

## Intercalación de ácido sulfónico de tolueno en MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> la interface de la hidrotalcita

Arenas Quevedo Miguel Gonzalo<sup>1</sup>, Valdez Salazar Virginia Guadalupe<sup>1</sup>, Manríquez Ramírez María Elena<sup>1</sup>, Hernández-Cortez Jesús Gerardo<sup>2</sup>,  
Reza San Germán Carmen<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ESIQIE, Instituto Politécnico Nacional, UPALM, .Col. Zacatenco, México, D. F., CP 07738.

<sup>2</sup>Instituto Mexicano del Petróleo, Ingeniería Molecular, Eje Lázaro Cárdenas 152, México, D.F., CP 07730.

mg\_a\_q@hotmail.com

Fecha de aceptación: 27 de Julio de 2015

Fecha de publicación: 23 de Septiembre de 2015

### RESUMEN

Los materiales tipo hidrotalcita (HDT) representan una nueva clase de materiales como adsorbentes y como catalizadores. Este trabajo presenta la incorporación del anión ácido sulfo *p*-tolueno (TSA) dentro de las intercapas laminares de la hidrotalcita compuesta de MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtenidos por precipitación. Los materiales fueron caracterizados por diferentes técnicas como lo fue métodos de difracción de rayos-X (DRX) observando la formación de la fase hidrotalcita, la cual se transforma a óxidos mixtos con el incremento de la temperatura, espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR), espectroscopia Raman, <sup>13</sup>C MAS-NMR y UV-Visible con reflectancia difusiva (UV-VIS/DR) a 400°C. En la estructura de LDH-TSA sin calcinación se pudo observar las señales correspondientes al paratoluensulfónico y cuando las hidrotalcitas son tratadas térmicamente se puede observar cómo se destruye la estructura de las hidrotalcitas y el paratoluensulfónico correspondiente, reduciéndose a especies como carbón y aniones de sulfuro.

**Palabras clave:** hidrotalcitas, coprecipitación, *p*-toluenesulfónico, intercalación.

### ABSTRACT

The hydrotalcite-type materials (HDT) represent a new class of materials as adsorbents and as catalysts. This paper presents the incorporation sulfo anion *p*-toluenesulfonic acid (TSA) in the laminar composite interlayer of the hydrotalcite MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> produced by precipitation. The materials were characterized by different techniques as was diffraction methods of X-ray (XRD) observing the formation of the hydrotalcite phase which transforms mixed oxides with increasing temperature, infrared spectroscopy with Fourier transform (FT -IR), Raman spectroscopy, <sup>13</sup>C MAS-NMR and UV-Visible diffusive reflectance (UV-VIS / DR) to 400 ° C. In the structure of LDH-TSA without calcination was observed signals for the paratoluene and when hydrotalcites are heat treated can be seen how the structure of the hydrotalcites and the corresponding paratoluensulfonic, reducing species such as coal and anions sulfide is destroyed.

**Key words:** hydrotalcites, coprecipitation, *p*-toluene sulfonic acid, intercalation.

## INTRODUCCIÓN

Los compuestos tipo hidrotalcita (HDT), también conocidos como hidróxidos de doble capa y arcillas aniónicas son materiales cristalinos naturales o sintéticos que consisten en hojas cargadas positivamente de dos dimensiones donde la compensación de carga se lleva a cabo con agua y aniones intercambiables en la región de la capa intermedia. Estos pueden ser representados por la fórmula general  $[M^{2+}_{1-x} M^{3+}_x (OH)_2] + x [A^{n-}]_{x/n} \cdot y H_2O$ . Donde  $M^{2+}$  son aniones divalentes ( $Mg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ),  $M^{3+}$  son iones metálicos trivalentes ( $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Co^{3+}$ ,  $Ga^{3+}$ ) y  $A^{n-}$  es el anión de la capa intermedia con carga (Vocari, 1998). La estructura propia HDT,  $Mg_6 Al_2 (OH)_{16} CO_3 4H_2O$ , es similar a la de brucita,  $Mg (OH)_2$ , en el que  $Mg^{2+}$  es octaédricamente coordinado por grupos hidroxilo. Estos octaedros comparten bordes adyacentes para formar láminas o capas. En HDT, parte de los iones  $Mg^{2+}$  se sustituye por iones  $Al^{3+}$  resultando capas cargadas positivamente. El espacio entre las capas de cationes brucita apilados está lleno de aniones con carga de compensación ( $CO_3^{2-}$ ,  $Cl^{-}$ ,  $NO_3^{-}$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $OH^{-}$  y muchos otros) y moléculas de agua. Convencionalmente, estos compuestos se sintetizan por coprecipitación, donde se añaden nitratos metálicos y agentes precipitantes lentamente y de forma simultánea a un pH fijo. Esto se sigue por un envejecimiento de aproximadamente 1 día tiempo y / o tratamiento hidrotérmico a fin de mejorar la cristalinidad. Las condiciones de síntesis, la temperatura, el pH y la composición del metal, han sido ampliamente estudiados (Mokrish et al., 2008). Por descomposición térmica controlada, las HDTs se convierten en óxidos mixtos, que poseen inter dispersión homogénea de los elementos, y propiedades más importantes son las fuertes propiedades básicas. La composición química de la HDT (la naturaleza y cantidad de cationes y aniones estructurales de compensación) es el principal parámetro que permite el ajuste fino de la fuerza básica. Sin embargo, para una composición química particular, el método de la síntesis, la temperatura, el pH de la solución, y el tiempo de envejecimiento de los geles, tienen una fuerte influencia en la basicidad final de los óxidos mixtos.

Las HDTs que contienen aniones carboxilato capa intermedia han atraído considerable atención en los últimos años debido a que estos materiales tienen número de propiedades interesantes y aplicaciones potenciales (Chen et al., 2004). Por ejemplo, los aniones tales como tereftalato adopta diferentes orientaciones con respecto a la capa de HDT como una función de densidad de carga en las capas y el grado de hidratación de la región capa intermedia (Tongamp et al., 2007). En este estudio, prepararon hidrotalcitas de  $Mg_2Al (OH).nH_2O$  (HDT) por el método de coprecipitación, variando la concentraciones de TSA en la capa intermedia. Las muestras de HDT-TSA se caracterizaron por absorción FTIR, UV-Vis, dispersión Raman, difracción de rayos X y espectroscopia MAS-RMN  $^{13}C$  en estado sólido. Realizando un modelo de simulación sobre como quedarían las moléculas de TSA en la capa intermedia (Vieille et al., 2004).

## METODOLOGÍA

La sales de cationes,  $Al (NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  y  $Mg (NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  fueron de grado analítico y comprado de Fermont, TSA fue adquirido de Merck (99%). La síntesis de las HDT bajo pH constante fue hecho por la adición de soluciones de cationes de  $Al (NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  y  $Mg (NO_3)_2 \cdot H_2O$  en  $100cm^3$  de agua destilada y descarbonatada. Una solución de NaOH (2 M) fue añadida en orden para mantener un valor de pH constante a 8.5. La síntesis realizada bajo pH variable fue hecha mediante la adición de las soluciones de cationes a través de una solución del anión a ser intercalado, en este caso la cantidad apropiada de NaOH (2 mol / mol de los cationes) fue añadido a la solución del anión se añadió, antes de la adición de la solución de cationes, para precipitar la HDL de Mg y Al añadido, corresponden a una fracción molar, x, de 0,33. TSA fue añadido a diferentes concentraciones (0, 0.0073, 0.0121, 0.0121 y 0.0243% mol). Todos los materiales obtenidos se separaron y se lavaron con agua descarbonatada. Antes del

secado, la mitad de la cantidad de los materiales obtenidos fue sometida a un tratamiento hidrotérmico a 100°C durante 6 horas y se calcinó a 400 ° C.

### Difracción de rayos X

Un difractómetro de rayos X Siemens D5005 se utilizó para obtener los patrones de rayos X en polvo. La radiación Cu-K $\alpha_1$  (1,5406 Å) fue seleccionado utilizando un cristal de grafito. Los difractogramas se realizaron a un paso de 0,02 ° s<sup>-1</sup>. Los espectros de FT-IR se registraron en un Perkin-Elmer GX con el equipo de ATR; 16 espectros (grabado con una resolución nominal de 2 cm<sup>-1</sup>) se acumularon y promediaron para mejorar la relación señal-ruido.

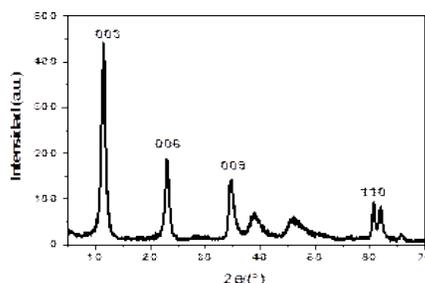
Medidas de espectroscopia Raman se realizaron a temperatura ambiente en un computarizado Spex 1403 doble monocromador con 1 cm<sup>-1</sup> resolución en combinación con la línea de 514.5 nm de un láser de argón (Lexel Lasers) a un nivel de potencia de 40mW a la cabeza láser. Espectros Raman fueron tomadas directamente de las muestras en polvo en la geometría retrodispersión.

<sup>13</sup>C experimentos de RMN de estado sólido se realizaron con un espectrómetro Bruker MSL 300 a 300.13 y 75.47 MHz, respectivamente. Los experimentos se llevaron a cabo utilizando el giro de ángulo (MAS) en técnica de 10 kHz y un diámetro de 4 mm zirconia rotor. Los espectros de absorción UV-Vis se obtuvieron en un espectrofotómetro (Cary 1000) equipado con una esfera de integración.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Difracción de Rayos X (DRX)

El patrón de DRX de la muestra de HDT (Figura 1) es típica de material tipo HDT con aniones de carbonato intercaladas, se muestran picos agudos e intensos cerca de  $2\theta=10,3$ ,  $20,7$  y  $35^\circ$ , respectivamente y se atribuyen a la difracción de planos (003), (006) y (009) respectivamente de la HDL. El primer pico cerca de  $2\theta=60^\circ$  es debido a la difracción del plano (110). Con la posición de este pico es posible determinar el valor del parámetro cristalográfico "a" y se puede calcular mediante el uso de la siguiente ecuación  $2=d(110)$ , mientras que el parámetro "c" se calcula por la ecuación siguiente ecuación  $c=3d(003)$ .



**Figura 1.** Patrones de difracción de rayos X de energía de LDH a temperatura ambiente

Los valores obtenidos se incluyen en la tabla 1 y están de acuerdo con la formación de materiales similares tipo HDT; el espesor de las láminas dobles tipo brucita es de aproximadamente 4.8Å, y por lo tanto el espacio de entre las capas está cerca de 2,8Å, lo que sugiere ubicaciones de aniones de carbonato con sus planos moleculares están paralelas a la HDT. El parámetro cristalográfico "a" es igual a la distancia media entre catión - catión de las HDTs, que se pueden estimar a partir del radio iónico de los cationes, y sus fracciones molares en las muestras, mientras que el parámetro "c" depende del espesor de las capas de la LDH, controlado principalmente por el tamaño y la orientación del anión de la capa intermedia. Este parámetro está generalmente relacionado con las fuerzas coulombicas entre capas intermedias de aniones; en relación con la cantidad de Mg/Al. En todas muestras se puede

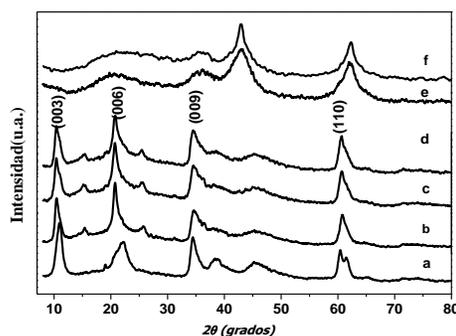
ver que este parámetro es el mismo, no se espera una variación en el parámetro “c”; en realidad. En la tabla 1 se muestran el espaciado basal de HDT con diferentes concentraciones de TSA determinados a partir de la posición del pico más intenso a bajos valores de  $2\theta$  en el plano d (003). Se puede observar que en todas las muestras, el TSA se ha intercalado debido a que el espacio interláminar se incrementa hasta 8.543Å con la mayor concentración de TSA, con respecto al espacio donde no se presenta la intercalación del TSA que es de 7.756. Como consecuencia el parámetro aumenta.

**Tabla 1.** Parámetros de cristalografía HDTS-TSA.

Muestra	d(003) (Å)	c = 3 d(003) (Å)	Espaciamiento basal*(Å)	d(110) ) (Å)	a = 2 d(110) (Å)
LDH	7.756	23.268	3.69	1.527	3.054
LDH-TSA-30	8.087	24.261	3.29	1.533	3.066
LDH-TSA-50	8.490	25.470	3.69	1.526	3.052
LDH-TSA-70	8.490	25.470	3.69	1.527	3.054
LDH-TSA-100	8.543	25.629	3.74	1.529	3.058

\* Espacio basal = d (003) – 4.8

Un análisis detallado de la figura 2 muestra los patrones de difracción de diferente material de tipo HDT variando el contenido de la TSA, mostrando tres reflexiones características de los planos cristalográficos a (003) (006) y(009), respectivamente, de la formación de la HDT. Con respecto al material que no contiene TSA, los picos mostrados son menos cristalinos. Picos adicionales débiles observados a los 28 y 49° pueden ser asignados a fase bohemita. El tratamiento térmico de DHTs a 400°C (Fig. 2 e, f.) resulta en el colapso de la estructura de LDH en óxidos mixtos correspondientes, constituidos por Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> amorfa o aluminato de magnesio no estequiométrico. Las bandas de difracción a 36, 43 y 62 Å°, indican la presencia de aluminio existe dentro magnesia-alúmina.

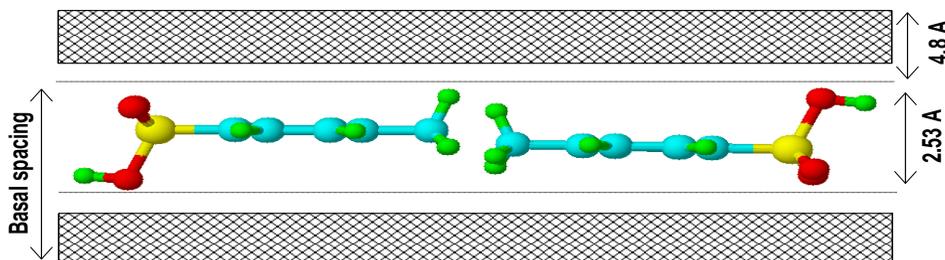


**Figura 2.** Patrones de XRD a) HDT-TSA30, b) HDT-TSA50, c) HDT-TSA70, d) HDT-TSA100, e) HDT-TSA30 a 400 °C y f) HDT-TSA100 a 400 °C

El cálculo de las distancias presentada en la Figura 3 se llevó a cabo utilizando el programa 5.08ACD / Chem Sketch (Advanced Chemistry Development Inc.). Teniendo en cuenta el espesor de la laminas tipo brucita como (4,8 Å) y el plano (003) y los valores de la tabla1, es obvio que el anión TSA no puede orientar su cadena de hidrocarburo perpendicular a las capas debido a que el espacio basal (d (003) – 2.53) obtenida en este trabajo es 3.29- 3.69Å. Solo se registra un pequeño incremento y puede ser debido a la presencia de agua, que modifica lógicamente el espaciado basal de los sólidos, pero impide,

en cualquier caso, una orientación normal. Podemos concluir que la orientación de la TSA debe ser paralela a las capas.

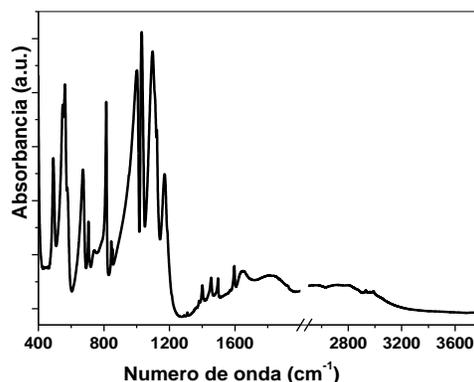
La importancia de esta técnica de síntesis es que la modificación química de estos materiales puede ser quizás la introducción de grupos funcionales con aplicación en gran campo de la química, debido a que la intercalación les confiere cierta estabilidad, para ser utilizados ya sea como adsorbentes o con otras aplicaciones. En caso de TSA le confiere propiedades ácidas que pueden ser aplicadas de forma selectiva en las reacciones de interés catalítico, debido a que TSA genera mayor acidez.



**Figura 3.** Orientación probable de los aniones TSA entre las capas de hidróxido de Mg-Al

**Absorción FT-IR.** En la figura 4 se presenta el espectro de absorción IR de la TSA se caracteriza por una región de absorciones fuertes entre  $400$  y  $1200\text{ cm}^{-1}$  y una región de absorción es más pequeños entre  $1200$  y  $1800\text{ cm}^{-1}$  y un último de muy pequeñas absorciones entre  $2600$  y  $3200\text{ cm}^{-1}$ , las principales bandas son a  $491\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta\text{CH}$ ),  $548\text{ cm}^{-1}$  debido a ( $\delta\text{SO}_3^-$ ),  $562\text{ cm}^{-1}$  debido a ( $\delta\text{Cring}$ ),  $672\text{ cm}^{-1}$  debido a ( $\delta\text{SO}_3^-$ ),  $813\text{ cm}^{-1}$  ( $\gamma\text{CH}$ ),  $1000\text{ cm}^{-1}$  debido ( $\nu\text{SO}_3^-$ ),  $1031$  y  $1096\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu\text{Cring}$ ) y  $1123\text{ cm}^{-1}$  debido a grupos ( $\text{SO}_3^-$ ).

La segunda región se compone principalmente de las de formaciones de grupos de CH y  $\text{CH}_3$  con una bandas a  $1380\text{ cm}^{-1}$  debido a la  $\delta\text{CH}$  del anillo,  $1405$ ,  $1454$  y  $1497\text{ cm}^{-1}$ , son debidas a los modos de deformación de grupos  $\text{CH}_3$ , y a  $1596\text{ cm}^{-1}$  debido a una vibración de estiramiento del anillo del enlace C-C. A mayores números de onda están localizadas las bandas debido a la tensión de grupo C-H en  $2932$ ,  $2962$  y  $2989\text{ cm}^{-1}$  aproximadamente. Una banda grande entre  $2500$  y  $3200\text{ cm}^{-1}$  es probablemente debida a los enlaces OH de ácido hidratado. Esta banda se correlaciona con la banda de deformación que aparece cerca de  $1647\text{ cm}^{-1}$ .



**Figura 4.** Espectro de absorción FTIR de TSA a temperatura ambiente.

En la figura 5 y 6 se pueden ver los espectros de IR de las muestras de LDH a temperatura ambiente y calcinada a  $400^\circ\text{ C}$ , respectivamente. A temperatura ambiente (Fig.5) los cuatro espectros son

similares con absorciones debidas principalmente al TSA abajo número de onda entre 500 a 1400  $\text{cm}^{-1}$ .

En esta región podemos observar bandas simétricas y asimétricas del grupo  $\text{SO}_3$  se desplazan a 1011 y 1172  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente. Este cambio debe ser el resultado de la interacción entre la molécula de TSA y la superficie de LDH.

A mayor número de onda se observan las absorciones debidas al estiramiento del grupo C-H (2990  $\text{cm}^{-1}$ ) y estiramiento del grupo OH (3445  $\text{cm}^{-1}$ ). En 1375  $\text{cm}^{-1}$  se puede observar un pico fuerte debido al modo de flexión simétrica del grupo  $\text{CH}_3$  del tolueno.

Se puede observar que la intensidad aumenta cuando aumenta la concentración de TSA. La presencia de una unión electrostática entre el grupo sulfonato y la superficie interior de la LDH puede estar implicado por la posición de la banda S = O (estiramiento de vibración asimétrica y simétrica respectivamente).

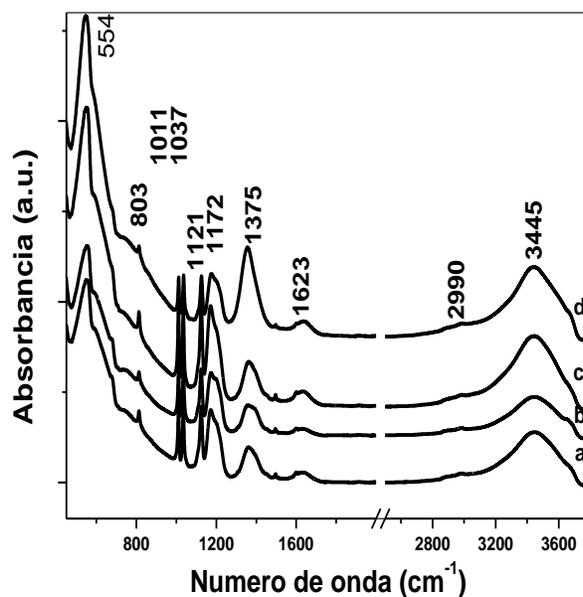
Cualquier cambio en esta frecuencia sería la interacción de TSA con la superficie de la DHT. Las bandas que surgen de S-ciclo del benceno y vibraciones S-C vibraciones se encuentran a 1168 y 826  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente.

El espectro infrarrojo del sistema Mg-Al tipo hidrotalcita con TSA como aniones en la intercapa muestra la presencia de una fuerte banda a 1142  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente a vibraciones del grupo S = O, lo cual es característico de aniones sulfato con una simetría  $T_d$  (libre de iones).

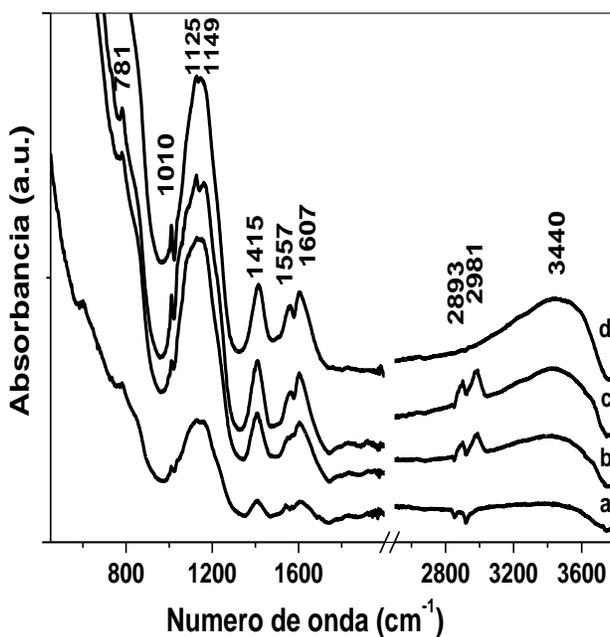
Otras bandas a 1164, 1122, y 1062  $\text{cm}^{-1}$  son características de iones sulfato con una simetría  $C_{2v}$  (ligando bidentado). A 400°C, los espectros de la DHT con diferentes concentraciones de TSA (Figura 6) están fuertemente modificados, las muestras presentan una banda intensa centrada a 3400  $\text{cm}^{-1}$  debido al hidroxilo y agua, debida a la vibración de estiramiento del grupo O-H.

Típicas vibraciones estiramiento y modos de flexión de grupos C-H y bandas del grupo  $\text{SO}_3$  se observaron en 2963, 2932 y 2842  $\text{cm}^{-1}$  (para vibraciones de estiramiento del grupo C-H), a 1468  $\text{cm}^{-1}$  (C-H flexión), y a 1215  $\text{cm}^{-1}$  (C-H-torsión y  $-\text{SO}_3$ ), también a 1062 y 826  $\text{cm}^{-1}$  se observa ( $-\text{SO}_3$ ). A los 803  $\text{cm}^{-1}$  se asigna a la flexión del grupo aromático, en 2990  $\text{cm}^{-1}$  un pico de vibración de estiramiento debida a grupo C-H estiramiento correspondiente al anillo de benceno.

En la DHT con diferente proporción del TSA calcinado a 400°C, se indica en la figura 6. En 2890  $\text{cm}^{-1}$  muestra un pico corresponde al estiramiento del grupo C=CH. Se observa también que a 2990  $\text{cm}^{-1}$  un pico correspondiente a  $\text{SO}_2\text{-C-CH}_3$  en 1557 y 1415  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente también se observa el grupo  $\text{SO}_2\text{-C-CH}_3$ . La ruptura de la molécula de TSA con la calcinación presenta una banda intensa a 1142  $\text{cm}^{-1}$  y representa el enlace S=O coordinado con la DHT se pueden ver también picos a 1606 a 1557  $\text{cm}^{-1}$  correspondientes a vibración de estiramiento del grupo C-C del benceno.



**Figura 5.** Espectro FTIR de hidrotalcitas a temperatura ambiente de:  
a) HDTs-TSA30, b) HDTs-T SA50, c) HDTs-TSA70 y, d) HDTs-TSA100



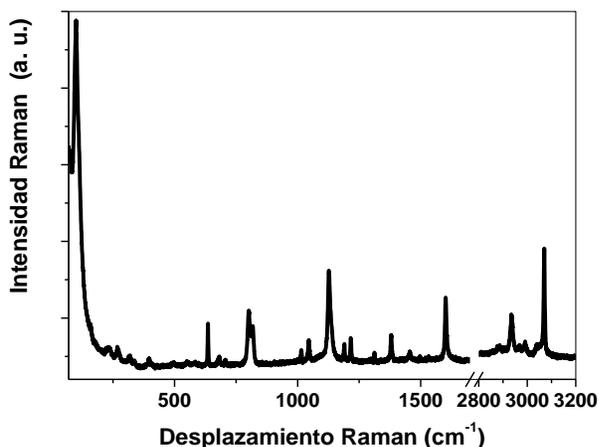
**Figura 6.** Espectro FTIR de hidrotalcitas a 400 °C, a) HDTs-TSA30, b) HDTs-TSA50,  
c) HDTs-TSA70 y, d) HDTs-TSA100SA50, c) HDTs-TSA70 y, d) HDTs-TSA100

### Espectroscopia Raman

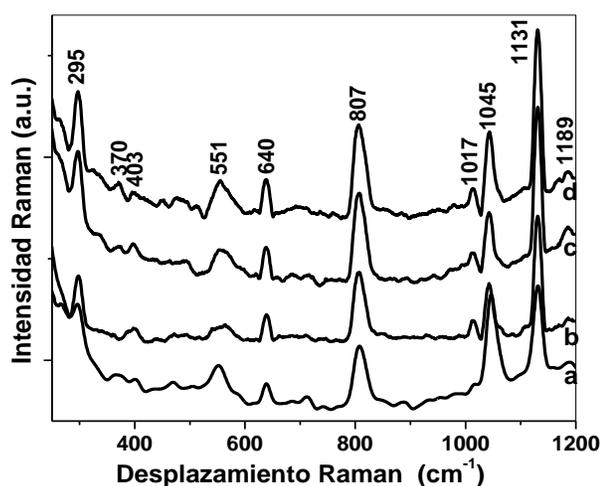
En la figura 7 se muestra el espectro Raman de TSA a temperatura ambiente y se caracteriza principalmente por dos regiones: la primera entre 600 y 1700  $\text{cm}^{-1}$  y la segunda entre 2800 y 3200  $\text{cm}^{-1}$ . Las principales bandas de la primera región se encuentran en 637  $\text{cm}^{-1}$  ( $\delta\text{SO}_2$ ), 802 y 818  $\text{cm}^{-1}$  que se

deben a la vibración de estiramiento del enlace C-S del ácido ( $\text{SO}_3\text{H}$ ) y en el ion ( $\text{SO}_3^-$ ), respectivamente. una  $\nu_{\text{CC}}$  a  $1014\text{ cm}^{-1}$ , y un estiramiento simétrico del grupo  $-\text{SO}_3^-$  en  $1045\text{ cm}^{-1}$  y también dos vibraciones del ácido- $\text{SO}_3\text{H}$  en  $1127$  y  $1190\text{ cm}^{-1}$  respectivamente. Otra señales se observan en  $1380$ ,  $1456$  y  $1601\text{ cm}^{-1}$  debido a  $\delta\text{CH}$  (anillo), como  $\delta(\text{CH}_3)$  y estiramiento del anillo C-C, respectivamente. En la segunda región se observan las vibraciones de estiramiento clásicos de los grupos  $\text{CH}_3$  en  $2936$ ,  $2968$  y  $2991\text{ cm}^{-1}$ , y el estiramiento de grupo C-H del anillo en  $3070\text{ cm}^{-1}$ . Podemos observar que ácido y el ácido ionizado coexisten en la muestra de la TSA e intercalada en dentro de la hidrotalcita.

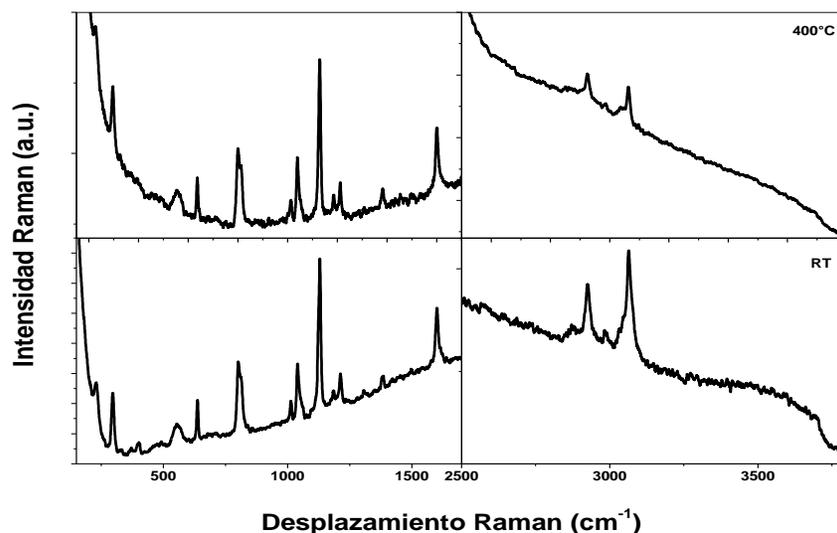
En la figura 8 se presentan los espectros Raman de las muestras de la HDT variando el contenido de TSA a temperatura ambiente. Se observan las principales bandas antes mencionadas del TSA, pero hay que destacar que las bandas a  $1045$  y  $1131\text{ cm}^{-1}$  se atribuyen también a las vibraciones del ion  $-\text{SO}_3^-$  y del grupo ácido  $-\text{SO}_3\text{H}$ . Eso significa que las dos formas se observan también en los compuestos de TSA dentro de la DHT, pero con una concentración cada vez mayor, en función de la mayor concentración de TSA que se indica por el aumento de la intensidad de la banda a  $1131\text{ cm}^{-1}$  con respecto a la  $1045\text{ cm}^{-1}$ . Finalmente cuando se comparan los espectros de DHT-TS A50 a temperatura ambiente y  $400^\circ\text{C}$  (Figura 9) que se observa que a  $200-1600$  y  $2000-4000\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente, las bandas correspondientes a TSA, indican que, TSA es estable en el material DHTs a temperatura ambiente y  $400^\circ\text{C}$ .



**Figura 7.** Espectro Raman de TSA a temperatura ambiente



**Figura 8.** Espectros Raman de a) LDH-TSA30, b) LDH-TSA50, c) LDH-TSA70, d) LDH-TSA100



**Figura 9.** Espectros de Raman a baja y la temperatura 400 °C para HDT-TSA50

**$^{13}\text{C}$ -RMN en estado sólido.** Del mismo modo, por  $^{13}\text{C}$ -RMN en estado sólido, los efectos de dicha interacción se observan en los espectros RMN $^{13}\text{C}$  (figura 10a). Los picos de resonancia observados a 113.9 y 143.75 ppm son atribuidos a los átomos de carbono  $\text{C}_1$  ( $\text{CH}_2$ ) y  $\text{C}_5$  ( $\text{C-SO}_3$ ), respectivamente. Los carbonos aromáticos en la posición orto-o meta-posición del grupo  $\text{SO}_3$ ,  $\text{C}_3$  y  $\text{C}_4$ , se agrupan en un pico ancho centrado a 125.79 y el carbono en posición para con  $\text{C}_4$  a 129.162 ppm, respectivamente. Por último, el  $\text{C}_2$  se asocia con el pico situado en 1143.21 ppm. La adsorción induce un cambio en los átomos de carbono  $\text{C}_1$ ,  $\text{C}_2$  y  $\text{C}_5$ , lo que corresponde a un efecto de blindaje.

Esto es consistente con una interacción electrostática de la función de  $\text{SO}_3$  con la superficie de la HDT. La adsorción de la TSA induce un campo de desplazamiento para el átomo de carbono  $\text{C}_5$  y  $\text{C}_2$ , las últimas contribuciones como un hombro. Como, esto es antes y después de la intercalación de para-toluensulfónico en la HDT y subrayado por las mediciones de adsorción, es posible decir que existe una interacción con la superficie de la HDT. Esta interacción se puede ver sobre todo por el desplazamiento del carbono  $\text{C}_1$ .

En la figura 10b cuando la HDT s-TSA se calcinó a 400°C, muestra la estructura colapsada y presenta únicamente la señal a 127 ppm correspondientes a la posición de  $\text{C}_3$ , como en el caso de la Figura 10a del componente orgánico, que en este caso es el TSA. En la Figura 10b se muestra un rango de 150-100 ppm correspondiente a carbonos de los alquenos y de los aromáticos. Estas mismas observaciones fueron observadas por espectroscopia FTIR y Raman debido a que en ellas se observó que los grupos radicales están cerca del grupo sulfato.

Así que, por lo tanto, proponemos que las estructuras colapsadas muestran al grupo sulfato en la estructura del TSA, debido quizás a que la descomposición de la porción orgánica de tales materiales se produjo por una combustión parcial, que a su vez resulta en especies reducidas, tales como aniones de carbono y de sulfuro. Hay dos patrones observados de descomposición, una para los tensioactivos sulfatados y otro para los tensioactivos sulfonados.

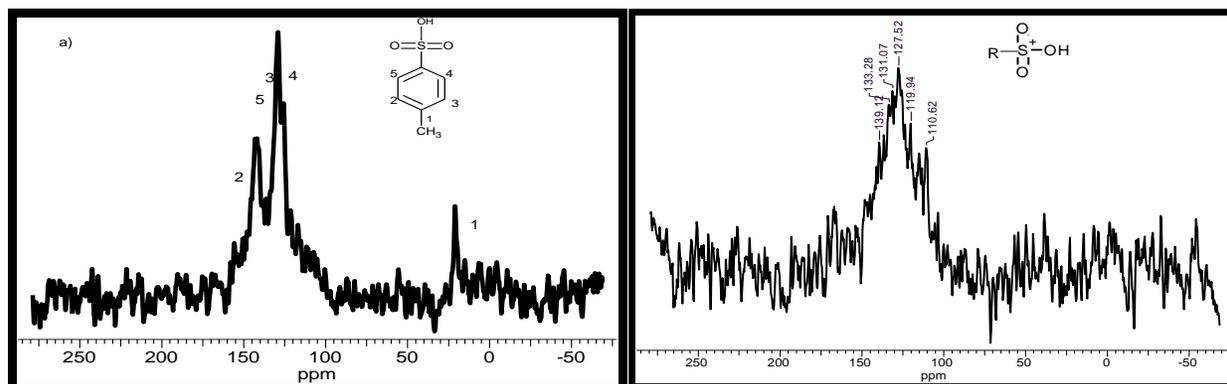


Figura 10.  $^{13}\text{C}$ Espectro de RMN de HDT s-TSA100 a) temperatura ambiente b) a 400 °C

### Adsorción UV-vis

La espectroscopia UV-Vis (figura 11a, a temperatura ambiente), muestra una señal de la interacción del TSA con la HDT<sub>s</sub> estas señales de transiciones electrónicas están observadas a 306, 212, 262 nm y, se corresponden a varios estados excitados de baja energía en los cuales no observa cambio notable pero si una disminución de la intensidad cuando disminuye la concentración de TSA.

El benceno se adsorbe a una intensidad de 202 nm y otras adsorciones débiles son observadas en el intervalo de 230-270 nm también para el benceno. En muchos reportes el benceno se observa a 260 nm, sin embargo la señal en este trabajo es alterada por la interacción de los grupos sulfónicos y el grupos metil sustituyentes de los grupos del anillo aromático con la interacción de la DHTs. Las transiciones a 212 nm son debidas a grupos S = O ya la banda un 306 nm corresponde de a la interacción de los grupos sulfónicos con HDT.

La Figura 11b del espectro de UV- Vis muestra la interacción TSA con HDT a diferentes concentraciones y calcinados a 400°C. Nuevamente se muestra el colapso del ácido para Toluen-sulfónico, la cual también observada por RMN  $^{13}\text{C}$  y espectroscopia FITR. Por UV-Vis están presentes señales a 273,279 y 339 nm, respectivamente, y corresponde a las transiciones  $n \rightarrow \pi^*$  de grupos conjugados C=C del benceno. La señal a 339 nm corresponde de nuevo un transiciones electrónicas de S=O, se observa también que la interacción de la superficie de HDT con el TSA se colapsa pero solo parcialmente como se dijo anteriormente.

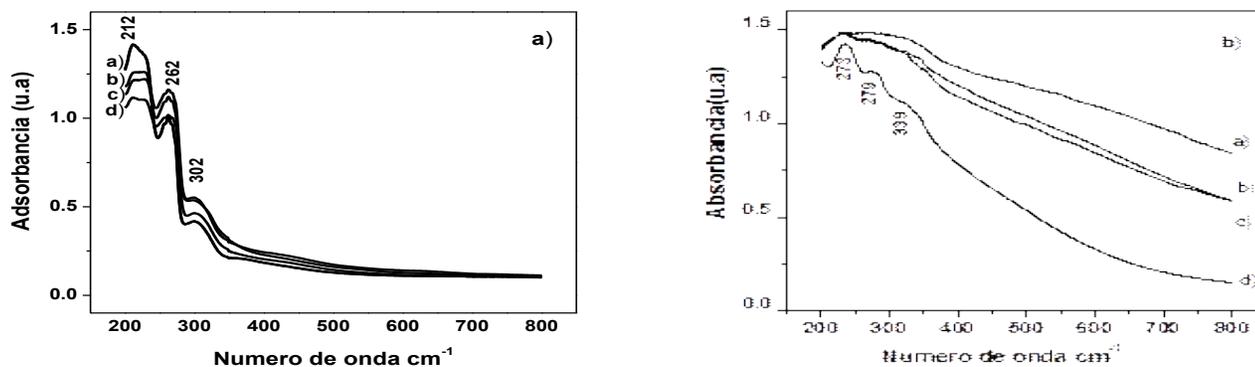


Figura 11. Espectro de absorbancia a temperatura ambiente de a) HDT s-TSA30, b) HDT s-TSA50.

## CONCLUSIONES

De acuerdo con los resultados observados, se puede concluir que la interacción entre las cadenas hidrofóbicas de TSA es una característica muy importante para su intercalación en LDHs, no sólo debido a su agregación en micelas, sino también debido a su tendencia de auto-organización en el dominio intercalar maximizar sus interacciones. En particular, la fase orgánica se desea se puede derivar de las especies intercaladas en el espacio interlaminar. La TSA intercalado, presentan una distancia basal que oscila entre 8 y 8,5 Å, el aumento de la distancia entre capas por las intercalaciones puede explicarse en términos de la disposición de las moléculas de TSA en la capa intermedia. Por UV, Raman y espectroscopía FTIR mostraron excelentes absorciones capacidad en el espacio entre capas e interacción con la capa intermedia. El modelo explica la forma paralela en la que se coordina el TSA dentro de la capa intermedia de la hidrotalcita. DRX obtuvo la fase hidrotalcita en todas las composiciones y con el aumento de la temperatura la descomposición de la fase en los diferentes oxido.

## REFERENCIAS

- B.F. Sels, D.E. De Vos, P.A. Jacobs. (2001), Hydrotalcite-like anionic clays in catalytic organic reactions. *Catal. Rev. Sci. Eng.* 43 443.
- Climent M.J., A. Corma, S. Iborra, K. Epping, and A. Veltý, 2004. Increasing the basicity and catalytic activity of hydrotalcites by different synthesis procedures. *J. Catal.* 225,316- 326.
- J.M. Alía, H.G.M. Edwards, B.M. Kiernan (2004). Raman spectroscopy of benzenesulfonic and 4-toluenesulfonic acids dissolved in dimethylsulfoxide. *Spectrochim. Acta a* 60 1533.
- J. Zhang, F. Zhang, L. Ren, D.G. Evans, X. Duan.(2004). Contribution of sodium dodecyl sulfate and sodium lauric acid in the one-pot synthesis of intercalated ZnAl-layered double hydroxides. *Mat. Chem. Phys.* 85 207.
- K. Zou, H. Zhang, X. Duan, (2007). Studies on the formation of 5-aminosalicylate ratios and synthesis routes. *Chem. Engin. Sci.* 62 2022.
- L. Vieille, M. Moujahid, C. Taviot-Guého, J. Cellier, J.P. Besse, F. Leroux. (2004). The attention is paid to the impact of the LDH nature (MxAl/CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, M=Mg .... Fabrice J. *Phys. Chem. Solids* 65 385
- Moujahid M., J. Inacio, J.P. Besse, F. Leroux, 2003. Adsorption of styrene sulfonate vs. polystyrene sulfonate on layered double hydroxides. *Micropor and Mesopor Mat.* 57, 37
- Ren L., J. He, S. Zhang, D.G. Evans, X. Duan, 2002. Immobilization of penicillin G acylase in layered double hydroxides pillared by glutamate ions. *J. Mol. Catal. B: Enzym.* 18, 3-11.-46
- Ristova M., L. Pejov, M. Žugic, B. Soptrajanov, 1999. Experimental IR, Raman and Ab initio molecular orbital study of the 4-methylbenzenesulfonate anion. *J. Mol. Struct.* 482- 483, 647- 651
- R. Trujillano, M.J. Holgado, F. Pigazo, V. Rives.(2006) surfactants with different alkyl chains in the interlayer *Physica B* 373 267-273.
- San Román M.S., M.J. Holgado, C. Jaubertie, V. Rives, 2008, Synthesis, characterization and delamination behaviour of lactate-intercalated Mg,Al-hydrotalcite-like compounds. *Solid State Sci.* 10, 1333- 1341
- Vaccari A. (1998). Preparation and catalytic properties of cationic and anionic clays. *Catal. Today* 41, 53-71.

V. Rives, (2002). *Characterization of layered double hydroxides and their decomposition products* *Mat. Chem. Phys.* **75** 19.

Xu Z.P., R.Xu, H.C. Zeng, 2001. *Sulfate-Functionalized Carbon/Metal-Oxide Nanocomposites from Hydrotalcite-like Compounds*. *Nano letters.* **12**, 703-706.

X. Hou, D.L. Bish, S.L. Wang C.T. Johnston, R.J. Kirkpatrick, *Thermal ... XANES analysis of phosphate distribution between ferrihydrite and boehmite in mixed mineral systems. (2003)* *Am. Mineral.* **88** 167.

Zalewski D.J., S. Alerasool, P.K. Doolin, 1999. *Characterization of catalytically active sulfated zirconia*. *Catal. Today* 53, 419- 432.