

Desarrollo de catalizadores basados en hidróxidos dobles laminares M(II)/Al con
M(II)= Mg, Ca, Ni para la isomerización del estragol

Laura Milena Valdivieso Zárate

Trabajo de Grado para Optar el Título de Química

Directora

Verónica García Rojas

Doctora en Ciencias Químicas

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ciencias

Escuela de Química

Bucaramanga

2019

Agradecimientos

A Dios, por guiarme por este camino, dándome el entendimiento, la tranquilidad y la paciencia para poder conseguir todas las metas propuestas.

A mi madre, quien es mi motor, consejera y guía en el camino de la vida, a mi hermano y demás familiares que me acompañaron durante este proceso siempre con una voz de aliento.

A mi compañero fiel que la vida me regaló, quien me ha enseñado el verdadero significado del amor y la lealtad, mostrándome que la felicidad se puede encontrar en pequeñas cosas.

A mis amigos, los cuales se convirtiendo en una nueva familia, por su apoyo, paciencia, ayuda, comprensión y compañía, especialmente en los momentos más difíciles.

A la profesora Verónica García, por su apoyo, enseñanzas y correcciones durante la realización del proyecto.

Quiero expresar mi profundo agradecimiento y admiración al profesor Jose Antonio Henao, no solo por su calidad como persona, por los consejos y enseñanzas brindadas durante gran parte de esta carrera, sino también por su colaboración, la cual fue fundamental en el avance del proyecto.

Por último, al Banco de la República de Colombia, por el financiamiento del proyecto. A la Universidad Industrial de Santander, por la formación profesional y personal brindada y a los laboratorios de Rayos X y Microscopía del parque Tecnológico en Guatiguará por su colaboración en la toma de muestras.

Tabla de contenido

Introducción	12
1 Objetivos	14
1.1 Objetivo general	14
1.2 Objetivos específicos	14
2 Marco teórico	14
2.1 Estragol y <i>trans</i> -anetol	14
2.1.1 Transformación catalítica del estragol	16
2.2 Hidróxidos dobles laminares (LDH)	17
2.2.1 Síntesis de los LDH	20
3 Parte experimental	21
3.1 Reactivos utilizados	21
3.2 Síntesis de hidróxidos dobles laminares por coprecipitación	22
3.3 Caracterización de los LDH sintetizados.	24
3.3.1 Difracción de rayos X de muestras policristalinas (XRD):	24
3.3.2 Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR):	25
3.3.3 Análisis termogravimétrico (TGA):	25
3.3.4 Adsorción/desorción de N ₂ :	25
3.3.5 Microscopia electrónica de barrido (SEM) y espectroscopia de dispersión de energía (EDS):	25
3.4 Evaluación de la actividad catalítica en la isomerización del estragol	26

SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y APLICACIÓN DE LDH	6
4 Resultados y discusión	28
4.1 Ensayos preliminares	28
4.2 Caracterización de los LDH	29
4.2.1 Difracción de rayos X (XRD).	29
4.2.2 Espectroscopía infrarroja (FTIR).	33
4.2.3 Análisis termogravimétrico (TGA).	38
4.2.4 Adsorción/desorción de N ₂ .	40
4.2.5 Microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopia de dispersión de energía (EDS).	44
4.3 Transformación catalítica del estragol	49
4.3.1 Ensayos preliminares	49
4.3.2 Identificación de los compuestos presentes en la reacción.	50
4.3.3 Evaluación catalítica.	51
4.3.4 Caracterización de los LDH después de la reacción.	55
5 Conclusiones y perspectivas	55
6 Recomendaciones	57
7 Divulgación de resultados	58
Referencias bibliográficas	59
Anexos	64

Lista de tablas

Tabla	1. <i>Reactivos utilizados</i>	22
Tabla	2. <i>Fórmula nominal de los LDH y pH de precipitación calculado.</i>	23
Tabla	3. <i>Parámetros de celda y tamaño de cristalito para los LDH sintetizados.</i>	32
Tabla	4. <i>Posición y asignación de las bandas de FT-IR.</i>	37
Tabla	5. <i>Pérdida de masa calculada por TGA.</i>	40
Tabla	6. <i>Propiedades texturales de los LDH sintetizados.</i>	43
Tabla	7. <i>Porcentaje en masa de los elementos hallados por EDS, presentes en el sólido NiAl.</i>	48
Tabla	8. <i>Relaciones molares obtenidos por EDS de los LDH sintetizados.</i>	48
Tabla	9. <i>Solventes evaluados en las pruebas preliminares con MgAl.</i>	49
Tabla	10. <i>Identificación de los compuestos presentes en la reacción de isomerización.</i>	51
Tabla	11. <i>Porcentajes de conversión del estragol y selectividad hacia el trans y cis anetol a las 6 horas de reacción.</i>	54

Lista de figuras

Figura	1. Isomerización del estragol al anetol	15
Figura	2. Vía de reacción para la isomerización de productos como el estragol con la hidrotalcita de MgAl. Adaptado de Jinesh et al (2010).	17
Figura	3. Estructura tridimensional del LDH tipo hidrotalcita. Adaptado de Joshi et al (2016).	18
Figura	4. Secuencia de apilamiento de los LDH con láminas octaédricas. Adaptado de Ocaña (2005).	19
Figura	5. Montaje experimental empleado para la síntesis de hidróxidos dobles laminares.	24
Figura	6. Montaje experimental empleado para llevar a cabo la reacción de isomerización del estragol.	27
Figura	7. Difractogramas de los LDH obtenidos en las pruebas preliminares. (Δ : <i>Aragonita</i> , \bullet : <i>calcita</i> , * : <i>Bayerita</i> , \blacksquare : <i>Hidromagnesita</i>).	28
Figura	8. Difractogramas correspondientes a los LDH sintetizados. (Δ : <i>Aragonita</i> , \bullet : <i>calcita</i>)	31
Figura	9. Espectros IR de los LDH sintetizados	34
Figura	10. Vibración de los enlaces hidroxilos presentes en la estructura de los LDH. Adaptado de Palmer.	35
Figura	11. Termogramas en atmósfera inerte de los LDH sintetizados.	39
Figura	12. Clasificación de las isotermas de adsorción según la IUPAC. Adaptado de Zhang et al (2016).	41
Figura	13. Isotermas de adsorción de N ₂ para los LDH sintetizados.	42
Figura	14. Clasificación de los distintos tipos de ciclos de histéresis según la IUPAC. Adaptado de Zhang et al (2016).	43

SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y APLICACIÓN DE LDH	9
Figura 15. Imágenes SEM de los LDH sintetizados sin Ca^{2+} .	45
Figura 16. Imágenes SEM de los LDH sintetizados con Ca^{2+} .	46
Figura 17. Espectro EDS obtenido en la zona 1 para el sólido NiAl.	47
Figura 18. Cromatograma de los compuestos presentes después de la reacción de isomerización.	51
Figura 19. Porcentaje de conversión del estragol en el tiempo empleando los LDH sintetizados.	53
Figura 20. Difractogramas de los LDH después de la reacción de isomerización.	55

RESUMEN

TÍTULO: Desarrollo de catalizadores basados en hidróxidos dobles laminares M(II)/Al con M(II)= Mg, Ca, Ni para la isomerización del estragol*

AUTOR: Valdivieso Zárate, Laura Milena**

PALABRAS CLAVES: Catalizadores básicos, coprecipitación, valor agregado, *trans* anetol.

DESCRIPCIÓN: El estragol es un componente natural, derivado del alquilbenceno, presente en el aceite esencial de varias plantas como el estragón. Se emplea como saborizante en comidas y aromatizante natural. No obstante, desde el 2001 el Comité Científico de Alimentos (SCF) de la UE ha considerado el estragol como una sustancia genotóxica y cancerígena y como alternativa para su aprovechamiento, se ha propuesto su transformación al *trans* anetol, mediante una reacción de isomerización.

La transformación catalítica del estragol hacia el anetol se llevó a cabo utilizando catalizadores tipo hidróxidos dobles laminares multimetálicos basados en Mg, Ni, Ca y Al de fórmula general $[M(II)_{1-x} M(III)_x (OH)_2] \cdot [A_{x/n}^{n-}] \cdot mH_2O$, donde M(II): Mg, Ni y Ca, y M(III): Al con diferentes relaciones molares M(II)/M(III). La síntesis se realizó por el método de coprecipitación a baja saturación y los materiales obtenidos fueron caracterizados utilizando las técnicas de difracción de rayos X (XRD), espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR), análisis termogravimétrico (TGA), adsorción/desorción de N_2 , microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopia de dispersión de energía (EDS) para determinar las fases cristalinas, análisis estructural, estabilidad térmica, características morfológicas y composición elemental, respectivamente.

La evaluación de la actividad catalítica de los materiales se realizó en un reactor tipo batch a 150 °C empleando DMF como solvente. La reacción se llevó a cabo durante 6 horas, mediante un muestreo cada hora, cuantificando los productos por GC-FID. En general todos los LDH presentaron un porcentaje de conversión al estragol superior al 50 %, con una selectividad del *trans* anetol superior al 70 %. El LDH MgAl fue el más efectivo debido a que presentó el mayor porcentaje de conversión, 83 % después 6 horas de reacción, sin embargo es importante resaltar el comportamiento de los catalizadores NiAl y Ni, los cuales obtuvieron una conversión del 67 % en 3 horas y 60 % en sólo 2 horas.

* Proyecto de investigación

** Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Directora Ph. D. Verónica García Rojas.

ABSTRACT

TITLE: Development of catalysts based on layered double hydroxides M(II)/Al with M(II) = Mg, Ca, Ni for the isomerization of estragol *

AUTHOR: Valdivieso Zárate, Laura Milena**

KEYWORDS: Basic catalysts, coprecipitation, value added, *trans* anethole.

DESCRIPTION: Estragol is a natural component, derived from alkylbenzene, present in the essential oil of various plants such as tarragon. It is used as a flavoring in foods and natural flavoring. However, since 2001 the EU Scientific Committee on Food (SCF) has considered estragole as a genotoxic and carcinogenic substance and as an alternative for its use, its transformation to *trans* anethole has been proposed, through an isomerization reaction.

The catalytic transformation of estragole into anethole was carried out using multi metal layered double hydroxides type catalysts based on Mg, Ni, Ca and Al of general formula $[M(II)_{1-x}M(III)_x(OH)_2] \cdot [A_{x/n}^{n-}] \cdot mH_2O$, where M(II): Mg, Ni and Ca, and M(III): Al with different molar ratios M(II)/M(III). The synthesis was carried out by the low saturation coprecipitation method and the materials obtained were characterized using the techniques of X-ray diffraction (XRD), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetric analysis (TGA), the nitrogen adsorption-desorption and scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive spectroscopy (EDS) to determine the crystalline phases, structural analysis, thermal stability, morphological characteristics and elemental composition, respectively.

The evaluation of the catalytic activity of the materials was carried out in a batch reactor at 150 °C using DMF as a solvent. The reaction was carried out for 6 hours, by sampling every hour, quantifying the products by GC-FID. In general, all LDH had a conversion rate to estragol greater than 50 %, with a selectivity of *trans* anethole greater than 70 %. The LDH MgAl was the most effective because it had the highest conversion rate, 83 % after 6 hours of reaction, however it is important to highlight the behavior of the NiAl and Ni catalysts, which obtained a conversion of 67 % in 3 hours and 60 % in just 2 hours.

* Investigation Project.

** Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Advisors: Ph. D. Verónica García Rojas.

Introducción

El estragol es un componente abundante en el aceite esencial de plantas como el estragón, la albahaca, el hinojo dulce, el anís estrellado y el anís tradicional. Dicho ingrediente está aprobado por la Administración de Alimentos y Medicamentos (FDA) de los EE.UU como aditivo en alimentos, por lo cual es deseable su obtención a nivel industrial. El panel de expertos de la Asociación de Fabricantes de Sabores y Extractos (FEMA) de EE.UU reportó que la exposición a estragol como saborizante no representa un riesgo significativo de cáncer para los humanos, pero indica que en roedores puede causar hepatotoxicidad.

Por otra parte, el Comité Científico de Alimentos de la UE, a partir del 2001 (Commission, 2001) considera esta sustancia genotóxica y carcinógena y sobre la base de su recomendación, la Comisión Europea prohibió el estragol como ingrediente, estableciendo un nivel máximo de 4.5 mg/día por persona para su uso como aromatizante natural y/o constituyente alimentario (Martins y cols., 2012). De estas normativas se deriva el interés actual de transformar el estragol a su isómero estructural *trans* anetol, compuesto de alto valor debido a su amplio uso como saborizante en alimentos y bebidas alcohólicas, estando igualmente presente en los aceites esenciales de las semillas de anís estrellado e hinojo dulce (Kishore y Kannan, 2006). También está siendo objeto de estudio por sus diversas propiedades antioxidantes, antimicrobianas, anticancerígenas y anestésicas (Kubo y Himejima, 1991).

La transformación del estragol hacia el *trans* anetol ha sido llevada a cabo empleando catalizadores homogéneos (Romero y Gutiérrez, 2004), los cuales permiten disminuir la energía de activación y por ende aumentar la velocidad de reacción. Estudios han reportado el empleo de catalizadores heterogéneos como las zeolitas, alúminas e hidróxidos dobles laminares (LDH) siendo estos últimos los más eficientes, a altas temperaturas (200 °C) con porcentajes de conversión superiores al 85%.

La presente investigación se basa en el uso de LDH, compuestos por distintos metales divalentes (Ca^{2+} , Ni^{2+} y Mg^{2+}), en la reacción de isomerización del estragol con el objetivo de contribuir

en el entendimiento y mejoramiento de los procesos de transformación de moléculas de interés industrial empleando catalizadores heterogéneos. Basado en lo anterior, se realizó la síntesis de tres LDH bimetálicos, tres trimetálicos y tres tetrametálicos a partir del método de coprecitación a baja saturación descrito por Martínez y Carbajal (2012) y A. Pérez (2012) con algunas modificaciones. Una vez obtenidos los sólidos, estos se caracterizaron mediante técnicas analíticas como difracción de rayos X, análisis termogravimétrico, entre otros. Posteriormente se realizó la evaluación catalítica de los mismos en la reacción de isomerización del estragol hacia el anetol.

1. Objetivos

1.1. Objetivo general

Obtener catalizadores heterogéneos basados en hidróxidos dobles laminares multimetálicos (aluminio, calcio, magnesio y/o níquel) y evaluar su aplicación en la reacción de isomerización del estragol.

1.2. Objetivos específicos

- ✓ Sintetizar hidróxidos dobles laminares basados en aluminio, calcio, magnesio y/o níquel mediante el método de coprecipitación.
- ✓ Caracterizar los sólidos obtenidos empleando técnicas instrumentales como XRD, FTIR, SEM, EDS, adsorción/desorción de N₂ y TGA.
- ✓ Evaluar la actividad catalítica de los materiales en la isomerización del estragol mediante el seguimiento de los productos por cromatografía de gases acoplado a un detector de ionización de llama (GC-FID).
- ✓ Correlacionar la información de caracterización con la de actividad catalítica.

2. Marco teórico

2.1. Estragol y *trans*-anetol

El estragol es un componente natural, cuya estructura química consiste en un anillo de benceno sustituido con un grupo metoxi y un propenilo. Se encuentra presente en el aceite esencial de varias plantas como en el estragón, siendo considerado como el compuesto principal con un porcentaje en peso del 60-75 %, en la albahaca, el hinojo dulce, el anís estrellado y el anís común. (Martins y cols., 2012)

El estragol se emplea como saborizante en comidas tradicionales y bebidas de anís, se consume en infusiones del hinojo como alternativa para prevenir y aliviar flatulencias, espasmos y en muchos casos se usa como un repelente natural de insectos. (Bernal, 2018)

A pesar de lo mencionado anteriormente, el Comité Científico de Alimentos (SCF) de la UE (Commission, 2001) ha considerado el estragol como una sustancia genotóxica y cancerígena, debido a estudios en roedores que ha demostrado la capacidad de generar tumores hepáticos cuando se encuentra en altas concentraciones. Basados en estos resultados, la comisión europea limitó su uso, estableciendo un valor máximo de 4.5 mg/día por persona. (Martins y cols., 2012)

Como alternativa para el aprovechamiento del estragol, se ha propuesto su transformación al anetol, el cual es termodinámicamente estable (Figura 1). Puede decirse, que ésta es una importante reacción de isomerización de olefinas, en la que el producto obtenido tiene un alto valor agregado en las industrias de licores y productos de higiene bucal.

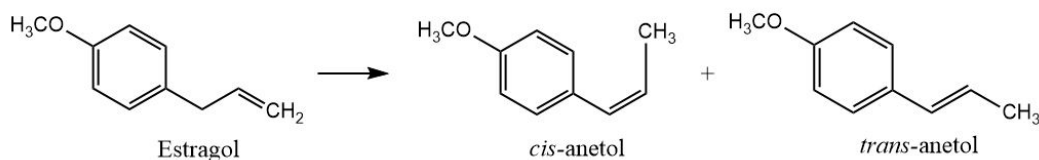


Figura 1. Isomerización del estragol al anetol

El anetol está presente en la naturaleza en sus formas *cis* y *trans*, siendo el isómero *trans* el más abundante. (Muñoz, Bottia, Cardenas, Patiño, y Diaz, 2007). El *trans* anetol es un agente aromatizante en la industria alimenticia, utilizado para la elaboración de tortas, helados y bebidas alcohólicas. Además, presenta actividades farmacológicas como acción estrogénica, propiedades psicolépticas, insecticidas, anticancerígenas, antiinflamatorias y anestésicas. De igual forma, debido a sus características farmacológicas, el *trans* anetol se ha convertido en uno de los compuestos más utilizados para la síntesis de derivados mediante la introducción de grupos hidroxilo en el doble enlace de la cadena lateral con potenciales propiedades antioxidantes, antiinflamatorias y como

gastroprotector (Freire, Morais, Catunda-junior, y Pinheiro, 2005). Mientras el *cis* anetol no es interesante para la industria debido a que presenta toxicidad alta, así como olor y sabor desagradable. (Bernal, 2018)

2.1.1 Transformación catalítica del estragol La reacción de isomerización del estragol ha sido llevada a cabo empleando diferentes tipos de catalizadores como zeolitas, alúminas e hidróxidos dobles laminares. No obstante, han sido reportadas conversiones superiores al 70 % (Srivastava, Bajaj, y Jasra, 2003) y alta selectividad hacia el isómero *trans* con sólidos de carácter básico. Diversos estudios con zeolitas modificadas como Cs-X, Rb-X y K-X, preparadas por intercambio catiónico con sales de estos metales en la zeolita Na-X, alcanzaron conversiones de estragol entre el 61 y 96 % a 200 °C, obteniéndose un mayor porcentaje para aquellas que contenían Cs-X. Para el caso de las alúminas básicas, las cuales han sido preparadas por impregnación de KOH sobre la alúmina, han sido obtenidas conversiones del orden de 85 %, (Srivastava y cols., 2003) mientras que para los LDH compuestos por MgAl y NiAl, con una relación molar 4:1, se han alcanzado conversiones cercanas al 85 y 98 %, respectivamente. (Jinesh, Antonyraj, y Kannan, 2010)

Ahora bien, ha sido propuesto un mecanismo de isomerización catalizado por hidróxidos dobles laminares, en el cual intervienen los sitios básicos tipo Brønsted-Lowry. La reacción inicia al quitar el protón del grupo metileno dando como resultado un carbanión secundario, el cual es estabilizado por resonancia a un carbanión primario. El ataque adicional sobre los grupos hidroxilo protonados del catalizador (BH^+) se produce en la posición *cis* y *trans*, siendo este último el más favorecido termodinámica y estéricamente. (Alanis, 2012) (Figura 2).

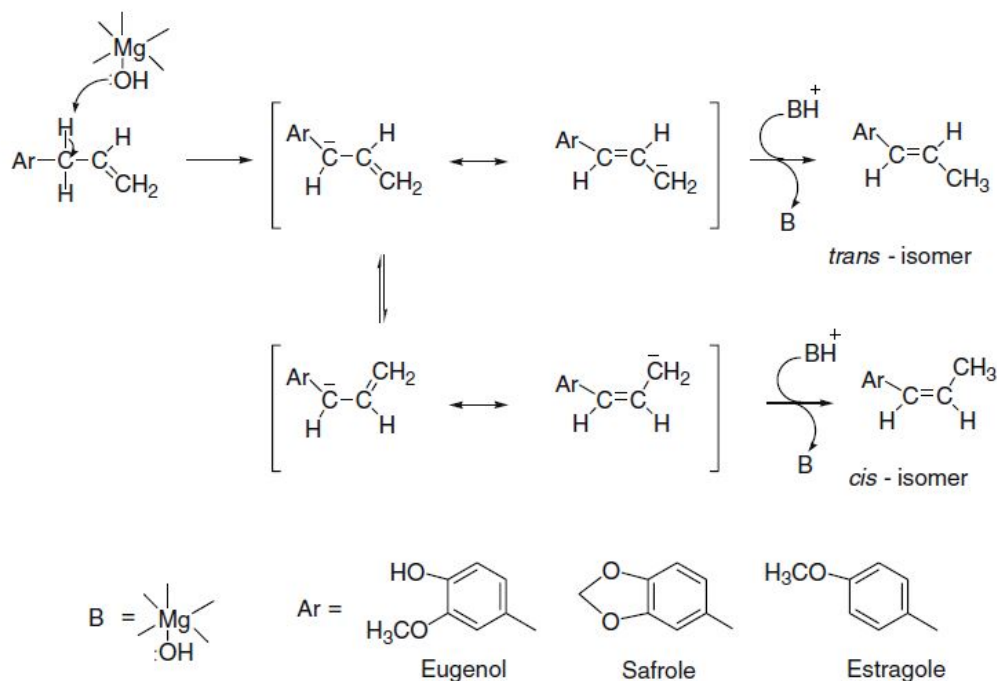
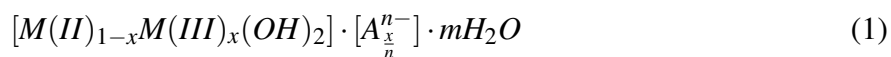


Figura 2. Vía de reacción para la isomerización de productos como el estragol con la hidrotalcita de MgAl. Adaptado de Jinesh et al (2010).

2.2. Hidróxidos dobles laminares (LDH)

Los hidróxidos dobles laminares (LDH) son materiales laminares formados por capas cargadas positivamente y una zona interlaminar donde coexisten aniones intercambiables, solvatados por moléculas de agua. Se suelen representar mediante la fórmula general 1, siendo M(II) y M(III) cationes divalentes y trivalentes, respectivamente, A^{n-} el anión intercambiable de la zona interlaminar que neutraliza la carga positiva y x es la relación molar $M^{3+}/(M^{2+} + M^{3+})$.



La estructura de los LDH se describe a partir de la brucita $[Mg(OH)_2]$, la cual posee una geometría laminar, donde el catión Mg^{2+} está situado en el centro de un octaedro, coordinando seis grupos OH^- . En este compuesto, los octaedros comparten los lados formando láminas infinitas

que se apilan unas sobre otras, y que se mantienen unidas a través de interacciones tipo puente de hidrógeno (Fernández, 2016). Cuando en la estructura de la brucita, los iones Mg^{2+} son sustituidos por iones trivalentes con radios atómicos similares al del magnesio, se generan cargas positivas a lo largo de las láminas, las cuales son compensadas con la presencia de aniones que se incorporan en los espacios existentes entre una lámina y otra. Sin embargo, debido a que los aniones no ocupan todo el espacio entre las láminas, quedan sitios libres en los que se ubican moléculas de agua (Figura 3) (Joshi, Bhatnagar, y Ranade, 2016).

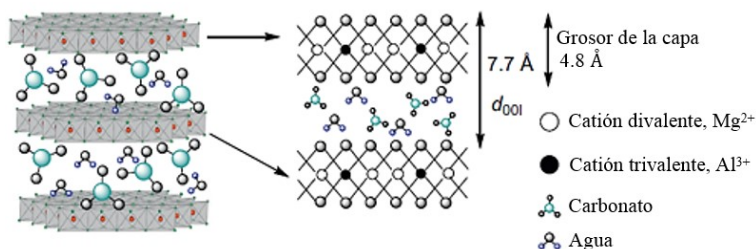


Figura 3. Estructura tridimensional del LDH tipo hidrotalcita. Adaptado de Joshi et al (2016).

Los hidróxidos dobles laminares pueden acomodar en su estructura cationes divalentes como Ca^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , trivalentes como Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Mn^{3+} y aniones como el Cl^{-} , NO_3^{-} , ClO_4^{-} , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} . Aunque los cationes no están limitados solo a especies divalentes y trivalentes, puesto que es posible encontrar cationes monovalentes, como el Li^{+} y tetravalentes, como Ti^{4+} , Zr^{4+} y Si^{4+} , e incluso se ha reportado el uso de Mo^{6+} en sustitución del catione trivalente (Saber y Tagaya, 2009). Cabe resaltar que la formación de la estructura está limitada por la composición, según la Ecuación (1), para x en un rango entre 0.2 y 0.3 (Rozov y cols., 2010).

A pesar de que el tamaño de los cationes (M^{2+} y M^{3+}) es un parámetro fundamental en la obtención de los LDH, ya que generalmente las sustituciones isomórficas consideran metales con radios iónicos semejantes, la estructura es lo suficientemente flexible para permitir un catione M^{3+} con un radio iónico entre 0.68 \AA (Al^{3+}) y 0.93 \AA (In^{3+}) y cationes M^{2+} entre 0.60 \AA y 1.00 \AA y solo cuando el radio iónico del metal divalente sea menor a 0.6 \AA se torne inestable (Martínez y

Carbajal, 2012).

Cuando se trabaja con cationes de gran tamaño como el Ca^{2+} el arreglo tipo hidróxido doble laminar se denomina hidrocalumita ($Ca_2Al(OH)_6 \cdot (A_{1/n}^{n-}) \cdot mH_2O$), donde la diferencia de los radios iónicos (Ca^{2+} , 1.14 Å; M^{3+} , 0.56 a 0.64 Å) conlleva a fuertes distorsiones del arreglo octaédrico regular del hidróxido doble laminar, adicionando un Ca-OH para así obtener una coordinación heptaédrica. (Martínez y Carbajal, 2012) (Weihsan y cols., 2018).

Las láminas de los LDH poseen diferente simetría dependiendo del catión divalente presente en la estructura. Para el caso de $M(II) = Mg$ y Ni , las láminas adquieren un arreglo octaédrico, con dos tipos de simetría, hexagonal o romboédrica. La simetría hexagonal 2H presenta un tipo de empaquetamiento ABCABC utilizando tres láminas en su celda unidad, mientras que aquellas con simetría romboédrica 3R lo hacen de manera ABAB con dos láminas en su celda unidad. Como se observa en la Figura 4, la primera lámina está formada por las esferas con centros A, encima una segunda lámina igual a la anterior por esferas con centros B, pero para la lámina C existen dos posibilidades, las esferas pueden tomar la posición A o C. Para el caso de adquirir la posición A, la secuencia se vuelve ABAB y una estructura romboédrica, pero si esta incide sobre C la secuencia sería ABCABC y una estructura hexagonal. (Ocaña, 2005)

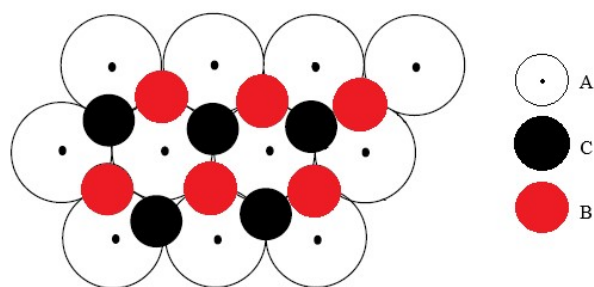


Figura 4. Secuencia de apilamiento de los LDH con láminas octaédricas. Adaptado de Ocaña (2005).

Los LDH tienen la capacidad de realizar intercambio aniónico, dependiendo de los aniones interlaminares presentes y de la afinidad con la capa del anión que se introducirá respecto al anión saliente, la cual debe ser mayor. Estudios reportan que la capacidad de intercambio aniónico común

para los LDH aumenta en la siguiente secuencia: $\text{NO}_3^- < \text{Cl}^- < \text{OH}^- < \text{CO}_3^{2-}$, basándose en la relación entre la orientación del anión, su radio iónico y la carga aniónica. (Costa, Rocha, Souza, Chiaro, y Leitão, 2012)

La mayor afinidad que presenta el anión carbonato, se debe a que este mantiene una orientación horizontal respecto a las capas del LDH, siendo esta configuración energéticamente más favorable, debido a que los tres átomos de oxígeno del anión pueden interactuar mejor con los hidroxilos de las capas mediante enlaces de hidrógeno. La afinidad más baja del anión nitrato se debe a que presenta una orientación inclinada, en la cual dos átomos de oxígeno se encuentran más cercanos al grupo hidroxilo de una capa y el tercero átomo hacia el plano hidroxilo opuesto, causando una reducción en la formación de enlaces de hidrógeno.

Debido a su pequeño tamaño, el anión OH^- forma enlaces de hidrógeno con moléculas de agua y una capa paralela a las capas del LDH, conformación favorable que causa una disposición de capa intermedia compacta. No obstante, la mayor afinidad del anión carbonato respecto al anión OH^- se debe a que este ion forma un mayor número de puentes de hidrógeno con las capas. (Costa y cols., 2012)

2.2.1 Síntesis de los LDH Los hidróxidos dobles laminares pueden ser preparados mediante métodos húmedos ya sean hidrotérmicos, por coprecipitación y sol-gel. No obstante, la ruta de coprecipitación es la más utilizada para la obtención de estos materiales de alta cristalinidad y área superficial. (Fernández, 2016)

El método de coprecipitación consiste en la precipitación simultánea de al menos dos precursores metálicos en una solución acuosa, con una solución del agente precipitante, manteniendo un estricto control del pH, velocidad de adición, temperatura y tiempo de envejecimiento.

Para llevar a cabo la síntesis por coprecipitación se pueden emplear dos condiciones durante la adición de las soluciones, denominadas de baja o elevada saturación. Durante el proceso de baja saturación y con el propósito de obtener un sólido bien cristalino, el pH se controla mezclando muy

lentamente tres disoluciones, la que contiene los cationes M(II) y M(III), la que contiene el agente precipitante, es decir, los aniones de la zona interlaminar y una base necesaria para mantener un pH constante. Mientras que en el proceso de alta saturación, las disoluciones que contienen los cationes se añaden muy rápidamente a las otras dos, provocando así la formación de partículas de tamaño pequeño, y pero en ciertos casos amorfas. Por lo tanto, la ruta de coprecipitación de baja saturación, es la más empleada para preparar hidróxidos dobles laminares (Ocaña, 2005). Extrayendo de la bibliografía las condiciones generales de preparación, el pH se conserva típicamente entre 9 y 12, la temperatura de precipitación entre 25 y 80 °C, la velocidad de adición o mezcla de las disoluciones es lenta (1 mL/min), y la temperatura de envejecimiento se lleva a cabo entre 65 y 110 °C durante 18 a 20 horas. Entretanto, el lavado del sólido se realiza con agua a temperatura ambiente y el secado no excede los 120 °C por 12 horas. (Ramirez, 2016), (Aguilera, 2010), (Martínez y Carbajal, 2012), (Izquierdo, 2015), (A. Pérez, 2012).

Los parámetros de síntesis descritos en el párrafo precedente tienen una reconocida incidencia en la etapa de nucleación, y repercuten en el tamaño de los cristales de los hidróxidos dobles laminares. Así mismo, variables como la concentración total de iones metálicos y la velocidad de adición, influyen en la velocidad de nucleación, provocando cambios en el tamaño del cristal, mientras que el tiempo de envejecimiento y la temperatura de reacción intervienen en el crecimiento del cristal (Oh, Hwang, y Choy, 2002)(Rozov y cols., 2010).

3. Parte experimental

3.1. Reactivos utilizados

En la Tabla 1 se especifican la marca y la pureza de los reactivos que se utilizaron en este trabajo de investigación.

Tabla 1.
Reactivos utilizados

Reactivo	Especificaciones
$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Sigma- Aldrich, 99 %
$Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	Sigma- Aldrich, 99 %.
$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Sigma- Aldrich, 99 %.
$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	Sigma- Aldrich, 99 %.
Na_2CO_3	Merck, 99 %.
NaOH	Merck, 98 %.
Estragol	Sigma- Aldrich, 98 %.
<i>trans</i> anetol	Sigma- Aldrich, 99.5 %.
DMF	Merck, 99 %.
n-Tetradecano	Sigma- Aldrich, 99 %.
Etanol	Merck, 99 %.
Cilindro de N_2	Grado 5.0 %, Linde.

3.2. Síntesis de hidróxidos dobles laminares por coprecipitación

En la primera etapa se llevó a cabo la síntesis de nueve hidróxidos dobles laminares que corresponden a sistemas bimetálicos, trimetálicos y tetrametálicos. Se prepararon tres sólidos binarios de MgAl, CaAl y NiAl con relación molar 4:1, tres ternarios MgNiAl, CaNiAl y MgCaAl con relación molar 2:2:1 y posteriormente, se sintetizaron tres sólidos tetrametálicos de MgCaNiAl con diferentes relaciones molares (Tabla 2).

Tabla 2.

Fórmula nominal de los LDH y pH de precipitación calculado.

LDH	Fórmula nominal (· mH₂O)	pH^a calculado
MgAl	Mg _{0,8} Al _{0,2} (OH) ₂ (CO ₃) _{0,1}	9,3
CaAl	Ca _{0,8} Al _{0,2} (OH) ₂ (CO ₃) _{0,1}	11,9
NiAl	Ni _{0,8} Al _{0,2} (OH) ₂ (CO ₃) _{0,1}	9,4
MgNiAl	Mg _{0,4} Ni _{0,4} Al _{0,2} (OH) ₂ (CO ₃) _{0,1}	9,8
CaNiAl	Ca _{0,4} Ni _{0,4} Al _{0,2} (OH) ₂ (CO ₃) _{0,1}	12,3
MgCaAl	Mg _{0,4} Ca _{0,4} Al _{0,2} (OH) ₂ (CO ₃) _{0,1}	12,1
N1	Mg _{0,13} Ca _{0,4} Ni _{0,54} Al _{0,2} (OH) ₂ (CO ₃) _{0,1}	
N2	Mg _{0,2} Ca _{0,2} Ni _{0,4} Al _{0,2} (OH) ₂ (CO ₃) _{0,1}	12,3
N3	Mg _{0,33} Ca _{0,33} Ni _{0,14} Al _{0,2} (OH) ₂ (CO ₃) _{0,1}	

^a Calculado a partir de la constante del producto de solubilidad *K_{ps}*. $Mg^{2+}=11.1$, $Al^{3+}=33.5$, $Ca^{2+}=5$ y $Ni^{2+}=15.8$.

El protocolo de síntesis desarrollado utilizó como punto de partida el método de coprecipitación a baja saturación y pH constante reportado por (Ocaña, 2005)(Basu, Das, Stöckelhuber, Wagenknecht, y Heinrich, 2014) con algunas modificaciones. Para ello, se prepararon dos disoluciones, la primera (Disolución A) estaba compuesta por los cationes que forman parte de la lámina del hidróxido laminar (Mg^{2+} , Al^{3+} , Ca^{2+} y Ni^{2+}), en forma de nitratos ($Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ y $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) marca Sigma-Aldrich.

Mientras la segunda (Disolución B) consiste en una mezcla de hidróxido de sodio (0.0287 M) y carbonato de sodio anhidro (0.019 M), actuando como agente precipitante. Las disoluciones precursoras se mezclaron (metal sobre base) a una velocidad de adición de 1 mL/min, dentro de un balón de tres bocas de 250 mL, sumergido en baño de aceite mineral a 65 °C, bajo agitación magnética (400 rpm) y atmósfera de nitrógeno (para los LDH con calcio en su estructura), como se observa en la Figura 5. El valor del pH para llevar a cabo la síntesis de cada uno de los LDH fue calculado mediante la constante del producto de solubilidad de los iones presentes (Tabla 2). Durante la precipitación se realizó un seguimiento de pH cada 3 minutos, para garantizar un valor constante, mediante la adición de hidróxido de sodio (1 M). Una vez finalizada, el sistema se mantuvo en agitación y con atmósfera de N_2 con un flujo de 20 mL/min durante 18 horas para su

proceso de envejecimiento, facilitando así la separación del sólido y las aguas madres.

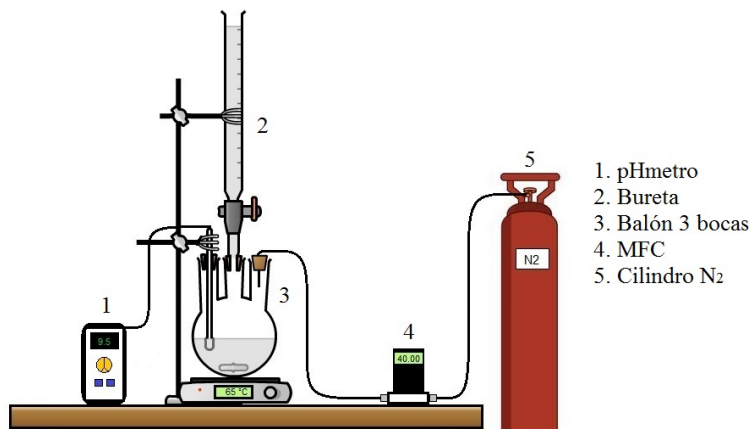


Figura 5. Montaje experimental empleado para la síntesis de hidróxidos dobles laminares.

Los sólidos obtenidos se filtraron al vacío, para posteriormente ser lavados con agua Tipo 1 hasta alcanzar un pH neutro, garantizando así la eliminación de impurezas y especies sin reaccionar. Finalmente, los sólidos se secaron durante 12 horas a 110 °C en una mufla marca Carbolite 3508 para luego ser macerados empleando un mortero de ágata.

3.3. Caracterización de los LDH sintetizados.

Las muestras fueron caracterizadas por difracción de rayos X (XRD), espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR), análisis termogravimétrico (TGA), adsorción/desorción de N₂, microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopia de dispersión de energía (EDS).

3.3.1 Difracción de rayos X de muestras policristalinas (XRD): Los difractogramas de las muestras se tomaron en un difractómetro de rayos X marca Bruker modelo D8 Advance, ubicado en el laboratorio de rayos X de la Universidad Industrial de Santander, el cual trabaja con Geometría DaVinci usando radiación Cu–K α ($\lambda = 0.15406$ nm), un detector lineal y rendija de divergencia de 0.6 mm. Las muestras molturadas y montadas en un portamuestras de polimetilmetacrilato (PMMA) se midieron en el rango 5 a 90° (2θ) usando un paso de 0.01526 ° (2θ) y un escaneo paso a paso de

0.4 segundos.

3.3.2 Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR): La identificación de los grupos funcionales presentes en la estructura de los LDH se realizó en un espectrómetro infrarrojo marca Bruker modelo Tensor 27, en un rango entre los 400 a los 3500 cm^{-1} , perteneciente al laboratorio de instrumental de la Escuela de Química de la Universidad Industrial de Santander.

3.3.3 Análisis termogravimétrico (TGA): La evaluación de la estabilidad térmica de los LDH se realizó en un analizador termogravimétrico marca Netzch modelo STA 449 F5 jupiter, ubicado en el laboratorio de instrumental de la Escuela de Química de la Universidad Industrial de Santander, utilizando aproximadamente 30 mg de muestra finamente pulverizada. Para llevar a cabo el análisis se estableció un método, el cual consistió en una rampa de 10 °C/min desde temperatura ambiente hasta 1000 °C bajo un flujo de nitrógeno gaseoso de 40 mL/min.

3.3.4 Adsorción/desorción de N₂: La determinación del área superficial, volumen y tamaño de poro de los LDH se realizó mediante la construcción de isothermas de adsorción/desorción de N₂ a 77 K, en un equipo de caracterización de superficie 3FLEX™ de Micromeritics en un rango de presión relativa (P/P_0) desde 0.0025 hasta 0.95, perteneciente al Centro de investigación en Catálisis (CICAT) de la Universidad Industrial de Santander. Antes del análisis, se procedió a la desgasificación de las muestras (alrededor de 0.16 g) bajo un vacío de 6 Pa a 110 °C. La determinación de área específica se realizó mediante el método de BET (Brunauer-Emmett-Teller) y la distribución del tamaño de poro y el volumen de poro promedio se determinaron mediante el método de BJH (Brunauer-Joyner-Hallenda). El análisis de los datos fue realizado empleando el software 3FLEX V.4.03 de Micromeritics.

3.3.5 Microscopia electrónica de barrido (SEM) y espectroscopia de dispersión de energía (EDS): Los análisis SEM y EDS se realizaron en un microscopio electrónico de barrido FEI

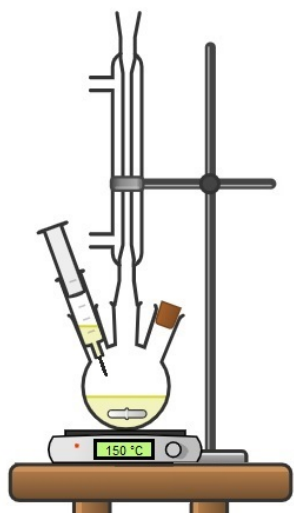
Quanta 650 FEG ambiental (SEM) con 3.5 nm de resolución, un voltaje de aceleración de 15 kV y una máxima ampliación de 2000X, acoplado a un detector SE de electrones secundario para modo de alto vacío, ubicado en el laboratorio de Microscopía de la Universidad Industrial de Santander. Para el procedimiento de análisis se utilizó alrededor de 0.01 g de muestra, la cual se dispersó sobre una cinta de carbono, seguido de un posterior recubrimiento con oro.

3.4. Evaluación de la actividad catalítica en la isomerización del estragol

La evaluación catalítica de los materiales hacia la isomerización del estragol se realizó en un reactor tipo batch, conformado por un balón de tres bocas de 30 mL, sumergido en un baño de aceite mineral, conectado a un refrigerante y una manta de calentamiento (Fig 6a). En un comienzo, se agregaron al balón 20 mL de solvente (DMF), 0.1 g de catalizador y 0.5 g de sustrato (estragol), manteniendo una temperatura de 150 °C y agitación constante de 300 rpm. La reacción se llevó a cabo durante 6 horas, tomando una alícuota cada hora para su seguimiento, utilizando una jeringa de cromatografía de 50 μ L. La preparación de la muestra se realizó en un balón de 1 mL, seguido de la adición de 4.20 μ L de n-tetradecano (empleado como estándar interno en GC) y etanol como solvente, para completar un volumen total de 1 mL.

El análisis de los productos de la reacción se realizó en un cromatógrafo de gases AT 6890N (Palo Alto, California, EE.UU) acoplado a un detector de ionización de llama (FID), perteneciente al Laboratorio CROSS-MASS de la Universidad Industrial de Santander (Fig 6b). La separación de los analitos se llevó a cabo en una columna capilar con fase estacionaria apolar de 5%-fenil-poli(metilsiloxanos) (DB-5MS, JW Scientific, Folsom, CA, EE.UU) de 60 m x 0,25 mm, D.I. x 0,25 μ m d_f , empleando Helio al 99,995 % como gas de arrastre. La temperatura del puerto de inyección fue de 250 °C, modo de inyección Split (30:1). La temperatura del horno se estableció de 45 a 150 °C con una rampa de 4 °C/min; seguido se aumentó a 250 °C durante 5 min con una rampa de 5 °C/min y luego a 275 °C por 15 min a 10 °C/min. La cuantificación de los productos se realizó utilizando curvas de calibración, empleando sustancias de referencias certificadas de estragol y

trans anetol, suministradas por el laboratorio CROSS-MASS.



(a) Montaje Experimental



(b) Cromatógrafo de gases acoplado a un detector de ionización de llama (GC-FID).

Figura 6. Montaje experimental empleado para llevar a cabo la reacción de isomerización del estragol.

Para calcular el porcentaje de conversión del estragol se utilizó la Ecuación 2, mientras que la selectividad al *trans* y *cis* anetol fueron calculados mediante la Ecuación 3 y 4.

$$\% \text{ Conversión} = \left(\frac{\text{Concentración inicial estragol} - \text{Concentración final estragol}}{\text{Concentración inicial estragol}} \right) \times 100 \quad (2)$$

$$\% \text{ Selectividad trans anetol} = \left(\frac{\text{Área trans anetol}}{\text{Área total de los compuestos}} \right) \times 100 \quad (3)$$

$$\% \text{ Selectividad cis anetol} = \left(\frac{\text{Área cis anetol}}{\text{Área total de los compuestos}} \right) \times 100 \quad (4)$$

4. Resultados y discusión

4.1. Ensayos preliminares

En las primeras síntesis realizadas de los LDH bimetalicos, se observó la presencia de impurezas no deseadas, por lo cual se realizó la variación de dos parámetros, el orden de adición de las soluciones precursoras metal-base y la utilización de atmósfera inerte (N_2), respectivamente.

En la Figura 7 se presentan los difractogramas correspondientes a los LDH MgAl (a) y CaAl (b) obtenidos antes y después de realizar la variación de los parámetros ya mencionados.

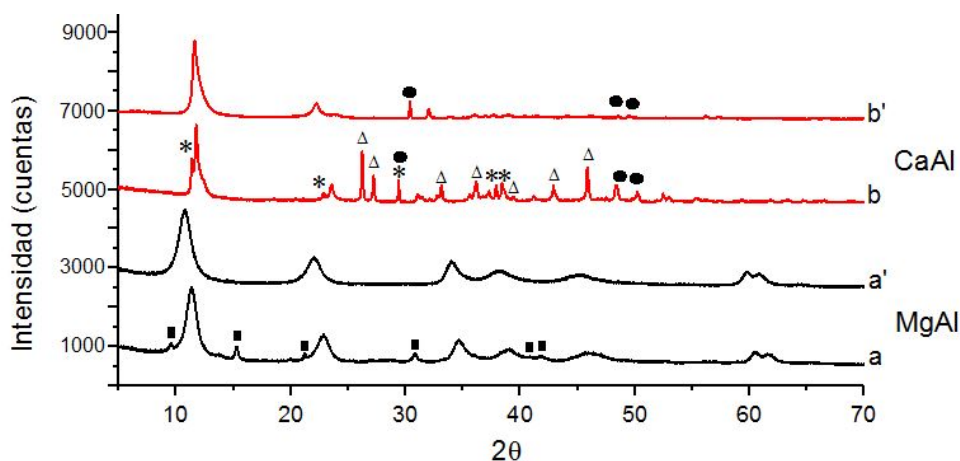


Figura 7. Difractogramas de los LDH obtenidos en las pruebas preliminares. (Δ : Aragonita, \bullet : calcita, * : Bayerita, \blacksquare : Hidromagnesita).

Para el sólido MgAl, se realizó en primera instancia la adición de las soluciones precursoras bajo el orden base sobre metal, obteniéndose el difractograma de la Figura 7a. Al hacer la identificación con la base de datos, se observa la presencia de dos compuestos, uno perteneciente al LDH (PDF 836-1465) y otro a la hidromagnesita (PDF 25-513), esta última de fórmula general $Mg_5(OH)_2(CO_3)_4 \cdot 4H_2O$. Basados en lo anterior, se intercambió el orden de adición de las soluciones precursoras, estableciendo metal sobre base, obteniéndose solo el hidróxido sin presencia de impurezas (Figura 7a').

Con estos resultados se puede observar el efecto que tiene el orden de adición de las soluciones

precursoras para la obtención de LDH sin impurezas. Una posible explicación a este hecho sería que cuando se realiza la adición de la base sobre la mezcla de metales, se utiliza alrededor de 10 mL de solución básica para así aumentar el pH hasta el valor calculado para su precipitación. Mientras que cuando la adición se realiza metal sobre base, el volumen requerido para alcanzar dicho pH es menor, entre 3 a 4 mL. Esto implica que es posible conseguir el valor de pH apropiado más rápido y así se garantiza en cierta medida que no se precipiten otros compuestos.

En la síntesis del catalizador CaAl, donde se obtuvo la fase esperada (hidrocalumita) también se aprecia la presencia de otros compuestos indeseados como el carbonato de calcio, CaCO_3 , en sus dos formas cristalinas, aragonita (PDF 5-453) y calcita (PDF 72-1937) y la bayerita, $\text{Al}(\text{OH})_3$, (PDF 1-287) (Figura 7b). Como alternativa para eliminar la presencia de estas fases indeseadas, se realizó la síntesis bajo atmósfera inerte (N_2), observándose una disminución en la presencia de carbonatos pero no su completa eliminación (Figura 7b').

4.2. Caracterización de los LDH

Una vez preparados todos los LDH, se lleva a cabo su respectiva caracterización, mediante la utilización de distintas técnicas, buscando obtener información respecto a su estructura, morfología, composición y comportamiento térmico.

4.2.1 Difracción de rayos X (XRD). En la Figura 8 se aprecian los difractogramas de los LDH sintetizados, para los cuales se realizó la identificación cristalográfica utilizando la base de datos PDF-2 (International centre for diffraction Data. 1997-2017) y el programa Search Match de Oxford Cryosystems (Oxford Cryosystems ltd), realizando la eliminación de la Función de Resolución Instrumental (IRF), la causa provoca un ensanchamiento a los picos ocasionado por la geometría óptica del equipo.

En la Figura 8a se presentan los difractogramas correspondientes a los sólidos bimetálicos, los cuales constan de picos simétricos y agudos con una relativa alta intensidad a valores bajos de 2θ ,

ocurriendo lo contrario a valores altos, es decir, picos anchos con baja intensidad, en concordancia con el patrón propio de la estructura de los hidróxidos dobles laminares. Los perfiles de los sólidos MgAl y NiAl coinciden con el reporte de la base de datos de la hidrotalcita (PDF 14-191), con picos característicos que corresponden a los planos cristalográficos (003), (006), (009), (015), (018), (110) y (113), para un sistema cristalino romboédrico con grupo espacial R-3mH y constantes de celda a : 3.08 Å y c : 23.78 Å.

Para el LDH CaAl, la comparación del perfil coincide con el reporte de la hidrocalumita (PDF 836-1465), el cual presenta picos característicos correspondientes a los planos cristalográficos (002), (006), (110), (203), y (303), para un sistema cristalino romboédrico, con grupo espacial P-3c1 y constantes de celda a : 5.745 Å y c : 17.235 Å (Kim y cols., 2012). Adicionalmente, se observa la presencia del carbonato de calcio, en su poliforma calcita (PDF 01-071-3699) el cual presenta un sistema cristalino romboédrico con grupo espacial R-3cH y constantes de celda a : 4.97 Å y c : 17.35 Å.

Como se mencionó en la sección 4.1, la presencia del CaCO₃ como impureza se puede atribuir a la exposición del CO₂ atmosférico durante el proceso de síntesis, específicamente durante la adición de la solución metálica sobre la base, debido a limitaciones del montaje empleado.

Respecto a los difractogramas obtenidos para los sistemas trimetálicos y tetrametálicos (Figura 8b y 8c), puede decirse que todos ellos coinciden con el perfil de la hidrotalcita y carbonato de calcio en una de sus dos poliformas, para aquellos que contienen Ca²⁺ en su estructura.

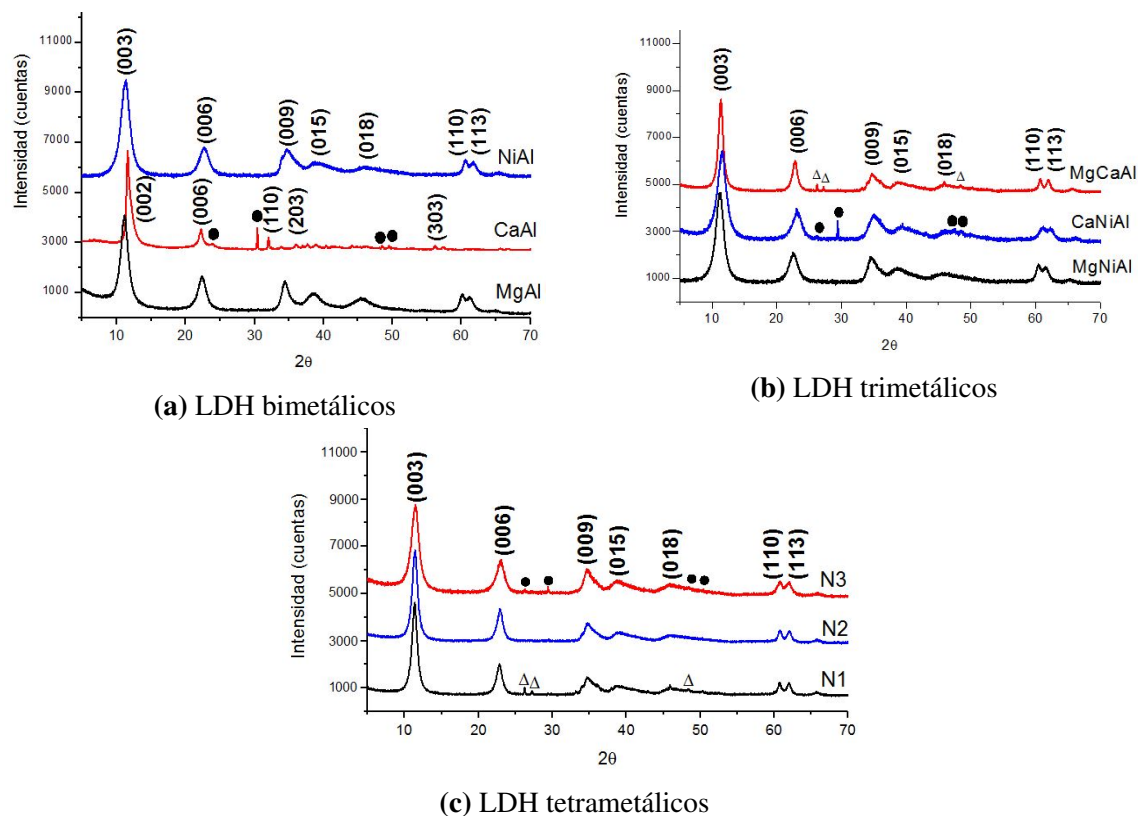


Figura 8. Difractogramas correspondientes a los LDH sintetizados. (Δ : Aragonita, \bullet : calcita)

A partir de los difractogramas, se calculó la distancia interlamina $d(003)$ y los parámetros de celda a , valor que corresponde a la distancia entre cationes laminares, y c , correspondiente al espesor de la lámina y la distancia interlamina, de los LDH sintetizados (Shekoohi, Hosseini, Haghghi, y Sahrayian, 2017). En las estructuras tipo hidrotalcita, el parámetro a se calculó a partir $2d(110)$ y c con $3d(003)$ y en la hidrocalumita a corresponde a $2d(110)$ y c a $2d(002)$. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 3.

Tabla 3.*Parámetros de celda y tamaño de cristalito para los LDH sintetizados.*

LDH	d(003)	Parámetros de celda (Å)		FWHM	D ^a (nm)
		a	c		
MgAl	7.919	3.022	23.757	1.420	5.914
CaAl	8.350	5.759	16.701	1.008	8.547
NiAl	7.869	3.002	23.607	1.994	4.002
MgNiAl	7.844	3.009	23.532	1.444	4.312
CaNiAl	7.929	3.039	23.786	1.851	5.528
MgCaAl	7.774	3.055	23.322	0.934	7.912
N1	7.791	3.045	23.372	1.018	5.244
N2	7.761	3.046	23.284	1.041	7.672
N3	7.719	3.048	23.159	1.522	7.841

^a *Calculado mediante la ecuación de Scherrer considerando el plano (003) (Ecuación 5).*

El valor obtenido $d(003)$ corresponde a la distancia interlamina, el cual varía dependiendo de los aniones que se encuentran presentes. Según lo reportado en la literatura (Xiao y cols., 2015), valores entre los 7.7 – 7.9 Å indican la presencia de iones CO_3^{2-} , mientras que valores superiores a 8.3 Å sugieren la presencia de NO_3^- (Díaz, 2001). Basado en lo anterior, la mayoría de los LDH sintetizados, además de la presencia de OH^- , poseen en su espacio interlamina aniones carbonatos, a excepción del sólido CaAl, el cual por su valor de 8.35 Å, refleja un contenido mayoritariamente de iones nitrato. Soportados en estos resultados y en el posterior análisis realizado por FTIR, se podría inferir que el LDH CaAl es el único sólido que presenta en su capa interlamina iones NO_3^- .

Con los valores mostrados en la Tabla 3, podemos observar que la sustitución de los cationes divalente presentes en los LDH causa una variación en el parámetro a , el cual se relaciona directamente con el tamaño del radio catiónico, presentando una secuencia ascendente Ni^{2+} (0.83 Å) < Mg^{2+} (0.86 Å) < Ca^{2+} (1.12 Å), según lo reportado en las tablas de Shannon y Prewitt (Shannon, 1976). Con base en lo anterior, el valor más alto de todos los LDH sintetizados lo presenta el hidróxido bimetalico CaAl. En el caso de los trimetalicos, aquel constituido por CaMg y en los tetrametalicos el N3, el cual cuenta con mayor contenido de Ca^{2+} y Mg^{2+} en su estructura respecto a los demás. En contraste, los valores del parámetro a más bajo corresponden a aquellos con presencia de Ni^{2+} ó

NiMg.

A partir del valor de $d(003)$ se obtiene el parámetro de celda c , el cual está relacionado con el espaciamiento interlaminar de los LDH. De forma general, se puede decir que las distancias interlaminares son similares debido a la presencia del anión carbonato, exceptuando el LDH CaAl, cuyo resultado sugiere igualmente la presencia de anión nitrato, debido a la afinidad que presenta el Ca^{2+} por dicha especie. Para los LDH tetrametálicos, los cuales tienen los mismos cationes y valores $d(003)$ similares, se observa un aumento en este parámetro cuando se aumenta la relación molar M(II)/M(III).

El tamaño del cristalito (D) se calculó mediante la ecuación de Scherrer (5) (Lin, Chu, Hwang, Wang, y Ko, 2017), con $\lambda = 0.15406$ nm y FWHM (ancho total a la altura media) aplicado a la reflexión (003) en radianes.

$$D = \frac{0,9\lambda}{FWHM \cdot \cos\theta} \quad (5)$$

Los valores del tamaño del cristalito obtenidos para los LDH se muestran en la Tabla 3. De forma general, puede decirse que estos diámetros son menores a los 10 nm, pero que su valor depende del catión divalente presente y de su radio iónico. Como se mencionó anteriormente los radios de los cationes divalentes tienen la siguiente secuencia $\text{Ni}^{2+} < \text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+}$. En este mismo orden, se aprecia que para los sólidos bimetálicos el mayor tamaño lo ostenta el CaAl, seguido del MgAl y NiAl. En los LDH trimetálicos, el tamaño del cristalito más grande lo presenta el MgCaAl, el cual incorpora los cationes divalentes más grandes. Para el caso de los sólidos tetrametálicos, podemos observar un crecimiento de D causado por el aumento del contenido de Ca^{2+} en su estructura, obteniéndose un valor más alto para el sólido N3.

4.2.2 Espectroscopía infrarroja (FTIR). Los espectros IR de los LDH sintetizados se presentan en la Figura 9, agrupados en aquellos sin Ca^{2+} , con Ca^{2+} y los tetrametálicos. Así mismo, en la

Tabla 4 se asignan las vibraciones correspondientes a las especies observadas, respecto a su número de onda.

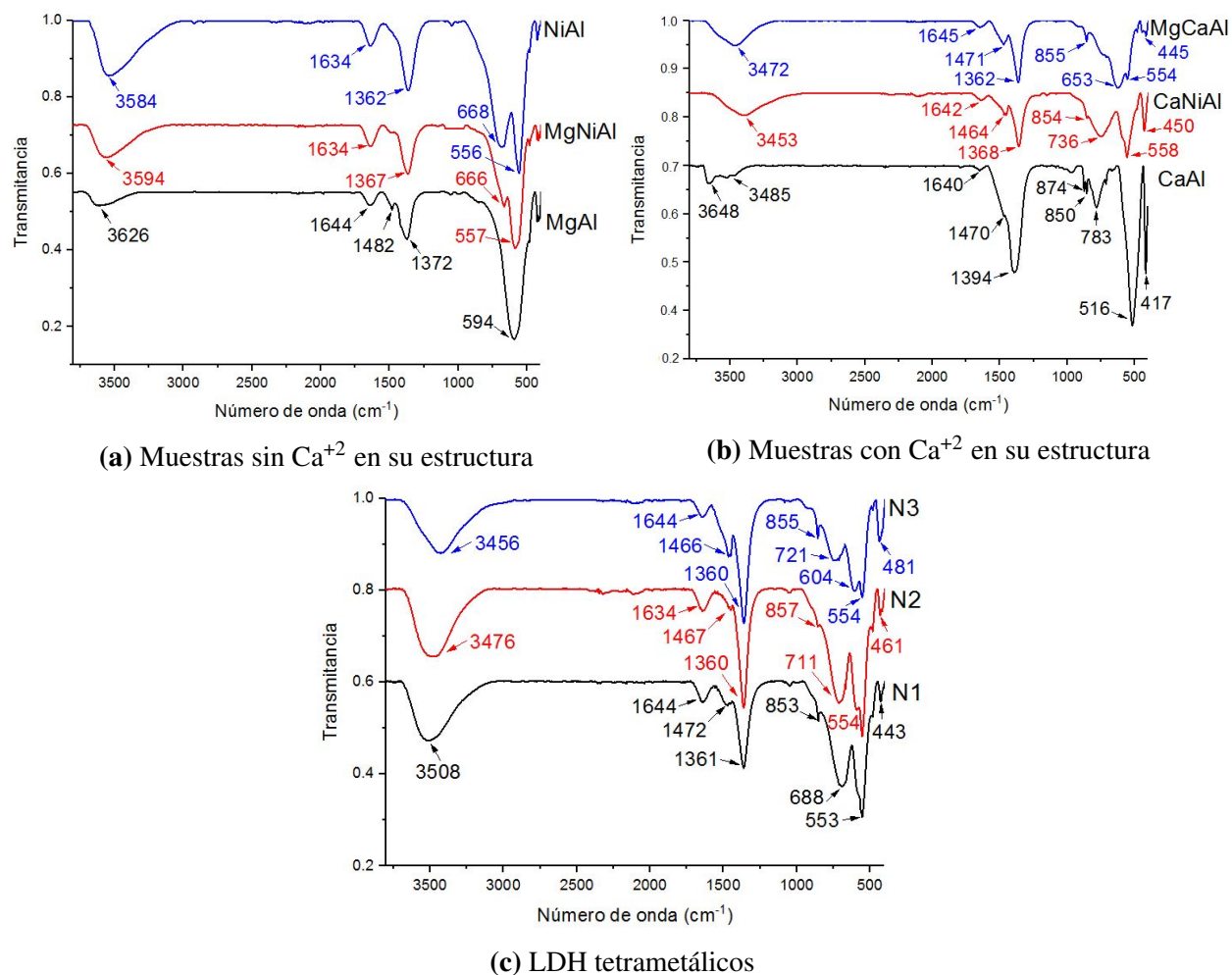


Figura 9. Espectros IR de los LDH sintetizados

Globalmente, en todos los espectros se pueden apreciar cuatro bandas comunes. La primera señal, de considerable amplitud, aparece entre los 3650 a 2800 cm^{-1} y pertenece a los modos de vibración de los grupos hidroxilos presentes en las capas y las moléculas de agua asociadas a la estructura de los LDH. Acorde a la literatura, en esta región se presenta el solapamiento de distintas señales, las cuales corresponden entre los 3200 a 2800 cm^{-1} a las vibraciones de los OH^- de las moléculas de agua unidas a los aniones interlaminares. Entre los 3450 - 3200 cm^{-1} al OH^- del agua unida a

la superficie del material, entre los $3500\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$ a la vibración del OH^- de las moléculas de agua de la zona interlaminar y entre los 3650 a 3500 cm^{-1} los OH^- coordinados con los cationes presentes en la capa del LDH. (Palmer, 2010). En la Figura 10 se observan los distintos enlaces O-H ya mencionados y sus vibraciones en el IR. Aunque se este analizando el mismo enlace, se presenta una variación en el número de onda, diferencia causada no solo por la masa del elemento al cual se está enlazado sino también al entorno en que este se encuentre, es decir, la dificultad que experimenta el enlace para vibrar a causa de las moléculas que lo rodean.

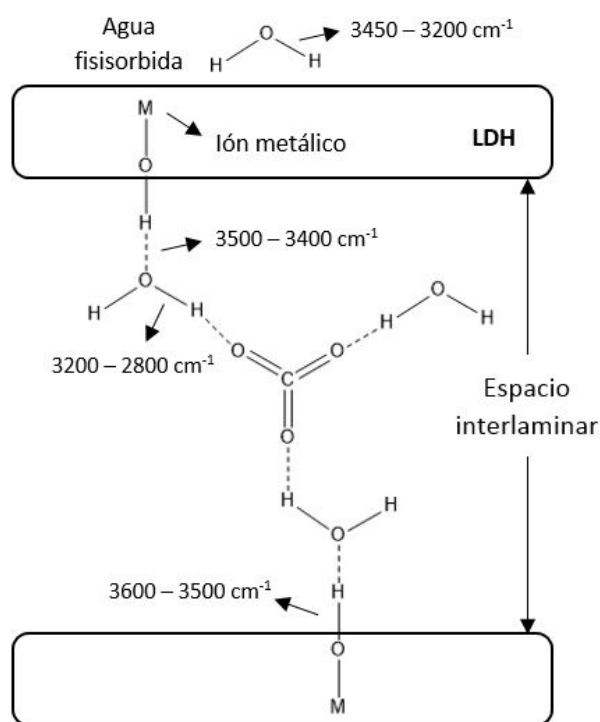


Figura 10. Vibración de los enlaces hidroxilo presentes en la estructura de los LDH. Adaptado de Palmer.

La segunda señal, entre los 1644 a 1634 cm^{-1} se evidencia la banda de flexión del agua interlaminar, entre los 1372 a 1362 cm^{-1} los estiramientos del anión CO_3^{2-} de la capa interlaminar, y entre los 594 a 556 cm^{-1} la vibración de estiramiento del enlace $\text{Al}-\text{O}$.

En la Figura 13a se observan los espectros obtenidos para los materiales sin Ca^{2+} en su estructura.

En ellos se presentan las cuatro bandas ya mencionadas, con un pequeño corrimiento de la banda correspondiente a las vibraciones de estiramiento del Al-O, la cual aparece a los 556 cm^{-1} en los sólidos NiAl y MgNiAl, pero a 594 cm^{-1} en el MgAl. Este corrimiento se debe a su solapamiento con la banda de vibración del enlace Mg-O, catión más abundante en la estructura de este LDH respecto a los demás. La presencia de un pequeño hombro a 1482 cm^{-1} en el sólido MgAl estaría relacionada con las vibraciones simétricas C-O del bicarbonato, anión que podría estar presente en la región interlaminar. Un pico agudo a los $668\text{-}666\text{ cm}^{-1}$ en los sólidos NiAl y MgNiAl corresponde a las vibraciones de flexión y estiramiento del enlace Ni-O.

En el hidróxido tipo hidrocalumita CaAl (Fig 13b) se manifiestan distintas bandas respecto a las presentadas por la estructura tipo hidrotalcita, debido a la variación de un sistema octaédrico a uno heptaédrico y a la presencia de otros aniones en la región interlaminar. En la hidrocalumita los números de onda altos se asocian con las vibraciones de estiramiento del OH^- , a los 3648 cm^{-1} del Al-OH y a los 3485 cm^{-1} del Ca-OH. La ausencia de la banda característica de la vibración de estiramiento del OH^- de las aguas de cristalización es causada por el solapamiento provocado por las dos regiones ya mencionadas, debido a los número de onda tan cercanos. A los 1640 cm^{-1} se observa las vibraciones de flexión del agua interlaminar y a los 1470 cm^{-1} la vibración de estiramiento del C-O del carbonato de calcio, confirmando su presencia con otra banda a los 850 cm^{-1} . Las bandas a los 1394 cm^{-1} y 874 cm^{-1} corresponden a las vibraciones de estiramiento del NO_3^- interlaminar, mientras que a 783 , 516 y 417 cm^{-1} se presentan las vibraciones de flexión y estiramiento del Al-O, Ca-O y Al-O-Ca, respectivamente.

En los otros dos sistemas trimetálicos con presencia de Ca^{2+} (Fig 13b), CaNiAl y CaMgAl, se observan las 4 bandas habituales de los LDH, causadas por las vibraciones del OH^- del agua de cristalización y agua interlaminar, del C-O del anión carbonato y del enlace Al-OH. También se advierten en ellos, la bandas pertenecientes al CaCO_3 , a los $1471\text{-}1464\text{ cm}^{-1}$ y los 855 cm^{-1} . Adicional, en el sólido CaNiAl la banda a los 736 cm^{-1} corresponde a las vibraciones de flexión y estiramiento del enlace Ca-O-Ni, y en el sólido CaMgAl la banda a los 653 cm^{-1} a las vibraciones

de estiramiento del enlace Ca–O–Mg.

En los LDH tetrametálicos (Fig 13c) entre los 3600 a 855 cm^{-1} se presentan las bandas relacionadas con los enlaces O–H del agua de cristalización e interlaminar y C–O del carbonato de calcio y del anión carbonato, asignadas anteriormente. Mientras, en la región entre los 720 a 443 cm^{-1} aparecen las vibraciones de los enlaces M–O y M(II)–O–M(III).

Tabla 4.

Posición y asignación de las bandas de FT-IR.

Vibración	Número de onda (cm^{-1})
Vibraciones de estiramiento del grupo OH^- unido a los cationes de la estructura hidrotalcita	3600-3500
Vibraciones de estiramiento del grupo OH^- proveniente de la unión H- H_2O de la zona interlaminar	3500-3400
Vibraciones de estiramiento del grupo OH^- proveniente del Al-OH en la estructura hidrocalumita	3485
Vibraciones de estiramiento del grupo OH^- del agua superficial	3450-3200
Vibraciones de estiramiento del grupo OH^- del agua unidas a los aniones interlaminares	3200-2800
Vibraciones de flexión del agua interlaminar	1645-1640
Vibraciones de estiramiento del CO proveniente del CaCO_3	1472-1460 y 855-850
Vibraciones simétricas CO proveniente del bicarbonato	1482
Vibración de estiramiento del NO_3^- interlaminar	1394 y 874
Vibración de estiramiento del CO_3^{2-} interlaminar	1372-1362
Vibraciones de flexión y estiramiento del Al-O en la estructura tipo hidrocalumita	783
Vibraciones de flexión y estiramiento del Ca-O-Ni	736
Vibraciones de flexión y estiramiento del Ni-O	668-666
Vibraciones de flexión y estiramiento del Ca-O-Mg	653
Vibraciones de estiramiento del Al-O	560-554
Vibraciones de flexión del Ca-OH en la estructura hidrocalumita	516
Vibraciones de flexión del Ca-OH	450-430
Vibraciones de estiramiento del Ca-O-Al en la estructura hidrocalumita	417

4.2.3 Análisis termogravimétrico (TGA). En la Figura 11 se muestran los termogramas en atmósfera inerte, de los LDH sintetizados clasificados en tres grupos. Para los materiales bimetálicos, se observan tres eventos (Figura 11a), excluyendo al CaAl. El primero, comprendido entre temperatura ambiente y los 209 °C corresponde a la eliminación del agua de cristalización, acorde a la literatura, el cual se caracteriza por una pérdida de masa constante de alrededor del 17 %. El segundo evento, entre los 209 a 350-400 °C, se relaciona con la deshidroxilación y quizás la descarbonatación de los aniones presentes en la capa interlaminar, con un porcentaje de pérdida cercano al 16 %. A partir de los 350-400 °C se aprecia una tercera pérdida producto de la descomposición del carbonato produciéndose el colapso de la estructura laminar, exhibiendo una pérdida de masa del 7 %. (J. Granados, 2015).

Por otro lado, el termograma del hidróxido CaAl es un poco diferente, ya que se distinguen al menos 4 eventos de descomposición. El primero (desde temp. ambiente hasta los 141 °C) corresponde a la eliminación del agua de cristalización, con una pérdida de masa del 10.92 %. El segundo ($141 \leq T \leq 277$ °C) es causado por la eliminación del ion OH^- interlaminar, con un porcentaje de pérdida cercano al 10 %. El tercer evento ($277 \leq T \leq 711$ °C) puede estar relacionado con la descomposición de los iones de NO_3^- (pérdida de NO y O_2), el cual podría estar presente también en el espacio interlaminar. Es importante aclarar que estas descripciones se fundamentan en la literatura científica (J. Granados, 2015), aunque del valor $d(003)$ y del espectro IR realizado a este sólido, también se evidencia su presencia. A partir de los 711 °C se puede observar una disminución del porcentaje de masa, cercana al 14 %, la cual correspondería a la descomposición del carbonato de calcio (Fernández, 2016). La Tabla 5 recoge los cambios de masa en un rango dado de temperatura, esto es por evento, para cada uno de los LDH relacionados.

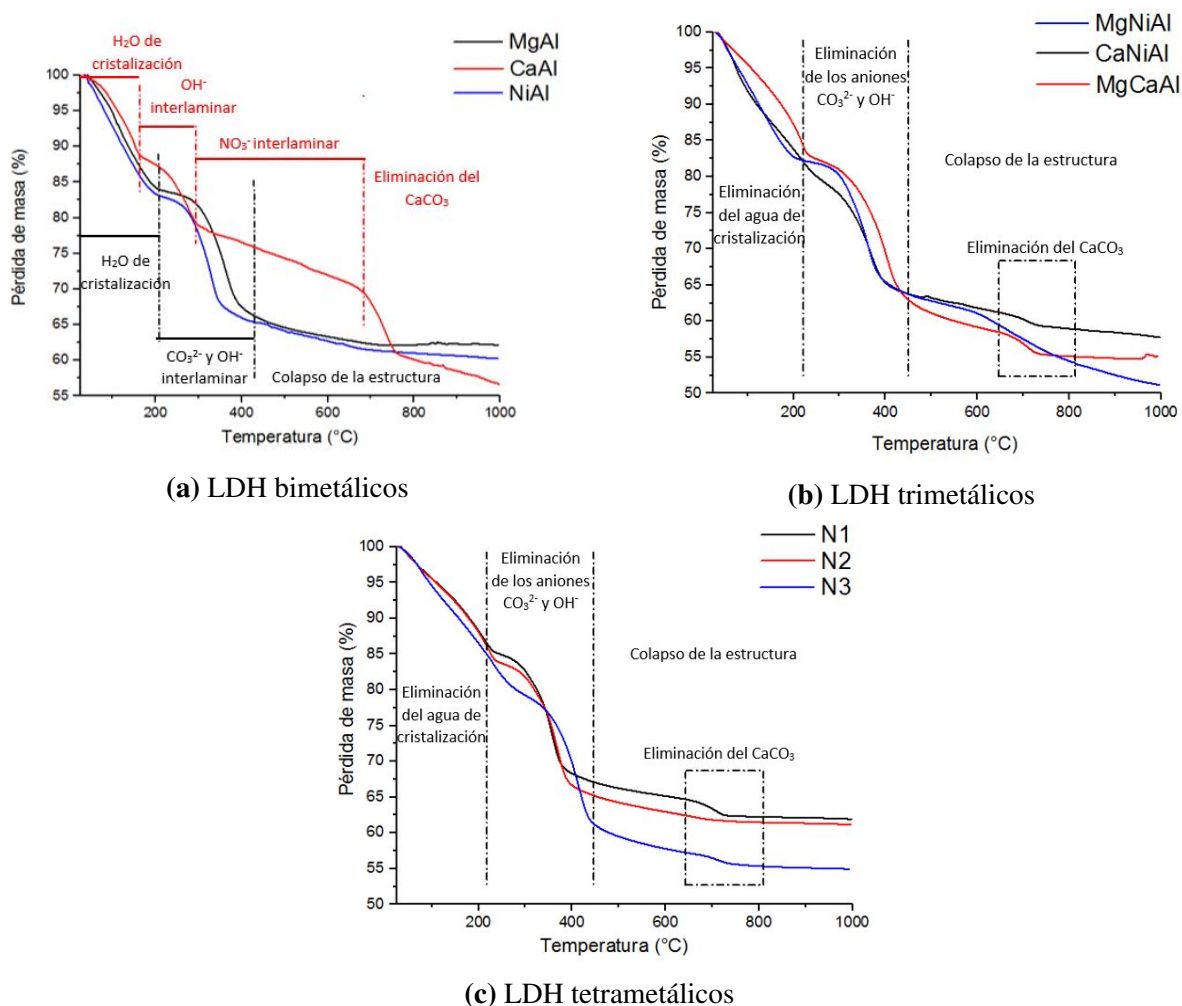


Figura 11. Termogramas en atmósfera inerte de los LDH sintetizados.

En los sistemas trimetálicos (Figura 11b) se observa un comportamiento similar al ya descrito, presentándose tres intervalos para el sólido MgNiAl y cuatro para los sólidos CaNiAl y MgCaAl. En general, hay una primera pérdida hasta los 211 °C para el MgNiAl, que aumenta hasta los 244 y 261 °C para el MgCaAl y CaNiAl, respectivamente. Esta variación nos indica que la presencia de agua de cristalización no es la misma para todos los hidróxidos trimetálicos. Un segundo intervalo, entre los 395 a 454 °C con una pérdida de masa de alrededor del 20% es causado por la eliminación de los aniones interlaminares. En los hidróxidos MgCaAl y CaNiAl se aprecia la eliminación del carbonato de calcio entre los 700 a 720 °C con una pérdida del 20%.

Tabla 5.*Pérdida de masa calculada por TGA.*

LDH	Eventos			
	I % (°C)	II % (°C)	III % (°C)	IV % (°C)
MgAl	16.6 (25-191)	16.3 (192-406)	6.5 (407-1000)	-
CaAl	10.9 (25-141)	9.4 (142-277)	10.6 (278-710)	13.4 (711-1000)
NiAl	17.1 (25-209)	15.7 (210-366)	6.9 (367-1000)	-
MgNiAl	17.6 (25-211)	16.7 (212-395)	14.6 (396-1000)	-
CaNiAl	20.6 (25-261)	14.9 (262-418)	4.3 (419-702)	0.7 (703-1000)
MgCaAl	16.9 (25-244)	19.5 (245-454)	7.9 (455-715)	2.9 (716-1000)
N1	13.7 (25-217)	17.6 (218-397)	5.9 (398-711)	1.1 (712-1000)
N2	15.8 (25-223)	16.8 (224-372)	6.4 (373-1000)	-
N3	20.5 (25-292)	17.6 (293-449)	6.5 (450-702)	0.5 (703-1000)

Las tendencias se mantienen en los termogramas de los LDH tetrametálicos (Figura 11c). Entre tanto para la muestra N3, se observa un ligero desplazamiento hacia temperaturas más altas en los dos primeros eventos, respecto a N1 y N2, mostrando así mismo mayor pérdida de masa.

4.2.4 Adsorción/desorción de N₂. La textura de los sólidos se caracterizó mediante el análisis de isothermas de adsorción/desorción de N₂. La cantidad de gas adsorbido, a temperatura constante, a distintas presiones relativas permite obtener isothermas de adsorción, que según la clasificación de la IUPAC (Zhang y cols., 2016) se agrupan en 6 tipos (Figura 12).

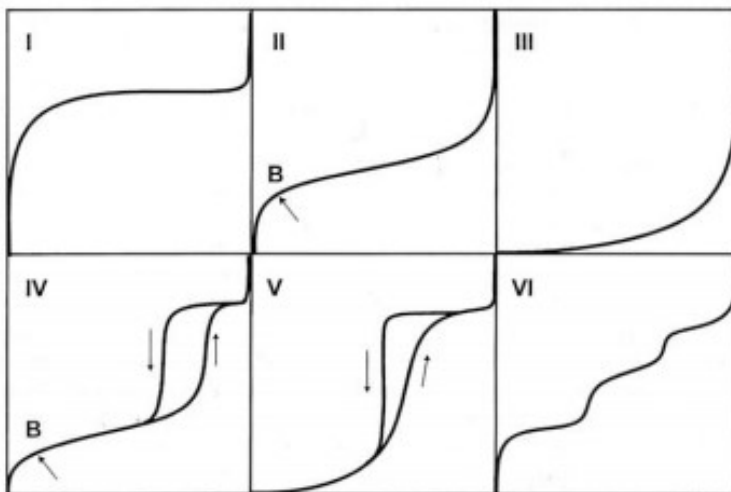


Figura 12. Clasificación de las isothermas de adsorción según la IUPAC. Adaptado de Zhang et al (2016).

A partir de la forma de las isothermas de adsorción es posible indagar sobre la porosidad de los sólidos. En la Figura 13 se presentan las isothermas de N_2 a 77 K correspondientes a siete de los hidróxidos sintetizados, donde se puede observar para todos ellos un comportamiento en el cual a bajas presiones (inferiores de 0.4), bajos volúmenes de nitrógeno adsorbido y a presiones relativas altas (superiores de 0.8) altos volúmenes de nitrógeno, lo cual es característico de isothermas tipo IV.

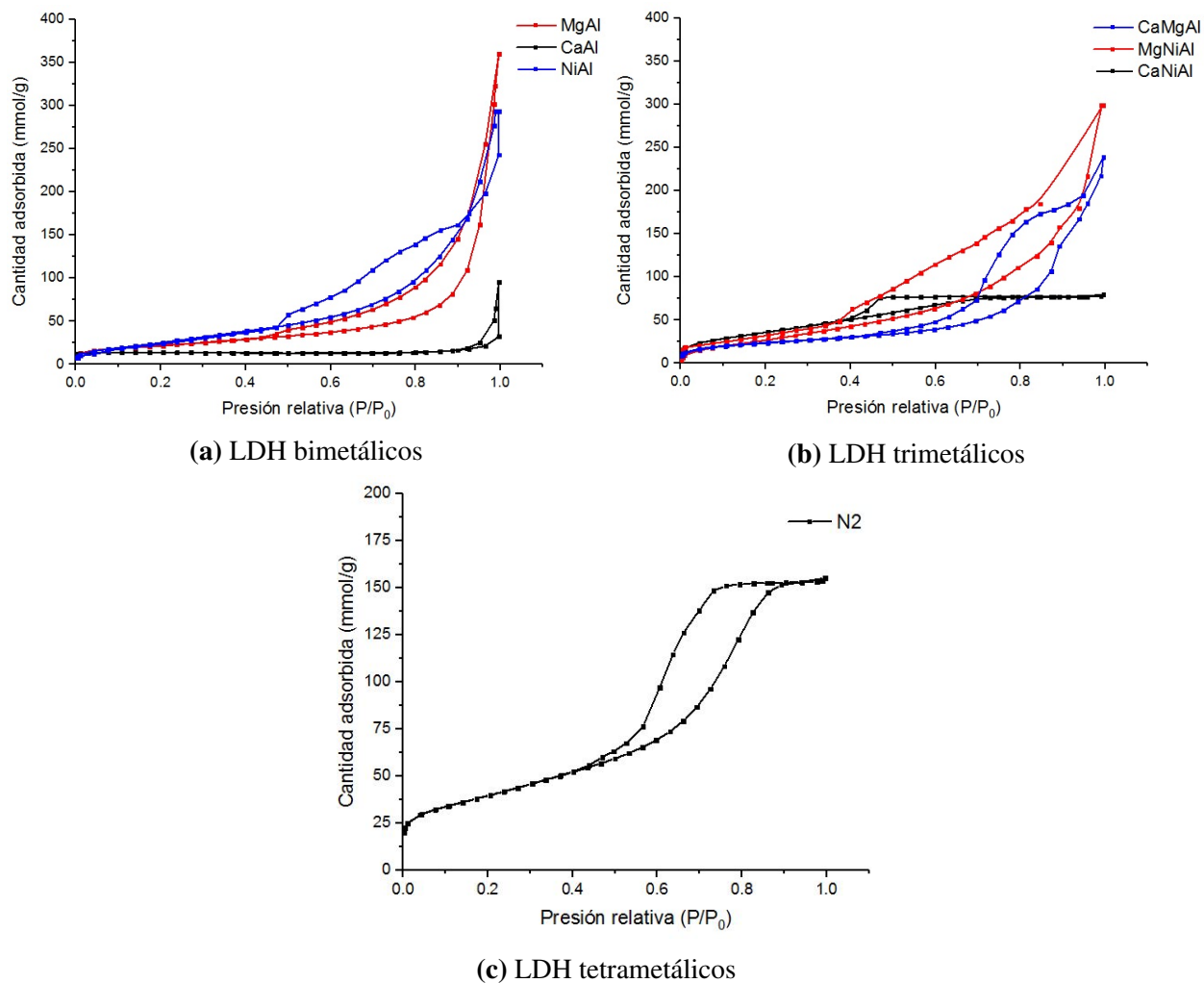


Figura 13. Isotermas de adsorción de N_2 para los LDH sintetizados.

Este tipo de isoterma refleja la presencia de aglomerados de partículas con forma láminar, indicativas de materiales que exhiben mesoporosidad entre partículas. Así mismo, se puede inferir la existencia de poros tipo rendija, en los cuales se produce la adsorción del gas en multicapas hasta que se alcanza una presión relativa concreta, como se aprecia de forma general en la Figura 13.

Evidentemente, se puede observar un ciclo de histéresis, fenómeno que se presenta cuando la adsorción y desorción no ocurren de la misma forma, lo cual se asocia con el fenómeno de condensación capilar, es decir con la fase final del proceso de adsorción de un vapor en un sólido poroso. Acorde con la clasificación de la IUPAC (Zhang y cols., 2016), la histéresis concuerda

con un tipo H₃ para todos los LDH a excepción de los sólidos CaNiAl y N2, con un tipo H₄ (Figura 14). En conclusión, tanto la isoterma IV como el ciclo de histéresis H₃ y H₄, es propio de poros formados por láminas paralelas y flexibles con morfología tipo rendija, presente en materiales como las arcillas. (G. Pérez y cols., 2011)

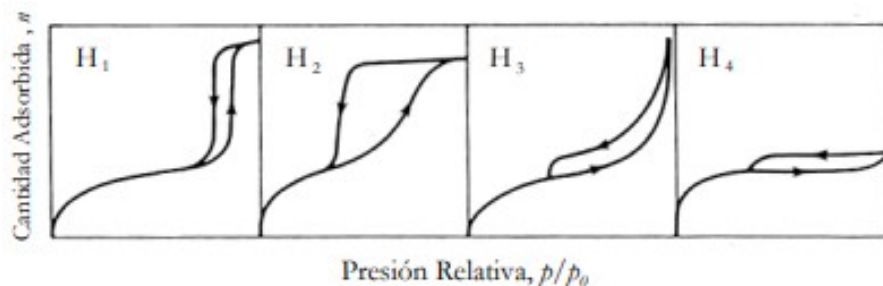


Figura 14. Clasificación de los distintos tipos de ciclos de histéresis según la IUPAC. Adaptado de Zhang et al (2016).

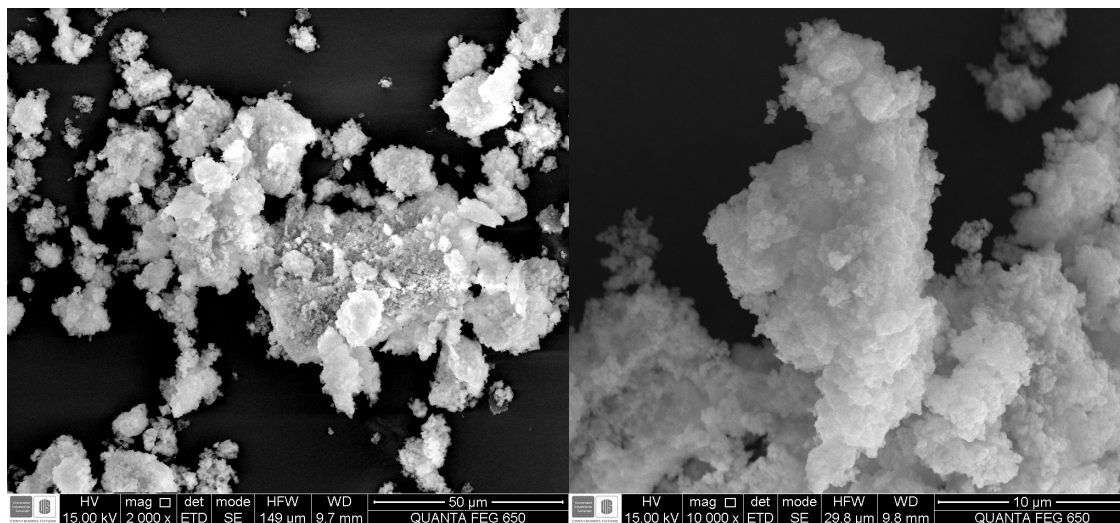
A partir de las isotermas de adsorción es posible calcular el área superficial BET y determinar algunas propiedades texturales de los materiales, como el volumen y diámetro del poro (Tabla 6). En este sentido, podemos observar que en los materiales bimetálicos el hidróxido NiAl exhibe una mayor área superficial y un menor diámetro de poro, mientras que para los trimetálicos la mayor área corresponde al CaNiAl. Los valores del diámetro de poro obtenidos para todos los sólidos se encuentran en el rango de 2 a 50 nm, característico de materiales mesoporosos, mientras que los volúmenes de microporo presentan una variación entre los 0.12 a 0.40 cm³/g. (F. Granados, 2006)

Tabla 6.

Propiedades texturales de los LDH sintetizados.

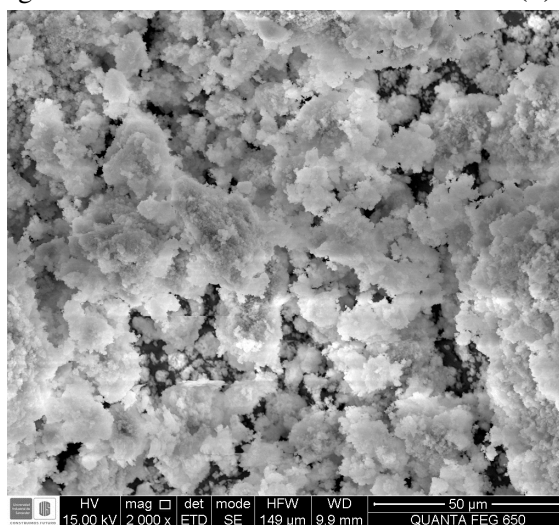
LDH	Área superficial (m ² /g)	Volumen de poro (cm ³ /g)	Diámetro de poro (nm)
MgAl	77.10	0.39	25.04
CaAl	11.47	0.30	22.47
NiAl	141.14	0.39	12.25
CaNiAl	162.57	0.12	3.10
MgNiAl	101.95	0.40	10.91
CaMgAl	88.92	0.37	10.00
N2	142.16	0.24	5.36

4.2.5 Microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopia de dispersión de energía (EDS). En la Figura 15 y Figura 16 se observan las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido para todos los materiales sintetizados, las cuales fueron tomadas a una distancia entre los 10 a 50 μm . Las imágenes han sido clasificadas en dos grupos, uno correspondiente a los materiales sin calcio y otros con calcio. En el caso de los LDH con ausencia de calcio se aprecia pequeños sólidos agregados en forma de láminas irregulares de textura rugosa, mientras que aquellos que contienen Ca^{2+} en su estructura como la hidrocalumita CaAl , muestran la formación de cristales hexagonales regulares exhibiendo una morfología más compacta y un solapamiento de capas con una superficie lisa y bordes afilados.



(a) MgAl

(b) NiAl



(c) MgNiAl

Figura 15. Imágenes SEM de los LDH sintetizados sin Ca^{2+} .

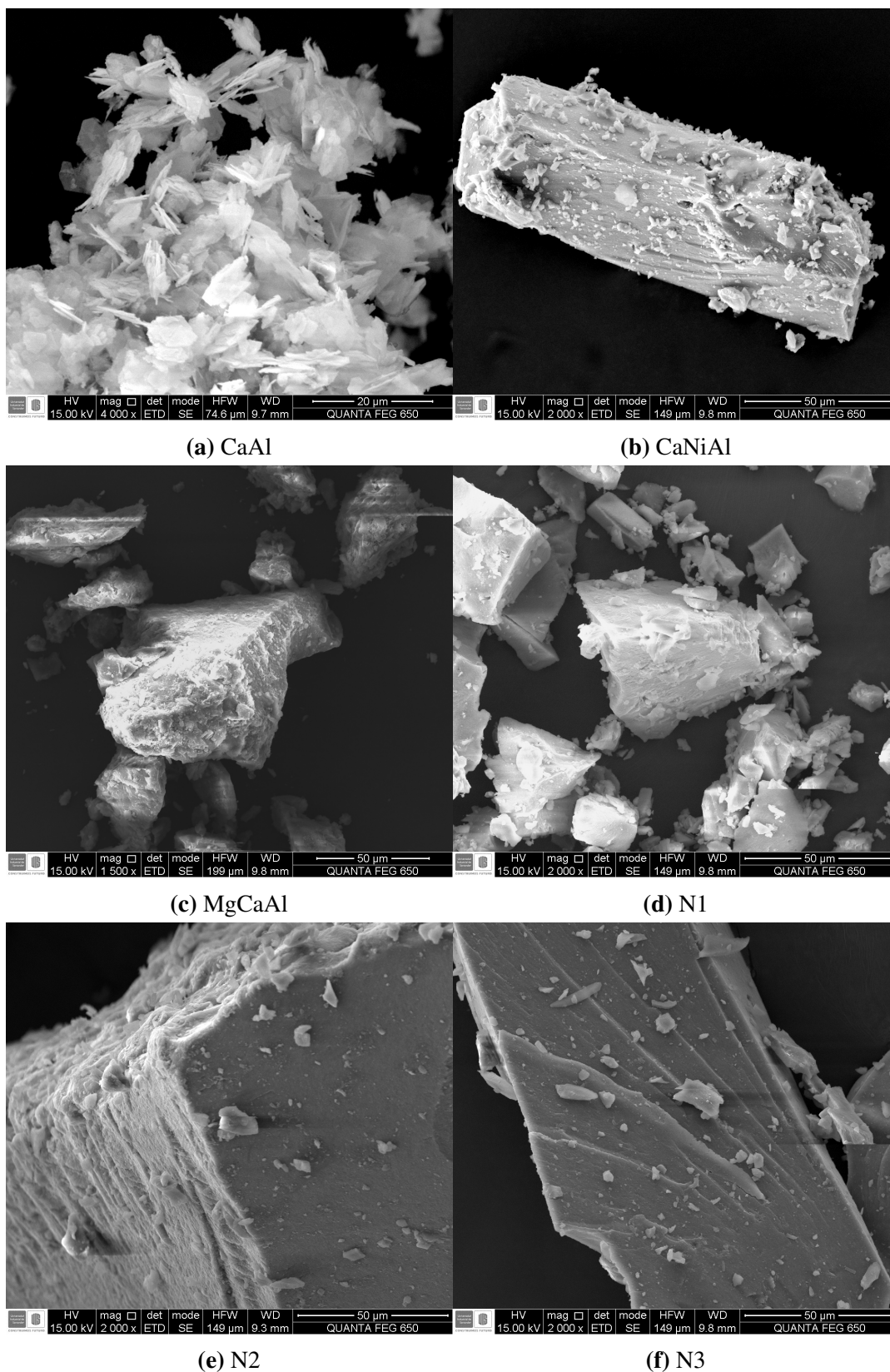


Figura 16. Imágenes SEM de los LDH sintetizados con Ca^{2+} .

La caracterización elemental de los materiales se llevó a cabo por espectroscopia de dispersión de energía (EDS) mediante un análisis puntual, en 4 sitios distintos de una misma muestra. En la Figura 17 se presenta el espectro EDS obtenido del lugar marcado con el 1 en la micrografía, correspondiente al hidróxido NiAl.

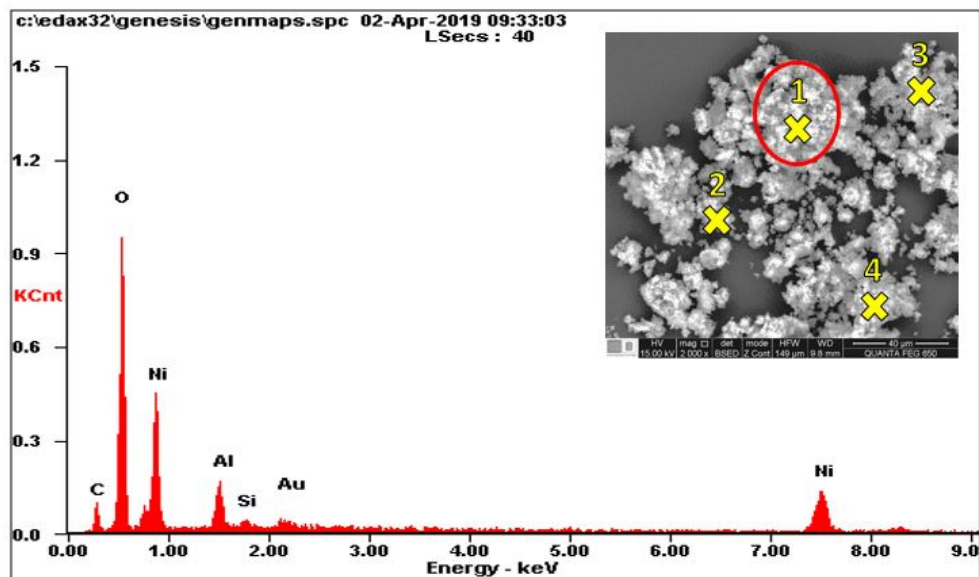


Figura 17. Espectro EDS obtenido en la zona 1 para el sólido NiAl.

En la Tabla 7 se presenta el porcentaje en masa obtenido para cada uno de los elementos encontrados, así como el promedio de dichas mediciones. Es importante resaltar que la señal observada para el carbono, se relaciona no solo con el anión interlamilar (CO_3^{2-}) sino también con la cinta usada para poder fijar la muestra, mientras que la presencia de oro corresponde al recubrimiento realizado para poder llevar a cabo la medición. El hallazgo de los demás elementos, como níquel y aluminio, entre otros, está en acuerdo con la composición esperada por la fórmula nominal.

Tabla 7.

Porcentaje en masa de los elementos hallados por EDS, presentes en el sólido NiAl.

Elemento	(%) en masa				Promedio
	Zona 1	Zona 2	Zona 3	Zona 4	
C	7.7	9.6	10.3	7.7	8.8
O	31.6	33.5	35.6	31.6	33.1
Al	5.7	5.4	5.8	5.6	5.6
Ni	50.1	48.2	45.0	50.2	48.4
Au	4.8	3.4	3.2	4.9	4.1

A partir del porcentaje en masa promedio, se calculó la relación molar M(II)/M(II) para los sistemas tri y tetrametálicos y M(II)/M(III) para cada uno de los LDH sintetizados, los cuales se listan en la Tabla 8 como valores experimentales.

Tabla 8.

Relaciones molares obtenidos por EDS de los LDH sintetizados.

LDH	Relación molar nominal		Relación molar experimental			
	M(II)/M(II)	M(II)/M(III)	M(II)/M(II)	M(II)/M(III)		
MgAl		4.0		3.8		
CaAl	-	4.0	-	3.2		
NiAl		4.0		4.0		
MgNiAl	1.0	4.0	1.1	3.7		
CaNiAl	1.0	4.0	0.9	3.3		
MgCaAl	1.0	4.0	1.0	3.4		
N1	0.2 ^a	1.0 ^b	4.0	0.3 ^a	1.2 ^b	3.9
N2	0.5 ^a	1.0 ^b	4.0	0.6 ^a	1.2 ^b	3.6
N3	2.4 ^a	1.0 ^b	4.0	2.3 ^a	1.2 ^b	3.4

^a Relación molar Ca:Ni y Mg:Ni. ^b Relación molar Mg:Ca.

Ahora bien, realizando una comparación entre las relaciones molares nominales y las experimentales podemos observar que para los LDH sin presencia de Ca²⁺ se obtuvo una composición elemental metálica satisfactoria respecto a los valores esperados. Mientras que en los sólidos con presencia de Ca²⁺, la relación M(II)/M(III) experimental es inferior al valor nominal, lo cual significa que la incorporación de este metal en la estructura de un LDH es bastante compleja. En los hidróxidos tetrametálicos se evidencia este mismo comportamiento, ya que entre mayor contenido

nominal de Ca^{2+} más alta es su deficiencia .

El empobrecimiento de calcio hallado en los LDH, puede estar relacionado con la alta solubilidad del $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Considerando que el pH de precipitación fue calculado utilizando el K_{ps} , y que durante la reacción se hizo un seguimiento minucioso del pH, se presume que parte del hidróxido fue eliminado durante el lavado realizado a los sólidos.

4.3. Transformación catalítica del estragol

4.3.1 Ensayos preliminares Antes de llevar a cabo la reacción de isomerización del estragol empleando todos los LDH sintetizados, se realizaron algunas pruebas buscando establecer las condiciones adecuadas para evaluar y comparar la actividad de los sólidos. En estos ensayos se utilizó el hidróxido MgAl , debido a que es LDH más reportado en la literatura para esta reacción.

La primera condición a definir fue el solvente de reacción, puesto que la bibliografía sugería un polar aprótico, debía seleccionarse entre las opciones disponibles, DMF y DMSO. Ambos solventes no tienen la capacidad de dar ni aceptar protones, evitando la solvatación de los sitios básicos del catalizador, y por ende favoreciendo la nucleofilia del OH^- . Los resultados de la reacción 1 y 2, se presentan en la Tabla 9, de donde se distingue que la conversión más alta se obtuvo empleando el DMF con un 80.1 % frente al 70.2 % del DMSO, después de 6 horas de reacción.

Tabla 9.

Solventes evaluados en las pruebas preliminares con MgAl.

Reacción	Solvente	Conversión (%)	Selectividad (%)	
			<i>trans</i> anetol	<i>cis</i> anetol
01	DMF	80.1	84.0	16.0
02	DMSO	70.2	76.3	23.7
03	DMF ^a	54.0	82.2	17.9

^a Reacción llevada a cabo con el LDH calcinado.

Aunque ambos solventes son de tipo polar aprótico, los resultados sugieren que la diferencia de polaridad repercute de forma considerable en la actividad catalítica. Puesto que el índice de polaridad tiene un valor de 6.4 para el DMF y 7.2 para el DMSO (Silva, Bastos, y El Seoud,

2007)(Tannert y cols., 2007), esta última molécula tendría mayor facilidad para solvatar los OH^- presentes en la estructura del LDH, disminuyendo la concentración de sitios básicos tipo Brønsted disponibles para llevar a cabo la isomerización.

El segundo parámetro examinado, fue uso del LDH calcinado, con el propósito de establecer la importancia de tener sitios básicos tipo Lewis en el medio de reacción. Para ello, el LDH fue sometido a un tratamiento en aire estático a $450\text{ }^\circ\text{C}$ durante 4 horas, temperatura de descomposición del hidróxido laminar, acorde a los resultados de TGA (sección 4.2.3). Los resultados (Tabla 9), empleando DMF como solvente, señalan que la conversión es mucho menor cuando se utiliza la muestra calcinada, para un 54.0 % respecto al 80.1 % del hidróxido.

Este resultado se atribuye a que en el proceso de calcinación del LDH se produce no solo el colapso de la estructura, sino también la formación de óxidos mixtos, los cuales presentan mayoritariamente centros básicos tipo Lewis (O^{2-}). En consecuencia, hay un detrimento del número de centros básicos de Brønsted (OH^-) que resultan necesarios para la abstracción de protones de la molécula de estragol.

A partir de los análisis expuestos, se fijaron los siguientes parámetros de reacción: 20 mL de DMF como solvente, 0.1 g de catalizador sin calcinar, 0.5 g de sustrato (estragol), $150\text{ }^\circ\text{C}$ (para no superar la temperatura de ebullición del solvente) por 6 horas, para evaluar la actividad de los sólidos sintetizados.

4.3.2 Identificación de los compuestos presentes en la reacción. En la Figura 18 se observa el cromatograma de los compuestos presentes después de la reacción de isomerización, los cuales son identificados en la Tabla 10. El proceso de cuantificación de estos, se realizó usando tetradecano como estándar interno (ISTD), realizando curvas de calibración con sustancias patrón para el estragol y *trans* anetol. (Anexo A y B)

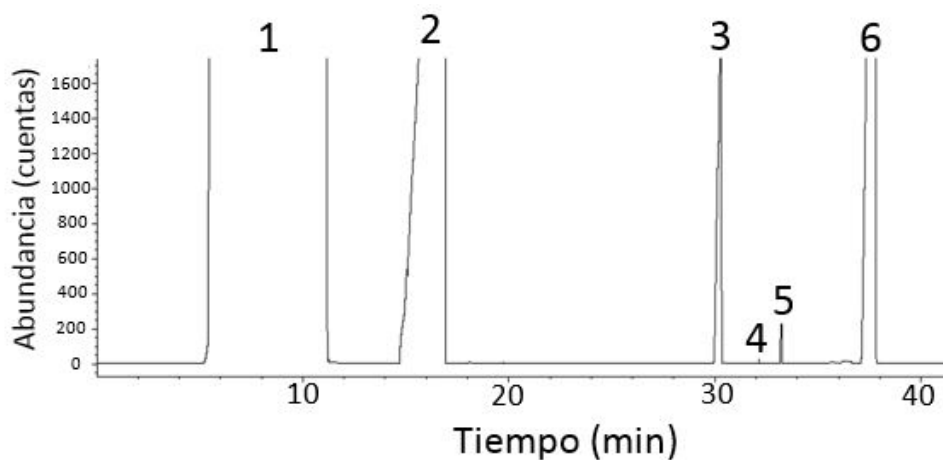


Figura 18. Cromatograma de los compuestos presentes después de la reacción de isomerización.

Tabla 10.

Identificación de los compuestos presentes en la reacción de isomerización.

N° de pico	Compuesto	Tiempo de retención (min)
1	etanol	8.75
2	N.N-dimetilformamida	17.50
3	estragol	30.50
4	<i>cis</i> anetol	32.05
5	<i>trans</i> anetol	33.50
6	tetradecano (ISTD)	37.80

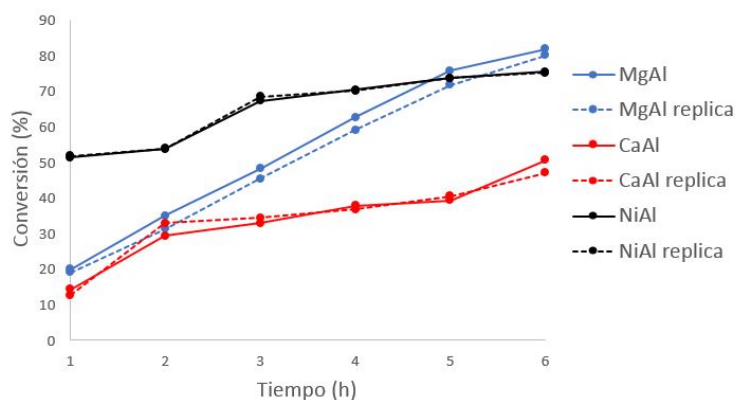
4.3.3 Evaluación catalítica. En la Figura 19 se presenta la conversión del estragol por hora, para un tiempo de reacción total de 6 horas, utilizando los LDH sintetizados, resaltando que cada prueba fue llevada a cabo por duplicado bajo las mismas condiciones experimentales.

Al analizar la conversión del estragol con los catalizadores bimetalicos (Figura19a), podemos observar que el LDH NiAl en la primera hora de reacción presenta un valor superior al 50% y a las 3 horas alcanza el 70%. Para el LDH MgAl, la conversión aumentó progresivamente, exhibiendo un 20% a la primera hora, y con un incremento de 10%/hora llega a un 80% después de 6 horas. En el caso del LDH CaAl, su conversión fue muy baja comparada con los otros dos, llegando a un

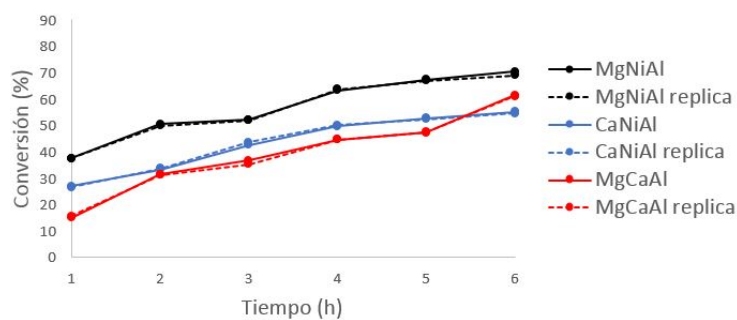
51 % después de 6 horas de reacción.

Confrontando el comportamiento presentado por el NiAl respecto al MgAl, se presume que la mayor actividad del primer catalizador correspondería con la alta área superficial del mismo (Tabla 6). Por otro lado, teniendo en cuenta que dicha eficiencia depende del número y fuerza de sitios básico presentes en el material, podemos intuir que el sólido MgAl podría tener una menor densidad de sitios básicos pero de fuerza mayor, comparado con el NiAl. Respecto a la discusión sobre el número y fortaleza de sitios básicos de Brønsted en estos catalizadores, podemos destacar basandonos en Kinesh y cols, que en la reacción de isomerización del alquilbenceno al β -metilestireno, el sólido MgAl presenta una menor cantidad pero con una mayor fuerza comparado con el NiAl.

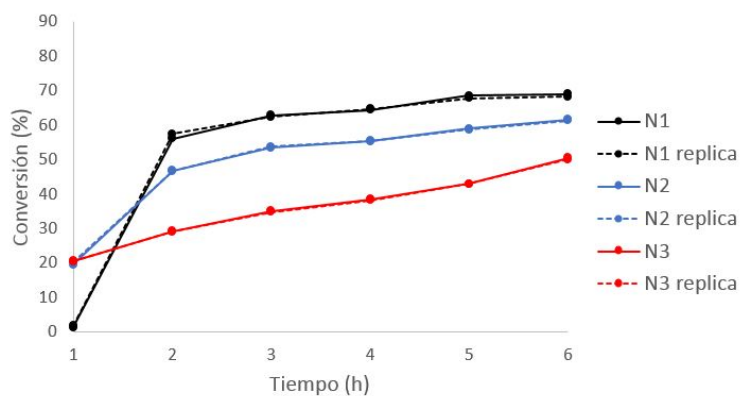
Entretanto, podemos ver para el hidróxido CaAl una conversión baja desde la primera hora de reacción hasta un 40 por ciento después de 6 horas, es decir, casi la mitad del nivel de conversión de los otros dos sólidos bimetálicos. Se presume para este material, la existencia de sitios básicos de Brønsted más débiles que los del MgAl y NiAl, por el tipo de arreglo heptaédrico de este hidróxido laminar . La manifestación de una basicidad débil sería la baja interacción entre el oxígeno de los OH^- con los protones del sustrato (estragol), lo cual es fundamental para llevar a cabo la isomerización del estragol al anetol. (Weihsan y cols., 2018)



(a) LDH bimetálicos



(b) LDH trimetálicos



(c) LDH tetrametálicos

Figura 19. Porcentaje de conversión del estragol en el tiempo empleando los LDH sintetizados.

Frente a los LDH trimetálicos (Figura 19b) podemos observar que el MgNiAl presenta un conversión del 40% en solo una hora de reacción, y un 70% a las 6 horas. Los catalizadores CaNiAl y MgCaAl exhiben un comportamiento muy similar, presentando conversiones de 55% y 62%, respectivamente.

En los LDH tetrametálicos (Figura 19c), podemos ver que el comportamiento del catalizador N1, el cual cuenta con mayor contenido de Ni^{2+} en su estructura, es bastante llamativo debido a que en la primera hora de reacción su conversión fue cercana a cero, pero para la segunda hora tuvo un aumento cercano al 60%. Para los LDH N2 y N3, en la primera hora tuvieron un porcentaje cercano al 20%, aunque a las 6 horas el N2 mostró un mejor resultado, con un 62%, respecto al N3 con un 50% de conversión.

En la Tabla 11 se distinguen los porcentajes de conversión y selectividad hacia el *trans* y *cis* anetol a las 6 horas de reacción para todos los LDH objeto de estudio.

Tabla 11.

Porcentajes de conversión del estragol y selectividad hacia el trans y cis anetol a las 6 horas de reacción.

LDH	Conversión (%)	Selectividad (%)	
		<i>trans</i> anetol	<i>cis</i> anetol
MgAl	81.9	83.2	16.8
CaAl	50.6	75.8	24.2
NiAl	75.4	71.2	28.8
MgNiAl	70.4	74.2	25.8
CaNiAl	55.1	74.9	25.1
MgCaAl	61.5	72.1	27.9
N1	68.9	73.8	26.2
N2	61.5	76.1	23.9
N3	50.5	79.1	20.9

De manera general, podemos observar que los catalizadores tri y tetrametálicos con Ni^{2+} en su estructura exhiben una mayor conversión, frente a los catalizadores que contienen Ca^{2+} .

Respecto a la selectividad hacia el *trans* y *cis* anetol, para el caso de los LDH bimetálicos se tienen valores superiores al 70% de *trans* anetol, siendo mejor el catalizador MgAl con una selectividad del 83%. Para los trimetálicos se obtuvo un valor invariante entre el 72 y 74% y en los catalizadores tetrametálicos, la selectividad estuvo entre el 73 y 79%, siendo ligeramente mayor en el N3.

4.3.4 Caracterización de los LDH después de la reacción. Inmediatamente después de llevar a cabo la reacción, los sólidos se lavaron con agua destilada y se secaron para su posterior análisis por difracción de rayos X. En la Figura 20 se presentan los difractogramas de estas muestras. Al realizar una comparación con los perfiles obtenidos antes de la reacción (Figura 8) podemos observar que los picos característicos de los hidróxidos dobles laminares se mantienen y la presencia en algunos de ellos de calcita o aragonita aún persiste, lo cual significa que después de la reacción los materiales mantienen su estructura cristalina.

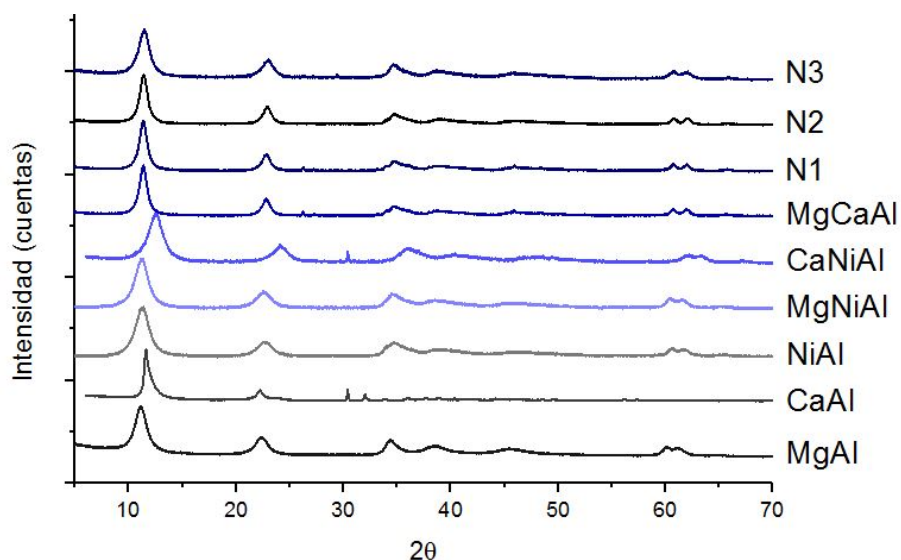


Figura 20. Difractogramas de los LDH después de la reacción de isomerización.

5. Conclusiones y perspectivas

Con el propósito de evaluar la actividad catalítica en la reacción de isomerización del estragol al anetol, se prepararon nueve hidróxidos dobles laminares (LDH) con presencia en su estructura de diferentes metales divalentes (Ca^{2+} , Ni^{2+} y Mg^{2+}), obteniéndose tres sólido dimetálicos, tres trimetálicos y tres tetrametálicos. La síntesis se llevó a cabo mediante el método de coprecitación a baja saturación y agitación constante.

Para la caracterización de los sólidos se utilizaron las técnicas de XRD, FTIR, TGA, adsor-

ción/desorción de N_2 , SEM y EDS. Basados en los resultados de difracción de rayos X (XRD) fue posible establecer que todos ellos exhiben una estructura tipo hidrotalcita, con excepción del sólido CaAl, el cual presenta una tipo hidrocalumita.

Mediante el cálculo del valor $d(003)$ se obtuvo información de los posibles aniones presentes en la región interlaminar, destacando la presencia de CO_3^{2-} y OH^- en todos los LDH, excluyendo el hidróxido CaAl, cuyo valor se asocia con la presencia de NO_3^- y OH^- . Esta información se confirmó posteriormente con el análisis por espectroscopia FTIR.

Basados en la prueba de adsorción/desorción de N_2 se calculó el área superficial para 7 sólidos sintetizados, en el cual todos presentaron un valor entre los 77 a los 162 m^2/g , a excepción del CaAl con solo 11 m^2/g . Con las demás técnicas se obtuvo información respecto al comportamiento térmico, morfología y composición elemental.

Por otra parte, cabe resaltar que los LDH con Ca^{2+} en su estructura presentan como impureza el carbonato de calcio en forma de calcita o aragonita. Aunque se hayan realizado diferentes modificaciones en el montaje, como llevar a cabo el proceso de síntesis bajo atmósfera de N_2 y el cambio en la forma y velocidad de adición no fue posible su completa eliminación.

Las condiciones definidas para llevar a cabo la evaluación catalítica empleando DMF como solvente, una relación 5:1 estragol:catalizador a 150 °C durante un tiempo de 6 horas bajo agitación constante fueron satisfactorias. En términos comparativos, el LDH más efectivo fue el MgAl mostrando una conversión del 80% y una selectividad al *trans* anetol del 83% después de 6 horas de reacción. También es importante resaltar el comportamiento del catalizador NiAl, el cual mostró un nivel de conversión del 70% y selectividad del 69% después de 3 horas de reacción, así como del catalizador tetrametálico N1, el cual en 2 horas de reacción exhibió un 60% de conversión y un 72% de selectividad.

Relacionando el valor del área superficial y la eficiencia de conversión obtenida con los catalizadores, se observó para los LDH bimetálicos, que el NiAl aunque presente una mayor área tuvo una mayor eficiencia solo en el comienzo de la reacción, hasta alrededor de las 3 horas, comparado con

el MgAl, en cual presenta una menor área, pero una mayor eficiencia de conversión después de 6 horas. Para los LDH trimetálicos, se observó una gran diferencia en el valor del área del CaNiAl y CaMgAl pero una eficiencia de conversión muy similar durante las 6 horas. Basados en estos resultados podemos decir que un valor mayor del área superficial, es decir, una mayor cantidad de sitios básicos no es indicativo de una mejor eficiencia del catalizador, la fuerza que presenten estos sitios básicos también es fundamental en el comportamiento catalítico.

Intentar hacer una correlación entre la estructura y la actividad catalítica de los LDH sintetizados, es algo prematuro, teniendo en cuenta la necesidad de continuar la caracterización de los materiales. Aunque se presume que la cantidad y fuerza de los sitios básicos disponibles es un criterio fundamental para entender la diferencias de reactividad entre los sólidos. Se esperaría, que no solo entre mayor sea el área superficial, sino mayor sea el número de OH^- más alta será su actividad. En los LDH tipo hidrotalcita, basados en Mg y Ni, habría una interacción fuerte con el oxígeno del OH^- , el cual exhibiría una basicidad media-fuerte. Mientras que el hidróxido tipo hidrocalumita, pobre en OH^- , exhibiría una basicidad más débil.

En la actualidad el estudio está enfocado en la caracterización de las propiedades ácido-base de los LDH, específicamente respecto a la fuerza y cantidad de los sitios básicos presentes en el catalizador, buscando una mejor comprensión del efecto de la composición química en la actividad catalítica de los sólidos en la isomerización del estragol.

6. Recomendaciones

Se recomienda, como posible solución para la eliminación del carbonato de calcio presente como impureza en los hidróxidos que contienen Ca^{2+} , emplear un montaje donde se controle la atmósfera inerte, disminuyendo cualquier posible contacto con el CO_2 atmosférico, así como el uso de agua descarbonatada en la preparación de las disoluciones. Finalmente, resulta necesario evaluar el reuso de los catalizadores, en pro de valorizar su aplicación industrial.

7. Divulgación de resultados

Los resultados de esta investigación fueron presentados en diferentes eventos nacionales e internacionales: XXVIII Congreso Internacional de Investigación de Materiales en la modalidad de póster (2019, Cancún, México), XI Simposio Colombiano de Catálisis en la modalidad de presentación de ponencia oral (2019, Popayán, Colombia) y en la IV Reunión Asociación Latinoamericana de Cristalografía (LACA) en la modalidad de póster (2019, Bucaramanga, Colombia).

Referencias bibliográficas

- Aguilera, D. (2010). Catalizadores de Mn-Cu y Mn-Co sintetizados a partir de hidrotalcitas y su empleo en la oxidación de COVs. Tesis maestría. *Universidad Nacional de Colombia*.
- Alanis, C. (2012). Absorción y reducción del Cr(VI) en soluciones acuosas, mediante fotocátalisis con un derivado de un compuesto tipo hidrotalcita. Tesis pregrado. *Universidad Autónoma del estado de México*.
- Basu, D., Das, A., Stöckelhuber, K., Wagenknecht, U., y Heinrich, G. (2014). Advances in layered double hydroxide (LDH)-based elastomer composites. *Progress in Polymer Science*, 39(3), 594–626. doi: 10.1016/j.progpolymsci.2013.07.011
- Bernal, L. (2018). Isomerización catalítica del estragol a anetol a partir del aceite esencial de *Tagetes lucida*. Tesis pregrado. *Universidad Industrial de Santander*. doi: .1037//0033-2909.I26.1.78
- Commission, E. (2001). *Opinion of the Scientific Committee on Food on Estragole (1-Allyl-4-methoxybenzene)*.
- Costa, D., Rocha, A., Souza, W., Chiaro, S., y Leitão, A. (2012). Comparative Structural, thermodynamic and electronic analyses of Zn-Al-A n- hydrotalcite-like compounds (An-: Cl-, F-, Br-, OH-, CO₃²⁻ or NO₃⁻: An ab initio study. *Applied Clay Science*, 56, 16–22. doi: 10.1016/j.clay.2011.11.014
- Díaz, I. (2001). Estudio y caracterización de compuestos tipo espinela M(II)Al₂O₄, mediante rutas de síntesis no convencionales. Aplicación a la industria cerámica. (Tesis de doctorado). *Escuela superior de tecnología y ciencias experimentales*.
- Fernández, M. (2016). Síntesis de hidróxidos dobles laminares (HDL) y su aplicación a la eliminación de colorantes aniónicos en disoluciones acuosas. (Tesis pregrado). *Universidad Politécnica de Madrid*.
- Freire, R., Morais, S., Catunda-junior, F., y Pinheiro, D. (2005). Synthesis and antioxidant , anti-inflammatory and gastroprotector activities of anethole and related compounds. *Bioorganic*

- & *Medicinal chemistry*, 13, 4353–4358. doi: 10.1016/j.bmc.2005.03.058
- Granados, F. (2006). Síntesis y Caracterización de la Hidrotalcita Natural y Calcinada. *Conferencia llevada a cabo en el XVI Congreso Técnico Científico ININ-SUTIN, México.*
- Granados, J. (2015). Hydrocalumite-based catalysts for glycerol revalorization. Tesis doctoral. *Universitat Rovira I Virgili.*
- Izquierdo, R. O. (2015). Aplicación De Hidrotalcitas Y Sólidos Mesoporosos Ordenados Como Adsorbentes De Herbicidas. Tesis doctoral. *Universidad de Cordoba.*
- Jinesh, C., Antonyraj, C., y Kannan, S. (2010). Allylbenzene isomerisation over as-synthesized MgAl and NiAl containing LDHs : Basicity-activity relationships. *Applied Clay Science*, 48(1-2), 243–249. doi: 10.1016/j.clay.2009.11.026
- Joshi, S., Bhatnagar, A., y Ranade, V. (2016). Catalysis for Fine and Specialty Chemicals. *Industrial Catalytic Processes for Fine and Specialty Chemicals*, 317–392. doi: 10.1016/B978-0-12-801457-8.00008-2
- Kim, T., Heo, I., Paek, S., Park, C., Choi, A., Lee, S., ... Oh, J. (2012, 6). Layered metal hydroxides containing calcium and their structural analysis. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 33(6), 1845–1850. doi: 10.5012/bkcs.2012.33.6.1845
- Kishore, D., y Kannan, S. (2006). Catalytic isomerization of estragole to anethole over hydrotalcites and HT-like compounds. *Molecular catalysis*, 244, 83–92. doi: 10.1016/j.molcata.2005.08.049
- Kubo, I., y Himejima, M. (1991). Anethole, a Synergist of Polygodial against Filamentous Microorganisms. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 39(12), 2290–2292. doi: 10.1021/jf00012a040
- Lin, C., Chu, H., Hwang, W., Wang, M., y Ko, H. (2017). Synthesis and optical properties of Mg-Al layered double hydroxides precursor powders. *AIP Advances*, 7(12), 1–10. doi: 10.1063/1.4990832
- Martínez, D., y Carbajal, G. (2012). Hidróxidos dobles laminares: Arcillas sintéticas con aplicacio-

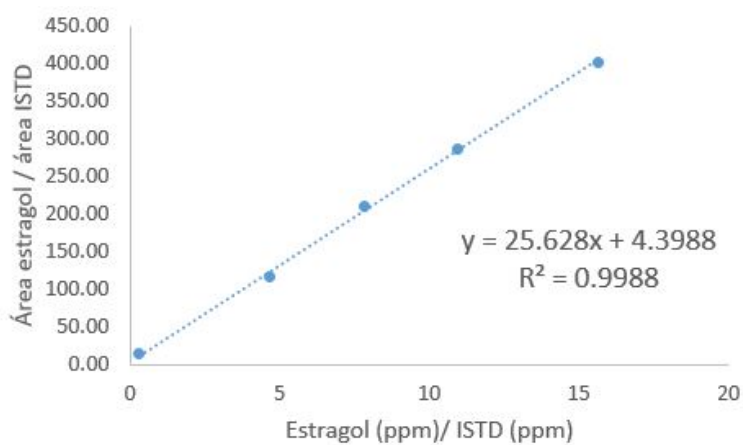
- nes en nanotecnología. *Avances en Química*, 7(1), 87–99.
- Martins, C., Cacao, R., Cole, K., Phillips, D., Laires, A., Rueff, J., y Rodrigues, A. (2012). Estragole : A weak direct-acting food-borne genotoxin and potential carcinogen. *Mutation Research*, 747, 86–92. doi: 10.1016/j.mrgentox.2012.04.009
- Muñoz, A., Bottia, E., Cardenas, C., Patiño, J., y Diaz, O. (2007). Estudio comparativo sobre la capacidad de atrapamiento del catión- radical ABTS+. Por los aceites esenciales de especies aromáticas con alto contenido de trans-anetol y estragol. *Scientia et Technica*, 13(33), 117–120.
- Ocaña, M. (2005). Síntesis de Hidrotalcitas y Materiales Derivados: aplicación en Catálisis Básica. Tesis doctoral. *Universidad complutense de Madrid*.
- Oh, J. M., Hwang, S. H., y Choy, J. H. (2002). The effect of synthetic conditions on tailoring the size of hydrotalcite particles. *Solid State Ionics*, 151(1-4), 285–291. doi: 10.1016/S0167-2738(02)00725-7
- Palmer, S. (2010). Stability of hidrotalcites formed from bayer refinery environmental control processes. (Tesis doctoral). *Queensland University of Technology*.
- Pérez, A. (2012). Diseño de catalizadores de metales de transición a partir de materiales con estructura laminar, promovidos con tierras raras para la oxidación de COVs. Tesis doctoral. *Universidad Nacional de Colombia*.
- Pérez, G., Hernández, D., Hernández, M., Arriola, J., Mendoza, C., y Espinosa, B. (2011). Caracterización de la porosidad de catalizadores (PdO/Al₂O₃(Ce₁-XZrX)O₂). *Revista latinoamericana el Ambiente y las Ciencias*, 2(4), 1–15.
- Ramirez, M. (2016). Estudio de la cristalografía y cuantificación por difracción de rayo X en materiales tipo hidrotalcita procedentes de la química del cemento. (Tesis doctoral). *Universidad Autónoma de Madrid*.
- Romero, A., y Gutiérrez, L. (2004). Catalizadores y procesos catalíticos. *Real academia de ciencias exactas, físicas y naturales*., 1- 115.

- Rozov, K., Berner, U., Taviot, C., Leroux, F., Renaudin, G., Kulik, D., y Diamond, L. (2010). Synthesis and characterization of the LDH hydrotalcite – pyroaurite solid-solution series. *Cement and Concrete Research*, 40(8), 1248–1254. doi: 10.1016/j.cemconres.2009.08.031
- Saber, O., y Tagaya, H. (2009). Preparation of a new nano-layered materials and organic-inorganic nano-hybrid materials, Zn-Si LDH. *Journal of Porous Materials*, 16(1), 81–89. doi: 10.1007/s10934-007-9171-x
- Shannon, R. D. (1976). Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallogr.(A32)*, 751. doi: 10.1107/S0567739476001551
- Shekoochi, K., Hosseini, F., Haghighi, A., y Sahrayian, A. (2017). Synthesis of some Mg/Co-Al type nano hydrotalcites and characterization. *MethodsX*, 4, 86–94. doi: 10.1016/j.mex.2017.01.003
- Silva, P., Bastos, E., y El Seoud, O. (2007, 6). Solvation in Binary Mixtures of Water and Polar Aprotic Solvents: Theoretical Calculations of the Concentrations of SolventWater Hydrogen-Bonded Species and Application to Thermosolvatochromism of Polarity Probes. *The Journal of Physical Chemistry B*, 111(22), 6173–6180. Descargado de <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp0685961> doi: 10.1021/jp0685961
- Srivastava, V., Bajaj, H., y Jasra, R. (2003). Solid base catalysts for isomerization of 1-methoxy-4-(2-propen-1-yl)benzene to 1-methoxy-4-(1-propen-1-yl)benzene. *Catalysis Communications*, 4(10), 543–548. doi: 10.1016/j.catcom.2003.08.006
- Tannert, S., Ermilov, E., Vogel, J., Choi, M., Ng, D., y Röder, B. (2007, 7). The influence of solvent polarity and metalation on energy and electron transfer in porphyrin-phthalocyanine heterotrimers. *Journal of Physical Chemistry B*, 111(28), 8053–8062. doi: 10.1021/jp0724222
- Weihan, B., Lei, Z., Shan, H., Deming, R., Ming, X., Lirong, Z., . . . Wei, M. (2018, 1). Insights on Active Sites of CaAl-Hydrotalcite as a High-Performance Solid Base Catalyst toward Aldol Condensation. *ACS Catalysis*, 8(1), 656–664. doi: 10.1021/acscatal.7b03022

- Xiao, Y., Sun, M., Zhang, L., Gao, X., Su, J., y Zhu, H. (2015). The co-adsorption of Cu 2+ and Zn 2+ with adsorption sites surface-lattice reforming on calcined layered double hydroxides. *RSC Advances*, 5(36), 28369–28378. doi: 10.1039/c5ra01745a
- Zhang, Y., Shao, D., Yan, J., Jia, X., Li, Y., Yu, P., y Zhang, T. (2016). The pore size distribution and its relationship with shale gas capacity in organic-rich mudstone of Wufeng-Longmaxi Formations, Sichuan Basin, China. *Journal of Natural Gas Geoscience*, 1(3), 213–220. doi: 10.1016/j.jnggs.2016.08.002

Anexos

Anexo 1. Curva de calibración del estragol obtenida por GC-FID (1000-50000 ppm).



Anexo 2. Curva de calibración del *trans* anetol obtenida por GC-FID (200-45000 ppm).

