de x para obtener HDLs puros puede ser más pequeño, típicamente $0.20 \leq x \leq 0.33$ ⁷. Este intervalo de valores de x es principalmente función del pH al cual el HDL es sintetizado, así como de la naturaleza de los cationes y de los aniones interlaminares. Un valor de x por fuera de este intervalo puede dar como resultado la formación de hidróxidos puros, además de la fase del HDL. En algunos casos, la formación de fases amorfas de Al^{3+} no es detectable por difracción de rayos X. En este caso, para determinar la composición estructural del HDL son necesarias otras formas de caracterizaciones como el análisis termogravimétrico, la microscopía electrónica o la resonancia magnética nuclear con rotación sobre el ángulo mágico del ^{27}Al ⁹. Los límites de composición de algunos materiales tipo HDL están dados en la Tabla 1.2. El parámetro de celda unidad a , calculado con la fórmula $a = 2d_{110}$ (difracción de rayos X), se puede considerar como un indicador de la no estequiometría con respecto a la formación de los HDLs puros. Para un octaedro ideal, $a = 2^{1/2} r_{M-O}$. Para el caso de un HDL, a es igual a $2^{1/2}[(1-x)r_{M^{2+}} + xr_{M^{3+}}]$, indicando una relación directa entre x y a ⁷.

Tabla 1.2. Intervalo de composición de algunos HDLs^{7, 35}

HDL	$x = M^{3+}/(M^{2+}+M^{3+})$	$R = M^{2+}/M^{3+}$
Mg ²⁺ - Al ³⁺ - OH	0.23 - 0.44	$3.4 \geq R \geq 1.2$
Mg ²⁺ - Al ³⁺ - CO ₃	0.10 - 0.50	$9.0 \geq R \geq 1.0$
Mg ²⁺ - Al ³⁺ - ClO ₄	0.20 - 0.33	$4.0 \geq R \geq 2.0$
Mg ²⁺ - Fe ³⁺ - CO ₃	0.15 - 0.27	$5.7 \geq R \geq 2.7$
Ni ²⁺ - Al ³⁺ - CO ₃	0.17 - 0.41	$4.0 \geq R \geq 1.4$
Ni ²⁺ - Al ³⁺ - ClO ₄	0.25 - 0.50	$3.0 \geq R \geq 1.0$
Ni ²⁺ - Cr ³⁺ - Cl	0.25 - 0.50	$3.0 \geq R \geq 1.0$
Ni ²⁺ - Cr ³⁺ - CO ₃	0.33 - 0.50	$2.0 \geq R \geq 1.0$
Zn ²⁺ - Al ³⁺ - Cl	0.20 - 0.50	$4.0 \geq R \geq 1.0$
Zn ²⁺ - Cr ³⁺ - Cl	0.25 - 0.33	$3.0 \geq R \geq 2.0$
Zn ²⁺ - Cr ³⁺ - CO ₃	0.25 - 0.35	$3.0 \geq R \geq 1.8$
Cu ²⁺ - Cr ³⁺ - Cl	0.30 - 0.38	$2.4 \geq R \geq 1.6$
Co ²⁺ - Fe ³⁺ - Cl	0.20 - 0.36	$4.0 \geq R \geq 1.8$
Co ²⁺ - Fe ³⁺ - CO ₃	0.25 - 0.50	$3.0 \geq R \geq 1.0$

1.2.1.3. Naturaleza de los aniones. La región interlamina de los HDLs contiene aniones, moléculas de agua y algunas veces otras especies neutras o cargadas. Prácticamente, no hay limitación en cuanto a la naturaleza de los aniones que compensan las cargas positivas de las láminas tipo brucita. Una de las mayores características de los HDLs es que en la mayoría de los casos se presentan enlaces débiles entre los iones o moléculas interlaminares y las láminas tipo brucita. En esta región interlamina se presenta un cierto grado de desorden que ha llevado a algunos autores a describirlo como un estado cuasi-líquido⁵. En la literatura se pueden encontrar numerosos aniones intercalados en HDLs³⁵⁻³⁷, dentro de los cuales se pueden mencionar los siguientes:

1. Aniones inorgánicos (halógenos y oxoaniones): F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, ClO₄⁻, NO₃⁻, OH⁻, CO₃⁻, SO₄²⁻, WO₄²⁻, S₂O₃²⁻, etc.
2. Isopolianiones: [V₄O₁₂]⁴⁻, [V₁₀O₂₈]⁶⁻, [Mo₇O₂₄]⁶⁻, etc.
3. Heteropolianiones: [PMo₁₂O₄₀]³⁻, [PW₁₂O₄₀]³⁻, [SiV₃W₉O₄₀]⁷⁻, [H₂W₁₂O₄₀]⁶⁻, etc.

4. Aniones complejos: $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, etc. y complejos metalo-orgánicos (ftalocianinas, porfirinas, etc.).
5. Ácidos orgánicos (carboxilatos y surfactantes aniónicos): adípico, oxálico, malónico, sebácico, alquilsulfatos, alquilsulfonatos, etc.
6. Compuestos laminares: clorita, $(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al})_6[(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$, etc.

Los ejemplos de HDLs con más de un anión interlaminar son muy raros. De acuerdo con Pinnavaia y col.³⁸ la presencia de varios aniones en el espacio interlaminar no es energéticamente favorable. Sin embargo, uno de los problemas más comunes en la síntesis de HDLs con aniones distintos del carbonato, es precisamente la contaminación por moléculas de CO_2 presentes en la solución acuosa³⁹. Estas moléculas de CO_3^{2-} una vez en la estructura de los HDLs son altamente estables debido a la formación de enlaces de hidrógeno muy fuertes. Por esta razón, casi todos los HDLs naturales contienen CO_3^{2-} en la región interlaminar y la mayoría de los HDLs preparados sintéticamente también contienen CO_3^{2-} hasta cierto grado. Es por eso que para preparar HDLs con aniones distintos del CO_3^{2-} es necesario trabajar bajo atmósferas inertes y emplear agua desgasificada y desionizada en todos los pasos de la síntesis. Muchos de los aniones presentes en los HDLs, especialmente los de carga baja (i.e. Cl^- , NO_3^- , F^-) pueden ser fácilmente intercambiados por otros aniones. En el caso de la hidrotalcita se ha encontrado el siguiente orden de selectividad de aniones⁴⁰, donde los aniones divalentes son más estables al intercambio en el HDL que los monovalentes:

Monovalentes: $\text{OH}^- > \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{NO}_3^- > \text{I}^-$

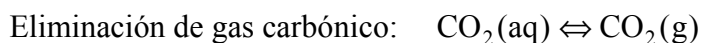
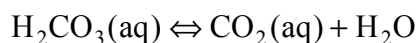
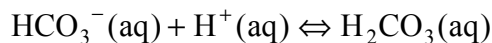
Divalentes: $\text{CO}_3^{2-} > \text{SO}_4^{2-}$

Es así como muchos HDLs con aniones monovalentes interlaminares son frecuentemente usados como precursores para procesos de intercalación de aniones de mayor carga negativa. A pesar de la estabilidad del anión carbonato en los HDLs, este puede ser intercambiado a valores de pH bajos, donde es eliminado en forma de CO_2 permitiendo así el intercalamiento de otros aniones⁴¹. Este proceso de eliminación del CO_3^{2-} se puede

entender por medio del equilibrio químico del gas carbónico-ácido carbónico que consiste de las siguientes reacciones:



Formación/descomposición del ácido carbónico:



La distribución de las especies en equilibrio como función del pH se puede observar en la Figura 1.4.

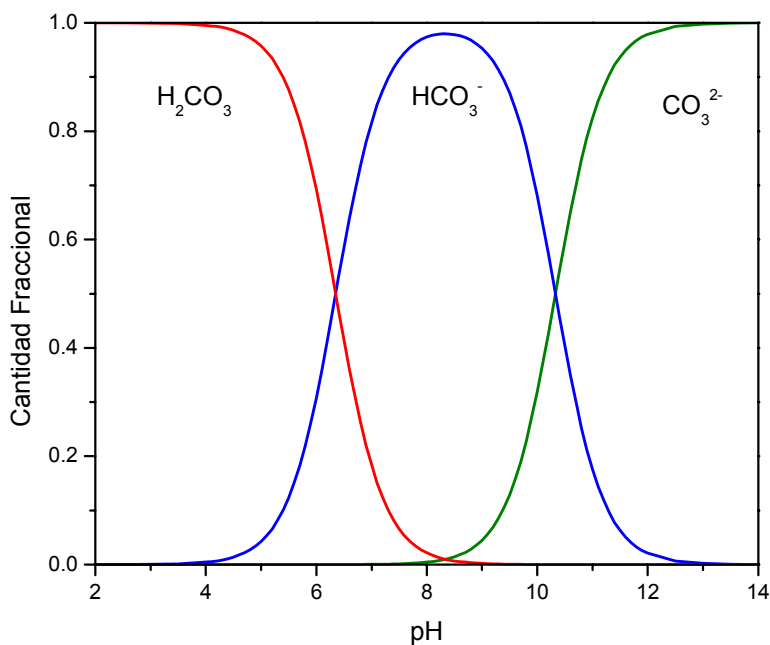


Figura 1.4. Distribución de las especies en el equilibrio dióxido de carbono - ácido carbónico como función del pH

Existen diferentes factores que influyen en el espesor interlaminar (distancia entre dos capas seguidas en un HDL), entre los cuales se encuentran el tamaño, el número y la orientación de los aniones, así como de la fuerza de las interacciones entre los aniones y las

capas de los HDLs⁴². Algunos ejemplos de distancias interlaminares para distintos tipos de especies orgánicas e inorgánicas intercaladas en HDLs, están dadas en la Figura 1.5.

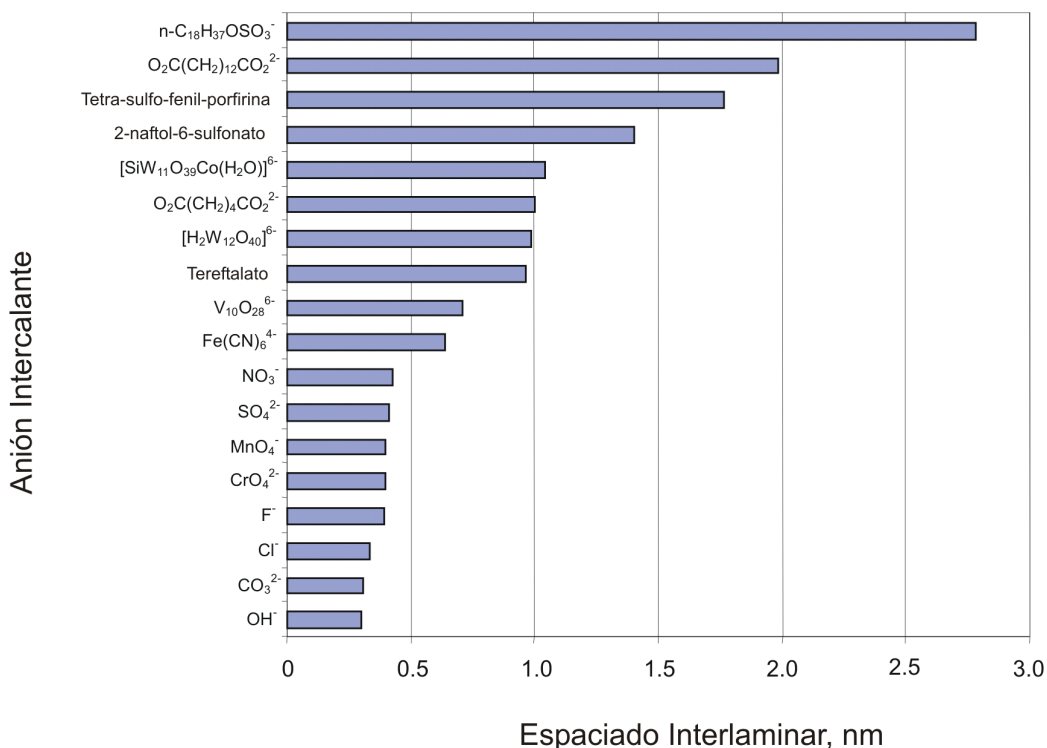


Figura 1.5. Espaciado interlaminar de algunos aniones intercalados en HDLs

1.2.1.4. Contenido de agua. Se han observado dos tipos de agua en los HDLs. Así, se tienen moléculas de agua interlaminar en los sitios que no son ocupados por los aniones, y moléculas de agua externa, las cuales están físicamente adsorbidas en la parte externa de los cristalitos del HDL (agua extrínseca). En el primer caso las moléculas de agua hacen parte de la estructura cristalina del HDL y su cantidad depende principalmente de la naturaleza y la cantidad de aniones presentes en la región interlaminar. En el segundo caso la cantidad de agua depende de la humedad relativa de la atmósfera en la cual se encuentre el HDL³⁵. En la Figura 1.6 se pueden observar esquemáticamente los distintos dominios en los cuales las moléculas de agua pueden estar presentes en los HDLs.

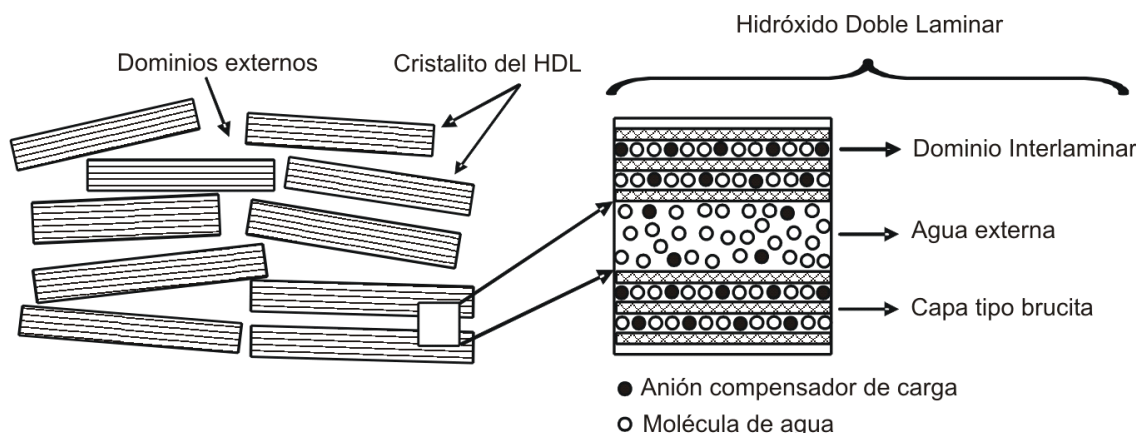


Figura 1.6. Vista esquemática de los dominios del agua presente en los HDLs, interlaminar y extrínseca³⁵

Usualmente la cantidad de agua se determina por medidas termogravimétricas de pérdida de peso, asumiendo que la pérdida de peso por debajo de 373 K se debe al agua físicamente adsorbida⁷. Sin embargo, es posible calcular la cantidad máxima de agua interlaminar restando el número de sitios ocupados por los aniones del total de sitios presentes en la región interlaminar, asumiendo una configuración de empaquetamiento cerrado de los átomos de oxígeno. Algunas fórmulas han sido propuestas por varios autores y la Tabla 1.3 muestra algunas de ellas para calcular el contenido de agua del HDL de NiMgAl-CO₃.

Tabla 1.3. Número de moléculas de agua experimental y calculado en la fórmula química general para algunos HDLs de NiMgAl-CO₃, $x = 0.29$ ⁹

Referencia	Fórmula*	m calculado	m experimental
Mascolo y Marino ⁴³	$m = 0.81 - x$	0.520	0.530 ± 0.020
Miyata ³⁹	$m = 1 - Nx/n$	0.565	
Taylor ⁴⁴	$m = 1 - 3x/2 + d$	0.690	

* m y x corresponde a los valores dados en la fórmula química general de los HDLs en la sección 1.2.1. Para la fórmula de Miyata, N es el número de sitios ocupados por los aniones y n es la carga del anión (para el CO₃²⁻ $m = 1 - 3x/2$). En la fórmula de Taylor, d es 0.125.

En algunos casos es difícil evaluar exactamente la cantidad de agua interlaminar. Por ejemplo, los HDLs con aniones nitrato o carbonato pueden llegar a perder hasta la tercera parte del agua interlaminar entre 273 y 373 K. Otros problemas también se presentan en el cálculo del valor de m , especialmente cuando el cristalito de los HDLs tienen dimensiones pequeñas ya que se puede llegar a tener grandes cantidades de agua físicamente adsorbida. Además, se hace muy difícil el estudio del contenido de agua por análisis térmico debido al solapamiento parcial de los procesos de deshidratación y deshidroxilación del HDL⁷. Yun y Pinnavaia⁴⁵ estudiaron el contenido de agua de los HDLs de MgAl-CO_3 ($\text{Mg/Al} = 2, 3, \text{ y } 4$). Ellos encontraron que el agua externa se pierde fácilmente por calentamiento a 333 K, y el agua interlaminar por encima de 423 K y hasta 513-553 K. Esta última temperatura es mayor al incrementarse el contenido de Al^{3+} .

1.2.1.5. Otras especies interlaminares. Otras moléculas distintas del agua también pueden estar presentes en el espacio interlaminar de los HDLs, aunque no es tan común como en el caso de las arcillas catiónicas. Por ejemplo, algunos autores han mostrado procesos de hinchamiento de HDLs naturales con etilenglicol o glicerol. Esta propiedad de los HDLs de expandir sus láminas en presencia de algunos de estos compuestos ha sido aprovechada por algunos investigadores como paso preliminar para la intercalación de distintos tipos de aniones en los HDLs⁴⁶⁻⁴⁷. Otras especies neutras también se pueden presentar en el espacio interlaminar. Tal es el caso de moléculas de peróxido de hidrógeno⁴⁸, así como también de compuestos neutros de pares catión-anión que han sido encontrados en HDLs naturales como por ejemplo: MgSO_4 , NiSO_4 y Na_2SO_4 ³⁵. Algunas especies resultantes de procesos de descomposición como el MoO_4^{2-} y el Co(OH)_3 también se han encontrado en la región interlaminar de los HDLs, tal y como se muestra en el capítulo 5. El estudio de los HDLs intercalados con polímeros es un área nueva e interesante para la síntesis de nanocompuestos que ofrecen numerosas posibilidades⁴⁹.

1.3. CARACTERIZACION DE LOS HDLs

Hoy en día existen muchas técnicas que pueden ser usadas para la caracterización de los HDLs; algunas de ellas son generalmente usadas como análisis de rutina y entre las cuales se encuentran: difracción de rayos X (XRD), espectroscopía de infrarrojo (IR), isothermas de adsorción-desorción con moléculas modelo, microscopía electrónica de barrido (SEM) y de transmisión (TEM), análisis termogravimétrico (TGA) y diferencial (DTA). Otras técnicas más específicas incluyen resonancia paramagnética electrónica (EPR), resonancia magnética nuclear (NMR), resonancia de espín electrónica (ESR), espectroscopia ultravioleta-visible (UV-vis), espectroscopia de absorción de rayos X de estructura fina (EXAFS), espectroscopia de absorción de rayos X de estructura de borde cercano (XANES), espectroscopia electrónica de rayos X (XPS), espectroscopia Raman, espectroscopia de Mössbauer y susceptibilidad magnética. Muchos de los detalles de los aspectos teóricos y experimentales de cada una de estas técnicas se pueden encontrar en manuales especializados. En esta sección se hará énfasis en las técnicas más utilizadas para la caracterización de los HDLs.

1.3.1. Difracción de rayos X

La difracción de rayos X (XRD) es quizás la técnica más importante y la más usada para la identificación de los HDLs. La XRD en monocristales ha sido llevada a cabo únicamente en contados HDLs naturales dependiendo de la disponibilidad de los mismos. La XRD en polvos (PXRD) es la única empleada para la mayoría de los HDLs naturales y sintéticos. Las reflexiones obtenidas de muestras de polvos orientadas al azar no son por lo general lo suficientemente definidas como para realizar un indexado adecuado del HDL. Estos problemas se presentan debido a una pobre cristalización de los HDLs, dando como resultado líneas de difracción anchas y asimétricas. Otro aspecto que puede influir en la simetría y en las intensidades relativas observadas es el grado de desorden mostrado en el apilamiento de las capas de los HDLs⁷. Bellotto y col.⁵⁰ realizaron un estudio

crystallográfico (indexado, topología, orden de los cationes, secuencia de apilamiento, etc.) de varios HDLs por medio de diferentes técnicas y métodos. Un difractograma típico de una hidrotalcita sintética se puede observar en la Figura 1.7

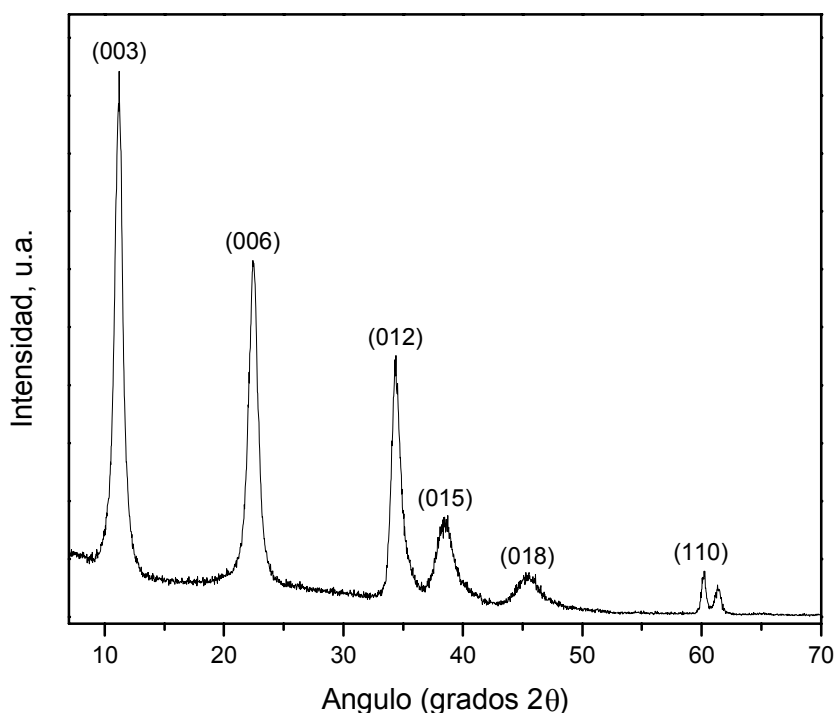


Figura 1.7. Difractograma de rayos X en polvos de una muestra de un HDL sintético de Mg_4Al-CO_3

En la XRD el parámetro que se mide experimentalmente es el ángulo de difracción de los rayos X (θ) en contacto con los átomos de las capas en la estructura del HDL. La distancia entre estas capas (d) está relacionada con el ángulo de difracción a través de la ley de Bragg: $n\lambda = 2d\sin\theta$, donde n es el orden de la difracción y λ es la longitud de onda de los rayos X. En el difractograma de rayos X de un HDL con una simetría 3R, la primera reflexión ($2\theta \sim 11.20^\circ$) se puede identificar como d_{003} o espaciado basal (c_0). Este espaciado basal es el resultado de la separación entre dos capas tipo brucita adyacentes, tal y como se muestra en la Figura 1.2. Esta distancia es característica para cada tipo de HDL y

corresponde a la suma del espacio libre interlaminar (ELI) y el espesor de una capa tipo brucita (~ 0.47 nm). Cualquier cambio en el ELI, ya sea por modificaciones debidas a intercambios aniónicos, procesos de pilarización o intercalamiento, procesos térmicos o de hinchamiento, se refleja directamente en un cambio en la posición de la línea de difracción d_{003} . Otras líneas de difracción de mayor orden, correspondientes a valores de $n = 2, 3$, etc. (i.e. d_{006} , d_{009}), aparecen como líneas igualmente espaciadas a valores más grandes de 2θ . El verdadero valor del parámetro c es un múltiplo de c_0 ($c = 3c_0$ para la simetría $3R$), y depende de la secuencia de apilamiento de las capas tipo brucita (ver sección 1.2.1). Además de las reflexiones basales $[00l]$, se pueden encontrar otros picos menos intensos, por lo general asimétricos y no basales, a valores angulares mucho más grandes. La línea de difracción observada a valores de 2θ de aproximadamente 60° ($d \sim 0.15$ nm) se ha indexado como $[110]$. Esta reflexión es independiente del tipo de apilamiento de capas y puede ser utilizada para el cálculo del parámetro de celda unidad a ($a \sim 2d_{110}$)⁷.

Con la reflexiones en d_{00l} también se puede obtener información de la cristalinidad de la muestra del HDL ya que existe una relación inversamente proporcional entre el ancho de estas líneas y el grado de cristalinidad. Si se asume que los aniones dentro de la región interlaminar se encuentran bien ordenados, se puede tener una relación cuantitativa dada por la ecuación de Scherrer: $D = 0.1\lambda K / \beta \cos\theta$, donde D es el tamaño medio del cristalito (nm) a lo largo del plano basal c , λ es la longitud de onda de la fuente de rayos X, K es una constante cercana a la unidad, β es el ancho a una altura media de la línea de difracción dada en radianes y θ es el ángulo de difracción⁵¹.

El tamaño medio del cristalito calculado con la ecuación de Scherrer puede ser usado a su vez en la estimación del área superficial externa (S_{ext}) de los cristalitos mediante la siguiente ecuación: $S_{ext} = 6/D\delta$, donde D es el diámetro promedio de partícula (asumiendo partículas esféricas) y δ es la densidad del cristal. Por ejemplo, Rives⁵² obtuvo un valor de $20 \text{ m}^2/\text{g}$, partiendo de un valor experimental de $D = 150$ nm y tomando en cuenta que la densidad de la hidrotalcita es aproximadamente 2 g/cm^3 .

1.3.2. Caracterización por infrarrojo

El IR es una herramienta muy útil para identificar la presencia de aniones no deseados o impurezas en la región interlamilar del HDL. Adicionalmente se puede obtener información acerca de la orientación y de los enlaces formados por los aniones. La técnica de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) es quizás la técnica más usada para compuestos oxo-moleculares desde CO_3^{2-} , SO_4^{2-} y CrO_4^{2-} hasta polioxometalatos. Más detalles sobre la aplicación de la técnica de infrarrojo para el estudio de los HDLs se pueden encontrar en una revisión recientemente publicada⁵³.

1.3.3. Isotermas de adsorción-desorción

Las isotermas de adsorción-desorción con moléculas de prueba pueden proveer información cuantitativa sobre las propiedades texturales tales como área superficial (externa e interlamellar), la estructura y distribución de los poros de los HDLs. El área superficial se puede obtener de la isoterma de adsorción aplicando la ecuación de Brunauer-Emmet-Teller (BET)⁵⁴, el área y volumen de microporos con el método t-plot⁵⁵⁻⁵⁶ y la distribución de tamaños de mesoporos con el método de Barret-Joyner-Halenda (BJH)⁵⁷. Recientemente se ha estudiado la distribución de tamaño de microporos (MPSD) de diferentes HDLs intercalados con diversos métodos⁵⁸. Entre estos métodos para determinar la MPSD están el método MP⁵⁹⁻⁶⁰, el método de Horvath-Kawazoe⁶¹⁻⁶², el método de Dubinin-Radushkevich⁶³ y el método de Zhu y col.⁶⁴, entre otros⁶⁵⁻⁶⁶.

1.3.4. Análisis térmicos

Los métodos de análisis termogravimétrico (TGA) y térmico diferencial (DTA) constituyen también una herramienta valiosa para la caracterización de los modos de descomposición térmica de materiales tipo HDLs. El comportamiento térmico de los HDLs se caracteriza generalmente por presentar dos transiciones⁷:

1. La primera transición es endotérmica y se observa a bajas temperaturas (370-570 K), correspondiente a la pérdida de agua interlaminar sin un colapso de la estructura del HDL. Este paso es completamente reversible.
2. La segunda transición también es endotérmica y ocurre a temperaturas más altas (620-750 K). Esta transición es debida a la pérdida de los grupos hidroxilos presentes en las capas tipo brucita, así como también de los aniones interlaminares.

Estas dos transiciones dependen cuantitativamente y cualitativamente de muchos factores tales como: la relación M^{2+}/M^{3+} , el tipo de aniones interlaminares, tratamientos a bajas temperaturas (hidratación, secado) y la atmósfera en la cual se realice el tratamiento térmico. La influencia de estos factores en el estudio de HDLs ha sido revisada recientemente por Rives⁶⁷.

1.3.5. Otras técnicas

Otras técnicas han sido utilizadas en el estudio de materiales tipo HDL, entre las cuales se encuentran: ESR para la caracterización de HDLs que contienen Cu en su estructura⁶⁸, NMR en estado sólido⁶⁹, Raman⁵³, EPR⁶⁹, SEM⁵², TEM⁵², y espectroscopia Mössbauer⁷⁰. Análisis con XANES⁷¹ y UV-Vis⁷² se han aplicado al estudio de HDLs de ZnCr. El análisis con UV-Vis es particularmente útil cuando los HDLs son utilizados en aplicaciones fotocatalíticas. Los análisis con EXAFS⁷³⁻⁷⁴ se han utilizado en el estudio de HDLs intercalados con polioxometalatos. También se han llevado a cabo medidas de susceptibilidad magnética en algunos HDLs⁷⁵⁻⁷⁶.

1.4. SINTESIS DE LOS HDLs

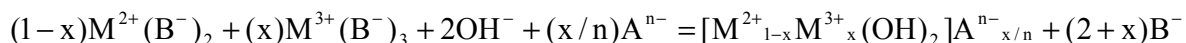
Los HDLs pueden ser sintetizados usando varias técnicas; sin embargo, esto no significa que sea fácil obtener compuestos puros, sino que diferentes métodos pueden ser adoptados dependiendo de la composición requerida. Los materiales tipo HDLs son generalmente sintetizados a través de reacciones de precipitación como por ejemplo: el método sal-óxido, el método sal-base, el método sal-hidróxido o hidrólisis inducida, la síntesis con urea y la

electrosíntesis. En otros métodos como el método sol-gel, la deslaminación-reapilamiento, la síntesis por química suave o ‘chimie douce’, los métodos hidrotérmicos y la síntesis por reconstrucción del HDL, la formación del HDL probablemente se lleva a cabo a través de reacciones de disolución-coprecipitación. Además de las reacciones de precipitación, se tienen también los métodos por intercambio aniónico, los cuales han sido ampliamente utilizados en la síntesis de HDLs pilareados o intercalados, especialmente cuando los métodos basados en reacciones de precipitación no pueden ser aplicados o son muy complejos.

Teniendo en cuenta consideraciones estructurales y desde un punto de vista práctico, los métodos por coprecipitación parecen ser los más útiles, ya que permiten la síntesis de grandes cantidades de HDLs. Sin embargo, para obtener materiales puros, las condiciones de coprecipitación no son estrictamente requeridas porque algunos problemas presentados durante la precipitación pueden ser corregidos por medio de procesos de envejecimiento o tratamientos hidrotérmicos. Para obtener HDLs puros es necesario cumplir con varios requisitos, entre los cuales se tiene la relación correcta de cationes y aniones. Algunos valores comúnmente usados de esta relación son los siguientes: $0.2 \leq x \leq 0.4$ y $1/n \leq A^{n-}/M^{3+} \leq 1$. La concentración del anión debe ser la más alta de las especies presentes en la solución, además de esto el anión debe presentar una alta afinidad hacia el HDL. En la síntesis de HDLs intercalados con aniones distintos del carbonato llevadas a cabo a valores de pH relativamente altos, la contaminación por CO₂ puede ser un problema serio. En estos casos es necesario trabajar en condiciones libres de CO₂, típicamente en atmósfera de nitrógeno. Recientemente, se ha observado que la utilización de hidróxido de amonio en vez del hidróxido de sodio como agente precipitante, reduce apreciablemente la contaminación por CO₂ sin necesidad de utilizar atmósferas inertes⁷⁷. En el capítulo 3 se presenta un estudio termodinámico de la síntesis de los HDLs por métodos de coprecipitación.

1.4.1. Método sal-base

El método sal-base es sin lugar a dudas el método más utilizado para la preparación de HDLs. Este método es usualmente llamado: síntesis por coprecipitación^{7, 35}. El término coprecipitación significa que al menos dos hidróxidos metálicos precipitan simultáneamente en una relación fija determinada por la solución inicial. Este término es a menudo usado sin un conocimiento preciso del mecanismo real de la reacción. Los primeros HDLs sintéticos fueron preparados con el método sal-base²⁻⁴. Desde entonces, numerosos trabajos se han publicado en la literatura haciendo uso de este método, principalmente en dos formas diferentes: precipitación a pH constante y precipitación a pH variable. Una reacción química general que representa este método es la siguiente:



1.4.1.1. Precipitación a pH variable. Este método se puede llevar a cabo de dos formas:

1. Aumentando el pH. Una manera muy simple de preparar HDLs es llevando a cabo una titulación potenciométrica de una solución de las sales de los metales con una solución básica de un hidróxido o carbonato de un metal alcalino. La primera hidrotalcita sintética fue preparada por Feitknecht²⁻³ quien realizó una titulación de soluciones muy diluidas de cloruros de Mg y Al (0.01-0.1 M) con una solución cáustica también diluida, hasta un pH de 10. Los iones cloro y sodio fueron separados con una membrana de diálisis.
2. Disminuyendo el pH. Otra forma de preparar HDLs es adicionando la solución ácida de metales a una solución alcalina de un hidróxido⁷⁸. Con este método se han preparado HDLs de NiAl-CO₃⁷⁹ y de LiAl-CO₃¹⁴. Sin embargo, la cristalinidad de los compuestos obtenidos puede ser muy pobre, pero se puede mejorar con tratamientos hidrotérmicos.

1.4.1.2. Precipitación a pH constante o coprecipitación. La precipitación a pH constante es hasta ahora el método de síntesis más usado para preparar varios tipos de HDLs⁸⁰. Para la síntesis por coprecipitación es necesario adicionar al mismo tiempo una solución de las

sales de los cationes metálicos con una solución alcalina. En comparación con el método de precipitación a pH variable, la síntesis por coprecipitación tiene la desventaja de requerir de un reactor más complicado con controladores de temperatura, de pH y de los flujos de las soluciones³⁵. Adicionalmente, puede ser necesario el uso de una atmósfera inerte, en el caso de la síntesis de HDLs con aniones distintos del CO_3^{2-} . Sin embargo, la ventaja es que se obtienen unos materiales más homogéneos y más versátiles en cuanto al control de las condiciones. La coprecipitación puede ser llevada a cabo en condiciones de baja o alta supersaturación.

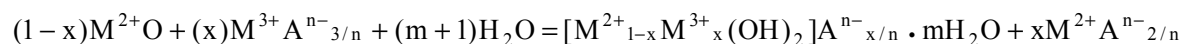
1. Baja supersaturación. Este es quizás el método usado más frecuentemente y requiere del uso de equipos experimentales con controles apropiados. Las condiciones típicas en un experimento son: un pH de 7 a 10, una temperatura de 333 a 353 K, bajas concentraciones de reactivos y bajos flujos de las corrientes.
2. Alta supersaturación. En este caso la precipitación se puede llevar a cabo en los mismos equipos anteriormente descritos, incrementando las concentraciones de las soluciones y las velocidades de adición. Las preparaciones en condiciones de alta supersaturación por lo general dan como resultado materiales de baja cristalinidad, quizás por el gran número de núcleos de cristalización. Sin embargo, este método ha sido ampliamente utilizado para la síntesis de fases de compuestos tipo HDLs usadas como precursores de catalizadores típicamente para la preparación de óxidos metálicos mezclados. En este caso la cristalinidad de los precipitados del HDL no es un parámetro crucial.

Algunos ejemplos de preparación de HDLs en condiciones de baja y alta supersaturación han sido presentados por Cavanni y col.⁷.

1.4.2. Método sal-óxido

Este método fue desarrollado por Boehm y col.⁸¹ para la síntesis de un HDL de ZnCr-Cl y luego adaptado por de Roy y col.^{35, 71} para la síntesis de HDLs de ZnCr-NO_3 , ZnAl-Cl y ZnAl-NO_3 . Este método de síntesis se ha denominado método sal-óxido debido a la naturaleza de los reactivos, y consiste en la reacción de una suspensión del óxido del metal

divalente con una solución de la sal del metal trivalente y el anión a intercalar. Una ecuación general que describe este método es:



Experimentalmente, este método consiste en adicionar pequeños volúmenes de una solución de la sal del metal trivalente en períodos constantes de tiempo a una suspensión acuosa del óxido del metal divalente hasta que el pH alcanza un valor constante. La reacción es llevada a cabo a temperatura constante y bajo agitación. Este método tiene dos limitantes principales: 1) Se debe tener un óxido del metal divalente que reaccione con una solución del metal trivalente pero que no lo haga rápidamente con el agua; 2) el metal trivalente debe formar una sal soluble con el anión a intercalar. Teniendo en cuenta estas consideraciones, sería imposible preparar por este método un HDL de ZnAl-CO₃ y ZnCr-CO₃ ya que es muy difícil formar el carbonato de aluminio o de cromo, porque estos cationes precipitarían como hidróxidos o hidroxicarbonatos en presencia del carbonato¹⁶.

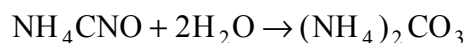
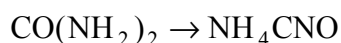
1.4.3. Método sal-hidróxido o hidrólisis inducida.

El método sal-hidróxido consiste de dos pasos principales. En el primero, el hidróxido de uno de los cationes metálicos (usualmente el catión trivalente) es precipitado a un pH más bajo que el de precipitación del otro catión (usualmente el cation divalente)³¹. El segundo paso consiste en la adición lenta de este precipitado a una solución de la sal del metal divalente a un pH constante, induciendo la liberación controlada de especies del metal trivalente y la formación del HDL. En un caso práctico, la suspensión acuosa del hidróxido del metal trivalente de una concentración aproximada de 0.025 M, se adiciona a una solución acuosa de la sal del metal divalente con una concentración entre 0.04 y 0.12 M. El pH es controlado por medio de la adición de una solución acuosa de NaOH, típicamente 2.5 M. Este método tiene como ventaja la reducción del tiempo de reacción. Una reacción general que representa este método es:



1.4.4. Síntesis con urea

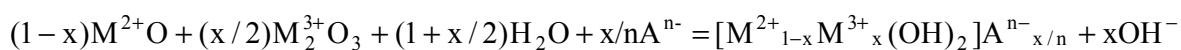
Este método fue propuesto recientemente por Constantino y col.⁸² y se basa principalmente en las propiedades particulares de la urea como agente para la precipitación de hidróxidos de metales (es una base débil de Brönsted, altamente soluble en agua y su velocidad de hidrólisis puede ser fácilmente controlada manipulando la temperatura de reacción). Las reacciones presentes en la hidrólisis de la urea son:



La hidrólisis de amonio hacia amoníaco y del carbonato hacia carbonato de hidrógeno da como resultado un pH de aproximadamente 9. Este pH es adecuado para la precipitación de un gran número de hidróxidos de metales. Con este método fue posible obtener microcristales de HDLs de tamaño uniforme, buen grado de cristalinidad y con la estequiometría requerida. Los mismos autores obtuvieron los siguientes HDLs: MgAl-CO₃, ZnAl-CO₃ y NiAl-CO₃. En una reacción típica, la urea sólida se adiciona a una solución de los cloruros de los metales di y trivalentes (0.5 M), con una relación $\text{M}^{3+}/(\text{M}^{2+} + \text{M}^{3+})$ igual a 0.33. La adición de urea es realizada hasta que la relación de urea/ $(\text{M}^{2+} + \text{M}^{3+})$ alcanza el valor de 3.3. Los HDLs obtenidos presentan buenos resultados en cuanto a cristalinidad, especialmente cuando las soluciones son mantenidas a 363-373 K luego de 24-36 h de precipitación. Una de las desventajas de este método es que sólo es posible la intercalación del anión carbonato. Además, parece ser que con este método es difícil preparar HDLs con cationes como el Cr^{3+} y el Cu^{2+} en su estructura.

1.4.5. Métodos hidrotérmicos y por reconstrucción

En términos generales los métodos hidrotérmicos y de reconstrucción de HDLs pueden ser considerados similares. Una ecuación química general que los representa es:

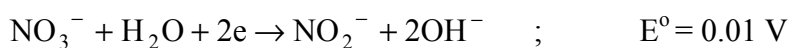


Roy y col.⁸³ fueron los primeros en publicar una síntesis de una hidrotalcita (MgAlCO_3) por métodos hidrotérmicos. En esta síntesis, ellos partieron de una mezcla mecánica de MgO y Al_2O_3 , o de mezclas de óxidos ($\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$) obtenidas de la descomposición de mezclas de los nitratos de magnesio y de aluminio. Estas mezclas fueron entonces tratadas en una autoclave a temperaturas por debajo de los 598 K, con una presión total entre 13 y 130 MPa, una presión parcial del CO_2 entre 0.7 y 133.3 MPa, y con una presión parcial del agua entre 6.7 y 133.0 MPa. Estos autores obtuvieron la hidrotalcita junto con la magnesita y la hidromagnesita. También se han sintetizado HDLs de MgAl-CO_3 y MgAl-OH , partiendo de las mezclas mecánicas de los óxidos de los metales^{43, 84}.

El método por reconstrucción es específico de los HDLs y se basa en el “efecto memoria”, el cual se puede describir como la capacidad de los óxidos metálicos mezclados obtenidos de la descomposición térmica de los HDLs que contienen aniones volátiles (CO_3^{2-} , NO_3^- , Cl^- , etc.) para reconstruir la estructura original después de adsorber varios aniones⁸⁵ o por simple exposición al aire⁸⁶⁻⁸⁷. De esta manera, se pueden obtener materiales tipo HDL mezclando una suspensión de los óxidos metálicos con una solución de la sal del anión a intercalar a una temperatura por debajo de 353 K, en una atmósfera libre de CO_2 (para HDLs libres del anión carbonato) y bajo agitación. El punto crítico en este método es la temperatura de descomposición térmica del HDL, la cual debe garantizar la descomposición del HDL y al mismo tiempo evitar la formación de espinelas estables^{85, 88}. Esta temperatura depende principalmente de la composición del HDL y de la naturaleza del metal trivalente⁸⁹. Por ejemplo, la temperatura preferida de descomposición de HDLs de MgAl es de aproximadamente 773 K. Sato y col.⁹⁰ encontraron una correlación entre la facilidad de reconstitución del HDL y la dificultad termodinámica de hidratación del metal divalente. De esta manera, los óxidos de MgAl y MgFe reconstituyen la estructura del HDL mucho más fácilmente que los óxidos de CoAl , NiAl y NiFe . Un estudio más detallado de la termodinámica de los métodos hidrotérmicos y de reconstrucción del HDL se presenta en el capítulo 3.

1.4.6. Métodos electroquímicos

La síntesis de HDLs ha sido llevada a cabo por métodos electroquímicos, por ejemplo, a través de la reducción de óxidos de NiCo con peróxido de hidrógeno³⁵. Indira y col.⁹¹⁻⁹² también sintetizaron por vía electroquímica HDLs de NiM³⁺ (M³⁺ = Cr, Al, Mn o Fe). En este método, los HDLs son sintetizados en un proceso de deposición de un solo paso por reducción catódica de las soluciones de los nitratos de los metales (0.3 M, Ni²⁺:M³⁺ = 3:1). La electrodeposición es llevada a cabo a temperatura ambiente por un periodo de 4 h. En las reacciones de reducción catódica pueden existir dos clases principales para la generación de iones hidroxilos:



Ambas reacciones pueden potencialmente provocar la deposición del HDL en la superficie de este electrodo. Aunque los resultados obtenidos no son muy buenos desde el punto de vista de la cristalinidad del HDL, este método puede ser muy interesante en la preparación de electrodos modificados con HDLs.

1.4.7. Método sol-gel

López y col.⁹³ prepararon HDLs de MgAl con el método sol-gel. Este método se lleva a cabo a través de una reacción entre una solución alcohólica de etóxido de magnesio, disuelto en una pequeña cantidad de HCl, con una solución alcohólica de tri-sec-butoxido de aluminio (o acetilacetato de aluminio). Esta mezcla fue sometida a un proceso de reflujo y agitación constante hasta la formación de un gel. Con este método se pueden obtener HDLs con una cristalinidad relativamente alta.

1.4.8. Síntesis por química suave o ‘chimie douce’

Con este método fue posible la síntesis de HDLs de NiFe-CO₃⁹⁴ y NiCo-CO₃⁹⁵. El procedimiento de preparación del HDL consta de dos pasos principales: la formación de la fase precursora a través de reacciones del estado sólido a altas temperaturas y la formación del HDL a través de las reacciones de química suave (reacciones de hidrólisis y de reducción). En un caso específico, el HDL de NiCo-CO₃ es obtenido a través de los siguientes pasos:

1. $(1/2)\text{Na}_2\text{O} + (1-x)\text{NiO} + (x/2)\text{Co}_2\text{O}_3 + (1/4 - x/4)\text{O}_2 \rightarrow \text{NaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$
(precursor), NaNi_{0.70}Co_{0.30}O₂ para x = 0.3
2. El precursor es reducido en un medio (NaClO + KOH) dando como resultado el γ oxi-hidróxido: H_{0.20}Na_{0.12}K_{0.21}Ni_{0.70}Co_{0.30}O₂·0.47H₂O
3. Este último material es finalmente reducido en presencia de H₂O₂ y de una sal de sodio del anión a intercalar. El producto final es un HDL de formula:
[Ni_{0.70}Co_{0.30}(OH)₂](CO₃)_{0.15}·0.50H₂O.

A pesar de ser un método innovador, la síntesis por química suave parece estar restringida a la preparación de muy pocos HDLs de Ni.

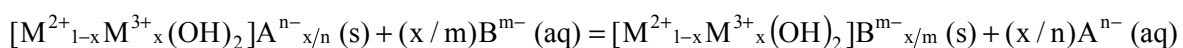
1.4.9. Síntesis por deslaminación y reapilamiento

Leroux y col.⁹⁶ lograron recientemente deslaminar una HDL de ZnAl usando un método en dos pasos: intercambio del HDL con un surfactante aniónico, seguido por una reacción en medio alcohólico bajo reflujo. Una vez que los sólidos obtenidos del proceso de deslaminación son puestos en contacto con una solución acuosa del anión a intercalar, es posible regenerar el HDL por reapilamiento de las láminas. El HDL obtenido de esta manera presenta una buena cristalinidad. Usando un método similar, Hibino y Jones⁹⁷ deslaminaron HDLs de MgAl-glicina en una solución de formamida y bajo agitación.

1.4.10. Métodos por intercambio aniónico

Las arcillas aniónicas son también buenos materiales de intercambio aniónico con capacidades de intercambio aniónico de aproximadamente 3.0 meq/g⁸⁸. Desde el punto de vista termodinámico, estas propiedades de intercambio dependen principalmente de las interacciones electrostáticas entre las láminas tipo brucita cargadas positivamente y los aniones interlaminares, y de la energía libre involucrada en los cambios de hidratación⁹⁸⁻⁹⁹.

Teniendo en cuenta la selectividad aniónica mostrada por la hidrotalcita (ver sección 1.2.1.3) se puede decir que los HDLs que contienen los aniones I^- , NO_3^- , Br^- y Cl^- son los mejores precursores para reacciones de intercambio. Una reacción general que describe el proceso de intercambio aniónico es:



En términos cinéticos, el intercambio aniónico depende del tamaño, de la carga y de la geometría, tanto del anión sustituido como del que va a ser intercalado¹⁰⁰⁻¹⁰¹. Las reacciones de intercambio son llevadas a cabo simplemente por agitación de una suspensión del HDL en presencia de una solución concentrada del anión a ser intercalado (~0.1 M) y que generalmente se encuentra de 10 a 20 veces en exceso. Otro aspecto muy importante es el pH al cual se realiza el intercambio, el cual puede resultar beneficioso y en otros casos desfavorecer el intercambio aniónico. Además, este pH debe ser compatible con el intervalo de estabilidad del HDL usado como precursor y del anión intercalante.

Además del método de intercambio directo previamente descrito se han observado otros dos métodos indirectos de intercambio aniónico en los HDLs: el método de intercambio aniónico por eliminación ácida y el intercambio aniónico por formación de una sal de un surfactante. En el método por eliminación ácida las especies intercaladas son eliminadas por reacción en medio ácido, de manera similar a como el anión carbonato es eliminado en forma de CO_2 (ver sección 1.2.1.3). En este método son utilizados principalmente precursores de HDLs con los aniones carbonato o tereftalato¹⁰²⁻¹⁰⁵. Los primeros ejemplos de intercambio aniónico por eliminación ácida fueron mostrados por Bish⁴¹, quien utilizó

HDLs naturales de NiAl-CO_3 y MgAl-CO_3 . Por medio de reacciones de intercambio aniónico con las soluciones de los ácidos HCl , HNO_3 y H_2SO_4 0.01M, fue posible intercalar los aniones Cl^- , NO_3^- y SO_4^{2-} respectivamente. Las principales desventajas de este método son la disolución parcial de las láminas del HDL en medio ácido y la posibilidad de precipitación de los carbonatos de los cationes divalentes. El intercambio aniónico por formación de una sal de un surfactante fue recientemente propuesto por Crepaldi y col.¹⁰⁶. En este método se utiliza como precursor un HDL intercalado con un surfactante aniónico (i.e. dodecilsulfato). Una suspensión de este precursor es puesta en contacto con una solución de un surfactante catiónico (i.e. bromuro de N-cetil-N,N,N-trimetilamonio, cloruro de benzildimetilalquilamonio), una solución que contiene el anión a intercalar y una fase orgánica (i.e. cloroformo, diclorometano, hexano). De acuerdo con los autores el mecanismo involucrado se basa en la formación de una sal entre los surfactantes aniónico y catiónico. La sal del surfactante formada es ligeramente soluble o insoluble en la fase acuosa, de donde es extraída en la fase orgánica. Con este método se obtuvieron HDLs de ZnCr-A ($\text{A} = \text{CO}_3^{2-}$, decavanadato, tereftalato, colato, y tetrasulfoftalocianina de cobre(II)) con buena cristalinidad.

En términos generales, son numerosos los materiales intercalados tipo HDLs que han sido preparados por la vía del intercambio aniónico. Partiendo de HDLs de aniones de Cl^- , NO_3^- , CO_3^- y tereftalato, ha sido posible la intercalación de aniones como: F^- , Br^- , I^- , ClO_3^- , BrO_3^- , CrO_4^{2-} , SO_4^{2-} , HPO_4^{2-} , SeO_4^{2-} , MoO_4^{2-} , $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, isopolianiones, heteropolianiones y aniones orgánicos^{7, 36-37, 40}.

1.4.11. Consideraciones generales para la síntesis de los HDLs

A pesar de la gran variedad de métodos disponibles para la síntesis de HDLs, no existe hasta ahora un método de aplicación general. Más bien, existen métodos que se pueden aplicar exitosamente para casos específicos de HDLs. En el caso de los métodos basados en reacciones de precipitación, además de los factores estructurales (naturaleza de los cationes, relación molar de los cationes, naturaleza de los aniones, solvente, etc.), existen otros

parámetros que son importantes en la síntesis de los HDLs tales como pH, temperatura y método de precipitación, concentración y velocidad de adición de reactivos, tratamientos hidrotérmicos, lavado y secado de productos^{9, 42, 68, 107}. Algunos tratamientos posteriores a la precipitación han sido utilizados recientemente para mejorar la cristalinidad de los HDLs, entre los cuales se encuentran la radiación de microondas¹⁰⁸⁻¹¹⁰ y el ultrasonido¹¹¹.

1.5. ESTUDIOS MECANISTICOS DE LA INTERCALACION EN LOS HDLs

Como se puede observar en la sección 1.3, existen numerosas técnicas para la caracterización de HDLs intercalados. Entre estas, las técnicas in situ son particularmente útiles porque permiten la determinación de las cinéticas y de los mecanismos de reacción. Una de estas técnicas es la difracción de rayos X in situ, la cual permite la observación simultánea de las reflexiones características de Bragg y de las intensidades de los picos correspondientes a los reactantes, fases intermedias y productos a través de la reacción¹¹². El grupo de O'hare estudió recientemente la intercalación del anión dicarboxilato y del ácido fosfónico en el HDL de LiAl¹¹³⁻¹¹⁴. Ellos encontraron que las reacciones se llevan a cabo a través de la formación rápida un compuesto intermedio de segunda etapa, el cual entonces se transforma en un producto puro completamente intercalado. La formación de etapas es un fenómeno en el cual algunas regiones de un material huésped laminar son total o parcialmente ocupadas por las moléculas intercalantes, mientras que otras permanecen vacías. La n-ésima etapa del compuesto intercalado tiene capas ocupadas cada n capas. Los compuestos intercalados de n etapas pueden presentarse como fases intermedias, y donde el producto completamente intercalado es un compuesto de primera etapa. La formación de etapas fue observada inicialmente en compuestos de grafito y se ha estudiado en gran detalle. En la Figura 1.8 se presentan dos modelos diferentes que explican la formación de compuestos intercalados de n etapas.

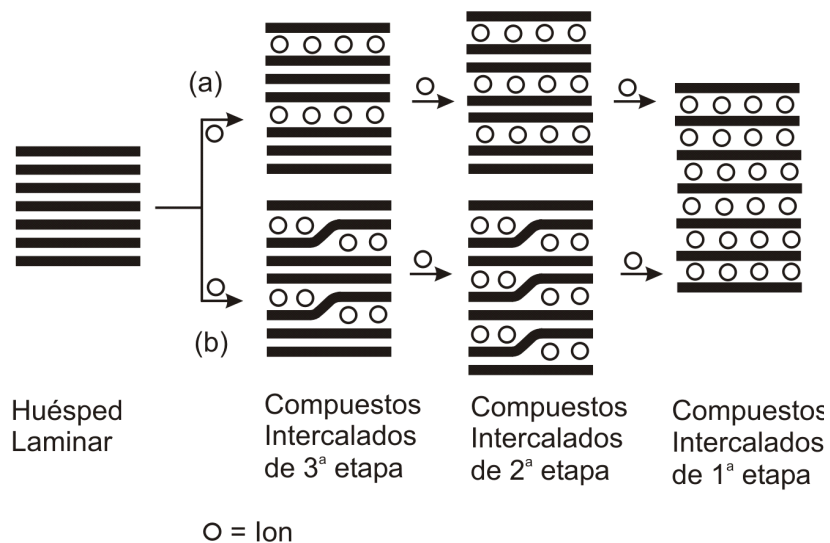


Figura 1.8. Diagrama esquemático mostrando la formación de compuestos intercalados de n etapas en materiales huéspedes laminares: (a) Modelo propuesto por Rüdorff; (b) Modelo propuesto por Daumas y Hérold¹³

El modelo de Dumas-Hérold es aceptado para la formación de etapas en compuestos de grafito. Los iones intercalantes ocupan cada capa pero formando dominios ordenados donde las capas de grafito se doblan. En materiales laminares rígidos, como en el caso de los HDLs, no es posible que las capas se doblen y la formación de etapas es mucho más probable que siga el modelo de Rüdorff. De hecho, los resultados de XRD que indican la formación de fases intermedias de HDLs intercalados de segunda etapa son satisfactoriamente explicados por el modelo de Rüdorff, tal y como se observa en la Figura 1.9.

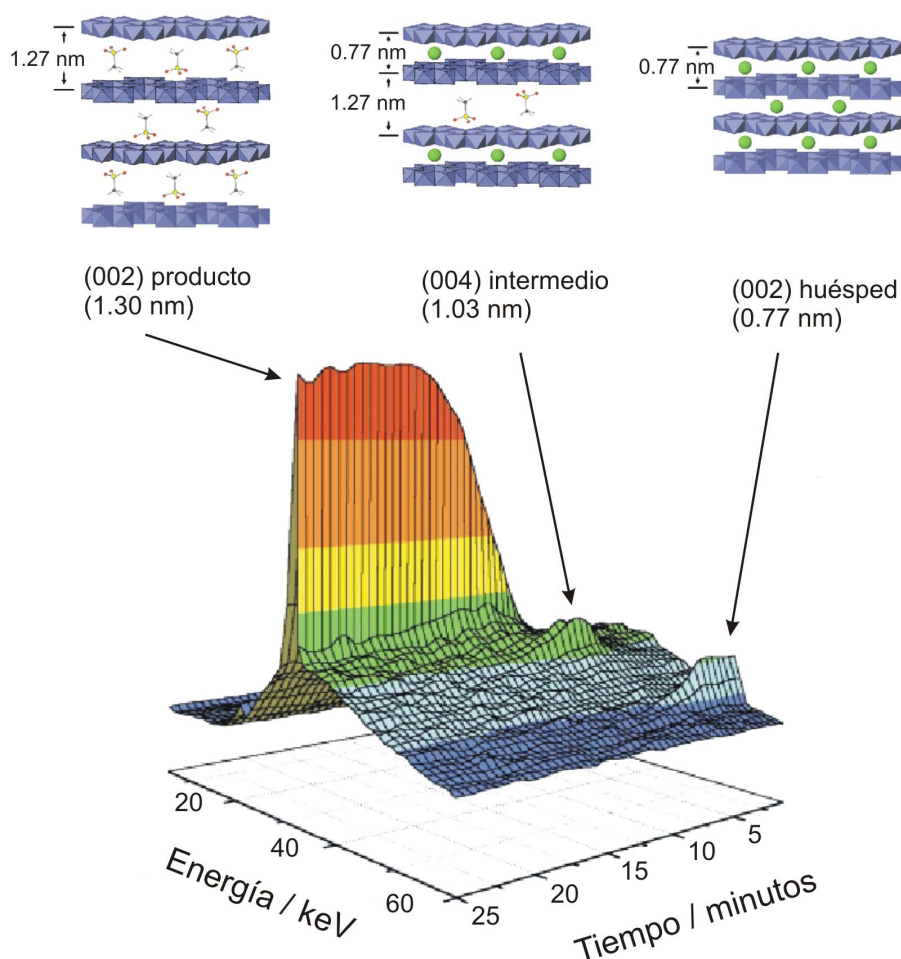


Figura 1.9. Diagrama 3D de los datos originales de energía dispersiva de XRD ($d = \frac{hc}{2E \sin \theta}$) mostrando la intercalación del ácido metilfosfónico en el HDL de LiAl, la presencia de una fase intermedia de segunda etapa y el HDL precursor¹¹²

1.6. INTERCALACION DE LOS HDLs CON ANIONES VOLUMINOSOS

En la última década se ha prestado gran atención a la intercalación de aniones polioxometalatos (POMs) en HDLs debido a sus numerosos usos potenciales como catalizador con selectividad de forma¹¹⁵⁻¹¹⁷ y como novedosos conductores protónicos en aplicaciones electroquímicas¹¹⁸. La primera patente reivindicando la preparación de HDLs intercalados con POMs apareció en 1984¹¹⁹. Sin embargo, esta patente no mostró ninguna prueba analítica o de XRD de los productos de reacción HDL-POM que soportara la

suposición de que los POMs estaban intercalados en las capas de los HDLs. Los primeros estudios de la síntesis de materiales intercalados HDL-POM fueron publicados en 1988. Estos materiales HDL-POM fueron obtenidos por reacciones de intercambio entre aniones decavanadato ($[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$), heptamolibdato ($[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$) y POMs tipo Keggin ($[\text{X}^{n+}\text{M}_{12}\text{O}_{40}]^{(8-n)-}$) con HDLs de Mg_2Al , Zn_2Al , Zn_2Cr y Ni_3Al ^{105, 115}. Desde entonces se han desarrollado varias estrategias para la intercalación de POMs entre las cuales se encuentran los métodos basados en reacciones de intercambio aniónico usando diversos HDLs como materiales precursores ($\text{A} = \text{NO}_3^-$, OH^- , CO_3^{2-} , adipato, tereftalato, trietilenglicolato, ...) ^{38, 46, 105, 115, 120-121}, así como también varios métodos basados en la síntesis de los HDLs tales como la reconstrucción del HDL¹²²⁻¹²⁵, coprecipitación¹²⁶⁻¹²⁷ y química suave¹²⁸⁻¹²⁹. Estos métodos de intercalación son mostrados esquemáticamente en la Figura 1.10. Una posible orientación de un HDL intercalado con un POM tipo Keggin es mostrado en la Figura 1.11.

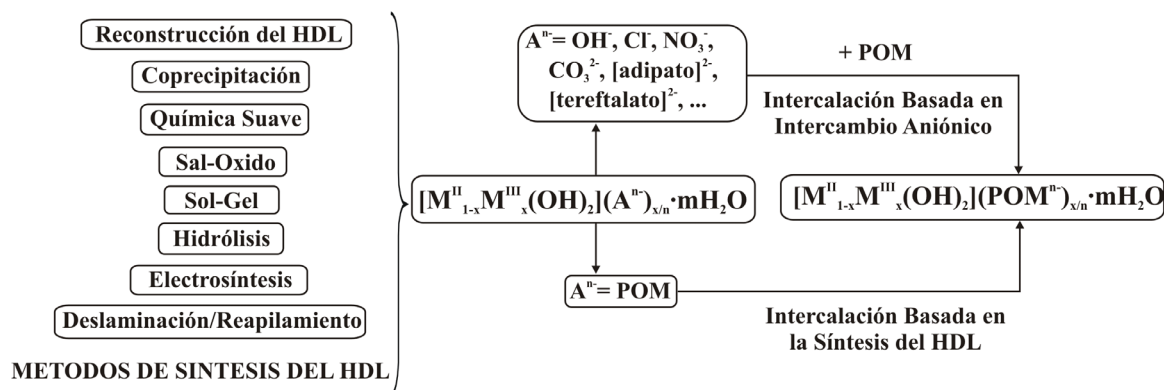


Figura 1.10. Métodos de intercalación de aniones polioxometalatos en los hidróxidos dobles laminares

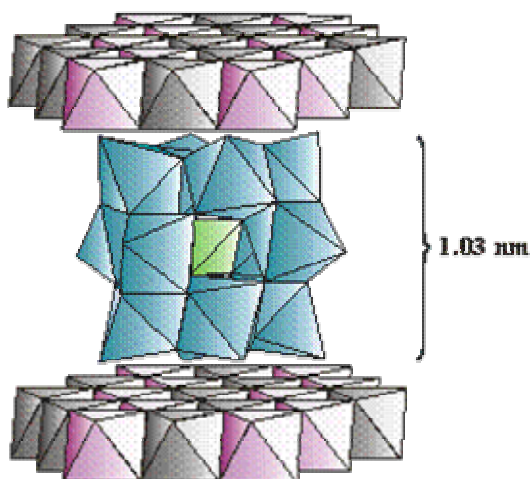


Figura 1.11. Una orientación posible de un HDL intercalado con un POM tipo Keggin

La Tabla 1.4 muestra algunos HDLs intercalados con aniones POMs tipo Keggin y estructuras originadas de la polimerización de fragmentos de compuestos Keggin (i.e. estructuras Wells-Dawson, Finke y Preyssler)¹³⁰. Otros oxometalatos de nuclearidad media también son presentados en la Tabla 1.4.

Tabla 1.4. Revisión de algunos HDLs intercalados con POMs

POM	Material precursor	Referencias
[AsW ₁₁ O ₃₉ Co(H ₂ O)] ⁵⁻	Co ₂ Al-NO ₃	131
[BVW ₁₁ O ₄₀] ⁷⁻ , [BW ₁₁ ZO ₃₉] ⁿ⁻ (Z=Ni, Cu, Al)	Zn ₂ Al-NO ₃	120, 132
[Co ₄ (H ₂ O) ₂ (PW ₉ O ₃₄) ₂] ¹⁰⁻	Mg ₃ Al-AA, Mg ₃ Al-OH	133
[GeW ₁₁ O ₃₉] ⁸⁻ , [GeW ₁₁ ZO ₃₉] ⁶⁻ (Z=Ni, Cu), [GaW ₉ Z ₃ O ₄₀] ⁿ⁻ (Z=Co, Fe)	ZnAl-NO ₃	132
[Ln(XW ₁₁ O ₃₉) ₂] ⁿ⁻ (Ln=La, Ce; X=P, Si, B)	Zn ₂ Al-NO ₃	132
[M ₂ O ₇] ²⁻ (M=Mo, W)	Mg ₂ Al-TA, Mg _R Al-AA (R=2-3), M ₂ Al-NO ₃ (M=Mg, Zn), Ni _{2.5} Co	105, 116-117, 129, 134
[NaP ₅ W ₃₀ O ₁₁₀] ¹⁴⁻	Mg ₂ Al-TA, Mg ₃ Al-OH, Zn _R Al-NO ₃ (R=1.3-2)	135-137
[NaSb ₉ W ₂₁ O ₈₆] ¹⁸⁻	Mg ₃ Al-OH	136
[Nb _n W _{6-n} O ₁₉] ⁽ⁿ⁺²⁾⁻ (n=2-4)	Mg _{1.8} Al-Cl	137
[P ₂ W ₁₇ MnO ₆₁ (H ₂ O)] ⁸⁻	Zn ₂ Al-NO ₃	135
[P ₄ W ₃₀ Zn ₄ (H ₂ O) ₂ O ₁₁₂] ¹⁶⁻	Mg ₃ Al-OH	136
[PMo ₁₂ O ₄₀] ⁷⁻	Mg ₂ Al-NO ₃	138
[PW ₁₀ Z ₂ O ₄₀] ⁿ⁻ (Z=V, Ti)	Zn _{1.2} Al-BC, Mg _{1.8} Al-Cl, Zn _{1.3} Al-NO ₃	137
[PW _{12-n} V _n O ₄₀] ⁽ⁿ⁺³⁾⁻ (n=0-4), [PW ₁₁ O ₃₉] ⁷⁻ , [PW ₁₁ Z(H ₂ O)O ₃₉] ⁿ⁻ (Z=Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ti, Cr, V, W)	M ₃ Al-AA (M=Mg, Zn), Mg ₃ Ga-A (A=TA, AA), M ₂ Al-NO ₃ (M=Mg, Zn, Ni), MnAl-NO ₃ , Zn ₂ Al-oxides	36, 38, 120, 121, 125, 132, 139-143
[XW ₁₂ O ₄₂] ⁿ⁻ (X=P, Si)	Ni ₂ Al-NO ₃ , M ₃ Al-oxides (M=Mg, Zn)	144
[PW ₉ V ₃ O ₄₀] ⁶⁻ , [PW ₉ (TiO ₂) ₃ O ₃₇] ⁹⁻	Cu ₂ Al, Mg _R Al-NO ₃ (R=2, 5), Ni ₄ Al, Zn ₂ Al-A (A=Cl, NO ₃)	36, 121, 145
[SiW ₁₂ O ₄₀] ⁴⁻ , α-[SiW ₁₁ O ₃₉] ⁸⁻ , [SiW ₁₁ Z(H ₂ O)O ₃₉] ⁿ⁻ (Z=Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ti, W), [SiW ₉ O ₃₄] ⁹⁻ , [SiW ₉ Z ₃ O ₃₇] ⁿ⁻ (Z=Co, Cu, Ti), α-[SiV ₃ W ₉ O ₄₀] ⁷⁻	M ₂ Al-NO ₃ (M=Mg, Co, Zn), Ni ₂ Al-TA, Zn _R Al-NO ₃ (R=2-4), Zn ₂ Al-oxides, Mg ₃ Al-AA, Zn ₃ Cr-DS, Mg ₂ Al-Cl	36, 38, 46, 120, 123, 125-126, 131-132, 135, 141, 146-149
[V ₁₀ O ₂₈] ⁶⁻	Cu _{2.5} Cr-DS, Cu _{2.5} Cr-TA, Mg _{1.5} Al-Cl, M ₂ Al-CO ₃ (M=Mg, Zn), M ₂ Al-oxides (M=Mg, Ni), Mg ₂ Al-TA, M ₂ Cr-CO ₃ (M=Mg, Ni), Mg ₂ Cr-oxides, M ₃ Al-Cl (M=Ni, Zn), Zn ₂ M-Cl (M=Al, Cr)	104-105, 115, 117, 122, 135-136, 150-152
[W ₁₂ O ₄₁] ¹⁰⁻ , [W ₇ O ₂₄] ⁶⁻	Mg ₂ Al-A (A=NO ₃ , TA)	153-154
[WZn ₃ (H ₂ O) ₂ (ZnW ₉ O ₃₄) ₂] ¹²⁻	Mg ₃ Al-OH	136
[XW ₁₁ Z(H ₂ O)O ₃₉] ⁶⁻ (X=P, B, Si, Co, Ge, As; Z=Mn, Fe, Cu, Co, Ni)	M ₂ Al-NO ₃ (M=Co, Ni), ZnAl-NO ₃ , Mg ₃ Al-NO ₃	131-132, 155-156
[Zn ₄ (H ₂ O) ₂ (AsW ₉ O ₃₄) ₂] ¹⁰⁻	Mg ₃ Al-OH	136
α-[H ₂ W ₁₂ O ₄₀] ⁶⁻	Mg _R Al-AA (R=2, 3, 3.5), Mg ₃ Ga-AA, Mg ₃ M-TA (M=Ga, Al), Mg ₄ Al-A (A=GC, TEG), Zn ₂ Al-NO ₃ , Zn ₃ Al-AA, Mg _R Al-OH (R=2-4), Zn _R Al-TA (R=2-3)	38, 46, 116, 120, 133, 139-140, 157-160
α-[PW ₈ HV ₄ O ₄₀] ⁶⁻	Zn _{1.2} Al-BC, Mg _{1.8} Al-Cl	137
α-[P ₂ W ₁₇ O ₆₁] ¹⁰⁻ , α-[P ₂ W ₁₈ O ₆₂] ⁶⁻	Mg ₃ Al-A (A=NO ₃ , AA)	133, 1364

AA=adipato, TA=tereftalato, BC= bencenocarboxilato, DS= dodecilsulfato, GC= glicerolato, TEG=trietileneglicolato

Aunque los HDLs son en su mayoría sólidos básicos, la incorporación de los POMs en el espacio interlamilar no sólo incrementa la altura de la galería y la estabilidad térmica, sino también el número de sitios aceptores de electrones y sitios ácidos. En estos sistemas HDL-POM los sitios básicos están localizados en las capas, mientras que los sitios ácidos están en los aniones intercalados. Como consecuencia de esto, la fuerza relativa ácido-base puede ser modificada cambiando la proporción del intercambio aniónico. Algunos tratamientos térmicos también pueden dar como resultado materiales con propiedades ácido-base específicas³⁶. Los polioxometalatos son muy conocidos como catalizadores de oxidación, por lo tanto se esperaba que los procesos de oxidación en los materiales HDL-POM puedan estar restringidos en un ambiente con selectividad de forma. Tatsumi y col.¹¹⁷ realizaron la epoxidación de alquenos con H_2O_2 , catalizada con HDLs intercalados con POM de Mo y W. Los resultados obtenidos sugieren un posible control de selectividad de forma cuando se cambia el tamaño de las especies intercaladas. Una discusión más detallada de las propiedades microtexturales de varios HDLs intercalados con aniones POMs es presentada en el capítulo 4.

1.7. APLICACIONES

Los HDLs pueden ser considerados como materiales tecnológicamente muy prometedores para un sin número de posibles aplicaciones debido a su gran versatilidad, propiedades fácilmente manipulables, amplio rango de composición y preparación, y bajo costo. Estas características facilitan el diseño a priori de HDLs que pueden cumplir con ciertos requerimientos específicos. Por esta razón, no es de extrañarse que los HDLs sintéticos encuentren muchas aplicaciones industriales. En 1971 se concedió la primera patente que hizo referencia a los HDLs como buenos precursores para la preparación de catalizadores de hidrogenación¹⁶¹; luego, otros artículos en 1971 y en 1975 trataron de aplicaciones de los HDLs como catalizadores básicos y de hidrogenación, respectivamente¹⁶²⁻¹⁶³. En 1977, Miyata publicó una revisión sobre los HDLs con énfasis en las aplicaciones en el campo de la catálisis¹⁶⁴. Desde entonces ha habido un incremento exponencial en las referencias relacionadas con las aplicaciones de los HDLs, la mayoría de ellas de tipo industrial.

En general se pueden identificar dos campos de aplicación de los materiales tipo HDL los cuales son función de sus estabilidades térmicas⁹. En primera medida se tienen las aplicaciones a baja temperatura, en las cuales las propiedades estudiadas son atribuidas principalmente a la estructura laminar o a las especies aniónicas presentes en la región interlaminar de los HDLs. También se tienen las aplicaciones a altas temperaturas, en las cuales la estructura del HDL ha sufrido un proceso de descomposición, y por lo tanto sus propiedades son atribuidas principalmente a los óxidos formados en la descomposición térmica. Como se mencionó anteriormente (sección 1.3.4), estas temperaturas de descomposición dependen principalmente de la estabilidad del HDL estudiado. En general, los HDLs han encontrado aplicación en diferentes áreas como la catálisis, la medicina, la industria en general y en nuevas áreas aún en etapa experimental.

1.7.1. Catálisis

Los HDLs constituyen una clase de materiales extremadamente útiles en el área de la catálisis. Estos HDLs pueden ser usados como tales o pueden ser calcinados (c-HDL) para formar mezclas de óxidos que son muy útiles como soportes o como catalizadores. Los HDLs son utilizados principalmente por sus propiedades básicas o como catalizadores redox^{7, 165}. Los materiales tipo HDL también pueden exhibir propiedades ácidas, en especial aquellos HDLs que han sido intercambiados con poliacidos orgánicos. En este compuesto HDL-poliácido, la acidez del material está más asociada con el anión intercalado que con la estructura misma del HDL.

1.7.1.1. HDLs como catalizadores para la producción de productos químicos básicos.

El gas de síntesis (H_2/CO) es el punto de partida para la producción de metanol, ácido acético, alcoholes ramificados e hidrocarburos entre otros. Muchos de los catalizadores usados en los procesos de manufactura y de uso del gas de síntesis son obtenidos de materiales tipo HDL. Algunos ejemplos específicos se pueden observar en la Figura 1.12.

1.7.1.2. HDLs como catalizadores redox. Varios materiales tipo HDL han sido ensayados como catalizadores redox en reacciones de oxidación de compuestos aromáticos, alcoholes y en el acople oxidativo de alquinos; en reacciones de reducción de nitrocompuestos, nitrilos, alquinos, alquenos, fenol y en reacciones de transferencia de hidrógeno. Los HDLs también han sido empleados en reacciones de deshidrogenación. En la Tabla 1.5 se pueden observar varios ejemplos de reacciones redox catalizadas por HDLs.

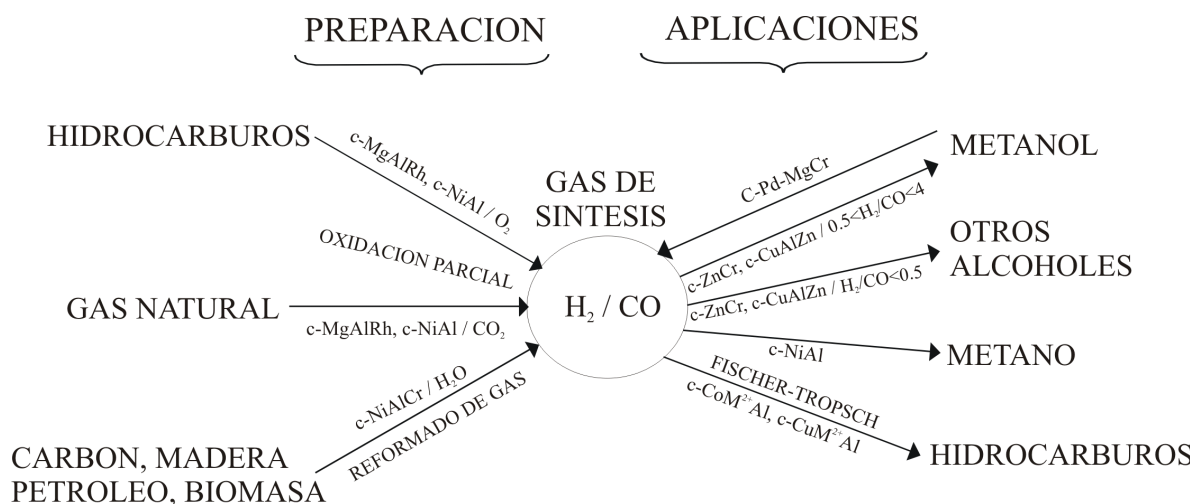
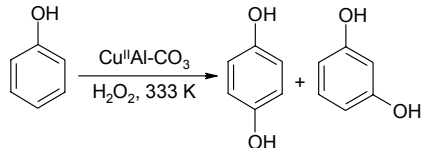
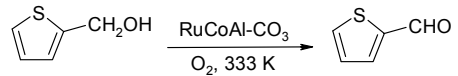
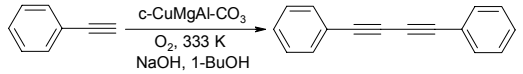
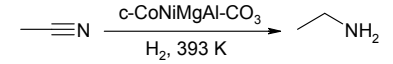
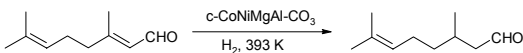
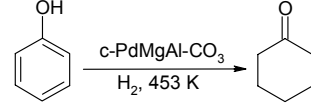
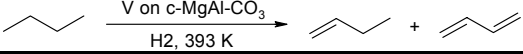


Figura 1.12. Preparación del gas de síntesis y su uso en la producción de productos químicos valiosos¹⁶⁵

Tabla 1.5. Algunas reacciones redox catalizadas por materiales tipo HDL¹⁶⁵

Reacción	Esquema
Hidroxilación de fenol	
Oxidación de alcoholes	
Acople oxidativo de feniletino	
Hydrogenación de acetonitrilo	
Hydrogenación selectiva de citral	
Reducción selectiva de fenol	
Deshidrogenación oxidativa de butano	

1.7.1.3. HDLs como catalizadores ácido-base. Los materiales obtenidos de la calcinación de los HDLs poseen propiedades básicas interesantes y son muy útiles en muchas reacciones orgánicas de gran interés industrial. Es impresionante la cantidad de reacciones de catálisis básica con HDLs que han sido estudiadas. Entre ellas se tienen las reacciones de adición y condensación, reacciones de alquilación y trans-esterificación. Algunos ejemplos están dados en la Tabla 1.6.

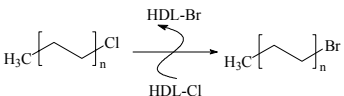
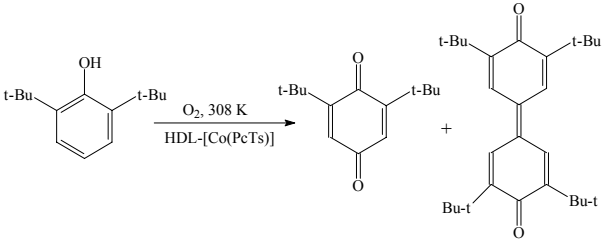
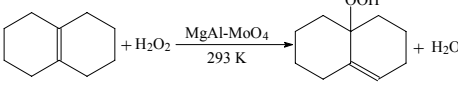
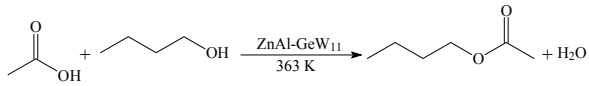
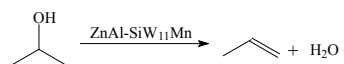
Tabla 1.6. Algunas reacciones ácido-base catalizadas por materiales tipo¹⁶⁵

Reacción	Esquema
Síntesis de mesitil óxido e isoporona	Mesityl oxide Isophorone
Síntesis de metil-isobutil-cetona (MIBK)	+ H₂O
Síntesis de isooctanol	2-ethyl-1-hexanol + H₂O
Síntesis de 2-dodecanol	1) acetic acid 2) MeOH c-MgAl-CO₃ 3.3 MPa, 540 K
Polimerización de β-propiolactona	323 K
Síntesis de monoetilenglicol	430 K
Epoxidación de Weitz-Scheffer	293 K -H₂O

1.7.1.4. HDLs como materiales huésped en transformaciones orgánicas. Los HDLs y sus óxidos metálicos también han sido utilizados como soportes de catalizadores. En este caso se mejoran las propiedades de los catalizadores homogéneos a través del proceso de heterogenización en HDLs. La inmovilización del catalizador se puede llevar a cabo de varias maneras, de las cuales dos han sido las más empleadas: por intercambio aniónico y por técnicas de impregnación. Entre las reacciones catalizadas por estos materiales se tienen reacciones de sustitución de halógenos y oxidaciones con oxígeno molecular llevadas a cabo por complejos organometálicos (porfirinas, ftalocianinas, bases de Schiff) adsorbidos o intercalados en los HDLs. De igual manera, los polioxometalatos intercalados o pilareados en HDLs han sido utilizados en este tipo de reacciones. Otras oxidaciones con estos materiales también han sido llevadas a cabo con H₂O₂, tBuOOH y con PhIO como

agentes oxidantes. La hidrogenación es otra de las reacciones en las cuales se utilizan catalizadores compuestos por partículas metálicas soportadas en los óxidos obtenidos de la calcinación de los HDLs. Algunos ejemplos típicos son la hidrogenación selectiva del fenol a ciclohexanona, y los procesos de hidrodesulfurización catalítica (HDS). Algunos catalizadores Ziegler-Natta también han sido soportados en los óxidos metálicos de HDLs y utilizados en la catálisis heterogénea de la polimerización de olefinas. En la Tabla 1.7 se pueden observar algunas de estas reacciones catalizadas por compuestos intercalados o soportados en los HDLs.

Tabla 1.7. Reacciones catalizadas por materiales huéspedes tipo HDL¹⁶⁵

Reacción	Esquema
Sustitución nucleofílica de bromuros de alquilo	 $\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_n\text{Cl} \xrightarrow[\text{HDL-Cl}]{\text{HDL-Br}} \text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_n\text{Br}$
Oxidación aeróbica de 2,6-di-tert-butilfenol	 $\text{2,6-di-tert-butylphenol} \xrightarrow[\text{HDL-[Co(PcTs)]}]{\text{O}_2, 308 \text{ K}} \text{2,6-di-tert-butyl-1,4-benzoquinone} + \text{2,6-di-tert-butyl-1,3-benzoquinone}$
Hidroperoxidación de Schenck en olefinas	 $\text{Bicyclic olefin} + \text{H}_2\text{O}_2 \xrightarrow[293 \text{ K}]{\text{MgAl-MoO}_4} \text{Hydroperoxide} + \text{H}_2\text{O}$
Esterificación de ácido acético	 $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \xrightarrow[363 \text{ K}]{\text{ZnAl-GeW}_{11}} \text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$
Deshidratación de isopropanol	 $\text{Isopropanol} \xrightarrow{\text{ZnAl-SiW}_{11}\text{Mn}} \text{Propene} + \text{H}_2\text{O}$

1.7.2. Medicina

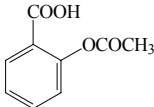
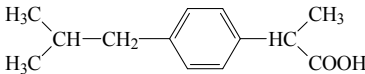
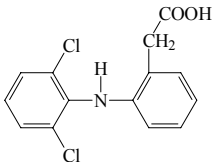
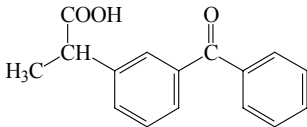
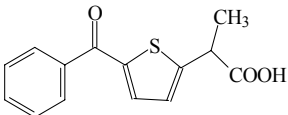
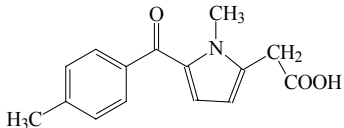
Los HDLs tienen muchas aplicaciones en medicina, especialmente por su biocompatibilidad, composición química y habilidad para intercalar drogas de carácter

aniónico. Estos materiales tipo HDL han sido utilizados en medicina como antiácidos y agentes anti-pepsinas, también en muchos ungüentos y emplastos para la protección de heridas en la piel¹⁶⁶. Sin embargo, el aspecto más prometedor de estos materiales, es la intercalación de drogas aniónicas para la obtención de materiales compuestos con liberación controlada de los aniones¹⁶⁷. Entre la mayoría de los antiácidos clásicos, los compuestos tipo HDL de magnesio y aluminio son los que presentan los mejores perfiles farmacológicos¹⁶⁸⁻¹⁶⁹. Por ejemplo, es bien sabido que las hidrotalcitas no sólo son capaces de neutralizar ácidos sino también de inhibir la acción de la pepsina a valores de pH donde la actividad de la pepsina es aún alta¹⁷⁰⁻¹⁷¹. Muchas de las preparaciones de antiácidos comerciales contienen HDLs de MgAl (i.e. hidrotalcita) como el compuesto farmacológicamente activo: Talcid[®], Bemolan[®], Almax[®] y Maalox[®]. Los HDLs también han sido utilizados en muchas preparaciones por sus propiedades para adsorber aniones, olores desagradables o materiales grasos, y por su carácter alcalino. Adicionalmente, la hidrotalcita es muy a menudo usada como excipiente en muchas formulaciones. La hidrotalcita en forma cloruro, MgAlCl, ha sido utilizada para la eliminación de aniones fosfato del fluido gastrointestinal para la prevención de la hiperfosfatemia, inducida durante la hemodiálisis¹⁷²⁻¹⁷⁴. Otros materiales tipo HDL que contienen Fe²⁺ o Fe³⁺ en las capas tipo brucita son considerados como drogas para el tratamiento de la sideremia¹⁷⁵. Algunas patentes reivindican el uso de los HDLs en pastas dentríficas¹⁷⁶, como material de recubrimiento de partículas, en preparaciones cosméticas y farmacéuticas para la piel¹⁷⁷. También se ha propuesto el uso de los HDLs como excipiente para mejorar la compresibilidad de algunas drogas¹⁷⁸⁻¹⁷⁹, en preparaciones de antimicóticos¹⁸⁰⁻¹⁸¹, y en adhesivos para el transporte transdérmico de drogas solubles en aceite¹⁸².

En las tendencias actuales de la tecnología farmacéutica son requeridas nuevas formulaciones de manera que los niveles de la droga farmacológicamente activa puedan mantenerse por períodos de tiempo más largos, evitando así la frecuente administración de la misma y realizando la liberación de la droga en el sitio de interés farmacéutico¹⁶⁷. En este sentido se han diseñado diferentes sistemas de transporte controlado de drogas, los cuales proveen un control cinético o espacial para la liberación del componente activo¹⁸³.

Uno de estos sistemas incluye a varios compuestos de interés farmacéutico intercalados en HDLs. En estos materiales la región interlaminar puede ser considerada como un microrecipiente en el cual la droga es almacenada en una forma ordenada, manteniendo al tiempo su individualidad y eventualmente protegida de diferentes procesos de descomposición, por la luz, el oxígeno o el medio en el que se encuentre. Después de la administración del compuesto intercalado, la droga puede ser liberada por diferentes procesos: reacciones de intercambio aniónico, reacciones de desplazamiento, o disolución de las láminas tipo brucita. Algunos estudios han sido realizados sobre la intercalación de distintas drogas en los HDLs. En la Tabla 1.8 se pueden observar algunos de estos compuestos intercalados.

Tabla 1.8. Fórmulas estructurales de algunas drogas antiinflamatorias no esteroides (NSAID)¹⁶⁷

Aspirina	Ibuprofeno
	
Diclofenaco	Ketoprofeno
	
Tiaprofeno	Tolmetina
	

1.7.3. Industria en general

1.7.3.1. Materiales de intercambio aniónico y adsorbentes. Los HDLs pueden ser usados como materiales de intercambio aniónico gracias a la accesibilidad de la región interlaminar (ver secciones 1.2.1.3 y 1.2.3.10). La capacidad de intercambio de los HDLs es similar a la de las resinas de intercambio aniónico, con la ventaja de ser más resistentes a altas temperaturas⁸⁸. Otro método para la introducción de aniones en la región interlaminar está asociado con el “efecto memoria” de los HDLs (ver sección 1.4.5). En este método es posible regenerar la estructura del HDL al poner en contacto el HDL calcinado (c-HDL) con una solución del anión a intercalar. Esta última característica hace que los HDLs sean unos materiales muy atractivos para la adsorción de contaminantes.

1. Adsorción de contaminantes inorgánicos en HDLs y c-HDLs. Existen muchos contaminantes que han sido adsorbidos en HDLs y c-HDLs. Algunas de estas especies aniónicas incluyen NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , CrO_4^{2-} , $\text{B}(\text{OH})_4^-$, HPO_4^{2-} y $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$; y aniones monoatómicos como el F^- , Cl^- , Br^- y I^- entre otros^{40, 85, 184-189}. Gracias a la resistencia térmica presentada por los HDLs, estos han sido aplicados en el tratamiento de aguas de enfriamiento de reactores nucleares¹⁹⁰ y en la inmovilización del ^{129}I presente en residuos nucleares¹⁹¹ y el ^{131}I presente en soluciones acuosas¹⁹²⁻¹⁹³. Algunos c-HDLs también han sido utilizados para la eliminación de especies aniónicas de ^{99}Mo presentes en aguas residuales radioactivas y como soporte del $^{99}\text{MoO}_4^{2-}$, del cual se separa el $^{99\text{m}}\text{Tc}$ a través de un proceso de elución¹⁹⁴. Otros compuestos organometálicos y óxidos de heteroátomos también han sido separados de diversas soluciones, como por ejemplo, el ácido dimetilarsénico y algunos iones de As^{3+} y As^{5+} ($(\text{CH}_3)_2\text{AsOO}^-$, $\text{AsO}_3(\text{OH})^{2-}$)¹⁹⁵⁻¹⁹⁶. A pesar del carácter aniónico de los HDLs, también se han separado metales de transición (Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} y Zn^{2+}) por medio de HDLs de MgAl-CO_3 y MgAl-NO_3 , especialmente de soluciones diluidas de los metales (1×10^{-4} - 1×10^{-5} M)¹⁹⁷.
2. Adsorción de contaminantes orgánicos en HDLs y c-HDLs. Los materiales tipo HDL han sido usados para la adsorción de contaminantes orgánicos, especialmente de carácter aniónico tales como fenoles, ácidos carboxílicos aromáticos, colorantes

y pesticidas. Adicionalmente, los HDLs también han encontrado aplicaciones en la adsorción de sustancias húmicas presentes en soluciones acuosas. Por ejemplo, los HDLs de MgAl y MgFe han sido ensayados en la adsorción de compuestos fenólicos como el 2,4,5-triclorofenol y el 2,4,6-trinitrofenol¹⁹⁸⁻²⁰². Los HDLs han sido empleados en la adsorción de pesticidas, como por ejemplo, los HDLs de NiAl-CO₃ y ZnAl-Cl en la adsorción del ácido 2,4-diclorofenosiácético²⁰³⁻²⁰⁴. El c-HDL de MgAl también han sido utilizados en la adsorción de otros pesticidas como el glifosato, acefato, linuron, atrazina, diazinon y del ácido 2-[4,5-dihidro-4-metil-(1-metiletil)-5-oxo-1H-imidasol-2-il]-5-(metoximetil)-3-piridin-carboxílico, también conocido como imazamox²⁰⁵⁻²⁰⁷. Los HDLs de MgAl-CO₃, MgAl-Cl y c-MgAl han sido aplicados en la eliminación de surfactantes aniónicos y colorantes como el dodecilsulfato y el dodecibencensulfonato²⁰⁸⁻²¹⁰, y de colorantes como el amarillo de naftol, el carmin de indigo y el indigo tetrasulfonato de potasio presentes en aguas residuales^{35, 211-212}. De igual manera, los HDLs han encontrado aplicación en la remoción de sustancias húmicas como los ácidos fúlvicos y húmicos. En este caso se han ensayado los HDLs de MgAl-CO₃, MgAl-Cl, c-MgAl, CaAl-Cl y CaFe-Cl, encontrándose los HDLs de Fe como los más efectivos²¹³⁻²¹⁵.

3. Adsorción de contaminantes en organo-HDLs. La intercalación de aniones orgánicos de gran tamaño en HDLs da como resultado materiales con mejores propiedades hidrofóbicas. Estos organo-HDLs pueden ser buenos adsorbentes para un gran número de compuestos orgánicos e incluso inorgánicos. Algunos ejemplos específicos incluyen la adsorción de 2-naftol en un HDL-dodecilsulfato²¹⁶ y de varios pesticidas (imazamox, linuron, atrazina, diazinon, acefato y glifosato) en un HDL-dodecibencensulfato^{205, 217}. Uno de los sistemas organo-HDLs con grandes posibilidades es el HDL-ciclodextrina²¹⁸. En este sistema la ciclodextrina (CD) actúa como una trampa para un gran número de moléculas que pueden ser acomodadas en el interior de su espacio pseudo-cilíndrico tal y como se observa en la Figura 1.13. Zhao y Vance²¹⁹ mostraron que el sistema HDL-CD es un adsorbente excelente para compuestos como el tricloroetileno, tetracloroetileno, benceno, tolueno, p-, o-, m-xileno, etilbenceno, 1,2,3-triclorobenceno y naftaleno.

Para la adsorción de alquenos se ha aplicado un sistema HDL-4-estirensulfonato²²⁰. También se ha estudiado la adsorción de diversos metales pesados (Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} y Hg^{2+}) en el sistema HDL-ácido sebácico²²¹.

Otra de las aplicaciones interesantes de los HDLs que explota sus propiedades de intercambio está relacionada con las separaciones selectivas. Por ejemplo, a pesar de que los HDLs son compuestos ópticamente inactivos, se han logrado adsorciones estereoselectivas de isómeros configuracionales. Tal es el caso de la separación del isómero *L*-histidina de la mezcla racémica utilizando un HDL de MgAl-Cl ²²². Similarmente, se han logrado separaciones selectivas de los isómeros estructurales 1,5-naftalendisulfonato y 2,6-naftalendisulfonato en un HDL de LiAl-Cl ²²³. Khan y O'Hare han mostrado recientemente varios ejemplos de separaciones selectivas de isómeros estructurales¹¹⁴. Los HDLs también muestran una marcada capacidad para la adsorción de pequeñas cantidades de impurezas ácidas, las cuales no podrían ser eliminadas con otros adsorbentes convencionales. Este es el caso de trazas de impurezas presentes en aceites lubricantes sintéticos y en plastificantes¹⁶⁴.

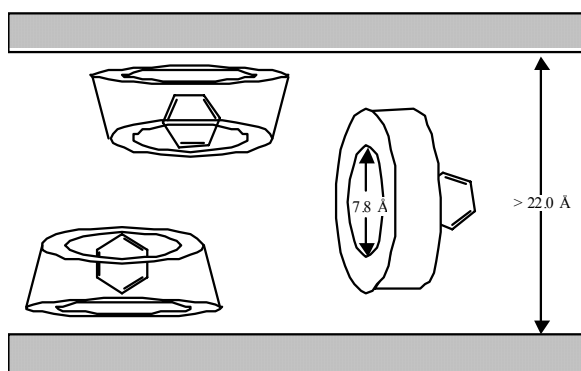


Figura 1.13. Representación esquemática de la inclusión de una molécula de benceno en el sistema HDL-CD²¹⁹

1.7.3.2. Retardante de llama. La retardación de llama es un proceso por medio del cual son alterados los procesos de combustión o de degradación de los polímeros gracias a la

adición de ciertos químicos. Los materiales retardantes de llama son diseñados de manera que sean resistentes hacia la ignición o que tengan velocidades de difusión de llama más bajas en un fuego iniciado por otra fuente^{7, 224}. Los HDLs actúan como agentes retardadores de llama de dos maneras principales: por dilución y por generación de gases no combustibles (CO_2 y H_2O) producidos durante la descomposición térmica del HDL. Camino y col.²²⁵ estudiaron recientemente el aumento de la resistencia al fuego del copolímero acetato de etilenvinilo (EVA) utilizando un HDL de MgAl-CO_3 .

1.7.3.3. Estabilizador de polímeros. Ya se ha mencionado anteriormente las excelentes propiedades de los HDLs para la adsorción de ácidos, especialmente en pequeñas cantidades. En el caso de los polímeros que contienen cloro como el cloruro de polivinilo (PVC) se pueden presentar reacciones autocatalíticas de deshidrocloración las cuales producen pequeñas cantidades de HCl. Estas reacciones de descomposición se llevan a cabo por la acción del calor y la luz ultravioleta. Algunos autores han propuesto que este proceso de degradación se puede detener si se elimina irreversiblemente el HCl formado, el cual se cree que mantiene el proceso autocatalítico. Hasta ahora muy poco se conoce acerca del mecanismo de acción del HDL en el proceso de estabilización de estos polímeros; sin embargo, existen algunas alternativas que pueden explicar la adsorción del HCl en los HDLs:

1. El anión Cl^- es intercambiado por el anión presente en los HDLs.
2. El HCl reacciona con las capas tipo brucita, el anión interlaminar o ambos.

Van der Ven y col.²²⁶ han estudiado recientemente el efecto estabilizador de los HDLs de MgZnAl-A ($\text{A} = \text{CO}_3^{2-}$, SO_4^{2-} , NO_3^- y Cl^-) en el PVC.

1.7.3.4. Inhibidor de la corrosión. Los HDLs han encontrado aplicación como inhibidores de la corrosión tanto en pinturas como en recubrimientos²²⁷⁻²²⁸. Leggat y col.²²⁹⁻²³¹ han desarrollado un recubrimiento de conversión basado en los HDLs como una alternativa limpia para los recubrimientos de conversión de cromatos (CCCs = chromate conversion coatings). Actualmente los CCCs son una parte importante en los procesos de acabado de superficies de muchas aleaciones que incluyen aluminio, zinc, aceros, y cadmio, y son

usados como un componente clave para el pretratamiento de aleaciones de aluminio en aplicaciones aeroespaciales. Sin embargo, a pesar de las excelentes propiedades adhesivas y de la buena resistencia contra la corrosión atmosférica, los cromatos son materiales ambientalmente peligrosos con altos costos de manejo y procesamiento de desechos. Por estas razones se ha propuesto un nuevo sistema alternativo a los CCCs basado en el HDL de LiAl-A ($A = \text{NO}_3^-$, CO_3^{2-} y $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$). Este HDL es formado sobre aleaciones de aluminio al entrar en contacto con las soluciones alcalinas de las sales de litio.

1.7.3.5. Fluidos de perforación. Los fluidos de perforación son importantes en las exploraciones de petróleo y gas, y en las construcciones de túneles por debajo de calles y ríos. Algunas de las principales funciones del fluido de perforación son la lubricación y enfriamiento de la broca, y la estabilización del taladro. En general, este fluido debe poseer unas propiedades reológicas adecuadas para su eficaz aplicación. Típicamente se han utilizado biopolímeros como la goma de xantano; sin embargo, estos materiales son costosos. En este caso, los materiales que contienen HDLs son una alternativa más llamativa desde el punto de vista costo-eficiencia. Así se han utilizado mezclas de bentonitas con HDLs de MgAl-CO_3 en la perforación de pozos de petróleo y en exploraciones horizontales dando excelentes resultados²³²⁻²³³. Se ha observado que este sistema bentonita-HDL presenta una alta estabilidad a temperaturas por encima de 473 K y en presencia de electrolitos²³⁴.

1.7.3.6. Electrodo. Otras de las áreas de aplicación de los HDLs que han sido investigadas tienen que ver con sus propiedades conductivas. La conductividad en los HDLs es atribuida en parte al intercambio protónico entre las capas tipo brucita, las moléculas de agua y los aniones interlaminares. Varios investigadores han estudiado la influencia de diferentes parámetros como la temperatura, la composición y la humedad en la conducción iónica de algunos materiales tipo HDL²³⁵⁻²³⁷. Estos estudios han servido de base para su aplicación como sensores. En este sentido se han preparado electrodos modificados con distintos HDLs²³⁸⁻²³⁹, como por ejemplo, electrodos de ZnAl-Cl como sensor de humedad²⁴⁰, electrodos de MgAl-Cl y MgAl-NO_3 para la determinación potenciométrica de los aniones

Cl^- y NO_3^- respectivamente²⁴¹, electrodos de MgAl-SO_4 para la determinación potenciométrica de SO_4^{2-} presente en aguas minerales comerciales²⁴², electrodos de NiAl-Cl como sensor amperométrico de metanol²⁴³. Igualmente se han estudiado las propiedades electrocatalíticas de un electrodo modificado con NiAl-Cl para su aplicación en reacciones de oxidación de metanol y etanol²⁴⁴. También se ha utilizado el HDL de NiAl-CO_3 como material activo del electrodo positivo en baterías alcalinas recargables. Este electrodo mostró una mayor estabilidad en una solución de KOH 6 M, una mayor capacidad de descarga, una mayor utilización del material activo y una reversibilidad redox mejor que los electrodos convencionales de $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ ²⁴⁵.

1.7.3.7. Otras aplicaciones. Los HDLs también han sido utilizados en separaciones usando columnas cromatográficas. Por ejemplo, el HDL intercalado de MgAl-Fe(CN)_6 ha sido utilizado en una columna cromatográfica empacada para la separación de una mezcla de H_2 , O_2 y N_2 ²⁴⁶. Recientemente se ha utilizado un HDL de $\text{LiAl-[CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH]}$ como fase estacionaria en una columna cromatográfica de gases para la separación de una mezcla de varios alcanos (n-hexano, n-heptano, n-octano, n-nonano, n-decano, 2,2-dimetilbutano, 2,3-dimetilbutano y 3-metilpentano)²⁴⁷. Nuevas aplicaciones incluyen la utilización de HDLs de MgAl-alcóxido como material precursor para la preparación de películas delgadas²⁴⁸, como material huésped para la liberación controlada de fertilizantes⁷⁷ y reguladores de plantas (MgAl-NO_3 , $\text{ZnAl-acetato de } \alpha\text{-naftaleno}$)²⁴⁹, y en estudios relacionados con el origen de la vida²⁵⁰⁻²⁵¹.

1.8. REFERENCIAS

1. Hochstetter, C.; *J. Prakt. Chem.* **1842**, 27, 375.
2. Feitknecht, W.; *Helv. Chim. Acta* **1942**, 25, 131.
3. Feitknecht, W.; *Helv. Chim. Acta* **1942**, 25, 555.
4. Feitknecht, W.; Gerber, M.; *Helv. Chim. Acta* **1942**, 25, 106.
5. Allman, R.; *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1968**, 24, 972.

6. Taylor, H. F. W.; *Miner. Mag.* **1969**, *37*, 338.
7. Cavani, F.; Trifiro, F.; Vaccari, A.; *Catal. Today* **1991**, *11*, 173.
8. Rives, V.; *Layered Double hydroxides: Present and Future*, Nova Science publishers, Inc: New York, 2001.
9. Trifiro, F.; Vaccari, A.; En *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Atwood, J. L.; Davies, J. E. D.; MacNicol, D. D.; Vogtle, F.; Lehn, J. M.; Alberti, G.; Bein, T., eds.; Pergamon: Oxford, 1996, vol. 7, p. 251.
10. Cavani, F.; *Catal. Today* **1998**, *41*, 73.
11. Allman, R.; *Neues Jahrb. Mineral., Monatsh.* **1969**, *12*, 544.
12. Allman, R.; *Chimia* **1970**, *24*, 99.
13. Drits, V.A.; Bookin, A.S.; En Ref. 8, p. 39.
14. Serna, C. J.; Rendon, J. L.; Iglesias, J. E.; *Clays Clay Miner.* **1982**, *30*, 180.
15. Velu, S.; Sabde, D. P.; Shah, N.; Sivasanker, S.; *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 3451.
16. Crepaldi, E. L.; Valim, J. B.; *Quim. Nova* **1998**, *21*, 300.
17. Vichi, F. M.; Alves, O. L.; *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 1631.
18. Rousselot, I.; Taviot-Gueho, C.; Besse, J. P.; *Int. J. Inorg. Mater.* **1999**, *1*, 165.
19. Aramendia, M. A.; Borau, V.; Jimenez, C.; Marinas, J. M.; Luque, J. M.; Ruiz, J. R.; Urbano, F.; *J. Mater. Lett.* **2000**, *43*, 118.
20. Basile, F.; Fornasari, G.; Gazzano, M.; Vaccari, A.; *Appl. Clay. Sci.* **2000**, *16*, 185.
21. Perez-Ramirez, J.; Kapteijn, F.; Moulin, J.; *Catal. Lett.* **1999**, *60*, 133.
22. Wen, Z. Y.; Lin, Z. X.; Chen, K. G.; *J. Mater. Sci. Lett.* **1996**, *15*, 105.
23. Velu, S.; Susuki, K.; Kapoor, M. P.; Tomura, S.; Ohashi, F.; Osaki, T.; *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 719.
24. Labajos, F. M.; Sastre, M. D.; Trujillano, R.; Rives, V.; *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 1033.
25. Fernandez, J. M.; Barriga, C.; Ulibarri, M. A.; Labajos, F. M.; Rives, V.; *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 312.
26. Tichit, D.; Das, N.; Coq, B.; Duran, R.; *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 1530.
27. Miyata, S.; *Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 61000207*, **1986**; *Chem. Abstr.* **1986**, *104*, 225783.

28. Miyata, S.; *U.S. Patent 4,710,551*, **1987**; *Chem. Abstr.* **1988**, 108, 76418.
29. Miyata, S.; Kumura, T.; Shimada, M.; *U.S. Patent 3,879,523*, **1975**.
30. Miyata, S.; Kumura, T.; Shimada, M.; *U.S. Patent 3,796,792*, **1974**.
31. Taylor, R. M.; *Clay Miner.* **1984**, 19, 591.
32. Okusako, A.; Miyazaki, S.; *Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 2000317270*, **2000**; *Chem. Abstr.* **2000**, 133, 365794.
33. Spamer, A.; Nkosi, B.; *PCT Int. Appl. WO 0147841*, **2001**; *Chem. Abstr.* **2001**, 135, 94268.
34. Shannon, R. D.; *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **1976**, 32, 751.
35. De Roy, A.; Forano, C.; El Malki, K.; Besse, J. P.; En *Synthesis of Microporous Materials*, Ocelli, M. L.; Robson, M. E., eds.; Van Nostrand Reinhold: New York, 1992, vol. II, p. 108.
36. Rives, V.; Ulibarri, M. A.; *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 181, 61.
37. Carlino, S.; *Solids State Ionics.* **1997**, 98, 73.
38. Kwon, T.; Pinnavaia, T. J.; *Chem. Mater.* **1989**, 1, 381.
39. Miyata, S.; *Clays Clay Miner.* **1975**, 23, 369.
40. Miyata, S.; *Clays Clay Miner.* **1983**, 31, 305.
41. Bish, D. L.; *Bull. Mineral.* **1980**, 103, 170.
42. De Roy, A.; Forano, C.; Besse, J. P.; En Ref. 8, p. 1.
43. Mascolo, G.; Marino, O.; *Miner. Mag.* **1980**, 43, 619.
44. Taylor, H. F. W.; *Miner. Mag.* **1973**, 39, 377.
45. Yun, S. K.; Pinnavaia, T. J.; *Chem. Mater.* **1995**, 7, 348.
46. Dimotakis, E. D.; Pinnavaia, T. J.; *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 2394.
47. Putyera, K.; Jagiello, J.; Bandosz, T. J.; Schwarz, J. A.; *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1996**, 92, 1243.
48. Tripol'skaya, T.A.; Pilipenko, G.P.; Pokhabova, I.V.; Ippolotov, E.G.; *Doklady Akademii Nauk* **2001**, 377, 62. *Chem. Abstr.* **2001**, 135, 235417.
49. Leroux, F.; Besse, J. P.; *Chem. Mater.* **2001**, 13, 3507.
50. Bellotto, M.; Rebours, B.; Clause, O.; Lynch, J.; Bazin, D.; Elkaïm, E.; *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 8527.

51. Suryanarayana, C.; Grant Norton, M.; *X-Ray Diffraction: A Practical approach*, Plenum Press: New York, 1998.
52. Rives, V.; En Ref. 8, p. 229.
53. Klopogge, J. T.; Frost, R. L.; En Ref. 8, p. 139.
54. Brunauer, S.; Emmet, P. H.; Teller, E.; *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 309.
55. De Boer, J. H.; Lippens, B. C.; Linsen, B. G.; Broekhoff, J. C. P.; Van den Heuvel, A.; Osinga, Th.; *J. Coll. Interface Sci.* **1966**, *21*, 405.
56. Lippens, B. C.; de Boer, J. H.; *J. Catal.* **1965**, *4*, 319.
57. Barret, E. P.; Joyner, L. G.; Halenda, P. P.; *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 373.
58. Nijs, H. P. *Tesis de doctorado*, Universiteit Antwerpen, Belgium, 1999.
59. Mikhail, R. S.; Brunauer, S.; Bodor, E.; *J. Coll. Interface Sci.* **1968**, *26*, 45.
60. Zhu, H. Y.; Lu, G. Q.; Maes, N.; Vansant, E. F.; *J. Chem Soc., Faraday Trans.* **1997**, *93*, 1417.
61. Horváth, G.; Kawazoe, K.; *J. Chem. Eng. Japan* **1983**, *16*, 470.
62. Rege, S. U.; Yang, R. T.; *AIChE J.* **2000**, *46*, 734.
63. Dubinin, M. M.; *Chem. Rev.* **1960**, *60*, 235.
64. Zhu, H. Y.; Maes, N.; Vansant, E. F.; En *Characterization of Porous Solids III*, Studies in Surface Science and Catalysis vol. 87, Rouquerol, J.; Rodríguez-Reinoso, F.; Sing, K.S.W.; Unger, K. K. Eds.; Elsevier Science B.V.: Amsterdam, 1994, p. 715.
65. Lastoskie, C.; Gubbins, K. E.; Quirke, N.; *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 4786.
66. Lordgooei, M.; Rood, M. J.; Rostam-Abadi, M.; *J. Environ. Eng.* **2001**, 286.
67. Rives, V.; En Ref. 8, p. 115.
68. Busetto, C.; Del Piero, G.; Manara, G.; Trifirò, F.; Vaccari, A.; *J. Catal.* **1984**, *85*, 260.
69. Rocha, J.; En Ref. 8, p. 193.
70. Koch, C. B.; En Ref. 8, p. 215.
71. De Roy, A.; Besse, J. P.; Bondot, P.; *Mat. Res. Bull.* **1985**, *20*, 1091.
72. Del Piero, G.; Di Conca, M.; Trifiro, F.; Vaccari, A.; En *Reactivity of Solids*, Baret, P.; Dufour, L. C., eds; Elsevier: Amsterdam, 1985, p. 1029.
73. Pillinger, M. *Tesis de doctorado*, University of Southampton, UK, 1994.

74. Doeuff, M.; Kwon, T.; Pinnavaia, T. J.; *Synt. Metals* **1989**, 34, 609.
75. Porta, P.; Morpurgo, S.; Pettiti, I.; *J. Solid State Chem.* **1996**, 121, 372.
76. Pérez-Ramírez, J.; Ribera, A.; Kapteijn, F.; Coronado, E.; Gómez-García, C. J.; *J. Mater. Chem.* **2002**, 12, 2370.
77. Olanrewaju, J.; Newalkar, B. L.; Mancino, C.; Komarneni, S.; *Mater. Lett.* **2000**, 45, 307.
78. Reichle, W. T.; *Solid State Ionics* **1986**, 22, 135.
79. Bish, D. L.; Brindley, G. W.; *Amer. Miner.* **1977**, 62, 458.
80. Vaccari, A.; *Catal. Today* **1998**, 41, 53.
81. Boehm, H. P.; Steinle, J.; Vieweger, C.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, 16, 265.
82. Constantino, U.; Marmottini, F.; Nocchetti, M.; Vivani, R.; *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1439.
83. Roy, D. M.; Roy, R.; Osborn, E. F.; *Amer. J. Science* **1953**, 251, 337.
84. Pausch, I.; Lohse, K.; Schürmann, K.; Allmann, R.; *Clays Clay Miner.* **1986**, 34, 507.
85. Sato, T.; Wakabayashi, T.; Shimada, M.; *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1986**, 25, 89.
86. Miyata, S.; *Clays Clay Miner.* **1980**, 28, 50.
87. Easley, M. A.; *U.S. Patent 5,645,810*, **1997**; *Chem. Abstr.* **1997**, 127, 110955.
88. Reichle, W. T.; *CHEMTECH* **1986**, 16, 58.
89. Clause, O.; Gazzano, M.; Trifirò, F.; Vaccari, A.; Zatorski, L.; *Appl. Catal.* **1991**, 73, 217.
90. Sato, T.; Fujita, H.; Endo, T.; Shimada, M.; Tsunashima, A.; *React. Solids* **1988**, 5, 219.
91. Indira, L.; Dixit, M.; Kamath, P. V.; *J. Power Sources* **1994**, 52, 93.
92. Indira, L.; Kamath, P. V.; *J. Mater. Chem.* **1994**, 4, 1487.
93. Lopez, T.; Bosch, P.; Ramos, E.; Gomez, R.; Novaro, O.; Acosta, D.; Figueras, F.; *Langmuir* **1996**, 12, 189.
94. Demourgues-Guerlou, L.; Braconnier, J. J.; Delmas, C.; *J. Solid. State Chem.* **1993**, 104, 359.
95. Delmas, C.; Borthomieu, Y.; *J. Solid. State Chem.* **1993**, 104, 345.

96. Leroux, F.; Adachi-Pagano, M.; Intissar, M.; Chauvière, S.; Forano, C.; Besse, J. P.; *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 105.
97. Hibino, T.; Jones, W.; *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 1321.
98. Israëli, Y.; Taviot-Guého, C.; Besse, J. P.; Morel, J. P.; Morel-Desrosiers, N.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 791.
99. Clearfield, A.; *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 125.
100. Marinsky, J.A.; En *Ion Exchange*, Marinsky, J.A., ed.; Marcel Dekker, Inc.: New York, 1966, p. 353.
101. Reichenberg, D.; En Ref. 101, p. 227.
102. Yamaoka, T.; Abe, M.; Tsuji, M.; *Mat. Res. Bull.* **1989**, *24*, 1183.
103. Chisem, I. C.; Jones, W.; *J. Mater. Chem.* **1994**, *4*, 1737.
104. Kooli, K.; Rives, V.; Ulibarri, M. A.; *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 5122.
105. Drezdson, M. A.; *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 4628.
106. Crepaldi, E. L.; Pavan, P. C.; Valim, J. B.; *Chem. Commun.* **1999**, 155.
107. Reichle, W. T.; Yang, S. Y.; Everhardt, D. S.; *J. Catal.* **1986**, *101*, 352.
108. Fetter, G.; Bosch, P.; Hernandez, F. A.; *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **1997**, *454*, 235.
109. Komarneni, S.; Li, Q. H.; Roy, R.; *J. Mater. Res.* **1996**, *11*, 1866.
110. Kannan, S.; Jasra, R. V.; *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 2311.
111. Seida, Y.; Nakano, Y.; Nakamura, Y.; *Clays Clay Miner.* **2002**, *50*, 525.
112. Williams, G. R.; Norquist, A. J.; O'hare, D.; *Chem. Commun.* **2003**, 1816.
113. Fogg, A. M.; Dunn, J. S.; O'Hare, D.; *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 356.
114. Khan, A. I.; O'Hare, D.; *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 3191.
115. Kwon, T.; Tsigdinos, G. A.; Pinnavaia, T. J.; *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 3653.
116. Gardner, E.; Pinnavaia, T. J.; *Appl. Catal. A: Gen.*, **1998**, *167*, 65.
117. Tatsumi, T.; Yamamoto, K.; Tajima, H.; Tominaga, H.; *Chem. Lett.* **1992**, *5*, 815.
118. Keita, B.; Belhouari, A.; Nadjio, L.; *J. Electroanal. Chem.* **1993**, *355*, 235.
119. Woltermann, G. M.; *U.S. Patent 4,454,244*, **1984**.
120. Kwon, T.; Pinnavaia, T. J.; *J. Mol. Catal.* **1992**, *74*, 23.
121. Wang, J.; Tian, Y.; Wang, R. C.; Clearfield, A.; *Chem. Mater.* **1992**, *4*, 1276.
122. Chibwe, K.; Jones, W.; *Chem. Mater.* **1989**, *1*, 489.

123. Narita, E.; Kaviratna, P.; Pinnavaia, T. J.; *Chem. Lett.* **1991**, 805.
124. Kooli, F.; Rives, V.; Ulibarri, M. A.; *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 5114.
125. Xu, Z.; He, H. M.; Zhou, D. M.; Wen, L. S.; Jiang, D. Z.; Wu, Y.; *Chin. Chem. Lett.* **1995**, 6, 719.
126. Narita, E.; Kaviratna, P. D.; Pinnavaia, T. J.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1993, 60.
127. Kooli, F.; Jones, W. *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 6237.
128. Han, K. S.; Guerlou-Demourgues, L.; Delmas, C.; *Solid State Ionics*, **1996**, 84, 227.
129. Vaysse, C.; Guerlou-Demourgues, L.; Demourgues, A.; Lazartigues, F.; Fertier, D.; Delmas, C.; *J. Mater. Chem.* **2002**, 12, 1035.
130. Pope, M. T.; *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*; Springer: Berlin, 1983.
131. Hu, C.; Zhang, X.; Xu, L.; Mu, B.; Zu, W.; Wang, E.; *Appl. Clay Sci.* **1998**, 13, 495.
132. Xu, L.; Hu, C. W.; Wang, E. B.; *J. Natural Gas Chem.* **1997**, 6, 155.
133. Yun, S. K.; Pinnavaia, T. J.; *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 6853.
134. Hibino, T.; Tsunashima, A.; *Chem. Mater.* **1997**, 9, 2082.
135. Guo, Y.; Li, D.; Hu, C.; Wang, Y.; Wang, E.; *Int. J. Inorg. Mater.* **2001**, 3, 347.
136. Gardner, E. A.; Yun, S. K.; Kwon, T.; Pinnavaia, T. J.; *Appl. Clay Sci.* **1998**, 13, 479.
137. Evans, J.; Pillinger, M.; Zhang, J.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 2963.
138. Serwicka, E. M.; Nowak, P.; Bahranowski, K.; Jones, W.; Kooli, F.; *J. Mater. Chem.* **1997**, 7, 1937.
139. Weir, M. R.; Moore, J.; Kydd, R. A.; *Chem. Mater.* **1997**, 9, 1686.
140. Weir, M. R.; Kydd, R. A.; *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 5619.
141. Guo, J.; Jiao, Q. Z.; Duan, S. H.; Jiang, D. Z.; *Chem. J. Chin. Univ.* **1998**, 19, 129.
142. Hu, C. W.; He, Q. L.; Zhang, Y. H.; Liu, Y. Y.; Zhang, Y. F.; Tang, T. D.; Zhang, J. Y.; Wang, E. B.; *Chem. Commun.* **1996**, 121.
143. Hui, J. B.; Liu, Q. F.; Ma, Y. X.; Liu, H. Z.; Li, L. S.; Xu, R. R.; *Chin. J. Process Eng.* **2001**, 1, 152.
144. Zheng, X.; Yue, W.; Heming, H.; Dazben, J. En *Acid-Base Catalysis II*, Hattori, H.; Misono, M.; Ono, Y., eds; Elsevier: Amsterdam, *Stud. Surface Sci. Catal.* 1994, 90, p. 279.

145. Wang, J. D.; Serrette, G.; Tian, Y.; Clearfield, A.; *Appl. Clay Sci.* **1995**, *10*, 103.
146. Hu, C.; He, Q.; Zhang, Y.; Wang, E.; Okuhara, T.; Misono, M.; *Catal. Today*, **1996**, *30*, 141.
147. Watanabe, Y.; Yamamoto, K.; Tatsumi, T.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1999**, *145*, 281.
148. Hu, C.; Zhang, X.; He, Q.; Wang, E.; Wang, S.; Guo, Q.; *Transition Met. Chem.* **1997**, *22*, 197.
149. Weber, R. S.; Gallezot, P.; Lefevbre, F.; Suib, S. L.; *Microporous Mater.* **1993**, *1*, 223.
150. Depège, C.; Bigey, L.; Forano, C.; de Roy, A.; Besse, J. P.; *J. Solid State Chem.* **1996**, *126*, 314.
151. Kooli, F.; Jones, W.; Rives, V.; Ulibarri, M. A.; *J. Mater. Sci. Lett.* **1997**, *16*, 27.
152. Ulibarri, M. A.; Labajos, F. M.; Rives, V.; Trujillano, R.; Kagunya, W.; Jones, W.; *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 2592.
153. Kooli, F.; Rives, V.; Ulibarri, M. A.; *Mater. Sci. Forum* **1994**, *152-153*, 375.
154. Barriga, C.; Jones, W.; Malet, P.; Rives, V.; Ulibarri, M. A.; *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 1812.
155. Guo, J.; Jiao, Q. Z.; Shen, J. P.; Jiang, D. Z.; Yang, G. H.; Min, E. Z.; *Catal. Lett.* **1996**, *40*, 43.
156. Guo, J.; Jiao, Q. Z.; Shen, J. P.; Lu, H. J.; Liu, D.; Jiang, D. Z. Min, E. Z.; *Acta Chim. Sin.* **1996**, *54*, 357.
157. Yun, S. K.; Constantino, V. R. L.; Pinnavaia, T. J.; *Microporous Mater.* **1995**, *4*, 21.
158. Weir, R. W.; Kydd, R. A.; *Microporous Mesoporous Mater.* **1998**, *20*, 339.
159. Berés, A.; Pálinkó, I.; Kiricsi, I.; Nagy, J. B.; Kiyozumi, Y.; Mizukami, F.; *Appl. Catal. A: Gen.* **1999**, *182*, 237.
160. Keita, B.; Belhouari, A.; Nadjó, L.; *J. Electroanal. Chem.* **1991**, *314*, 345.
161. Bröcker, F. J.; Laszlo, M.; *German Patent DE 2,024,282*, **1971**; *Chem. Abstr.* **1972**, *76*, 77145.
162. Miyata, S.; Kumura, T.; Hattori, H.; Tanabe, K.; *Nippon Kagaku Zasshi* **1971**, *92*, 514; *Chem. Abstr.* **1971**, *75*, 70781.

163. Bröcker, F.J.; Kaempfer, K.; *Chem. Ing. Tech.* **1975**, 513; *Chem. Abstr.* **1975**, 83, 85394.
164. Miyata, S.; *Kagaku Gijutsushi MOL* **1977**, 15, 32; *Chem. Abstr.* **1980**, 93, 49473.
165. Sels, B. F.; de Vos, D. E.; Jacobs, P. A.; *Catal. Rev. Sci. Engin.* **2001**, 43, 443.
166. Koide, M.; Ozeki, H.; *Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP* 9,084,869, **1997**; *Chem. Abstr.* **1997**, 127, 23786.
167. Constantino, U.; Nocchetti, M.; En Ref. 8, p. 382.
168. Peterson, C. L.; Perry, D. L.; Masood, H.; Lin, H.; White, J. L.; Hem, S. L.; Fritsch, C.; Haeusler, F.; *Pharm. Res.* **1993**, 10, 998.
169. Kokot, Z.; *Acta Pol. Pharm.* **1988**, 43, 249.
170. Pawlaczyk, J.; Kokot, Z.; Rafinska, A.; *Acta Pol. Pharm.* **1985**, 42, 153.
171. Dreyer, M.; Marwinski, D.; Wolf, N.; Dammann, G.H.; *Arzneim.-Forsch.* **1991**, 41, 738.
172. Ookubo, A.; Ooi, K.; Hayashi, H.; *J. Pharm. Sciences* **1992**, 81, 1139.
173. Ookubo, A.; Ooi, K.; Hayashi, H.; *Langmuir*, **1994**, 10, 407.
174. Constantino, U.; Casciola, L.; Massinelli, Nocchetti, M.; Vivani, R.; *Solid State Ionics*, **1997**, 203.
175. Miyata, S.; Anabuki, H.; *Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP* 60,006,619, **1985**; *Chem. Abstr.* **1985**, 102, 226039.
176. Matsushima, Y.; Kumura, T.; Kawamura, I.; Kawada, T.; *Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP* 55,038,328, **1980**; *Chem. Abstr.* **1980**, 93, 155851.
177. Nakane, T.; Nishiyama, S.; Nanba, T.; *Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP* 3,153,767, **1991**; *Chem. Abstr.* **1992**, 116, 27804.
178. Sofue, M.; Ueda, Y.; *Funtai Kogaku Kaishi* **1996**, 33, 638; *Chem. Abstr.* **1996**, 125, 257073.
179. Sofue, M.; Abe, Y.; Inokuma, H.; Ueda, Y.; Sofue, H.; Horie, S.; *Funtai Kogaku Kaishi* **2002**, 39, 509; *Chem. Abstr.* **2002**, 137, 159220.
180. Doi, N.; Yonetani, A.; Unno, T.; *Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP* 1,275,527, **1989**; *Chem. Abstr.* **1990**, 112, 145596.

181. Woo, J. S.; Yi, H. G.; *U.S. Patent US 6,039,981*, **2000**; *Chem. Abstr.* **2000**, 132, 227449.
182. Koide, M.; Ozeki, H.; *Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 9,087,170*, **1997**; *Chem. Abstr.* **1997**, 127, 23785.
183. Chien, Y. W.; *Novel Drug Delivery Systems*; M. Dekker: New York, 1992.
184. Châtelet, L.; Bottero, J. Y.; Yvon, J.; Bouchelaghem, A.; *Colloids Surf., A* **1996**, 111, 167.
185. Parker, L. M.; Milestone, N. B.; Newman, R. H.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **1995**, 34, 1196.
186. Shin, H. S.; Kin, M. J.; Nam, S. Y.; Moon, H. C.; *Wat. Sci. Tech.* **1996**, 34, 161.
187. Reardon, E. J.; Della Valle, S.; *Environ. Sci. Technol.* **1997**, 31, 1218.
188. Goswamee, R. L.; Sengupta, P.; Bhattacharyya, K. G.; Dutta, D. K.; *Appl. Clay Sci.* **1998**, 13, 21.
189. Lehmann, M.; Zouboulis, A. I.; Matis, K. A.; *Chemosphere* **1999**, 39, 881.
190. Miyata, S.; Iishima, N.; Manabe, T.; *European Patent EP 152,010*, **1985**; *Chem. Abstr.* **1985**, 103, 202527.
191. Oscarson, D. W.; Miller, M. G.; Watson, R. L.; *An evaluation of potential additive to a clay-based buffer material for the immobilization of I-129*, Atomic Energy of Canada Ltd., Pinawa (C), 1986.
192. Fetter, G.; Ramos, E.; Olguín, M. T.; Bosch, P.; López, T.; Bulbulian, S.; *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **1997**, 221, 63.
193. Olguín, M. T.; Bosch, P.; Acosta, D.; Bulbulian, S.; *Clays Clay Miner.* **1998**, 46, 567.
194. Serrano, J.; Bertin, V.; Bulbulian, S.; *Langmuir* **2000**, 16, 3355.
195. Wood, J. M.; *Science* **1974**, 183, 1049.
196. Tamaka, Y.; Tsufi, M.; Abe, M.; *Chem. Lett.* **1990**, 661.
197. Komarneni, S.; Kozai, N.; Roy, R.; *J. Mater. Chem.* **1998**, 8, 1329.
198. Hermosín, M. C.; Pavlovic, I.; Ulibarri, M. A.; Cornejo, J.; *Fresenius Envir. Bull.* **1995**, 4, 41.
199. Hermosín, M. C.; Pavlovic, I.; Ulibarri, M. A.; Cornejo, J.; *J. Environ. Sci. Health* **1993**, A28, 1875.

200. Cornejo, J.; Celis, R.; Pavlovic, I.; Ulibarri, M. A.; Hermosín, M. C.; *Clay Miner.* **2000**, 771.
201. Hermosín, M. C.; Paulovic, I.; Ulibarri, M. A.; Cornejo, J.; *Water Res.* **1996**, 20, 171.
202. Ulibarri, M.; Pavlovic, I.; Hermosín, M.; Cornejo, J.; *Appl. Clay Sci.* **1995**, 10, 131.
203. Hermosín, M. C.; Ulibarri, M. A.; Mansour, M.; Cornejo, J.; *Fresenius Envir. Bull.* **1992**, 1, 472.
204. Lakraimi, M.; Legrouri, A.; Barroug, A.; de Roy, A.; Besse, J. P. *J. Chim. Phys.* **1999**, 96, 470.
205. Celis, R.; Koskinen, W. C.; Cecchi, A. M.; Bresnaw, G. A.; Carrizosa, M. J.; Ulibarri, M. A.; Pavlovic, I.; Hermosín, M. C.; *J. Environ. Sci. Health* **1999**, B34, 929.
206. Villa, M. V.; Sánchez-Martin, M. J.; Sánchez-Camazano, M.; *J. Environ. Sci. Health* **1999**, B34, 509.
207. Sánchez-Martin, M. J.; Villa, M. V.; Sánchez-Camazano, M.; *Clays Clay Miner.* **1999**, 47, 777.
208. Pavlovic, I.; Ulibarri, M. A.; Hermosín, M. C.; Cornejo, J.; *Fresenius Envir. Bull.* **1997**, 6, 266.
209. Meyn, M.; Beneke, K.; Lagaly, G.; *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 5201.
210. Pavan, P.; Gomes, G.; Valim, J. B.; *Microporous Mesoporous Mater.* **1998**, 21, 659.
211. Chibwe, K.; Jones, W.; *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1989**, 926.
212. Jung, W. C.; Huh, Y. D.; *Bull. Korean Chem. Soc.* **1996**, 17, 547.
213. Amin, S.; Jayson, G. G.; *Wat. Res.* **1996**, 30, 299.
214. Önköl-Engin, G.; Wibulswas, R.; White, D. A.; *Environ. Technol.* **2000**, 21, 167.
215. Seida, Y.; Nakano, Y.; *Wat. Res.* **2000**, 1487.
216. Eusimi, K.; Yamamoto, S.; *Colloids Surfaces* **1998**, 137, 385.
217. Celis, R.; Koskinen, W. C.; Hermosín, M. C.; Ulibarri, M. A.; Cornejo, J.; *Soil Sci. Soc. Am. J.* **2000**, 64, 36.
218. Zhao, H.; Vance, G. F.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 1961.
219. Zhao, H.; Vance, G. F.; *J. Inclusion Phenom. Molec. Recognit.* **1998**, 31, 305.
220. Putyera, K.; Bandosz, T.; Jagiecko, J.; Schwarz, J. A.; *Clays Clay Miner.* **1994**, 42, 1.

221. Qhreshi, S. Z.; Jamhour, R. M. A. Q.; Rahman, N.; *Ann. Chim. Fr.* **1996**, *21*, 231.
222. Ikeda, T.; Amoh, H.; Yasunaga, T.; *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 5772.
223. Fogg, A. M.; Dunn, J. S.; Shyu, S. G.; Cary, D. R.; O'Hare, D.; *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 351.
224. Sutker, B. J.; Gerhartz, W.; Yamamoto, Y. S.; Elvers, B.; Rousaville, J. F.; Schulz, G.; *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; VCH: Weinheim (D), 1987, vol. A11; p. 123.
225. Camino, G.; Maffezzoli, A.; Braglia, M.; De Lazzaro, M.; Zammarano, M.; *Polym. Degrad. Stab.* **2001**, *74*, 457.
226. Van der Ven, L.; van Gemert, M. L. M.; Batenburg, L. F.; Keern, J. J.; Gielgens, L. H.; Koster, T. P. M.; Fischer, H. R.; *Appl. Clay Sci.* **2000**, *17*, 25.
227. Suzuki, S.; Araga, T.; Tsuji, R.; Fukushima, Y.; Banno, K.; Hiruta, O.; *European Patent EP 150,741*, **1985**; *Chem. Abstr.* **1986**, *104*, 7258.
228. Miyata, S. *U.S. Patent 4,761,188*, **1988**; *Chem. Abstr.* **1988**, *109*, 232838.
229. Leggat, R. B.; Zhang, W.; Buchheit, R. G.; Taylor, S. R.; *Corrosion (Houston, TX, US)* **2002**, *58*, 322.
230. Leggat, R. B.; Taylor, S. A.; Taylor, S. R.; *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Aspects* **2002**, *210*, 69.
231. Leggat, R. B.; Taylor, S. A.; Taylor, S. R.; *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Aspects* **2002**, *210*, 83.
232. Sparling, D. P.; Williamson, D.; *Oil Gas J.* **1991**, *89*, 29.
233. Lavoix, F.; Lewis, M.; *Oil Gas J.* **1992**, *90*, 87.
234. Plank, J.; Keilhofer, G.; Lange, P.; *Oil Gas J.* **2000**, *98*, 39.
235. Pernice, P.; Marino, O.; Mascolo, G.; *Thermochim. Acta* **1988**, *133*, 87.
236. De Roy, A.; Besse, J. P.; *Solid State Ionics* **1989**, *35*, 35.
237. De Roy, A.; Besse, J. P.; *Solid State Ionics* **1991**, *46*, 95.
238. Itaya, K.; Chang, H. C.; Uchida, I.; *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 624.
239. Scavetta, E.; Berrettoni, M.; Giorgetti, M.; Tonelli, D.; *Electrochim. Acta* **2002**, *47*, 2451.
240. Moneyron, J. E.; de Roy, A.; Forano, C.; Besse, J. P.; *Appl. Clay Sci.* **1995**, *10*, 163.

- 241. Ballarin, B.; Morigi, M.; Scavetta, E.; Seeber, R.; Tonelli, D.; *J. Electroanal. Chem.* **2000**, 492, 7.
- 242. Morigi, M.; Scavetta, E.; Berrettoni, M.; Giorgetti, M.; Tonelli, D.; *Anal. Chim. Acta* **2001**, 439, 265.
- 243. Scavetta, E.; Berrettoni, M.; Seeber, M.; Tonelli, D.; *Electrochim. Acta* **2001**, 46, 2681.
- 244. Ballarin, B.; Seeber, R.; Tonelli, D.; Vaccari, A.; *J. Electroanal. Chem.* **1999**, 463, 123.
- 245. Liu, B.; Wang, X. Y.; Yuan, H. T.; Zhang, Y. S.; Song, D. Y.; Zhou, Z. X.; *J. Appl. Electrochem.* **1999**, 29, 855.
- 246. Miyata, S.; Kumura, T.; *Chem. Lett.* **1973**, 843.
- 247. Jakupca, M.; Dutta, P. K.; En *Chemical Industries, Vol. 69 (Synthesis of Porous Materials)*, Occelli, M. L.; Kessler, H., eds; Marcel Dekker, Inc.: New York, 1996, p. 595.
- 248. Gardner, E.; Huntoon, K. M.; Pinnavaia, T. J.; *Adv. Mater.* **2001**, 13, 1263.
- 249. Hussein, M.; Zainal, Z.; Yahaya, A.; Foo, D.; *J. Control. Release* **2002**, 82, 417.
- 250. Bocclair, J. W.; *Tesis de doctorado*, University of North Texas, Texas, USA, 1998.
- 251. Pitsch, S.; Krishnamurthy, R.; Arrhenius, G.; *Helv. Chim. Acta* **2000**, 83, 2398.

Capítulo II: Modelos para la Estimación de Propiedades Termodinámicas de los Hidróxidos Dobles Laminares: Aplicación al Estudio de sus Características de Intercambio Aniónico

En este capítulo se presentan varios modelos para la estimación de propiedades termodinámicas de los hidróxidos dobles laminares (HDLs). Las cantidades predichas por los modelos propuestos están de acuerdo con los datos termodinámicos experimentales. Utilizando los modelos descritos se lleva a cabo un estudio termodinámico del proceso de intercambio aniónico en materiales tipo HDL. También se suministran tablas para la predicción de selectividades de intercambio para aniones monovalentes en HDLs. Se encontró que las selectividades predichas están razonablemente de acuerdo con las selectividades experimentales.

Palabras claves: Hidróxidos dobles laminares; propiedades termodinámicas; modelo.

2.1. INTRODUCCION

Actualmente existe un gran interés en los materiales tipo hidróxido doble laminar gracias a sus aplicaciones industriales como catalizadores y soportes de catalizadores¹⁻³, adsorbentes⁴, materiales de intercambio aniónico⁵, retardantes de llama⁶, estabilizadores de polímeros⁷ y antiácidos⁸. La atención por estos materiales ha crecido recientemente debido a muchas aplicaciones emergentes tales como películas delgadas⁹, materiales conductores¹⁰, inhibidores de corrosión¹¹, electrodos¹² y como huéspedes para la liberación controlada de químicos¹³⁻¹⁴.

Los hidróxidos dobles laminares (HDLs) pueden ser representados por la fórmula general: $[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(\text{OH})_2]^{x+} (A_{x/n}^{n-}) \cdot m\text{H}_2\text{O}$, donde M^{2+} y M^{3+} pueden ser cualquier catión metálico divalente o trivalente con un radio iónico similar al del Mg^{2+} , A^{n-} puede ser cualquier anión de compensación, m es la cantidad de agua presente en la región interlaminar y x es la relación $M^{3+}/(M^{2+}+M^{3+})$ ¹. El HDL más común es el HDL de Mg-Al conocido como hidrotalcita. La estructura de la hidrotalcita está basada en la de la brucita, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, donde el Mg^{2+} está octaédricamente coordinado a seis grupos hidroxilos. En la brucita los octaedros comparten bordes para formar láminas bidimensionales apiladas una encima de otra, las cuales se mantienen unidas por interacciones débiles a través de átomos de hidrógeno¹⁵. Cuando algunos de estos átomos de Mg^{2+} son reemplazados por cationes de carga mayor, como ocurre en el compuesto de Mg-Al con la introducción de Al^{3+} , se forma una carga positiva en las láminas tipo brucita. Esta carga positiva es neutralizada con aniones de compensación en la región interlaminar y de esta manera se obtiene la estructura de la hidrotalcita. Algunas moléculas de agua también se pueden encontrar en la región interlaminar. Comúnmente, los cationes en coordinación octaédrica ocupan posiciones al azar en las láminas tipo brucita¹⁶. Los aniones y las moléculas de agua también están localizados al azar en la región interlaminar y sus enlaces con las láminas tipo brucita son lábiles, rompiéndose y formando nuevos, permitiendo así una gran movilidad interlaminar¹⁷. A pesar de que la literatura sobre los materiales tipo HDL es abundante¹⁸, los estudios termodinámicos de los HDLs son limitados. Este hecho se puede explicar por

la falta de los datos termodinámicos y la gran cantidad de trabajo experimental necesarios para cubrir todo el amplio intervalo de variaciones composicionales de los HDLs. Además hay una escasez de herramientas en la literatura para la estimación de las propiedades termodinámicas de los HDLs. Allada y col.¹⁹ estimaron recientemente las propiedades termodinámicas de los HDLs $[M_{1-x}^{2+}Al_x^{3+}(OH)_2]^{x+}(CO_3)_{x/2} \cdot mH_2O$ a partir de $M^{2+}(OH)_2$, $Al(OH)_3$ y del carbonato del metal divalente. Este modelo parece dar buenos resultados para la estimación de entalpías de formación de estos materiales. Nosotros hemos extendido recientemente la aplicación de este modelo a HDLs del tipo $[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(OH)_2]^{x+}(A^{n-})_{x/n}$ ²⁰, y también encontramos buena concordancia entre las cantidades termodinámicas estimadas y los resultados experimentales de solubilidad de los HDLs y de síntesis de los HDLs por los métodos hidrotérmicos-reconstrucción del HDL y por coprecipitación.

Tomando como base la estructura de los HDLs, en este capítulo se presentan nuevos modelos para la estimación de propiedades termodinámicas de los HDLs. Con estos modelos se lleva a cabo un análisis de las propiedades de intercambio aniónico de los HDLs.

2.2. MODELOS SENCILLOS

La idea general detrás de los modelos de mezcla para un HDL es básicamente tomar el HDL como una mezcla de compuestos simples y estructuralmente similares. En esta aproximación, se ignoran las contribuciones al $\Delta_f H_{298}^0$ y al $\Delta_f G_{298}^0$ menores de 5 kJmol⁻¹, ya que estos valores son más pequeños que la incertidumbre experimental. Para las reacciones involucradas en los modelos de mezcla, el término de contribución a la entropía (TΔS) a 298 K es alrededor de -2 kJmol⁻¹, y es debida principalmente a la entropía configuracional resultante del desorden catiónico. Las energías de Gibbs en exceso positivas menores de 5 kJmol⁻¹ tampoco son tomadas en cuenta. En general, ya que los $\Delta_f H_{298}^0$ y $\Delta_f G_{298}^0$ de los HDLs son pequeños, las propiedades termodinámicas pueden ser

estimadas a partir de compuestos simples y estructuralmente similares. Si se toma en cuenta uno de los arreglos capa sobre capa de las láminas tipo brucita, por ejemplo, cuando el anión (A) está en un arreglo trigonal prismático de grupos de hidroxilos para una fase deshidratada²¹, tal y como se observa en la Figura 2.1, se pueden encontrar diferentes combinaciones de compuestos simples en la estructura del HDL:

Modelo 0: una combinación de los compuestos $M^{2+}(OH)_2$, $M^{3+}(OH)_3$ y (A^{n-})

Modelo 1: una combinación de los compuestos $M^{2+}(OH)_2$, $M^{3+}(OH)_3$ y $H_n(A^{n-})$

Modelo 2: una combinación de los compuestos $M^{2+}(OH)_2$, $M^{3+}(OH)_3$ y $M^{2+}(A^{n-})_{2/n}$

Modelo 3: una combinación de los compuestos $M^{2+}(OH)_2$, $M^{3+}(OH)_3$ y $M^{3+}_n(A^{n-})_3$

Donde $n = 1, 2$

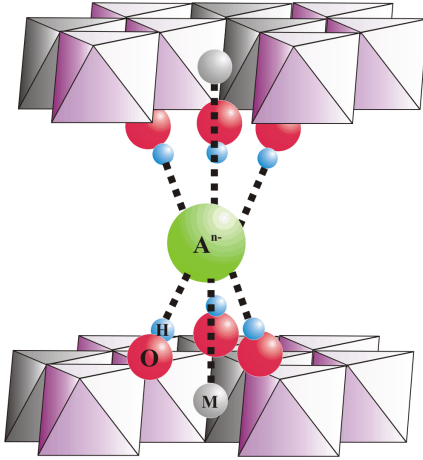
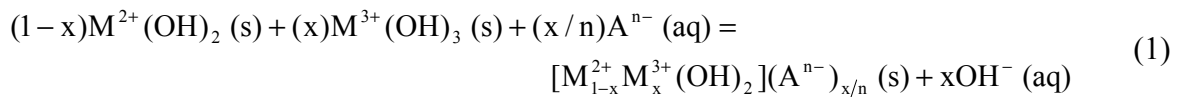
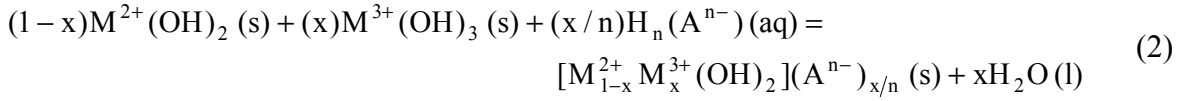
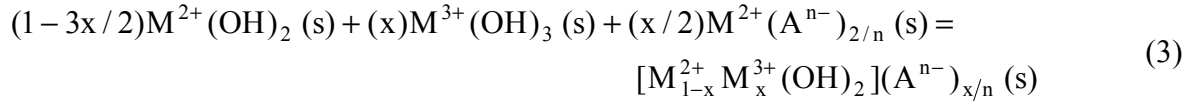
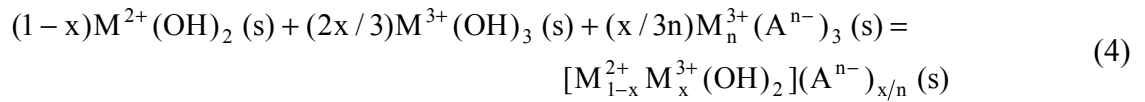


Figura 2.1. Estructura de un HDL con un arreglo de las láminas tipo brucita con el anión en un ambiente prismático de grupos OH. A = anión de compensación, O = oxígeno, H = hidrógeno y M = cualquier metal divalente o trivalente. El octaedro alrededor del catión M se ha obviado para mayor claridad

Después de realizar un balance molar de los compuestos constituyentes y del HDL final para cada uno de los modelos, se obtienen las siguientes ecuaciones:

Modelo 0 $[f_0(\text{HDL})]$:



Modelo 1 [f₁(HDL)]:**Modelo 2 [f₂(HDL)]:****Modelo 3 [f₃(HDL)]:**

El modelo 2 es similar al modelo de mezcla propuesto por Allada y col.¹⁹. Las Ecuaciones 1, 2, 3 y 4 pueden ser usadas para los cálculos de las propiedades termodinámicas de los HDLs. Como por ejemplo, las energías libres de Gibbs molares estándares de formación están dadas por:

Modelo 0:

$$\Delta_{f,M0}G_m^\circ\{T, HDL\} = (1-x)\Delta_fG_m^\circ\{T, M^{2+}(OH)_2\} + (x)\Delta_fG_m^\circ\{T, M^{3+}(OH)_3\} + (x/n)\Delta_fG_m^\circ\{T, A^{n-}\} - (x)\Delta_fG_m^\circ\{T, OH^-\} \quad (5)$$

Modelo 1:

$$\Delta_{f,M1}G_m^\circ\{T, HDL\} = (1-x)\Delta_fG_m^\circ\{T, M^{2+}(OH)_2\} + (x)\Delta_fG_m^\circ\{T, M^{3+}(OH)_3\} + (x/n)\Delta_fG_m^\circ\{T, H_n(A^{n-})\} - (x)\Delta_fG_m^\circ\{T, H_2O\} \quad (6)$$

Modelo 2:

$$\Delta_{f,M2}G_m^\circ\{T, HDL\} = (1-3x/2)\Delta_fG_m^\circ\{T, M^{2+}(OH)_2\} + (x)\Delta_fG_m^\circ\{T, M^{3+}(OH)_3\} + (x/2)\Delta_fG_m^\circ\{T, M^{2+}(A^{n-})_{2/n}\} \quad (7)$$

Modelo 3:

$$\Delta_{f,M3}G_m^\circ\{T, HDL\} = (1-x)\Delta_fG_m^\circ\{T, M^{2+}(OH)_2\} + (2x/3)\Delta_fG_m^\circ\{T, M^{3+}(OH)_3\} + (x/3n)\Delta_fG_m^\circ\{M_n^{3+}(A^{n-})_3\} \quad (8)$$

Algunos ejemplos de energías libres de Gibbs molares estándares de formación, usando los modelos 0, 1, 2 y 3, están dados en la Tabla 2.1.

Para los cálculos se utilizaron las Ecuaciones 5, 6, 7 y 8. Por ejemplo, la energía libre de Gibbs estándar de formación del HDL $[\text{Zn}_{0.75}\text{Al}_{0.25}(\text{OH})_2](\text{NO}_3)_{0.25}$ calculada con el modelo 1 es:

$$\Delta_{f,M1}G_m^0\{298.15\text{ K}, \text{ZnAl} - \text{NO}_3\} = (1-x)\Delta_f G_m^0\{298.15\text{ K}, \text{Zn}(\text{OH})_2\} + (x)\Delta_f G_m^0\{298.15\text{ K}, \text{Al}(\text{OH})_3\} + (x)\Delta_f G_m^0\{298.15\text{ K}, \text{HNO}_3\} - (x)\Delta_f G_m^0\{298.15\text{ K}, \text{H}_2\text{O}\}$$

$$\Delta_{f,M1}G_m^0\{298.15\text{ K}, \text{ZnAl} - \text{NO}_3\} = 0.75(-554.5) + 0.25(-1156.9) + 0.25(-111.3) - 0.25(-237.2) = -673.6\text{ kJ mol}^{-1}$$

Las otras cantidades en la Tabla 2.1 son calculadas de manera similar. La energía libre de Gibbs estándar molar de formación de los compuestos fueron tomadas de diferentes compilaciones reconocidas de datos termodinámicos: Naumov y col.²², Karapet'yants y col.²³, y Perry y col.²⁴.

Tabla 2.1. Energías Libres de Gibbs molares estándares de formación de algunos HDLs

HDL	$\Delta_f G_m^0\{298.15\text{ K}, \text{HDL}\} \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$				
	Modelo 0	Modelo 1	Modelo 2	Modelo 3	Modelo General
$[\text{Mg}_{0.75}\text{Al}_{0.25}(\text{OH})_2](\text{Cl})_{0.25}$	-907.9	-887.8	-884.2	-879.5	-897.1
$[\text{Mg}_{0.75}\text{Al}_{0.25}(\text{OH})_2](\text{NO}_3)_{0.25}$	-902.9	-882.9	-883.8	-882.9	-893.0
$[\text{Ni}_{0.75}\text{Al}_{0.25}(\text{OH})_2](\text{Cl})_{0.25}$	-614.1	-594.0	-597.8	-585.7	-604.2
$[\text{Ni}_{0.75}\text{Al}_{0.25}(\text{OH})_2](\text{NO}_3)_{0.25}$	-609.1	-589.1	-594.9	-589.1	-599.8
$[\text{Zn}_{0.75}\text{Al}_{0.25}(\text{OH})_2](\text{Cl})_{0.25}$	-698.6	-678.5	-682.2	-670.1	-688.7
$[\text{Zn}_{0.75}\text{Al}_{0.25}(\text{OH})_2](\text{NO}_3)_{0.25}$	-693.6	-673.6	-673.1	-673.6	-683.5
$[\text{Fe}_{0.66}\text{Fe}_{0.33}(\text{OH})_2](\text{SO}_4)_{0.17}$	-632.5	-606.0	-616.6	-630.5	-621.8
$[\text{Fe}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}(\text{OH})_2](\text{Cl})_{0.25}$	-535.2	-515.2	-519.2	-510.2	-525.5
$[\text{Fe}_{0.66}\text{Fe}_{0.33}(\text{OH})_2](\text{CO}_3)_{0.17}$	-596.5	-585.7	-592.6	x	x

x = no hay suficientes datos disponibles

La derivación de las fórmulas para las entalpías molares estándares de formación se obtiene de manera similar a las de las energías libres. Algunos ejemplos de los cálculos de las entalpías estándares de formación para algunos HDLs están dados en la Tabla 2.2. Por ejemplo, la entalpía estándar de formación del HDL $[\text{Co}_{0.68}\text{Al}_{0.32}(\text{OH})_2](\text{CO}_3)_{0.17} \cdot 0.80\text{H}_2\text{O}$ HDL calculada con el modelo 0 es:

$$\begin{aligned}\Delta_{f,M0} H_m^0 \{298.15 \text{ K, CoAl} - \text{CO}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}\} &= (1-x)\Delta_f H_m^0 \{298.15 \text{ K, Co}(\text{OH})_2\} + (x)\Delta_f H_m^0 \{298.15 \text{ K, Al}(\text{OH})_3\} + \\ &\quad (x/2)\Delta_f H_m^0 \{298.15 \text{ K, CO}_3^{2-}\} - (x)\Delta_f H_m^0 \{298.15 \text{ K, OH}^-\} + \\ &\quad (m)\Delta_f H_m^0 \{298.15 \text{ K, H}_2\text{O}\} \\ \Delta_{f,M0} H_m^0 \{298.15 \text{ K, CoAl} - \text{CO}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}\} &= 0.68(-544.7) + 0.32(-1293.3) + (0.25/2)(-677.1) - 0.25(-230.0) + \\ &\quad 0.80(-285.8) = -1041.7 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

Las entalpías estándares de formación de los compuestos usados en el modelo 2 fueron tomadas de Allada y col.¹⁹. Todos los datos termodinámicos adicionales fueron tomados de compilaciones ampliamente conocidas²²⁻²⁴.

Tabla 2.2. Entalpías molares estándares de formación de algunos HDLs

HDL	$\Delta_f H_m^0 \{298.15 \text{ K, HDL}\} (\text{kJ mol}^{-1})$				
	Modelo 0	Modelo 1	Modelo 2	Modelo 3	Modelo General
$[\text{Co}_{0.68}\text{Al}_{0.32}(\text{OH})_2](\text{CO}_3)_{0.17} \cdot 0.80\text{H}_2\text{O}$	-1041.7	-1027.4	-1039.1	x	x
$[\text{Co}_{0.76}\text{Al}_{0.24}(\text{OH})_2](\text{CO}_3)_{0.12} \cdot 0.81\text{H}_2\text{O}$	-984	-973.1	-982	x	x

x = no hay suficientes datos disponibles

2.3. MODELO GENERAL

Como se puede ver de la Tabla 2.1, todos los modelos sencillos dan resultados similares; sin embargo, la selección de sólo un modelo para la estimación de propiedades termodinámicas de los HDLs requeriría pruebas a nivel atómico. Recientemente se han llevado a cabo algunos trabajos de modelamiento dinámico molecular de los HDLs²⁵⁻²⁹. A

pesar de que estos estudios de modelamiento molecular pueden ser útiles para la selección entre los modelos sencillos, este procedimiento sólo sería aplicable a casos específicos. De nuevo serían necesarios muchos estudios para cubrir todas las posibles combinaciones de cationes, aniones y del intervalo de diferentes composiciones e incluso algunas de las diferencias estructurales entre los HDLs. Considerando todos estos factores, hemos desarrollado un modelo de mezcla general que involucra todos los modelos de mezcla sencillos.

Comenzando con un HDL de fórmula $[M_{1-x}^{2+} M_x^{3+} (OH)_2]^{x+} (A^{n-})_{x/n}$, el número de cationes (NC_i , donde i se refiere al número del modelo) que puede interactuar con A^{n-} es:

$$\begin{array}{rcl}
 NC_0 & = & 0 \\
 NC_1(H^+) & = & 2 \\
 NC_2(M^{2+}) & = & 1 - x \\
 NC_3(M^{3+}) & = & x \\
 \hline
 \text{Total} & = & 3
 \end{array}$$

Y si I_i es un parámetro de interacción (i.e. fuerza del enlace) entre el catión (H^+ , M^{2+} o M^{3+}) y el anión (A^{n-}), entonces un modelo general está dado por:

$$f_G(\text{HDL}) = p_0 \cdot f_0(\text{HDL}) + p_1 \cdot \sum_{i=1}^3 w_i \cdot f_i(\text{HDL}) \quad (9)$$

Donde p_0 se puede interpretar como la probabilidad de tener aniones interlaminares que no interactúan con los cationes en las capas de los HDLs. Por el otro lado, p_1 es la probabilidad de tener aniones interlaminares que interactúan con los cationes en las capas de los HDLs. Por lo tanto, $p_0 + p_1 = 1$. Además, $f_i(\text{HDL})$ hace referencia a los modelos sencillos donde i es el número del modelo, y w es un factor de peso:

$$w_i = NC_i \cdot I_i / \sum_{i=1}^3 NC_i \cdot I_i \quad (10)$$

Como un primer paso para la simplificación de este modelo, se asume que $p_0 = p_1$ y además que la posibilidad de interacción entre los cationes en las capas y los aniones en el espacio interlaminar es igualmente probable. Entonces, $I_1 = I_2 = I_3$, y $w_1 = 2/3$, $w_2 = (1-x)/3$ y $w_3 = x/3$. La energía libre de Gibbs estándar de formación de los HDLs calculada por el modelo general es:

$$\Delta_{f,GM} G_m^\circ \{T, HDL\} = p_0 \cdot \Delta_{f,M0} G_m^\circ \{T, HDL\} + p_1 \cdot \sum_{i=1}^3 w_i \cdot \Delta_{f,Mi} G_m^\circ \{T, HDL\} \quad (11)$$

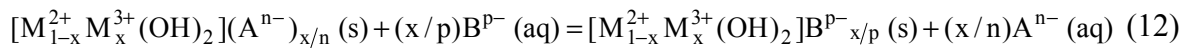
Algunos resultados de la energía libre de Gibbs estándar de formación para algunos HDLs típicos usando el modelo de mezcla general están dados en la última columna de la Tabla 2.1. Los cálculos son llevados a cabo con la Ecuación 11. Por ejemplo, la energía libre de Gibbs molar estándar de formación calculada con el modelo general para el HDL $[Ni_{0.75}Al_{0.25}(OH)_2](NO_3)_{0.25}$ es:

$$\begin{aligned} \Delta_{f,GM} G_m^\circ \{298.15 \text{ K}, NiAl - NO_3\} &= p_0 \cdot \Delta_{f,M0} G_m^\circ \{298.15 \text{ K}, NiAl - NO_3\} + p_1 [w_1 \cdot \Delta_{f,M1} G_m^\circ \{298.15 \text{ K}, NiAl - NO_3\} + \\ &\quad w_2 \cdot \Delta_{f,M2} G_m^\circ \{298.15 \text{ K}, NiAl - NO_3\} + w_3 \cdot \Delta_{f,M3} G_m^\circ \{298.15 \text{ K}, NiAl - NO_3\}] \\ \Delta_{f,GM} G_m^\circ \{298.15 \text{ K}, NiAl - NO_3\} &= 0.5(-609.1) + 0.5[(2/3)(-589.1) + (0.75/3)(-594.9) + (0.25/3)(-589.1)] \\ &= -599.8 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

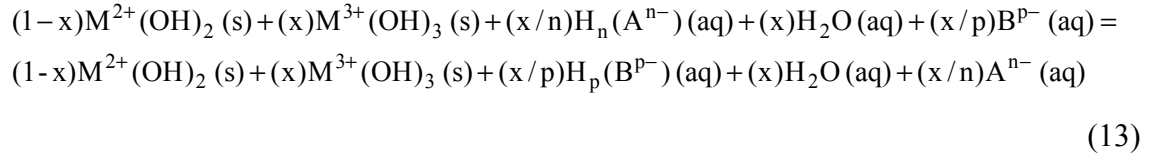
Un punto importante acerca del modelo general es que da como resultado valores de propiedades termodinámicas que representan mucho mejor la estabilidad intrínseca de los HDLs, ya que ellas tienen en cuenta todas las posibles interacciones del anión interlaminar y además no dependen del uso arbitrario de un modelo específico. No obstante, las cantidades del modelo general son promedios ponderados de los modelos sencillos y los valores obtenidos son cercanos a los dados por los cálculos de los modelos individuales.

2.4. PROPIEDADES DE INTERCAMBIO ANIONICO DE LOS HDLs

Una ecuación general que representa el intercambio aniónico de los compuestos HDLs es la siguiente:



Si por ejemplo, el modelo 1 es usado, entonces la Ecuación 2 se reemplaza en la Ecuación 12 para dar:



Sumando xOH^- a ambos lados de la Ecuación 13 y ordenando términos, se obtiene la energía libre estándar de intercambio aniónico, $\Delta_{AE,M1}G_m^\circ\{T, HDL - A/B\}$:

$$\begin{aligned} \Delta_{AE,M1}G_m^\circ\{T, HDL - A/B\} = & (x)[(1/p)\Delta_fG_m^\circ\{T, H_p(B^{p-})\} - \Delta_fG_m^\circ\{T, H_2O\} + \Delta_fG_m^\circ\{T, OH^-\} - \\ & (1/p)\Delta_fG_m^\circ\{T, B^{p-}\}] - (x)[(1/n)\Delta_fG_m^\circ\{T, H_n(A^{n-})\} - \Delta_fG_m^\circ\{T, H_2O\} + \\ & \Delta_fG_m^\circ\{T, OH^-\} - (1/n)\Delta_fG_m^\circ\{T, A^{n-}\}] \end{aligned} \quad (14)$$

Los términos entre corchetes representan una contribución del anión en el HDL para el modelo 1, $\Delta_{CM1}G_m^\circ\{T, HDL - A\}$.

Entonces,

$$\Delta_{CM1}G_m^\circ\{T, HDL - A\} = \Delta_fG_m^\circ\{T, H_n(A^{n-})\} - \Delta_fG_m^\circ\{T, H_2O\} + \Delta_fG_m^\circ\{T, OH^-\} - (1/n)\Delta_fG_m^\circ\{T, A^{n-}\} \quad (15)$$

La expresión para $\Delta_{CM1}G_m^\circ\{T, HDL - B\}$ es similar a la Ecuación 15, donde A^{n-} es sustituido por B^{p-} y a por p. Finalmente:

$$\Delta_{AE,M1}G_m^\circ\{T, HDL - A/B\} = (x)[\Delta_{CM1}G_m^\circ\{T, HDL - B\} - \Delta_{CM1}G_m^\circ\{T, HDL - A\}] \quad (16)$$

Resultados similares se obtienen para los modelos 2 y 3. Para el modelo 0,

$$\Delta_{AE,M0}G_m^\circ\{T, HDL - A\} = 0 \text{ y } \Delta_{CM0}G_m^\circ\{T, HDL - A\} = 0.$$

$$\Delta_{AE,M2}G_m^\circ\{T, HDL - A/B\} = (x)[\Delta_{CM2}G_m^\circ\{T, HDL - B\} - \Delta_{CM2}G_m^\circ\{T, HDL - A\}] \quad (17)$$

Donde,

$$\begin{aligned} \Delta_{CM2}G_m^\circ\{T, HDL - A\} = & (1/2)\Delta_fG_m^\circ\{T, M^{2+}(A^{n-})_{2/n}\} - (1/2)\Delta_fG_m^\circ\{T, M^{2+}(OH)_2\} + \\ & \Delta_fG_m^\circ\{T, OH^-\} - (1/n)\Delta_fG_m^\circ\{T, A^{n-}\} \end{aligned} \quad (18)$$

Y

$$\Delta_{AE,M3}G_m^\circ\{T, HDL - A/B\} = (x)[\Delta_{CM3}G_m^\circ\{T, HDL - B\} - \Delta_{CM3}G_m^\circ\{T, HDL - A\}] \quad (19)$$

Donde,

$$\Delta_{\text{CM3}} G_m^\circ \{T, \text{HDL} - A\} = (1/3n) \Delta_f G_m^\circ \{T, M_n^{3+} (A^{n-})_3\} - (1/3) \Delta_f G_m^\circ \{T, M^{3+} (\text{OH})_3\} + \Delta_f G_m^\circ \{T, \text{OH}^- \} - (1/n) \Delta_f G_m^\circ \{T, A^{n-} \} \quad (20)$$

La energía libre de Gibbs de intercambio aniónico para el modelo general es:

$$\Delta_{\text{AE,GM}} G_m^\circ \{T, \text{HDL} - A/B\} = (x) [\Delta_{\text{CGM}} G_m^\circ \{T, \text{HDL} - B\} - \Delta_{\text{CGM}} G_m^\circ \{T, \text{HDL} - A\}] \quad (21)$$

Donde $\Delta_{\text{CGM}} G_m^\circ \{T, \text{HDL} - A\}$ y $\Delta_{\text{CGM}} G_m^\circ \{T, \text{HDL} - B\}$ tienen la siguiente forma:

$$\Delta_{\text{CGM}} G_m^\circ \{T, \text{HDL} - A\} = p_0 \cdot \Delta_{\text{CM0}} G_m^\circ \{T, \text{HDL} - A\} + p_1 \cdot \sum_{i=1}^3 w_i \cdot \Delta_{\text{CMi}} G_m^\circ \{T, \text{HDL} - A\} \quad (22)$$

Los cálculos de los términos de contribución del anión a la energía libre de Gibbs estándar de intercambio aniónico para los modelos 1, 2 y 3 son hechos con las ecuaciones 15, 18 y 20, respectivamente. Por ejemplo, la contribución del anión a la energía libre de Gibbs estándar de intercambio aniónico calculada con el modelo 2 para el HDL $[\text{Cu}_{1-x}^{2+} \text{M}_x^{3+} (\text{OH})_2] \text{Cl}_x$ es:

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{CM2}} G_m^\circ \{298.15 \text{ K}, \text{CuM}^{3+} - \text{Cl}\} &= (1/2) \Delta_f G_m^\circ \{298.15 \text{ K}, \text{CuCl}_2\} - (1/2) \Delta_f G_m^\circ \{298.15 \text{ K}, \text{Cu}(\text{OH})_2\} + \\ &\quad \Delta_f G_m^\circ \{298.15 \text{ K}, \text{OH}^- \} - \Delta_f G_m^\circ \{298.15 \text{ K}, \text{Cl}^- \} \\ \Delta_{\text{CM2}} G_m^\circ \{298.15 \text{ K}, \text{CuM}^{3+} - \text{Cl}\} &= (1/2)(-171.8) - (1/2)(-357.7) + (-157.3) - (-131.3) = 66.9 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

Los resultados para los modelos 1, 2 y 3 son calculados de manera similar. Estos resultados se pueden observar en las Tablas 2.3, 2.4 y 2.5, respectivamente. Los datos termodinámicos de los compuestos fueron tomados de las compilaciones ya mencionadas anteriormente²²⁻²⁴.

Tabla 2.3. Término de contribución del anión a la energía libre de Gibbs estándar molar de intercambio aniónico para el modelo 1, $\Delta_{\text{CM1}} G_m^\circ \{298.15 \text{ K}, \text{HDL} - A\}$

	$A^{n-}, \Delta_{\text{CM1}} G_m^\circ \{298.15 \text{ K}, \text{HDL} - A\} (\text{kJ mol}^{-1})$					
Cation	I ⁻	Br ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	F ⁻	OH ⁻
H	79.9	79.9	79.9	80.0	63.0	0

Algunos ejemplos de energías libres de Gibbs molar estándar de intercambio aniónico para algunos HDLs, calculadas usando los diferentes modelos de mezcla, se muestran en la Tabla 2.6. Los cálculos fueron realizados con las Ecuaciones 16, 17, 19 y 22, usando los datos de las Tablas 2.3, 2.4 y 2.5. Por ejemplo, el cambio de energía libre de Gibbs estándar del intercambio aniónico de F⁻ en un HDL [Zn_{0.66}Al_{0.33}(OH)₂](Cl)_{0.33}, calculado con el modelo 2, es:

$$\Delta_{AE, M2} G_m^{\circ} \{298.15 \text{ K, ZnAl} - \text{Cl} / \text{F}\} = (x) [\Delta_{CM2} G_m^{\circ} \{298.15 \text{ K, ZnAl} - \text{F}\} - \Delta_{CM2} G_m^{\circ} \{298.15 \text{ K, ZnAl} - \text{Cl}\}]$$

$$\Delta_{AE, M2} G_m^{\circ} \{298.15 \text{ K, ZnAl} - \text{Cl} / \text{F}\} = 0.33[43.2 - 65.4] = -7.4 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Otros resultados mostrados en la Tabla 2.6 son calculados de manera similar.

Tabla 2.4. Término de contribución del anión a la energía libre de Gibbs estándar molar de intercambio aniónico para el modelo 2, $\Delta_{CM2} G_m^{\circ} \{298.15 \text{ K, HDL} - \text{A}\}$

M^{2+}	$A^{n-}, \Delta_{CM2} G_m^{\circ} \{298.15 \text{ K, HDL} - \text{A}\} (\text{kJ mol}^{-1})$					
	I ⁻	Br ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	F ⁻	OH ⁻
Ba	22.3	9.5	2.7	-15.8	-20.8	0
Be	197.3	179.0	160.4	0.0	48.7	0
Ca	75.9	34.6	46.3	31.6	-16.8	0
Cd	29.6	36.3	39.1	59.4	34.4	0
Co	73.4	69.5	64.8	66.7	44.0	0
Cu	61.2	73.6	66.9	71.9	58.9	0
Fe	71.7	71.6	64.1	43.2	50.9	0
Hg	-8.2	13.5	32.3	69.1	89.5	0
Mg	131.2	114.1	94.9	76.7	3.9	0
Mn	61.6	63.3	53.1	5.4	46.8	0
Ni	70.7	61.6	65.3	57.1	36.7	0
Pb	21.3	30.9	30.8	41.8	26.7	0
Pd	-5.1	45.9	44.3	-68.0	20.9	0
Sn	68.1	68.1	89.9	-51.8	33.4	0
Sr	48.3	27.8	13.5	-5.9	-22.5	0
Zn	67.1	67.9	65.4	81.9	43.2	0

Tabla 2.5. Término de contribución del anión a la energía libre de Gibbs estándar molar de intercambio aniónico para el modelo 3, $\Delta_{\text{CM3}} G_m^\circ \{298.15 \text{ K, HDL} - \text{A}\}$

M^{3+}	$A^{n-}, \Delta_{\text{CM3}} G_m^\circ \{298.15 \text{ K, HDL} - \text{A}\} (\text{kJ mol}^{-1})$					
	I^-	Br^-	Cl^-	NO_3^-	F^-	OH^-
Al	176.2	169.7	113.7	80.1	35.5	0
Au	26.8	55.0	74.1	x	139.9	0
Bi	30.1	41.3	63.2	x	10.0	0
Ce	89.7	53.6	57.5	x	-37.7	0
Cr	109.1	58.1	59.9	x	57.3	0
Dy	120.5	79.7	93.2	x	x	0
Er	131.0	92.3	109.4	x	x	0
Eu	52.3	35.0	46.6	x	x	0
Fe	92.2	103.0	100.0	78.9	24.0	0
Ga	100.4	107.7	88.3	x	87.6	0
Gd	119.8	75.0	93.2	x	x	0
In	107.1	83.6	79.7	x	62.0	0
La	91.4	75.8	58.9	x	-38.0	0
Lu	131.4	104.5	100.7	x	x	0
Nd	98.9	63.1	68.8	x	x	0
Pr	102.1	56.6	70.2	x	-4.6	0
Pu	98.8	83.3	66.3	x	15.6	0
Sb	87.0	91.3	90.2	x	68.2	0
Sc	109.5	122.0	101.3	x	12.0	0
Sm	118.8	69.5	78.7	x	x	0
Tb	93.2	75.9	88.3	x	x	0
Tl	2.7	39.5	45.9	x	120.6	0
Tm	125.5	85.2	100.5	x	x	0
Y	149.8	187.9	106.6	x	6.5	0
Yb	148.5	90.6	112.6	x	x	0

x = no hay suficientes datos disponibles

Tabla 2.6. Cambio de energía libre de Gibbs estándar de intercambio aniónico para algunos materiales tipo HDL-Cl usando diferentes modelos de mezcla

HDL-A	Modelo	$B^P, \Delta_{AE} G_m^\circ \{298.15 \text{ K, HDL} - \text{Cl/B}\} (\text{kJ mol}^{-1})$					
		I^-	Br^-	Cl^-	NO_3^-	F^-	OH^-
$[\text{Zn}_{0.66}\text{Al}_{0.33}(\text{OH})_2](\text{Cl})_{0.33}$	1	0.0	0.0	0.0	0.0	-5.6	-26.6
	2	0.6	0.8	0.0	5.5	-7.4	-21.8
	3	20.8	18.7	0.0	-11.2	-26.1	-37.9
	General	1.0	0.9	0.0	0.3	-3.9	-13.2
$[\text{Mg}_{0.70}\text{Al}_{0.30}(\text{OH})_2](\text{Cl})_{0.30}$	1	0.0	0.0	0.0	0.0	-5.1	-24.0
	2	10.9	5.8	0.0	-5.5	-27.3	-28.5
	3	18.7	16.8	0.0	-10.1	-23.5	-34.1
	General	2.2	1.4	0.0	-1.1	-6.1	-13.0
$[\text{Cu}_{0.50}\text{Al}_{0.50}(\text{OH})_2](\text{Cl})_{0.50}$	1	0.0	0.0	0.0	0.0	-8.4	-40.0
	2	-2.8	3.3	0.0	2.5	-4.0	-33.5
	3	31.2	28.0	0.0	-16.8	-39.1	-56.9
	General	1.0	1.6	0.0	-0.4	-5.0	-19.9
$[\text{Ni}_{0.75}\text{Al}_{0.25}(\text{OH})_2](\text{Cl})_{0.25}$	1	0.0	0.0	0.0	0.0	-4.2	-20.0
	2	1.3	-0.9	0.0	-2.1	-7.1	-16.3
	3	15.6	14.0	0.0	-8.4	-19.6	-28.4
	General	0.8	0.5	0.0	-0.6	-3.1	-9.9

2.5. DISCUSION

2.5.1. Propiedades termodinámicas de formación de los HDLs

Los resultados de energías libres de Gibbs estándares de formación para algunos HDLs típicos, calculados con los modelos sencillos y el modelo general, se muestran en la Tabla 2.1. Se puede observar que se obtienen resultados similares para todos los modelos sencillos. El modelo general resulta de la combinación ponderada de todos los modelos sencillos, por lo tanto se espera que las energías libres de Gibbs de formación calculadas

con el modelo general sean cercanas a los valores predichos por estos modelos. De los ejemplos de los HDLs de Mg-Al, Ni-Al y Zn-Al en la Tabla 2.1, las desviaciones de las cantidades termodinámicas obtenidas con los modelos 0, 1 y 2 del modelo general pueden ser tan grandes como 12 kJ mol^{-1} para los HDLs de Cl^- y NO_3^- . El modelo 3 es el que se desvía más de los valores predichos por el modelo general. Estas desviaciones tienen un valor máximo de 19 kJ mol^{-1} para el HDL-Cl y 10 kJ mol^{-1} para el HDL- NO_3 . Las diferencias observadas pueden ser explicadas por la variabilidad de los datos termodinámicos publicados de los compuestos individuales y por las restricciones impuestas por los modelos de mezcla.

Recientemente se han compilado varios valores de energías libres de Gibbs de formación de algunos compuestos tipo óxido verde³⁰. El óxido verde es un hidróxido doble laminar de composición aproximada $[\text{Fe}_4^{2+}\text{Fe}_2^{3+}(\text{OH})_{12}]\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Por ejemplo, Hansen y col.³¹ calcularon por métodos de solubilidad la energía libre estándar de formación del $[\text{Fe}_{0.66}\text{Fe}_{0.33}(\text{OH})_2](\text{SO}_4)_{0.17}$ como $-611.3 \text{ kJ mol}^{-1}$, Refait y col.³² obtuvieron el valor $-631.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ usando métodos de potencial redox y recientemente Hansen³⁰ determinó el valor $-631.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ usando métodos de solubilidad. Como se puede ver de estos resultados de energía libre, puede existir variabilidad entre los datos termodinámicos publicados. De los resultados en la Tabla 2.1, el modelo 1 y 2 dan las mejores predicciones para el valor de energía libre de $-611.3 \text{ kJ mol}^{-1}$, con errores absolutos de alrededor de 5 kJ mol^{-1} . Por otro lado, los modelos 0 y 3 coinciden bastante bien con el valor de energía libre de $-631.7 \text{ kJ mol}^{-1}$. Errores absolutos de cerca de 1 kJ mol^{-1} se obtienen para ambos modelos. El modelo general predice un valor intermedio de $-621.8 \text{ kJ mol}^{-1}$, con desviaciones absolutas de alrededor de 10 kJ mol^{-1} .

La energía libre de Gibbs estándar de formación del $[\text{Fe}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}(\text{OH})_2](\text{Cl})_{0.25}$ calculada con métodos de potencial redox es $-536.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ ³³. Este resultado concuerda muy bien con los valores predichos por el modelo 0 ($-535.2 \text{ kJ mol}^{-1}$), y el modelo general ($-525.5 \text{ kJ mol}^{-1}$), tal y como se observa en la Tabla 2.1. Por otro lado, las predicciones de los modelos 1, 2 y 3 tienen errores absolutos de alrededor de 25 kJ mol^{-1} . Genin y col.³³ obtuvieron el

valor de la energía libre de Gibbs estándar de formación del $[\text{Fe}_{0.66}\text{Fe}_{0.33}(\text{OH})_2](\text{CO}_3)_{0.17}$ calculada con métodos de potencial redox como $-598.3 \text{ kJ mol}^{-1}$. De los resultados en la Tabla 2.1, los modelos 0 y 2 son los que mejor concuerdan con el valor experimental, con errores absolutos de 2 y 6 kJ mol^{-1} , respectivamente.

Allada y col.¹⁹ midieron con métodos calorimétricos las entalpías de formación del $[\text{Co}_{0.68}\text{Al}_{0.32}(\text{OH})_2](\text{CO}_3)_{0.17} \cdot 0.80\text{H}_2\text{O}$ y del $[\text{Co}_{0.76}\text{Al}_{0.24}(\text{OH})_2](\text{CO}_3)_{0.12} \cdot 0.81\text{H}_2\text{O}$, obteniendo valores de -1044.2 y $991.8 \text{ kJ mol}^{-1}$, respectivamente. Tal y como se muestra en la Tabla 2.2, los valores predichos por los modelos 0 y 2 concuerdan bien con estos últimos valores, siendo el modelo 0 el que menos se desvía de los valores experimentales (3 y 8 kJ mol^{-1} , respectivamente).

2.5.2. Propiedades de intercambio aniónico de los HDLs

Del estudio termodinámico del intercambio aniónico de los hidróxidos dobles laminares, se obtuvo un término simple de contribución aniónica, $\Delta_c G_m^\circ \{298.15 \text{ K, HDL} - \text{A}\}$. Este término de contribución junto con las Ecuaciones 16, 17 y 19 para los modelos sencillos y la Ecuación 21 para el modelo general, pueden ser usadas para estimar las selectividades de intercambio aniónico de los HDLs. Una compilación de valores de $\Delta_c G_m^\circ \{298.15 \text{ K, HDL} - \text{A}\}$ para los modelos sencillos están dados en las Tablas 2.3, 2.4 y 2.5. Como se puede ver de las Ecuaciones 15, 18 y 20, los resultados de la contribución del OH^- deben ser nulos. Este es un resultado directo de la utilización de los modelos basados en la mezcla de los hidróxidos metálicos. Los resultados del cambio de energía libre de Gibbs estándar de intercambio aniónico para varios HDLs, calculados con todos los modelos de mezcla, están dados en la Tabla 2.6. Si tomamos en cuenta que entre más negativo sea el valor de la energía libre, más probable es el intercambio aniónico, entonces las selectividades aniónicas se pueden obtener fácilmente. Hasta ahora muy pocos artículos han sido publicados acerca de estudios termodinámicos detallados del intercambio aniónico de los HDLs. Por ejemplo, Israëli y col.³⁴ llevaron a cabo un estudio microcalorimétrico del

intercambio aniónico de un HDL de $[\text{Zn}_{0.66}\text{Al}_{0.33}(\text{OH})_2](\text{Cl})_{0.33}$. Ellos obtuvieron el siguiente orden de selectividad basado en los valores de energía libre experimentales: OH^- ($\Delta_{\text{AE}}G_m^\circ \{298.15 \text{ K, ZnAl-Cl/OH}\} = -10 \text{ kJ mol}^{-1}$) $>$ Cl^- ($\Delta_{\text{AE}}G_m^\circ \{298.15 \text{ K, ZnAl-Cl/Cl}\} = 0 \text{ kJ mol}^{-1}$) $>$ NO_3^- ($\Delta_{\text{AE}}G_m^\circ \{298.15 \text{ K, ZnAl-Cl/NO}_3\} = 3.6 \text{ kJ mol}^{-1}$). A pesar de que los errores asociados con las cantidades termodinámicas pueden ser del orden de los 10 kJ mol^{-1} , el cambio de energía libre de Gibbs estándar de intercambio aniónico calculado por los modelos concuerdan razonablemente bien con los resultados experimentales y predice el mismo orden de selectividad: OH^- ($\Delta_{\text{AE,M2}}G_m^\circ \{298.15 \text{ K, ZnAl-Cl/OH}\} = -21.8 \text{ kJ mol}^{-1}$) $>$ Cl^- ($\Delta_{\text{AE}}G_m^\circ \{298.15 \text{ K, ZnAl-Cl/Cl}\} = 0 \text{ kJ mol}^{-1}$) $>$ NO_3^- ($\Delta_{\text{AE,M2}}G_m^\circ \{298.15 \text{ K, ZnAl-Cl/NO}_3\} = 5.5 \text{ kJ mol}^{-1}$) para el modelo 2 y OH^- ($\Delta_{\text{AE,GM}}G_m^\circ \{298.15 \text{ K, ZnAl-Cl/OH}\} = -13.2 \text{ kJ mol}^{-1}$) $>$ Cl^- ($\Delta_{\text{AE}}G_m^\circ \{298.15 \text{ K, ZnAl-Cl/Cl}\} = 0 \text{ kJ mol}^{-1}$) $>$ NO_3^- ($\Delta_{\text{AE,GM}}G_m^\circ \{298.15 \text{ K, ZnAl-Cl/NO}_3\} = 0.3 \text{ kJ mol}^{-1}$) para el modelo general. De los resultados de las energías libre de intercambio aniónico para el HDL ZnAl-Cl, los mejores resultados se obtienen con el modelo 2 y el modelo general. En términos generales, todos los modelos predicen valores pequeños del cambio de energía libre de Gibbs de intercambio aniónico para los HDLs. Este resultado coincide con los datos publicados para algunos HDLs³⁴ y resinas estirénicas aniónicas³⁵. Miyata⁵ estudió las propiedades de intercambio del HDL $[\text{Mg}_{0.70}\text{Al}_{0.30}(\text{OH})_2](\text{NO}_3)_{0.30}$. El encontró el siguiente orden de selectividad aniónica para aniones monovalentes: $\text{OH}^- > \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{NO}_3^- > \text{I}^-$. El orden de selectividad predicho por todos los modelos es: $\text{OH}^- > \text{F}^- > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$, lo que concuerda bien con el orden dado por Miyata. En los resultados de la Tabla 2.6, el HDL-Cl es tomado como base para los cálculos termodinámicos para facilitar la comparación de los cambios de energía libre del intercambio aniónico de los HDLs. Sin embargo, el orden de selectividad predicho será el mismo sin importar que HDL sea tomado como base para los cálculos. Con excepción del trabajo de Israelí y col.³⁴, todos los otros estudios no suministraron suficientes datos termodinámicos cuantitativos. Yamaoka y col.³⁶ investigaron las propiedades de intercambio del HDL $[\text{Cu}_{0.50}\text{Al}_{0.50}(\text{OH})_2](\text{CO}_3)_{0.25}$. Para este HDL se encontró el siguiente orden de selectividad para aniones monovalentes: F^-

$> \text{Cl}^- > \text{I}^- > \text{NO}_3^-$. Los ordenes de selectividad predichos por todos los modelos son: modelo 1, $\text{F}^- > \text{Cl}^- \sim \text{I}^- \sim \text{NO}_3^-$; modelo 2, $\text{F}^- > \text{I}^- > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$; modelo 3, $\text{F}^- > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{I}^-$; modelo general, $\text{F}^- > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{I}^-$. En este caso, el modelo 1 se ajusta mejor a los resultados experimentales que los demás modelos. Además, parece ser que todos los modelos funcionan hasta cierto grado. Tampoco debemos olvidar que el fenómeno de intercambio aniónico real involucra otras variables que influyen en la selectividad de intercambio aniónico y que no son consideradas en este estudio termodinámico. Entre algunas de estas variables están el contenido de agua y la fuerza básica del HDL, la concentración, el tamaño y la carga de los contra-iones y la naturaleza del solvente³⁷⁻³⁹. Adicionalmente, las predicciones de selectividad aniónica están basadas en los estados de referencia 298.15 K y 101325 Pa para los compuestos, y un estado hipotético ideal de una solución 1 *m* (mol kg^{-1}) a 298.15 K y 101325 Pa para las especies disueltas. Bish⁴⁰ estudió el intercambio aniónico de la takovita, un HDL de fórmula general $\text{Ni}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. El propuso el siguiente orden de preferencia para aniones monovalentes: $\text{NO}_3^- > \text{OH}^- \sim \text{Cl}^-$, y asumió que el OH^- tenía un comportamiento similar al Cl^- . De los resultados en la Tabla 2.6, el orden de preferencia predicho en todos los casos es: $\text{OH}^- > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^-$. Este orden concuerda con el orden de selectividad experimental $\text{NO}_3^- > \text{Cl}^-$. Sin embargo, si tenemos en cuenta los valores experimentales de intercambio aniónico de los otros HDLs estudiados y los resultados de energía libre estándar dados en la Tabla 2.6, podemos decir que la suposición de Bish de que $\text{OH}^- \sim \text{Cl}^-$ no es correcta, y de que el orden correcto de selectividad del OH^- debería ser el predicho por los modelos $\text{OH}^- > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^-$.

En el estudio termodinámico de la síntesis de los HDLs a partir de los óxidos metálicos por métodos hidrotérmicos y de reconstrucción del HDL también se encontró que el término de contribución del anión puede ser usado para predecir el orden de selectividad de aniones para la reconstrucción del HDL (ver Capítulo III). El cambio de energía libre de reacción para la síntesis de HDLs por reconstrucción calculado con el modelo 2 está relacionado con la energía libre de hidratación de los óxidos metálicos y el término de contribución del anión a la energía libre por medio de la siguiente ecuación²⁰:

$$\Delta_{\text{HR}, \text{M2}} G_m^{\circ} \{T, \text{HDL} - A\} = (1 - x) \Delta_H G_m^{\circ} \{T, M^{2+}O\} + (x) \Delta_H G_m^{\circ} \{T, M_2^{3+}O_3\} + (x) \Delta_{\text{CM2}} G_m^{\circ} \{T, \text{HDL} - A\}$$

Este es un resultado muy interesante ya que el término de contribución del anión también está directamente relacionado con la selectividad de intercambio aniónico de los HDLs, tal y como se muestra en las ecuaciones 16, 17, 19 y 22. Una ventaja directa de este descubrimiento es que las selectividades de intercambio aniónico de los HDLs determinadas experimentalmente pueden ser usadas para estimar la selectividad de adsorción de aniones en los óxidos mezclados o viceversa. Este procedimiento está soportado por los resultados reportados por Parker y col.⁴¹. Ellos encontraron el siguiente orden de adsorción de aniones monovalentes sobre una mezcla de óxidos metálicos de Mg-Al (obtenidos de la calcinación de un HDL de $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$): $\text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$. Este es el mismo orden de preferencia de intercambio aniónico encontrado por Miyata, para un HDL de $[\text{Mg}_{0.70}\text{Al}_{0.30}(\text{OH})_2](\text{NO}_3)_{0.30}$.⁵

2.6. CONCLUSION

En este capítulo, se han presentado cuatro nuevos modelos y un modelo general de mezcla para la estimación de propiedades termodinámicas de los HDLs. Los modelos 0, 1, 2 y 3 dan resultados similares para la predicción de energías libres de Gibbs de formación para los HDLs. Sin embargo, el modelo 2 y el modelo general son los que mejor coinciden con los valores experimentales encontrados en la literatura. Para los cálculos de entalpías de formación de los HDLs, los modelos 0 y 2 se ajustan muy bien a los datos experimentales. La utilización de estos modelos puede contribuir a un mejor entendimiento de la síntesis y de las propiedades fisicoquímicas de los materiales tipo HDL, los cuales son muy interesantes no sólo desde el punto de vista académico, sino también en aplicaciones tecnológicas.

A pesar de que los datos sobre el intercambio aniónico de los HDLs no son abundantes, las cantidades termodinámicas predichas por los modelos de mezcla concuerdan bien con los pocos resultados experimentales. Aunque la selectividad de intercambio aniónico depende

de una variedad de factores y de que el orden de preferencia puede ser determinado con precisión únicamente por experimentación³⁹, los resultados presentados en este capítulo pueden ser de gran utilidad cuando los resultados experimentales no estén disponibles. De igual manera, los resultados de las Tablas 2.3, 2.4 y 2.5 tienen la intención de servir únicamente como una guía para la predicción de la selectividad de intercambio aniónica en los HDLs. Por otro lado, se espera que un análisis termodinámico cuantitativo del intercambio aniónico de los HDLs sea difícil porque los errores asociados con las predicciones de los modelos de mezcla pueden llegar a ser del mismo orden de magnitud de las cantidades termodinámicas en el intercambio aniónico. Sin embargo, se ha encontrado una buena concordancia con el cambio de energía libre de Gibbs estándar de intercambio aniónico del HDL ZnAl-Cl. En estos momentos son necesarios más resultados experimentales con el fin de seleccionar el posible mejor modelo de mezcla. Hasta ahora, el modelo 2 y el modelo general son los que parecen dar los mejores resultados. Entre estos, el modelo 2 tiene la ventaja de ser muy simple y de requerir menos información termodinámica que el modelo general, pero el modelo general tiene el atractivo de ser menos arbitrario y de promediar más información, cuando esta está disponible.

Se ha encontrado que la selectividad de intercambio aniónico de los HDLs está relacionada con el orden de preferencia de adsorción en mezclas de óxidos metálicos que han sido derivados de los HDLs. Este resultado se ha mostrado gracias a la comparación de los términos de contribución del anión a la energía libre de Gibbs en ambos procesos. El orden de preferencia de aniones mostrado por los HDLs puede ser útil en la selección de precursores para la síntesis de nuevos materiales tipo HDL por métodos de intercambio aniónico⁴². La selectividad de aniones para el HDL de Mg-Al⁵: $\text{OH}^- > \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{NO}_3^- > \text{I}^-$ indica que los aniones I^- y NO_3^- son los más fácilmente intercambiables. Por lo tanto, en la síntesis por métodos de intercambio aniónico de nuevos HDLs intercalados, los HDLs de MgAl-I y MgAl- NO_3 pueden ser los mejores precursores. Estos aniones interlaminares de I^- y NO_3^- son también favorecidos termodinámicamente para ser intercambiados por otros aniones.

2.7. REFERENCIAS

1. Cavani, F.; Trifiro, F.; Vaccari, A.; *Catal. Today* **1991**, *11*, 173.
2. Sels, B. F.; de Vos, D. E.; Jacobs, P. A.; *Catal. Rev. Sci. Eng.* **2001**, *43*, 443.
3. Rives, V.; Ulbarri, M. A.; *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *181*, 61.
4. Châtelet, L.; Bottero, J. Y.; Yvon, J.; Bouchelaghem, A.; *Colloids Surf., A* **1996**, *111*, 167.
5. Miyata, S.; *Clays Clay Miner.* **1983**, *31*, 305.
6. Camino, G.; Maffezzoli, A.; Braglia, M.; De Lazzaro, M.; Zammarano, M.; *Polym. Degrad. Stab.* **2001**, *74*, 457.
7. van der Ven, L.; van Gemert, M. L. M.; Batenburg, L. F.; Keern, J. J.; Gielgens, L. H.; Koster, T. P. M.; Fischer, H. R.; *Appl. Clay Sci.* **2000**, *17*, 25.
8. Vatie, J.; Ramdani, A.; Vitre, M. T.; Mignon, M.; *Arzneim.-Forsch./Drug Research* **1994**, *44*, 514.
9. Gardner, E.; Huntoon, K. M.; Pinnavaia, T. J.; *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1263.
10. Dutta, P. K.; Puri, M.; *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 376.
11. Buchheit, R. G.; Mamidipally, S. B.; Schmutz, P.; Guan, H.; *Corrosion (Houston, TX, U.S.)* **2002**, *58*, 3.
12. Morigi, M.; Scavetta, E.; Berrettoni, M.; Giorgetti, M.; Tonelli, D.; *Anal. Chim. Acta* **2001**, *439*, 265.
13. Hussein, M. Z. B.; Zainal, Z.; Yahaya, A.; Foo, D. W. V.; *J. Controlled Release* **2002**, *82*, 417.
14. Ambroggi, V.; Fardella, G.; Grandolini, G.; Perioli, L.; *Int. J. Pharm.* **2001**, *220*, 23.
15. Trifiro, F.; Vaccari, A. In *Comprehensive Supramolecular Chemistry*; Atwood, J. L.; Davies, J. E. D.; MacNicol, D. D.; Vogtle, F.; Lehn, J. M.; Alberti, G.; Bein, T., eds.; Pergamon: Oxford, 1996; vol. 7, p. 251.
16. Hofmeister, W.; von Platen, H.; *Cryst. Rev.* **1992**, *3*, 3.
17. Allman, R. *Acta Crystallogr. Sect. B: Struct. Sci.* **1968**, *24*, 972.
18. Rives, V.; *Layered Double hydroxides: Present and Future*, Nova Science publishers, Inc: New York, 2001.

19. Allada, R. K.; Navrotsky, A.; Berbeco, H. T.; Casey, W. H.; *Science* **2002**, 296, 721.
20. Bravo-Suárez, J. J.; Páez-Mozo, E. A.; Oyama, S. T.; *Quim. Nova* Accepted for publication.
21. Bookin, A. S.; Drits, V. A.; *Clays Clay Miner.* **1993**, 41, 551.
22. Naumov, G. B.; Ryzhenko, B. N.; Khodakovskiy, I. L.; *Handbook of Thermodynamic Data*, U.S. Geological Survey: Washington, D.C., 1974.
23. Karapet'yants, M. Kh.; Karapet'yants, M. L.; *Thermodynamic Constants of Inorganic and Organic Compounds*, Ann Arbor-Humphrey Science Publishers: Ann Arbor, MI, 1970.
24. Perry, H. R.; Green, D. W.; Maloney, J. O.; *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, McGraw-Hill: New York, 1997.
25. Newman, S. P.; Greenwell, H. C.; Coveney, P. V.; Jones, W. In ref. 18, p. 93.
26. Fogg, A. M.; Rohl, A. L.; Parkinson, G. M.; O'hare, D.; *Chem. Mater.* **1999**, 11, 1194.
27. Kalinichev, A. G.; Kirkpatrick, R. J.; Cygan, R. T.; *Am. Mineral.* **2000**, 85, 1046.
28. Hou, X.; Kalinichev, A. G.; Kirkpatrick, R. J.; *Chem. Mater.* **2002**, 14, 2078.
29. Kalinichev, A. G.; Kirkpatrick, R. J.; *Chem. Mater.* **2002**, 14, 3539.
30. Hansen, H. C. B. In ref. 18, p. 413.
31. Hansen, H. C. B.; Borggaard, O. K.; Sørensen, J.; *Geochim. Cosmochim. Acta* **1994**, 58, 2599.
32. Refait, Ph.; Bon, C.; Simon, L.; Bourrié, G.; Trolard, F.; Bessière, J.; Génin, J.-M. R. *Clay Miner.* **1999**, 34, 499.
33. Génin, J.-M. R.; Bourrié, G.; Trolard, F.; Abdelmoula, M.; Jaffrezic, A.; Refait, P.; Maitre, V.; Humbert, B.; Herbillon, A.; *Environ. Sci. Technol.* **1998**, 32, 1058.
34. Israël, Y.; Taviot-Guého, C.; Besse, J. P.; Morel, J. P.; Morel-Desrosiers, N.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 791.
35. Harland, C. E.; *Ion Exchange: Theory and Practice*, The Royal Society of Chemistry: Cambridge, UK, 1994.
36. Yamaoka, T.; Abe, M.; Tsuji, M.; *Mater. Res. Bull.* **1989**, 24, 1183.
37. Reichenberg, D. In *Ion Exchange*; Marinsky, J. A., ed.; Marcel Dekker, Inc.: New York, 1966, p. 227.

- 38. Diamond, R. M. In ref. 37, p. 277.
- 39. Marinsky, J. A. In ref. 37, p. 353.
- 40. Bish, D. L.; *Bull. Minéral.* **1980**, *103*, 170.
- 41. Parker, L. M.; Milestone, N. B.; Newman, R. H.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **1995**, *34*, 1196.
- 42. de Roy, A.; Forano, C.; Besse, J. P. In ref. 18, p. 1.

2.8. TABLAS AUXILIARES

Tabla 2.7. Energías Libres de Gibbs molares estándares de formación de algunas especies de A^- , HA y $M^{2+}(A^-)_2$ ²²⁻²⁴

	$\Delta_f G_m^0 \{298.15 \text{ K}\}$					
	I^-	Br^-	Cl^-	NO_3^-	F^-	OH^-
$A^- (aq)$	-51.6	-104.2	-131.3	-111.4	-280.0	-157.3
$HA (aq)$	-51.6	-104.0	-131.3	-111.3	-296.9	-237.2
Ba^{2+}	-598.7	-729.7	-797.3	-794.7	-1141.8	-854.8
Be^{2+}	-212.5	-354.4	-445.7	-726.8	-966.5	-818.5
Ca^{2+}	-533.7	-721.7	-752.3	-742.2	-1176.0	-897.0
Cd^{2+}	-203.8	-295.8	-344.2	-264.0	-651.1	-474.5
Co^{2+}	-97.5	-210.5	-274.1	-230.5	-613.0	-455.6
Cu^{2+}	-23.8	-104.4	-171.8	-122.2	-485.3	-357.7
Fe^{2+}	-129.3	-234.7	-303.8	-305.9	-627.6	-484.1
Hg^{2+}	-100.4	-162.3	-178.7	-65.5	-361.8	-295.4
Mg^{2+}	-359.8	-499.2	-591.8	-588.5	-1071.1	-833.6
Mn^{2+}	-264.2	-365.9	-440.5	-496.2	-750.6	-598.7
Ni^{2+}	-89.1	-212.5	-259.2	-236.0	-613.8	-441.8
Pb^{2+}	-173.5	-259.7	-314.0	-252.3	-619.7	-427.6
Pd^{2+}	-90.1	-93.3	-150.6	-335.6	-494.9	-291.3
Sn^{2+}	-143.9	-249.4	-259.7	-503.5	-670.3	-491.6
Sr^{2+}	-562.3	-708.5	-791.2	-790.4	-1160.6	-870.3
Zn^{2+}	-208.9	-312.6	-371.5	-298.8	-713.4	-554.5

Tabla 2.8. Energías Libres de Gibbs molares estándares de formación de algunas especies de $M^{3+}(A^-)_3$ ²²⁻²⁴

	$\Delta_f G_m^0 \{298.15 \text{ K}\}$					
	I ⁻	Br ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	F ⁻	OH ⁻
Al ³⁺	-311.3	-488.4	-737.7	-779.0	-1418.6	-1156.9
Au ³⁺	48.7	-24.7	-48.5	x	-297.5	-348.9
Bi ³⁺	-175.3	-299.6	-315.1	x	-921.1	-582.8
Ce ³⁺	-682.4	-948.7	-1018.0	x	-1749.7	-1268.6
Cr ³⁺	-202.5	-513.4	-588.9	x	-1043.1	-846.8
Dy ³⁺	-599.1	-879.6	-920.1	x	x	-1277.8
Er ³⁺	-580.7	-854.6	-884.5	x	x	-1290.8
Eu ³⁺	-702.9	-912.7	-959.0	x	x	-1177.0
Fe ³⁺	-120.9	-246.4	-336.4	-340.2	-1010.8	-714.6
Ga ³⁺	-217.6	-353.5	-492.9	x	-941.4	-836.0
Gd ³⁺	-612.1	-904.6	-930.9	x	x	-1288.7
In ³⁺	-141.8	-370.3	-463.2	x	-962.3	-780.3
La ³⁺	-695.0	-899.6	-1031.4	x	-1768.2	-1286.2
Lu ³⁺	-548.1	-786.6	-879.1	x	x	-1259.4
Nd ³⁺	-659.8	-925.0	-989.1	x	x	-1273.7
Pr ³⁺	-672.4	-966.7	-1007.1	x	-1677.8	-1295.8
Pu ³⁺	-559.0	-763.2	-895.4	x	-1493.7	-1172.4
Sb ³⁺	-94.1	-239.3	-323.7	x	-836.0	-672.4
Sc ³⁺	-597.0	-717.6	-860.6	x	-1574.8	-1242.6
Sm ³⁺	-615.0	-921.1	-974.5	x	x	-1288.7
Tb ³⁺	-682.2	-892.0	-936.0	x	x	-1279.0
Tl ³⁺	-181.5	-228.9	-290.8	x	-513.0	-506.7
Tm ³⁺	-571.5	-850.6	-885.8	x	x	-1265.2
Y ³⁺	-531.8	-575.3	-900.4	x	-1646.8	-1298.3
Yb ³⁺	-535.6	-867.4	-882.4	x	x	-1298.3

x = no hay datos disponibles

Tabla 2.9. Energías Libres de Gibbs molares estándares de formación de algunas especies de A^{2-} , $H_2(A^{2-})$ y $M^{2+}(A^{2-})$ ²²⁻²⁴

Especie	$\Delta_f G_m^\circ \{298.15 \text{ K}\}$, kJ mol ⁻¹
CO_3^{2-}	-528.0
SO_4^{2-}	-743.9
H_2CO_3 (aq)	-623.0
H_2SO_4 (aq)	-744.8
$FeCO_3$	-674.0
$FeSO_4$	-818.0
$Fe_2(SO_4)_3$	-2681.5

Tabla 2.10. Entalpías molares estándares de formación de algunas especies^{19, 22-24}

Especie	$\Delta_f H_m^\circ \{298.15 \text{ K}\}$, kJ mol ⁻¹
OH^- (aq)	-230.0
CO_3^{2-} (aq)	-677.1
H_2O (l)	-285.8
H_2CO_3 (aq)	-699.6
$Co(OH)_2$	-544.7
$Al(OH)_3$	-1293.3
$CoCO_3$	-745.8

Capítulo III: Revisión de la Síntesis de Hidróxidos Dobles Laminare: una Aproximación Termodinámica

En este capítulo se presenta una revisión de la síntesis de los hidróxidos dobles laminare (HDLs) por métodos hidrotérmicos, por reconstrucción del HDL y por coprecipitación, desde un punto de vista termodinámico. Para la estimación de las propiedades termodinámicas de formación se utilizó uno de los modelos de mezcla descritos en el capítulo 2. La síntesis y solubilidad de los HDLs se discutió en términos del cambio de energía libre de Gibbs de reacción. Se compilaron muchos datos de metales divalentes, trivalentes y hasta de monovalentes y tetravalentes que pueden hacer parte de la estructura de los HDLs. Se encontró buena concordancia entre los datos teóricos y experimentales. También se proporcionan varios diagramas, tablas y nomogramas para la predicción de nuevos y posibles HDLs.

Palabras claves: Hidróxidos dobles laminare; síntesis; termodinámica.

3.1. INTRODUCCION

Los hidróxidos dobles laminares (HDLs) constituyen una clase muy amplia de compuestos inorgánicos laminares de carácter básico y con gran capacidad para la intercalación de aniones. Los HDLs son también ampliamente conocidos como compuestos tipo hidrotalcita debido a sus semejanzas estructurales con la hidrotalcita, un mineral cuya fórmula general es $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. La estructura de la hidrotalcita resulta del apilamiento de capas tipo brucita $[\text{Mg}(\text{OH})_2]$ con una carga residual positiva resultante de la sustitución isomórfica parcial del Mg^{2+} por Al^{3+} . Este exceso de carga positiva es balanceado con aniones carbonato, los cuales se ubican en el espacio interlaminar¹⁻². La hidrotalcita natural fue descubierta en 1842 por Hochstetter³ y sintetizada por primera vez por Feitknecht 100 años más tarde⁴. En los últimos 20 años han habido numerosas publicaciones relacionadas con la síntesis y aplicaciones de compuestos tipo HDL⁵⁻¹⁴. Los HDLs pueden ser representados por la fórmula general $[\text{M}^{2+}_{1-x}\text{M}^{3+}_x(\text{OH})_2]^{x+} (\text{A}^{n-}_{x/n}) \cdot m\text{H}_2\text{O}$, donde M^{2+} y M^{3+} pueden ser cualquier catión metálico divalente o trivalente (con un radio iónico similar al del Mg^{2+}), el cual puede ser acomodado en los huecos octaédricos en las capas tipo brucita, A^{n-} puede ser cualquier anión de compensación, m es la cantidad de agua presente en la región interlaminar y x es la relación $\text{M}^{3+}/(\text{M}^{2+} + \text{M}^{3+})$ ^{2, 6, 9}. En los HDLs ocurre un caso especial cuando el anión es el ion hidroxilo. Esta clase de compuestos es conocido como compuestos tipo meixnerita (CTM) debido a sus similitudes con el HDL $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, conocido como meixnerita¹⁵.

Los compuestos HDLs se han sintetizado por métodos directos tales como la coprecipitación^{4, 6, 9}, la síntesis sol-gel¹⁶, la química suave¹⁷, la reacción sal-óxido¹⁰, los tratamientos hidrotérmicos¹⁸⁻²¹ y la síntesis electroquímica²². Entre los métodos indirectos se encuentran las síntesis que usan un HDL como material precursor. Algunos ejemplos son todos los métodos basados en reacciones de intercambio aniónico tales como el intercambio aniónico directo^{10, 23}, el intercambio aniónico por ataque ácido con eliminación de las especies en la región interlaminar²⁴⁻²⁵ y el intercambio aniónico por formación de sales de surfactantes²⁶. Los métodos diferentes al intercambio aniónico incluyen la deslaminación-

reapilamiento²⁷ y el método por reconstrucción del HDL²⁸⁻³⁴. En la Figura 1.3 se pueden observar los metales que han sido introducidos en las láminas de los HDLs que han sido publicados en artículos científicos o reivindicados en patentes^{9, 35-52}.

Actualmente hay un creciente interés en los HDLs debido a sus propiedades como catalizadores y soportes de catalizadores^{9, 12, 54}, antiácidos^{9, 55-56}, agentes adsorbentes de contaminantes aniónicos⁵⁷⁻⁶⁰, retardantes de llama^{9, 61}, estabilizador de polímeros^{9, 62}, mallas moleculares⁵, materiales de intercambio aniónico y adsorbentes⁶³⁻⁶⁴. Se han investigado nuevas áreas de aplicación de los HDLs en los campos de la⁶⁵⁻⁶⁶, películas delgadas⁶⁷, materiales conductores⁶⁸⁻⁶⁹, electrodos⁷⁰⁻⁷² e inhibidores de corrosión⁷³⁻⁷⁵. Los HDLs también han sido estudiados como materiales relacionados con el origen de la vida⁷⁶⁻⁷⁷.

Una de las principales ventajas de los HDLs sobre los materiales laminares es el gran número de posibles composiciones y de combinaciones metal-anión que se pueden sintetizar. A pesar de esta ventaja marcada, no existe una guía práctica de ayuda para la síntesis de estos materiales con propiedades específicas. Por esta razón es muy importante un estudio termodinámico de las reacciones involucradas en la síntesis de los HDLs. Sin embargo, esto no es una tarea fácil debido a la gran cantidad de datos requeridos de las propiedades termodinámicas de formación (energías libres, entalpías y entropías) de los HDLs para todo el amplio intervalo de variaciones composicionales. Además, son muy pocos los artículos que se encuentran en la literatura con todos los datos necesarios que hagan este trabajo factible⁷⁸⁻⁸⁰. En el capítulo 2 se han propuesto y evaluado cinco modelos diferentes para la estimación de las propiedades termodinámicas de los HDLs⁸¹. La idea principal detrás de estos modelos fue tratar los HDLs como una mezcla de compuestos estructuralmente simples. En este capítulo, se utiliza el modelo más simple y práctico para la estimación de las energías libres de Gibbs de formación de los compuestos del tipo HDL $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+} (A^{n-}_{x/n})$. Estas energías libres de formación son usadas para los cálculos del cambio de energía libre estándar de reacción, la cual es utilizada como base de comparación entre las diferentes reacciones estudiadas. Específicamente el análisis está centrado en la síntesis de los HDLs por métodos hidrotérmicos, de reconstrucción del HDL

y por coprecipitación. De igual manera, se ha estudiado la solubilidad de los HDLs en medio ácido. Un adecuado conocimiento de esta propiedad es muy importante en las aplicaciones de los HDLs en medio acuoso tales como en la liberación controlada de compuestos aniónicos interlaminares por disolución de las capas del HDL^{65-66, 82-83} y en geoquímica.

3.2. FUENTES DE LOS DATOS TERMODINAMICOS

Los datos termodinámicos de un gran número de compuestos (óxidos, hidróxidos, sales e iones) se pueden conseguir en varias compilaciones y manuales existentes de datos termoquímicos⁸⁴⁻⁸⁹. En los casos donde las entropías estándares molares de formación de los compuestos no están disponibles estas son estimadas por el método de Latimer⁹⁰ tal y como lo describe Naumov y col.⁸⁴. Los estados de referencia usados en estas bases de datos termodinámicos son 298.15 K y 101325 Pa para los compuestos y para las especies disueltas es una solución hipotética ideal de 1 *m* (mol kg⁻¹) a 298.15 K y 101325 Pa.

Los modelos propuestos en el capítulo 2 para la estimación de las propiedades termodinámicas de formación de los HDLs están basados en la combinación de compuestos simples presentes en la estructura del HDL:

Modelo 0: una combinación de los compuestos $M^{2+}(OH)_2$, $M^{3+}(OH)_3$ y (A^{n-})

Modelo 1: una combinación de los compuestos $M^{2+}(OH)_2$, $M^{3+}(OH)_3$ y $H_n(A^{n-})$

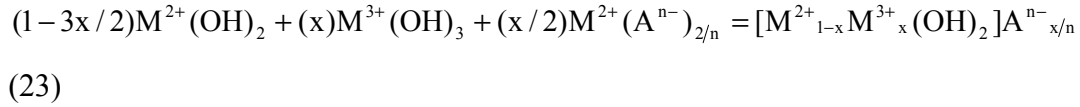
Modelo 2: una combinación de los compuestos $M^{2+}(OH)_2$, $M^{3+}(OH)_3$ y $M^{2+}(A^{n-})_{2/n}$

Modelo 3: una combinación de los compuestos $M^{2+}(OH)_2$, $M^{3+}(OH)_3$ y $M_n^{3+}(A^{n-})_3$

Modelo General: una combinación de todos los modelos simples.

Todos los modelos de mezcla requieren los datos termodinámicos de las especies individuales involucradas. Entre todos los modelos, el modelo 2 y el modelo general presentan los mejores resultados para la estimación de las propiedades termodinámicas de formación de los HDLs. Aunque el modelo general tiene el atractivo de ser menos arbitrario y de promediar más información cuando esta está disponible, el modelo 2 tiene la ventaja de ser más simple y de requerir menos información termodinámica que el modelo

general. El modelo 2 requiere datos termodinámicos de los hidróxidos de los metales y de las sales de los metales divalentes, y está basado en la siguiente reacción:



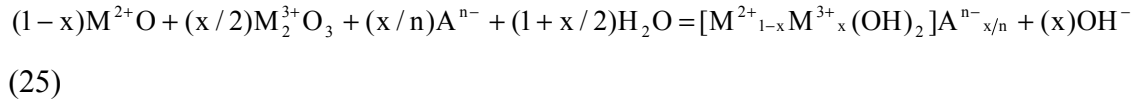
Para $n = 1$ o 2

La energía libre de Gibbs molar estándar de formación a cualquier temperatura, T , de los HDLs está dada por la suma de las energías libres de Gibbs molares estándar de formación de los componentes:

$$\Delta_f G_m^o \{T, HDL\} = (1 - 3x/2)\Delta_f G_m^o \{T, M^{2+}(OH)_2\} + (x)\Delta_f G_m^o \{T, M^{3+}(OH)_3\} + (x/2)\Delta_f G_m^o \{T, M^{2+}(A^{n-})_{2/n}\} \quad (24)$$

3.3. SINTESIS DE LOS HDLs POR METODOS HIDROTERMICOS Y DE RECONSTRUCCION (H-R)

Los métodos hidrotérmicos y de reconstrucción del HDL son similares porque ambos involucran reacciones de óxidos metálicos, por lo general en solución acuosa, con el anión de interés. Una reacción general es la siguiente:



El cambio de energía libre de Gibbs estándar de reacción por métodos H-R ($\Delta_{HR} G_m^o$) está dado por:

$$\Delta_{HR} G_m^o (T) = [\Delta_f G_m^o \{T, HDL\} + (x)\Delta_f G_m^o \{T, OH^-\}] - [(1 - x)\Delta_f G_m^o \{T, M^{2+}O\} + (x/2)\Delta_f G_m^o \{T, M_2^{3+}O_3\} + (x/2)\Delta_f G_m^o \{T, A^{n-}\} + (1 + x/2)\Delta_f G_m^o \{T, H_2O\}] \quad (26)$$

Aquí se pueden distinguir dos casos de acuerdo al tipo de anión interlaminar en el HDL: 1) Anión hidroxilo ($A^{n-} = OH^-$) y 2) Aniones diferentes del anión hidroxilo ($A^{n-} \neq OH^-$).

3.3.1. Síntesis de los HDLs por métodos H-R con el hidroxilo como el anión interlaminar: compuestos tipo meixnerita (CTM)

CTM se refiere a los HDLs en los cuales el anión interlaminar es el OH⁻. Reemplazando OH⁻ en las ecuaciones 1 y 3:

$$(1-x)M^{2+}(OH)_2 + (x)M^{3+}(OH)_3 = [M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]OH_x \quad (27)$$

$$(1-x)M^{2+}O + (x/2)M^{3+}_2O_3 + (1+x/2)H_2O = [M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]OH_x \quad (28)$$

Combinando las reacciones 5 y 6:

$$(1-x)M^{2+}O + (x/2)M^{3+}_2O_3 + (1+x/2)H_2O = (1-x)M^{2+}(OH)_2 + (x)M^{3+}(OH)_3 \quad (29)$$

Reorganizando los términos en el lado izquierdo de la ecuación 7:

$$(1-x)[M^{2+}O + H_2O] + (x)[(1/2)M^{3+}_2O_3 + (3/2)H_2O] = (1-x)M^{2+}(OH)_2 + (x)M^{3+}(OH)_3 \quad (30)$$

Usando $\Delta_R G_m^o(T) = \sum_i^p \Delta_f G_m^o\{T, \text{Pr oductos } i\} - \sum_j^r \Delta_f G_m^o\{T, \text{Reac tan tes } j\}$, entonces

$$\begin{aligned} \Delta_{HR} G_m^o\{T, \text{CTM}\} = & (1-x)[\Delta_f G_m^o\{T, M^{2+}(OH)_2\} - \Delta_f G_m^o\{T, M^{2+}O\} - \Delta_f G_m^o\{T, H_2O\}] + \\ & (x)[\Delta_f G_m^o\{T, M^{3+}(OH)_3\} - (1/2)\Delta_f G_m^o\{T, M^{3+}_2O_3\} - (3/2)\Delta_f G_m^o\{T, H_2O\}] \end{aligned} \quad (31)$$

La ecuación 9 es una combinación lineal de las reacciones de hidratación de los óxidos divalentes y trivalentes:

$$M^{2+}O + H_2O = M^{2+}(OH)_2 \quad (32)$$

$$\Delta_H G_m^o\{T, M^{2+}O\} = \Delta_f G_m^o\{T, M^{2+}(OH)_2\} - \Delta_f G_m^o\{T, M^{2+}O\} - \Delta_f G_m^o\{T, H_2O\} \quad (33)$$

$$(1/2)M^{3+}_2O_3 + (3/2)H_2O = M^{2+}(OH)_2 \quad (34)$$

$$\Delta_H G_m^o\{T, M^{3+}_2O_3\} = \Delta_f G_m^o\{T, M^{3+}(OH)_3\} - (1/2)\Delta_f G_m^o\{T, M^{3+}_2O_3\} - (3/2)\Delta_f G_m^o\{T, H_2O\} \quad (35)$$

La ecuación 9 expresada en términos de las energías libres de Gibbs de hidratación de los óxidos es:

$$\Delta_{HR} G_m^o\{T, \text{CTM}\} = (1-x)\Delta_H G_m^o\{T, M^{2+}O\} + (x)\Delta_H G_m^o\{T, M^{3+}_2O_3\} \quad (36)$$

Este resultado era de esperarse si tomamos en cuenta las suposiciones detrás de los modelos de mezcla, y que se pueden observar en las ecuaciones 5 y 7, y expresadas por Allada y col.⁷⁸ como: “ El ambiente de coordinación del metal y del anión en el HDL es similar al de los minerales simples usados como componentes y por lo tanto es muy probable que ambos sean energéticamente similares”.

3.3.2. Energías libres de Gibbs estándar de hidratación de óxidos metálicos a diferentes temperaturas

Los datos del cambio de energía libre de Gibbs molar estándar de hidratación como función de la temperatura están dados en las Figuras 3.1 y 3.2. Los resultados de las reacciones de hidratación de algunos óxidos de metales univalentes y divalentes se pueden observar en la Figura 3.1. Algunas reacciones de hidratación de óxidos de metales trivalentes y tetravalentes están dadas en la Figura 3.2. Todos los cálculos están basados en las siguientes relaciones termodinámicas⁸⁴⁻⁸⁵:

$$\Delta_f G_m^\circ(T) = \Delta_f H_m^\circ(T) - T \cdot S_m^\circ(T) \quad (37)$$

$$\Delta_f H_m^\circ(T) = \Delta_f H_m^\circ(298.15 \text{ K}) + \int_{298.15 \text{ K}}^T C_{p,m}^\circ dT \quad (38)$$

$$S_m^\circ(T) = S_m^\circ(298.15 \text{ K}) + \int_{298.15 \text{ K}}^T C_{p,m}^\circ dT / T \quad (39)$$

Donde la expresión de $C_{p,m}^\circ$ como función de la temperatura es del tipo:

$$C_{p,m}^\circ = a + b \cdot 10^{-3} T + c \cdot 10^6 T^{-2} + d \cdot 10^{-6} T^2 \quad (40)$$

Combinando la Ecuación 18 con las Ecuaciones 16 y 17, y sustituyendo los resultados obtenidos en la Ecuación 15, se obtienen las siguientes expresiones

$$\begin{aligned} \Delta_f G_m^\circ(T) = & a[(T - 298.15 \text{ K}) - T \cdot \ln(T / 298.15 \text{ K})] + b[0.5 \cdot 10^{-3} (T^2 - 298.15 \text{ K}^2) - T \cdot 10^{-3} (T - 298.15 \text{ K})] + \\ & c[10^6 (298.15 \text{ K}^{-1} - T^{-1}) + T \cdot 10^6 (T^{-2} - 298.15 \text{ K}^{-2}) / 2] + \\ & d[10^{-6} (T^3 - 298.15 \text{ K}^3) / 3 - T \cdot 10^{-6} (T^2 - 298.15 \text{ K}^2) / 2] + \\ & \Delta_f H_m^\circ(298.15 \text{ K}) - T \cdot \Delta_f S_m^\circ(298.15 \text{ K}) \end{aligned} \quad (41)$$

$$\begin{aligned} \Delta_f G_m^\circ(T) = & a[(T - 298.15 \text{ K}) - T \cdot \ln(T / 298.15 \text{ K})] + b[0.5 \cdot 10^{-3} (T^2 - 298.15 \text{ K}^2) - T \cdot 10^{-3} (T - 298.15 \text{ K})] + \\ & c[10^6 (298.15 \text{ K}^{-1} - T^{-1}) + T \cdot 10^6 (T^{-2} - 298.15 \text{ K}^{-2}) / 2] + \\ & d[10^{-6} (T^3 - 298.15 \text{ K}^3) / 3 - T \cdot 10^{-6} (T^2 - 298.15 \text{ K}^2) / 2] + \\ & \Delta_f G_m^\circ(298.15 \text{ K}) - (T - 298.15 \text{ K}) \cdot S_m^\circ(298.15 \text{ K}) \end{aligned} \quad (42)$$

La selección de las Ecuaciones 19 o 20 para los cálculos de $\Delta_f G_m^0(T)$ depende principalmente de la disponibilidad de las propiedades termodinámicas de los compuestos. Las Ecuaciones 19 o 20 son aplicadas a cada compuesto en las Ecuaciones 10 y 12. A una temperatura específica la energía libre molar estándar de hidratación es calculada con la siguiente expresión:

$$\Delta_H G_m^0(T) = \sum_i^p \Delta_f G_m^0\{T, \text{Products } i\} - \sum_j^r \Delta_f G_m^0\{T, \text{Reactants } j\} \quad (43)$$

Para las temperaturas por encima de 373 K, se usó una presión constante de 5 MPa. En general, para sólidos y líquidos el cambio de $\Delta_f G_m^0(T)$ con la presión es muy poco notable debido a los cambios relativamente pequeños en los volúmenes molares⁹¹⁻⁹². Los datos de $C_{p,m}^0$ del agua comprimida a una presión de 5 MPa como función de la temperatura fueron tomados de Perry y col.⁸⁹.

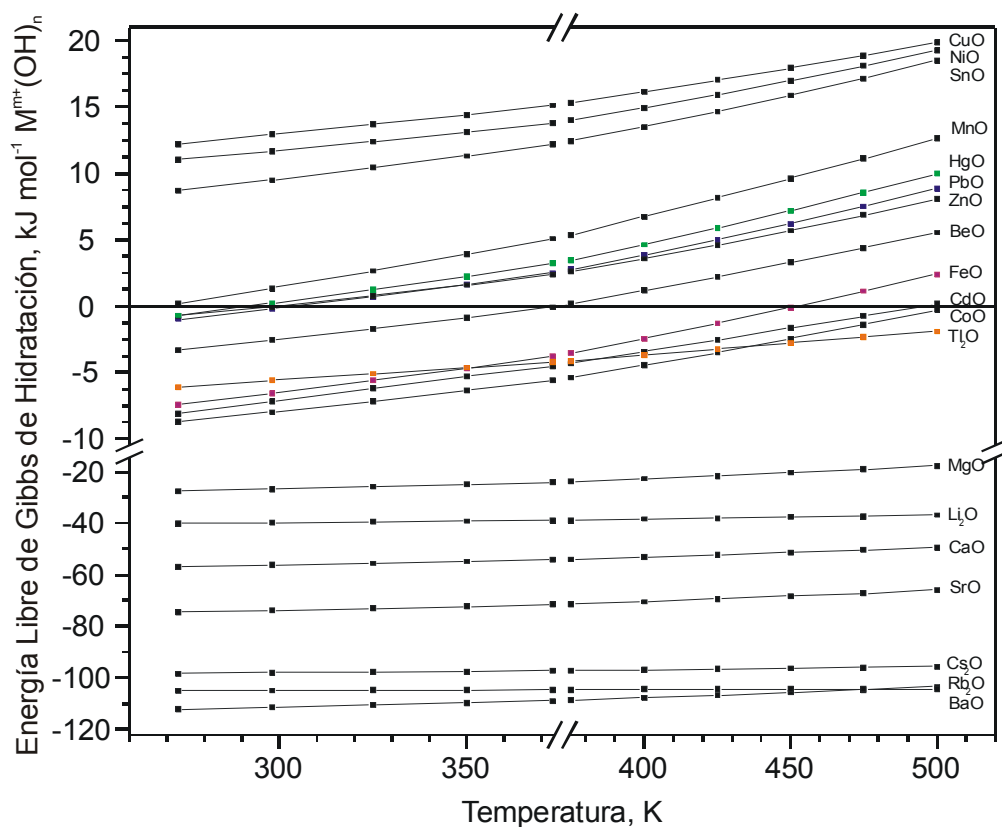


Figura 3.1. Cambio de energía libre de Gibbs molar estándar de hidratación de algunos óxidos de metales univalentes y divalentes a diferentes temperaturas

Los cambios de energía libre de Gibbs molar estándar de hidratación de un gran número de óxidos de metales univalentes, divalentes, trivalentes y tetravalentes han sido compilados en las Tablas 3.1 y 3.2. La información acerca de las reacciones y ecuaciones utilizadas, las $\Delta_f G_m^0(T)$'s y las referencias para cada reacción se encuentran dadas en las mismas tablas. Cuando las ecuaciones 19 y 20 aparecen para una reacción dada significa que cualquier reacción se puede aplicar ya que se cuenta con suficientes datos termodinámicos publicados en la literatura

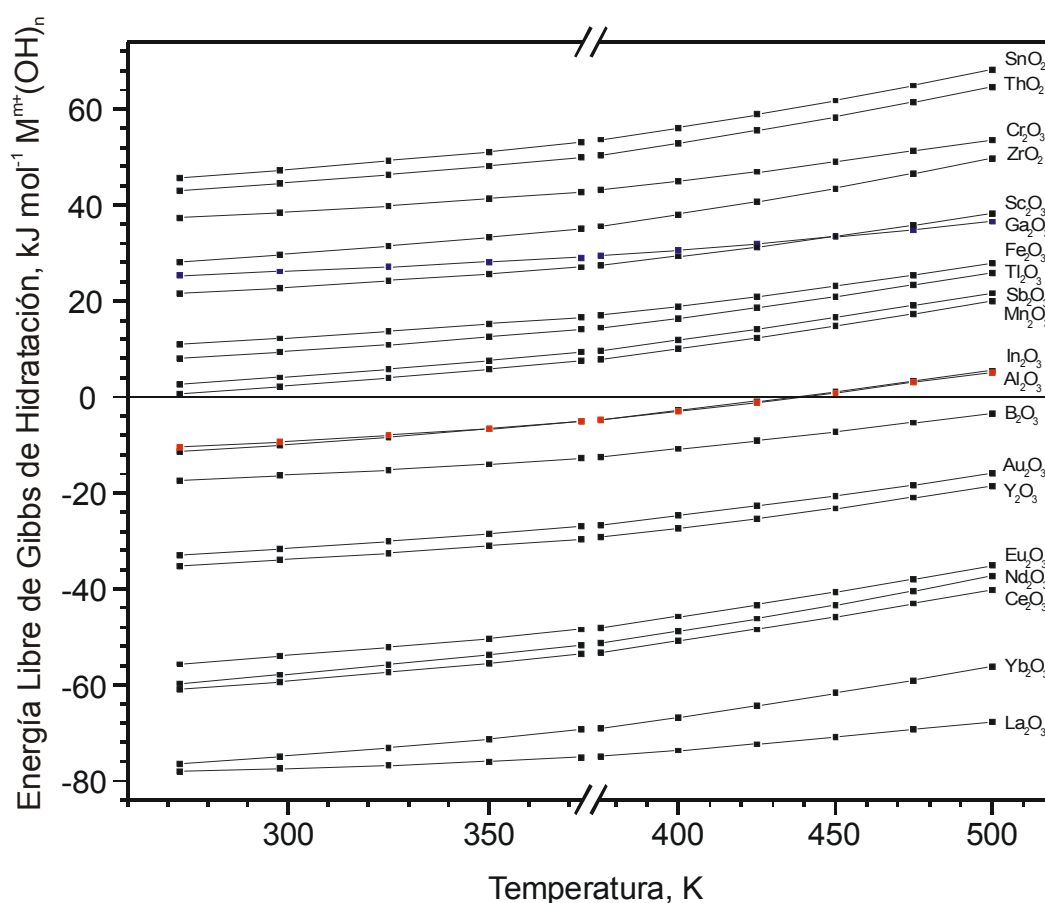


Figura 3.2. Cambio de energía libre de Gibbs molar estándar de hidratación de algunos óxidos de metales trivalentes y tetravalentes a diferentes temperaturas

Los datos en las Tablas 3.1 y 3.2 junto con la Ecuación 14 son usados para estimar el cambio de energía libre de Gibbs molar estándar de reacción para la síntesis de CTMs

usando métodos de H-R. Estos resultados son mostrados esquemáticamente en la Figura 3.3 en forma de nomograma. Algunos ejemplos son mostrados en la misma figura. Para estimar el cambio de energía libre de Gibbs estándar de reacción a una temperatura distinta de 298.15 K, se pueden utilizar los datos de las Figuras 3.1 y 3.2.

Tabla 3.1. Cambio de energía libre de Gibbs molar estándar de hidratación de algunos óxidos de metales univalentes y divalentes a 298.15 K

Reacción de Hidratación	Ecuaciones	$\Delta_H G_m^0 \{298.15 \text{ K}, M^{m+}(\text{OH})_n\}$ kJ mol ⁻¹	Referencias
1/2Ag ₂ O (s) + 1/2H ₂ O (l) = AgOH (s)	20	-1.6	87, 89
1/2Tl ₂ O (s) + 1/2H ₂ O (l) = TlOH (s)	19	-5.6	86, 88-89, 92
1/2Li ₂ O (s) + 1/2H ₂ O (l) = LiOH (s)	19	-39.8	86, 88-89
1/2Cs ₂ O (s) + 1/2H ₂ O (l) = CsOH (s)	19	-97.9	86, 88-89
1/2Na ₂ O (s) + 1/2H ₂ O (l) = NaOH (s)	19-20	-74.1	86-87, 89
1/2Rb ₂ O (s) + 1/2H ₂ O (l) = RbOH (s)	19	-104.8	86, 88-89
PdO (s) + H ₂ O (l) = Pd(OH) ₂ (s)	19	144.8	86-87, 89
TiO (s) + H ₂ O (l) = Ti(OH) ₂ (s)	19	33.5	86-87, 89-90
CuO (s) + H ₂ O (l) = Cu(OH) ₂ (s)	20	12.9	85-86, 89-90
NiO (s) + H ₂ O (l) = Ni(OH) ₂ (s)	20	11.7	86, 89-90, 92
SnO (s) + H ₂ O (l) = Sn(OH) ₂ (s)	19-20	9.5	86, 89-90, 92
MnO (s) + H ₂ O (l) = Mn(OH) ₂ (s)	19-20	1.3	86, 89-90, 92
HgO (s) + H ₂ O (l) = Hg(OH) ₂ (s)	19-20	0.2	86, 89-90, 92
ZnO (s) + H ₂ O (l) = Zn(OH) ₂ (s)	19-20	-0.1	86, 89-90, 92
PbO (s) + H ₂ O (l) = Pb(OH) ₂ (s)	19-20	-0.2	86, 89-90, 92
PtO (s) + H ₂ O (l) = Pt(OH) ₂ (s)	20	-0.9	87, 89
BeO (s) + H ₂ O (l) = Be(OH) ₂ (s)	19-20	-2.6	86, 88-89
FeO (s) + H ₂ O (l) = Fe(OH) ₂ (s)	19-20	-6.6	86, 88-89
CdO (s) + H ₂ O (l) = Cd(OH) ₂ (s)	19-20	-7.2	85-86, 89
CoO (s) + H ₂ O (l) = Co(OH) ₂ (s)	19-20	-8.0	86, 88-89
MgO (s) + H ₂ O (l) = Mg(OH) ₂ (s)	19-20	-26.8	86, 89
CaO (s) + H ₂ O (l) = Ca(OH) ₂ (s)	19-20	-56.2	86, 89
SrO (s) + H ₂ O (l) = Sr(OH) ₂ (s)	19-20	-73.9	85-86, 89
RaO (s) + H ₂ O (l) = Ra(OH) ₂ (s)	19	-110.1	86-87, 89-90
BaO (s) + H ₂ O (l) = Ba(OH) ₂ (s)	19-20	-111.4	86, 88-89

Tabla 3.2. Cambio de energía libre de Gibbs molar estándar de hidratación de algunos óxidos de metales trivalentes y tetravalentes a 298.15 K

Reacciones de Hidratación	Ecuaciones	$\Delta_H G_m^0 \{298.15 \text{ K}, M^{m+}(\text{OH})_n\}$ kJ mol ⁻¹	Referencias
1/2Pu ₂ O ₃ (s) + 3/2H ₂ O (l) = Pu(OH) ₃ (s)	20	105.9	87-89
1/2Tm ₂ O ₃ (s) + 3/2H ₂ O (l) = Tm(OH) ₃	20	55.7	86-87, 89
1/2Cr ₂ O ₃ (s) + 3/2H ₂ O (l) = Cr(OH) ₃ (s)	20	38.5	86, 89, 92
1/2Bi ₂ O ₃ (s) + 3/2H ₂ O (l) = Bi(OH) ₃ (s)	19-20	27.6	86-87, 89
1/2Ga ₂ O ₃ (s) + 3/2H ₂ O (l) = Ga(OH) ₃ (s)	19-20	26.2	86, 89, 92
1/2Sc ₂ O ₃ (s) + 3/2H ₂ O (l) = Sc(OH) ₃ (s)	19-20	22.7	86-87, 89, 92
1/2α-Ti ₂ O ₃ (s) + 3/2H ₂ O (l) = Ti(OH) ₃ (s)	19	15.9	86-87, 89-90
1/2Fe ₂ O ₃ (s) + 3/2H ₂ O (l) = Fe(OH) ₃ (s)	19-20	12.1	86, 89, 92
1/2Tl ₂ O ₃ (s) + 3/2H ₂ O (l) = Tl(OH) ₃ (s)	19-20	9.8	86, 89, 92
1/2V ₂ O ₃ (s) + 3/2H ₂ O (l) = V(OH) ₃ (s)	19	7.0	86-87, 89-90
1/2Sb ₂ O ₃ (s) + 3/2H ₂ O (l) = Sb(OH) ₃ (s)	19-20	4.0	86, 89, 92
1/2Mn ₂ O ₃ (s) + 3/2H ₂ O (l) = Mn(OH) ₃	19-20	2.1	86, 89-90, 92
1/2Lu ₂ O ₃ (s) + 3/2H ₂ O (l) = Lu(OH) ₃ (s)	19-20	-8.6	86-87, 89-90
1/2In ₂ O ₃ (s) + 3/2H ₂ O (l) = In(OH) ₃ (s)	19-20	-9.4	86, 89, 92
1/2Al ₂ O ₃ (s) + 3/2H ₂ O (l) = Al(OH) ₃ (s)	19-20	-10.0	86, 89
1/2B ₂ O ₃ (s) + 3/2H ₂ O (l) = B(OH) ₃ (s)	19-20	-16.4	86, 89, 92
1/2Er ₂ O ₃ (s) + 3/2H ₂ O (l) = Er(OH) ₃ (s)	20	-30.0	87, 89
1/2Au ₂ O ₃ (s) + 3/2H ₂ O (l) = Au(OH) ₃ (s)	19-20	-31.7	85-86, 88-89
1/2Y ₂ O ₃ (s) + 3/2H ₂ O (l) = Y(OH) ₃ (s)	19-20	-34.0	86, 89, 92
1/2Dy ₂ O ₃ (s) + 3/2H ₂ O (l) = Dy(OH) ₃ (s)	20	-51.5	86-87, 89
1/2Eu ₂ O ₃ (s) + 3/2H ₂ O (l) = Eu(OH) ₃ (s)	19-20	-54.1	86, 89, 92
1/2Pr ₂ O ₃ (s) + 3/2H ₂ O (l) = Pr(OH) ₃ (s)	20	-54.9	87, 89
1/2Nd ₂ O ₃ (s) + 3/2H ₂ O (l) = Nd(OH) ₃ (s)	19-20	-57.9	86, 89, 92
1/2Ce ₂ O ₃ (s) + 3/2H ₂ O (l) = Ce(OH) ₃ (s)	19-20	-59.4	86, 89, 92
1/2Tb ₂ O ₃ (s) + 3/2H ₂ O (l) = Tb(OH) ₃ (s)	20	-71.2	86-87, 89
1/2Yb ₂ O ₃ (s) + 3/2H ₂ O (l) = Yb(OH) ₃ (s)	20	-75.0	86, 89, 92
1/2La ₂ O ₃ (s) + 3/2H ₂ O (l) = La(OH) ₃ (s)	19-20	-77.5	86, 89, 92
1/2Gd ₂ O ₃ (s) + 3/2H ₂ O (l) = Gd(OH) ₃ (s)	20	-93.4	87, 89
1/2Sm ₂ O ₃ (s) + 3/2H ₂ O (l) = Sm(OH) ₃ (s)	20	-94.4	86-87, 89
PoO ₂ (s) + 2H ₂ O (l) = Po(OH) ₄ (s)	20	125.4	87, 89
SnO ₂ (s) + 2H ₂ O (l) = Sn(OH) ₄ (s)	19-20	47.3	86, 89, 92
ThO ₂ (s) + 2H ₂ O (l) = Th(OH) ₄ (s)	19-20	44.4	86, 89, 92
UO ₂ (s) + 2H ₂ O (l) = U(OH) ₄ (s)	20	36.3	87, 89
ZrO ₂ (s) + 2H ₂ O (l) = Zr(OH) ₄ (s)	19-20	29.5	86, 89, 92
AmO ₂ (s) + 2H ₂ O (l) = Am(OH) ₄ (s)	20	-25.6	87, 89

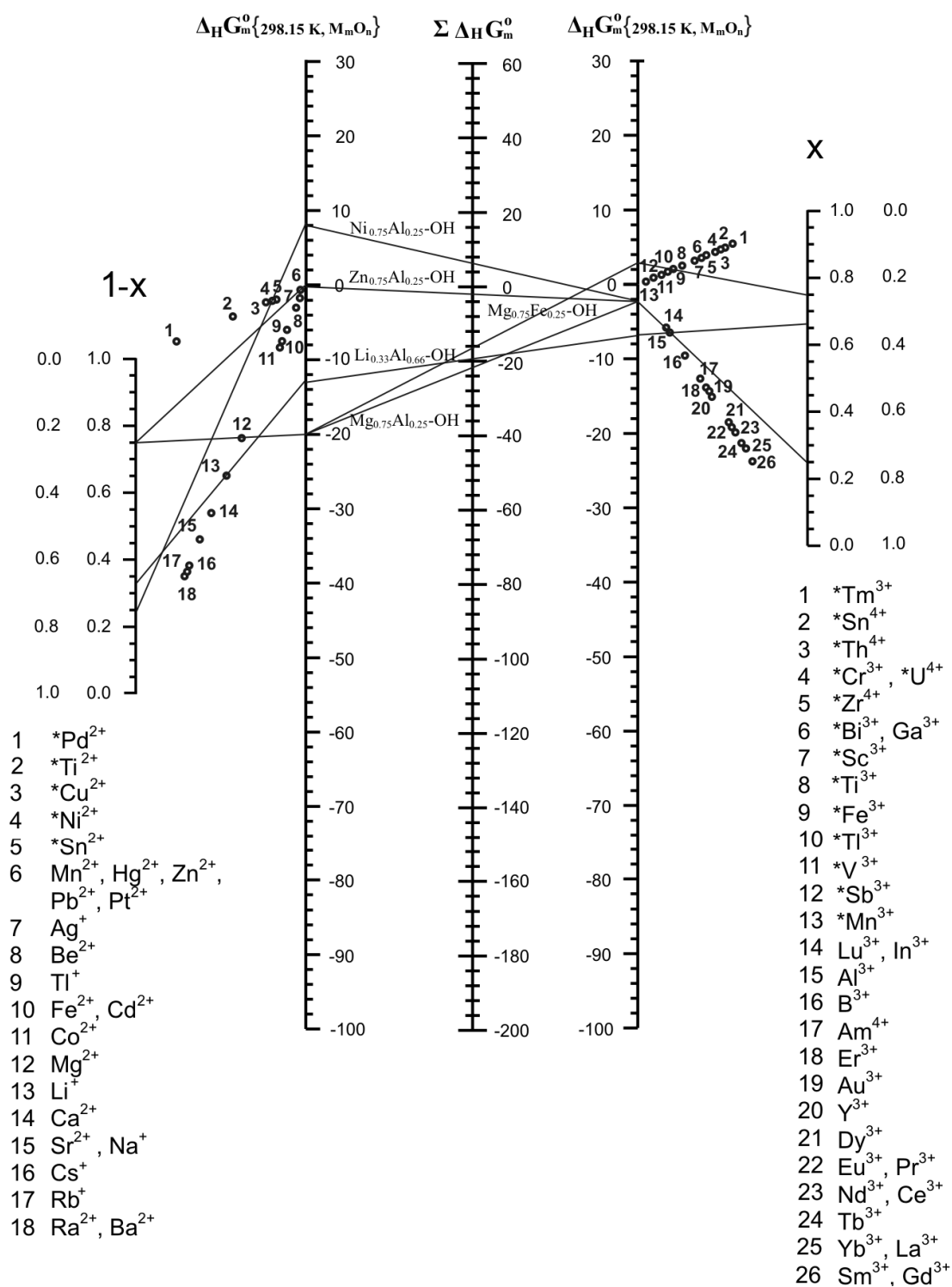


Figura 3.3. Cambio de energía libre de Gibbs molar estándar de reacción estimado para la síntesis de CTM por métodos de H-R a 298.15 K, en kJ mol^{-1}

El $\Delta_{HR}G_m^{\circ}(T)$ para un CTM se puede estimar fácilmente a partir de su fórmula química. Para un CTM con la fórmula general: $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+}(OH)_x$, el $\Delta_{HR}G_m^{\circ}(T)$ es el resultado de las contribuciones de la hidratación de los óxidos de los metales M^{2+} y M^{3+} . Dada una relación de metales x , la contribución de la hidratación de los óxidos del M^{3+} se obtiene trazando una línea recta desde la escala de x , pasando por la marca del M^{3+} seleccionado y finalmente interceptando el eje derecho de $\Delta_H G_m^{\circ}(298.15\text{ K})$. De igual manera se obtiene la contribución de la hidratación de los óxidos del M^{2+} , pero ahora usando los valores $1-x$ y el eje situado en la izquierda de la Figura 3.3. Finalmente la intersección que se forma de unir con una línea recta las contribuciones de los óxidos de los metales M^{2+} y M^{3+} , y el eje central da como resultado el valor estimado del cambio de energía libre de Gibbs estándar de reacción para la síntesis de CTM por métodos de H-R. Cuando un asterisco precede a uno de los metales, significa que se deben usar las escalas invertidas de x o $1-x$. Aunque el anterior procedimiento es para mezclas de óxidos metálicos M^{2+} - M^{3+} , este no es el único caso que se puede aplicar. Por ejemplo, el análisis para mezclas de óxidos metálicos M^{+} - M^{3+} se puede realizar fácilmente si se cuenta con la fórmula general apropiada.

3.3.3. Síntesis por métodos de H-R de los HDLs con el anión interlamilar diferente del ion hidroxilo

Combinando las Ecuaciones 1 y 3, y reorganizando términos, tenemos:

$$(1-x)[M^{2+}O + H_2O] + [(x/2)M_2^{3+}O_3 + (3x/2)H_2O] + (x/n)A^{n-} + (x/2)M^{2+}(OH)_2 = (1-x)[M^{2+}(OH)_2] + (x)[M^{3+}(OH)_3] + (x/2)M^{2+}(A^{n-})_{2/n} + (x)OH^- \quad (44)$$

De manera similar a la ecuación 9, el cambio de energía libre de Gibbs estándar de reacción es:

$$\Delta_{HR}G_m^{\circ}\{T, HDL-A\} = (1-x)\Delta_H G_m^{\circ}\{T, M^{2+}O\} + (x)\Delta_H G_m^{\circ}\{T, M_2^{3+}O_3\} + (x)[(1/2)\Delta_f G_m^{\circ}\{T, M^{2+}(A^{n-})_{2/n}\} - (1/2)\Delta_f G_m^{\circ}\{T, M^{2+}(OH)_2\} + \Delta_f G_m^{\circ}\{T, OH^-\} - (1/n)\Delta_f G_m^{\circ}\{T, A^{n-}\}] \quad (45)$$

El término entre corchetes puede ser considerado como una contribución debida a la diferencia del anión con respecto al OH^- en los CTMs ($\Delta_{\text{C}}G_{\text{m}}^{\circ}\{\text{T}, \text{M}^{2+}\text{A}\}$). Un término similar se encontró para el modelo 2 en el capítulo 2, Ecuación 18.

$$\Delta_{\text{C}}G_{\text{m}}^{\circ}\{\text{T}, \text{M}^{2+}\text{A}\} = (1/2)\Delta_{\text{f}}G_{\text{m}}^{\circ}\{\text{T}, \text{M}^{2+}(\text{A}^{n-})_{2/n}\} - (1/2)\Delta_{\text{f}}G_{\text{m}}^{\circ}\{\text{T}, \text{M}^{2+}(\text{OH})_2\} + \Delta_{\text{f}}G_{\text{m}}^{\circ}\{\text{T}, \text{OH}^-\} - (1/n)\Delta_{\text{f}}G_{\text{m}}^{\circ}\{\text{A}^{n-}\} \quad (46)$$

Finalmente,

$$\Delta_{\text{HR}}G_{\text{m}}^{\circ}\{\text{T}, \text{HDL} - \text{A}\} = (1-x)\Delta_{\text{H}}G_{\text{m}}^{\circ}\{\text{T}, \text{M}^{2+}\text{O}\} + (x)\Delta_{\text{H}}G_{\text{m}}^{\circ}\{\text{T}, \text{M}_2^{3+}\text{O}_3\} + (x)\Delta_{\text{C}}G_{\text{m}}^{\circ}\{\text{T}, \text{M}^{2+}\text{A}\} \quad (47)$$

La Ecuación 24 es usada para los cálculos de $\Delta_{\text{C}}G_{\text{m}}^{\circ}\{\text{T}, \text{M}^{2+}\text{A}\}$. Estos resultados se encuentran compilados en la Tabla 3.3. Por ejemplo, el término de contribución del anión a la energía libre de Gibbs es:

$$\Delta_{\text{C}}G_{\text{m}}^{\circ}\{298.15 \text{ K}, \text{Mg}^{2+}\text{A}\} = (1/2)\Delta_{\text{f}}G_{\text{m}}^{\circ}\{298.15 \text{ K}, \text{Mg}(\text{Cl})_2\} - (1/2)\Delta_{\text{f}}G_{\text{m}}^{\circ}\{298.15 \text{ K}, \text{Mg}(\text{OH})_2\} + \Delta_{\text{f}}G_{\text{m}}^{\circ}\{298.15 \text{ K}, \text{OH}^-\} - \Delta_{\text{f}}G_{\text{m}}^{\circ}\{298.15 \text{ K}, \text{Cl}^-\}$$

$$\Delta_{\text{C}}G_{\text{m}}^{\circ}\{298.15 \text{ K}, \text{Mg}^{2+}\text{A}\} = (1/2)(-591.8) - (1/2)(-833.6) + (-157.3) - (-131.3) = 94.9 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Los demás resultados en la Tabla 3.3 son calculados de manera similar. Los datos termodinámicos de los compuestos fueron tomados de Naumov y col.⁸⁶, Karapet'yants y col.⁸⁷ y Perry y col.⁸⁹. Los resultados de la Figura 3.3 junto con los valores de la Tabla 3.3 pueden ser sustituidos en la Ecuación 25 para estimar las energías libres de Gibbs estándar de la síntesis de HDLs por métodos de H-R. Por ejemplo, la $\Delta_{\text{HR}}G_{\text{m}}^{\circ}\{\text{T}, \text{HDL} - \text{A}\}$ de un HDL de $[\text{Mg}^{2+}_{0.75}\text{Al}^{3+}_{0.25}(\text{OH})_2]\text{F}_{0.25}$ se obtiene de la siguiente manera:

$$\Delta_{\text{HR}}G_{\text{m}}^{\circ}\{298.15 \text{ K}, \text{MgAl} - \text{F}\} = 0.75\Delta_{\text{H}}G_{\text{m}}^{\circ}\{298.15 \text{ K}, \text{MgO}\} + 0.25\Delta_{\text{H}}G_{\text{m}}^{\circ}\{298.15 \text{ K}, \text{Al}_2\text{O}_3\} + 0.25\Delta_{\text{C}}G_{\text{m}}^{\circ}\{298.15 \text{ K}, \text{MgF}\}$$

De la Figura 3.3:

$$0.75\Delta_{\text{H}}G_{\text{m}}^{\circ}\{298.15 \text{ K}, \text{MgO}\} + 0.25\Delta_{\text{H}}G_{\text{m}}^{\circ}\{298.15 \text{ K}, \text{Al}_2\text{O}_3\} \approx -22.5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Y de la Tabla 3.3: $0.25\Delta_{\text{C}}G_{\text{m}}^{\circ}\{298.15 \text{ K}, \text{MgF}\} \approx 1.0 \text{ kJ mol}^{-1}$

Entonces, $\Delta_{\text{HR}}G_{\text{m}}^{\circ}\{298.15 \text{ K}, \text{MgAl} - \text{F}\} \approx -21.5 \text{ kJ mol}^{-1}$

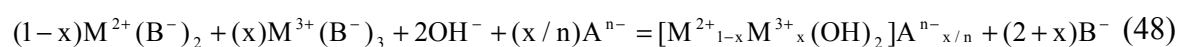
Tabla 3.3. Término de contribución del anión a la energía libre de Gibbs Standard molar, $\Delta_C G_m^0 \{298.15 \text{ K}, M^{2+}A\}$

M^{2+}	$\Delta_C G_m^0 \{298.15 \text{ K}, M^{2+}A\}, \text{ kJ mol}^{-1}$							
	I^-	Br^-	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	CO_3^{2-}	F^-	OH^-
Ba^{2+}	22.3	9.5	2.7	-15.8	-31.5	-33.7	-20.8	0
Be^{2+}	197.3	179.0	160.4	0.0	76.8	41.8	48.7	0
Ca^{2+}	75.9	34.6	46.3	31.6	15.0	-9.2	-16.8	0
Cd^{2+}	29.6	36.3	39.1	59.4	40.6	9.4	34.4	0
Co^{2+}	73.4	69.5	64.8	66.7	50.6	10.4	44.0	0
Cu^{2+}	61.2	73.6	66.9	71.9	62.3	26.5	58.9	0
Fe^{2+}	71.7	71.6	64.1	43.2	47.7	11.7	50.9	0
Hg^{2+}	-8.2	13.5	32.3	69.1	67.3	20.0	89.5	0
Mg^{2+}	131.2	114.1	94.9	76.7	49.4	17.8	3.9	0
Mn^{2+}	61.6	63.3	53.1	5.4	36.1	-2.3	46.8	0
Ni^{2+}	70.7	61.6	65.3	57.1	44.0	21.5	36.7	0
Pb^{2+}	21.3	30.9	30.8	41.8	22.8	6.7	26.7	0
Pd^{2+}	-5.1	45.9	44.3	-68.0	-34.3	-45.4	20.9	0
Sn^{2+}	68.1	68.1	89.9	-51.8	-18.1	-12.4	33.4	0
Sr^{2+}	48.3	27.8	13.5	-5.9	-18.6	-27.3	-22.5	0
Zn^{2+}	67.1	67.9	65.4	81.9	57.6	16.9	43.2	0

3.4. SINTESIS DE LOS HDLs POR METODOS DE COPRECIPITACION (CP)

En los métodos de coprecipitación los HDLs son precipitados de una mezcla de sales metálicas y del anión interlaminar de interés, bajo condiciones de pH básicas (ver sección 1.4.1). Como ya se anotó anteriormente, pueden existir un gran número de combinaciones de estas sales metálicas y de aniones interlaminares. En esta sección se estudiarán algunas de las combinaciones más comunes.

3.4.1. Caso 1: metales divalente y trivalente con el mismo anión univalente



Reemplazando la Ecuación 1 en la Ecuación 26, el cambio de energía libre de Gibbs de la reacción de coprecipitación, ($\Delta_{CP} G_m^\circ \{T, HDL\}$), se puede expresar como:

$$\begin{aligned} \Delta_{CP} G_m^\circ \{T, HDL\} = & (1-x)[\Delta_f G_m^\circ \{T, M^{2+}(OH)_2\} - \Delta_f G_m^\circ \{T, M^{2+}(B^-)_2\}] + (x)[\Delta_f G_m^\circ \{T, M^{3+}(OH)_3\} - \\ & \Delta_f G_m^\circ \{T, M^{3+}(B^-)_3\}] + (x)[(1/2)\Delta_f G_m^\circ \{T, M^{2+}(A^{n-})_{2/n}\} - (1/2)\Delta_f G_m^\circ \{T, M^{2+}(OH)_2\} + \\ & \Delta_f G_m^\circ \{T, OH^-\} - (1/n)\Delta_f G_m^\circ \{T, A^{n-}\}] + (2+x)[\Delta_f G_m^\circ \{T, B^-\} - \Delta_f G_m^\circ \{T, OH^-\}] \end{aligned} \quad (49)$$

El tercer término entre corchetes de la Ecuación 27 es el término de contribución del anión a la energía libre, tal y como se mostró anteriormente en la Ecuación 24. Finalmente, el cambio de energía libre de Gibbs molar estándar de reacción es:

$$\begin{aligned} \Delta_{CP} G_m^\circ \{T, HDL\} = & (1-x)[\Delta_f G_m^\circ \{T, M^{2+}(OH)_2\} - \Delta_f G_m^\circ \{T, M^{2+}(B^-)_2\}] + \\ & (x)[\Delta_f G_m^\circ \{T, M^{3+}(OH)_3\} - \Delta_f G_m^\circ \{T, M^{3+}(B^-)_3\}] + (x)[\Delta_c G_m^\circ \{T, M^{2+}A\}] + \\ & (2)[\Delta_f G_m^\circ \{T, B^-\} - \Delta_f G_m^\circ \{T, OH^-\}] + (x)[\Delta_f G_m^\circ \{T, B^-\} - \Delta_f G_m^\circ \{T, OH^-\}] \end{aligned} \quad (50)$$

De la ecuación 28, se pueden considerar cinco tipos diferentes de contribución (términos en corchetes) a la energía libre de Gibbs de reacción para la síntesis de HDLs por coprecipitación:

- 1) Contribución debida a la diferencia del anión en la sal de partida del metal divalente con respecto al hidróxido del mismo metal divalente.
- 2) Contribución debida a la diferencia del anión en la sal de partida del metal trivalente con respecto al hidróxido del mismo metal trivalente.
- 3) Contribución debida al anión interlaminar en el HDL final.
- 4) Contribución debida a los aniones libres en solución procedentes de la sal de partida del metal divalente.
- 5) Contribución debida a los aniones libres en solución procedentes de la sal de partida del metal trivalente.

Los valores calculados para los términos de contribución primero, segundo y tercero de la Ecuación 28 se pueden encontrar en las Tablas 3.4, 3.5 y 3.6, respectivamente. Los resultados de los términos de contribución cuarto y quinto están dados en la última fila de la Tabla 3.4.

Tabla 3.4. Término de contribución a la energía libre de Gibbs estándar debido al anión en la sal de partida del metal divalente para la Ecuación 28 a 298.15 K^a

	Término de Contribución, kJ mol ⁻¹ , B ⁻						D ²⁻ , Ecuación 34		
M ²⁺	I ⁻	Br ⁻	Cl ⁻	F ⁻	NO ₃ ⁻	OH ⁻	SO ₄ ²⁻	CO ₃ ²⁻	
Ba ²⁺	-256.1	-125.1	-57.4	287.0	-60.1	0	492.2	280.7	
Be ²⁺	-605.9	-464.1	-372.8	148.0	-91.7	0	275.6	129.6	
Ca ²⁺	-363.3	-175.3	-144.7	279.0	-154.8	0	399.2	231.6	
Cd ²⁺	-270.7	-178.7	-130.2	176.6	-210.5	0	348.0	194.6	
Co ²⁺	-358.2	-245.2	-181.6	157.3	-225.1	0	328.1	192.5	
Cu ²⁺	-333.9	-253.3	-185.9	127.6	-235.6	0	304.6	160.3	
Fe ²⁺	-354.8	-249.4	-180.3	143.5	-178.2	0	333.9	190.0	
Hg ²⁺	-195.0	-133.1	-116.7	66.4	-229.9	0	294.6	173.2	
Mg ²⁺	-473.8	-334.4	-241.8	237.5	-245.1	0	330.4	177.7	
Mn ²⁺	-334.5	-232.8	-158.2	151.9	-102.5	0	357.1	218.0	
Ni ²⁺	-352.7	-229.3	-182.6	172.0	-205.9	0	341.2	170.3	
Pb ²⁺	-254.1	-167.9	-113.6	192.0	-175.3	0	383.7	200.0	
Pd ²⁺	-201.3	-198.0	-140.7	203.6	-74.6	0	497.8	304.1	
Sn ²⁺	-347.7	-242.3	-231.9	178.7	-138.2	0	465.4	238.1	
Sr ²⁺	-307.9	-161.8	-79.1	290.4	-79.9	0	466.4	267.9	
Zn ²⁺	-345.6	-241.9	-182.9	158.9	-255.6	0	314.1	179.4	
(B ⁻ -OH ⁻)	105.7	53.1	26.0	-122.7	45.9	0	(D ²⁻ /2-OH ⁻)	-214.6	-106.7

^a Los resultados del término de contribución debido a los aniones libres en solución están dados en la última fila

Tabla 3.5. Término de contribución a la energía libre de Gibbs estándar debido al anión en la sal de partida del metal trivalente para la Ecuación 28 a 298.15 K

M ³⁺	Término de Contribución, kJ mol ⁻¹ , B ⁻						D ²⁻ , Ecuación 32
	I ⁻	Br ⁻	Cl ⁻	F ⁻	NO ₃ ⁻	OH ⁻	SO ₄ ²⁻
Al ³⁺	-845.6	-668.4	-419.2	261.7	-377.9	0	390.2
Au ³⁺	-397.6	-324.3	-300.4	-51.5	x	0	x
Bi ³⁺	-407.5	-283.3	-267.8	338.2	x	0	x
Ce ³⁺	-586.2	-319.9	-250.6	481.2	x	0	558.9
Cr ³⁺	-644.3	-333.5	-257.9	196.2	x	0	704.0
Dy ³⁺	-678.6	-398.2	-357.7	x	x	0	753.2
Er ³⁺	-710.0	-436.1	-406.3	x	x	0	656.7
Eu ³⁺	-474.0	-264.3	-218.0	x	x	0	1158.5
Fe ³⁺	-593.7	-468.2	-378.2	296.2	x	0	626.1
Ga ³⁺	-618.4	-482.4	-343.1	105.4	x	0	691.0
Gd ³⁺	-676.6	-384.1	-357.7	x	x	0	517.7
In ³⁺	-638.5	-410.0	-317.1	182.0	x	0	502.9
La ³⁺	-591.2	-386.6	-254.8	482.0	x	0	x
Lu ³⁺	-711.3	-472.8	-380.3	x	x	0	1023.4
Nd ³⁺	-613.8	-348.7	-284.6	x	x	0	538.2
Pr ³⁺	-623.4	-329.1	-288.7	382.0	x	0	488.7
Pu ³⁺	-613.4	-409.2	-277.0	321.3	x	0	x
Sb ³⁺	-578.2	-433.0	-348.7	163.6	x	0	570.9
Sc ³⁺	-645.6	-525.1	-382.0	332.1	x	0	x
Sm ³⁺	-673.6	-367.6	-314.2	x	x	0	479.1
Tb ³⁺	-596.8	-387.0	-343.1	x	x	0	1043.5
Tl ³⁺	-325.1	-277.8	-215.9	6.3	x	0	x
Tm ³⁺	-693.7	-414.7	-379.5	x	x	0	x
Y ³⁺	-766.5	-723.0	-397.9	348.5	x	0	x
Yb ³⁺	-762.7	-430.9	-415.9	x	x	0	x

x = no hay suficientes datos disponibles

Algunos ejemplos de estos cálculos son:

Primer término de contribución a la energía libre de Gibbs estándar de la reacción de CP debido al ZnCl₂:

$$\Delta_f G_m^\circ \{298.15 \text{ K, Zn(OH)}_2\} - \Delta_f G_m^\circ \{298.15 \text{ K, Zn(Cl)}_2\} = -554.4 - (-371.5) = -182.9 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Segundo término de contribución a la energía libre de Gibbs estándar de la reacción de CP debido al AlCl_3 :

$$\Delta_f G_m^\circ \{298.15 \text{ K}, \text{Al}(\text{OH})_3\} - \Delta_f G_m^\circ \{298.15 \text{ K}, \text{Al}(\text{Cl})_3\} = -1156.9 - (664.8) = -492.1 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Cuarto término de contribución a la energía libre de Gibbs estándar de la reacción de CP debido al anión Cl^- en solución:

$$\Delta_f G_m^\circ \{298.15 \text{ K}, \text{Cl}^-\} - \Delta_f G_m^\circ \{298.15 \text{ K}, \text{OH}^-\} = -131.3 - (-157.3) = 26.0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Los datos termodinámicos de los compuestos para el primer y segundo término de contribución fueron tomados de Naumov y col.⁸⁶, Karapet'yants y col.⁸⁷ y Perry y col.⁸⁹. Para el cuarto término de contribución, los datos termodinámicos de las especies iónicas provienen de Naumov y col.⁸⁶.

Tabla 3.6. Término de contribución a la energía libre de Gibbs estándar debido al anión en solución proveniente de la sal de partida del metal trivalente para la Ecuación 30 a 298.15 K

	Término de Contribución, kJ mol^{-1} , C^-						D^{2-} , Ecuación 32
B^-	I^-	Br^-	Cl^-	NO_3^-	F^-	OH^-	SO_4^{2-}
I^-	105.7	-52.2	-133.3	-73.8	-579.5	-211.4	-855.3
Br^-	211.0	53.1	-28.0	31.5	-474.2	-106.1	-750.0
Cl^-	265.0	107.1	26.0	85.6	-420.2	-52.1	-695.9
NO_3^-	225.4	67.5	-13.6	45.9	-459.8	-91.7	-735.6
F^-	562.5	404.6	323.5	383.0	-122.7	245.4	-398.5
OH^-	317.1	159.2	78.1	137.6	-368.1	0.0	-643.9

3.4.2. Caso 2: metales divalente y trivalente con diferentes aniones univalentes

$$(1-x)\text{M}^{2+}(\text{B}^-)_2 + (x)\text{M}^{3+}(\text{C}^-)_3 + 2\text{OH}^- + (x/n)\text{A}^{n-} = [\text{M}^{2+}_{1-x}\text{M}^{3+}_x(\text{OH})_2]\text{A}^{n-}_{x/n} + 2(1-x)\text{B}^- + 3(x)\text{C}^- \quad (51)$$

Realizando un análisis similar al caso 1 se obtiene el cambio de energía libre de Gibbs de reacción:

$$\Delta_{\text{CP}} G_{\text{m}}^{\circ} \{T, \text{HDL}\} = (1-x)[\Delta_{\text{f}} G_{\text{m}}^{\circ} \{T, \text{M}^{2+}(\text{OH})_2\} - \Delta_{\text{f}} G_{\text{m}}^{\circ} \{T, \text{M}^{2+}(\text{B}^-)_2\}] + (x)[\Delta_{\text{f}} G_{\text{m}}^{\circ} \{T, \text{M}^{3+}(\text{OH})_3\} - \Delta_{\text{f}} G_{\text{m}}^{\circ} \{T, \text{M}^{3+}(\text{C}^-)_3\}] + (x)[\Delta_{\text{c}} G_{\text{m}}^{\circ} \{T, \text{M}^{2+}\text{A}\}] + (2)[\Delta_{\text{f}} G_{\text{m}}^{\circ} \{T, \text{B}^-\} - \Delta_{\text{f}} G_{\text{m}}^{\circ} \{T, \text{OH}^-\}] + (x)[3\Delta_{\text{f}} G_{\text{m}}^{\circ} \{T, \text{C}^-\} - 2\Delta_{\text{f}} G_{\text{m}}^{\circ} \{T, \text{B}^-\} - \Delta_{\text{f}} G_{\text{m}}^{\circ} \{T, \text{OH}^-\}] \quad (52)$$

La Ecuación 30 es similar a la Ecuación 28 con la única diferencia del quinto término. Los resultados del quinto término de contribución a la energía libre se muestran en la Tabla 3.6. Por ejemplo, el quinto término de contribución a la energía libre de Gibbs estándar debido al $\text{Cl}^- \text{--} \text{NO}_3^-$ ($\text{B}^- \text{--} \text{C}^-$) está dado por:

$$3\Delta_{\text{f}} G_{\text{m}}^{\circ} \{298.15 \text{ K}, \text{NO}_3^-\} - 2\Delta_{\text{f}} G_{\text{m}}^{\circ} \{298.15 \text{ K}, \text{Cl}^-\} - \Delta_{\text{f}} G_{\text{m}}^{\circ} \{298.15 \text{ K}, \text{OH}^-\} = 3(-111.4) - 2(-131.3) - (-157.3) = 85.6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

3.4.3. Caso 3: metal divalente-anión univalente y metal trivalente-anión divalente

$$(1-x)\text{M}^{2+}(\text{B}^-)_2 + (x/2)\text{M}^{3+}_2(\text{D}^{2-})_3 + 2\text{OH}^- + (x/n)\text{A}^{n-} = [\text{M}^{2+}_{1-x}\text{M}^{3+}_x(\text{OH})_2]\text{A}^{n-}_{x/n} + 2(1-x)\text{B}^- + (3x/2)\text{D}^{2-} \quad (53)$$

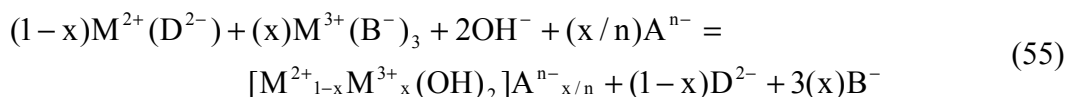
El cambio de energía libre de reacción es:

$$\Delta_{\text{CP}} G_{\text{m}}^{\circ} \{T, \text{HDL}\} = (1-x)[\Delta_{\text{f}} G_{\text{m}}^{\circ} \{T, \text{M}^{2+}(\text{OH})_2\} - \Delta_{\text{f}} G_{\text{m}}^{\circ} \{T, \text{M}^{2+}(\text{B}^-)_2\}] + (x)[\Delta_{\text{f}} G_{\text{m}}^{\circ} \{T, \text{M}^{3+}(\text{OH})_3\} - (1/2)\Delta_{\text{f}} G_{\text{m}}^{\circ} \{T, \text{M}^{3+}_2(\text{D}^{2-})_3\}] + (x)[\Delta_{\text{c}} G_{\text{m}}^{\circ} \{T, \text{M}^{2+}\text{A}\}] + (2)[\Delta_{\text{f}} G_{\text{m}}^{\circ} \{T, \text{B}^-\} - \Delta_{\text{f}} G_{\text{m}}^{\circ} \{T, \text{OH}^-\}] + (x)[(3/2)\Delta_{\text{f}} G_{\text{m}}^{\circ} \{T, \text{D}^{2-}\} - 2\Delta_{\text{f}} G_{\text{m}}^{\circ} \{T, \text{B}^-\} - \Delta_{\text{f}} G_{\text{m}}^{\circ} \{T, \text{OH}^-\}] \quad (54)$$

Los términos de contribución están definidos como en el caso 1. La contribución debida a la diferencia del anión de la sal de partida del metal trivalente con respecto al hidróxido del metal (segundo término) está dada en la última columna de la Tabla 3.5. Los resultados de la contribución a la energía libre debido al anión en solución proveniente del metal trivalente, para la Ecuación 32, son mostrados en la última columna de la Tabla 3.6. Los cálculos son directos. Por ejemplo, el quinto término de contribución a la energía libre de Gibbs debido al $\text{NO}_3^- \text{--} \text{SO}_4^{2-}$ ($\text{B}^- \text{--} \text{D}^{2-}$) se obtiene de la siguiente forma:

$$(3/2)\Delta_{\text{f}} G_{\text{m}}^{\circ} \{298.15 \text{ K}, \text{SO}_4^{2-}\} - 2\Delta_{\text{f}} G_{\text{m}}^{\circ} \{298.15 \text{ K}, \text{NO}_3^-\} - \Delta_{\text{f}} G_{\text{m}}^{\circ} \{298.15 \text{ K}, \text{OH}^-\} = (3/2)(-743.8) - 2(-111.4) - (-157.3) = -735.6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

3.4.4. Caso 4: metal divalente-anión divalente y metal trivalente-anión univalente



Y el cambio de energía libre de reacción es:

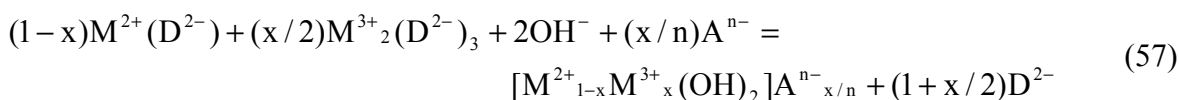
$$\Delta_{cp}G_m^{\circ}\{T, HDL\} = (1-x)[\Delta_fG_m^{\circ}\{T, M^{2+}(OH)_2\} - \Delta_fG_m^{\circ}\{T, M^{2+}(D^{2-})\}] + (x)[\Delta_fG_m^{\circ}\{T, M^{3+}(OH)_3\} - \Delta_fG_m^{\circ}\{T, M^{3+}(B^{-})_3\}] + (x)[\Delta_cG_m^{\circ}\{T, M^{2+}A\}] + (2)[(1/2)\Delta_fG_m^{\circ}\{T, D^{2-}\} - \Delta_fG_m^{\circ}\{T, OH^{-}\}] + (x)[3\Delta_fG_m^{\circ}\{T, B^{-}\} - \Delta_fG_m^{\circ}\{T, D^{2-}\} - \Delta_fG_m^{\circ}\{T, OH^{-}\}] \quad (56)$$

El primer y cuarto término de contribución de la Ecuación 34 se pueden observar en las últimas dos columnas y última fila de la Tabla 3.4, respectivamente. Algunos resultados de la contribución a la energía libre de Gibbs debida al anión en solución proveniente del metal trivalente, quinto término de contribución en la ecuación 34, están dados en la Tabla 3.7. Los cálculos son similares a los del caso 3 para el quinto término de contribución (B^{-} - D^{2-}).

Tabla 3.7. Término de contribución a la energía libre de Gibbs estándar debido al anión en solución proveniente de la sal de partida del metal trivalente para la Ecuación 34 a 298.15 K

Término de Contribución, kJ mol ⁻¹ , B ⁻						
D ²⁻	I ⁻	Br ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	F ⁻	OH ⁻
SO ₄ ²⁻	746.4	588.5	507.3	566.9	61.1	429.2
CO ₃ ²⁻	530.4	372.5	291.4	350.9	-154.8	213.3

3.4.5. Caso 5: metales divalente y trivalente con el mismo anión divalente



Y la energía libre de reacción es:

$$\begin{aligned}
\Delta_{\text{CP}} G_{\text{m}}^{\circ} \{T, \text{HDL}\} = & (1-x)[\Delta_{\text{f}} G_{\text{m}}^{\circ} \{T, \text{M}^{2+} (\text{OH})_2\} - \Delta_{\text{f}} G_{\text{m}}^{\circ} \{T, \text{M}^{2+} (\text{D}^{2-})\}] + (x)[\Delta_{\text{f}} G_{\text{m}}^{\circ} \{T, \text{M}^{3+} (\text{OH})_3\} - \\
& (1/2)\Delta_{\text{f}} G_{\text{m}}^{\circ} \{T, \text{M}^{3+}_2 (\text{D}^{2-})_3\}] + (x)[\Delta_{\text{C}} G_{\text{m}}^{\circ} \{T, \text{M}^{2+} \text{A}\}] + \\
& (2)[(1/2)\Delta_{\text{f}} G_{\text{m}}^{\circ} \{T, \text{D}^{2-}\} - \Delta_{\text{f}} G_{\text{m}}^{\circ} \{T, \text{OH}^{-}\}] + (x)[(1/2)\Delta_{\text{f}} G_{\text{m}}^{\circ} \{T, \text{D}^{2-}\} - \Delta_{\text{f}} G_{\text{m}}^{\circ} \{T, \text{OH}^{-}\}]
\end{aligned}
\tag{58}$$

Los valores del primer, segundo y tercer término de contribución son mostrados en la última columna de la Tabla 3.4, última columna de las Tablas 3.5 y 3.3, respectivamente. Los resultados del cuarto y quinto término de contribución están dados en la última fila de la Tabla 3.4. Un resumen de todos los casos estudiados se presenta en la Tabla 3.8, y algunos ejemplos de los cálculos de la energía libre de Gibbs estándar de reacción para la síntesis de HDLs por coprecipitación están dados en la Tabla 3.9.

Tabla 3.8. Resumen de los cálculos de energía libre de Gibbs para la síntesis de HDLs del tipo: $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]A^{n-}_{x/n}$ por coprecipitación: $\Delta_{CP}G_m^0\{T, HDL\} = (1-x)CT1 + (x)CT2 + (x)CT3 + (2)CT4 + (x)CT5$

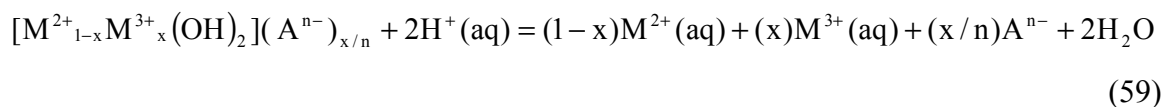
Caso	Anión del M^{2+}	Anión del M^{3+}	CT1: sal del M^{2+} Tabla 4	CT2: sal del M^{3+} Tabla 5	CT3: HDL-A Tabla 3	CT4: aniones en solución de la sal del M^{2+}	CT5: aniones en solución de la sal del M^{3+}
1 Ecuación 28	B^-	B^-	$\Delta_f G_m^0\{T, M^{2+}(OH)_2\} - \Delta_f G_m^0\{T, M^{2+}(B^-)_2\}$	$\Delta_f G_m^0\{T, M^{3+}(OH)_3\} - \Delta_f G_m^0\{T, M^{3+}(B^-)_3\}$	$\Delta_C G_T^0 M^{2+} A$	$\Delta_f G_m^0\{T, B^-\} - \Delta_f G_m^0\{T, OH^-\}$ Tabla 4	$\Delta_f G_m^0\{T, B^-\} - \Delta_f G_m^0\{T, OH^-\}$ Tabla 4
2 Ecuación 30	B^-	C^-	$\Delta_f G_m^0\{T, M^{2+}(OH)_2\} - \Delta_f G_m^0\{T, M^{2+}(B^-)_2\}$	$\Delta_f G_m^0\{T, M^{3+}(OH)_3\} - \Delta_f G_m^0\{T, M^{3+}(C^-)_3\}$	$\Delta_C G_T^0 M^{2+} A$	$\Delta_f G_m^0\{T, B^-\} - \Delta_f G_m^0\{T, OH^-\}$ Tabla 4	$3\Delta_f G_m^0\{T, C^-\} - 2\Delta_f G_m^0\{T, B^-\} - \Delta_f G_m^0\{T, OH^-\}$ Tabla 6
3 Ecuación 32	B^-	D^{2-}	$\Delta_f G_m^0\{T, M^{2+}(OH)_2\} - \Delta_f G_m^0\{T, M^{2+}(B^-)_2\}$	$\Delta_f G_m^0\{T, M^{3+}(OH)_3\} - (1/2)\Delta_f G_m^0\{T, M_2^{3+}(D^{2-})_3\}$	$\Delta_C G_T^0 M^{2+} A$	$\Delta_f G_m^0\{T, B^-\} - \Delta_f G_m^0\{T, OH^-\}$ Tabla 4	$(3/2)\Delta_f G_m^0\{T, D^{2-}\} - 2\Delta_f G_m^0\{T, B^-\} - \Delta_f G_m^0\{T, OH^-\}$ Tabla 6
4 Ecuación 34	D^{2-}	B^-	$\Delta_f G_m^0\{T, M^{2+}(OH)_2\} - \Delta_f G_m^0\{T, M^{2+}(D^{2-})\}$	$\Delta_f G_m^0\{T, M^{3+}(OH)_3\} - \Delta_f G_m^0\{T, M^{3+}(B^-)_3\}$	$\Delta_C G_T^0 M^{2+} A$	$(1/2)\Delta_f G_m^0\{T, D^{2-}\} - \Delta_f G_m^0\{T, OH^-\}$ Tabla 4	$3\Delta_f G_m^0\{T, B^-\} - \Delta_f G_m^0\{T, D^{2-}\} - \Delta_f G_m^0\{T, OH^-\}$ Tabla 7
5 Ecuación 36	D^{2-}	D^{2-}	$\Delta_f G_m^0\{T, M^{2+}(OH)_2\} - \Delta_f G_m^0\{T, M^{2+}(D^{2-})\}$	$\Delta_f G_m^0\{T, M^{3+}(OH)_3\} - (1/2)\Delta_f G_m^0\{T, M_2^{3+}(D^{2-})_3\}$	$\Delta_C G_T^0 M^{2+} A$	$(1/2)\Delta_f G_m^0\{T, D^{2-}\} - \Delta_f G_m^0\{T, OH^-\}$ Tabla 4	$(1/2)\Delta_f G_m^0\{T, D^{2-}\} - \Delta_f G_m^0\{T, OH^-\}$ Tabla 4

Tabla 3.9. Valores estimados de energías libres de Gibbs estándar de reacción para algunos HDLs sintetizados por coprecipitación a 298.15 K

Caso	M ²⁺	M ³⁺	HDL-A	CT1: Sal M ²⁺	CT2: Sal M ³⁺	CT3: HDL-A	CT4: Anión M ²⁺	CT5: Anión M ³⁺	$\Delta_{CP} G_m^\circ$ kJ mol ⁻¹
	Anión	Anión	x	(1-x)CT1	(x)CT2	(x)CT3	(2)CT4	(x)CT5	
1	Mg Cl	Al Cl	Cl 0.25	-181.4	-104.8	23.7	52.0	6.5	-204.0
1	Zn Cl	Al Cl	Cl 0.25	-137.2	-104.8	16.4	52.0	6.5	-167.1
1	Ni Cl	Al Cl	Cl 0.25	-136.9	-104.8	16.3	52.0	6.5	-166.9
1	Mg NO ₃	Al NO ₃	NO ₃ 0.25	-183.8	-94.5	19.2	91.8	11.5	-155.8
1	Zn NO ₃	Al NO ₃	NO ₃ 0.25	-191.7	-94.5	20.5	91.8	11.5	-162.4
1	Ni NO ₃	Al NO ₃	NO ₃ 0.25	-154.4	-94.5	14.3	91.8	11.5	-131.3
1	Mg NO ₃	Al NO ₃	CO ₃ 0.25	-183.8	-94.5	4.5	91.8	11.5	-170.6
1	Zn NO ₃	Al NO ₃	CO ₃ 0.25	-191.7	-94.5	4.2	91.8	11.5	-178.7
1	Ni NO ₃	Al NO ₃	CO ₃ 0.25	-154.4	-94.5	5.4	91.8	11.5	-140.2

3.5. SOLUBILIDAD DE LOS HIDROXIDOS DOBLES LAMINARES

Una expresión general que representa la disolución de los HDLs en medio ácido está dada por:



El cambio de energía libre de Gibbs estándar de disolución es:

$$\Delta_D G_m^\circ \{T, \text{HDL}\} = (1-x)\Delta_f G_m^\circ \{T, M^{2+}\} + (x)\Delta_f G_m^\circ \{T, M^{3+}\} + (x/n)\Delta_f G_m^\circ \{T, A^{n-}\} + 2\Delta_f G_m^\circ \{T, H_2O\} - \Delta_f G_m^\circ \{T, \text{HDL}\} - 2\Delta_f G_m^\circ \{T, H^+\} \quad (60)$$

De manera similar a la de síntesis de los HDLs por métodos de H-R, en el estudio de la solubilidad de los HDLs se pueden presentar dos casos especiales dependiendo del tipo de anión interlamilar: 1) Anión hidroxilo ($A^{n-} = OH^-$); y 2) Aniones diferentes del anión hidroxilo ($A^{n-} \neq OH^-$).

3.5.1. Disolución de compuestos tipo meixnerita

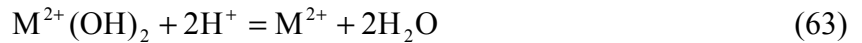
Sustituyendo OH^- y la Ecuación 6 en la Ecuación 37, y tomando en cuenta $(x)OH^- + (x)H^+ = (x)H_2O$, entonces:

$$(1-x)[M^{2+}(OH)_2 + 2H^+(aq)] + (x)[M^{3+}(OH)_3 + 3H^+(aq)] = (1-x)[M^{2+}(aq) + 2H_2O] + (x)[M^{3+}(aq) + 3H_2O] \quad (61)$$

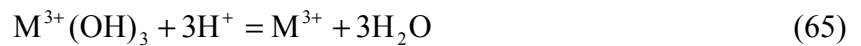
Y el cambio de energía libre de Gibbs de disolución es:

$$\Delta_D G_m^\circ \{T, \text{CTM}\} = (1-x)[2\Delta_f G_m^\circ \{T, H_2O\} + \Delta_f G_m^\circ \{T, M^{2+}\} - \Delta_f G_m^\circ \{T, M^{2+}(OH)_2\}] + (x)[3\Delta_f G_m^\circ \{T, H_2O\} + \Delta_f G_m^\circ \{T, M^{3+}\} - \Delta_f G_m^\circ \{T, M^{3+}(OH)_3\}] \quad (62)$$

La Ecuación 40 es una combinación lineal de las reacciones de disolución de los óxidos divalentes y trivalentes:



$$\Delta_D G_m^\circ \{T, M^{2+}(OH)_2\} = 2\Delta_f G_m^\circ \{T, H_2O\} + \Delta_f G_m^\circ \{T, M^{2+}\} - \Delta_f G_m^\circ \{T, M^{2+}(OH)_2\} \quad (64)$$



$$\Delta_D G_m^\circ \{T, M^{3+}(OH)_3\} = 3\Delta_f G_m^\circ \{T, H_2O\} + \Delta_f G_m^\circ \{T, M^{3+}\} - \Delta_f G_m^\circ \{T, M^{3+}(OH)_3\} \quad (66)$$

Finalmente la Ecuación 40 se puede escribir en términos de las energías libres de Gibbs estándar de disolución de los hidróxidos metálicos:

$$\Delta_D G_m^\circ \{T, \text{CTM}\} = (1-x)\Delta_D G_m^\circ \{T, M^{2+}(OH)_2\} + (x)\Delta_D G_m^\circ \{T, M^{3+}(OH)_3\} \quad (67)$$

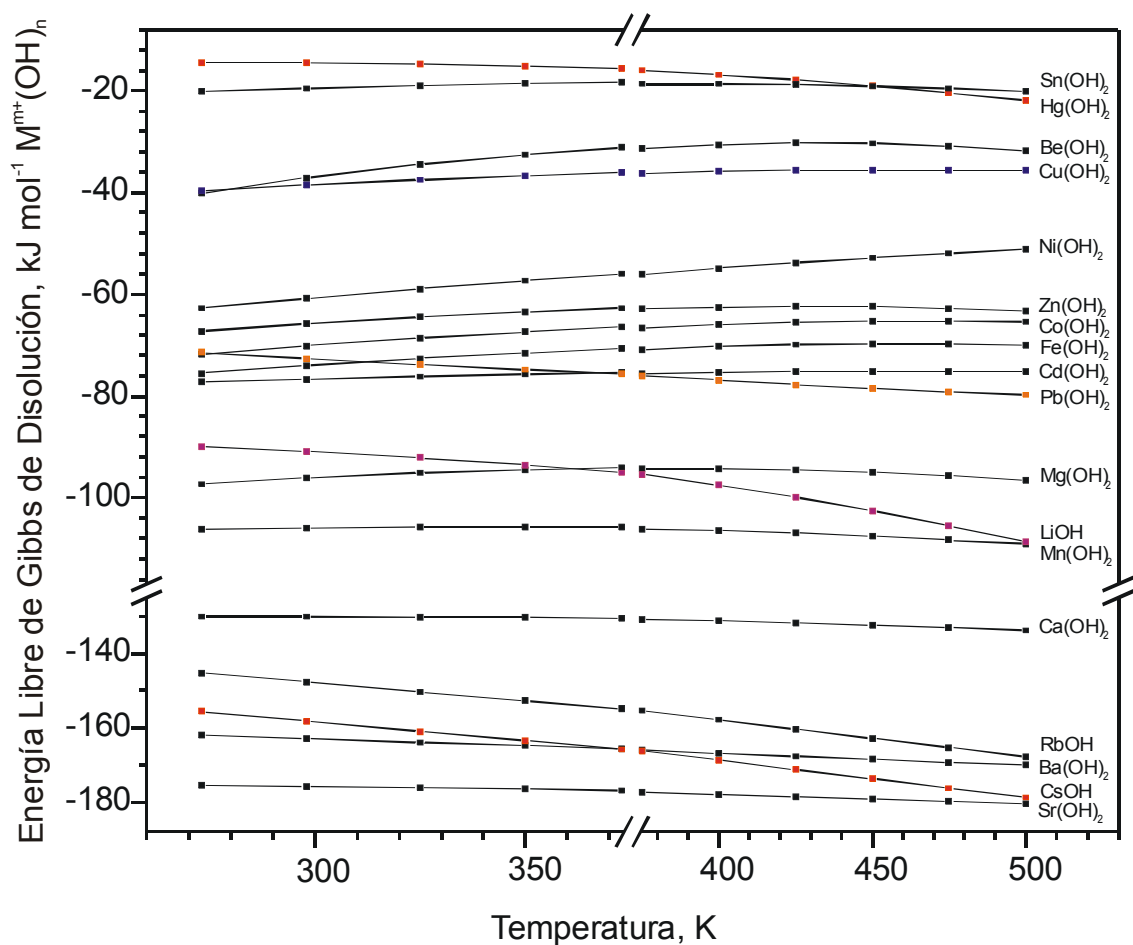


Figura 3.4. Cambio de energía libre de Gibbs molar estándar de disolución de algunos hidróxidos univalentes y divalentes a diferentes temperaturas

3.5.2. Energías libres de disolución de los hidróxidos metálicos a diferentes temperaturas

Los datos del cambio de energía libre de Gibbs molar estándar de disolución como función de la temperatura están dados en las Figuras 3.4 y 3.5. Los resultados de las reacciones de disolución de algunos hidróxidos de metales univalentes y divalentes se pueden observar en la Figura 3.4. Algunas reacciones de disolución de hidróxidos de metales trivalentes y tetravalentes están dadas en la Figura 3.5. Todos los cálculos están basados en las Ecuaciones 41 y 43. Se ha seguido un procedimiento similar al descrito en los cálculos a

diferentes temperaturas de las energías de hidratación de los óxidos metálicos (ver sección 3.5.1.1). Los cambios de energía libre de Gibbs estándar de disolución de un gran número de hidróxidos de metales univalentes, divalentes, trivalentes y tetravalentes están compilados en las Tablas 3.10 y 3.11. La información sobre las reacciones y ecuaciones usadas, los valores calculados de $\Delta_D G_m^0(T)$'s y referencias para cada reacción se pueden encontrar en las mismas tablas.

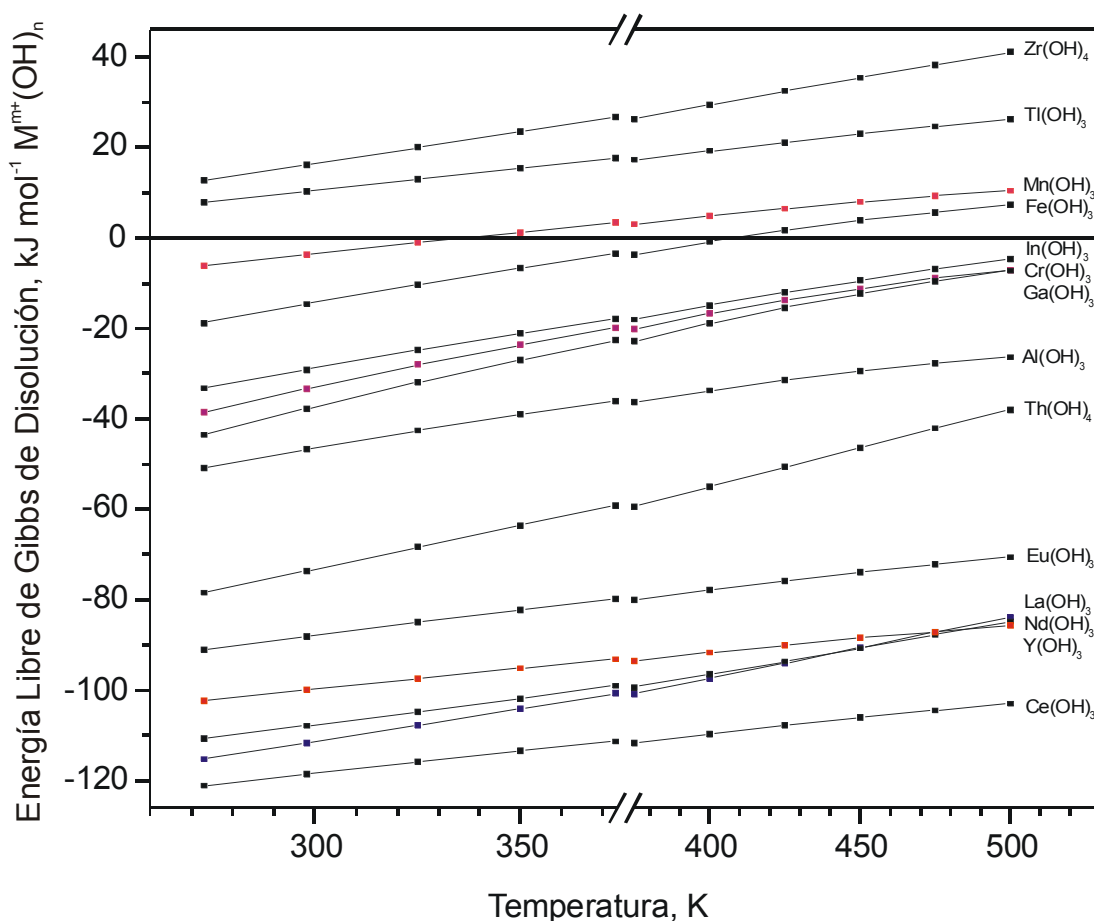


Figura 3.5. Cambio de energía libre de Gibbs molar estándar de disolución de algunos hidróxidos trivalentes y tetravalentes a diferentes temperaturas

Tabla 3.10. Cambio de energía libre de Gibbs estándar de disolución de algunos hidróxidos de metales univalentes y divalentes a 298.15 K

Reacción de Disolución	Ecuaciones	$\Delta_D G_m^0 \{298.15 \text{ K}, M^{m+}(\text{OH})_n\}$ kJ mol ⁻¹	Referencias
$\text{AgOH (s)} + \text{H}^+ (\text{aq}) = \text{Ag}^+ (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}$	20	-35.3	86, 89
$\text{TlOH (s)} + \text{H}^+ (\text{aq}) = \text{Tl}^+ (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}$	19-20	-73.6	86, 89, 92
$\text{LiOH (s)} + \text{H}^+ (\text{aq}) = \text{Li}^+ (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}$	19-20	-90.8	86, 88-89
$\text{NaOH (s)} + \text{H}^+ (\text{aq}) = \text{Na}^+ (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}$	19-20	-120.0	86, 89
$\text{RbOH (s)} + \text{H}^+ (\text{aq}) = \text{Rb}^+ (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}$	20	-147.7	86, 88-89
$\text{CsOH (s)} + \text{H}^+ (\text{aq}) = \text{Cs}^+ (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}$	19	-158.2	86, 88-89
$\text{Pt(OH)}_2 (\text{s}) + 2\text{H}^+ (\text{aq}) = \text{Pt}^{2+} (\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}$	20	39.0	87, 89
$\text{Pd(OH)}_2 (\text{s}) + 2\text{H}^+ (\text{aq}) = \text{Pd}^{2+} (\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}$	20	7.3	87, 89
$\text{Hg(OH)}_2 (\text{s}) + 2\text{H}^+ (\text{aq}) = \text{Hg}^{2+} (\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}$	19-20	-14.6	86, 89
$\text{Sn(OH)}_2 (\text{s}) + 2\text{H}^+ (\text{aq}) = \text{Sn}^{2+} (\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}$	19-20	-16.4	86, 89-90,
$\text{Be(OH)}_2 (\text{s}) + 2\text{H}^+ (\text{aq}) = \text{Be}^{2+} (\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}$	19-20	-36.9	86, 88-89
$\text{Cu(OH)}_2 (\text{s}) + 2\text{H}^+ (\text{aq}) = \text{Cu}^{2+} (\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}$	20	-51.4	85-86, 89-
$\text{Ni(OH)}_2 (\text{s}) + 2\text{H}^+ (\text{aq}) = \text{Ni}^{2+} (\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}$	19-20	-60.4	86, 89-90,
$\text{Zn(OH)}_2 (\text{s}) + 2\text{H}^+ (\text{aq}) = \text{Zn}^{2+} (\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}$	19-20	-65.8	86, 89-90,
$\text{Co(OH)}_2 (\text{s}) + 2\text{H}^+ (\text{aq}) = \text{Co}^{2+} (\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}$	19-20	-70.8	86, 88-89
$\text{Pb(OH)}_2 (\text{s}) + 2\text{H}^+ (\text{aq}) = \text{Pb}^{2+} (\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}$	19-20	-71.2	86, 89-90,
$\text{Fe(OH)}_2 (\text{s}) + 2\text{H}^+ (\text{aq}) = \text{Fe}^{2+} (\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}$	19-20	-73.6	86, 88-89
$\text{Cd(OH)}_2 (\text{s}) + 2\text{H}^+ (\text{aq}) = \text{Cd}^{2+} (\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}$	19-20	-76.5	85-86, 89
$\text{Mg(OH)}_2 (\text{s}) + 2\text{H}^+ (\text{aq}) = \text{Mg}^{2+} (\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}$	19-20	-96.1	86, 89
$\text{Mn(OH)}_2 (\text{s}) + 2\text{H}^+ (\text{aq}) = \text{Mn}^{2+} (\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}$	19-20	-105.6	86, 89, 92
$\text{Ca(OH)}_2 (\text{s}) + 2\text{H}^+ (\text{aq}) = \text{Ca}^{2+} (\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}$	19-20	-130.1	86, 89
$\text{Ba(OH)}_2 (\text{s}) + 2\text{H}^+ (\text{aq}) = \text{Ba}^{2+} (\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}$	19-20	-147.4	86, 88-89
$\text{Sr(OH)}_2 (\text{s}) + 2\text{H}^+ (\text{aq}) = \text{Sr}^{2+} (\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}$	19-20	-174.4	85-86, 89

Los datos en las Tablas 3.10 y 3.11 junto con la Ecuación 45 son usados para estimar el cambio de energía libre de Gibbs molar estándar de disolución de CTM en medio ácido. Estos resultados están resumidos esquemáticamente en la Figura 3.6 en forma de nomograma. Algunos ejemplos también son mostrados en la misma figura. Los datos de las Figuras 3.4 y 3.5 se pueden utilizar para estimar el cambio de energía libre de Gibbs estándar de disolución a temperaturas distintas de 298.15 K. El procedimiento para utilizar la Figura 3.6 es similar al descrito anteriormente para la Figura 3.3 (ver sección 3.3.2).

Tabla 3.11. Cambio de energía libre de Gibbs estándar de disolución de algunos hidróxidos de metales trivalentes y tetravalentes a 298.15 K

Reacción de Disolución	Ecuaciones	$\Delta_D G_m^0 \{298.15 \text{ K}, M^{m+}(\text{OH})_n\}$ kJ mol ⁻¹	Referencias
$\text{Au}(\text{OH})_3 (\text{s}) + 3\text{H}^+ (\text{aq}) = \text{Au}^{3+} (\text{aq}) + 3\text{H}_2\text{O}$	20	70.8	86-87, 89
$\text{Tl}(\text{OH})_3 (\text{s}) + 3\text{H}^+ (\text{aq}) = \text{Tl}^{3+} (\text{aq}) + 3\text{H}_2\text{O}$	19-20	9.7	86, 89, 92
$\text{Mn}(\text{OH})_3 (\text{s}) + 3\text{H}^+ (\text{aq}) = \text{Mn}^{3+} (\text{aq}) + 3\text{H}_2\text{O}$	19-20	-2.0	86, 89-90, 92
$\text{Er}(\text{OH})_3 (\text{s}) + 3\text{H}^+ (\text{aq}) = \text{Er}^{3+} (\text{aq}) + 3\text{H}_2\text{O}$	20	-9.9	86-87, 89
$\text{Fe}(\text{OH})_3 (\text{s}) + 3\text{H}^+ (\text{aq}) = \text{Fe}^{3+} (\text{aq}) + 3\text{H}_2\text{O}$	19-20	-14.8	86, 89, 92
$\text{In}(\text{OH})_3 (\text{s}) + 3\text{H}^+ (\text{aq}) = \text{In}^{3+} (\text{aq}) + 3\text{H}_2\text{O}$	19-20	-29.2	86, 89
$\text{Cr}(\text{OH})_3 (\text{s}) + 3\text{H}^+ (\text{aq}) = \text{Cr}^{3+} (\text{aq}) + 3\text{H}_2\text{O}$	20	-33.3	86, 89, 92
$\text{Ga}(\text{OH})_3 (\text{s}) + 3\text{H}^+ (\text{aq}) = \text{Ga}^{3+} (\text{aq}) + 3\text{H}_2\text{O}$	19-20	-37.7	86, 89, 92
$\text{Bi}(\text{OH})_3 (\text{s}) + 3\text{H}^+ (\text{aq}) = \text{Bi}^{3+} (\text{aq}) + 3\text{H}_2\text{O}$	19-20	-46.5	86-87, 89
$\text{Al}(\text{OH})_3 (\text{s}) + 3\text{H}^+ (\text{aq}) = \text{Al}^{3+} (\text{aq}) + 3\text{H}_2\text{O}$	19-20	-46.7	86, 89
$\text{Gd}(\text{OH})_3 (\text{s}) + 3\text{H}^+ (\text{aq}) = \text{Gd}^{3+} (\text{aq}) + 3\text{H}_2\text{O}$	20	-60.2	86-87, 89
$\text{Sm}(\text{OH})_3 (\text{s}) + 3\text{H}^+ (\text{aq}) = \text{Sm}^{3+} (\text{aq}) + 3\text{H}_2\text{O}$	20	-63.1	86-87, 89
$\text{Yb}(\text{OH})_3 (\text{s}) + 3\text{H}^+ (\text{aq}) = \text{Yb}^{3+} (\text{aq}) + 3\text{H}_2\text{O}$	20	-69.3	86-87, 89
$\text{Sc}(\text{OH})_3 (\text{s}) + 3\text{H}^+ (\text{aq}) = \text{Sc}^{3+} (\text{aq}) + 3\text{H}_2\text{O}$	20	-84.8	86, 89
$\text{Eu}(\text{OH})_3 (\text{s}) + 3\text{H}^+ (\text{aq}) = \text{Eu}^{3+} (\text{aq}) + 3\text{H}_2\text{O}$	19-20	-88.2	86, 89, 92
$\text{Tb}(\text{OH})_3 (\text{s}) + 3\text{H}^+ (\text{aq}) = \text{Tb}^{3+} (\text{aq}) + 3\text{H}_2\text{O}$	20	-89.7	87, 89
$\text{Dy}(\text{OH})_3 (\text{s}) + 3\text{H}^+ (\text{aq}) = \text{Dy}^{3+} (\text{aq}) + 3\text{H}_2\text{O}$	20	-98.6	87, 89
$\text{Y}(\text{OH})_3 (\text{s}) + 3\text{H}^+ (\text{aq}) = \text{Y}^{3+} (\text{aq}) + 3\text{H}_2\text{O}$	19-20	-99.9	86, 89, 92
$\text{Lu}(\text{OH})_3 (\text{s}) + 3\text{H}^+ (\text{aq}) = \text{Lu}^{3+} (\text{aq}) + 3\text{H}_2\text{O}$	20	-104.9	87, 89
$\text{Tm}(\text{OH})_3 (\text{s}) + 3\text{H}^+ (\text{aq}) = \text{Tm}^{3+} (\text{aq}) + 3\text{H}_2\text{O}$	20	-105.7	87, 89
$\text{Nd}(\text{OH})_3 (\text{s}) + 3\text{H}^+ (\text{aq}) = \text{Nd}^{3+} (\text{aq}) + 3\text{H}_2\text{O}$	19-20	-107.8	86, 89, 92
$\text{La}(\text{OH})_3 (\text{s}) + 3\text{H}^+ (\text{aq}) = \text{La}^{3+} (\text{aq}) + 3\text{H}_2\text{O}$	19-20	-111.6	86, 89, 92
$\text{Ce}(\text{OH})_3 (\text{s}) + 3\text{H}^+ (\text{aq}) = \text{Ce}^{3+} (\text{aq}) + 3\text{H}_2\text{O}$	19-20	-118.7	86, 89, 92
$\text{Pu}(\text{OH})_3 (\text{s}) + 3\text{H}^+ (\text{aq}) = \text{Pu}^{3+} (\text{aq}) + 3\text{H}_2\text{O}$	20	-127.1	87, 89
$\text{Pr}(\text{OH})_3 (\text{s}) + 3\text{H}^+ (\text{aq}) = \text{Pr}^{3+} (\text{aq}) + 3\text{H}_2\text{O}$	20	-128.3	87, 89
$\text{Am}(\text{OH})_4 (\text{s}) + 4\text{H}^+ (\text{aq}) = \text{Am}^{4+} (\text{aq}) + 4\text{H}_2\text{O}$	20	42.0	87, 89
$\text{Zr}(\text{OH})_4 (\text{s}) + 4\text{H}^+ (\text{aq}) = \text{Zr}^{4+} (\text{aq}) + 4\text{H}_2\text{O}$	20	16.2	87, 89
$\text{Sn}(\text{OH})_4 (\text{s}) + 4\text{H}^+ (\text{aq}) = \text{Sn}^{4+} (\text{aq}) + 4\text{H}_2\text{O}$	20	-0.5	87, 89
$\text{U}(\text{OH})_4 (\text{s}) + 4\text{H}^+ (\text{aq}) = \text{U}^{4+} (\text{aq}) + 4\text{H}_2\text{O}$	20	-27.9	86-87, 89
$\text{Th}(\text{OH})_4 (\text{s}) + 4\text{H}^+ (\text{aq}) = \text{Th}^{4+} (\text{aq}) + 4\text{H}_2\text{O}$	19-20	-73.6	86, 89, 92
$\text{Po}(\text{OH})_4 (\text{s}) + 4\text{H}^+ (\text{aq}) = \text{Po}^{4+} (\text{aq}) + 4\text{H}_2\text{O}$	20	-112.0	87, 89

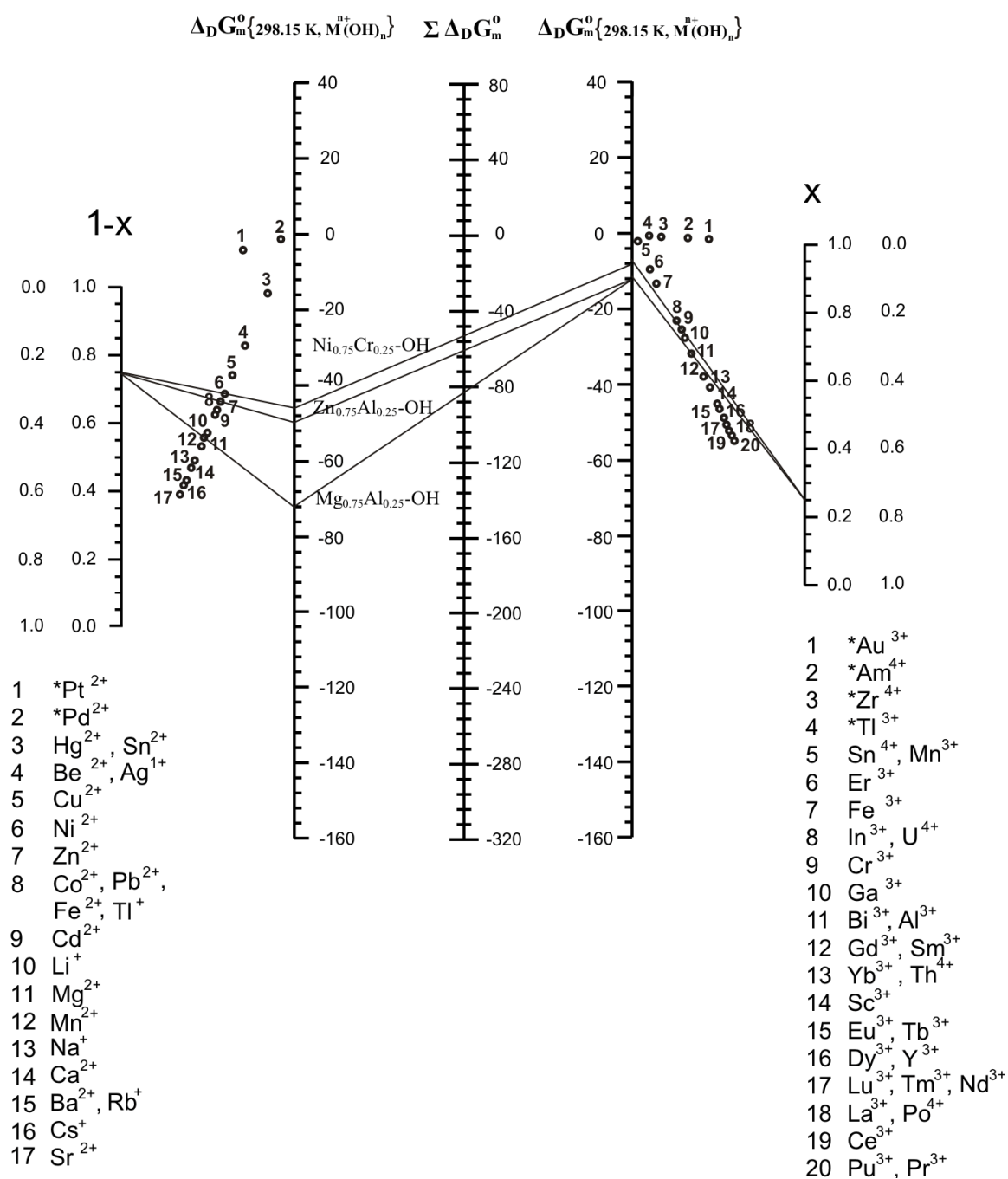
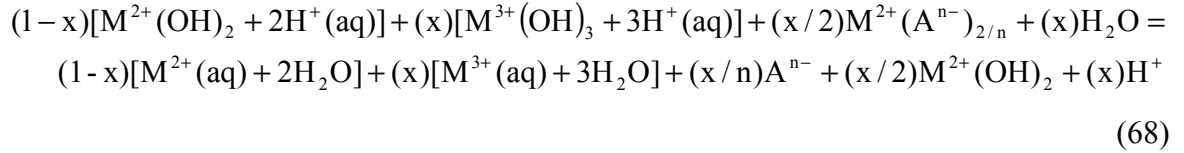


Figura 3.6. Cambio de energía libre de Gibbs molar estándar de reacción estimado para la disolución de los CTM a 298.15 K, en kJ mol^{-1}

3.5.3. Disolución de los HDLs con aniones interlaminares diferentes del anión OH⁻

Combinando las Ecuaciones 1 y 37, y arreglando términos, se obtiene la siguiente expresión:



Y el cambio de energía libre de Gibbs de disolución es:

$$\Delta_D G_m^\circ \{T, HDL\} = (1-x)\Delta_D G_m^\circ \{T, M^{2+}(OH)_2\} + (x)\Delta_D G_m^\circ \{T, M^{3+}(OH)_3\} - (x)[(1/2)\Delta_f G_m^\circ \{T, M^{2+}(A^{n-})_{2/n}\} - (1/2)\Delta_f G_m^\circ \{T, M^{2+}(OH)_2\} + \Delta_f G_m^\circ \{T, OH^-\} - (1/n)\Delta_f G_m^\circ \{T, A^{n-}\}] \quad (69)$$

Nuevamente, el término entre corchetes es la contribución debida al anión en el HDL tal y como se definió en la Ecuación 24 y mostrado en la Tabla 3.3. Finalmente:

$$\Delta_D G_m^\circ \{T, HDL\} = (1-x)\Delta_D G_m^\circ \{T, M^{2+}(OH)_2\} + (x)\Delta_D G_m^\circ \{T, M^{3+}(OH)_3\} - (x)\Delta_C G_m^\circ \{T, M^{2+}A\} \quad (70)$$

3.6. LIMITACIONES DEL ESTUDIO TERMODINAMICO

La validez de los resultados dados en el presente capítulo depende en gran parte de la exactitud de los datos de energías libres de Gibbs de formación de las especies estudiadas. La mayoría de las cantidades termodinámicas se han obtenido de diferentes fuentes. Todas estas propiedades de estado estándares han sido determinadas o estimadas usando una gran variedad de métodos y técnicas. Por lo tanto, se espera que exista un error al azar debido a la variabilidad de los datos termodinámicos publicados. Además, se deben tomar en cuenta las restricciones impuestas por los modelos de mezcla involucrados en los cálculos de las propiedades estándares de formación de los HDLs. Aunque, se hicieron esfuerzos para establecer la consistencia de los resultados termodinámicos, esto no fue siempre posible debido a la escasez de información termodinámica. Aunque la mayoría de las cantidades termodinámicas (energías libres, entropías, entalpías y capacidades caloríficas) fueron tomadas de compilaciones y manuales reconocidos y muy usados, se debe tener cuidado al

realizar la interpretación de los resultados predichos. Además, cuando se interpreten los valores de energía libre de reacción, no se debería olvidar que los cálculos están basados únicamente en las especies involucradas en las reacciones generales. Por consiguiente, estos cálculos se aplican cuando no haya otras especies presentes o cuando estas especies no tengan un efecto significativo en el resultado termoquímico final. En este estudio no se proporciona información acerca de la cinética de las reacciones (i.e. velocidad de reacción, energías de activación, mecanismos de reacción, etc.). Para un trabajo de ese tipo se emplean comúnmente métodos experimentales.

3.7. DISCUSION

3.7.1. Síntesis de los HDLs por métodos hidrotérmicos y de reconstrucción

Varios estudios se han llevado a cabo acerca de la síntesis de HDLs, pero Sato y col.³¹ fueron los primeros en notar una correlación entre la reacción de hidratación del óxido divalente y la facilidad de reconstitución de la estructura del HDL para varias mezclas de óxidos metálicos. Ellos encontraron el siguiente orden decreciente de facilidad de reconstrucción: Mg-Al > Mg-Fe > Co-Al > Ni-Al > Ni-Fe. A la luz de los resultados mostrados en la Figura 3.3, esta tendencia es de esperarse ya que la relación de metales $M^{3+}/(M^{2+}+M^{3+})$ de los HDLs es la misma y también porque las energías libres de Gibbs estándar de hidratación de los óxidos divalentes son bastante diferentes. Este orden es el mismo orden predicho por la Figura 3.3, la cual da respectivamente los siguientes valores de energías libres, $\Delta_{HR} G_m^0 \{298.15 \text{ K, CTM}\}$, de $-21.8 \text{ kJ mol}^{-1} < -15.1 \text{ kJ mol}^{-1} < -8.6 \text{ kJ mol}^{-1} < 5.2 \text{ kJ mol}^{-1} < 11.8 \text{ kJ mol}^{-1}$, donde entre más grande sea el valor negativo de la energía libre de la reacción de H-R más fácilmente se puede formar el CTM.

Algunos ejemplos^{28-33, 93-94} encontrados en la literatura de la síntesis de HDLs por métodos de H-R son mostrados en la Figura 3.3. El cambio de energía libre de Gibbs de reacción estimado concuerda cualitativamente bien con las observaciones reportadas sobre la preparación de estos CTMs. Por ejemplo, el CTM $[\text{Ni}_{1-x}\text{Al}_x(\text{OH})_2]\text{OH}_x$ (para $x = 0.25$,

$\Delta_{\text{HR}} G_{\text{m}}^{\circ} \{298.15 \text{ K, CTM}\} = 6.3 \text{ kJ mol}^{-1}$) es difícil de preparar, e incluso si se utilizan condiciones de alta temperatura y presión, y tiempos prolongados de reacción, sólo se obtienen pequeñas conversiones del CTM³³. El HDL $[\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x(\text{OH})_2]\text{OH}_x$, conocido como meixnerita¹⁵, es quizás hasta ahora el CTM más estudiado dada su relativa facilidad de síntesis por métodos de H-R³⁰. Por esta razón la meixnerita debería tener un valor bastante negativo de energía libre de Gibbs de formación y la Figura 3.3 soporta este resultado ($x = 0.25$, $\Delta_{\text{HR}} G_{\text{m}}^{\circ} \{298.15 \text{ K, CTM}\} = -22.6 \text{ kJ mol}^{-1}$). Es digno de mencionar que a pesar de que la hidratación del óxido de Fe^{3+} no es termodinámicamente favorable, el CTM $[\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x(\text{OH})_2]\text{OH}_x$ se puede preparar con éxito gracias a la contribución de la energía libre de hidratación del óxido de Mg^{2+} a la energía total de reconstrucción del HDL⁹³.

Algunos datos de hidratación de óxidos univalentes y tetravalentes se han incluido en la Figura 3.3, ya que ellos han sido introducidos en las capas de los HDLs e incluso sintetizados por métodos hidrotérmicos⁹⁴. Este es el caso del CTM $[\text{Li}_{1-x}\text{Al}_x(\text{OH})_2]_{2x-1}[\text{OH}]_{2x-1}$ ⁹⁵, el cual de la Figura 3.3 se puede observar tiene una energía libre de Gibbs de reacción favorable ($x = 0.66$, $\Delta_{\text{HR}} G_{\text{m}}^{\circ} \{298.15 \text{ K, CTM}\} = -19.9 \text{ kJ mol}^{-1}$).

La reconstrucción de HDLs en presencia de aniones diferentes del anión hidroxilo ha sido mucho más común que la preparación de CTM. Esto se puede explicar gracias al creciente interés de este método en aplicaciones ambientales^{58-61, 64} (i.e. eliminación de aniones) y para la intercalación de aniones orgánicos e inorgánicos en los HDLs⁹⁶⁻⁹⁹. Sato y col.²⁹ observaron que el grado de adsorción de los óxidos de $\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x$, provenientes de la calcinación de una hidrotalcita, es mucho mayor para aniones divalentes tales como el CrO_4^{2-} , HPO_4^{2-} , HVO_4^{2-} , SiO_3^{2-} , HGao_3^{2-} y SO_4^{2-} que para aniones monovalentes como el Cl^- y MnO_4^- . Este resultado coincide con las predicciones de la Tabla 3.3 donde se muestra que el SO_4^{2-} está más favorecido termodinámicamente a la formación de HDLs que el Cl^- ($\Delta_{\text{C}} G_{\text{m}}^{\circ} \{298.15 \text{ K, MgSO}_4\} = 49.4 \text{ kJ mol}^{-1} < \Delta_{\text{C}} G_{\text{m}}^{\circ} \{298.15 \text{ K, MgCl}\} = 94.9 \text{ kJ mol}^{-1}$). Châtelet y col.¹⁰⁰ también encontraron resultados similares.

La Tabla 3.3 también puede ser utilizada para predecir la selectividad de los aniones para la reconstrucción de HDLs a partir de una mezcla de óxidos de metales divalentes y trivalentes. Sin embargo, se debe tener cuidado al usar estos datos. Por ejemplo, Parker y col.⁶³ encontraron que la selectividad de absorción de aniones para una mezcla de óxidos de Mg-Al es $\text{SO}_4^{2-} > \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$ y las selectividades predichas por la Tabla 3.3 son $\text{F}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^-$. Aunque estas predicciones contradicen los resultados experimentales, estas diferencias se pueden explicar basadas en algunos factores que no se tomaron en cuenta en los cálculos termodinámicos tales como posibles impurezas de CO_3^{2-} presentes en la solución acuosa⁶³ y a las capacidades de adsorción de los óxidos¹⁰⁰.

3.7.2. Síntesis de los HDLs por métodos de coprecipitación (CP)

Como se puede ver en la Tabla 3.8, existen numerosas posibles combinaciones de sales metálicas y de aniones que pueden ser usados en el método de CP. Por lo tanto sólo se discutirán las combinaciones usadas más comúnmente. Desde el trabajo de Feitknecht⁴, la hidrotalcita, $[\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x(\text{OH})_2](\text{A}^{n-})_{x/n}$, ha sido el HDL más estudiado. De acuerdo con Cavani y col.⁹ eso puede ser porque la hidrotalcita es muy fácil y relativamente económica de preparar en el laboratorio. Un análisis de los términos que contribuyen a la energía libre de Gibbs en las Tablas 3.4 y 3.5 correspondientes al Mg^{2+} y Al^{3+} , revela que las sales de Mg^{2+} y de Al^{3+} son las que poseen las mayores contribuciones. De esta manera se puede entender rápidamente el porque de la facilidad de la síntesis de la hidrotalcita.

En la síntesis de HDLs por el método de CP ha habido una clara preferencia a usar cloruros metálicos como materiales de partida. Sin embargo, los nitratos metálicos también han sido empleados^{6, 9-10}. A pesar de que se han introducido diferentes tipos de aniones en los HDLs, parece ser que el anión carbonato es el más común⁹. Los aniones carbonato también han aparecido como impurezas en el HDL final, incluso realizando la síntesis en un medio libre de CO_2 ⁶. Los cálculos detallados de la energía libre de Gibbs estándar de reacción para la síntesis de algunos HDLs típicos se pueden observar en la Tabla 3.9. De estos resultados surgen algunos resultados interesantes: 1) En todos los casos, las hidrotalcitas tienen una

energía libre de Gibbs negativa relativamente alta; 2) Los valores negativos más grandes de energía libre de Gibbs de la reacción de CP se obtienen cuando se utilizan como precursores los cloruros metálicos; 3) Los aniones carbonato se ven termodinámicamente más favorecidos a estar en el HDL debido a que tienen una mejor contribución del anión, $\Delta_{\text{CM2}} G_m^0 \{298.15 \text{ K, HDL - A}\}$, comparado con los aniones nitrato y cloruro. Estos resultados coinciden con las observaciones experimentales.

3.7.3. Solubilidad de los HDLs

A pesar de la importancia que tiene la solubilidad de los HDLs, los datos termodinámicos de la misma en la literatura son más bien escasos⁷⁸. Sato y col.³¹ calcularon las solubilidades de algunos HDLs (Mg-Al, Mg-Fe, Ni-Al, Ni-Fe y Co-Al). Usando los valores de K'_{sp} ($K'_{\text{sp}}=[\text{M}^{2+}][\text{OH}^-]$) ellos encontraron que la solubilidad de los HDLs disminuía apreciablemente cuando el Mg^{2+} era reemplazado por el Ni^{2+} y Co^{2+} , y que no hay una diferencia significativa cuando el Al^{3+} es reemplazado con el Fe^{2+} . Una conclusión similar se puede obtener de los resultados en la Figura 3.6. Comparando las contribuciones a la energía libre de Gibbs de disolución debidas al hidróxido del M^{2+} , se obtiene el siguiente orden decreciente de solubilidad: $\text{Mg}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$. Este orden está basado en el hecho de que entre mayor sea el valor negativo de la energía libre de disolución más soluble es el HDL. También se puede observar que los HDLs de Co-Al tendrán un valor negativo de energía libre de Gibbs de disolución menor que el del correspondiente hidróxido de cobalto, tal y como lo mostró Thompson y col.¹⁰¹. Se han reportado algunos intervalos de pH en los cuales algunos hidróxidos metálicos y HDLs pueden existir^{10, 102}. Algunos ejemplos de estos intervalos de pH se pueden observar en la Tabla 3.12.

Tabla 3.12. Intervalos de pH en los cuales algunos HDLs pueden existir¹⁰

HDL	Intervalo de pH		$\Delta_D G_m^\circ \{298.15 \text{ K, HDL}\}$ kJ mol ⁻¹
	Límite bajo	Límite alto	
$[\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x(\text{OH})_2](\text{Cl}^-)_{x/n}$	4.5	10.0	-74.1
$[\text{Ni}_{1-x}\text{Al}_x(\text{OH})_2](\text{CO}_3^{2-})_{x/n}$	5.0	10.0	-62.4
$[\text{Ni}_{1-x}\text{Cr}_x(\text{OH})_2](\text{Cl}^-)_{x/n}$	5.5	11.5	-69.9
$[\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x(\text{OH})_2](\text{Cl}^-)_{x/n}$	6.0	10.0	-77.4
$[\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x(\text{OH})_2](\text{Cl}^-)_{x/n}$	7.5	10.5	-73.0
$[\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x(\text{OH})_2](\text{Cl}^-)_{x/n}$	8.0	10.5	-107.4

Mirando los resultados en la Figura 3.6 para las combinaciones dadas en la Tabla 3.12, se observa una correlación razonable entre el límite bajo de pH y el cambio de energía libre de Gibbs de disolución. Este resultado tiene sentido ya que los HDLs se disuelven en medio ácido. Las energías libres de Gibbs estándar de disolución están tabuladas en la última columna de la Tabla 3.12. El HDL de Zn-Cr es el que más se desvía de esta correlación, y este efecto se puede atribuir a un efecto cinético debido a una estabilidad especial de este compuesto. Similarmente, los HDLs de Zn-Al, Zn-Cr y Ni-Al se han usado en la síntesis a bajo pH de compuestos intercalados debido a la mayor resistencia a la disolución que presentan comparado con el HDL de Mg-Al^{54, 103}. La influencia del anión interlamina en la solubilidad de los HDLs se ha estudiado muy poco. Allada y col.⁷⁸ observaron que los aniones nitrato y sulfato pueden incrementar la solubilidad de la hidrotalcita con respecto a la hidrotalcita en la forma carbonato. La misma tendencia se observa de los resultados de $\Delta_C G_m^\circ \{298.15 \text{ K, MgA}\}$ dados en la Tabla 3.3 para el NO_3^- , SO_4^{2-} y CO_3^{2-} : ($\Delta_C G_m^\circ \{298.15 \text{ K, MgNO}_3\} = 76.7 \text{ kJ mol}^{-1} > \Delta_C G_m^\circ \{298.15 \text{ K, MgSO}_4\} = 49.4 \text{ kJ mol}^{-1} > \Delta_C G_m^\circ \{298.15 \text{ K, MgCO}_3\} = 17.8 \text{ kJ mol}^{-1}$).

3.7.4. Nuevos materiales tipo HDL

Hasta ahora numerosos materiales tipo HDL han sido reportados; sin embargo, el número de posibles composiciones y combinaciones presente en las capas de los HDLs es casi ilimitado. Como se ve de la Figura 1.3, existen todavía muchas posibilidades para diseñar compuestos novedosos tipo HDL con casi cualquier metal de la tabla periódica y cuyas propiedades aún no han sido completamente investigadas.

La síntesis de HDLs con nuevos metales divalentes y trivalentes, diferentes de los clásicamente utilizados, representa un campo de investigación abierto y de actualidad. Por ejemplo, se han reportado muy pocos artículos haciendo referencia a materiales tipo HDL con elementos lantánidos y actínidos en las capas del HDL^{40, 104}. También se han utilizado algunos metales monovalentes y tetravalentes en la síntesis de los HDLs. Algunos ejemplos son Li^+ ⁹⁵, Na^+ ⁴¹, Ti^{4+} ⁵¹ y Zr^{4+} ^{45, 105}. Otros metales M^{4+} con un radio iónico adecuado se pueden prever (i.e. Am^{4+} , V^{4+} , Os^{4+} entre otros). Una situación diferente ocurre con la mayoría de los metales univalentes. De la Figura 1.3 se puede observar que el radio iónico de la mayoría de los metales M^+ presentan grandes diferencias con el radio iónico del Mg^{2+} (i.e. K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Fr^+ , Au^+ , Tl^+ y Ag^+ entre otros). Este hecho explica en parte el por qué no han sido introducidos hasta ahora en las capas de los HDLs. El mismo problema se observa con algunos metales divalentes como el Sr^{2+} y el Ba^{2+} , a pesar de que han sido reivindicados en varias patentes⁴⁶⁻⁴⁹.

Usando los resultados de la Figura 1.3 y 3.3, se puede predecir fácilmente que combinaciones de metales son altamente favorecidos termodinámicamente para formar HDLs. Por ejemplo, de la familia de los HDLs del tipo $\text{Li}^+-\text{M}^{3+}$, sólo el HDL Li-Al ha sido sintetizado⁹⁵ y algunos intentos para sintetizar los HDLs de $\text{Li}^+-\text{Cr}^{3+}$, $\text{Li}^+-\text{Fe}^{3+}$, $\text{Li}^+-\text{Ga}^{3+}$ y $\text{Li}^+-\text{In}^{3+}$ presumiblemente por métodos de CP han fallado¹⁰⁶. En este caso particular, los métodos hidrotérmicos usando óxidos metálicos de Li^+ y Fe^{3+} , Ga^{3+} o In^{3+} como materiales de partida pueden ser una ruta alternativa para la síntesis exitosa de estos HDLs, ya que presentan energías libres de Gibbs favorables para su formación.

El término de contribución del anión, $\Delta_c G_m^\circ \{298.15 \text{ K}, M^{2+} A\}$, dado en la Tabla 3.3 y usado en la Ecuación 25 puede ser utilizado para predecir la selectividad del anión en la reconstrucción de materiales tipo HDL. Por ejemplo, la mezcla de los óxidos de los metales $Fe^{2+}-M^{3+}$ puede mostrar la siguiente selectividad de aniones monovalentes: $OH^- > NO_3^- > F^- > Cl^- > Br^- \approx I^-$ y de aniones divalentes: $CO_3^{2-} > SO_4^{2-}$. Para el mismo HDL de $Fe^{2+}-M^{3+}$ también se espera que presente un orden similar de estabilidad en soluciones ácidas, tal y como se calcula con la Ecuación 48. La Figura 3.6 puede ser usada para predecir que materiales tipo HDL son resistentes o no a la disolución; por ejemplo, la introducción de algunos metales en las capas del HDL tales como Pt^{2+} , Pd^{2+} , Sn^{2+} , Be^{2+} , Au^{3+} , Am^{4+} , Zr^{4+} , Tl^{3+} y Mn^{3+} entre otros debería mejorar la estabilidad de los HDLs en medio ácido.

3.8. CONCLUSIONES

Del estudio termodinámico presentado en este capítulo, se ha encontrado una buena concordancia cualitativa entre las energías libres de Gibbs estándares y los datos experimentales publicados sobre la síntesis y solubilidad de los HDLs. A pesar de que estos resultados son muy alentadores se debe tener cuidado cuando se vayan a interpretar los datos, especialmente cuando se quiera realizar un análisis cuantitativo. Por ejemplo, se supone que los aniones carbonato son bastante favorecidos termodinámicamente en la síntesis de los HDLs. Sin embargo, de los resultados en la Tabla 3.3, los aniones carbonato no son en algunos casos favorables a la formación de los HDLs cuando son comparados con los aniones hidroxilos, como en el caso del HDL $Mg^{2+}-M^{3+}$. Allada y col.⁷⁸ estimaron que los errores asociados con las predicciones de los datos termodinámicos usando los modelos de mezcla pueden llegar a ser del orden de 5 a 10 kJ mol⁻¹. Por lo tanto, las diferencias encontradas en las contribuciones del anión de la Tabla 3.3 entre los aniones carbonato e hidroxilo caen en el intervalo del error dado por el modelo. Además, la química en fase acuosa de los iones involucrados en las reacciones generales puede ser diferente e influenciar el resultado termodinámico final.

En términos generales, los resultados presentados en este capítulo representan una herramienta muy valiosa como ayuda para la síntesis de materiales tipo HDL utilizando métodos hidrotérmicos, de reconstrucción, y por coprecipitación. Este estudio también ayuda a predecir la solubilidad en medio ácido de los compuestos tipo HDL, abriendo así la posibilidad de crear un número mayor de materiales nuevos e interesantes.

3.9. REFERENCIAS

1. Allman, R.; *Neues Jahrb. Mineral., Monatsh.* **1969**, *12*, 544.
2. Allman, R.; *Chimia* **1970**, *24*, 99.
3. Hochstetter, C.; *J. Prakt. Chem.* **1842**, *27*, 375.
4. Feitknecht, W.; *Helv. Chim. Acta* **1942**, *25*, 131.
5. Miyata, S.; Kumura, T.; *Chem. Lett.* **1973**, 843.
6. Miyata, S.; *Clays Clay Miner.* **1975**, *23*, 369.
7. Reichle, W. T.; *Chemtech* **1986**, *16*, 58.
8. Reichle, W. T.; *Solid State Ionics* **1986**, *22*, 135.
9. Cavani, F.; Trifiro, F.; Vaccari, A.; *Catal. Today* **1991**, *11*, 173.
10. de Roy, A.; Forano, C.; El Malki, K.; Besse, J. P. In *Synthesis of Microporous Materials*; Ocelli, M. L.; Robson, M. E., eds.; Van Nostrand Reinhold: New York, 1992, vol. II, p. 108.
11. Trifiro, F.; Vaccari, A. In *Comprehensive Supramolecular Chemistry*; Atwood, J. L.; Davies, J. E. D.; MacNicol, D. D.; Vogtle, F.; Lehn, J. M.; Alberti, G.; Bein, T., eds.; Pergamon: Oxford, 1996, vol. 7, p. 251.
12. Sels, B. F.; de Vos, D. E.; Jacobs, P. A.; *Catal. Rev. Sci. Engin.* **2001**, *43*, 443.
13. Crepaldi, E. L.; Valim, J. B.; *Quim. Nova* **1998**, *21*, 300.
14. Rives, V.; *Layered Double hydroxides: Present and Future*, Nova Science Publishers, Inc: New York, 2001.
15. Koritnig, S; Süsse, P. *Tschermaks Min. Petr. Mitt.* **1975**, *22*, 79.
16. Lopez, T.; Bosch, P.; Ramos, E.; Gomez, R.; Novaro, O.; Acosta, D.; Figueras, F.; *Langmuir* **1996**, *12*, 189.

17. Delmas, C.; Borthomieu, Y.; *J. Solid. State Chem.* **1993**, *104*, 345.
18. Roy, D. M.; Roy, R.; Osborn, E. F.; *Am. J. Sci.* **1953**, *251*, 337.
19. Mascolo, G.; Marino, O.; *Mineral. Mag.* **1980**, *43*, 619.
20. Mascolo, G.; *Appl. Clay Sci.* **1995**, *10*, 21.
21. Martin, E. S.; Pearson, A.; *U.S. Patent 5,514,361* **1996**.
22. Indira, L.; Dixit, M.; Kamath, P. V.; *J. Power Sources* **1994**, *52*, 93.
23. Miyata, S.; *Clays Clay Miner.* **1983**, *31*, 305.
24. Bish, D. L.; *Bull. Mineral.* **1980**, *103*, 170.
25. Drezdson, M. A.; *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 4628.
26. Crepaldi, E. L.; Pavan, P. C.; Valim, J. B.; *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 1337.
27. Leroux, F.; Adachi-Pagano, M.; Intissar, M.; Chauvière, S.; Forano, C.; Besse, J. P.; *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 105.
28. Miyata, S.; *Clays Clay Miner.* **1980**, *28*, 50.
29. Sato, T.; Wakabayashi, T.; Shimada, M.; *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1986**, *25*, 89.
30. Sato, T.; Kato, K.; Endo, T.; Shimada, M.; *React. Solids* **1986**, *2*, 253.
31. Sato, T.; Fujita, H.; Endo, T.; Shimada, M.; Tsunashima, A.; *React. Solids* **1988**, *5*, 219.
32. Kooli, F.; depège, C.; Ennaqad, A.; de Roy, A.; Besse, J. P.; *Clays Clay Mineral.* **1997**, *45*, 92.
33. Prinetto, F.; Tichit, D.; Teissier, R.; Coq, B.; *Catal. Today* **2000**, *55*, 103.
34. Easley, M. A.; *U.S. Patent 5,645,810* **1997**.
35. Feitknecht, W.; Gerber, M.; *Helv. Chim. Acta* **1942**, *25*, 106.
36. Vichi, F. M.; Alves, O. L.; *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 1631.
37. Rousselot, I.; Taviot-Gueho, C.; Besse, J. P.; *Int. J. Inorg. Mater.* **1999**, *1*, 165.
38. Aramendia, M. A.; Borau, V.; Jimenez, C.; Marinas, J. M.; Luque, J.M.; Ruiz, J.R. Urbano, F.; *J. Mater. Lett.* **2000**, *43*, 118.
39. Basile, F.; Fornasari, G.; Gazzano, M.; Vaccari, A.; *Appl. Clay. Sci.* **2000**, *16*, 185.
40. Perez-Ramirez, J.; Kapteijn, F.; Moulin, J.; *Catal. Lett.* **1999**, *60*, 133.
41. Wen, Z. Y.; Lin, Z. X.; Chen, K. G.; *J. Mater. Sci. Lett.* **1996**, *15*, 105.

42. Velu, S.; Susuki, K.; Kapoor, M. P.; Tomura, S.; Ohashi, F.; Osaki, T.; *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 719.
43. Labajos, F. M.; Sastre, M. D.; Trujillano, R.; Rives, V.; *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 1033.
44. Fernandez, J. M.; Barriga, C.; Ulibarri, M. A.; Labajos, F. M.; Rives, V.; *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 312.
45. Tichit, D.; Das, N.; Coq, B.; Duran, R.; *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 1530.
46. Miyata, S.; *Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 61000207* **1986**.
47. Miyata, S.; *U.S. Patent 4,710,551* **1987**.
48. Miyata, S.; Kumura, T.; Shimada, M.; *U.S. Patent 3,879,523* **1970**.
49. Miyata, S.; Kumura, T.; Shimada, M.; *U.S. Patent 3,796,792* **1970**.
50. Okusako, A.; Miyazaki, S.; *Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 2000317270* **2000**.
51. Taylor, R. M.; *Clay Miner.* **1984**, *19*, 591.
52. Spamer, A.; Nkosi, B.; *PCT Int. Appl. WO 0147841* **2001**.
53. Shannon, R. D.; *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* 1976, *32*, 751.
54. Rives, V.; Ulibarri, M. A.; *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *181*, 61.
55. Bejoy, N.; *Reson. J. Sci. Ed.* **2001**, *6*, 57.
56. Peterson, C. L.; Perry, D. L.; Masood, H.; Lin, H.; White, J. L.; Hem, S. L.; Fritsch, C.; Haeusler, F. *Pharm. Res.* **1993**, *10*, 998.
57. Shin, H. S.; Kin, M. J.; Nam, S. Y.; Moon, H. C. *Wat. Sci. Tech.* **1996**, *34*, 161
58. Reardon, E. J.; Della Valle, S.; *Environ. Sci. Technol.* **1997**, *31*, 1218.
59. Goswamee, R. L.; Sengupta, P.; Bhattacharyyn, K. G.; Dutta, D. K.; *Appl. Clay Sci.* **1998**, *13*, 21.
60. Lehmann, M.; Zouboulis, A. I.; Matis, K. A.; *Chemosphere* **1999**, *39*, 881.
61. Camino, G.; Maffezzoli, A.; Braglia, M.; De Lazzaro, M.; Zammarano, M.; *Polym. Degrad. Stab.* **2001**, *74*, 457.
62. van der Ven, L.; van Gemert, M. L. M.; Batenburg, L. F.; Keern, J. J.; Gielgens, L. H., Koster, T. P. M., Fischer, H. R.; *Appl. Clay Sci.* **2000**, *17*, 25.
63. Parker, L. M.; Milestone, N. B.; Newman, R. H.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **1995**, *34*, 1196.

64. Ulibarri, M. A.; Hermosín, M. C. In ref. 14, p. 251.
65. Ambroggi, V.; Fardella, G.; Grandolini, G.; Perioli, L.; *Int. J. Pharm.* **2001**, 220, 23.
66. Constantino, U.; Nocchetti, M. In ref. 14, p. 383.
67. Gardner, E.; Huntoon, K. M.; Pinnavaia, T. J.; *Adv. Mater.* **2001**, 13, 1263.
68. Pernice, P.; Marino, O.; Mascolo, G.; *Thermochim. Acta* **1988**, 133, 87.
69. de Roy, A.; Besse, J. P.; *Solid State Ionics* **1991**, 46, 95.
70. Itaya, K.; Chang, H. C.; Uchida, I.; *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 624.
71. Ballarin, B.; Seeber, R.; Tonelli, D.; Vaccari, A.; *J. Electroanal. Chem.* **1999**, 463, 123.
72. Morigi, M.; Scavetta, E.; Berrettoni, M.; Giorgetti, M.; Tonelli, D.; *Anal. Chim. Acta* **2001**, 439, 265.
73. Leggat, R. B.; Zhang, W.; Buchheit, R. G.; Taylor, S. R.; *Corrosion Houston, TX, U.S.* **2002**, 58, 322.
74. Buchheit, R. G.; Mamidipally, S. B.; Schmutz, P.; Guan, H.; *Corrosion Houston, TX, U.S.* **2002**, 58, 3.
75. Buchheit, R. G.; *J. Appl. Electrochem.* **1998**, 28, 503.
76. Bocclair, J. W.; *Ph.D. Thesis*, University of North Texas, Texas, USA, 1998.
77. Pitsch, S.; Krishnamurthy, R.; Arrhenius, G.; *Helv. Chim. Acta* **2000**, 83, 2398.
78. Allada, R. K.; Navrotsky, A.; Berbeco, H. T.; Casey, W. H.; *Science* **2002**, 296, 721.
79. Hansen, H. C. B.; Borggaard, O. K.; Sørensen, J.; *Geochim. Cosmochim. Acta* **1994**, 58, 2599.
80. Israëli, Y.; Taviot-Guého, C. Besse, J.P.; Morel, J.P.; Morel-Desrosiers, N.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 791.
81. Bravo-Suárez, J. J.; Páez-Mozo, E. A.; Oyama, S. T.; accepted for publication in *Quim. Nova*.
82. Hussein, M. Z. B.; Zainal, Z.; Yahaya, A.; Foo, D. W. V.; *J. Controlled Release* **2002**, 82, 417.
83. Khan, A. I.; O'Hare, D.; *J. Mater. Chem.* **2002**, 12, 3191.
84. Barner, H. E.; Sheuerman, R. V.; *Handbook of Thermochemical Data for Compounds and Aqueous Species*, John Wiley & Sons: New York, 1978.

85. Binnewies, M.; Milke, E.; *Thermochemical Data of Elements and Compounds*, Wiley-VCH: New York, 1999.
86. Naumov, G. B.; Ryzhenko, B. N.; Khodakovskiy, I. L.; *Handbook of Thermodynamic Data*, U.S. Geological Survey: Washington, D.C., 1974.
87. Karapet'yants, M. Kh.; Karapet'yants, M. L.; *Thermodynamic Constants of Inorganic and Organic Compounds*, Ann Arbor-Humphrey Science Publishers: Ann Arbor, MI, 1970.
88. Knacke, O.; Kubaschewski, O.; Hesselmann, K.; *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*, Springer –Verlag: Berlin, 1991.
89. Perry, H. R.; Green, D. W.; Maloney, J. O.; *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, McGraw-Hill: New York, 1997.
90. Latimer, W. M.; Pitzer, K. S.; Smith, W. V.; *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 1829.
91. Price, G. J.; *Thermodynamics of Chemical Processes*, Oxford University Press: Oxford, New York, 1998.
92. The heat capacity, $C_{p,m}^{\circ}$, of the metal hydroxide has been estimated in $83.7 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, which is approximately the average value among different published data of $C_{p,m}^{\circ}$ for several M^{+} , M^{2+} , M^{3+} and M^{4+} hydroxides. A deviation of about $40 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ from the average $C_{p,m}^{\circ}$ value only introduces a maximum change in the total free energy of reaction of up to 2 kJ mol^{-1} and would be noticeable at high temperatures.
93. Hibino, T.; Tsunashima, A.; *J. Mater. Sci. Lett.* **2000**, *19*, 1403.
94. Nemudry, A. P.; Isupov, V. P.; Kotsupalo, N. P.; Boldyrev, V. V.; *React. Solids* **1986**, *1*, 221.
95. Serna, C. J.; Rendon, J. L.; Iglesias, J. E.; *Clays Clay Miner.* **1982**, *30*, 180.
96. Chibwe, K.; Jones, W.; *J. Chem Soc., Chem. Commun.* **1989**, 926.
97. Chibwe, K.; Jones, W.; *Chem. Mater.* **1989**, *1*, 489.
98. Dimotakis, E. D.; Pinnavaia, T. J.; *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 2393.
99. Narita, E.; Kaviratna, P.; Pinnavaia, T. J.; *Chem. Lett.* **1991**, 805.
100. Châtelet, L.; Bottero, J. Y.; Yvon, J.; Bouchelaghem, A.; *Colloids Surf., A* **1996**, *111*, 167.

101. Thompson, H. A.; Parks, G. A.; Brown, G. E.; *Clays Clay Miner.* **1999**, *47*, 425.
102. Blesa, M. A.; Morando, P. J.; Regazzoni, A. E.; *Chemical Dissolution of Metal Oxides*, CRC Press: Boca Raton, FL, 1994.
103. Kwon, T.; Tsigdinos, G. A.; Pinnavaia, T. J.; *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 3653.
104. Li, L.; Hui, J.; Liu, X.; Zhang, Y.; Xu, R.; *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao* **1993**, *14*, 1048; *Chem. Abstr.* **1994**, *120*, 297618.
105. Velu, S.; Sabde, D. P.; Shah, N.; Sivasanker, S.; *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 3451.
106. Rajamathi, M.; Thomas, G. S.; Kamath, P. V.; *Proc. Indian Acad. Sci. Chem. Sci.* **2001**, *113*, 671.

Capítulo IV: Propiedades Microtexturales de los Hidróxidos Dobles laminares: Modelo Teórico y Estructural

En este capítulo se presenta un modelo teórico para estimar las propiedades texturales de los hidróxidos dobles laminares (HDLs) del tipo $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2][A^{n-}_{x/n}]$. Los cálculos teóricos están basados en la estructura y composición de los HDLs, usando para ello modelos geométricos de un cristalito del HDL y del anión interlaminar. Algunos ejemplos de la aplicación de este modelo a HDLs y HDLs pilareados también son presentados. Las propiedades estimadas incluyen las distancias interpilares, las áreas interlaminares y externas, el volumen libre interlaminar, la fracción de aniones externos y las densidades aparentes y verdaderas del HDL. Para muestras con buena cristalinidad se encontró buena coincidencia entre los resultados predichos y los experimentales, mientras que para muestras con pobre cristalinidad se propuso una correlación entre el grado de aglomeración de los cristalitos y las áreas experimentales.

Palabras claves: Hidróxidos dobles laminares; hidrotalcita; propiedades texturales; modelo teórico.

4.1. INTRODUCCION

Los hidróxidos dobles laminares (HDLs) son entre los compuestos laminares uno de los materiales más prometedores tecnológicamente dada su relativa facilidad de preparación y amplios usos como adsorbentes, materiales de intercambio aniónico, catalizadores y soportes de catalizadores¹. Los HDLs se pueden describir como compuestos laminares con estructura tipo brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), con capas cargadas positivamente debido a una substitución parcial de metales divalentes M^{2+} por metales trivalentes M^{3+} . Entre las capas se encuentran los aniones que balancean la carga eléctrica. En este espacio interlaminar también se pueden encontrar moléculas de agua. Los HDLs comúnmente se representan por la fórmula general: $[\text{M}^{2+}_{1-x}\text{M}^{3+}_x(\text{OH})_2]^{x+} (\text{A}^{n-}_{x/n}) \cdot m\text{H}_2\text{O}$, donde M^{2+} y M^{3+} pueden ser cualquier catión metálico divalente o trivalente (con un radio iónico similar al del Mg^{2+}), x es la relación $\text{M}^{3+}/(\text{M}^{2+}+\text{M}^{3+})$ y A^{n-} puede ser cualquier anión de compensación. Existe un interés creciente en los materiales del tipo HDL dadas las flexibilidades que presentan para incorporar en su estructura una gran variedad de metales y de aniones. De estos materiales, los más llamativos son los HDLs intercalados con aniones voluminosos y estables (i.e. polioxometalatos), ya que pueden dar como resultado a materiales con un amplio intervalo de microporosidad².

El área superficial específica (ASE) de los HDLs puede tener valores que varían desde un par de m^2/g hasta más de $100 \text{ m}^2/\text{g}$. Al igual que en cualquier otro sólido, el método de síntesis tiene una gran influencia en los resultados finales de las ASEs. Varios factores pueden tener un mayor efecto en las propiedades texturales tales como los tratamientos hidrotérmicos y de envejecimiento aplicados a los precipitados de los HDLs, así como también los tratamientos de degasificación dados a la muestra antes de medir las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno³. Algunos ejemplos de cómo varía el ASE en los HDLs del tipo MgAl-CO_3 de acuerdo con las condiciones de síntesis y de degasificado de la muestra se pueden observar en la Tabla 4.1³⁻⁶. En general se ha observado que para el caso de aniones inorgánicos pequeños (carbonatos, nitratos, cloruros, sulfatos, etc.) la composición química de los HDLs parece no tener un efecto significativo sobre las ASEs.

En algunos casos, el uso de mezclas de solventes orgánicos y agua durante la síntesis del HDL puede modificar la textura superficial del HDL final debido a un efecto de agregación de los microcristalitos^{3, 6}.

Tabla 4.1. Areas superficiales específicas de varios HDLs de $[\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x][\text{CO}_3]$ ³⁻⁶

x	T de Síntesis (K)	t de Síntesis (h)	S _{BET} (m ² /g)	Comentarios
0.33	373	36	24	Precipitación homogénea por hidrólisis de urea
0.33	338	18	80	± 6 m ² /g después de desgasificación a 343, 378 o 453 K o calcinación a 513 K
0.25	t.a.	30	75	Calentamiento a 373 K en aire por 16 h Desgasificación a 353 K
0.25	t.a.	30	88	Sintetizado en H ₂ O/etanol Desgasificación a 353 K
0.25	t.a.	30	136	Calentamiento a 373 K en aire por 16 h Sintetizado en H ₂ O/etilenglicol Desgasificación a 353 K
0.23	338	0.5	92	Secado por una noche a 343 K y desgasificado a 303 K por 10 h
0.19	338	0.5	88	Secado por una noche a 343 K y desgasificado a 303 K por 10 h

t.a. = temperatura ambiente

En la síntesis de materiales laminares se pueden diferenciar dos tipos principales: compuestos de intercalación y compuestos pilareados. De acuerdo con la IUPAC⁷ un compuesto de intercalación es aquel que resulta de la inserción de especies huéspedes entre las capas de un material laminar dando como resultado un incremento en el espaciado basal. Para que un material sea además llamado pilareado, este debe presentar estabilidad química y térmica, y una distribución molecular de los pilares en la región interlaminar. Además, debe presentar un incremento en el espaciado basal de mínimo el diámetro de una molécula de N₂. De igual manera, la región interlaminar debe ser accesible a moléculas tan grandes como el N₂. En los materiales tipo HDLs pilareados la porosidad puede estar

influenciada por varios factores entre los cuales los más importantes son las dimensiones del pilar aniónico, su número y su distribución en las capas del HDL. Estas dos últimas características dependen de la carga del pilar, de la carga de las láminas del HDL y la distribución de cargas en el HDL⁸.

Hasta ahora son muy pocos los ejemplos que se pueden encontrar en la literatura mostrando materiales tipo HDL pilareados con un volumen de microporos relativamente alto. Sólo se han conseguido valores altos de área superficial específica y volumen de microporos en HDLs intercalados con compuestos hexacianometálicos⁹⁻¹⁰. Algunos compuestos de polioxometalatos (POMs) intercalados en HDLs también presentan valores de ASE y de volumen de microporos relativamente altos¹¹⁻¹². Sin embargo, en estos casos las áreas de microporos experimentales aun son más pequeñas que los valores teóricos esperados a partir de cálculos con el espaciado de las capas y la densidad de carga de los aniones¹³. Cavalcanti y col.¹⁴ estudiaron la accesibilidad del espacio interlamilar de los HDLs intercalados con aniones de ferri y ferrocianato utilizando un modelo estructural sencillo basado en la celda unidad del HDL. Otros autores también han relacionado los resultados de algunos POMs intercalados en los HDLs con las ASEs estimadas a partir de las dimensiones de la celda unidad del material tipo HDL. Nijs y col.⁸ realizaron recientemente una evaluación teórica de la microporosidad presente en los HDLs pilareados con ferricianatos y polioxometalatos tipo Keggin. En ese estudio la ASE es calculada con un modelo geométrico que toma como base la celda unidad del HDL. El volumen de los microporos es calculado asumiendo que los pilares tienen una geometría cilíndrica y la distancia libre interpilar fue estimada utilizando datos de la capacidad de intercambio aniónico del HDL y también usando valores experimentales de los volúmenes de microporos.

A pesar de contar con estos modelos en la literatura, es difícil predecir eficientemente las propiedades texturales de los HDLs tomando como base únicamente consideraciones estructurales y geométricas. Por lo general estos modelos requieren resultados experimentales, están restringidos a un limitado intervalo de composiciones y en algunos

casos se han supuesto partículas esféricas para la estimación de las ASEs de los HDLs^{3, 15-16}.

Para superar estas limitaciones, se describe en el presente capítulo un procedimiento para estimar varias características microtexturales de los materiales tipo HDL basado en consideraciones netamente estructurales y geométricas. Estas propiedades estimadas teóricamente incluyen el área externa específica, el área interlaminar específica, el volumen libre interlaminar específico, las densidades aparente y verdadera del cristalito y la distancia libre interpilar. En los cálculos de estas propiedades se han tenido en cuenta las contribuciones debidas a los bordes de las capas tipo brucita y a los aniones cercanos a los bordes de las capas tipo brucita. La ventaja principal que presenta este procedimiento es la de poder relacionar las características texturales del HDL con propiedades medibles de un cristalito tales como el espesor promedio de cada cristalito (distancia del plano basal 00l), el tamaño promedio de partícula y su composición. De esta manera se pueden encontrar fácilmente algunas nuevas relaciones estructurales y texturales, lo cual no es posible con los modelos conocidos hasta ahora. Además, se presentan algunos ejemplos de varios aniones intercalados en los HDLs. Entre los aniones usados como ejemplos se encuentran los ferricianatos, decavanadatos, aniones del tipo Keggin y el anión decamolibdodicobaltato(III). La mayoría de estos HDLs pilareados se pueden encontrar en la literatura¹².

4.2. CALCULOS TEORICOS

Todos los cálculos teóricos están basados en la fórmula general del HDL: $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2][A^{n-}_{x/n}]$. Los HDLs típicamente forman cristales de forma hexagonal tal y como se observa en la Figura 4.1. Por lo tanto, en todos los cálculos de las propiedades texturales se utiliza una geometría hexagonal para las capas tipo brucita del HDL. En las Figuras 4.2 y 4.3 se pueden observar la vista superior y lateral de una capa del cristalito del HDL de diámetro promedio d_c , respectivamente

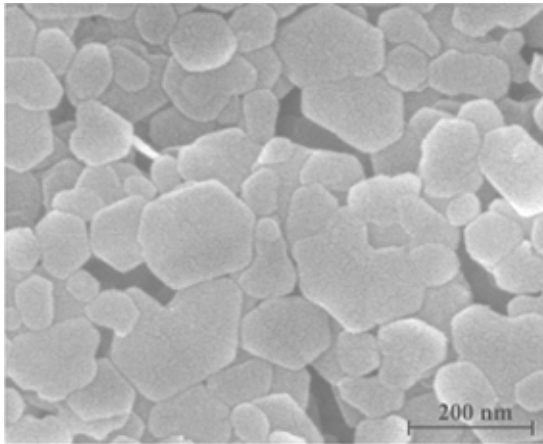


Figura 4.1. Micrografía de barrido electrónico de un HDL de $[Mg_{0.66}Al_{0.33}][OH]$

Las Figuras 4.2 y 4.3 ilustran la ubicación de cada uno de los octaedros en la capa tipo brucita del HDL. El área de la vista superior de cada octaedro en una capa del HDL, tal y como se muestra en la Figura 4.2, se puede calcular con la formula: $AE_O = a^2 \sqrt{3}/2$, donde a representa la distancia media entre grupos OH presentes en el mismo lado de la capa. En la bibliografía aparecen publicados varios valores de a para diferentes HDLs¹⁷⁻¹⁹, por ejemplo: $[Mg_{0.75}Fe_{0.25}][CO_3] = 0.311$ nm, $[Zn_{0.75}Al_{0.25}][Cl] = 0.308$ nm, $[Zn_{0.66}Cr_{0.33}][Cl] = 0.312$ nm, $[Mg_{0.66}Al_{0.33}][CO_3] = 0.304$ nm, $[Mg_{0.75}Al_{0.25}][CO_3] = 0.306$ nm y $[Mg_{0.80}Al_{0.20}][CO_3] = 0.308$ nm, entre otros. En este capítulo, para todos los cálculos se utiliza el valor promedio de 0.310 nm. Por lo tanto, el valor del área de una unidad octaédrica AE_O es 0.083 nm².

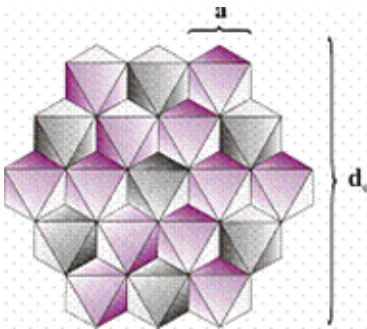


Figura 4.2. Vista superior esquemática de una capa tipo brucita, $a \sim 0.31$ nm

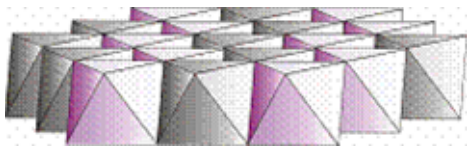


Figura 4.3. Vista lateral esquemática de una capa tipo brucita, espesor de capa ~ 0.48 nm

4.2.1. Distancia libre interpillar

Entre las variables estudiadas en un cristalito del HDL se encuentran el diámetro promedio (d_c), el espesor (l_c), el número de capas tipo brucita (m), el espesor de una capa tipo brucita (l_b) y el espaciado interlaminar (h). La Figura 4.4 ilustra el modelo del cristalito de un HDL.

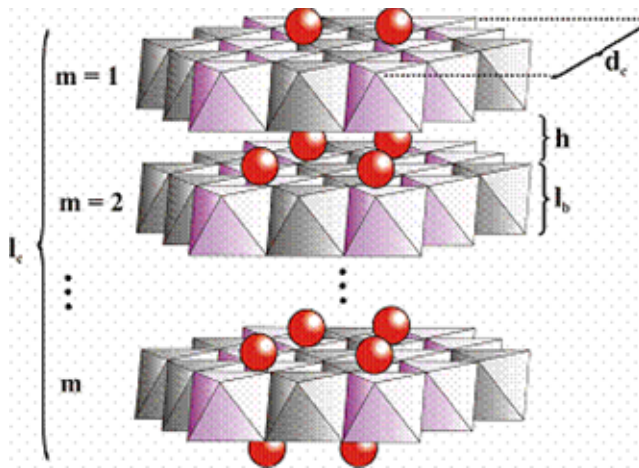


Figura 4.4. Vista esquemática expandida de las capas de un cristalito de un HDL, $l_b \sim 0.48$ nm

La Figura 4.5 muestra esquemáticamente el arreglo de pilares igualmente espaciados en la superficie de una capa tipo brucita asumiendo una geometría hexagonal, donde IPD es la distancia interpilar y d_p es el diámetro promedio del pilar.

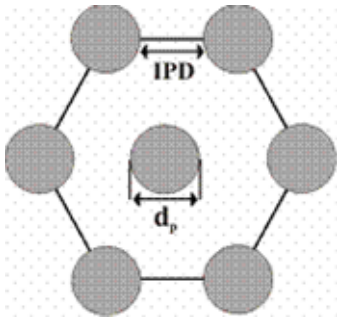


Figura 4.5. Vista esquemática de pilares igualmente espaciados en una capa tipo brucita

Basados en la Figura 4.2, el número de octaedros metálicos presentes en una capa tipo brucita (NM_b) está dado por la relación entre el área de una capa tipo brucita ($d_c^2\sqrt{3}/2$) y el área de una unidad octaédrica ($AE_O = a^2\sqrt{3}/2$):

$$NM_b = (d_c/a)^2 \quad (1)$$

Asumiendo electroneutralidad, el número de pilares por capa del cristalito del HDL (Y_b) es:

$$Y_b = x \cdot NM_b / n \quad (2)$$

Donde x es la relación de metales $M^{3+}/(M^{2+}+M^{3+})$ y n es la carga del anión interlamina. Para calcular la distancia interpilar (IPD) es necesario conocer una relación entre la IPD, el diámetro promedio de una capa del HDL (d_c), el número de pilares por capa del HDL (Y_b), y el diámetro del pilar (d_p). Para este propósito se utiliza la relación entre el área de una capa tipo brucita y un tercio el área de una unidad hexagonal tal y como se muestra en la Figura 4.5, ya que el resultado es el número total de pilares por capa tipo brucita.

$$Y_b = \text{área de una capa tipo brucita} / \text{área acomodando un solo pilar} \\ = (d_c^2\sqrt{3}/2) / [(1/3)(\sqrt{3}(d_p+IPD))^2\sqrt{3}/2] \quad (3)$$

El factor de un tercio aparece porque la celda hexagonal en la Figura 4.5 es una celda convencional, y la celda unidad es un romboedro de área equivalente a un tercio del área de la celda hexagonal. Por lo tanto, la distancia interpilar (IPD) puede ser calculada si se conocen la geometría, las dimensiones (d_p) y la carga de los pilares (n), y la composición (x) y las dimensiones del cristalito del HDL (d_c). Usando la Ecuación 3, la distancia interpilar está dada por:

$$IPD = (d_c / \sqrt{Y_b}) - d_p \quad (4)$$

En este capítulo se utilizan geometrías cúbica y cilíndrica para los pilares. Estos dos modelos pueden ser observados en las Figuras 4.6 y 4.7, respectivamente. En estas figuras, d_p y h son el diámetro equivalente y la altura del pilar, respectivamente.

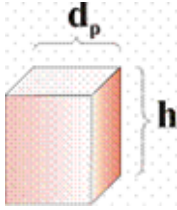


Figura 4.6. Modelo de un pilar cúbico

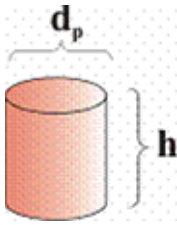


Figura 4.7. Modelo de un pilar cilíndrico

4.2.2. Áreas específicas

Para el cálculo de las áreas específicas externa e interlaminar también se utilizan las dos geometrías del pilar cilíndrica y cúbica. Las áreas de los pilares son fácilmente calculadas para el pilar cúbico como $2d_p^2 + 4d_p h$, y para el pilar cilíndrico como $2\pi [(d_p/2)h + (d_p/2)^2]$.

4.2.2.1. Área interlaminar específica total. Todas las propiedades texturales son calculadas por unidad de masa. Para ello la masa atómica del cristalito del HDL es calculada de la siguiente forma:

$$MWC = [(1-x)AW_{M2+} + (x)AW_{M3+} + (2)AW_{OH-} + (x/n)AW_{An-}]NM_{bm} / N_{AV} \quad (5)$$

Donde $AW_{M^{2+}}$, $AW_{M^{3+}}$, AW_{OH^-} y $AW_{A^{n-}}$ son las masas atómicas del M^{2+} , M^{3+} , OH^- y A^{n-} , respectivamente. N_{AV} es el número de Avogadro, $6.023 \cdot 10^{23}$, y m es el número de capas tipo brucita en el cristalito del HDL. Con respecto a la Figura 4.4, m se puede calcular por:

$$m = l_c / (l_b + h) \quad (6)$$

Donde l_c y l_b son el espesor del cristalito y el de una capa tipo brucita (~ 0.48 nm), respectivamente. En la Tabla 4.2 se pueden observar las distintas contribuciones al área interlaminar total calculada con los modelos de pilar cúbico y cilíndrico.

Por lo tanto, el área interlaminar específica total (TIA) basada en pilares con geometría cúbica está dada por:

$$TIA_{cub} = (m-1)[\sqrt{3}d_c^2 - 2Y_b d_p^2 + 4Y_b d_p h - d_p h(2\sqrt{3}d_c)/(d_p + IPD)]/MWC \quad (7)$$

Y el área interlaminar específica total basada en pilares cilíndricos es:

$$TIA_{cyl} = (m-1)[\sqrt{3}d_c^2 - 2\pi Y_b (d_p/2)^2 + 2\pi Y_b (d_p/2)h - \pi(d_p/4)h(2\sqrt{3}d_c)/(d_p + IPD)]/MWC \quad (8)$$

Tabla 4.2. Contribuciones de las capas y del pilar al área interlaminar total en un cristalito del HDL

Contribución	Pilar cúbico	Pilar cilíndrico
+ Capas del HDL	$\sqrt{3}(m-1)d_c^2$	$\sqrt{3}(m-1)d_c^2$
- Pilar interlaminar	$2(m-1)Y_b d_p^2$	$2\pi(m-1)Y_b (d_p/2)^2$
+ Pilar interlaminar	$4(m-1)Y_b d_p h$	$2\pi(m-1)Y_b (d_p/2)h$
- Pilar interlaminar en los bordes del cristalito ^a	$(m-1)d_p h (2\sqrt{3}d_c) / (d_p + IPD)$	$(m-1)\pi d_p (h/4) (2\sqrt{3}d_c) / (d_p + IPD)$

m = número de capas tipo brucita en un cristalito, d_c = diámetro promedio de un cristalito, Y_b = número de pilares por capa, d_p = diámetro del pilar, h = altura del pilar, e IPD = distancia interpilar.

^a Se ha asumido que la contribución al área superficial externa debida a los pilares interlaminares en los bordes del cristalito es $d_p h$ y $\pi(d_p/4)h$ para pilares cúbicos y cilíndricos, respectivamente. Se puede demostrar fácilmente que el número de pilares interlaminares presentes en los bordes del cristalito por capa tipo brucita está dado por $(2\sqrt{3}d_c)/(d_p + IPD)$.

4.2.2.2. Area externa específica total. Los cálculos son similares a los del área interlaminar. En la Tabla 4.3 se pueden observar las distintas contribuciones al área externa total calculada con los modelos de pilar cúbico y cilíndrico.

Tabla 4.3. Contribuciones de las capas y del pilar al área externa total en un cristalito del HDL

Contribución	Pilar cúbico	Pilar cilíndrico
+ Capas del HDL	$\sqrt{3}d_c^2$	$\sqrt{3}d_c^2$
- Pilar externo	$Y_b d_p^2$	$\pi Y_b (d_p/2)^2$
+ Pilar externo	$Y_b d_p^2 + 4Y_b d_p h$	$\pi Y_b (d_p/2)^2 + 2\pi Y_b (d_p/2)h$
+ Bordes de las capas	$2\sqrt{3}m d_c l_b$	$2\sqrt{3}m d_c l_b$
+ Pilar interlaminar en los bordes del cristalito	$(m - 1)d_p h(2\sqrt{3}d_c)/(d_p + IPD)$	$(m - 1)\pi d_p (h/4)(2\sqrt{3}d_c)/(d_p + IPD)$

d_c = diámetro promedio de un cristalito, Y_b = número de pilares por capa, d_p = diámetro del pilar, h = altura del pilar, m = número de capas tipo brucita en un cristalito, l_b = espesor de una capa tipo brucita y IPD = distancia interpilar.

Finalmente, el área externa específica total (TEA) mínima y máxima basada en pilares con geometría cúbica está dada por:

$$TEA_{cub,max} = [\sqrt{3}d_c^2 + 4Y_b d_p h + 2\sqrt{3}m d_c l_b + (m - 1)d_p h(2\sqrt{3}d_c)/(d_p + IPD)]/MWC \quad (9)$$

$$TEA_{cub,min} = [\sqrt{3}d_c^2 + 2\sqrt{3}m d_c l_b + (m - 1)d_p h(2\sqrt{3}d_c)/(d_p + IPD)]/MWC \quad (10)$$

Y el área externa específica total basada en pilares cilíndricos es:

$$TEA_{cyl,max} = [\sqrt{3}d_c^2 + 2\pi Y_b (d_p/2)h + 2\sqrt{3}m d_c l_b + (m - 1)\pi (d_p/4)h(2\sqrt{3}d_c)/(d_p + IPD)]/MWC \quad (11)$$

$$TEA_{cyl,min} = [\sqrt{3}d_c^2 + 2\sqrt{3}m d_c l_b + (m - 1)\pi (d_p/4)h(2\sqrt{3}d_c)/(d_p + IPD)]/MWC \quad (12)$$

4.2.3. Volumen libre interlaminar específico total

Las contribuciones de las capas y de los pilares al volumen libre interlaminar para las geometrías del pilar cúbica y cilíndrica están dadas en la Tabla 4.4.

Tabla 4.4. Contribuciones de las capas y de los pilares al volumen libre interlaminar total en un cristalito del HDL

Contribución	Pilar cúbico	Pilar cilíndrico
+ Capas del HDL	$(m-1)hd_c^2\sqrt{3}/2$	$(m-1)hd_c^2\sqrt{3}/2$
- Pilar	$Y_b(m-1)hd_p^2$	$\pi Y_b(m-1)h(d_p/2)^2$

m = número de capas tipo brucita en un cristalito, h = altura del pilar, d_c = diámetro promedio de un cristalito, Y_b = número de pilares por capa y d_p = diámetro del pilar

El volumen libre interlaminar total (TIV) basado en pilares cúbicos es entonces calculado con la siguiente ecuación:

$$TIV_{cub} = (m-1)h(d_c^2\sqrt{3}/2 - Y_b d_p^2) / MWC \quad (13)$$

Y el volumen libre interlaminar específico total basado en pilares cilíndricos es:

$$TIV_{cyl} = (m-1)h(d_c^2\sqrt{3}/2 - \pi Y_b (d_p/2)^2) / MWC \quad (14)$$

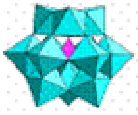
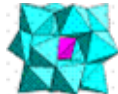
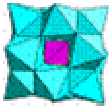
Otras variables de interés que se pueden calcular son el porcentaje molar de los aniones en la superficie externa del cristalito con respecto al total de los aniones presentes en el HDL (XA_E), la densidad aparente (AD_c) y la densidad verdadera del cristalito del HDL (TD_c). La densidad aparente se define como la masa del cristalito dividida por su volumen incluyendo poros abiertos y la densidad verdadera es la masa del cristalito dividida por su volumen excluyendo poros.

$$XA_E = [(2\sqrt{3}d_c)/(d_p + IPD)(m-1) + Y_b]100 / (Y_b m) \quad (15)$$

$$AD_c = MWC / (l_c d_c^2\sqrt{3}/2) \quad (16)$$

$$TD_c = MWC / (l_c d_c^2\sqrt{3}/2 - TIV \cdot MWC) \quad (17)$$

Tabla 4.5. Estructura de distintos aniones que pueden ser pilareados en los HDLs

Anión	A	B	C ^a
Fosfotungstato i.e. $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$	 h = 1.11 nm	 h = 1.03 nm	 A ~ 1.014 nm ²
Decamolibdodicobaltato $[\text{H}_4\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}]^{6-}$	 h = 1.07 nm	 h = 0.80 nm	 A ~ 1.052 nm ²
Decavanadato $[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$	 h = 1.03 nm	 h = 0.71 nm	 A ~ 0.761 nm ²
Ferricianato $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	 h = 0.72 nm	 h = 0.64 nm	 A ~ 0.417 nm ²

^a Para los cálculos de área de la vista superior de cada anión se han tenido en cuenta las contribuciones debidas al radio iónico de los átomos terminales y de los átomos en los bordes de la estructura del anión

4.3. PROPIEDADES MICROTURALES ESTIMADAS DE VARIOS MATERIALES TIPO HDL INTERCALADOS

En esta sección se muestran varios ejemplos de las propiedades microtexturales estimadas de varios aniones voluminosos y complejos intercalados en HDLs. En la Tabla 4.5 se pueden observar las estructuras de estos aniones²⁰⁻²³. En las columnas A y B se ilustran dos posibles arreglos del anión en la región interlamina. En la columna C se puede observar una vista superior de la estructura de la columna B con un estimativo del área de dicha vista. Basados en los datos de estructura de los aniones dados en la Tabla 4.5, los cálculos de las propiedades texturales de los materiales intercalados son fácilmente obtenidos

utilizando las ecuaciones antes mencionadas: la distancia interpilar (IPD) con la ecuación 4, el área total interlaminar (TIA) con las Ecuaciones 7 y 8, el área externa total (TEA) con las Ecuaciones 9, 10, 11 y 12, el volumen libre interlaminar total (TIV) con las Ecuaciones 13 y 14, el porcentaje molar de aniones en la superficie externa del cristalito del HDL (XA_E) con la Ecuación 15, la densidad aparente (AD) y la densidad verdadera (TD) con las Ecuaciones 16 y 17, respectivamente, y el volumen libre interlaminar total absoluto (TIV_c) del cristalito con las Ecuaciones 13, 14 y 5, usando el producto $TIV \cdot MWC$. Todas estas propiedades son mostradas en las Tablas 4.6 hasta la 4.11. Para los resultados dados en las Tablas 4.6 hasta la 4.9, las dimensiones del cristalito del HDL ($d_c \times l_c$) se han estimado en 200 nm x 20 nm. Para los cálculos del material tipo meixnerita (HDL-OH) se ha tomado el radio iónico del anión OH^- como 0.135 nm^{24} . En general para todos los aniones empleados, las dimensiones utilizadas están basadas en los arreglos de los aniones dados en la columna B de la Tabla 4.5. En la determinación de las dimensiones del anión se tiene en cuenta el área estimada de la vista superior dada en la columna C de la Tabla 4.5. Por ejemplo, el anión ferricianato con un modelo de tipo cilíndrico presenta las siguientes dimensiones: $d_p = 0.729 \text{ nm}$ y $h = 0.644 \text{ nm}$, y para el modelo cúbico las dimensiones son: $d_p = 0.646 \text{ nm}$ y $h = 0.644 \text{ nm}$. Para convertir los valores de las propiedades texturales por unidad de masa del HDL en unidades de carga del mismo, se utiliza el siguiente factor de conversión $MWC/(NM_b \cdot m)$. Algunos ejemplos de las propiedades texturales por unidad de carga del HDL están dados en la Tabla 4.6. Las propiedades texturales experimentales de algunos HDL y HDL pilareados se pueden observar en las Tablas 4.12 y 4.13^{12, 25-26}.

Tabla 4.6. Propiedades texturales estimadas de un HDL de $Mg_{1-x}Al_x$ intercalado con diferentes aniones utilizando un modelo cúbico y dimensiones del cristalito de 200 nm x 20 nm

Anión	x	IPD (nm)	TIA (m ² /g)	TEA _{min} (m ² /g)	TEA _{max} (m ² /g)	TIV (cm ³ /g)	TIV _c ·10 ¹⁶ (cm ³)	MWC·10 ¹⁶ (g)
[PW ₁₁ O ₃₉] ⁷⁻	0.15	1.12	1012.3	74.4	110.0	0.304	3.173	10.428
	0.25	0.63	868.8	56.7	101.3	0.175	2.426	13.888
	0.35	0.38	782.7	46.0	95.9	0.097	1.678	17.348
[PV ₂ W ₁₀ O ₄₀] ⁵⁻	0.15	0.78	930.9	63.6	105.8	0.221	2.725	12.312
	0.25	0.38	797.4	46.8	97.7	0.099	1.678	17.028
	0.35	0.16	721.9	37.2	93.0	0.029	0.632	21.744
[PW ₁₁ Fe(H ₂ O)O ₃₉] ⁴⁻	0.15	0.59	842.7	54.3	98.9	0.160	2.332	14.542
	0.25	0.23	718.3	38.8	91.0	0.049	1.024	20.745
	0.35	0.04	651.3	30.4	86.6	-0.011	-0.284	26.948
[PW ₁₂ O ₄₀] ³⁻	0.15	0.38	746.1	43.8	91.4	0.092	1.678	18.198
	0.25	0.06	637.5	30.4	84.2	-0.002	-0.066	26.838
[H ₄ Co ₂ Mo ₁₀ O ₃₈] ⁶⁻	0.15	0.94	1090.6	74.8	107.7	0.255	2.673	10.463
	0.25	0.49	937.2	59.2	102.0	0.138	1.849	13.409
	0.35	0.25	839.1	49.2	98.3	0.063	1.025	16.355
[V ₁₀ O ₂₈] ⁶⁻	0.15	1.10	1298.8	85.1	113.4	0.313	2.859	9.137
	0.25	0.65	1176.7	72.0	111.5	0.210	2.294	10.931
	0.35	0.41	1089.2	62.5	109.9	0.136	1.730	12.725
[Fe(CN) ₆] ³⁻	0.15	0.74	1696.8	96.0	138.5	0.329	2.675	8.141
	0.25	0.43	1737.9	87.9	152.0	0.231	2.078	9.003
	0.35	0.26	1772.0	81.0	162.9	0.150	1.481	9.864
[CO ₃] ²⁻	0.15	0.72	1596.2	67.7	79.7	0.174	2.049	11.793
	0.25	0.46	1561.8	64.8	83.7	0.145	1.794	12.403
	0.35	0.32	1530.7	62.1	87.4	0.118	1.538	13.012
[OH] ⁻	0.15	0.57	1779.2	69.6	83.7	0.191	2.181	11.429
	0.25	0.38	1855.5	67.8	90.5	0.171	2.015	11.796
	0.35	0.29	1927.2	66.0	96.9	0.152	1.848	12.163

$x = M^{3+}/(M^{2+}+M^{3+})$, IPD = distancia interpilar, TIA = área interlaminar total, TEA_{min} = área externa total mínima, TEA_{max} = área externa total máxima, TIV = volumen interlaminar total, TIV_c = volumen interlaminar total del cristalito y MWC = masa molecular del cristalito.

Tabla 4.7. Propiedades texturales estimadas de un HDL de $\text{Mg}_{0.75}\text{Al}_{0.25}$ intercalado con diferentes aniones expresadas por unidad de carga (e^+) utilizando un modelo cúbico y dimensiones del cristalito de 200 nm x 20 nm

Anión	IPD (nm)	TIA (nm^2/e^+)	$\text{TEA}_{\min}$ (nm^2/e^+)	$\text{TEA}_{\max}$ (nm^2/e^+)	TIV (nm^3/e^+)	TIV (cm^3/g)	$\text{TIV}_c \cdot 10^{16}$ (cm^3)
$[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$	0.63	0.892	0.058	0.104	0.180	0.175	2.426
$[\text{PV}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{5-}$	0.38	1.004	0.059	0.123	0.125	0.099	1.678
$[\text{PW}_{11}\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}]^{4-}$	0.23	1.102	0.059	0.140	0.075	0.049	1.024
$[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$	0.06	1.265	0.060	0.167	-0.004	-0.002	-0.066
$[\text{H}_4\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}]^{6-}$	0.49	0.805	0.051	0.088	0.119	0.138	1.849
$[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$	0.65	0.773	0.047	0.073	0.138	0.210	2.294
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	0.43	0.884	0.045	0.077	0.118	0.231	2.078
$[\text{CO}_3]^{2-}$	0.46	0.689	0.029	0.037	0.064	0.145	1.794
$[\text{OH}]^-$	0.38	0.779	0.028	0.038	0.072	0.171	2.015

Descripción de los encabezados como en la Tabla 4.6.

Tabla 4.8. Propiedades texturales estimadas de un HDL de $\text{Mg}_{0.75}\text{Al}_{0.25}$ intercalado con diferentes aniones utilizando un modelo cilíndrico y dimensiones del cristalito de 200 nm x 20 nm

Anión	IPD (nm)	TIA (m ² /g)	TEA _{min} (m ² /g)	TEA _{max} (m ² /g)	TIV (cm ³ /g)	TIV _c ·10 ¹⁶ (cm ³)	XA _E (%)	AD (g/cm ³)	TD (g/cm ³)
[PW ₁₁ O ₃₉] ⁷⁻	0.50	808.4	56.3	95.8	0.175	2.426	10.32	2.01	3.09
[PV ₂ W ₁₀ O ₄₀] ⁵⁻	0.24	728.4	46.4	91.5	0.099	1.679	9.91	2.46	3.24
[PW ₁₁ Fe(H ₂ O)O ₃₉] ⁴⁻	0.10	647.5	38.4	84.7	0.049	1.026	9.68	2.99	3.51
[PW ₁₂ O ₄₀] ³⁻	-0.07	564.5	30.1	77.7	-0.002	-0.064	9.42	3.87	3.84
[H ₄ Co ₂ Mo ₁₀ O ₃₈] ⁶⁻	0.35	869.6	58.8	96.7	0.138	1.851	9.13	1.94	2.64
[V ₁₀ O ₂₈] ⁶⁻	0.54	1109.8	71.6	106.6	0.210	2.294	8.71	1.58	2.36
[Fe(CN) ₆] ³⁻	0.35	1621.7	87.3	144.2	0.231	2.078	7.63	1.30	1.86
[CO ₃] ²⁻	0.41	1505.7	64.6	81.4	0.145	1.793	5.16	1.79	2.42
[OH] ⁻	0.35	1788.3	67.6	87.8	0.171	2.014	4.74	1.70	2.40

IPD = distancia interpilar, TIA = área interlamilar total, TEA_{min} = área externa total mínima, TEA_{max} = área externa total máxima, TIV = volumen interlamilar total, TIV_c = volumen interlamilar total del cristalito, XA_E = fracción molar de los aniones externos, AD = densidad aparente y TD = densidad verdadera

Tabla 4.9. Propiedades texturales estimadas de un HDL de $\text{M}^{2+}_{1-x}\text{Al}_x$ - [PV₂W₁₀O₄₀]⁵⁻ utilizando un modelo cúbico para el anión y dimensiones del cristalito de 200 nm x 20 nm

M ²⁺	x	IPD (nm)	TIA (m ² /g)	TEA _{min} (m ² /g)	TEA _{max} (m ² /g)	TIV (cm ³ /g)	TIV _c ·10 ¹⁶ (cm ³)	XA _E (%)	AD (g/cm ³)	TD (g/cm ³)
Mg	0.15	0.78	930.9	63.6	105.8	0.221	2.725	10.55	1.78	2.93
	0.25	0.38	797.4	46.8	97.7	0.099	1.678	9.91	2.46	3.24
	0.35	0.16	721.9	37.2	93.0	0.029	0.632	9.57	3.14	3.45
	0.45	0.02	673.4	31.0	89.9	-0.016	-0.415	9.35	3.82	3.60
Zn	0.15	0.78	741.9	50.7	84.3	0.176	2.725	10.55	2.23	3.68
	0.25	0.38	685.9	40.3	84.0	0.085	1.678	9.91	2.86	3.77
	0.35	0.16	650.1	33.5	83.7	0.026	0.632	9.57	3.49	3.83
	0.45	0.02	625.4	28.8	83.5	-0.015	-0.415	9.35	4.11	3.88

Descripción de los encabezados como en las Tablas 4.6 y 4.8.

Table 4.10. Propiedades texturales estimadas de un HDL de $[\text{Mg}_{0.75}\text{Al}_{0.25}]\text{-}[\text{H}_4\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}]^{6-}$ con espesor de cristalito (l_c) variable y de dimensiones 200 nm x l_c utilizando un modelo de anión cúbico

l_c (nm)	IPD (nm)	TIA (m ² /g)	TEA _{min} (m ² /g)	TEA _{max} (m ² /g)	TIV (cm ³ /g)	TIV _c ·10 ¹⁶ (cm ³)	XA _E (%)	AD (g/cm ³)	TD (g/cm ³)
5	0.49	669.4	264.8	478.7	0.098	0.264	35.09	1.55	1.83
10	0.49	860.7	118.0	209.7	0.127	0.792	16.54	1.81	2.34
15	0.49	912.8	77.9	136.3	0.134	1.321	11.48	1.89	2.54
20	0.49	937.2	59.2	102.0	0.138	1.849	9.12	1.94	2.64
25	0.49	951.3	48.4	82.2	0.140	2.377	7.75	1.96	2.70
30	0.49	960.4	41.4	69.3	0.141	2.905	6.86	1.98	2.75
35	0.49	966.9	36.4	60.2	0.142	3.434	6.24	1.99	2.78
40	0.49	971.7	32.7	53.4	0.143	3.962	5.77	2.00	2.80
50	0.49	978.4	27.6	44.1	0.144	5.018	5.13	2.01	2.83
100	0.49	991.2	17.7	26.0	0.146	10.169	3.88	2.01	2.85

Descripción de los encabezados como en las Tablas 4.6 y 4.8.

Tabla 4.11. Propiedades texturales estimadas de un HDL de $[\text{Mg}_{0.75}\text{Al}_{0.25}]\text{-}[\text{H}_4\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}]^{6-}$ con diámetro promedio de cristalito (d_c) variable y de dimensiones d_c x 20 nm utilizando un modelo de anión cúbico

d_c (nm)	IPD (nm)	TIA (m ² /g)	TEA _{min} (m ² /g)	TEA _{max} (m ² /g)	TIV (cm ³ /g)	TIV _c ·10 ¹⁶ (cm ³)	XA _E (%)	AD (g/cm ³)	TD (g/cm ³)
50	0.51	925.5	81.7	124.5	0.138	0.116	16.32	1.94	2.64
75	0.50	930.7	71.8	114.5	0.138	0.260	13.14	1.94	2.64
100	0.50	933.2	66.8	109.6	0.138	0.462	11.55	1.94	2.64
150	0.49	935.9	61.8	104.5	0.138	1.040	9.93	1.94	2.64
200	0.49	937.2	59.2	102.0	0.138	1.849	9.12	1.94	2.64
300	0.49	938.5	56.7	99.5	0.138	4.160	8.31	1.94	2.64
400	0.49	939.1	55.5	98.2	0.138	7.395	7.89	1.94	2.64
500	0.49	939.5	54.7	97.5	0.138	11.555	7.65	1.94	2.64
1000	0.49	940.3	53.2	96.0	0.138	46.220	7.16	1.94	2.64

Descripción de los encabezados como en las Tablas 6 y 8.

Tabla 4.12. Propiedades texturales experimentales de varios HDLs²⁵⁻²⁶

HDL-A	Método	Tiempo del tratamiento (min)	l_c (nm)	S_{BET}^a (m ² /g)	TEA_{min}^b (m ² /g)	TEA_{min}/S_{BET}
[Mg _{0.75} Al _{0.25}][CO ₃]	MW	0.5	13.3	80	100.6	1.3
[Mg _{0.75} Al _{0.25}][CO ₃]	MW	10	18.9	85	72.3	0.9
[Mg _{0.80} Al _{0.20}][CO ₃]	MW	0.5	9.5	50	140.7	2.8
[Mg _{0.80} Al _{0.20}][CO ₃]	MW	10	15.4	90	89.2	1.0
[Mg _{0.86} Al _{0.14}][CO ₃]	MW	0.5	9.0	15	144.6	9.6
[Mg _{0.86} Al _{0.14}][CO ₃]	MW	10	11.4	95	118.2	1.2
[Mg _{0.75} Al _{0.25}][NO ₃]	HT	10	7.2	2.2	180.7	82.1
[Mg _{0.75} Al _{0.25}][NO ₃]	HT	60	7.9	8.0	162.1	20.3
[Mg _{0.75} Al _{0.25}][NO ₃]	HT	600	9.6	65.5	134.9	2.1
[Mg _{0.75} Al _{0.25}][NO ₃]	US	5	7.8	48.4	162.1	3.3
[Mg _{0.75} Al _{0.25}][NO ₃]	US	30	10.3	69.9	124.8	1.8
[Mg _{0.75} Al _{0.25}][NO ₃]	US	60	15.5	71.7	87.5	1.2

l_c = espesor del cristalito, S_{BET} = área BET, TEA_{min} = área total externa mínima, MW = microondas, HT = hidrotérmico a 363 K y US = ultrasonido

^a Las muestras de MgAl-NO₃ fueron secadas a 423 K por 5 h antes del análisis BET. Para las muestras de MgAl-CO₃ no se dio información acerca del tratamiento antes del análisis BET.

^b Diámetro promedio asumido del cristalito (d_c) de 150 nm y modelo cúbico del anión.

Table 4.13. Propiedades texturales experimentales de varios HDLs pilareados¹²

HDL-A	x_i^a	x_f^b	S_{BET} (m ² /g)	μPV^c (cm ³ /g)	IPD ^b (nm)	TIA (m ² /g)	TEA _{min} (m ² /g)	TEA _{max} (m ² /g)	TIV (cm ³ /g)
[Mg _{1-x} Al _x][V ₁₀ O ₂₈] ^{6- d, e, f}	0.20	0.31	73	0.011	0.50	1045.1	126.1	215.2	0.152
	0.28	0.38	58	0.008	0.36	995.2	114.6	213.5	0.110
[Mg _{1-x} Al _x][Fe(CN) ₆] ^{3- e, f, g, h}	0.20	0.20	294	0.110	0.56	1596.1	185.9	300.3	0.258
	0.23	0.23	438	0.159	0.48	1607.2	180.8	308.6	0.231
	0.25	0.25	367	0.140	0.43	1614.2	177.6	313.9	0.215
	0.33	0.33	254	0.090	0.29	1640.0	165.8	332.9	0.154
	0.40	0.40	173	0.045	0.20	1659.7	156.7	347.3	0.107
[Mg _{1-x} Al _x][PV ₂ W ₁₀ O ₄₀] ^{5- d, e, f}	0.20	0.34	47	0.003	0.18	656.1	77.3	197.3	0.031
	0.25	0.39	45	0.004	0.10	631.1	69.9	193.7	0.008
	0.34	0.45	63	0.003	0.03	607.0	62.7	190.3	-0.014
[Zn _{1-x} Al _x][PV ₂ W ₁₀ O ₄₀] ^{5- f, i, j, k}	0.21	0.19	166	0.048	0.59	645.5	94.4	177.3	0.121
	0.25	0.25	136	0.032	0.39	618.3	82.5	177.2	0.077
	0.29	0.30	123	0.028	0.26	600.5	74.6	177.1	0.047
	0.33	0.35	98	0.016	0.17	586.0	68.2	177.0	0.024

Descripción de los encabezados como en la Tabla 4.6.

^a x antes de intercalación.

^b x después de intercalación.

^c Volumen de microporos experimental.

^d Síntesis por intercambio aniónico con una emulsión de HDL-NO₃ recién sintetizada.

^e Desgasificación a 423 K durante 16 h bajo vacío.

^f Dimensiones del cristalito asumidas de 150 nm x 10 nm.

^g Síntesis por intercambio aniónico con pre-hinchamiento en agua del HDL-NO₃.

^h m varía entre 7 y 11 ($l_c = 7.8\text{-}12.3$ nm).

ⁱ Síntesis por intercambio aniónico con un HDL-tereftalato (preparado por intercambio aniónico con un HDL-NO₃)

^j Desgasificación a 393 K durante 12 h bajo vacío.

^k m varía entre 5 y 8 ($l_c = 7.6\text{-}12.1$ nm)

4.4. DISCUSION

4.4.1. Distancias interpilares

Se ha obtenido una expresión que relaciona el número de pilares por capa tipo brucita (Y), el diámetro promedio del cristalito del HDL (d_c) y el diámetro del pilar (d_p) con la distancia interpilar (IPD). Esta expresión se derivó de la relación entre el área de una capa tipo brucita hexagonal con el área de una celda convencional hexagonal y está dada por la Ecuación 4. Una ecuación más simple se obtiene de reemplazar las Ecuaciones 1 y 2 en la Ecuación 4:

$$IPD = a\sqrt{(n/x)} - d_p \quad (18)$$

Para un valor de $a = 0.310$ nm, la Ecuación 19 se reduce a:

$$IPD = 0.310\sqrt{(n/x)} - d_p \quad (19)$$

La Ecuación 19 es una relación simple que muestra la dependencia del IPD con variables tales como la carga del pilar (n), la composición (x) del HDL y el diámetro equivalente del pilar (d_p). Así, para pilares con igual geometría y dimensiones, pero distintas cargas, es de esperarse que aquellos que tengan cargas mayores presenten los valores más grandes de IPDs. Esta tendencia se puede observar en la Tabla 4.6 para los aniones con estructura tipo Keggin donde el orden predicho de las IPDs es el siguiente: $[PW_{11}O_{39}]^{7-} > [PV_2W_{10}O_{40}]^{5-} > [PW_{11}Fe(H_2O)O_{39}]^{4-} > [PW_{12}O_{40}]^{3-}$. Otra de las variables que afecta la IPD es el diámetro equivalente del pilar. En este caso, para pilares con igual carga, el orden de las IPDs es inverso al orden de los diámetros equivalentes de los pilares, a mayores diámetros menores IPDs. Por ejemplo, de la Tabla 4.6, la IPD del $[Mg_{0.75}Al_{0.25}][V_{10}O_{28}]^{6-}$ (0.65 nm) es mayor que la IPD del $[Mg_{0.75}Al_{0.25}][H_4Co_2Mo_{10}O_{38}]^{6-}$ (0.49 nm), siguiendo una relación inversa a la de las áreas ocupadas por cada pilar ($0.761 \text{ nm}^2 < 1.052 \text{ nm}^2$). De igual manera se puede analizar el efecto de la relación metálica $M^{3+}/(M^{2+}+M^{3+})$ del HDL sobre las IPDs. De la Ecuación 19 se puede deducir fácilmente que para un pilar dado la IPD será mayor entre menor sea la fracción del metal trivalente (x), tal y como se observa en los ejemplos de la Tabla 4.6.

Los resultados obtenidos de las IPDs para el HDL de $[\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x][\text{Fe}(\text{CN})_6]$ son similares a los mostrados por varios autores. Por ejemplo, Cavalcanti y col.¹⁴ estimaron unas distancias mínimas y máximas de 0.35 y 0.45 nm entre los aniones del HDL $[\text{Mg}_{0.75}\text{Al}_{0.25}][\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$. Los valores estimados con la Ecuación 19 son 0.51 y 0.59 nm para los modelos de anión cilíndrico y cúbico, respectivamente. Nijs y col.⁸ mostraron algunos resultados de las IPDs para el HDL $[\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x][\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$. Por ejemplo, las IPDs para valores de x de 0.25 y 0.35 son alrededor de 0.40 y 0.20 nm, respectivamente (leídos de una gráfica en la referencia original). Los valores obtenidos en el presente capítulo y mostrados en la Tabla 4.6 para un modelo de anión cúbico, son 0.43 y 0.26 nm, respectivamente. Para un modelo cilíndrico son 0.35 y 0.18 nm, respectivamente. Drezdson¹⁵ estimó por medio de modelos idealizados de la celda unidad del HDL de $[\text{Mg}_{0.66}\text{Al}_{0.33}][\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$ que la distancia entre los aniones es lo suficiente grande para acomodar moléculas de agua (~0.29 nm, medido de una figura en la referencia original). De los valores de la Tabla 4.6 o empleando la Ecuación 19, la IPD estimada es 0.44 nm para un modelo de pilar cúbico y 0.33 nm para un modelo de pilar cilíndrico, en concordancia con los resultados de Drezdson.

En ciertas ocasiones el 100 % de intercalación de los pilares no es posible. En este caso, la IPD se puede obtener introduciendo en la Ecuación 2 un término que tenga en cuenta la fracción intercalada (IF): $Y_b = \text{IF} \cdot x \cdot \text{NM}_b / n$. Con esta modificación, la expresión de la IPD es:

$$\text{IPD} = 0.310 \sqrt{(n/(\text{IF} \cdot x))} - d_p \quad (20)$$

La Ecuación 20 indica que si los pilares están uniformemente distribuidos en las láminas de los cristalitos del HDL, la IPD será mayor cuando la fracción intercalada sea menor. No se debe olvidar que en estos casos donde la $\text{IF} < 1$ deben existir otros aniones de compensación para lograr la electroneutralidad del HDL, aunque la presencia de diferentes aniones en la región interlaminar se ha considerado termodinámicamente poco favorable²⁷. El análisis de IPDs para mezclas de aniones interlaminares es algo complejo. Una manera de facilitarlo es introduciendo en la Ecuación 4 los conceptos de carga (n_{ave}) y diámetro ($d_{p_{\text{ave}}}$) promedio de aniones. Si y_i es la relación molar del i-ésimo anión de carga n_i , la carga promedio de los aniones se puede calcular con $n_{\text{ave}} = [\sum(y_i/n_i)]^{-1}$ y $d_{p_{\text{ave}}}$ es menor o

igual a $\Sigma(y_i \cdot dp_i)$. Esta mezcla de aniones interlaminares también afecta las propiedades texturales modificando la masa molecular del cristalito.

En el terreno práctico, la predicción de la IPD en un HDL puede servir para conocer de antemano la viabilidad de su síntesis y las diversas posibilidades que este puede ofrecer como posible material microporoso. Recientemente, Hui y col.²⁸ publicaron la síntesis del HDL de $[\text{Zn}_{0.68}\text{Al}_{0.32}][\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}_{0.11}$. A pesar de haber mostrado caracterizaciones satisfactorias con infrarrojo, análisis elemental y difracción de rayos X, un análisis de la IPD para este anión da como resultado un valor negativo (-0.06 nm). Este resultado indica que la síntesis del HDL totalmente pilareado con el $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ puro no es posible teóricamente. En este caso particular, la presencia de una mezcla de los aniones $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$ y $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ puede ser una explicación más plausible, ya que este último se descompone en $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$ a las condiciones del pH de la síntesis (4.5-5.0) y el anión $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$ presenta valores mucho mayores y positivos de IPDs, tal y como se observan en la Tabla 4.6.

Por otro lado, los valores estimados de IPDs se pueden relacionar directamente con las propiedades microporosas de los HDLs pilareados. Así, aquellos materiales que presenten espaciados interlaminares e IPDs mayores que el diámetro de una molécula de N_2 (~0.37 nm), tendrán una mayor probabilidad de presentar microporosidad. Tal es el caso del HDL de $[\text{Mg}_{0.75}\text{Al}_{0.25}][\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ($h = 0.64$ nm y $\text{IPD} = 0.43$ nm)¹⁰. Basados en consideraciones meramente geométricas y estructurales, podemos considerar que para la obtención de materiales tipo HDL microporosos, un pilar ideal es aquel que posee una relación carga a diámetro equivalente relativamente grande (carga alta, diámetro pequeño) y una altura molecular superior al diámetro de una molécula de N_2 . Con todas estas condiciones, los mejores resultados de microporosidad se deben obtener a valores bajos de x .

4.4.2. Areas externas

Como se observa en la sección 4.2.2 existen varias variables que influyen en los cálculos de las áreas específicas interlaminar y externa de los materiales tipo HDL tales como el modelo geométrico y carga del pilar, la composición, dimensiones y carga del HDL. Para un modelo cúbico del pilar, algunos resultados estimados son presentados en la Tabla 4.6. Algunas dimensiones típicas promedio de un cristalito del HDL descritas por varios autores son $200\text{ nm} \times 20\text{ nm}$ ¹². Estas dimensiones pueden variar y son función principal del método de síntesis y de los tratamientos hidrotérmicos dados al HDL. En este capítulo se han estimado las áreas interlaminares y externas para varios aniones (polioxometalatos, ferricianato, carbonato e hidroxilo) intercalados en HDLs, tomando como base las propiedades estructurales de un cristalito del material tipo HDL. Como se puede observar en la Tabla 4.6 para cristalitos hexagonales con dimensiones de $200\text{ nm} \times 20\text{ nm}$, las áreas interlaminares de los materiales intercalados pueden alcanzar potencialmente valores máximos de hasta $1700\text{ m}^2/\text{g}$ y para las áreas externas de hasta $150\text{ m}^2/\text{g}$. Sin embargo, hasta ahora sólo se han observado valores experimentales máximos de áreas específicas BET de hasta $438\text{ m}^2/\text{g}$ para esta familia de materiales¹¹. Estos resultados indican que aún no se han logrado explotar en su totalidad todas las posibilidades texturales ofrecidas por los HDLs intercalados. De acuerdo con Nijs y col.⁸ algunos fenómenos de bloqueo de los poros interlaminares y de colapso de las láminas tipo brucita ocurridos durante el proceso de intercalación pueden contribuir apreciablemente a la reducción de estos valores estimados. En la Tabla 4.6 también se presentan los resultados de las áreas mínimas y máximas específicas externas del HDL. Los valores máximos de TEA corresponden a todas las posibles contribuciones, la superficie externa y bordes de las capas del HDL, los aniones en los bordes de las láminas del HDL y los aniones presentes en la superficie externa de las capas superior e inferior del cristalito. La TEA mínima no tiene en cuenta la contribución debida a los aniones en las superficies externas del cristalito (superior e inferior). Para los materiales tipo HDL que tengan una distribución uniforme de los aniones en la superficie externa del cristalito con valores de h e IPD mucho mayores que 0.37 nm , los valores de TEA pueden ser cercanos al valor máximo. Por otro lado, cuando los valores de h o IPD

son cercanos o menores que 0.37 nm, la TEA puede tener valores cercanos al valor mínimo. La carga del HDL puede influir de distintas formas en el área específica total del HDL. En las áreas interlaminares, a mayor carga mayor es la concentración de los aniones en la región interlaminar. En términos absolutos esto significa que el área interlaminar del cristalito (TIA·MWC) tomado como base de cálculo debe ser mayor en cuanto mayor sea la carga del HDL. Por ejemplo, para el $[\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x][\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$ ($x = 0.15, 0.25$ y 0.35), los valores de TIA para el cristalito son $1.056 \cdot 10^{-12}$, $1.207 \cdot 10^{-12}$ y $1.358 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2$, respectivamente. Sin embargo, cuando las TIA son expresadas por unidad de carga del HDL, como lo ha propuesto Yun y Pinnavaia²⁹ se obtiene un comportamiento completamente opuesto. A mayor carga del HDL menor las TIAs expresadas en nm^2/e^+ . Por otro lado, cuando las TIAs son expresadas en m^2/g , es difícil establecer una correlación, ya que en este caso la TIA no sólo es función de la geometría y carga del anión, y de las láminas tipo brucita sino también del peso equivalente del HDL intercalado. La diferencia entre las masas moleculares de varios HDLs se puede observar en los valores de las MWCs para distintas cargas del HDL para un mismo anión o para aniones con la misma geometría (i.e. tipo Keggin) mostrados en la Tabla 4.6.

Al considerar el efecto de la carga de aniones con geometrías similares sobre las áreas específicas los resultados son muy similares a los observados para la carga del HDL. A medida que se disminuye la carga del anión, son más los aniones necesarios para lograr la electroneutralidad del HDL, dando como resultado una mayor TIA y TEA en términos absolutos para un cristalito. Por ejemplo, las TIAs de un cristalito para los HDLs de $[\text{Mg}_{0.75}\text{Al}_{0.25}][\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$, $[\text{Mg}_{0.75}\text{Al}_{0.25}][\text{PV}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{5-}$ y $[\text{Mg}_{0.75}\text{Al}_{0.25}][\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ son $1.207 \cdot 10^{-12}$, $1.358 \cdot 10^{-12}$ y $1.490 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2$, respectivamente. Cuando se comparan las TIAs expresadas en nm^2/e^+ , tal y como se muestran en la Tabla 4.7, esta tendencia se mantiene ya que las dimensiones del pilar y la carga del HDL se han mantenido constantes. Ahora bien, cuando se comparan las TIAs de estos materiales expresados en m^2/g , a medida que se disminuye la carga del anión se disminuye la TIA debido a una mayor concentración del anión y por ende una mayor masa molecular del HDL. De los resultados de las Tablas 4.6 y 4.8, cuando se utiliza un modelo cilíndrico en vez del modelo cúbico para el pilar

intercalado, las áreas específicas son similares. Aunque los valores obtenidos de las IPDs son un poco más bajos cuando se emplea el modelo cilíndrico. Similarmente, el efecto que tiene la masa molecular del HDL sobre las propiedades texturales se puede observar en la Tabla 4.9 para distintos metales presentes en las láminas tipo brucita. Las propiedades texturales expresadas por unidad de masa del $[\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x][\text{PV}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{5-}$ serán menores que las del $[\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x][\text{PV}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{5-}$ debido a la mayor masa molecular del Zn en comparación con la del Mg. Cuando se analizan los mismos resultados expresados en nm^2/e^+ , los resultados son iguales para ambos materiales, siempre y cuando las cargas en el HDL sean las mismas. Por ejemplo, la TEA_{max} para los HDLs de $[\text{Zn}_{0.75}\text{Al}_{0.25}][\text{PV}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{5-}$ y $[\text{Mg}_{0.75}\text{Al}_{0.25}][\text{PV}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{5-}$ son iguales a $0.123 \text{ nm}^2/\text{e}^+$. Este resultado es de esperarse ya que al expresar las propiedades texturales por unidad de carga del HDL, no se tiene una dependencia sobre el peso molecular del HDL. En términos absolutos, los resultados de TIA y TEA para el cristalito de los HDLs de $[\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x][\text{PV}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{5-}$ y de $[\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x][\text{PV}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{5-}$ en m^2 son también los mismos.

En las Tablas 4.10 y 4.11 se presentan los resultados de las propiedades texturales estimadas para un HDL de $[\text{Mg}_{0.75}\text{Al}_{0.25}]\text{H}_4\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}]^{6-}$ con tamaños y espesor del cristalito variables. De los resultados de la Tabla 4.10 se puede observar que el espesor del cristalito (l_c) tiene un efecto apreciable sobre las áreas específicas, especialmente sobre la TEA. Así, a valores mayores de l_c se obtienen valores menores de la TIA y la TEA. Es importante notar que en las TEA_{min} y el TEA_{max} (en m^2/g) existe una relación inversamente proporcional al espesor del cristalito. Por ejemplo, la reducción de un 50 % del espesor del cristalito da como resultado un incremento en la TEA de casi el 100 %. Por otro lado el diámetro del cristalito (d_c) también tiene un efecto sobre las áreas específicas, aunque no tan pronunciado como el del espesor del cristalito. De la Tabla 4.11 se observa que la TEA y la TIA alcanzan un valor casi constante cuando d_c sobrepasa los 150 nm.

Algunos estudios de la síntesis de los HDLs realizados por Reichle³⁰⁻³¹ muestran los valores del área específica BET de algunos HDLs de $[\text{Mg}_{0.75}\text{Al}_{0.25}][\text{CO}_3]$ de $120 \text{ m}^2/\text{g}$ para una muestra cristalizada a 338 K durante 18 h y $14 \text{ m}^2/\text{g}$ para una muestra cristalizada a 473 K

durante 18 h. Estos resultados de áreas BET fueron explicados usando un cristalito de dimensiones 200 nm x 10 nm ($TEA_{\min} = 125 \text{ m}^2/\text{g}$) y 1000 nm x 100 nm ($TEA_{\min} = 13 \text{ m}^2/\text{g}$), respectivamente. Sin embargo, estas dimensiones son un poco más grandes que las observadas de los resultados de TEM para estos materiales³⁰⁻³¹, y las dimensiones de 100 nm x 10 nm ($TEA_{\min} = 133.8 \text{ m}^2/\text{g}$) y 500 nm x 50 nm ($TEA_{\min} = 26.2 \text{ m}^2/\text{g}$) son más apropiadas. Además se debe tener en cuenta que solo una fracción de los valores de $TEA_{\min}$ pueden ser medidos experimentalmente por una molécula de prueba como el N_2 . Considerando la Figura 4.2, la fracción de un hexágono cubierta por una molécula de prueba esférica es $\pi/(2\sqrt{3})$. Por lo tanto la $TEA_{\min}$ medible ($mTEA_{\min}$) corresponde a $\pi TEA_{\min}/(2\sqrt{3})$. Debido a que la altura del anión carbonato ($h = 0.27 \text{ nm}$) es más pequeña que 0.37 nm se excluye una contribución al área total debido a los aniones interlaminares y externos. Los valores estimados de $mTEA_{\min}$ para los HDLs de $MgAl-CO_3$ cristalizados a 338 y 473 K son 121.3 y 23.8 m^2/g , respectivamente. Estos valores están en concordancia con los resultados experimentales. Muchos otros trabajos han sido publicados con relación a la síntesis de los HDLs y su caracterización, incluyendo sus características texturales³. Sin embargo, de estos estudios son muy pocos los que presentan una caracterización completa que incluya los tamaños de partícula, el espesor del cristalito, las áreas específicas y los volúmenes de microporos. En la mayoría de los casos, los valores del espesor del cristalito (distancia en el plano basal 00l), que se ha observado en el presente trabajo tiene una influencia apreciable en las áreas específicas de los HDLs, no han sido incluidos a pesar de ser fácilmente calculables, por ejemplo, a partir del difractograma de rayos X por medio de la ecuación de Scherrer³².

En la Tabla 4.1 se puede observar como el área BET de los HDLs puede presentar diferencias apreciables incluso para un mismo material. De acuerdo con Rives³ las diferencias observadas se deben principalmente a los tratamientos dados a la muestra durante la síntesis como procesos de envejecimiento y tratamientos hidrotérmicos, además de los procesos de secado antes del análisis BET. Las diferencias en las áreas BET también pueden explicarse desde un punto de vista estructural considerando las diferencias de las dimensiones promedio de los cristalitos del HDL. Por ejemplo, en la síntesis del HDL de

[Mg_{0.75}Al_{0.25}][CO₃] por el método de la urea, Costantino y col.⁴ obtuvieron un área BET de 24 m²/g. Los tamaños de los cristalitos determinados por microscopía electrónica de barrido (SEM) variaron entre 0.5 y 10 µm. En condiciones similares de síntesis, Oh y col.³³ observaron tamaños promedios de 2 µm. Sin embargo, ninguno de estos autores indicó los valores de espesor del cristalito. La TEA_{min} estimada para un cristalito de dimensiones 2000 nm x 40 nm es 28.8 m²/g y la mTEA_{min} es 26.1 m²/g. Este resultado indica que el espesor del cristalito puede tener un valor cercano a los 40 nm, lo cual está de acuerdo con la alta cristalinidad de estos materiales tal y como se observa en los difractogramas de rayos X publicados para este HDL. Para el resto de los HDLs mostrados en la Tabla 4.1 con excepción del [Mg_{0.75}Al_{0.25}][CO₃] sintetizado en agua/etilenglicol se observan valores de áreas BET de alrededor de 80-90 m²/g. Estos valores de área BET pueden ser estimados para los HDLs de [Mg_{0.75}Al_{0.25}][CO₃] con valores de diámetro del cristalito (d_c) cercanos a los 150 nm y un espesor (l_c) alrededor de 15 nm. Las diferencias observadas con la muestra sintetizada en agua/etilenglicol se pueden explicar por una variación en el tamaño y espesor del cristalito. Una discusión más detallada sobre esta diferencia no es posible ya que en la síntesis de estos HDLs los valores de d_c y l_c no fueron descritos originalmente. Velu y col.⁵ obtuvieron valores del espesor del cristalito para los HDLs de [Mg_{0.77}Al_{0.23}][CO₃] (17.6 nm) y [Mg_{0.81}Al_{0.19}][CO₃] (12.9 nm); las áreas BET de estos materiales son mostrados en la Tabla 4.1. Si se asume un tamaño promedio del cristalito de 150 nm se obtienen valores de mTEA_{min} para estos materiales de 70.9 and 93.7 m²/g, respectivamente. Estos valores estimados son comparables con los resultados experimentales, 92 y 88 m²/g.

Recientemente, Hussein y col.²⁵ y Seida y col.²⁶ estudiaron el efecto que tienen la radiación por microondas y el ultrasonido en la síntesis de los HDLs de MgAl y su efecto sobre las propiedades texturales de estos HDLs. Los primeros autores presentan la evolución del espesor del cristalito (l_c) y el área específica BET de los materiales resultantes con tratamientos hidrotérmicos bajo un campo de microondas utilizando tiempos de exposición entre 0.5 y 10 min. Los resultados experimentales son mostrados en la Tabla 4.12. Los espesores del cristalito obtenidos experimentalmente para los HDLs de [Mg_{0.75}Al_{0.25}][CO₃], [Mg_{0.80}Al_{0.20}][CO₃] y [Mg_{0.86}Al_{0.14}][CO₃] varían entre 13.3-18.9, 9.5-15.4 y 9.0-11.4 nm

para tiempos de exposición al microondas de 0.5 y 10 min, respectivamente, y las áreas BET fueron 80-85, 50-90 y 15-95 m²/g, respectivamente. Asumiendo un diámetro de partícula (d_c) de 150 nm se obtienen los valores estimados de TEA_{min} para estos materiales de 100.6-72.3, 140.7-89.2 y 144.6-118.2 m²/g, respectivamente. Las mayores desviaciones presentadas por las áreas BET de los valores estimados para el menor tiempo de exposición se pueden explicar con base en la menor cristalinidad de las muestras y por un efecto de agregación de los cristalitos del tipo cara-cara o “casa de naipes”¹⁹ dando como resultado una reducción en el área externa total. En este tipo de agregados, por ejemplo, el contacto cara-cara de dos cristalitos parecería formar un “nuevo cristalito” de mayor espesor. Si el espacio interfacial entre estos dos cristalitos no es accesible o muy limitado para una molécula de N₂, entonces el área externa total puede llegar a disminuir hasta en casi un 50 %. Un análisis de la relación TEA_{min}/S_{BET} indica que cuando se obtienen valores altos habría una mayor tendencia a formar agregados con un mayor número de cristalitos en un arreglo del tipo cara-cara. De esta manera, para los resultados mostrados en la Tabla 4.12 hay una mayor formación de este tipo de agregados a menores tiempos de exposición para una misma carga del HDL ($[Mg_{0.86}Al_{0.14}][CO_3]$ -0.5 min = 9.6 > $[Mg_{0.86}Al_{0.14}][CO_3]$ -10 min = 1.2) y a menores valores de x para distintos cargas del HDL ($[Mg_{0.86}Al_{0.14}][CO_3]$ -0.5 min = 9.6 > $[Mg_{0.80}Al_{0.20}][CO_3]$ -0.5 min = 2.8 > $[Mg_{0.75}Al_{0.25}][CO_3]$ -0.5 min = 1.3). Un efecto similar se observa de los resultados de la síntesis del HDL de $[Mg_{0.75}Al_{0.25}][NO_3]$ sometido a procesos hidrotérmicos (363 K) y de ultrasonido. Los resultados de TEA_{min}/S_{BET} para las muestras tratadas hidrotérmicamente (t = 10, 60 y 600 min) son 82.1, 20.3 y 2.1, respectivamente, y para las muestras tratadas con ultrasonido (t = 5, 30 y 60 min) las relaciones TEA_{min}/S_{BET} son 3.3, 1.8 y 1.2, respectivamente. A mayores tiempos del tratamiento (HT o US) la cristalinidad de las muestras y los valores de l_c son mayores, dando como resultado una relación TEA_{min}/S_{BET} tendiente a 1.0. Por lo tanto hay una menor probabilidad de formar agregados del tipo cara-cara, lo que significa que a estas condiciones los valores experimentales del área BET coinciden con las $mTEA_{min}$. Estos HDLs de $[Mg_{0.75}Al_{0.25}][NO_3]$ también han sido sintetizados por Fetter y col.³⁴ utilizando concentraciones altas de metales (2.5 M), tiempos de precipitación relativamente cortos (10 min) y con un tratamiento posterior de la suspensión del HDL con radiación de microondas

durante 5 min. Las áreas resultantes luego de una desgasificación a 373 K durante 2 h, son más bien bajas ($\sim 3 \text{ m}^2/\text{g}$). Las diferencias de las áreas de los HDLs de MgAl-NO_3 con los de MgAl-CO_3 son explicadas por estos autores con base en la mayor densidad de los aniones NO_3^- en el HDL. Según Fetter y col.³⁴ esta alta densidad de aniones NO_3^- impide el acceso de moléculas de N_2 al espacio interlaminar, mientras que para los MgAl-CO_3 donde la densidad del CO_3^{2-} es menor, el N_2 puede difundirse más fácilmente en la región interlaminar del HDL. De los resultados del presente trabajo y con base en un análisis de la literatura estas explicaciones no son del todo satisfactorias. Es cierto que la densidad de los aniones NO_3^- es mayor que la del CO_3^{2-} ya que ambos aniones poseen una geometría similar y una carga distinta, tal y como lo muestran los resultados de IPDs para estos dos materiales. Para el $[\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x][\text{NO}_3]$ ($x = 0.15, 0.25, 0.35$) las IPDs son 0.38, 0.20 y 0.11 nm, respectivamente, mientras que para el $[\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x][\text{CO}_3]$ ($x = 0.15, 0.25, 0.35$) las IPDs son 0.72, 0.46 y 0.32 nm, respectivamente. A pesar de que las IPDs del HDL de CO_3^{2-} pueden ser lo suficientemente grandes para permitir el paso de moléculas de N_2 , sería erróneo pensar que estas pueden difundirse en el espacio interlaminar ya que la distancia interlaminar para el anión CO_3^{2-} es 0.27. Incluso si comparamos las masas moleculares equivalentes de dos cristallitos de iguales dimensiones de los HDLs de NO_3^- y CO_3^{2-} , los valores obtenidos son similares. Una explicación más satisfactoria de los resultados de Fetter y col.³⁴ tendría que ver con la baja cristalinidad de los materiales sintetizados junto con una alta aglomeración de los cristallitos. Las propiedades de otros HDLs de NO_3^- y CO_3^{2-} también han sido publicadas en la literatura. Por ejemplo, Velu y col.³⁵ sintetizaron los HDLs de $[\text{Zn}_{0.64}\text{Al}_{0.36}][\text{CO}_3]$ y $[\text{Zn}_{0.63}\text{Al}_{0.37}][\text{NO}_3]$. Los espesores del cristallito (l_c) y las áreas BET (leídas de una gráfica en la referencia original) fueron 25.2 y 18.0 nm, y 45 y 32 m^2/g , respectivamente. Si se asume un diámetro de cristallito de 150 nm las $\text{TEA}_{\min}$ medibles experimentalmente ($\text{mTEA}_{\min}$) son 35.6 y 48.6 m^2/g , respectivamente. Estos valores son comparables con los resultados experimentales.

Aunque los resultados del modelo mostrado en el presente estudio son aplicables a HDLs del tipo $[\text{M}^{2+}_{1-x}\text{M}^{3+}_x(\text{OH})_2][\text{A}^{n-}_{x/n}]$, también se han encontrado resultados experimentales similares para las propiedades texturales de los HDLs del tipo $[\text{M}^{+}_{1-x}\text{M}^{3+}_x(\text{OH})_2]^{(2x-1)+}$.

$[A^{n-}_{(2x-1)/n}]^{36}$. Ulibarri y col.³⁷ estudiaron las propiedades texturales del HDL de $[Li_{0.33}Al_{0.67}(OH)_2]^{0.33}[A^{n-}_{0.33/n}]$ como función del tiempo y de la temperatura del tratamiento hidrotérmico. Los resultados experimentales indican que a medida que se incrementa el tiempo del tratamiento hidrotérmico a una temperatura de 403 K, el espesor del cristalito aumenta. Los valores del espesor del cristalito variaron de 2.4 nm para una muestra sin tratar hidrotérmicamente hasta un valor de 31.9 nm para una muestra tratada durante 48 h. Las áreas BET de estas muestras varían desde 55.5 hasta 5.5 m²/g, respectivamente. Estos resultados siguen la misma tendencia observada para los HDLs del tipo $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2][A^{n-}_{x/n}]$, donde a medida que se incrementa el valor del espesor del cristalito la TEA_{min} disminuye. También se observa un comportamiento similar con la temperatura a la cual se lleva el tratamiento hidrotérmico. A mayor temperatura del tratamiento hidrotérmico a un tiempo constante de 48 h, mayor es el espesor del cristalito del HDL dando como resultado la reducción del área BET.

La intercalación de aniones polioxometalatos (POMs) en los HDLs ha sido ampliamente estudiada, especialmente por el potencial que presentan estos materiales como catalizadores y adsorbentes con selectividad de forma². Varios métodos de intercalación de los POMs en los HDLs han sido descritos en la literatura, entre ellos se encuentran la síntesis directa²⁹, el intercambio aniónico directo³⁸⁻³⁹, el intercambio aniónico por eliminación ácida¹⁵ y la reconstrucción de la estructura del HDL⁴⁰⁻⁴¹. Recientemente, Nijs y col.¹² realizaron un estudio de las propiedades microporosas de estos materiales intercalados. Algunos de los resultados de este estudio son mostrados en la Tabla 4.13. En el caso de los HDLs de $[Mg_{1-x}Al_x][V_{10}O_{28}]$ y $[Mg_{1-x}Al_x][PV_2W_{10}O_{40}]$ los autores no indicaron valores del diámetro promedio (d_c) ni del espesor del cristalito. Para propósitos del cálculo de las propiedades texturales se han asumido dimensiones del cristalito de 150 nm x 10. Como se puede observar de los resultados de la Tabla 4.13 para el $[Mg_{1-x}Al_x][V_{10}O_{28}]$ los valores de TEA_{min} son casi el doble del valor del área BET. Este resultado puede indicar que el área BET es debida principalmente al área externa del cristalito del HDL. El por qué el área BET es menor que la TEA_{min} se podría explicar por la formación de agregados del tipo cara-cara o por un espesor de cristalito mayor de 10 nm. En el caso del HDL de

$[\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x][\text{PV}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]$, las TEA_{min} estimadas con el modelo son más cercanas a las áreas BET, pero aún mayores. Nuevamente, una diferencia en el espesor del cristalito puede explicar estas variaciones. En estos dos materiales intercalados se puede decir que no hay formación de microporos interlaminares, incluso para el $[\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x][\text{V}_{10}\text{O}_{28}]$ que presenta una IPD de 0.50 nm, ya que en el material sintetizado es muy probable la existencia de otras especies intercaladas de isopolivanadatos de cargas menores que harían más difícil el acceso a la región interlaminar. Para el HDL de $[\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x][\text{PV}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]$ ($x_f = 0.34, 0.39, 0.45$) se pueden observar valores de IPDs pequeñas (0.18, 0.10 y 0.03 nm). Este resultado se pueden entender si tenemos en cuenta que los valores de x 's del HDL original ($x = 0.20, 0.25, 0.34$) son mucho menores que las del material intercalado final debido a una disolución parcial del Mg de las láminas tipo brucita. Estas fallas en la estructura laminar podrían ser utilizadas por el POM como sitios de intercambio, y según Nijs y col.⁹ esto explicaría porque se obtienen en algunos casos distancias interlaminares menores de las esperadas. De esta manera las IPDs del HDL de $[\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x][\text{PV}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]$ deben ser calculadas para valores de x entre los respectivos x_i y x_f . Las IPDs obtenidas son 0.55-0.18, 0.39-0.10 y 0.18-0.03 nm, respectivamente. Además, tampoco se puede excluir la posibilidad de una descomposición del $[\text{PV}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{5-}$ en otros POMs del tipo Keggin los cuales podrían también estar intercalados en el HDL.

En los HDLs de $[\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x][\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ y $[\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x][\text{PV}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]$ se encontró que los espesores del cristalito varían entre 7.8-12.3 y 7.6-12.1 nm, respectivamente⁹. Así, se ha tomado un valor promedio de 10 nm como base para los cálculos de las propiedades texturales de estos materiales. Además, el diámetro del cristalito (d_c) se ha asumido como 150 nm. Con estas dimensiones las propiedades texturales estimadas están dadas en la Tabla 4.13. Para el $\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x-[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ se observan valores de TEA_{min} menores que el del área BET. Esta área BET aumenta a medida que disminuyen los valores de x , estando de acuerdo con los valores obtenidos de las IPDs. Estos resultados junto con los del volumen de microporos son un indicativo de la presencia de microporosidad en estos HDLs. Las áreas BET registran un valor máximo a un x de 0.23 por debajo del cual comienzan a disminuir. Esta disminución no está de acuerdo con la teoría. Según Nijs¹² esta disminución

del área BET se puede atribuir a la pérdida de cristalinidad del HDL a las condiciones de desgasificación de la muestra debido a una baja estabilidad térmica de los HDLs pilareados a bajos valores de x . Por otro lado, un fenómeno de agregación de estos materiales poco cristalinos puede contribuir especialmente a una disminución del área externa del material. Si se asume que el área externa de estos materiales intercalados presenta un valor cercano al TEA_{min} , entonces las áreas de los microporos pueden ser calculados basados en los datos experimentales. Se puede observar que las áreas interlaminares experimentales sólo alcanzan un máximo del 16 % del valor teórico. Por un lado, esto se puede entender si el valor de la IPD se toma como un valor promedio. Por ejemplo, el material $[Mg_{0.75}Al_{0.25}][Fe(CN)_6]^{3-}$ que tiene un área BET de $367 \text{ m}^2/\text{g}$ y una estabilidad térmica relativamente alta a las condiciones de desgasificación presenta un IPD de 0.43 nm. Así, si asumimos que las IPDs en este HDL presentan una distribución normal centrada en un valor promedio de 0.43 nm con una desviación estándar de 0.05 nm, se puede establecer que el número de IPDs mayores de 0.37 nm corresponde aproximadamente al 88 % del total. De esta manera, no todos los poros interlaminares formados en el HDL serán accesibles a las moléculas de N_2 . Los valores relativamente bajos de las áreas interlaminares también se pueden entender si tenemos en cuenta que las IPDs estimadas y el espaciado interlaminar (h) para el anión ferricianato son menores que 0.74 nm (dos veces el diámetro de una molécula de N_2). Por esta razón, sólo una fracción del área interlaminar total (TIA) teórica puede ser medida experimentalmente.

4.4.3. Areas interlaminares

Para estimar la fracción de la TIA que puede ser medida experimentalmente se asume una capa tipo brucita con la geometría de un paralelogramo equilátero. Este modelo se ilustra esquemáticamente en la Figura 4.8. Cuando los valores de IPD están entre 0.37 y 0.74 nm, la ecuación para estimar la fracción de la TIA que puede ser medida experimentalmente (FIA_{mea}) se puede obtener de la siguiente manera. Dos tipos distintos de “espacios vacíos” se pueden identificar: el primer tipo se encuentra entre los pilares en una misma fila y el segundo tipo se encuentra entre dos filas de pilares. El número total de espacios vacíos

disponibles para el primer tipo esta dado por $NP_s(NP_s-1)$ y para el segundo tipo por $(2NP_s-1)(NP_s-1)$, respectivamente. NP_s es el número de pilares en uno de los lados de la estructura en la Figura 4.8. La fracción de TIA que puede ser medida experimentalmente está dada por la relación entre el área medida por moléculas de N_2 y el área teórica. Esta relación expresada como función de NP_s es: $[A_{N_2}NP_s(NP_s-1) + A_{N_2}(2NP_s-1)(NP_s-1)] / [IPD^2NP_s(NP_s-1)\sqrt{3} + 2d_phNP_s(NP_s-1) + IPD^2(2NP_s-1)(NP_s-1)\sqrt{3} + d_ph(2NP_s-1)(NP_s-1)]$. Simplificando los términos comunes y además para valores de $NP_s \gg 1$ se obtiene la siguiente ecuación:

$$FIA_{mea} = 3A_{N_2}/(3\sqrt{3}IPD^2 + 4d_ph) \quad (21)$$

Donde A_{N_2} es el área transversal de una molécula de nitrógeno (0.163 nm^2). Usando la Ecuación 21, la fracción de TIA que puede ser experimentalmente medida para el HDL de $[Mg_{0.77}Al_{0.23}][Fe(CN)_6]^{3-}$ corresponde aproximadamente a 17 %, es decir $273.2 \text{ m}^2/\text{g}$. Comparando este resultado con el valor experimental del área de microporos de $257 \text{ m}^2/\text{g}$, se puede decir que los resultados del modelo explican adecuadamente los valores obtenidos experimentalmente para el HDL de $[Mg_{0.77}Al_{0.23}][Fe(CN)_6]^{3-}$. En el caso del $[Zn_{1-x}Al_x][PV_2W_{10}O_{40}]$ también se obtienen áreas BET mayores que la TEA_{min} , y junto con los valores de los volúmenes de microporos experimentales se puede decir que existe microporosidad en estos materiales. Así mismo, las áreas BET muestran una tendencia al aumento a medida que se disminuyen los valores de x . Si estimamos las áreas de microporos de la diferencia $S_{BET} - TEA_{min}$, se puede observar que sólo se alcanza un 11 % del valor teórico de la TIA. Estas diferencias se pueden explicar usando argumentos similares a los empleados en los materiales $[Mg_{1-x}Al_x][Fe(CN)_6]^{3-}$.

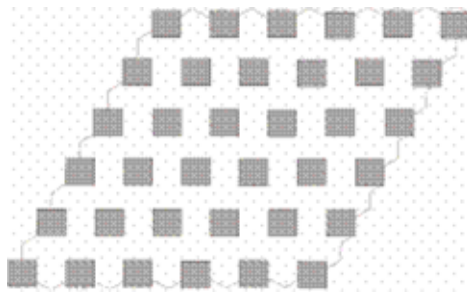


Figura 4.8. Modelo de una capa tipo brucita con aniones cúbicos igualmente espaciados

4.4.4. Volúmenes libres interlaminares

Algunos resultados estimados de los volúmenes libres interlaminares (TIVs) para varios materiales tipo HDL intercalados con un cristalito de dimensiones ($d_c \times l_c$) 200 nm x 20 nm son mostrados en la Tabla 4.6. En todos los casos, como es de esperarse, el TIV disminuye a medida que la carga del HDL (x) aumenta, como resultado del incremento en el número de los aniones en la región interlaminar. Cuando se comparan aniones de igual carga, para iguales valores de x , el TIV es menor para el anión más voluminoso. Por ejemplo, el HDL $[\text{Mg}_{0.75}\text{Al}_{0.25}][\text{H}_4\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}]^{6-}$ (0.138 cm³/g) tiene un TIV estimado menor el HDL $[\text{Mg}_{0.66}\text{Al}_{0.33}][\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$ (0.210 cm³/g). Por otro lado, si comparamos aniones de similar volumen molecular intercalados en HDLs de igual carga, los TIVs estimados serán mayores para los aniones de mayor carga, como resultado de una reducción de la densidad de los mismos en la región interlaminar. Si dos aniones de carga similar son comparados, el TIV es menor para el anión más voluminoso. Por ejemplo, el HDL de $[\text{Mg}_{0.75}\text{Al}_{0.25}][\text{H}_4\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}]^{6-}$ (0.138 cm³/g) tiene un TIV menor que el HDL de $[\text{Mg}_{0.66}\text{Al}_{0.33}][\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$ (0.210 cm³/g). Por otro lado, si comparamos aniones de volumen molecular similar intercalados en HDLs de igual carga los TIVs estimados serán mayores para los aniones de mayor carga. De esta manera, para la serie de aniones tipo Keggin mostrados en la Tabla 4.6, los TIVs estimados siguen la siguiente tendencia: $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-} > [\text{PV}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{5-} > [\text{PW}_{11}\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}]^{4-} > [\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$. Independientemente del modelo de anión utilizado, los TIVs obtenidos para un material dado son los mismos, ya que en ambos casos el área ocupada por el anión permanece constante. Si se estudia el efecto que tienen diferentes metales en las capas tipo brucita del HDL sobre los TIVs se puede observar que los menores valores de TIVs son para los HDLs que contienen los metales más pesados en las capas tipo brucita debido al efecto que tiene la masa molecular del HDL sobre los TIVs expresados en cm³/g. En términos absolutos el TIV_c (en cm³) es el mismo siempre y cuando la carga del HDL sea la misma. Por ejemplo, el $[\text{Zn}_{0.75}\text{Al}_{0.25}][\text{PV}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{5-}$ y el $[\text{Mg}_{0.75}\text{Al}_{0.25}][\text{PV}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{5-}$ presentan el mismo valor de TIV_c = 1.678·10⁻¹⁶ cm³. Un resultado similar se obtiene cuando se comparan los TIVs expresados por unidad de carga (nm³/e⁺) ya que la carga del HDL es la misma en ambos materiales. El efecto de las

dimensiones del cristalito se puede observar en las Tablas 4.10 y 4.11. Para el $[\text{Mg}_{0.75}\text{Al}_{0.25}][\text{H}_4\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}]$ con un diámetro de cristalito constante (d_c), a medida que se aumenta el espesor del cristalito (l_c), el valor del TIV aumenta alcanzando un valor casi constante para valores por encima de 25 nm. El mismo resultado se obtiene cuando las unidades del TIV son expresados en nm^3/e^+ ya que el factor de conversión g/e^+ , $\text{MWC}/(\text{NM}\cdot\text{x}\cdot\text{m})$, sólo es función de la carga y de la masa molecular del HDL. Para este mismo material, si se mantiene constante el espesor del cristalito y se modifica su diámetro promedio, el TIV estimado no sufre ningún cambio. Al igual que en la TIA, el espesor del cristalito presenta un efecto más pronunciado sobre los TIVs que el diámetro del cristalito. Sin embargo, en el caso de los TIV_c 's obtenidos en las Tablas 4.10 y 4.11 si se observa un incremento constante en el volumen libre interlaminar del cristalito a medida que se incrementan los valores de d_c o l_c .

Si queremos comparar el TIV de diferentes materiales tipo HDLs intercalados con iguales dimensiones del cristalito, se pueden utilizar tres diferentes estrategias: utilizando el TIV expresado en cm^3/g , en nm^3/e^+ o en cm^3 . Por ejemplo, de la Tabla 4.7 para los HDLs de $[\text{Mg}_{0.75}\text{Al}_{0.25}][\text{A}^n]$, el orden de los aniones que presentan los cinco mayores TIVs en cm^3/g es: $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ (0.231) > $[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$ (0.210) > $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$ (0.175) > $[\text{OH}]^-$ (0.171) > $[\text{CO}_3]^{2-}$ (0.145); en nm^3/e^+ : $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$ (0.180) > $[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$ (0.138) > $[\text{PV}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{5-}$ (0.125) > $[\text{H}_4\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}]^{6-}$ (0.119) > $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ (0.118) y en $\text{cm}^3 \cdot 10^{16}$: $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$ (2.426) > $[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$ (2.294) > $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ (2.078) > $[\text{OH}]^-$ (2.015) > $[\text{H}_4\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}]^{6-}$ (1.849).

En la Tabla 4.13 se presentan los resultados experimentales de los volúmenes de microporos de varios HDLs pilareados. La relación $\mu\text{PV}/\text{TIV}$ de estos materiales presenta valores entre 7 y 69 %. El máximo valor es obtenido por el $[\text{Mg}_{0.77}\text{Al}_{0.23}][\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$. Este resultado se puede explicar al tener en cuenta la medición del volumen de microporos con una molécula de prueba como el N_2 , ya que cuando las IPDs y los espaciados interlaminares se encuentran entre 0.37 y 0.74 nm no es posible medir experimentalmente todo el TIV teórico. En este caso se puede derivar una expresión similar a la Ecuación 21

para determinar la fracción del TIV que puede ser medido experimentalmente (FIV_{mea}): $[V_{N_2}NP_s(NP_s-1) + V_{N_2}(2NP_s-1)(NP_s-1)] / [(\sqrt{3}/2)IPD^2 hNP_s(NP_s-1) + (\sqrt{3}/2)IPD^2h(2NP_s-1)(NP_s-1)]$. Simplificando términos y para $NP_s \gg 1$ se obtiene la siguiente expresión:

$$FIV_{\text{mea}} = 2V_{N_2}/(\sqrt{3}IPD^2h) \quad (22)$$

V_{N_2} es el volumen de una molécula de N_2 , calculado de la densidad líquida de N_2 en su punto de ebullición (0.808 g/cm^3). La Ecuación 22 es válida para valores de IPDs y h entre 0.37 y 0.74 nm. Para el $[Mg_{0.77}Al_{0.23}][Fe(CN)_6]^{3-}$ la fracción máxima del TIV que puede ser medido es cerca del 45 %. Sin embargo, el valor experimental es 69 %. Este resultado se podría explicar con la presencia de IPDs $> 0.74 \text{ nm}$ y con una contribución al volumen de microporos proveniente del área externa, de los mesoporos o ambos⁴².

4.4.5. Otras propiedades

Otras de las propiedades de los HDLs que pueden ser estimadas en el presente trabajo son la fracción molar de los aniones en la superficie externa del cristalito y las densidades aparente y verdadera del HDL. La fracción molar de los aniones en la superficie externa del cristalito (XA_E) es una variable muy importante en los HDLs pilareados especialmente cuando ellos son utilizados como catalizadores. Por ejemplo, en los HDLs pilareados con polioxometalatos, el polioxometalato generalmente juega el papel de sitio activo en el proceso catalítico. En catálisis, la actividad catalítica puede ser expresada en velocidades “turnover” (TOR), moléculas que reaccionan por sitio activo por unidad de tiempo. En los compuestos HDL-POM las TORs se han calculado típicamente basadas en el total de los POMs presentes en el HDL¹³. Sin embargo, muchas de las moléculas de los reactivos son demasiado grandes como para acceder a la región interlaminar. De esta manera es muy probable que las reacciones sean llevadas a cabo en la superficie externa del HDL. En el presente trabajo se utiliza la Ecuación 15 para el cálculo de la fracción de aniones externos. Esta ecuación toma en cuenta las contribuciones debidas a los aniones en las capas externas superior e inferior, así como los aniones presentes en los bordes del cristalito. La ecuación 15 se basa en la suposición de que existen suficientes aniones interlaminares en cada capa (Y) para equilibrar la carga del HDL (x). Así, el número de aniones totales presentes en la

capa externa superior e inferior necesarios para lograr la electroneutralidad es Y. Como se puede notar de la Ecuación 15, el XA_E es una función de las dimensiones y carga del HDL y del anión intercalado. Los resultados de los XA_E para varios aniones intercalados en un HDL de $Mg_{0.75}Al_{0.25}$, con dimensiones del cristalito de 200 nm x 20 nm son mostrados en la Tabla 4.8. Se puede observar que los valores de XA_E para los POMs intercalados pueden variar entre 8.7 y 10.3 %, y para el anión ferricianato es 7.6 %. El efecto de la carga del HDL sobre la XA_E se puede observar en la Tabla 4.9. Así, a mayor carga del HDL se nota una pequeña reducción en los valores de XA_E 's. Los resultados de XA_E para el $[Mg_{0.75}Al_{0.25}][H_4Co_2Mo_{10}O_{38}]$ con un cristalito de diámetro constante (d_c) y un espesor variable (l_c) son mostrados en la Tabla 4.10. Se puede notar que los valores de XA_E disminuyen a medida que se incrementa el espesor del cristalito. Una tendencia similar se observa cuando el diámetro del cristalito se incrementa y el espesor del cristalito se mantiene constante, aunque a valores de d_c por encima de 300 nm la variación del XA_E es muy ligera.

La densidad es una de las propiedades de los HDLs que ha sido estudiada muy poco. Generalmente se han asumido valores de densidad cercanos a los 2.00 g/cm^3 . Sin embargo, este valor puede variar apreciablemente dependiendo del anión intercalado. Tal y como se deriva de las Ecuaciones 16 y 17, la densidad aparente es una función de las dimensiones y de la masa molecular del cristalito del HDL. La densidad verdadera también es función del volumen libre interlaminar. Los cálculos de densidad son mostrados en la Tabla 4.8 para los HDLs de $[Mg_{0.75}Al_{0.25}][A]$ con cristalitos de dimensiones 200 nm x 20 nm indican que los valores de la densidad aparente varían de 1.30 g/cm^3 para el $[Mg_{0.75}Al_{0.25}][Fe(CN)_6]$ hasta 3.00 g/cm^3 para el $[Mg_{0.75}Al_{0.25}][PW_{11}Fe(H_2O)O_{39}]$. Los valores de densidad verdadera varían de 1.86 g/cm^3 para el $[Mg_{0.75}Al_{0.25}][Fe(CN)_6]$ hasta 3.51 g/cm^3 para el $[Mg_{0.75}Al_{0.25}][PW_{11}Fe(H_2O)O_{39}]$. Los cálculos de densidad para el HDL de $[M^{2+}_{1-x}Al_x][PV_2W_{10}O_{40}]$ ($M^{2+} = Mg, Zn$) con dimensiones del cristalito de 200 nm x 20 nm están dados en la Tabla 4.9. Para ambos materiales las densidades aparente y verdadera son mayores a mayor carga del HDL. Por otro lado, las densidades del $[Zn_{1-x}Al_x][PV_2W_{10}O_{40}]$ son mayores que las del $[Mg_{1-x}Al_x][PV_2W_{10}O_{40}]$ debido a la mayor masa molecular del Zn con respecto al Mg. Los

resultados de las densidades del HDL de $[\text{Mg}_{0.75}\text{Al}_{0.25}][\text{H}_4\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}]$ como función del diámetro y espesor del cristalito son presentados en las Tablas 4.10 y 4.11. Por un lado, la variación del diámetro del cristalito (d_c) no presenta ningún efecto sobre los valores de las densidades, la densidad aparente es más grande cuando se incrementa el espesor del cristalito (l_c) mostrando muy poca variación a valores de l_c por encima de 30 nm y alcanzando un valor casi constante por encima de los 50 nm. Los valores de densidad verdadera también aumentan a medida que se incrementa el espesor del cristalito, aunque las variaciones son mayores que las observadas para la densidad aparente.

4.5. CONCLUSIONES

En el presente capítulo se han obtenido varias ecuaciones sencillas con las cuales es posible calcular diferentes propiedades texturales de los compuestos tipo HDL. Estas predicciones se han realizado tomando como base las propiedades de un cristalito del HDL y del anión interlaminar. Una de las ventajas principales de este procedimiento es la correlación de las propiedades texturales con propiedades del HDL fácilmente medibles, como lo son el espesor (espaciado en el plano basal 001) y el diámetro promedio del cristalito. Los resultados obtenidos con este modelo son comparables con los resultados experimentales de las áreas BET y los volúmenes de microporos. En los casos en que el HDL posee una pobre cristalinidad, los valores de áreas BET no se ajustan a los resultados del modelo. Estas divergencias, sin embargo, son explicadas con base en la formación de aglomerados del tipo cara-cara observados en algunos HDLs. Tomando en cuenta los resultados obtenidos por el modelo y el método para la determinación experimental de las isothermas de adsorción se ha podido explicar satisfactoriamente los resultados obtenidos para el HDL de $[\text{Mg}_{0.77}\text{Al}_{0.23}][\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, que hasta ahora es el HDL intercalado con mayor área BET. También se ha demostrado que las propiedades texturales tales como el área y los volúmenes libres interlaminares expresados por unidad de carga dan mejores resultados que cuando se expresan por unidad de peso y pueden ser utilizados para la comparación de diferentes tipos de HDLs. Por otro lado, los resultados de la predicción de las densidades de los HDLs indican que es posible obtener información textural del cristalito a partir de la

medición experimental de la densidad aparente y verdadera de los HDLs. En general, los resultados del presente estudio contribuyen a un mejor entendimiento de las propiedades texturales de los materiales tipo HDL, proporcionando al mismo tiempo algunas ecuaciones para su predicción. Estos resultados también sirven de ayuda para la síntesis de HDLs con propiedades texturales que se pueden ajustar a aplicaciones específicas.

4.6. REFERENCIAS

1. Cavani, F.; Trifiro, F.; Vaccari, A.; *Catal. Today* **1991**, *11*, 173.
2. Rives, V.; Ulibarri, M. A.; *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *181*, 61.
3. Rives, V.; En *Layered Double hydroxides: Present and Future*, Rives, V., ed.; Nova Science publishers, Inc: New York, 2001, p. 229.
4. Costantino, U.; Marmottini, F.; Nocchetti, M.; Vivani, R.; *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1439.
5. Velu, S.; Suzuki, K.; Okasaki, M.; Osaki, T.; Tomura, S.; Ohashi, F.; *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 2163.
6. Malherbe, F.; Forano, C.; Besse, J. P.; *Microporous Mesoporous Mater.* **1997**, *10*, 67.
7. Schoonheydt, R. A.; Pinnavaia, T.; Lagaly, G.; Gangas, N.; *Pure Appl. Chem.* **1999**, *71*, 2367.
8. Nijs, H.; de Bock, M.; Maes, N.; Vansant, E. F.; *J. Porous Mater.* **1999**, *6*, 307.
9. Nijs, H.; Cool, P.; Vansant, E. F.; *Interface Sci.* **1997**, *5*, 83.
10. Nijs, H.; de Bock, M.; Vansant, E. F.; *Microporous Mesoporous Mater.* **1999**, *30*, 243.
11. Nijs, H.; de Bock, M.; Vansant, E. F.; *J. Porous Mater.* **1999**, *6*, 101.
12. Nijs, H.; *Tesis de Doctorado*, Universiteit Antwerpen, Belgica, **1999**.
13. Gardner, E. A.; Yun, S. K.; Kwon, T.; Pinnavaia, T. J.; *Appl. Clay. Sci.* **1998**, *13*, 479.
14. Cavalcanti, F. A. P.; Schutz, A.; Biloen, P.; En *Preparation of Catalysts IV*, Delmon, P.; Jacobs, P. A.; Poncelet, G., Eds.; *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 31, Elsevier: Amsterdam, 1987, p.165.
15. Drezdson, M. A.; *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 4628.

16. De Boer, J. H.; En *Surface Area Determination*, Everett, D. H.; Ottewill, R. H., Eds.; Butterworths: London, 1970, p. 7.
17. Allman, R.; *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1968**, 24, 972.
18. De Roy, A.; Forano, C.; Besse, J. P.; En Ref. 3, p. 1.
19. Yun, S. K.; Pinnavaia, T. J.; *Chem. Mater.* **1995**, 7, 348.
20. Brown, G. M.; Noe-Spirlet, M. R.; Busing, W. R.; Levy, H. A. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1977**, 33, 1038.
21. Nolan, A. L.; Allen, C. C.; Burns, R. C.; Craig, D. C.; Lawrance, G. A.; *Aust. J. Chem.* **1988**, 51, 825.
22. Evans, H. T. Jr.; *Inorg. Chem.* **1966**, 5, 967.
23. Morosin, B.; *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1978**, 34, 3730.
24. Shannon, R. D.; *Acta Crystallogr., Sect. A: Cryst. Phys., Diffr., Theor. Gen. Cryst.* **1976**, 32, 751.
25. Hussein, M. Z. B.; Zainal, Z.; Tat, O. W. S.; Ibrahim, R.; *Oriental J. Chem.* **1999**, 15, 23.
26. Seida, Y.; Nakano, Y.; Nakamura, Y.; *Clays Clay Miner.* **2002**, 50, 525.
27. Kwon, T.; Pinnavaia, T. J.; *Chem. Mater.* **1989**, 1, 381.
28. Hui, J. B.; Liu, Q. F.; Ma, Y. X.; Liu, H. Z.; Li, L. S.; Xu, R. R.; *Chin. J. Process Eng.* **2001**, 1, 52.
29. Yun, S. K.; Pinnavaia, T. J.; *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 6853.
30. Reichle, W. T.; *Solids State Ionics* **1986**, 22, 135.
31. Reichle, W. T.; Kang, S. Y.; Everhardt, D. S.; *J. Catal.* **1986**, 101, 352.
32. Suryanarayana, C.; Grant Norton, M.; *X-Ray Diffraction: A Practical approach*; Plenum Press: New York, 1998, p. 207.
33. Oh, J. M.; Hwang, S. H.; Choy, J. H.; *Solids State Ionics* **2002**, 151, 285.
34. Fetter, G.; Olguin, M. T.; Bosch, P.; Bulbulian, S.; *J. Porous Mater.* **2000**, 7, 469.
35. Velu, S.; Ramkumar, V.; Narayanan, A.; Swamy, C. S.; *J. Mater. Sci.* **1997**, 32, 957.
36. Ulibarri, M. A.; Hernandez, M. J.; *Mater. Chem. Phys.* **1986**, 14, 569.
37. Ulibarri, M. A.; Cornejo, J.; Hernandez, M. J.; *J. Mater. Sci.* **1987**, 22, 1168.

38. Kwon, T.; Tsigdinos, G. A.; Pinnavaia, T. J.; *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 3653.
39. Dimotakis, E. D.; Pinnavaia, T. J.; *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 2393.
40. Chibwe, K.; Jones, W.; *Chem. Mater.* **1989**, *1*, 489.
41. Narita, E.; Kaviratna, P.; Pinnavaia, T. J.; *Chem. Lett.* **1991**, 805.
42. Sing, K. S. W.; En Ref. 16, p. 25.

Capítulo V: Intercalación del Anión Decamolibdodicobaltato(III) en Hidróxidos Dobles Laminare

La intercalación del anión decamolibdodicobaltato(III) ($[\text{Co}_2\text{Mo}_{10}]$) en hidróxidos dobles laminare (HDL) de MgAl se llevó a cabo por medio de una reacción de intercambio aniónico usando como materiales precursores los HDLs de MgAl-OH (meixnerita). La síntesis de HDLs intercalados con $[\text{Co}_2\text{Mo}_{10}]$ puros y cristalinos requiere de un balance entre las diferentes condiciones de reacción de manera que los aniones $[\text{Co}_2\text{Mo}_{10}]$ y las capas del HDLs sean estables a las reacciones de hidrólisis. Estas condiciones de intercalación se han logrado en este trabajo usando precursores del tipo meixnerita con relaciones molares de Al/(Mg+Al) mayores de 0.33, un pH de reacción de alrededor de 4.7, y un medio no acuoso de reacción (etanol/agua 40 % vol) a 353 K, con un tiempo de intercambio de 1 h. La estructura y composición de los compuestos intercalados se estableció con medidas de análisis elemental, difracción de rayos X en polvos, espectroscopias de infrarrojo y Raman, métodos térmicos, experimentos de rehidratación, microscopías electrónicas de barrido y transmisión, y estudios de adsorción/desorción de N_2 . En los HDLs intercalados con $[\text{Co}_2\text{Mo}_{10}]$ se observaron espaciados interlaminares de 0.74 y 0.97 nm correspondientes con dos orientaciones diferentes del anión en las interláminas del HDL. El anión $[\text{Co}_2\text{Mo}_{10}]$ intercalado es estable hasta 523 K y la estructura de las láminas es estable hasta 573 K, sin embargo la morfología de los materiales intercalados se retiene hasta temperaturas de 773 K.

Palabras claves: Hidróxidos dobles laminare; hidrotalcitas; polioxometalatos; heteropolicompuestos; intercalación.

5.1. INTRODUCCION

Los hidróxidos dobles laminares (HDLs) representan una clase muy importante de sólidos iónicos, los cuales son particularmente útiles para la síntesis de materiales laminares pilareados. Estos HDLs son generalmente representados por la fórmula: $[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(OH)_2]^{x+} (A_{x/n}^{n-}) \cdot mH_2O$, donde M^{2+} es un catión divalente y M^{3+} es un catión trivalente, x es la relación molar $M^{3+}/(M^{2+}+M^{3+})$ y A^{n-} puede ser casi cualquier anión intercalante¹. En la última década se ha prestado gran atención a la intercalación de aniones polioxometalatos (POMs) voluminosos en HDLs dados sus grandes potencialidades como catalizadores con selectividad de forma²⁻⁴ y como conductores protónicos novedosos en aplicaciones electroquímicas⁵. Varios métodos para la intercalación de POMs en materiales tipo HDL han sido desarrollados entre los cuales se encuentran los métodos basados en intercambio aniónico usando diferentes precursores ($A = NO_3^-$, OH^- , CO_3^{2-} , adipato, tereftalato, trietilenglicolato, etc.)^{2, 6-10}, así como también varios métodos basados en la síntesis de los HDLs tales como la reconstrucción del HDL¹¹⁻¹⁴, coprecipitación¹⁵⁻¹⁶ y química suave¹⁷⁻¹⁸. En la Figura 1.10 se pueden observar estos métodos de intercalación de los POMs en HDLs.

La mayoría de los POMs voluminosos intercalados en los HDLs y que se encuentran en la literatura poseen una estructura tipo Keggin semiesférica ($[X^{n+}M_{12}O_{40}]^{(8-n)-}$) tales como $[BVW_{11}O_{40}]^{7-}$, $[H_2W_{12}O_{40}]^{6-}$, $[SiW_{11}O_{39}]^{8-}$, $[PV_nW_{12-n}O_{40}]^{(n+3)-}$ ($n = 0, 2, 3, 4$), $[PZW_{11}O_{39}]^{5-}$ ($Z = Co^{2+}$, Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+}) and $[SiZW_{11}O_{39}]^{6-}$ ($Z = Mn^{2+}$, Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+}) entre otros^{3-4, 6, 8-10, 12, 14-15, 19-20}; y estructuras originadas de la polimerización de fragmentos Keggin (i.e. estructuras Wells-Dawson y Finke) tales como $[P_2W_{17}O_{61}]^{10-}$, $[Zn_4(AsW_9O_{34})_2]^{10-}$, $[WZn_3(ZnW_9O_{34})_2]^{12-}$, $[P_4W_{30}Zn_4O_{112}]^{16-}$, $[NaSb_9W_{21}O_{86}]^{18-}$, $[NaP_5W_{30}O_{110}]^{14-}$, $[Ln(XW_{11}O_{39})_2]^{n-}$ ($Ln = La^{3+}$, Ce^{3+} , Ce^{4+} ; $X = P^{5+}$, Si^{4+} , B^{3+}), etc.¹⁹⁻²³. Entre otros oxometalatos de nuclearidad media que también han sido intercalados en HDLs se encuentran: $[V_2O_7]^{4-}$, $[V_{10}O_{28}]^{6-}$, $[Mo_7O_{24}]^{6-}$, $[W_7O_{24}]^{6-}$, etc.^{2, 7, 16-18, 20, 24-25}.

El anión decamolibdodicobaltato(III) ($[\text{H}_4\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}]^{6-}$, de aquí en adelante expresado como $[\text{Co}_2\text{Mo}_{10}]$) es un POM que presenta una estructura especial, la cual es tal vez la única conocida de su clase²⁶. El POM $[\text{Co}_2\text{Mo}_{10}]$ se forma a partir de dos fragmentos quirales tipo Andersen $[\text{CoMo}_5]$. Los enantiómeros del $[\text{Co}_2\text{Mo}_{10}]$ poseen una simetría D_2 y la mezcla racémica tal y como la estudió Evans y Showell tiene el grupo espacial Pc ²⁷. A pesar de estas características, el $[\text{Co}_2\text{Mo}_{10}]$ ha sido estudiado muy poco y la información acerca de este POM en la literatura es más bien escasa. Cabello *et al.*²⁸ estudiaron recientemente el anión $[\text{Co}_2\text{Mo}_{10}]$ como material precursor para la síntesis de catalizadores de hidrotratamiento del tipo Co-Mo/ γ - Al_2O_3 . Esta es quizás hasta ahora la única publicación relacionada con la aplicación del $[\text{Co}_2\text{Mo}_{10}]$. En otra publicación, Zhao *et al.*²⁹ han mostrado la utilización de los HDLs como precursores para la preparación de soportes de catalizadores para la hidrodesulfurización de gasolina FCC. Adicionalmente, se han publicado muy pocos artículos acerca de los HDLs intercalados con POMs que contienen molibdeno, y entre estos materiales se encuentran los HDLs intercalados con el anión heptamolibdato, el cual ha mostrado resultados sobresalientes como catalizador con selectividad de forma en reacciones de epoxidación³⁻⁴. Nosotros hemos estimado recientemente por medio de modelos teóricos las propiedades texturales de los HDLs de $\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x$ intercalados con el POM $[\text{Co}_2\text{Mo}_{10}]$ ³⁰. De los resultados obtenidos se deduce que se pueden obtener materiales microporosos a valores de x menores de 0.25 ($\text{Mg}/\text{Al} > 3.0$). El hecho que el POM $[\text{Co}_2\text{Mo}_{10}]$ es un compuesto quiral fue de particular interés ya que su intercalación podría producir un material microporoso quiral completamente inorgánico. La preparación de este tipo de materiales no es un trabajo fácil³¹⁻³², y hasta ahora sólo se han preparado unos pocos materiales quirales con la estructura de las zeolitas³³⁻³⁶. De estos reportes nosotros esperaríamos que los HDLs intercalados con el $[\text{Co}_2\text{Mo}_{10}]$ puedan ser usados como catalizadores con selectividad de forma en aplicaciones a bajas y altas temperaturas. Sin embargo, como se mostrará más adelante, el material resultante tiene baja porosidad dado el empaquetamiento denso de los pilares del POM. El objetivo del presente trabajo es obtener un HDL intercalado con $[\text{Co}_2\text{Mo}_{10}]$ puro y cristalino. A pesar de existir varios métodos de intercalación de POMs, la síntesis de estos materiales intercalados no es fácil ya que las capas del HDL son de naturaleza básica y el anión $[\text{Co}_2\text{Mo}_{10}]$ es ácido, y los

materiales tienen diferentes intervalos de estabilidad de pH. Esta incompatibilidad de pHs contribuye a la hidrólisis parcial de tanto las capas del HDL como de los aniones POM. En este trabajo se logró la síntesis exitosa del compuesto intercalado utilizando un HDL de $\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x\text{-OH}$ (para $x > 0.33$), el cual fue estable a un pH de 4.7, donde el anión $[\text{Co}_2\text{Mo}_{10}]$ aún estaba intacto. Algunos factores estudiados en el proceso de intercalación incluyen el pH del medio de reacción, la temperatura y el tiempo del intercambio, y la influencia de un medio no acuoso (mezcla etanol/agua) en la hidrólisis de las capas del HDL y de los aniones $[\text{Co}_2\text{Mo}_{10}]$. En este capítulo también se presentan los resultados de caracterización y las propiedades físicas de los materiales resultantes.

5.2. SECCION EXPERIMENTAL

5.2.1. Materiales

Los siguientes reactivos fueron usados tal y como se recibieron sin una purificación adicional: $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, reactivo ACS), $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, reactivo ACS), $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, 98 %), $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Alfa Aesar, grado técnico), NaOH (J.T. Baker, 98.7 %), Na_2CO_3 anhidro (J.T. Baker, reactivo ACS), NaNO_3 (Fluka, reactivo ACS), HNO_3 (VWR International, reactivo ACS), nitrógeno comprimido (Airgas Inc., grado ultrapuro), trietilenglicol (Aldrich, 99 %), etanol (AAPER Alcohol and Chemical Co., 200 proof), $(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Co} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, reactivo ACS), $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, reactivo ACS), H_2O_2 (EM Science, solución acuosa 30 %) y carbón activo Darco® KB (Aldrich, -100 mesh).

5.2.2. Síntesis de los HDLs

Los HDLs de MgAl-CO_3 y MgAl-OH fueron preparados con métodos similares a los descritos por Yun y Pinnavaia²¹. El HDL de MgAl-CO_3 se preparó por un método de coprecipitación³⁷, usando un balón de vidrio de tres bocas y 3-L, provisto con dos buretas de 250 mL, una termocupla, un medidor de pH, un agitador magnético, y una manta de

calentamiento eléctrica. 400 mL de agua recientemente destilada y desionizada (DDI) fueron colocados en el balón de vidrio, elevando la temperatura y controlándola en 323 K. Un par de gotas de una solución de NaOH 2 M se agregaron a la mezcla fuertemente agitada hasta obtener un pH de 10.0. 500 mL de una solución de los nitratos metálicos de Mg^{2+} y Al^{3+} ($\text{Al}^{3+}/(\text{Mg}^{2+} + \text{Al}^{3+}) = 0.14, 0.25, 0.33, \text{ y } 0.40$) 0.5 M fueron adicionados gota a gota a la solución acuosa bajo agitación por medio de una bureta durante un periodo de tiempo de 80 min. Simultáneamente se adicionó manualmente una solución de Na_2CO_3 1 M y NaOH 2 M ($\text{CO}_3^{2-}/\text{Al}^{3+} = 1.5$) con el fin de mantener un pH constante de 10.0 (± 0.2). Una vez terminada la adición de la solución de $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaOH}$, el pH de reacción se controló con la adición de una solución de NaOH 2 M. Inmediatamente después de terminar la adición de la solución de las sales metálicas se inició un proceso de envejecimiento a 343 K por 20 h de la suspensión blancuzca formada. El producto de color blanco fue filtrado, lavado con abundante agua DDI y secado por una noche a 338 K. La suspensión del HDL de MgAl-OH fue preparada por el método de reconstrucción del HDL³⁸. Inicialmente se colocaron 14 g del HDL de MgAl- CO_3 en un reactor de calcinación de cuarzo, el cual se calentó desde temperatura ambiente a 773 K en 1 h y luego se mantuvo en 773 K por 5 h, bajo un flujo de N_2 . Los óxidos obtenidos se dispersaron en agua DDI (1 % en peso) bajo N_2 y agitación a temperatura ambiente por un periodo de tiempo de 5 días, para formar el HDL de MgAl-OH (meixnerita).

5.2.3. Síntesis del decamolibdodicobaltato(III) de amonio

Los cristales de color verde oscuro del decamolibdodicobaltato(III) de amonio ($[\text{NH}_4]_6[\text{H}_4\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) son obtenidos de la reacción del heptamolibdato de amonio y el acetato de cobalto en presencia del peróxido de hidrogeno y carbón activo siguiendo el método de Tsigdinos³⁹.

5.2.4. Intercalación del anión decamolibdodicobaltato(III) por intercambio aniónico

Para el procedimiento de intercalación se utilizó una solución del POM $[\text{Co}_2\text{Mo}_{10}]$ 0.015 M con tres veces la capacidad de intercambio aniónico del HDL. El $[\text{Co}_2\text{Mo}_{10}]$ fue disuelto en agua DDI o en una mezcla de etanol/agua DDI (40 % vol) dependiendo de las condiciones de reacción. La suspensión del HDL de MgAl-OH es adicionada gota a gota a la solución del $[\text{Co}_2\text{Mo}_{10}]$ por un periodo de tiempo de alrededor de 0.25 h, bajo atmósfera de N_2 y con agitación vigorosa al pH y temperatura de reacción seleccionadas. Los valores de pH seleccionados para el intercambio aniónico fueron: pH autógeno (resultante de la mezcla de la suspensión del HDL y de la solución del POM), pH = 4.7 (aproximadamente el pH de una solución de $[\text{Co}_2\text{Mo}_{10}]$ 0.015 M en una mezcla de etanol/agua 40 % vol) y pH = 4.3 (aproximadamente el pH de una solución de $[\text{Co}_2\text{Mo}_{10}]$ 0.015 M en agua DDI). A lo largo de todo el tiempo del intercambio el pH fue controlado con la adición de HNO_3 1 M cuando fue necesario. Después del intercambio durante un tiempo determinado, los sólidos fueron separados por filtración y lavados con agua DDI caliente (~ 343 K) y secados por una noche en aire a temperatura ambiente.

5.2.5. Caracterización de los materiales

Los difractogramas de rayos X de polvos (PXRD) fueron obtenidos con un difractómetro Scintag XDS 2000TM usando radiación $\text{K}\alpha$ de Cu a una velocidad de barrido de $1.5^\circ \text{ min}^{-1}$. Los espectros de infrarrojos fueron tomados con un espectrómetro Digilab Excalibur FTS 3000MX provisto con un detector enfriado de Peltier DTGS; la resolución fue de 2 cm^{-1} , y 32 barridos fueron promediados. Las muestras se prepararon usando la técnica de las pastillas de KBr. Los espectros Raman fueron tomados en un sistema que utilizó un láser de iones de argón (514.5 nm, Spex Lexel 95) como fuente de luz, un filtro de muesca holográfico (Kaiser, Super Notch Plus) para eliminar la dispersión de Rayleigh, un monocromador de etapa sencilla (Spex, 500 M) para la dispersión de energía y un detector CCD (Spex, Spectrum One) para la adquisición de los espectros. El láser se operó a 50 mW y el espesor de la ranura del detector se fijó en 100 μm . La resolución del espectrómetro

Raman fue de 6 cm^{-1} . Las muestras en polvos fueron colocadas en tubos de muestreo de vidrio. Los experimentos de adsorción de N_2 fueron llevados a la temperatura del nitrógeno líquido (77.3 K), usando un aparato Micromeritics ASAP 2000 (técnica volumétrica estática). Antes de la determinación de una isoterma de adsorción, las muestras (alrededor de 200 mg) fueron desgasificadas a diferentes temperaturas ($378, 473, 573, 673$ y 773 K) por 12 h . Las áreas superficiales se obtuvieron con el método BET⁴⁰, y las áreas y volúmenes de microporos con el método t-plot⁴¹. Los análisis termogravimétricos fueron llevados a cabo con un analizador térmico Seiko TG/DTA 220. El horno fue calentado desde temperatura ambiente hasta 773 K a una velocidad de calentamiento de 5 K min^{-1} en una atmósfera de aire. Las imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) de las muestras fueron tomadas en un microscopio electrónico LEO 1550 FESEM operado a 5 kV , y las de microscopía electrónica de transmisión (TEM) fueron tomadas con un aparato TEM Philips 420T. Las muestras para TEM fueron preparadas por inmersión de una malla de cobre recubierta con carbón en una suspensión acuosa del sólido y dejando evaporar el agua a temperatura ambiente. Los análisis químicos de Mg, Al, Co y Mo fueron llevados a cabo en el Laboratorio de Análisis de Suelos de Virginia Tech (Virginia Tech Soil Testing Laboratory), utilizando un espectrómetro de ICP-AES FTMOA85D Spectroflame construido por Spectro Analytical Instruments. Las muestras fueron preparadas por disolución de aproximadamente 30 mg del sólido en 50 mL de una solución de HNO_3 3% vol. Los valores de pH fueron tomados con un medidor de pH OAKTON® Acorn™ PH 6 equipado con un electrodo de combinación Cole-Palmer.

5.3. RESULTADOS Y DISCUSION

La naturaleza básica de las capas del HDL y las propiedades ácidas del anión $[\text{Co}_2\text{Mo}_{10}]$ hacen que el proceso de intercalación sea difícil. Inicialmente se llevaron a cabo algunos experimentos preliminares de intercalación usando métodos diferentes:

- a) Coprecipitación de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ y $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ acuoso ($\text{Al}/(\text{Ni}+\text{Al})=0.25$) con NaOH a $\text{pH} = 6$ en presencia de $[\text{Co}_2\text{Mo}_{10}]$, temperatura ambiente, durante 1 h , y secado a temperatura ambiente.

- b) Intercambio aniónico de un HDL de $\text{Ni}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{-NO}_3$ recién preparado y húmedo con $[\text{Co}_2\text{Mo}_{10}]$ a $\text{pH} = 5.5$, temperatura ambiente, durante 1 h, y secado a temperatura ambiente.
- c) Intercambio aniónico de un HDL de $\text{Mg}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{-NO}_3$ recién preparado y húmedo con $[\text{Co}_2\text{Mo}_{10}]$ a pH autógeno, 333 K, durante 1.5 h, y secado a temperatura ambiente.
- d) Intercambio aniónico de un HDL de $\text{Zn}_{0.67}\text{Al}_{0.33}\text{-NO}_3$ húmedo con $[\text{Co}_2\text{Mo}_{10}]$ a pH autógeno, temperatura ambiente, durante 6 h, y secado a temperatura ambiente.
- e) Reconstrucción del HDL de $\text{Mg}_{0.75}\text{Al}_{0.25}$ -óxidos ($\text{Mg}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{-CO}_3$ calcinado a 773 K durante 5 h) dispersos en una solución de $[\text{Co}_2\text{Mo}_{10}]$ a 373 K por 0.66 h y secado a temperatura ambiente.
- f) Intercambio aniónico de un HDL de $\text{Mg}_{0.75}\text{Al}_{0.25}$ -trietilenglicolato (preparado a partir de $\text{Mg}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{-CO}_3$ disperso en trietilenglicol a 393 K durante 5 h) con una solución de $[\text{Co}_2\text{Mo}_{10}]$ a pH autógeno, 353 K, durante 1 h, y secado a temperatura ambiente.
- g) Intercambio aniónico de un HDL de $\text{Mg}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{-OH}$ (preparado a partir de $\text{Mg}_{0.75}\text{Al}_{0.25}$ -óxidos dispersos en agua a temperatura ambiente por 5 días) con una solución de $[\text{Co}_2\text{Mo}_{10}]$ a pH autógeno, 358 K, durante 0.25 h, y secado a temperatura ambiente.

Los difractogramas de rayos X de polvos de los materiales resultantes son mostrados en la Figura 5.1.

Como se observa de la Figura 5.1, se pueden preparar materiales intercalados cristalinos con picos diferenciables de PXRD utilizando el método de intercambio aniónico con el HDL de MgAl-OH . El uso de los HDLs del tipo meixnerita (anión es OH^-) en la intercalación de POMs del tipo Keggin ha sido previamente reportado por varios autores. Por ejemplo, Yun y Pinnavaia²¹, y Gardner *et al.*²² han mostrado la utilidad de los compuestos tipo meixnerita como precursores para el intercambio de POMs voluminosos o como un paso intermedio en la preparación de de precursores de aniones orgánicos⁹, los

cuales son utilizados luego en procedimientos de intercambio aniónico con POMs. Por lo tanto, el intercambio aniónico con HDLs del tipo meixnerita parece ser una ruta general para la intercalación de POMs. El uso de materiales de HDL-OH recién preparados es quizás la clave para la intercalación exitosa ya que los HDLs se encuentran completamente hidratados y libres de aniones carbonatos, facilitando así el intercambio aniónico. Otras consideraciones adicionales para el procedimiento de intercambio aniónico incluyen la hidrólisis de los POMs en soluciones básicas y la disolución parcial de las capas del HDL en medio ácido. Hibino y Tsunashima⁴² han observado previamente que un medio de intercambio de etanol/agua puede reducir apreciablemente el grado de disolución de las capas del HDL a un pH autógeno de reacción; sin embargo, estos autores no estudiaron el efecto del medio de reacción sobre la hidrólisis del POM de heptamolibdato. Con respecto a este aspecto, la intercalación del POM $[\text{Co}_2\text{Mo}_{10}]$ representa un ejemplo interesante para el estudio de este efecto por medio de la observación de las relaciones molares resultantes de Mo/Co en los materiales intercalados sintetizados. Por lo tanto presentamos en este capítulo un estudio sistemático de la intercalación del anión $[\text{Co}_2\text{Mo}_{10}]$ en HDLs por medio de reacciones de intercambio aniónico usando como precursores los HDLs de MgAl-OH.

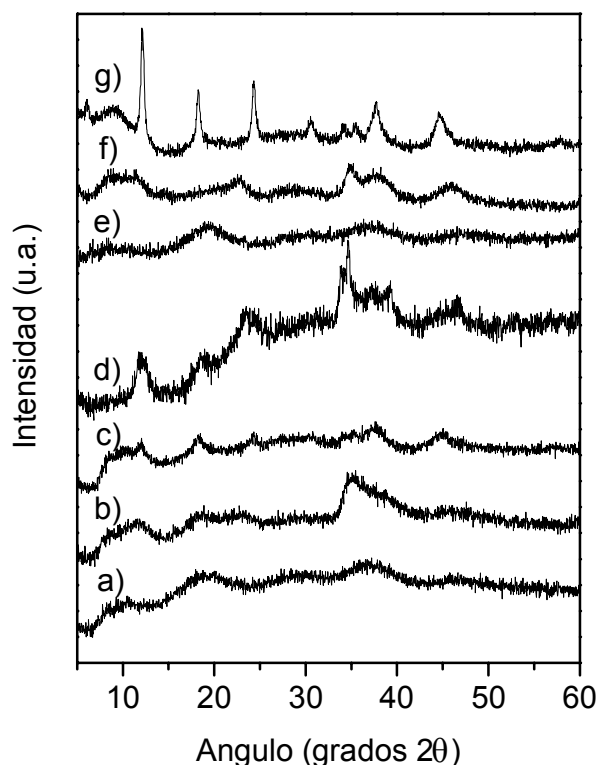


Figura 5.1. Difractogramas de rayos X de los HDLs intercalados con el anión $[\text{Co}_2\text{Mo}_{10}]$ usando métodos diferentes: a) $\text{Ni}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{-Co}_2\text{Mo}_{10}$ por coprecipitación; b) $\text{Ni}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{-Co}_2\text{Mo}_{10}$ por intercambio aniónico (precursor de $\text{Ni}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{-NO}_3$); c) $\text{Mg}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{-Co}_2\text{Mo}_{10}$ por intercambio aniónico (precursor de $\text{Mg}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{-NO}_3$); d) $\text{Zn}_{0.67}\text{Al}_{0.33}\text{-Co}_2\text{Mo}_{10}$ por intercambio aniónico (precursor de $\text{Zn}_{0.67}\text{Al}_{0.33}\text{-NO}_3$); e) $\text{Mg}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{-Co}_2\text{Mo}_{10}$ por reconstrucción del HDL (precursor de $\text{Mg}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{-óxido}$); f) $\text{Mg}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{-Co}_2\text{Mo}_{10}$ por intercambio aniónico (precursor de $\text{Mg}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{-trietilenglicolato}$); y g) $\text{Mg}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{-Co}_2\text{Mo}_{10}$ por intercambio aniónico (precursor de $\text{Mg}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{-OH}$)

Para los experimentos de intercambio aniónico se utilizaron como precursores cinco HDLs de MgAl-OH con diferentes relaciones de metales. Los valores experimentales de x para los precursores de HDL fueron 0.14, 0.20, 0.26, 0.33, y 0.39. El POM $[\text{Co}_2\text{Mo}_{10}]$ sintetizado presentó una relación molar Mo/Co de 5.10 tal y como se determinó por análisis elemental ICP y su caracterización con PXRD, FTIR, Raman y TG/DTA concuerda con los resultados encontrados en la literatura para este POM^{28, 43}. La carga del anión $[\text{Co}_2\text{Mo}_{10}]$ fue

determinada con una titulación potenciométrica de una solución de $[\text{NH}_4]_6[\text{H}_4\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}]$ 0.002116 M (100 ml) con una solución de NaOH, tal y como se observa en la Figura 5.2. El punto de equivalencia se obtiene a los 13.9 equivalentes de OH^- , lo cual corresponde con la descomposición del complejo aniónico de acuerdo con la siguiente ecuación:

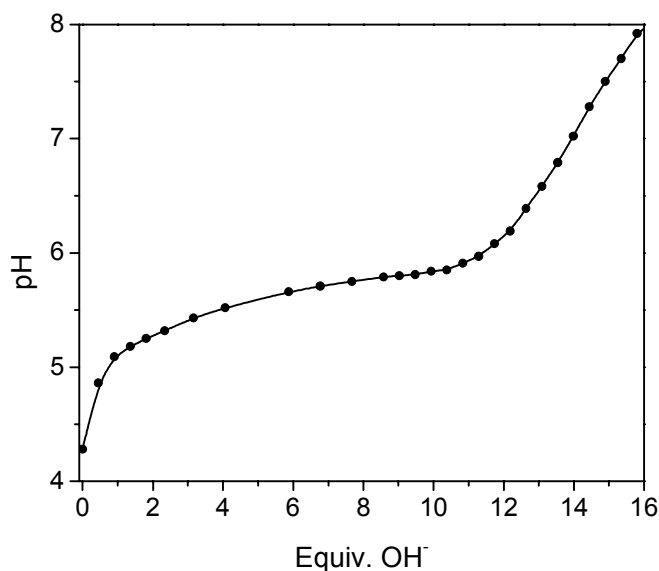


Figura 5.2. Titulación potenciométrica de una solución de $[\text{NH}_4]_6[\text{H}_4\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}]$ 0.002116 M con una solución de NaOH 0.0955 M a 353 K

La Tabla 5.1 resume las diferentes condiciones de intercambio aniónico utilizados para la intercalación del POM $[\text{Co}_2\text{Mo}_{10}]$ en HDLs de MgAl-OH , junto con el análisis elemental de los materiales resultantes.

Tabla 5.1. Intercalaciones basadas en el intercambio aniónico de materiales tipo meixnerita

Muestra	Fórmula Ideal ^a	Condiciones del Intercambio				Fórmula Experimental ^a	Mo/Co	% cambio de x ^b
		T/K	t/h	pH	RM			
S1	Mg _{0.86} Al _{0.14} -Co _{0.05} Mo _{0.23}	353	0.5	A	W	Mg _{0.73} Al _{0.27} Co _{0.30} Mo _{0.41}	1.38	94.3
S2	Mg _{0.80} Al _{0.20} -Co _{0.07} Mo _{0.33}	353	0.5	A	W	Mg _{0.72} Al _{0.28} Co _{0.25} Mo _{0.59}	2.34	41.6
S3	Mg _{0.80} Al _{0.20} -Co _{0.07} Mo _{0.33}	353	0.5	A	E	Mg _{0.75} Al _{0.25} Co _{0.21} Mo _{0.54}	2.60	28.4
S4	Mg _{0.74} Al _{0.26} -Co _{0.09} Mo _{0.43}	333	0.5	A	E	Mg _{0.73} Al _{0.27} Co _{0.14} Mo _{0.49}	3.45	2.4
S5	Mg _{0.74} Al _{0.26} -Co _{0.09} Mo _{0.43}	353	0.5	A	W	Mg _{0.66} Al _{0.34} Co _{0.25} Mo _{0.54}	2.22	30.1
S6	Mg _{0.74} Al _{0.26} -Co _{0.09} Mo _{0.43}	353	0.5	A	E	Mg _{0.73} Al _{0.27} Co _{0.16} Mo _{0.50}	3.18	5.5
S7	Mg _{0.74} Al _{0.26} -Co _{0.09} Mo _{0.43}	353	0.5	4.7	W	Mg _{0.54} Al _{0.46} Co _{0.14} Mo _{0.52}	3.77	75.8
S8	Mg _{0.74} Al _{0.26} -Co _{0.09} Mo _{0.43}	353	0.5	4.7	E	Mg _{0.56} Al _{0.44} Co _{0.14} Mo _{0.55}	4.03	69.6
S9	Mg _{0.74} Al _{0.26} -Co _{0.09} Mo _{0.43}	373	16	A	W	Mg _{0.57} Al _{0.43} Co _{0.28} Mo _{0.52}	1.89	63.8
S10	Mg _{0.67} Al _{0.33} -Co _{0.11} Mo _{0.56}	353	1	4.7	E	Mg _{0.66} Al _{0.34} Co _{0.09} Mo _{0.48}	5.04	1.4
S11	Mg _{0.61} Al _{0.39} -Co _{0.13} Mo _{0.65}	353	0.5	A	W	Mg _{0.61} Al _{0.39} Co _{0.11} Mo _{0.41}	3.93	-0.4
S12	Mg _{0.61} Al _{0.39} -Co _{0.13} Mo _{0.65}	353	1	A	W	Mg _{0.60} Al _{0.40} Co _{0.11} Mo _{0.40}	3.61	0.8
S13	Mg _{0.61} Al _{0.39} -Co _{0.13} Mo _{0.65}	353	1	4.3	W	Mg _{0.63} Al _{0.37} Co _{0.11} Mo _{0.51}	4.53	-4.9
S14	Mg _{0.61} Al _{0.39} -Co _{0.13} Mo _{0.65}	353	1	4.7	W	Mg _{0.62} Al _{0.38} Co _{0.11} Mo _{0.52}	4.60	-3.0
S15	Mg _{0.61} Al _{0.39} -Co _{0.13} Mo _{0.65}	353	1	4.7	E	Mg _{0.60} Al _{0.40} Co _{0.10} Mo _{0.48}	5.00	2.0
S16	Mg _{0.61} Al _{0.39} -Co _{0.13} Mo _{0.65}	353	3	4.7	E	Mg _{0.60} Al _{0.40} Co _{0.09} Mo _{0.48}	5.26	0.8
S17	Mg _{0.61} Al _{0.39} -Co _{0.13} Mo _{0.65}	353	5	4.7	E	Mg _{0.62} Al _{0.38} Co _{0.09} Mo _{0.50}	5.46	-2.3

T = temperatura de reacción, t = tiempo de reacción, RM = medio de reacción, x = $\text{Al}^{3+}/(\text{Mg}^{2+} + \text{Al}^{3+})$, A = pH autógeno (6.3 ± 0.4), W = medio acuoso, E = medio de etanol/agua

^a Basado en el intercambio total del POM en un precursor de MgAl-OH. $[\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x(\text{OH})_2] \cdot [\text{H}_4\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}]_{x/6}$

^b % cambio de x = $[(\text{valor de x del precursor} - \text{valor de x del producto final})/(\text{valor de x del precursor})] \cdot 100$

Se puede observar claramente de la Tabla 5.1 que los materiales intercalados resultantes pueden tener valores diferentes de x y de relaciones molares Mo/Co dependiendo del precursor y de las condiciones de intercambio utilizadas. Por ejemplo, se observa una tendencia interesante cuando los materiales son sintetizados a las mismas condiciones de la reacción de intercambio (353 K, 0.5 h, pH autógeno, y medio acuoso). Entre más grande es el valor de x en el material precursor, el cambio de x en el producto final es menor, tal y como se observa en las muestras S1, S2, S6 y S11 (x del precursor = 0.14, 0.20, 0.26, y 0.39; % de cambio de x = 94.3, 41.6, 5.5, y -0.4, respectivamente). Así, un contenido mayor de Al^{3+} estabiliza el HDL. Por otro lado, se observaron relaciones molares de Mo/Co

mayores en los HDLs intercalados con $[\text{Co}_2\text{Mo}_{10}]$ entre mayor fueron los valores de x de los precursores (x del precursor = 0.14, 0.20, 0.26, y 0.39; Mo/Co = 1.38, 2.34, 2.22 y 3.93, respectivamente). De esta manera, un mayor contenido de Al^{3+} (y capacidad de intercambio) estabiliza el POM intercalado. Nosotros hemos observado recientemente que la disolución del HDL de MgAl-OH en medio ácido se ve favorecida termodinámicamente a valores bajos de x ⁴⁴. Adicionalmente, la disolución de las capas del MgAl-OH también podría estar relacionada con las relaciones molares de Mo/Co bajas debido a una mayor concentración de los iones hidroxilos en solución, lo que da como resultado la descomposición del anión $[\text{Co}_2\text{Mo}_{10}]$. Una posible explicación de los resultados de la relación molar Mo/Co variable dados en la Tabla 5.1 puede ser que los aniones $[\text{Co}_2\text{Mo}_{10}]$ en solución se descomponen en Co(OH)_3 , MoO_4^{2-} y H_2O . La mayor solubilidad del MoO_4^{2-} en fase acuosa en comparación con el Co(OH)_3 favorecería la retención del MoO_4^{2-} en la solución, dando como resultado la acumulación de Co en las interláminas del HDL, lo cual explicaría las bajas relaciones molares experimentales de Mo/Co .

El efecto del medio etanol/agua a pH autógeno sobre las relaciones metálicas de los HDLs intercalados se puede observar de los pares de muestras S2(W)/S3(E) y S5(W)/S6(E) ($[\text{Mo/Co-W}]/[\text{Mo/Co-E}]$ = 2.34/2.60 y 2.22/3.18; [% cambio de x -W]/ [% cambio de x -E]= 41.6/28.4 y 30.1/5.5, respectivamente). A partir de estos resultados se observa que la presencia de etanol en el medio de reacción mejora las características de los materiales intercalados minimizando el cambio del valor de x del precursor y dando como resultado relaciones de Mo/Co cercanas a 5.0. Algunos resultados similares se han observado con respecto a la disolución de las capas del HDL en el intercambio aniónico del HDL de MgAl intercalado con heptamolibdato ($[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$) preparado en una solución de etanol/agua a pH autógeno⁴². Cuando el pH de reacción se disminuye a 4.7 ya no se observa ningún beneficio del medio etanol/agua con respecto a la prevención de la disolución de las capas del HDL de MgAl-OH , tal y como se puede observar en los pares de muestras S7(W)/S8(E) y S14(W)/S15(E) [% cambio de x -W]/ [% cambio de x -E]= 75.8/69.6 y -3.0/2.0, respectivamente). De manera diferente, las relaciones Mo/Co son más grandes, quizás como resultado directo de las condiciones de pH más bajas ($[\text{Mo/Co-W}]/[\text{Mo/Co-E}]$ =

3.77/4.03 y 4.60/5.00, respectivamente). Los valores negativos del % de cambio de x en las muestras S11, S13, S14 y S17 se podría explicar a partir del error experimental asociado con el análisis elemental o por una disolución parcial del aluminio de las capas del HDL. A partir de las muestras S4 y S9 (usando $\text{Mg}_{0.74}\text{Al}_{0.26}\text{-OH}$ como precursor) se puede observar que la variación de la temperatura, el medio de reacción y el tiempo del intercambio no mejora apreciablemente el cambio de los valores de x y las relaciones Mo/Co en los materiales intercalados.

En la intercalación de los precursores de HDLs con valores altos de x ($x = 0.33$ y 0.39 , a 353 K y 1 h) se observa una mejora en la resistencia a la disolución de las capas del HDL de MgAl (cambio de x menor del 5 %) independientemente de las condiciones de intercambio usadas. Las relaciones Mo/Co también mostraron mejores resultados, especialmente cuando el intercambio se llevó a cabo a valores bajos de pH y en un medio de reacción de etanol/agua. De la Tabla 5.1 se puede observar que las condiciones óptimas de intercalación requieren de un balance entre cada una de las variables de reacción, de manera tal que los aniones $[\text{Co}_2\text{Mo}_{10}]$ y las capas del HDL son estables. Estas condiciones se pueden alcanzar utilizando precursores de MgAl-OH con valores de x altos ($x > 0.33$), a 353 K , alrededor de 1 h de reacción, pH cercano a 4.7 y un medio de reacción de etanol/agua (como en los materiales intercalados S10 y S15). En estas últimas muestras, la relación Mo/Al es un buen indicador de la extensión del intercambio de los aniones hidroxilos presentes en el precursor tipo meixnerita por el anión $[\text{Co}_2\text{Mo}_{10}]$. El valor teórico de la relación Mo/Al para el intercambio total está dado por $10/6 = 1.67$ (a partir de la fórmula $[\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x][\text{Co}_2\text{Mo}_{10}]_{x/6}$). En el caso de las muestras S10 ($\text{Mo/Al} = 1.41$) y S15 ($\text{Mo/Al} = 1.20$) este valor nunca es alcanzado, obteniéndose un 84.4 y 71.9 % de intercambio, respectivamente. Nosotros hemos propuesto recientemente una ecuación para estimar la distancia promedio entre los aniones interlaminares del HDL (IPD), asumiendo un intercambio aniónico total³⁰:

$$\text{IPD} = a\sqrt{n/x} - d_p \quad (2)$$

Donde a es uno de los parámetros de la celda unidad de un HDL con simetría 3R, el cual es equivalente con la distancia media entre grupos OH en el mismo lado de una capa. El valor

de a se puede calcular a partir de la posición del pico (110) en el diagrama de PXRD ($2\theta \sim 60^\circ$) con la relación $a = 2d_{110}$. El parámetro n es la carga del anión, x es la relación molar $\text{Al}/(\text{Mg}+\text{Al})$ y d_p es el diámetro promedio del área de la vista superior del anión intercalado. En la Figura 5.3 se pueden observar dos posibles orientaciones (a) y (b) del anión $[\text{Co}_2\text{Mo}_{10}]$ en las láminas del HDL. Las áreas de las vistas superiores de estas dos orientaciones son aproximadamente 1.052 y 0.955 nm^2 , respectivamente³⁰. El valor promedio del parámetro a de los HDLs intercalados con el $[\text{Co}_2\text{Mo}_{10}]$ es de 0.305 nm .

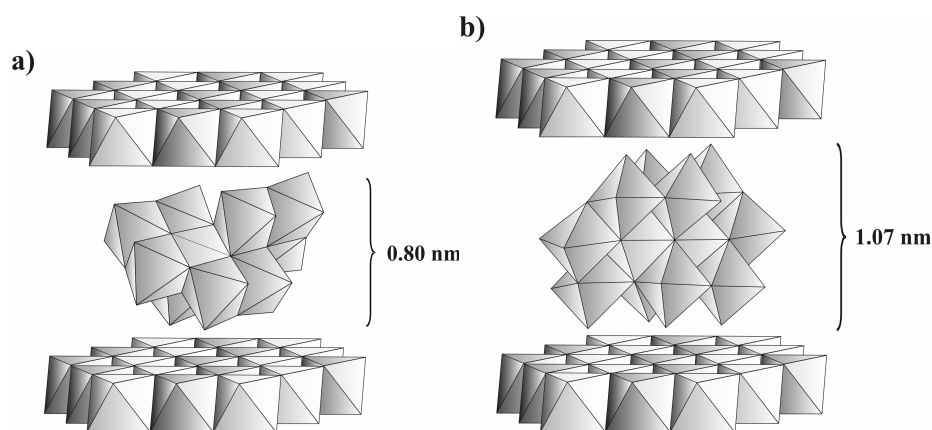


Figura 5.3. Dos posibles orientaciones del anión $[\text{Co}_2\text{Mo}_{10}]$ en el espacio interlamina de los hidróxidos dobles laminares: a) El anión $[\text{Co}_2\text{Mo}_{10}]$ con su eje “principal” C_2 paralelo con las capas tipo brucita; b) El anión $[\text{Co}_2\text{Mo}_{10}]$ con su eje “secundario” C_2 paralelo con las capas tipo brucita

Si se asume un área circular para las vistas superiores de las orientaciones del anión $[\text{Co}_2\text{Mo}_{10}]$, entonces se pueden calcular las IPDs para las muestras intercaladas S10 y S15: para la orientación (a) del anión son 0.126 y 0.024 nm , respectivamente, y para la orientación (b) del anión son 0.180 y 0.078 nm , respectivamente. Estos valores de IPDs pueden explicar el intercambio aniónico parcial observado en las muestras intercaladas, en donde quizás debido a restricciones estéricas, el intercambio total del anión $[\text{Co}_2\text{Mo}_{10}]$ no podría ser posible, ya que esto colocaría los aniones muy cerca el uno del otro. Además, como la IPD de la muestra S10 es mayor que el de la muestra S15, se esperaría que la

muestra S10 presente un mayor intercambio aniónico, lo cual está de acuerdo con los resultados experimentales. Las IPDs de los HDLs intercalados parcialmente se pueden calcular con una ecuación similar a la Ecuación 2: $IPD = a\sqrt{n/(IF \cdot x)} - d_p$; donde IF es el valor de la fracción intercalada en el HDL. Por lo tanto, las IPDs de las muestras S10 y S15 para la orientación (a) del anión son 0.240 y 0.236 nm, respectivamente, y para la orientación (b) del anión son 0.294 y 0.290 nm, respectivamente. Para cada orientación del anión los valores de las IPDs son sorprendentemente similares. Se debe observar que debido a que los HDLs no están completamente intercambiados, ellos pueden acomodar moléculas de agua y aniones hidroxilos (diámetro ~ 0.270 nm) que compensarían la carga de las interláminas del HDL, especialmente con la orientación (b) del anión. Se realizaron algunos experimentos incrementando el tiempo del intercambio para incrementar el grado de intercambio aniónico en la muestra S15; sin embargo, esto dio como resultado valores de la relación Mo/Co mayores de 5.0 (probablemente debido a una acumulación de MoO_4^{2-} en las interláminas del HDL), tal y como se observa en las muestras S16 y S17.

De los resultados publicados en la literatura de los HDLs intercalados con POMs de alta nuclearidad se puede notar que el valor de x de los precursores de los HDLs ha sido típicamente 0.33^{19-20} (coincidiendo con nuestros valores óptimos de x para la intercalación del POM $[Co_2Mo_{10}]$), incluso para los HDLs que contienen metales más ácidos en las capas tales como Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} y Ga^{3+} (ver Tabla 1.4). Los HDLs con valores de x de alrededor de 0.33 se han caracterizado típicamente por un ordenamiento de cationes de rango alto donde los cationes heterovalentes tienen que estar distribuidos de una manera tal que cada posición M^{3+} está rodeada por seis posiciones M^{2+} y cada sitio M^{2+} tiene como vecinos más cercanos tres sitios M^{3+} y tres sitios M^{2+} ⁴⁵. Este arreglo de cationes en las capas tipo brucita parece estabilizar la estructura del HDL contra su disolución en medio ácido.

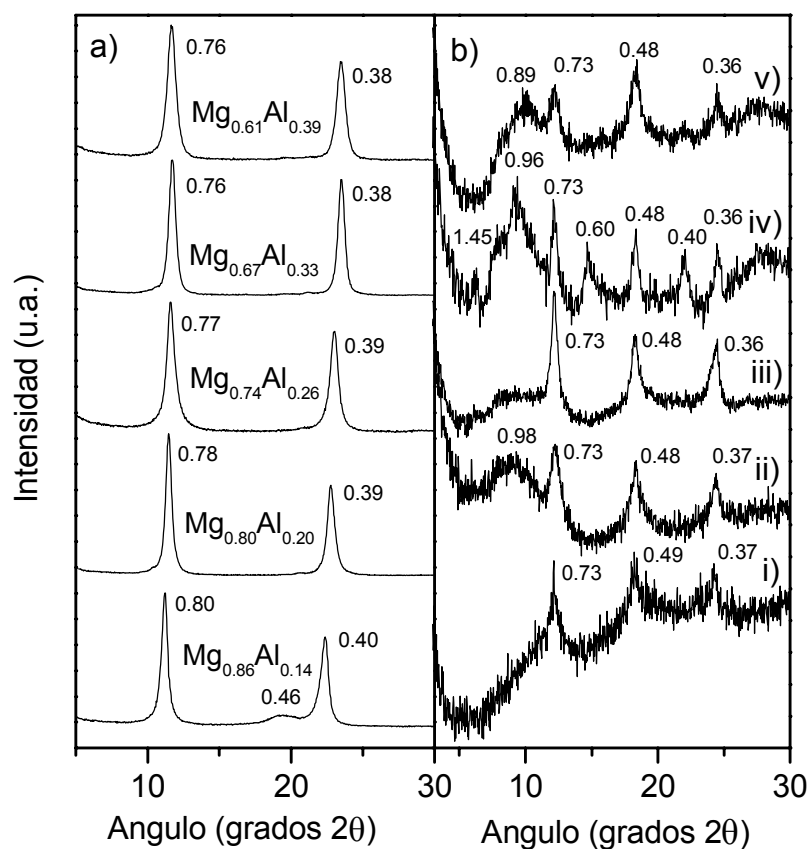


Figura 5.4. Difractogramas de rayos X de a) Precursores de MgAl-OH; y b) Materiales intercalados de $[MgAl][Co_2Mo_{10}]$, donde: i) Muestra S1, $Mg_{0.73}Al_{0.27}Co_{0.30}Mo_{0.41}$ del precursor $Mg_{0.86}Al_{0.14}-OH$; ii) Muestra S3, $Mg_{0.75}Al_{0.25}Co_{0.21}Mo_{0.54}$ del precursor $Mg_{0.80}Al_{0.20}-OH$; iii) Muestra S8, $Mg_{0.56}Al_{0.44}Co_{0.14}Mo_{0.55}$ del precursor $Mg_{0.76}Al_{0.26}-OH$; iv) Muestra S10, $Mg_{0.66}Al_{0.34}Co_{0.09}Mo_{0.48}$ del precursor $Mg_{0.67}Al_{0.33}-OH$; y v) Muestra S15, $Mg_{0.60}Al_{0.40}Co_{0.10}Mo_{0.48}$ del precursor $Mg_{0.61}Al_{0.39}-OH$

Tabla 5.2. Parámetros de la celda unidad de los precursores de MgAl-OH

Muestra	Parámetros de la celda unidad, nm	
	<i>a</i>	<i>c</i>
$Mg_{0.86}Al_{0.14}-OH$	0.31	2.38
$Mg_{0.80}Al_{0.20}-OH$	0.31	2.36
$Mg_{0.74}Al_{0.26}-OH$	0.31	2.31
$Mg_{0.67}Al_{0.33}-OH$	0.30	2.26
$Mg_{0.61}Al_{0.39}-OH$	0.30	2.26

En la Figura 5.4 se presentan los diagramas de PXRD de los HDLs de MgAl-OH iniciales y de algunas muestras intercaladas con el $[\text{Co}_2\text{Mo}_{10}]$. Los diagramas de PXRD de las muestras de MgAl-OH (Figura 5.4a) presentan picos bien definidos que concuerdan con los esperados para los compuestos tipo meixnerita con simetría 3R. De estos picos se calcularon los parámetros de la celda unidad para cada uno de los precursores. El valor d_{003} corresponde con la distancia de $c/3$ alrededor de 0.77 nm. Los parámetros de la celda unidad a y c obtenidos para los precursores de MgAl-OH están dados en la Tabla 5.2. Aunque la síntesis de el $\text{Mg}_{0.86}\text{Al}_{0.14}\text{-CO}_3$ es posible, la preparación del correspondiente $\text{Mg}_{0.86}\text{Al}_{0.14}\text{-OH}$ no podría ser completamente posible ya que el intervalo de x de síntesis óptimo de los compuestos MgAl-OH ($0.23 \leq x \leq 0.43$)⁴⁶⁻⁴⁷ es diferente de los observados para los HDLs de MgAl-CO_3 ($0.10 \leq x \leq 0.34$)³⁷. Esto explica el porque en la muestra $\text{Mg}_{0.86}\text{Al}_{0.14}\text{-OH}$ se observa un pico alrededor de 0.46 nm ($2\theta \sim 19.4^\circ$) debido a la presencia de una impureza de Mg(OH)_2 . Cuando se comparan los diagramas de PXRD de los HDLs de MgAl-OH con los de los compuestos intercalados se puede notar que el pico debido al plano basal (003) del HDL de MgAl-OH alrededor de 0.77 nm ya no se está presente. Esto indica que el intercambio aniónico se ha llevado a cabo, dando como resultado los diagramas de PXRD mostrados en la Figura 5.4b. Estos nuevos compuestos presentan picos relevantes a 1.45, 0.73, 0.48 y 0.36 nm los cuales pueden ser atribuidos a los planos basales (003), (006), (009) y (0012), respectivamente. Estos picos también son observados en algunas de las muestras intercaladas con relaciones molares de Mo/Co menores de 5.0 (muestras S1, S3 y S8, en la Figura 5.4b). El espaciado interlaminar de 0.97 nm es calculado de la sustracción del espesor de una capa tipo brucita (~ 0.48 nm) de la posición del pico (003) a 1.45 nm. Sin embargo, este espaciado interlaminar experimental es mas pequeño que el valor esperado de 1.07 nm, estimado de los datos cristalográficos de una sal del $[\text{Co}_2\text{Mo}_{10}]$ ⁴⁸ y representados por la orientación (b) del anión dada en la Figura 5.3. Este resultado se puede explicar por la presencia de estructuras ligeramente inclinadas donde las interacciones a través de enlaces de hidrogeno del HDL-POM son favorecidas, o por la inserción parcial de las esquinas del anion $[\text{Co}_2\text{Mo}_{10}]$ en los huecos de las capas tipo brucita⁴⁹. Otro de los aspectos interesantes de estos materiales intercalados es la posibilidad que tienen de presentar diferentes orientaciones del anión interlaminar. Esta particularidad

en estos materiales se puede observar por la presencia de picos a 0.60 y 0.40 nm en las curvas (iv) y (v) de la Figura 5.4b, los cuales pueden ser atribuidos a los planos basales (006)' y (009)' debidos a una nueva orientación del anión $[\text{Co}_2\text{Mo}_{10}]$ intercalado. En estos casos, el pico debido al plano basal (003)' se encuentra cubierto por una reflexión ancha alrededor de 0.90 nm, la cual ha sido descrita como una impureza por varios autores en muchas intercalaciones de HDL-POMs²⁰⁻²¹. Entonces, la posición del pico (003)' es estimada promediando los correspondientes planos basales (006)' y (009)', dando como resultado un valor de 1.20 nm. Por sustracción del espesor de una capa (0.48 nm) de 1.20 nm, el valor experimental del espaciado interlaminal es 0.74 nm, el cual es consistente con la altura del anión $[\text{Co}_2\text{Mo}_{10}]$ (0.80 nm) tal y como se observa de la orientación (a) en la Figura 5.3. Independientemente de la orientación del $[\text{Co}_2\text{Mo}_{10}]$ intercalado, parece ser que la intensidad de la reflexión (003) es muy débil y difícilmente visible. Esta baja intensidad del pico (003) puede estar relacionada con la gran capacidad de dispersión de los rayos X por los compuestos interlaminares, los cuales se encuentran desfasados con la capa tipo brucita. La ausencia de la reflexión (003) también ha sido observada en otros HDLs intercalados con decavanadato ($[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$) y heptamolibdato ($[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$)^{25, 42}. Este comportamiento común se puede atribuir a una similitud en las formas y cargas de los materiales intercalados con $[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$, $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ y $[\text{H}_4\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}]^{6-}$.

La Figura 5.5 muestra una comparación entre los difractogramas de rayos X del $\text{Mg}_{0.67}\text{Al}_{0.33}\text{-OH}$, la sal de amonio del $[\text{Co}_2\text{Mo}_{10}]$, una mezcla física del $\text{Mg}_{0.67}\text{Al}_{0.33}\text{-OH}$ y la sal del $[\text{Co}_2\text{Mo}_{10}]$, y la muestra del HDL intercalada S10. Claramente se puede observar que no hay una contribución del compuesto cristalino $[\text{Co}_2\text{Mo}_{10}]$ al diagrama PXRD del material intercalado. Además, el parámetro de la unidad de celda a relacionado con la posición del pico (110) a $2\theta \sim 60^\circ$, no cambia apreciablemente en la muestra S10 en comparación con el HDL inicial de $\text{Mg}_{0.67}\text{Al}_{0.33}\text{-OH}$.

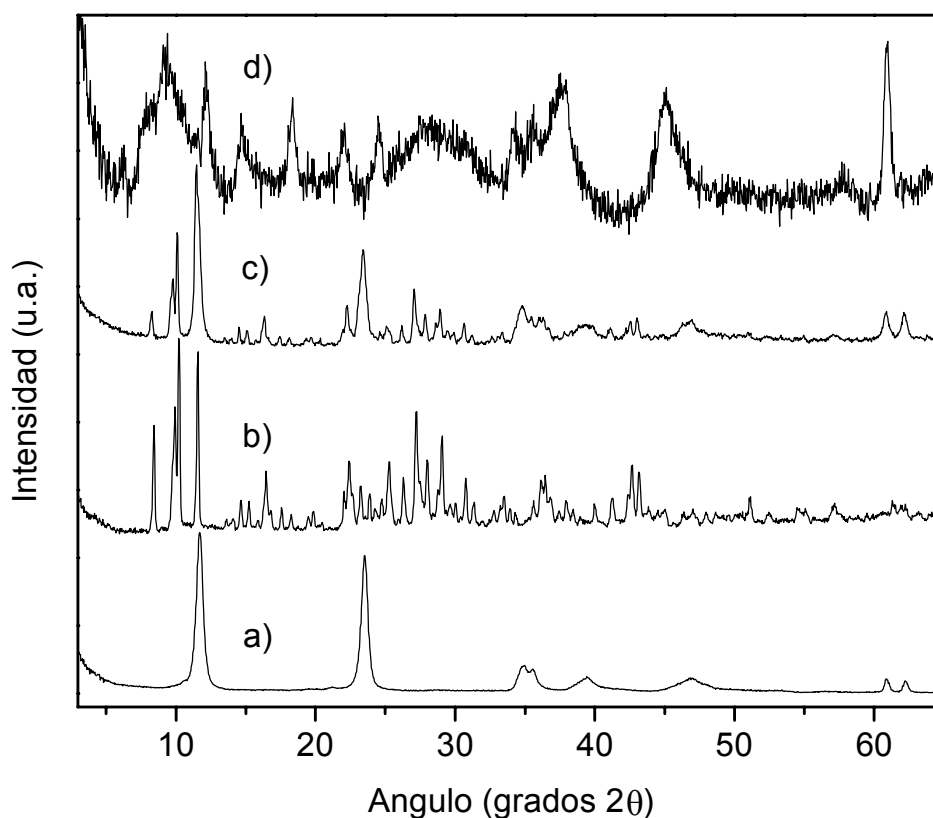


Figura 5.5. Difractogramas de rayos X de la muestra S10 de $Mg_{0.67}Al_{0.33}-Co_2Mo_{10}$ y sus precursores: a) $Mg_{0.67}Al_{0.33}-OH$; b) $(NH_4)_6[H_4Co_2Mo_{10}O_{38}]$; c) Mezcla física a temperatura ambiente de un HDL de $Mg_{0.67}Al_{0.33}-OH$ con la sal del POM $[Co_2Mo_{10}]$ (40 % del total del intercambio aniónico); y d) Muestra S10, $Mg_{0.66}Al_{0.34}Co_{0.09}Mo_{0.48}$

Las caracterizaciones de los materiales intercalados con espectroscopias de IR y Raman ofrecen pruebas adicionales de la intercalación del POM $[Co_2Mo_{10}]$. El espectro FTIR en el intervalo $4000-400\text{ cm}^{-1}$ de los HDLs de $MgAl-OH$ ($x = 0.33$ y 0.39), los correspondientes materiales intercalados y los aniones $[Co_2Mo_{10}]$ están dados en la Figura 5.6. Los picos observados en el espectro FTIR de los HDLs de $MgAl-OH$ coinciden con los encontrados para estos compuestos en la literatura⁵⁰, y el espectro de FTIR de la sal de amonio del $[Co_2Mo_{10}]$ también está de acuerdo con el espectro reportado previamente para esta sal^{28, 43}. El espectro de FTIR de la sal de amonio del $[Co_2Mo_{10}]$ puede ser dividido en regiones

diferentes: (1) $3600-2800\text{ cm}^{-1}$ la cual corresponde con las vibraciones de estiramiento de O-H y N-H; (2) $1700-1400\text{ cm}^{-1}$ la cual corresponde con la región de la flexión del O-H y N-H; (3) $1000-850\text{ cm}^{-1}$ corresponde con los estiramientos simétricos y antisimétricos de los grupos terminales O=Mo=O. Quinones y col.⁴³ propusieron también que la región $870-850\text{ cm}^{-1}$ puede ser asignada a las vibraciones de los grupos Mo-(OH)-Mo o Mo-(OH)-Co; (4) $750-550\text{ cm}^{-1}$ son asignables a los estiramientos de puente del Mo-O-Mo. Las bandas a los números de onda $555-320\text{ cm}^{-1}$ corresponde a las vibraciones complejas que involucran las bandas de Co-O y Mo-O. El espectro FTIR de los compuestos intercalados muestra claramente picos nuevos en el intervalo de $1000-850\text{ cm}^{-1}$ y de $750-550\text{ cm}^{-1}$, los cuales corresponden con el compuesto intercalado. Los picos debidos al estiramiento de los O=Mo=O terminales son registrados a 932 y 894 cm^{-1} para la muestra S10, y 936 y 898 cm^{-1} para la muestra S15, mientras que los picos correspondientes con el $[\text{Co}_2\text{Mo}_{10}]$ son registrados a 943 y 905 cm^{-1} . Comparando estos resultados, se puede notar que las bandas características del $[\text{Co}_2\text{Mo}_{10}]$ están desviadas alrededor de 10 cm^{-1} a números de ondas más bajos en los compuestos intercalados, esto es debido probablemente a la geometría restringida del POM en la región interlaminar y a las interacciones fuertes de los enlaces de hidrógeno en el HDL-POM.

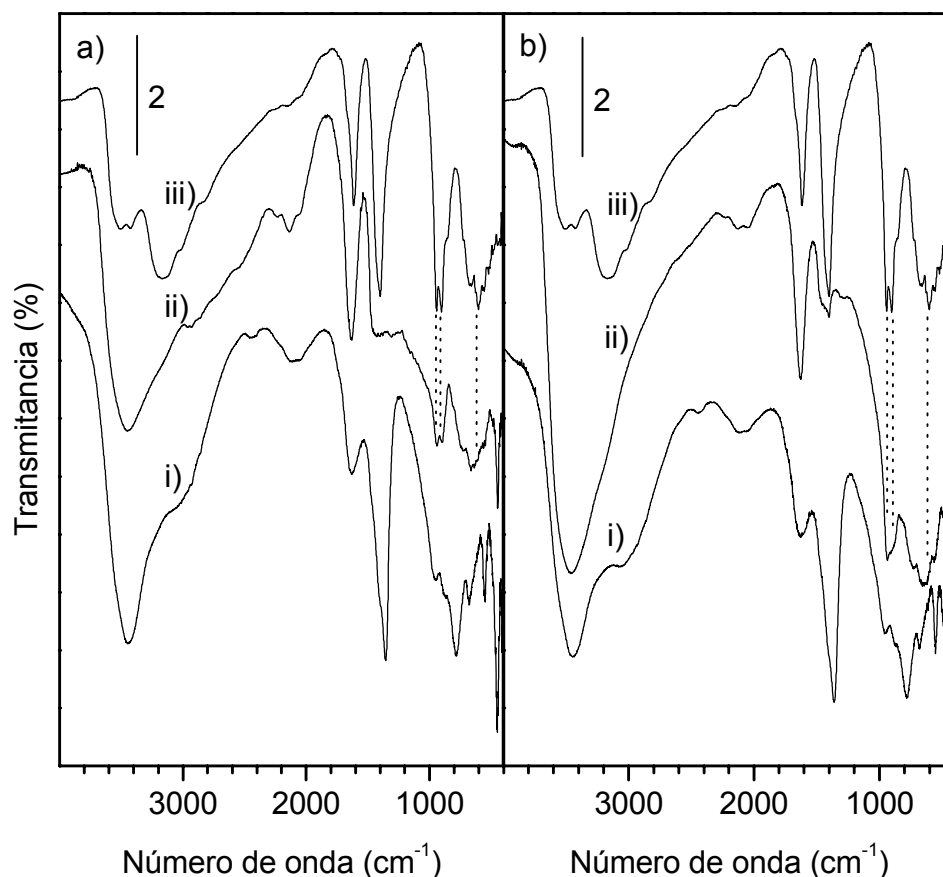


Figura 5.6. Espectros de FTIR de la sal de amonio del $[\text{Co}_2\text{Mo}_{10}]$ y de los compuestos intercalados con el $[\text{Co}_2\text{Mo}_{10}]$: a) Muestra S15, $\text{Mg}_{0.60}\text{Al}_{0.40}\text{Co}_{0.10}\text{Mo}_{0.48}$; y b) Muestra S10, $\text{Mg}_{0.66}\text{Al}_{0.34}\text{Co}_{0.09}\text{Mo}_{0.48}$. Espectros con las etiquetas i) son para el precursor MgAl-OH ; ii) son para el correspondiente HDL intercalado con $[\text{Co}_2\text{Mo}_{10}]$; y iii) son para el $(\text{NH}_4)_6[\text{H}_4\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}]$

Unos resultados similares se observaron en los estudios de espectroscopia Raman. Una desviación de los picos a números de ondas más bajos se notó en la región $1000\text{-}850\text{ cm}^{-1}$ de los compuestos intercalados con el $[\text{Co}_2\text{Mo}_{10}]$ (muestras S15 y S10 en la Figura 5.7), donde por ejemplo, la banda más grande de estiramiento de los O=Mo=O terminales para la sal de amonio del $[\text{Co}_2\text{Mo}_{10}]$ es registrada a 943 cm^{-1} , mientras que para las muestras S15 y S10 se observa a 927 y 933 cm^{-1} , respectivamente. Una comparación de los espectros de FTIR y de Raman de la sal del $[\text{Co}_2\text{Mo}_{10}]$ y de las muestras intercaladas muestra

claramente que los aniones $[\text{Co}_2\text{Mo}_{10}]$ se encuentran en las capas del HDL. El hecho que las reacciones de intercalación de las muestras S10 y S15 fueron llevadas a cabo a un pH en el cual el $[\text{Co}_2\text{Mo}_{10}]$ y el HDL de MgAl-OH son estables, y además que el producto de descomposición MoO_4^{2-} no fue detectado por espectroscopía Raman confirman que la especie intercalada en las muestras de HDLs es el POM $[\text{Co}_2\text{Mo}_{10}]$ intacto.

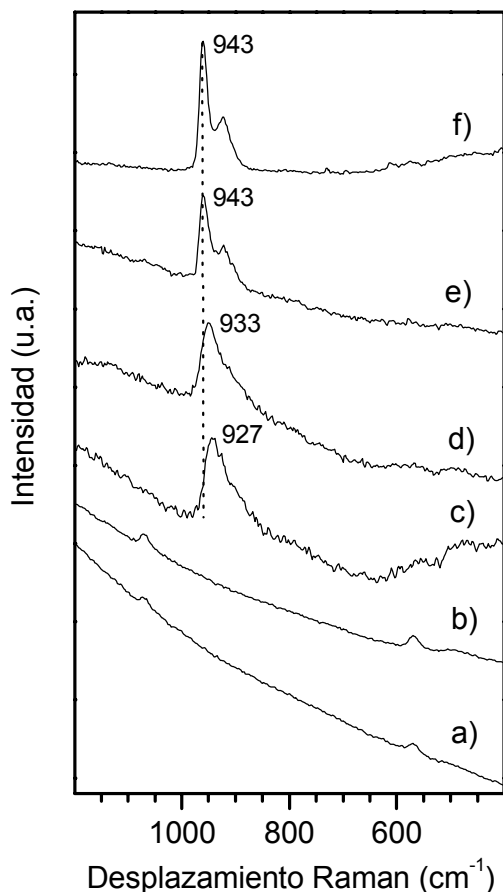


Figura 5.7. Espectros Raman de los compuestos intercalados con el $[\text{Co}_2\text{Mo}_{10}]$ y sus precursores: a) $\text{Mg}_{0.61}\text{Al}_{0.39}\text{-OH}$; b) $\text{Mg}_{0.67}\text{Al}_{0.33}\text{-OH}$; c) Muestra S15, $\text{Mg}_{0.60}\text{Al}_{0.40}\text{Co}_{0.10}\text{Mo}_{0.48}$; d) Muestra S10, $\text{Mg}_{0.66}\text{Al}_{0.34}\text{Co}_{0.09}\text{Mo}_{0.48}$; e) Mezcla física a temperatura ambiente de un HDL de $\text{Mg}_{0.67}\text{Al}_{0.33}\text{-OH}$ con la sal del POM $[\text{Co}_2\text{Mo}_{10}]$ (40 % de la capacidad de intercambio total); y f) $(\text{NH}_4)_6[\text{H}_4\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}]$

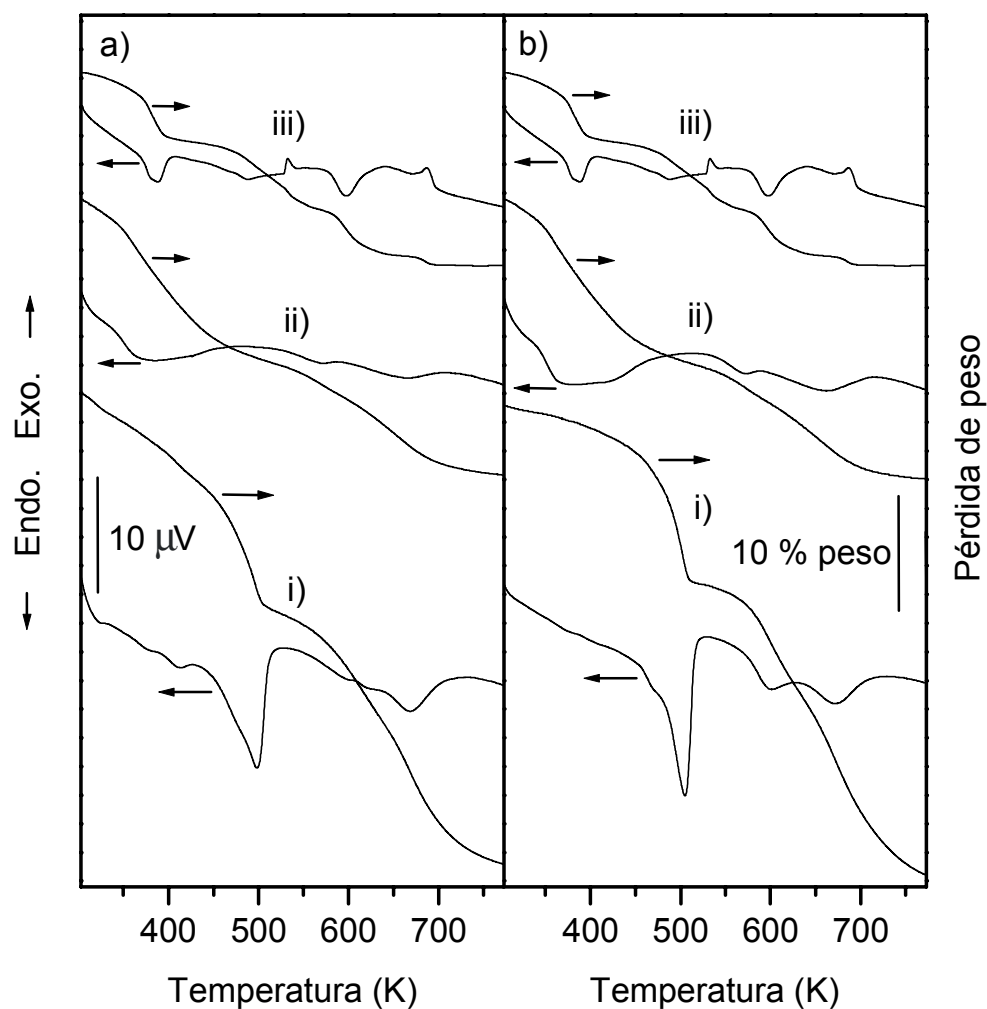


Figura 5.8. Curvas de TGA y DTA para los compuestos intercalados con $[\text{Co}_2\text{Mo}_{10}]$ y sus precursores: a) Muestra S15, $\text{Mg}_{0.60}\text{Al}_{0.40}\text{Co}_{0.10}\text{Mo}_{0.48}$; y b) Muestra S10, $\text{Mg}_{0.66}\text{Al}_{0.34}\text{Co}_{0.09}\text{Mo}_{0.48}$. Espectros con las etiquetas i) son para el precursor de MgAl-OH ; ii) son para el correspondiente compuesto intercalado $\text{MgAl-Co}_2\text{Mo}_{10}$; y iii) son para el $(\text{NH}_4)_6[\text{H}_4\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}]$

Las estabilidades térmicas de los HDLs intercalados con el $[\text{Co}_2\text{Mo}_{10}]$ fueron determinadas por TG/DTA, XRD, FTIR y experimentos de rehidratación de las muestras secadas a temperaturas diferentes. En la Figura 5.8 se pueden observar los perfiles de TG/DTA para

las muestras S15 y S10, y sus precursores. El diagrama TGA de la sal de amonio $(\text{NH}_4)_6[\text{H}_4\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Figura 5.8a curva iii) presenta varias regiones planas. En la primera región, se pierden 6.5 moléculas de agua a 433 K y 9.0 a 502 K. Los aspectos más relevantes en el perfil correspondiente de DTA son los efectos exotérmicos a 533 K, los cuales han sido asignados previamente a la cristalización de los productos de descomposición amorfos⁴³. Estos productos incluyen la fase Anderson deshidratada $(\text{NH}_4)_3[\text{CoMo}_6\text{H}_6\text{O}_{24}]$, $(\text{NH}_4)[\text{CoMo}_4\text{O}_{14}]$, CoMoO_4 , MoO_3 y la fase molibídica intermedia $[(\text{NH}_4)_2\text{O}]_x\text{MoO}_3 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ ²⁸. La pérdida de peso desde 502 hasta 649 K (donde el mínimo del DTA a 598 K se ha completado) representa un cambio del 8.6 %, lo que está de acuerdo con el valor calculado de 8.0 % correspondiente con la pérdida de agua y amoníaco de la fase deshidratada de la sal del $[\text{Co}_2\text{Mo}_{10}]$. La pérdida de peso hasta 773 K representa el 16.8 % del peso de la muestra inicial. Los perfiles de TG/DTA de los materiales precursores de MgAl-OH (Figuras 5.8a y 5.8b, curva i) presentan características similares a las reportadas previamente para los HDLs intercalados con aniones pequeños, i.e. CO_3^{2-} , NO_3^- , Cl^- , etc.⁵¹. Varios mínimos de DTA son observados a 503 (correspondientes con la pérdida de agua externa e interlaminar), 603 y 672 K (correspondiente con la deshidroxilación de las capas tipo brucita y a la pérdida de los aniones hidroxilos interlaminares). La pérdida de peso observada desde 298 hasta 773 K para los precursores de MgAl-OH es alrededor de 41 % el peso de la muestra inicial y para los precursores deshidratados es alrededor de 25 %, el cual es un valor cercano al valor teórico del 32 % requerido para la formación de los correspondientes óxidos. Los diagramas de TG/DTA de los HDLs intercalados, muestras S15 y S10, son mostrados en las Figuras 5.8a y 5.8b curva ii, respectivamente. Para la muestra S15 (Figura 5.8a curva ii) se pueden observar tres picos principales de DTA. El primero está compuesto de algunos mínimos solapados que se extienden hasta 488 K, correspondientes con una pérdida del 13.6 % del peso inicial de la muestra, la cual puede ser asignada a la pérdida de agua externa e interlaminar. Este último resultado junto con el análisis químico dado en la Tabla 5.1 da como la siguiente fórmula calculada para la muestra S15:



Otros dos picos de DTA son observados a 573 y 666 K. La pérdida de peso observada desde 488 hasta 724 K (donde el mínimo de DTA a 666 K se ha completado) puede ser asignado a la eliminación de agua estructural del $[\text{Co}_2\text{Mo}_{10}]$, a los grupos hidroxilos interlaminares y a la deshidroxilación parcial de las capas tipo brucita. El mínimo de DTA centrado en 573 K presenta una pérdida de peso del 3.8 % (desde 488 hasta 598 K) y puede ser asignado tentativamente a la pérdida de agua estructural del $[\text{Co}_2\text{Mo}_{10}]$ y a los hidroxilos unidos a los metales de Al, los cuales presentan valores teóricos de 1.2 y 2.5 %, respectivamente. El mínimo de DTA a 666 K presenta una pérdida de peso de 6.2 % (desde 598 hasta 724 K) y ha sido asignado a la pérdida parcial de hidroxilos interlaminares (1.4 % teórico) e hidroxilos unidos a los metales de Mg (7.6 % teórico). La pérdida de peso total hasta 773 K fue de 24.0 %, un valor más bajo que el observado para el precursor correspondiente de MgAl-OH , lo cual puede ser debido a que las especies de $[\text{Co}_2\text{Mo}_{10}]$ no son eliminadas durante el proceso de calcinación. Para la muestra S10 también se obtuvieron resultados similares (Figura 5.8b curva ii): mínimos de DTA solapados terminando alrededor de 502 K, y mínimos a 573 y 663 K. Una pérdida de peso del 14 % se observa hasta los 502 K, lo cual da como resultado la siguiente fórmula calculada para la muestra S10:



De manera similar a los resultados de la muestra S15, la pérdida de peso observada para el mínimo de DTA a 573 K (3.4 %) concuerda con las pérdidas teóricas correspondientes con la pérdida de agua estructural del $[\text{Co}_2\text{Mo}_{10}]$ (1.2 %) y a los hidroxilos unidos a los metales de Al (2.2 %). Adicionalmente, la pérdida de peso del 6.4 % entre 594 y 722 K puede corresponder con la pérdida parcial de los hidroxilos interlaminares (0.7 % teórico) e hidroxilos unidos a los metales de Mg (8.5 % teórico). La pérdida de peso hasta 773 K de la muestra S10 fue de 24.3 % el peso de la muestra inicial, el cual es un valor similar al obtenido para la muestra S15. En general, parece ser que los aniones $[\text{Co}_2\text{Mo}_{10}]$ intercalados en las capas del HDL pueden ser estables térmicamente hasta temperaturas de alrededor de 573 K. La conclusión del análisis térmico es que los materiales intercalados son estables hasta 573 K, donde la descomposición del $[\text{Co}_2\text{Mo}_{10}]$ comienza a 503 K.

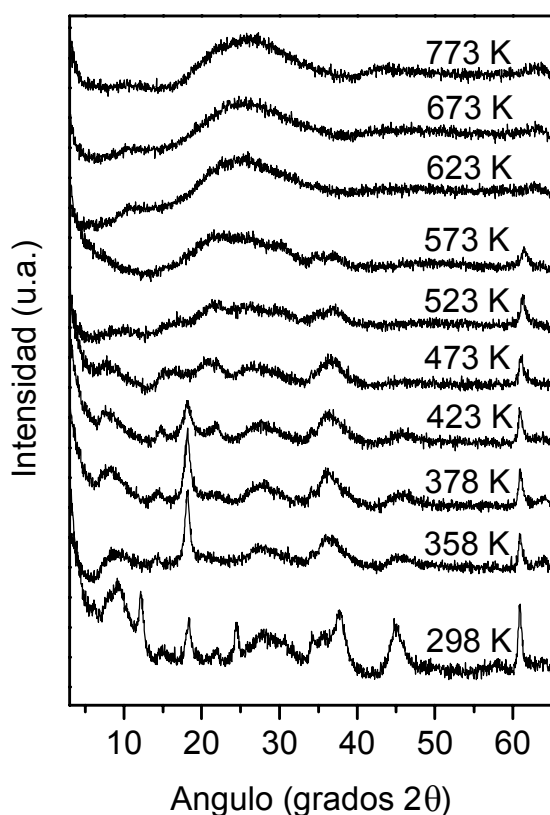


Figura 5.9. Difractogramas de rayos X de la muestra S10, $Mg_{0.66}Al_{0.34}Co_{0.09}Mo_{0.48}$, secada al vacío durante 12 h a diferentes temperaturas

Los picos térmicos asignados previamente son también verificados con PXRD de la muestra S10 desgasificada a diferentes temperaturas durante 12 h (Figura 5.9). A medida que la temperatura se incrementa desde la temperatura ambiente hasta los 423 K, se observa un cambio en el PXRD de la muestra intercalada. Las reflexiones basales debidas a la orientación (b) de anión $[Co_2Mo_{10}]$ intercalado (Figura 5.3) son reducidas significativamente en intensidad y desplazadas a valores más bajos de espaciados d correspondientes con las estructuras inclinadas, y finalmente alcanzando valores de espaciados d correspondientes con la orientación (a) del $[Co_2Mo_{10}]$ (Figura 5.3). Además de este desplazamiento, también se observó una reflexión intensa a 0.49 nm. Una reflexión similar ha sido reportada para compuestos intercalados de $Mg_{0.64}Al_{0.36}-Mo_7O_{24}$ calentados

hasta 423 K y ha sido asignado a un cambio en el arreglo de los aniones en las capas del HDL⁴². El PXRD de la muestra S10 calentada a 473 K muestra una pérdida de la estructura laminar, presentando máximos anchos y débiles alrededor de 1.14, 0.58, 0.44, 0.33 y 0.25 nm. Esta estructura desordenada es un resultado directo de la eliminación del agua interlaminar tal y como se muestra en el perfil de TG/DTA (Figura 5.8b curva ii). Para la muestra calentada a 523 K, se observan picos similares pero a más bajas intensidades. Por encima de 523 K y hasta 773 K, se obtiene un pico grande y muy ancho alrededor de 0.35 nm. Este pico puede estar relacionado con la formación de especies de óxidos amorfos. También se puede notar que el pico (110) cercano a 0.15 nm permanece en la misma posición hasta los 573 K, indicando que estos materiales son aún laminares y están relacionados con la muestra original. Este resultado está de acuerdo con el mínimo de DTA a 573 K que representa la pérdida parcial de los hidroxilos laminares.

La Figura 5.10 presenta los espectros FTIR de la muestra S10 desgasificada a temperaturas diferentes. Como se puede observar en esta figura, las frecuencias de estiramiento características de Mo-O y Mo-O-Mo ($1000\text{-}850$ y $750\text{-}550\text{ cm}^{-1}$, respectivamente) se mantienen hasta 573 K, temperatura en la cual se encuentra el mínimo de DTA para la deshidroxilación del $[\text{Co}_2\text{Mo}_{10}]$. Sin embargo, las muestras a 523 y 573 K presentan un incremento en el ancho de las bandas a frecuencias menores de 894 cm^{-1} . Este resultado apunta a que el anión $[\text{Co}_2\text{Mo}_{10}]$ se ha degradado parcialmente y que se han formado nuevas especies de $[\text{CoMo}]$. Por encima de 573 K y hasta 773 K se pueden hacer varias observaciones: (a) el allanamiento de la región de absorción fina del espectro de infrarrojo también indica la descomposición de los aniones $[\text{Co}_2\text{Mo}_{10}]$ intercalados; y (b) la reducción en intensidad de los modos de estiramiento de M-OH en las capas presentes en las bandas anchas alrededor de $3400\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ también concuerda con la deshidroxilación parcial de las capas del HDL tal y como se muestra en los resultados de TG/DTA para la muestra S10⁵². Una evidencia adicional de la descomposición del $[\text{Co}_2\text{Mo}_{10}]$ se observa con el cambio de color de las muestras intercaladas de verde a 523 K a gris a 573 K.

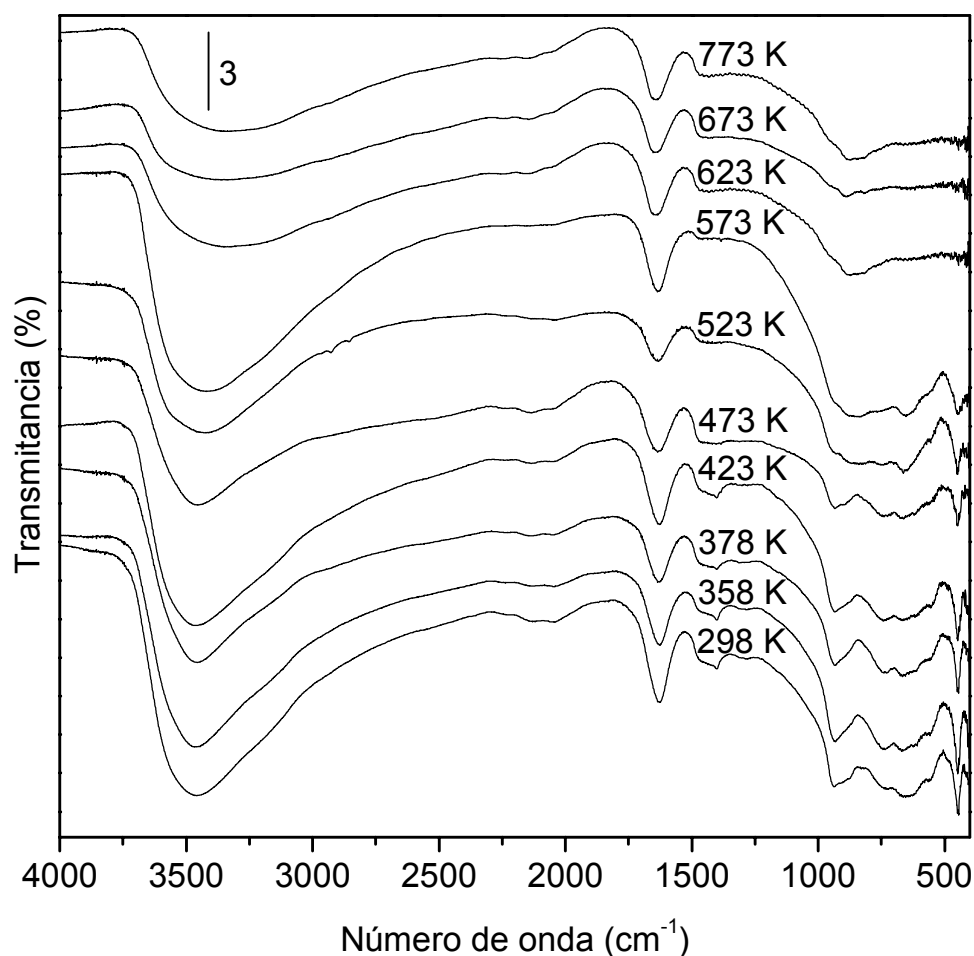


Figura 5.10. Espectro de FTIR de la muestra S10, $Mg_{0.66}Al_{0.34}Co_{0.09}Mo_{0.48}$, secada al vacío durante 12 h a temperaturas diferentes

La estabilidad térmica de la muestra S10 desgasificada a temperaturas diferentes también ha sido estudiada con la rehidratación en agua desionizada y destilada de las muestras secadas durante tres días y a temperatura ambiente. Los diagramas de PXRD de la muestra S10 rehidratada previamente desgasificada a temperaturas hasta de 573 K, son mostrados en la Figura 5.11. Una comparación entre los diagramas de PXRD de las Figuras 5.9 y 5.11 muestra que incluso las muestras deshidratadas a 473 y 523 K cuyos difractogramas corresponden a estructuras desordenadas pueden ser rehidratados para dar reflexiones basales a 0.60 y 0.40 nm correspondientes a la orientación (a) del anión $[Co_2Mo_{10}]$

intercalado (Figura 5.3). Estos resultados se pueden explicar ya que estas temperaturas están por debajo del intervalo 529-598 K observado para la descomposición de la sal de amonio del $[\text{Co}_2\text{Mo}_{10}]$ y la muestra S10. Los resultados de PXRD de la Figura 5.11 junto con los resultados de FTIR de la Figura 5.10 también pueden indicar que en el intervalo de temperatura 529-598 K la descomposición del $[\text{Co}_2\text{Mo}_{10}]$ intercalado da como resultado materiales intercalados de $[\text{CoMo}]$ con propiedades vibracionales similares a las del anión decamolibdodicobaltato ($[\text{CoMo}_6\text{H}_6\text{O}_{24}]$, $[\text{CoMo}_4\text{O}_{14}]$, CoMoO_4 , ...) ²⁸, así como también complejos metálicos de Mg y Al con estos últimos compuestos.

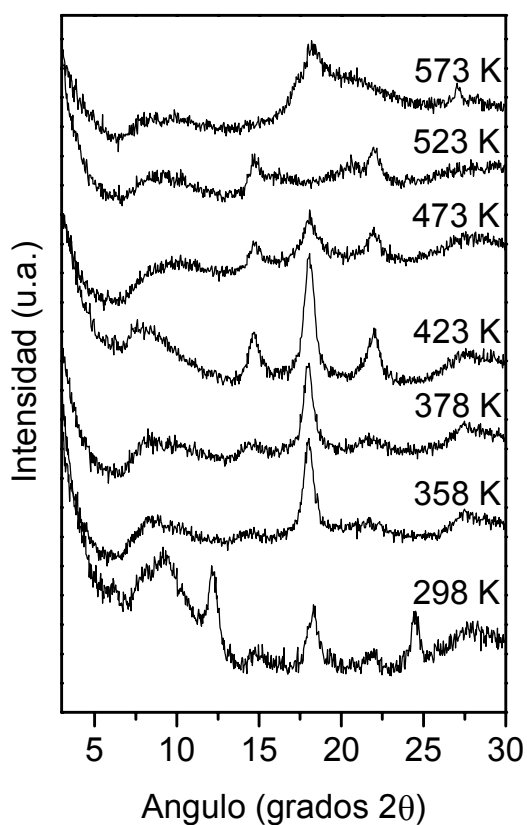


Figura 5.11. Difractogramas de rayos X de la muestra S10, $\text{Mg}_{0.66}\text{Al}_{0.34}\text{Co}_{0.09}\text{Mo}_{0.48}$, rehidratada a temperatura ambiente durante 3 días, después de ser secada al vacío por 12 h a temperaturas diferentes

Las imágenes de SEM de la muestra S10 secada a temperatura ambiente y desgasificada a 773 K son mostradas en la Figura 5.12. En la muestra secada a temperatura ambiente se observan placas hexagonales muy bien dispersas que se asemejan a la morfología del material precursor $\text{Mg}_{0.67}\text{Al}_{0.33}\text{-OH}$. Como se puede observar en la Figura 5.12a, estas placas presentan un espesor y diámetro promedio de alrededor de 30 y 140 nm, respectivamente. Para este material intercalado, la morfología inicial se retiene parcialmente hasta los 773 K (Figura 5.12b). En este punto se forman algunos óxidos metálicos amorfos intermedios, los cuales tienden a agruparse en agregados irregulares.

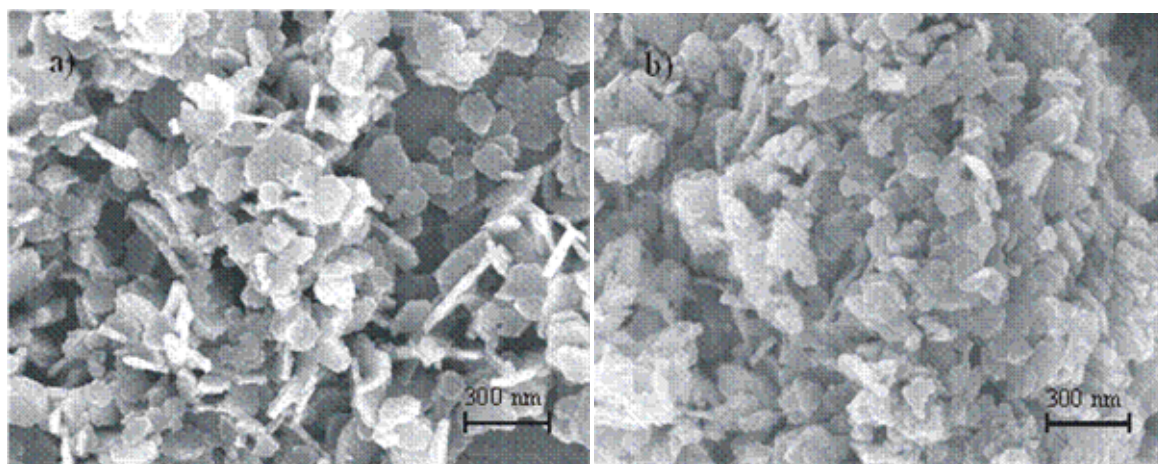


Figura 5.12. Imágenes SEM de la muestra S10, $\text{Mg}_{0.66}\text{Al}_{0.34}\text{Co}_{0.09}\text{Mo}_{0.48}$, a) secada a temperatura ambiente; y b) secada al vacío a 773 durante 12 h

Las imágenes de TEM de la muestra S10 secada a temperatura ambiente también revela la estructura laminar de este material, tal y como se muestra en la Figura 5.13. Las placas hexagonales observadas presentan un espesor y diámetro promedio de 27 y 140 nm, respectivamente, en concordancia con las observaciones en las imágenes de SEM.

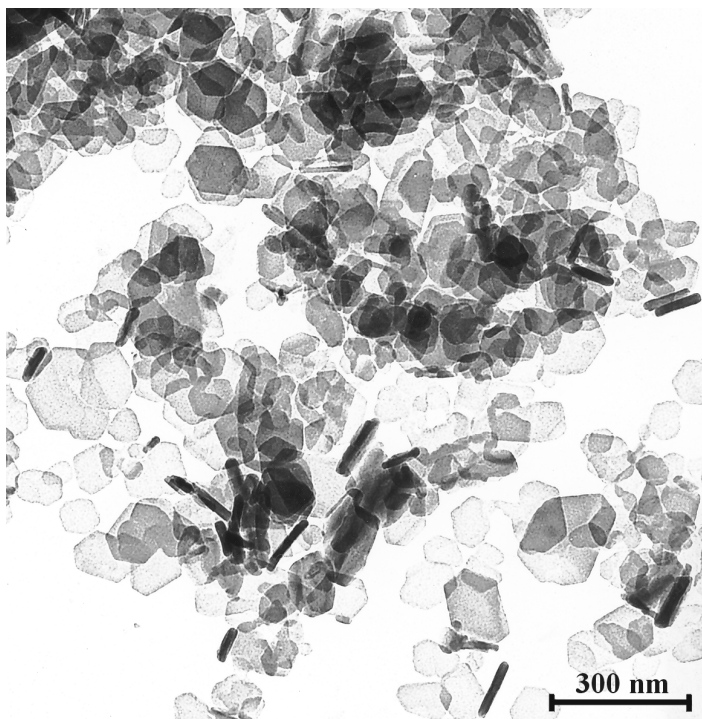


Figura 5.13. Imagen de TEM de la muestra S10, $Mg_{0.66}Al_{0.34}Co_{0.09}Mo_{0.48}$, secada a temperatura ambiente

Las curvas de adsorción/desorción de N_2 de las muestras S15 y S10 secadas a temperatura ambiente y de la muestra S10 secada a 773 K son presentadas en la Figura 5.14. Estas tres isothermas son similares y corresponden con el tipo IV en la clasificación de la IUPAC, el cual es típico de una adsorción de monocapas-multicapas sobre sólidos mesoporosos; y una histéresis del tipo H1 la cual se asocia a menudo con una mesoporosidad entre partículas⁵³.

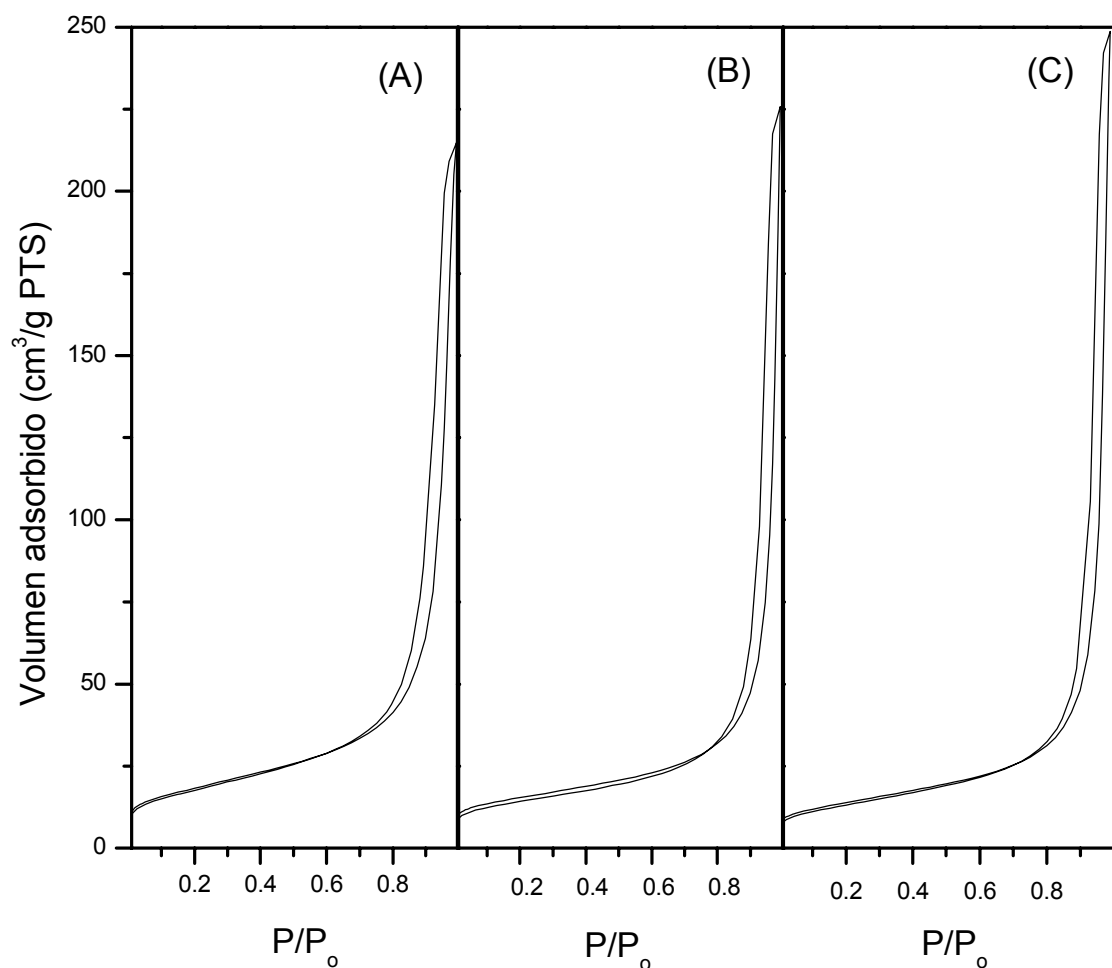


Figura 5.14. *Isotermas de adsorción/desorción de N_2 de a) Muestra S15, $Mg_{0.60}Al_{0.40}Co_{0.10}Mo_{0.48}$; b) Muestra S10, $Mg_{0.66}Al_{0.34}Co_{0.09}Mo_{0.48}$; y c) Muestra S10, $Mg_{0.66}Al_{0.34}Co_{0.09}Mo_{0.48}$, secada al vacío a 773 K durante 12 h*

En la Tabla 5.3 se muestran las áreas y los volúmenes de microporos de algunas muestras relevantes de la Tabla 5.1, incluyendo la muestra S10 desgasificada a temperaturas diferentes y con sus materiales precursores.

Tabla 5.3. Areas superficiales BET/N₂ (S_{BET}) y propiedades de microporos (S_{micro}, V_{micro}) de los compuestos intercalados con el anión [Co₂Mo₁₀]

Muestra	S _{BET} , m ² /g	S _{micro} , m ² /g	V _{micro} , cm ³ /g
(NH ₄) ₆ [H ₄ Co ₂ Mo ₁₀ O ₃₈] , desgasificado a 378 K	<1.0	-	-
Mg _{0.75} Al _{0.25} Co _{0.21} Mo _{0.54} (S3), , desgasificado a 378 K	44.1	3.5	0.001
Mg _{0.66} Al _{0.34} Co _{0.25} Mo _{0.54} (S5), desgasificado a 378 K	141.0	31.8	0.026
Mg _{0.65} Al _{0.35} -CO ₃ (S10 precursor), desgasificado a 378 K	81.4	4.2	0.002
Mg _{0.67} Al _{0.33} -OH (S10 precursor), desgasificado a 378 K	71.9	4.6	0.002
Mg _{0.66} Al _{0.34} Co _{0.09} Mo _{0.48} (S10), desgasificado a 378 K	53.5	13.9	0.007
Mg _{0.66} Al _{0.34} Co _{0.09} Mo _{0.48} (S10), desgasificado a 473 K	50.8	8.8	0.004
Mg _{0.66} Al _{0.34} Co _{0.09} Mo _{0.48} (S10), desgasificado a 573 K	56.3	1.8	0.000
Mg _{0.66} Al _{0.34} Co _{0.09} Mo _{0.48} (S10), desgasificado a 673 K	50.7	6.2	0.003
Mg _{0.66} Al _{0.34} Co _{0.09} Mo _{0.48} (S10), desgasificado a 773 K	49.3	4.4	0.002
Mg _{0.60} Al _{0.40} Co _{0.10} Mo _{0.48} (S15), desgasificado a 378 K	64.8	5.8	0.002

Para todas las muestras intercaladas con [Co₂Mo₁₀], con excepción de la muestra S5, las áreas y los volúmenes de microporos son pequeños, indicando la falta de microporosidad interlamilar en estos materiales. Las propiedades de microporos observadas son quizás una contribución de la porosidad formada de la agregación de los cristalitos. La muestra S5 presenta una área BET relativamente alta, y un área y volumen de microporos apreciable originado del espacio interlamilar del HDL intercalado. Un análisis de la IPD de este material puede ayudar a explicar este resultado. Si se asume la orientación (a) del anión [Co₂Mo₁₀] en el HDL, una vista superior del anión circular, y además que todo el molibdeno presente es parte del anión [Co₂Mo₁₀] intercalado, entonces se puede calcular la IPD de este material. No se debería olvidar que para esta muestra pueden existir otras especies interlaminares como el Co(OH)₃ como resultado del exceso de cobalto observado. Además, el valor de IPD debe ser calculado con valores de x entre ese del material precursor y el del material intercalado (0.25 y 0.34, respectivamente), debido a la disolución parcial de las capas del HDL. Por lo tanto, las IPDs estimadas son 0.34 y 0.13 nm, respectivamente. La falta de microporosidad en el resto de las muestras se puede explicar por los valores pequeños de las IPDs, los cuales restringen el acceso de las moléculas de N₂ (diámetro ~ 0.37 nm) al espacio interlamilar. Los pilares aniónicos están empaquetados muy cerca el uno al otro como para dar microporosidad. En el caso de las

muestras S10 y S15, las áreas superficiales específicas son muy similares; y para la muestra S10, se observa un área BET menor que la del HDL utilizado como precursor. Nosotros hemos reportado recientemente³⁰ que estas diferencias se pueden explicar por una variación en el tamaño del cristalito y en las composiciones metal-anión de cada material intercalado (ver capítulo 4). Por ejemplo, los HDLs de MgAl-CO_3 tienen dimensiones de cristalito típicas de 15 nm de espesor y 150 nm de diámetro, lo cual da como resultado áreas superficiales externas de alrededor de $80 \text{ m}^2/\text{g}$. Estas áreas estimadas son similares a las áreas BET de los precursores de la muestra S10. Cuando estos HDLs son intercalados con aniones POMs pesados, las áreas superficiales externas expresadas por unidad de peso son menores debido a un mayor peso molecular del cristalito del HDL. Usando las ecuaciones dadas en el capítulo 4 y empleando los valores determinados por microscopía SEM y TEM del tamaño del cristalito para la muestra S10 ($l_c = 28.5 \text{ nm}$ y $d_c = 140 \text{ nm}$), el área superficial externa estimada es $45 \text{ m}^2/\text{g}$, la cual está de acuerdo con el valor experimental de $40 \text{ m}^2/\text{g}$. Cuando la muestra S10 es desgasificada hasta temperaturas de 773 K, no se observan cambios notables en las áreas superficiales específicas. Estos resultados también concuerdan con las observaciones de la imagen SEM de la muestra S10 desgasificada a 773 K, la cual indica que este material mantiene la morfología del compuesto de partida, y también explica la similaridad de su curva de adsorción/desorción con la de los materiales intercalados secados a temperatura ambiente.

5.4. CONCLUSIONES

En el presente estudio la síntesis de materiales novedosos del tipo HDL cristalino intercalado con el POM decamolibdodicobaltato(III) fue posible a través de métodos de intercambio aniónico utilizando HDLs de MgAl-OH como materiales precursores. Las predicciones teóricas de las propiedades texturales de los materiales intercalados cristalinos indican que se pueden obtener materiales microporosos con HDLs de MgAl que tengan valores de x menores de 0.25. Sin embargo, los resultados experimentales mostraron que bajo las condiciones de reacción óptimas (1 h, $\text{pH} = 4.7$, solución etanol/agua 40 % vol, 353 K) sólo es posible obtener compuestos puros y cristalinos a valores de x mayores de

0.33 (donde el POM y las capas del HDL son estables a las reacciones de hidrólisis). A estas altas sustituciones de aluminio, las predicciones teóricas indican una microporosidad muy baja debido al empaquetamiento cercano de los pilares aniónicos. Estas predicciones son confirmadas con los análisis de microporosidad y la determinación de las áreas superficiales de estos materiales. Estos resultados indican que un material quiral $[\text{MgAl}][\text{Co}_2\text{Mo}_{10}]$ se puede obtener pero sin microporosidad interlaminar. Los resultados de PXRD revelaron que el anión $[\text{Co}_2\text{Mo}_{10}]$ intercalado presentó dos tipos diferentes de orientación con espaciados interlaminares de 0.74 y 0.97 nm, respectivamente, de los cuales el espaciado menor fue el más estable. Las medidas de estabilidad térmica de estos materiales con distintas técnicas (TG/DTA, FTIR y PXRD) mostraron que el anión $[\text{Co}_2\text{Mo}_{10}]$ fue estable en el espacio interlaminar del HDL hasta 523 K y que la estructura laminar colapsaba a 573 K, formando fases amorfas, aunque manteniendo su morfología externa hasta 773 K.

5.5. REFERENCIAS

1. Allman, R.; *Neues Jahrb. Mineral., Monatsh.* **1969**, *12*, 544.
2. Kwon, T.; Tsigdinos, G. A.; Pinnavaia, T. J.; *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 3653.
3. Gardner, E.; Pinnavaia, T. J.; *Appl. Catal., A*, **1998**, *167*, 65.
4. Tatsumi, T.; Yamamoto, K.; Tajima, H.; Tominaga, H.; *Chem. Lett.* **1992**, *5*, 815.
5. Keita, B.; Belhouari, A.; Nadjo, L.; *J. Electroanal. Chem.* **1993**, *355*, 235.
6. Kwon, T.; Pinnavaia, T. J.; *J. Mol. Catal.* **1992**, *74*, 23.
7. Drezdson, M. A.; *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 4628.
8. Kwon, T.; Pinnavaia, T. J.; *Chem. Mater.* **1989**, *1*, 381.
9. Dimotakis, E. D.; Pinnavaia, T. J.; *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 2393.
10. Wang, J.; Tian, Y.; Wang, R. C.; Clearfield, A.; *Chem. Mater.* **1992**, *4*, 1276.
11. Chibwe, K.; Jones, W.; *Chem. Mater.* **1989**, *1*, 489.
12. Narita, E.; Kaviratna, P.; Pinnavaia, T. J.; *Chem. Lett.* **1991**, 805.
13. Kooli, F.; Rives, V.; Ulibarri, M. A.; *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 5114.

14. Xu, Z.; He, H. M.; Zhou, D. M.; Wen, L. S.; Jiang, D. Z.; Wu, Y.; *Chin. Chem. Lett.* **1995**, *6*, 719.
15. Narita, E.; Kaviratna, P. D.; Pinnavaia, T. J.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1993, 60.
16. Kooli, F.; Jones, W.; *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 6237.
17. Han, K. S.; Guerlou-Demourgues, L.; Delmas, C.; *Solid State Ionics*, **1996**, *84*, 227.
18. Vaysse, C.; Guerlou-Demourgues, L.; Demourgues, A.; Lazartigues, F.; Fertier, D.; Delmas, C.; *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 1035.
19. Xu, L.; Hu, C. W.; Wang, E. B.; *J. Nat. Gas Chem.* **1997**, *6*, 155.
20. Rives, V.; Ulibarri, M. A.; *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *181*, 61.
21. Yun, S. K.; Pinnavaia, T. J.; *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 6853.
22. Gardner, E. A.; Yun, S. K.; Kwon, T.; Pinnavaia, T. J.; *Appl. Clay. Sci.* **1998**, *13*, 479.
23. Guo, Y.; Li, D.; Hu, C.; Wang, Y.; Wang, E.; *Int. J. Inorg. Mater.* **2001**, *3*, 347.
24. Twu, J.; Dutta, P. K.; *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 7863.
25. Ulibarri, M. A.; Labajos, F. M.; Rives, V.; Trujillano, R.; Kagunya, W.; Jones, W.; *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 2592.
26. Pope, M. T.; *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*; Springer: Berlin, **1983**.
27. Evans, H. T., Jr.; Showell, J. S.; *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 6881.
28. Cabello, C. I.; Cabrerizo, F. M.; Alvarez, A.; Thomas, H.J.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2002**, *186*, 89.
29. Zhao, R.; Yin, C.; Zhao, H.; Liu, C.; *Fuel Process. Technol.* **2003**, *81*, 201.
30. Bravo-Suárez, J. J.; Páez-Mozo, E. A.; Oyama, S. T.; *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, *67*, 1.
31. Davis, M. E.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **1991**, *30*, 1675.
32. Davis, M. E.; Lobo, R.; *Chem. Mater.* **1992**, *4*, 756.
33. Feng, P.; Bu, X.; Tolbert, S. H.; Stucky, G. D.; *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2497.
34. Shindo, O.; Fuda, K.; Murakami, K.; Matsunaga, T.; *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.* **1999**, *24*, 659.
35. Lin, Z. E.; Zhang, J.; Yang, G. Y.; *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 1797.
36. Medina, M. E.; Iglesias, M.; Snejko, N.; Gutierrez-Puebla, E.; Monge, M. A.; *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 594.

37. Cavani, F.; Trifiro, F.; Vaccari, A.; *Catal. Today* **1991**, *11*, 173.
38. Sato, T.; Kato, K.; Endo, T.; Shimada, M.; *React. Solids* **1986**, *2*, 253.
39. Tsigdinos, G. A.; *Ph.D. Thesis*, Boston University, **1961**.
40. Brunauer, S.; Emmett, P.H.; Teller, E.; *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 309.
41. De Boer, J. H.; Linsen, B. G.; Osinga, T. H. J.; *J. Catal.* **1965**, *4*, 643.
42. Hibino, T.; Tsunashima, A.; *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 2082.
43. Quinones, S. O.; Ivanov-Emin, B. N.; Kaziev, G. Z.; *Russ. J. Inorg. Chem.* **1979**, *24*, 1826.
44. Bravo-Suárez, J. J.; Páez-Mozo, E. A.; Oyama, S. T.; *Quim. Nova* Accepted.
45. Drits, V. A.; Bookin, A. S. In *Layered Double hydroxides: Present and Future*, Rives, V., ed; Nova Science Publishers, Inc.: New York, 2001, p. 39.
46. Pausch, I.; Lohse, H. H.; Schürmann, K.; Allman, R.; *Clays Clay Miner.* **1986**, *34*, 507.
47. Mascolo, G.; Marino, O.; *Mineral. Mag.* **1980**, *43*, 619.
48. Nolan, A. L.; Allen, C. C.; Burns, R. C.; Craig, D. C.; Lawrance, G. A.; *Aust. J. Chem.* **1998**, *51*, 825.
49. Wang, J.; Tian, Y.; Wang, R. C.; Colón, J.; Clearfield, A.; *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Anaheim*, CA; Maroni, V. A., ed.; Materials Research Society: Pittsburg, PA, 1991, vol. 233, p. 63.
50. Kagunya, W.; Baddour-Hadjean, R.; Kooli, F.; Jones, W.; *Chem. Phys.* **1998**, *236*, 225.
51. Rives, V. In Ref. 39, p.115.
52. Klopogge, J. T.; Frost, R. L. In Ref. 39, p. 139.
53. Sing, K. S. W.; Everett, D. H.; Haul, R. A. W.; Moscou, L.; Pierotti, R. A.; Rouquérol, J.; Siemieniewska, T.; *Pure & Appl. Chem.* **1985**, *57*, 603.

VI. CONCLUSION GENERAL

Los resultados presentados en esta tesis doctoral proporcionan herramientas adicionales para el mejor entendimiento de las propiedades físicas y químicas de los hidróxidos dobles laminares (HDLs) intercalados. Más específicamente, se han propuesto cinco modelos diferentes para la predicción de las propiedades termodinámicas de formación de los HDLs. A pesar de la escasez de datos termodinámicos de los HDLs, se encontró que el modelo 2 y el modelo general son los que mejor concuerdan con los pocos resultados experimentales reportados en la literatura. Se demostró que la aplicación de estos modelos para los cálculos de las energías libres de formación de los HDLs y posteriormente para los cálculos de las energías de reacción estudiadas (síntesis de los HDLs por coprecipitación y métodos de reconstrucción del HDL e hidrotérmicos, disolución del HDL en medio ácido e intercambio aniónico del HDL) constituyen un procedimiento muy valioso para la síntesis de un gran número de HDLs nuevos e interesantes con propiedades específicas. La utilización de este procedimiento facilitó encontrar selectividades de intercambio aniónico del HDL desde el punto de vista termodinámico, las cuales están en buena concordancia con las selectividades aniónicas experimentales. De igual manera, se presentaron varias ecuaciones sencillas para los cálculos de las propiedades texturales de los compuestos tipo HDL. Una de las principales ventajas de este modelo es la correlación de las propiedades texturales del HDL con algunas características del HDL que pueden ser medidas experimentalmente. Los resultados de este modelo teórico estuvieron de acuerdo con las propiedades texturales de compuestos HDL cristalinos intercalados. En resumen, los modelos y ecuaciones propuestos no sólo contribuyen a un mejor entendimiento de las posibilidades de los HDLs, sino también que proveen de un procedimiento conveniente que puede ser extendido al estudio de otros materiales laminares.

La síntesis de materiales novedosos del tipo HDL cristalino intercalado con el POM decamolibdodicobaltato(III) fue posible a través de métodos de intercambio aniónico

utilizando HDLs de MgAl-OH como materiales precursores. Varios intentos para llevar a cabo la síntesis del material intercalado HDL-POM usando otros métodos basados en la síntesis del HDL y en el intercambio aniónico tales como coprecipitación, reconstrucción del HDL, intercambio aniónico con HDL-NO₃ y con HDL-trietilenglicolato dieron como resultado materiales pobremente cristalinos. Las predicciones teóricas de las propiedades texturales de los materiales intercalados cristalinos indicaban que se podían obtener materiales microporosos con HDLs de MgAl que tuvieran valores de x menores de 0.25. Sin embargo, los resultados experimentales mostraron que bajo las condiciones de reacción óptimas (1 h, pH = 4.7, solución etanol/agua 40 % vol, 353 K) sólo es posible obtener compuestos puros y cristalinos a valores de x mayores de 0.33 (donde el POM y las capas del HDL son estables a las reacciones de hidrólisis). A estas altas sustituciones de aluminio, las predicciones teóricas indican una microporosidad muy baja debido al empaquetamiento cercano de los pilares aniónicos. Estas predicciones son confirmadas por los análisis de microporosidad y determinación de las áreas superficiales. Con las mediciones de TG/DTA, FTIR y PXRD de los materiales resultantes también se demostró que los compuestos intercalados son estables hasta 523 K y que la estructura laminar lo es hasta 573 K. Tomando en cuenta estos resultados experimentales y las predicciones teóricas, i.e. Figuras 1.3, 3.3 y 3.6, se puede decir que existe la posibilidad de obtener un material microporoso del tipo HDL intercalado con [Co₂Mo₁₀] si se escoge adecuadamente un HDL que es estable en medio ácido y al mismo tiempo es un excelente precursor para la reacción de intercalación.

LISTA DE PUBLICACIONES

Publicaciones en Revistas

1. Bravo-Suárez, J. J.; Páez-Mozo, E. A.; Oyama, S. T. "Models for the Estimation of Thermodynamic Properties of Layered Double Hydroxides: Application to the Study of their Anion Exchange Characteristics", *Quimica Nova*, 2003, Aceptado para publicación.
2. Bravo-Suárez, J. J.; Páez-Mozo, E. A.; Oyama, S. T. "Review of the Synthesis of Layered Double Hydroxides: a Thermodynamic Approach", *Quimica Nova*, 2003, Aceptado para publicación.
3. Bravo-Suárez, J. J.; Páez-Mozo, E. A.; Oyama, S. T. "Microtextural Properties of Layered Double Hydroxides: a Theoretical and Structural Model", *Microporous and Mesoporous Materials*, 2004, 67, 1.
4. Bravo-Suárez, J. J.; Páez-Mozo, E. A.; Oyama, S. T. "The Intercalation of Decamolybdodicobaltate(III) Anion in Layered Double Hydroxides", *Chemistry of Materials*, 2004, Aceptado para publicación.
5. Bravo-Suárez, J. J.; Páez-Mozo, E. A.; Oyama, S. T. "Synthesis, Properties and Applications of Intercalated Layered Double Hydroxides", En Preparación.

Otras Publicaciones y Presentaciones

1. Bravo-Suárez, J. J.; Giraldo, S.; Centeno, A.; Paez-Mozo, E. A. “Catalizadores para purificación de aguas industriales que contengan compuestos resistentes a la biodegradación”, Memorias del III Taller Iberoamericano de Catalizadores para la Protección Ambiental. Cartagena, Colombia, Agosto 21-22, 1998, B2, p. 259-264.
2. Bravo-Suárez, J. J. “Layered Double Hydroxides Intercalated with Polyoxometalates”, Virginia Polytechnic Institute and State University, USA, Departamento de Ingeniería Química, Environmental Catalysis and Nanomaterials Laboratory, Noviembre 16, 2001 (Presentación Oral).
3. Lázaro, L. A.; Martínez, F.; Bravo-Suárez, J. J.; Páez-Mozo, E.A. “Oxidación Catalítica del Fenol por Materiales Tipo Hidrotalcita (HTs) Intercalados con Cu y Cianocomplejos de Fe, usando Peróxido de Hidrógeno como Agente Oxidante”, XVIII Simposio Iberoamericano de Catálisis, Isla Margarita, Venezuela, Septiembre 15-20, 2002, p. 1544-1549.
4. Bravo-Suárez, J. J. “The Intercalation of Decamolybdodicobaltate(III) in Layered Double Hydroxides”, Virginia Polytechnic Institute and State University, USA, Departamento de Ingeniería Química, Environmental Catalysis and Nanomaterials Laboratory, Septiembre 4, 2003 (Presentación Oral).
5. Bravo-Suárez, J. J.; Oyama, S. T.; Páez-Mozo, E. A. “Arcillas Aniónicas, Propiedades y su Futuro en Aplicaciones Industriales”, XXII Congreso Colombiano de Ingeniería Química, Bucaramanga, Colombia, Agosto 13-15, 2003, p. 83-89.