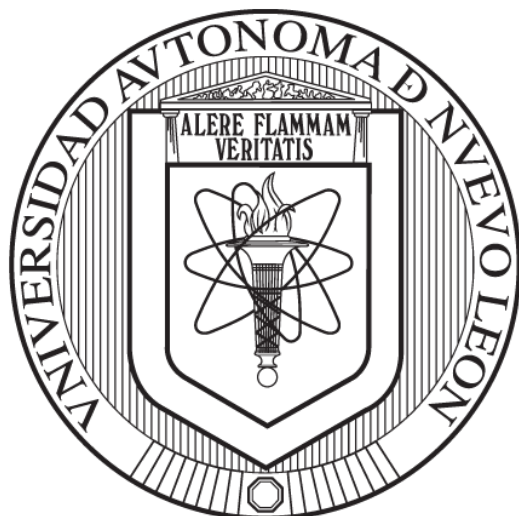


**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



**DETERMINACIÓN DEL EFECTO DE LA RELACIÓN MOLAR DE Ca/P Y
Mg/Al EN LAS PROPIEDADES ÁCIDAS-BÁSICAS DE CATALIZADORES DE
HIDROXIAPATITA E HIDROTALCITA PARA SU POTENCIAL USO EN LA
OBTENCIÓN DE BIOCOMBUSTIBLES**

**Presentado por:
I.Q. Daniel Alejandro Valdivieso Vera**

**Como requisito parcial para obtener el Grado de MAestría EN CIENCIAS
con orientación en PROCESOS SUSTENTABLES**

Monterrey, Nuevo León. 2020

Determinación del efecto de la relación molar de Ca/P y Mg/Al en las propiedades ácidas-básicas de catalizadores de hidroxiapatita e hidrotalcita para su potencial uso en la obtención de biocombustibles.

Presentado por:

I.Q. Daniel Alejandro Valdivieso Vera

Como requisito para la obtención del grado de
Maestría en Ciencias con Orientación en Procesos Sustentables

Director de Tesis

Dr. Iván Alonso Santos López

Co-Director de Tesis

Dr. Brent E. Handy

Julio, 2020

Determinación del efecto de la relación molar de Ca/P y Mg/Al en las propiedades ácidas-básicas de catalizadores de hidroxiapatita e hidrotalcita para su potencial uso en la obtención de biocombustibles.

Aprobación de la Tesis:



Dr. Iván Alonso Santos López
Director de Tesis

Dra. Diana Bustos Martínez
Comité Tutorial

Dr. Ángel Martínez Hernández
Comité Tutorial

Dra. Eileen Susana Carrillo Pedraza
Comité Tutorial

Dra. María Elena Cantú Cárdenas
Subdirectora de Estudios de Posgrado

Determinación del efecto de la relación molar de Ca/P y Mg/Al en las propiedades ácidas-básicas de catalizadores de hidroxiapatita e hidrotalcita para su potencial uso en la obtención de biocombustibles.

Comité de Tesis:



Dr. Iván Alonso Santos López
Presidente

Dr. Ángel Martínez Hernández
Secretario

Dra. Eileen Susana Carrillo Pedraza
Vocal

Dra. Diana Bustos Martínez
Suplente

Determinación del efecto de la relación molar de Ca/P y Mg/Al en las propiedades ácidas-básicas de catalizadores de hidroxiapatita e hidrotalcita para su potencial uso en la obtención de biocombustibles.

Por I.Q. Daniel Alejandro Valdivieso Vera

RESUMEN

Daniel Alejandro Valdivieso Vera
Universidad Autónoma de Nuevo León
Facultad de Ciencias Químicas

Fecha de graduación: **Julio, 2020**

Título del Estudio: **Determinación del efecto de la relación molar de Ca/P y Mg/Al en las propiedades ácidas-básicas de catalizadores de hidroxiapatita e hidrotalcita para su potencial uso en la obtención de biocombustibles.**

Número de páginas: 108

Candidato para el grado de
Maestría en Ciencias con
orientación en Procesos
Sustentables

Propósito y método de Estudio: El propósito de esta investigación fue identificar el rol de las relaciones molares de Ca/P & Mg/Al en materiales de hidroxiapatita e hidrotalcita, respectivamente, en la variación de las propiedades ácidas-básicas de éstos sólidos y cómo estas propiedades pueden llegar a ser útiles para que estos catalizadores sean utilizados para una potencial aplicación para la obtención de biocombustibles.

Contribuciones y conclusiones: en este trabajo de investigación se logró identificar la naturaleza de los sitios presentes en los materiales de hidroxiapatita e hidrotalcita; sitios básicos de Lewis & Brønsted-Lowry, y sitios ácidos Lewis. La variación en las relaciones molares (Ca/P, hidroxiapatita) y (Mg/Al, hidrotalcita) fue determinante en la densidad de sitios básicos: (HAP 1.65, 12.57 $\mu\text{mol/g}$), (HAP 1.67, 13.77 $\mu\text{mol/g}$) y (HAP 1.70, 22.62 $\mu\text{mol/g}$), al aumentar la relación molar Ca/P, incrementó la densidad de los sitios básicos. Se demostró que la densidad de los sitios básicos de fuerza fuerte incrementó al tener un sólido con una menor relación molar: 0 $\mu\text{mol/g}$, HAP 1.70, 0.10 $\mu\text{mol/g}$, HAP 1.67 y 0.18 $\mu\text{mol/g}$, HAP 1.65. La presencia de los sitios ácidos y básicos de naturaleza Lewis & Brønsted-Lowry identificados en los dos materiales indicarían la existencia de sitios activos que podrían llegar a favorecer la ruta de reacción de tipo Guerbet (reacciones de deshidrogenación, hidrogenación, deshidratación y condensación aldólica) necesaria para la obtención de isobutanol. Además, se demostró que la fuerza y la cantidad de estos sitios varían al modificar las relaciones molares en la síntesis de los catalizadores.

Firma del Asesor

Dr. Iván Alonso Santos López



AGRADECIMIENTOS

A mi asesor de tesis, el Dr. Iván Alonso Santos López, por su ayuda, sus enseñanzas, su orientación, sus conocimientos y paciencia brindada durante la realización de este proyecto, todo en un ambiente de confianza, amabilidad y respeto.

A los miembros de mi comité tutorial: el Dr. Ángel Martínez Hernández, la Dra. Diana Bustos Martínez y la Dra. Eileen Carrillo Pedraza, por sus aportaciones para que el proyecto resultara de la mejor manera posible, por su tiempo y su disposición.

Al Dr. Brent Edward Handy por recibirme en su laboratorio en la F.C.Q. en la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, por la facilidad para utilizar sus equipos.

Al **CONACyT** por la beca con un número de apoyo: **735971** y recursos otorgados para la realización de este proyecto.

A la Universidad Autónoma de Nuevo León, especialmente a la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Ciencias Químicas por la gran oportunidad de ser parte de su alumnado, por todas las instalaciones y equipos fueron que fueron utilizados para la realización de este proyecto y para todos el personal que la conforma.

AGRADECIMIENTOS TÉCNICOS

A la Dra. Anabel Álvarez Mendoza, a la Dra. Lorena Garza Tovar, a la Dra. Erika Cedillo González, al Dr. Gerardo Flores Escamilla, al Dr. José Julián Cano Gómez y a la Dra. Nora Aleyda García Gómez de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León, por todas las facilidades prestadas para el uso de equipo, material y de las instalaciones. Sin esa ayuda este proyecto no hubiese podido llevarse a cabo.

Al Dr. Brent E. Handy, a la Dra. Guadalupe Cárdenas, al M.C. Jorge Huerta, y al M.C. Jorge Rangel de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí por el apoyo con el préstamo de equipos para realizar los experimentos propuestos para mi estancia de investigación.

Al **CONACyT** por la beca con un número de apoyo: **735971** y recursos otorgados para la realización de este proyecto, así como a la beca mixta otorgada para la estancia de investigación realizada en la Universidad Autónoma de San Luis Potosí.

A los apoyos económicos: **Proyecto PAICyT-UANL 2018 (IT607-18), Proyecto PAICyT-UANL 2019 (IT1046-19) & PRODEP 511-6/18-8928 (apoyo a la incorporación de NPTC).**

ÍNDICE

RESUMEN	IV
AGRADECIMIENTOS	V
AGRADECIMIENTOS TÉCNICOS	VI
LISTA DE FIGURAS	XI
LISTA DE TABLAS	XIV
LISTA DE ECUACIONES	XV
ABREVIATURAS	XVI
1. INTRODUCCIÓN	1
2. ANTECEDENTES	3
2.1. Marco histórico	3
2.2. Generaciones de biocombustibles	4
2.2.1. Primera generación	5
2.2.2. Segunda generación	6
2.2.3. Tercera generación	7
2.2.4. Cuarta generación	7
2.3. Biocombustibles en la actualidad	8

2.4. Producción de isobutanol	14
2.4.1. Catálisis heterogénea	14
2.4.2. Catálisis homogénea	16
2.5. Catalizadores heterogéneos	17
2.5.1. Hidroxiapatita	18
2.5.1.1. Sitios ácidos y básicos de la hidroxiapatita	20
2.5.2. Hidrotalcita	21
2.5.2.1. Sitios ácidos y básicos de la hidrotalcita	24
2.6. Propiedades ácidas y básicas de los catalizadores	26
I. APORTACIÓN CIENTÍFICA.....	28
II. HIPÓTESIS.....	28
III. OBJETIVOS GENERALES	28
IV. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	29
3. METODOLOGÍA.....	30
3.1. Síntesis de catalizadores.....	30
3.1.1. Hidroxiapatita	30
3.1.1.1. Síntesis de hidroxiapatita: efecto del pH (9-10).....	30
3.1.1.2. Síntesis de hidroxiapatita: efecto del pH (10-11).....	32
3.1.2. Hidrotalcita	33
3.1.2.1 Catalizadores de hidrotalcita	33
3.1.2.2. Síntesis de hidrotalcita.....	33
3.3. Caracterización.....	34

3.3.1. Difracción de rayos -X (DRX)	34
3.3.2. Espectrometría infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).....	35
3.3.3. Espectroscopia de infrarrojo por Transformadas de Fourier en modo de reflectancia difusa (DRIFTS)	35
3.3.3.1. Identificación de la naturaleza de sitios ácidos y básicos mediante DRIFTS.....	37
3.3.4. Espectrometría Raman.....	38
3.3.5. Fisisorción de nitrógeno.....	38
3.3.6. Microcalorimetría de adsorción.....	39
3.3.7. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).....	40
3.3.8. Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos-X (XPS).....	40
4. RESULTADOS	41
4.1. Hidroxiapatita	41
4.1.1. Difracción de Rayos-X.....	41
4.1.1.1 Cambio en la cristalinidad de la hidroxiapatita al variar el pH	43
4.1.2. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).....	44
4.1.3. Espectroscopia Raman.....	45
4.1.4. Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)....	46
4.1.5. Identificación de sitios ácidos en HAP mediante adsorción de piridina por DRIFTS.....	48
4.1.6. Identificación de sitios básicos en HAP mediante adsorción de CO ₂ por DRIFTS.....	52
4.1.7. Microcalorimetría de adsorción.....	56

4.1.7.1 Cobertura de sitios básicos al variar el pH: HAP 1.67-1 VS 1.67-2:	59
4.1.8. Fisisorción de nitrógeno.....	60
4.1.9. Cobertura de sitios básicos vs área superficial	61
4.1.10. Relación molar superficial de Ca/P.....	62
4.2. Hidrotalcita.....	64
4.2.1. Difracción de Rayos-X.....	64
4.2.1.1 Efecto de la temperatura de calcinación en hidrotalcita.	66
4.2.2. Espectroscopía infrarroja.....	68
4.2.3. Microcalorimetría de adsorción de CO ₂	71
4.2.4. Fisisorción de nitrógeno.....	72
4.2.5. Cobertura de sitios básicos vs área superficial	72
4.2.6. Relación molar superficial de Mg/Al	72
CONCLUSIONES	74
REFERENCIAS	78

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Estructura cristalina de la hidroxiapatita.	18
Figura 2 Representación de la estructura de la hidrotalcita.....	21
Figura 3 Esquema general de la metodología del DRIFTS	38
Figura 4 Difractogramas de HAP 1.65-1, 1.67-1 & 1.70-1	42
Figura 5 Difractogramas de HAP 1.65-2, 1.67-2 & 1.70-2	42
Figura 6 Comparación de patrones de difracción de DRX de (a) HAP 1.67 y (b) HAP 1.70 a diferentes valores de pH	44
Figura 7 Micrografías de TEM de catalizadores de HAP a diferentes relaciones molares de Ca/P (A 1.65), (B 1.67) & (C 1.70).	44
Figura 8 Espectros Raman de hidroxiapatita a diferentes relaciones molares de Ca/P.....	45
Figura 9 Espectros de infrarrojo de hidroxiapatita con relaciones molares Ca/P 1.65, 1.67 y 1.70, a) región de 400-1400 cm y b) región de 3000-4000 cm ⁻¹	47
Figura 10 Representación de la adsorción de piridina en los sitios ácidos de la HAP.....	49
Figura 11 DRIFTS de la adsorción de piridina en hidroxiapatita 1.65.	49
Figura 12 DRIFTS de la adsorción de piridina en hidroxiapatita 1.67.	50
Figura 13 DRIFTS de la adsorción de piridina en hidroxiapatita 1.70.	50
Figura 14 Representación de los sitios ácidos presentes en la HAP.	51
Figura 15 Representación de los sitios básicos en los catalizadores de HAP.	54
Figura 16 Representación de la adsorción de dióxido de carbono en los sitios básicos de HAP.	54

Figura 17 DRIFTS de la adsorción de dióxido de carbono en hidroxiapatita 1.65.	55
Figura 18 DRIFTS de la adsorción de dióxido de carbono en hidroxiapatita 1.67.	55
Figura 19 DRIFTS de la adsorción de dióxido de carbono en hidroxiapatita 1.70.	56
Figura 20 Calor diferencial vs Cobertura de dióxido de carbono en hidroxiapatita.	57
Figura 21 Comparación del Calor diferencial VS Cobertura de dióxido de carbono en HAP 1.67-1 & HAP 1.67-2.	60
Figura 22 Densidad de sitios básicos de HAP a diferentes relaciones molares de Ca/P.....	62
Figura 23 Espectro de encuesta de XPS de la superficie de la HAP 1.67.	64
Figura 24 Difractogramas de hidrotalcita de relaciones molares Mg/Al 3, 4 y 5.	65
Figura 25 Difractogramas de hidrotalcita comercial calcinada a diferentes temperaturas.....	67
Figura 26 Difractogramas de hidrotalcita comercial calcinada a diferentes temperaturas (acercamiento).....	68
Figura 27 Espectros de Infrarrojo de hidrotalcita de relaciones molares de Mg/Al 3, 4 y 5.	70
Figura 28 Representación de los sitios básicos & ácidos en catalizadores de HT.	70

Figura 29 Calores de adsorción VS cobertura de dióxido de carbono en hidrotalcita Mg/Al 3. 71

LISTA DE TABLAS

Tabla 1 Propiedades de gasolina, etanol e isómeros de butanol [22]:.....	10
Tabla 2 Solubilidad en agua de la gasolina, etanol e isómeros de butanol [22]:	10
Tabla 3 Antecedentes de la producción de isómeros de butanol de manera catalítica.....	25
Tabla 4 Sitios ácidos-básicos de presentes en los catalizadores de hidroxiapatita e hidrotalcita necesarios para las reacciones de tipo Guerbet [8], [65], [75], [77], [80]:.....	27
Tabla 5 Datos experimentales de la síntesis de hidroxiapatita con un rango de pH de 9-10.....	31
Tabla 6 Datos experimentales de la síntesis de hidroxiapatita con un rango de pH de 10-11.....	32
Tabla 7 Datos experimentales del la síntesis de hidrotalcita.	34
Tabla 8 Cobertura total y densidades de sitios fuertes, intermedios & débiles de catalizadores de hidroxiapatita a diferentes relaciones molares de Ca/P.	59
Tabla 9 Área superficial (BET) & diámetro de poro promedio (BJH) de HAP a diferentes relaciones molares de Ca/P.....	61
Tabla 10 Sitios básicos por área en hidroxiapatita a varias relaciones molares de Ca/P.....	62
Tabla 11 Relación molar Ca/P de hidroxiapatita	63

LISTA DE ECUACIONES

Ecuación 1 Deshidratación del etanol a etileno en presencia de HAP.....	20
Ecuación 2 Deshidrogenación del etanol a acetaldehído en presencia de HAP.	20
Ecuación 3 Deshidrogenación de etanol a acetaldehído presencia de HT.	23

ABREVIATURAS

HAP: Hidroxiapatita

HT: Hidrotalcita

FTIR: Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier

DRIFTS: Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier mediante Reflectancia Difusa

DRX: Difracción de Rayos-X

TEM: Microscopía Electrónica de Transmisión

XPS: Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos-X

PEMEX: Petróleos Mexicanos

U.A.: Unidades Arbitrarias

pH: Potencial de hidrógeno

CAPÍTULO 1

1. INTRODUCCIÓN

El uso indiscriminado de combustibles fósiles ha contribuido al aumento de emisiones de gases de efecto invernadero como el dióxido de carbono (CO_2) al medio ambiente. Debido al incremento de demanda de fuentes energéticas que puedan ser utilizadas como combustibles, han surgido diferentes alternativas para sustituir a los combustibles fósiles de manera paulatina, una de estas alternativas es el bioetanol, el cual presenta una densidad energética de 21.2 MJ/L vs 32.3 MJ/L de la gasolina y se estima que su uso podría llegar a reducir hasta un 43% las emisiones de gases de efecto invernadero comparado con la gasolina [1].

Uno de los productos de valor agregado que pueden ser producidos a partir del etanol es el alcohol isobutanol. Éste alcohol puede ser obtenido de manera catalítica por medio de la ruta de reacción de tipo Guerbet [2–3]. Esta ruta de reacción está conformada por varias reacciones que ocurren de manera secuencial (deshidrogenación, hidrogenación, deshidratación y condensación aldólica). Ha sido reportado por diversos autores que materiales de hidroxiapatita (HAP) e hidrotalcita (HT) pueden llegar a tener en su estructura sitios activos para llevar a cabo estas reacciones [4–5]. Se necesitar tener un balance adecuado de sitios básicos y ácidos para poder llevar a cabo estas reacciones. La manera más

común y fácil para modificar las propiedades ácidas-básicas es variando las relaciones molares Ca/P & Mg/Al en la síntesis de HAP e HT, respectivamente.

El presente trabajo tiene como objetivo determinar el efecto que tiene la variación de la relación molar de Ca/P & Mg/Al en las propiedades básicas de los catalizadores de hidroxiapatita e hidrotalcita, respectivamente, esto con el fin de una posible obtención de isobutanol a partir de etanol y metanol.

Para la determinación de la influencia de la relación molar Ca/P (HAP) y Mg/Al (HT) en la distribución de sitios ácidos y básicos en estos materiales, se utilizaron distintas técnicas instrumentales como: Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR), Espectroscopía Raman, Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier mediante Reflectancia Difusa (DRIFTS) & Microcalorimetría de adsorción.

La contribución del trabajo sería la propuesta de materiales de hidroxiapatita e hidrotalcita con las características necesarias para la posible obtención de un biocombustible con mejores propiedades que el bioetanol y más cercanas a la gasolina, todo esto llevado a cabo mediante una catálisis heterogénea.

CAPÍTULO 2

2. ANTECEDENTES

2.1. Marco histórico

La demanda de suministro de energía ha ido aumentando con el paso de los años en consecuencia al crecimiento poblacional a nivel mundial, siendo el sector de transportes el que contribuye en mayor parte al consumo de combustibles fósiles ya que estos son utilizados como fuente de energía debido a su alto poder calorífico. Para poder brindar energía a medios de transporte y a algunos tipos de maquinarias, se han empleado derivados del petróleo como la gasolina [6–8]. La gasolina es el resultado de la mezcla de hidrocarburos cuyo punto de ebullición se encuentra entre 40 y 150 °C, esta es utilizada principalmente como combustible para motores de combustión interna de vehículos, ya sean de sistema de encendido por chispa o por compresión. En México se consumen 124 millones de litros de gasolina diariamente aproximadamente, según datos reportados por Petróleos Mexicanos (PEMEX) en 2018 [9].

Los combustibles fósiles se han utilizado como la principal fuente de energía globalmente, sin embargo, su uso es insostenible ya que son un recurso no renovable y su uso indiscriminado ha hecho que la disponibilidad de este haya disminuido drásticamente en los últimos años, además la quema de estos ha causado problemas ambientales como la emisión al medio ambiente de dióxido de carbono, el cual es un contribuidor para el calentamiento global ya que es un gas de efecto invernadero, entre otros contaminantes altamente nocivos para el aire [8, 10].

Por estas razones, se ha buscado otras alternativas a los combustibles fósiles que sean más amigables con el medio ambiente y que puedan llegar a suplir su uso. Los biocombustibles pueden ser la fuente para satisfacer la demanda mundial de energía. Debido a que los biocombustibles producidos a partir de biomasa como plantas o residuos orgánicos, podrían ayudar a reducir tanto la dependencia mundial de la producción de petróleo como el CO₂ emitido por la quema de los productos de este [11].

2.2. Generaciones de biocombustibles

Existen cuatro generaciones de biocombustibles: primera, segunda, tercera y cuarta, las cuales se clasifican dependiendo del origen de la materia prima para generar el biocombustible, así como por el método de producción [12].

2.2.1. Primera generación

Los biocombustibles de primera generación provienen principalmente del proceso de fermentación de biomasa comestible como el almidón (de papa, trigo, maíz y cebada) o azúcares (de caña de azúcar y remolacha azucarera). Aunque hay una gran disponibilidad de materia prima para la producción de biocombustibles de primera generación, existen desventajas como [7, 12–13]: el uso de cultivos comestibles e los impactos ambientales en las tierras de cultivo, la biodiversidad y el suministro de alimentos, y, también, se ha contemplado que el uso de estos puede llegar a aumentar el precio de los alimentos hechos para el consumo humano, esto debido a que este fin entraría en competencia con el uso para la alimentación de la población.

Existen distintos puntos que se deben de evaluar de la naturaleza de la biomasa para la producción de biocombustible como [12, 14]: su composición química de la biomasa, el balance energético, disponibilidad de tierras de cultivo, contribución a la pérdida de biodiversidad, emisión de gases contaminantes, impacto de la absorción de minerales en los recursos hídricos y el suelo, uso de pesticidas, costo de la producción de la biomasa, su transporte y almacenamiento, erosión del suelo y disponibilidad de recursos empleados para el cultivo como el agua [12, 14].

2.2.2. Segunda generación

Debido a que la producción de biocombustibles de primera generación genera problemas al utilizar cultivos que pueden ser usados para proveer alimentos a la población, la segunda generación de biocombustibles se centra en la utilización de los desechos agrícolas y forestales o cultivos no alimentarios para evitar este tipo de problemas. La principal fuente de materia prima de biocombustibles de segunda generación es el material lignocelulósico que incluye la biomasa no comestible barata y abundante disponible de las plantas, las cuales en su mayoría son subproductos como paja de cereales, bagazo de caña de azúcar, residuos forestales, también incluye componentes orgánicos de desechos sólidos municipales, entre otros [12–13, 15–16].

Algunas de las ventajas de la producción y uso de biocombustibles a partir de lignocelulosas son [17]: las fuentes de los biocombustibles están distribuidos geográficamente de manera más uniforme que los combustibles fósiles, generan bajas emisiones netas de gases de efecto invernadero, reduciendo así los impactos negativos al cambio climático, la producción de biocombustibles pueden crear empleos en las zonas rurales, etc.

Los biocombustibles que pueden ser producidos a partir de material lignocelulósico son: bioetanol, biobutanol, biodiésel y bioisobutanol [18]. Para la obtención de estos biocombustibles se siguen las siguientes operaciones [12, 19]: pretratamiento, hidrólisis, fermentación y separación/destilación del producto. Una desventaja de la producción de biocombustibles de la segunda generación es el alto costo que tiene llevar a cabo las operaciones mencionados

anteriormente para poder obtener una conversión efectiva de la biomasa al combustible [13].

2.2.3. Tercera generación

El principio de esta generación de biocombustibles está basado en el uso de algas cultivadas en lagunas poco profundas o en estanques. Las algas pueden producirse a lo largo del año, a menos que estén limitadas por la irradiación con luz [12–13, 15, 20]. Se puede producir bioetanol a partir de algas, pero este proceso tiene como desventajas el uso de grandes cantidades de agua, se requiere de mucho más energía de la que se puede llegar a producir, así como de distintas condiciones del control ambiental de la producción del biocombustible por medio de algas: luz, temperatura, nutrientes, salinidad y pH [12].

2.2.4. Cuarta generación

Esta generación aún se encuentra en una etapa temprana de desarrollo, en este caso se utilizan microorganismos modificados genéticamente, como micro algas, hongos, levaduras, entre otras, esto debido a que estos microorganismos tienen la capacidad de convertir el CO₂ del ambiente en combustibles mediante la fotosíntesis [12–13].

2.3. Biocombustibles en la actualidad

El biocombustible que se produce en mayor cantidad actualmente es el bioetanol, siendo Estados Unidos y Brasil los principales productores de este biocombustible a nivel mundial [10, 21]. Considerando que todos los combustibles derivados del petróleo pueden ser sustituidos por biocombustibles provenientes de biomasa como biodiésel, biohidrógeno, biobutanol, bioisobutanol y el mismo bioetanol, los cuales pueden ser obtenidos del maíz, la caña de azúcar, algas, etc., estos representan una gran alternativa al ser producidos con recursos renovables a diferencia de la gasolina [13, 18, 22].

El etanol mezclado a distintas concentraciones con gasolina es la alternativa más empleada para los motores encendidos por chispa. A pesar de esto, el etanol muestra algunas desventajas contra la gasolina como un contenido energético significativamente menor, es un compuesto higroscópico, lo cual genera problemas de corrosión en el motor del automóvil [1].

El butanol es otro alcohol que puede ser obtenido de distintas fuentes renovables. Este puede mezclarse con gasolina incluso en mayor proporción que el etanol debido a las propiedades físicas que tiene y se puede llegar a utilizar en los motores de los automóviles sin tener que hacerles ninguna modificación [23]. Este alcohol tiene un contenido energético mayor al del etanol y se ha encontrado que por cada ciclo de funcionamiento del motor, el butanol libera más energía pura que el etanol y el metanol, y aproximadamente un 10% más que la gasolina, no absorbe agua del aire del medio ambiente, lo cual lo hace menos corrosivo y dañino para el motor [1, 24].

El butanol ($C_4H_{10}O$) tiene cuatro distintos isómeros: n-butanol (butanol normal o 1-butanol), 2-butanol, tert-butanol e isobutanol, de los cuales, el n-butanol y el isobutanol han sido probados como combustible en motores de encendido por chispa [25–29].

El isobutanol tiene la misma fórmula que el butanol, pero diferente estructura química que mejora el rendimiento del motor [30]. Este isómero del butanol puede ser obtenido mediante un proceso de fermentación muy similar al que se emplea para obtener bioetanol, lo cual es una gran ventaja para su futura producción a gran escala [18]. De igual manera, tanto el biobutanol como el bioisobutanol pueden ser producidos a partir de material lignocelulósico. Algunas ventajas que tiene el isobutanol por encima del etanol, es que es menos inflamable que este, la relación estequiométrica de aire/combustible es muy parecida a la de la gasolina, lo cual permitiría el uso de mezclas altas sin necesidad de llevar a cabo modificaciones al motor del automóvil. La solubilidad del isobutanol en agua es muy baja, esto reduce posibles problemas de separación de fases y lo hace menos corrosivo que el etanol [18, 23, 27, 31–33].

Tabla 1 Propiedades de gasolina, etanol e isómeros de butanol [1]:

Com puesto	Relación aire/ combustible	Número de octanaje	Densidad energética [MJ/L]
Gasolina	14.6	99	32.3
Etanol	9.0	110	21.2
n-butanol	11.2	94-96	27
Sec-butanol	-	101	-
Tert-butanol	11.1	104-110	-
Isobutanol	11.2	113	26.8

Tabla 2 Solubilidad en agua de la gasolina, etanol e isómeros de butanol [1]:

Compuesto	Solubilidad en agua
Gasolina	Insoluble
Etanol	∞
n-butanol	73 g/L
Sec-butanol	68 g/L
Tert-butanol	∞
Isobutanol	65 g/L

En la **tabla 1** se muestran la relación aire/combustible, el número de octanaje y la densidad energética de la gasolina, etanol, n-butanol, sec-butanol, tert-butanol e isobutanol. Estas características enlistadas son las principales propiedades utilizadas para decidir si un combustible es factible o no.

La relación estequiométrica aire/combustible (15/1) es lograda cuando se produce una combustión completa del combustible, aunque esto depende del tipo de combustible. Para que la combustión sea producida es necesario que la relación de la mezcla se encuentre entre 8/1 y 18/1 (aire/combustible). Si la relación de aire/combustible no está entre los valores mencionados, la

combustión no se llevará a cabo ya que se tendrá poco aire para quemar el combustible o se tendrá aire de sobra. Estos dos escenarios son llamados “mezcla rica” y “mezcla pobre”. La mezcla rica es cuando se tiene más cantidad de gasolina de la necesaria en el motor. Esta tiene valores de relación aire/combustible entre 8/1 y 15/1. La mezcla pobre tiene menor cantidad de gasolina que la estequiométrica y tiene valores entre 15/1 y 18/1. La gasolina tiene una relación aire/combustible de 14.6 (ver tabla 1), siendo el combustible con una relación más cercana a la estequiométrica, esto indicaría que existe una combustión casi completa de la gasolina al ser quemado en el motor de un vehículo. Los isómeros del butanol, el n-butanol, tert-butanol y el isobutanol tienen una relación aire/combustible más cercana a la gasolina que el etanol debido a esto, puede aprovecharse más eficientemente en los automóviles que el etanol ya que no se tendría que hacer ningún tipo de modificación en la tecnología empleada en la actualidad.

El número de octanaje es uno de los principales parámetros utilizados para el control de calidad de la gasolina y de los combustibles en general, esta propiedad proporciona información sobre la resistencia de un combustible a auto detonarse de manera prematura cuando es expuesto al calor y a la presión en la cámara de combustión de un motor de combustión interna sin necesidad de tener presente una chispa. Cuando ocurre la auto detonación de un combustible, se generan pulsos de presión en el cilindro del motor y provoca un aumento en el consumo del combustible, pérdida de potencia del motor, y en el peor de los casos, puede llegar a dañar al motor [34–36]. Mientras mayor sea el valor del

número de octanaje de un combustible, mejor será la resistencia que tendrá a una posible auto detonación.

Tomando en cuenta estas propiedades, que están enlistadas en la **tabla 1**, la gasolina presenta un número de octanaje de 99, siendo el segundo más bajo después del n-butanol con un número de octanaje de 94-96 aproximadamente. El isobutanol tiene un número de octanaje de 113, lo cual lo hace el compuesto enlistado con una menor probabilidad de que ocurra una auto combustión al ser utilizado como combustible en un automóvil. El uso del isobutanol como combustible mejoraría la eficiencia energética, conduciendo a una mejor economía de combustible. Al aumentar la relación de compresión, se pueden lograr más ganancias en la economía de combustible y la potencia. Por el contrario, un combustible con un octanaje más bajo es más propenso a los golpes y su empleo disminuiría la eficiencia del motor. Aunque los motores diseñados para funcionar con 87 octanos no tendrán ningún ahorro de energía/combustible adicional por ser operados con combustible de mayor octanaje [1, 37].

La densidad energética de los combustibles es la energía que puede ser obtenida de una sustancia, como un combustible, a través de un proceso como lo es una reacción de combustión en el motor de un automóvil. Mientras mayor sea la densidad energética de un combustible, mayor será la energía que liberará al ser utilizado en un automóvil. La gasolina tiene una densidad energética de 32.3 MJ/L, siendo el compuesto de la **Tabla 1** con mayor densidad energética, por otra parte, el n-butanol, el isobutanol y el etanol tienen densidades energéticas de 27, 26.8 y 21.2 MJ/L, respectivamente. Tanto el n-butanol como

el isobutanol tienen una densidad energética superior al etanol, lo cual los hace mejores candidatos que este alcohol.

En la **Tabla 2** (página 10) se presenta la solubilidad en agua de la gasolina, etanol, n-butanol, sec-butanol, tert-butanol e isobutanol. El etanol y el tert-butanol son miscibles en agua, lo que indicaría que pueden mezclarse con agua a cualquier proporción y esto trae problemas de separación y hace que existan problemas de corrosión en el motor. Entre el n-butanol, sec-butanol y el isobutanol, el isobutanol es el que posee una menor solubilidad en agua de los tres, lo que haría que los problemas de corrosión en el motor se vean significativamente disminuidos al implementar isobutanol como combustible, a diferencia del etanol o los demás isómeros de butanol mencionados.

Tomando en cuenta las propiedades mencionadas, sobre todo la de la solubilidad en agua que tiene el isobutanol a comparación del etanol y del n-butanol, éste tiene un gran potencial para ser utilizado como biocombustible en medios de transporte. En la actualidad el isobutanol y el bioisobutanol ya son considerados como unos de los posibles combustibles del futuro [18, 30]. Actualmente el isobutanol es utilizado como aditivo de la gasolina para así aumentar el número de octanaje y darle un mejor aprovechamiento.

2.4. Producción de isobutanol

En la actualidad existen distintos procesos por los cuales se puede llegar a obtener isobutanol; ya se a partir de catálisis heterogénea haciendo uso de gas de síntesis, o por medio de una catálisis homogénea empleando diferentes bases en la reacción. Por este motivo, los siguientes apartados del subtema 2.4, se enfocarán en resumir algunos de los trabajos más relevantes que nos sirvieron para postular una posible aplicación de los materiales seleccionados de hidroxiapatita e hidrotalcita basándonos en sus propiedades como catalizadores.

2.4.1. Catálisis heterogénea

Una de las rutas utilizadas para la obtención de isobutanol es a partir de gas de síntesis, el cual está constituido distintos productos, entre estos el metanol y el isobutanol. Esto ha sido posible al emplear catalizadores de cromo y cobre soportados en óxido de zinc (Cr/ZnO y Cu/ZnO). Catalizadores de Cr/ZnO han presentado una mayor actividad y selectividad hacia el isobutanol a altas temperaturas y presiones de operación de gas de síntesis, el cual está constituido por una mezcla gaseosa de H₂, CO y CO₂ [38]. A partir de ésta mezcla gaseosa se han obtenido, los cuales fueron sintetizados a partir de sales precursoras de zinc y cromo por el método de co-precipitación [39–40].

Tan *et al.* [39] obtuvieron isobutanol a partir de gas de síntesis empleando una presión de 10 MPa y una temperatura de reacción de 400 °C. Para la reacción

utilizaron como catalizador Cr/ZnO modificando el soporte del catalizador con cuatro distintos metales alcalinos (Na, K, Cs y Li), siendo el catalizador de Cr/ZnO-K el que obtuvo una mayor selectividad hacia el isobutanol con un 15.58 %, mientras que el metanol fue el producto principal de la reacción con una selectividad del 77.31 %. En este caso, la conversión del CO fue del 27.39 %.

Zhang *et al.* [41] utilizaron óxidos de Zn-Cr como catalizadores en la reacción de gas de síntesis obteniendo una conversión del CO del 16.31 % y una selectividad hacia el isobutanol del 18.30 %. Las condiciones de reacción fueron de 400 °C y 10 MPa.

Por otra parte, X. Gao *et al.* [42] sintetizaron catalizadores de Zn-Cr/h-ZnO para obtener isobutanol a partir de gas de síntesis, teniendo como resultado una conversión de CO del 22.1 % y una selectividad hacia el isobutanol del 24.4 %. Las condiciones de reacción utilizadas por X. Gao y colaboradores fue la misma que Tan *et al.* y T. Zhang *et al.* de 400 °C y 10 MPa.

La selectividad hacia el isobutanol obtenida al hacer reaccionar gas de síntesis en presencia de distintos catalizadores, no es mayor a un 30%, lo cual no es tan alta comparada con la que ha sido obtenida mediante catálisis homogénea a partir de una mezcla de etanol y metanol [2, 42]. Las condiciones de reacción utilizadas en la síntesis de isobutanol a partir de gas de síntesis son extremas. La temperatura utilizada es de 400 °C y la presión de 10 MPa (98.6923 atm), la cual es una presión muy elevada y utilizar estas condiciones de reacción implica mayores riesgos de operación, un mayor consumo energético y el uso de equipo especial para alcanzar esta presión.

2.4.2. Catálisis homogénea

Otra forma de producir isobutanol químicamente es a través del uso de la catálisis homogénea, la cual ocurre cuando los reactivos y el catalizador se encuentran en la misma fase, principalmente líquido-líquido.

En 2005 Carlini *et al.* [2] obtuvieron isobutanol mediante una reacción del tipo Guerbet, utilizando una combinación de metanol y etanol con catalizadores de Cu-1995P/MeONa. La conversión de etanol lograda fue de 61.2%, y la selectividad hacia el isobutanol lograda fue de 98.4 %, con condiciones de reacción de 200 °C y 30 atm.

Wingad *et al.* [3] hicieron reaccionar una mezcla de metanol y etanol en presencia de catalizadores de $[\text{RuCl}_2(\text{L})_2]$, “base”, donde L son complejos de P-N y “base” es cualquiera de las siguientes bases utilizadas para la reacción: MeONa, NaOH y KOH. El catalizador de $[\text{RuCl}_2(\text{L})_2]$, MeONa tuvo una conversión de etanol del 75.2 % y una selectividad del 99.8 % hacia el isobutanol, esta selectividad ha sido la más alta reportada hasta ahora. El mecanismo de reacción reportado en este caso fue el de tipo Guerbet, el cual incluye diferentes reacciones que ocurren de manera secuencial. La relación de metanol:etanol utilizada fue de 14.4:1 para evitar un homo-acoplamiento de las moléculas de etanol, este fenómeno, propiciaría que la reacción tuviera una mayor selectividad hacia el n-butanol. Una desventaja del uso de catálisis homogénea es la necesidad de agregar procesos de separación y de recuperación del catalizador, los cuales no son necesarios al realizar una catálisis heterogénea [43].

La producción de alcoholes superiores como el butanol o isobutanol ha sido reportada mediante la reacción del tipo Guerbet [44]. Esta reacción involucra el acoplamiento de dos moléculas de alcohol y cuando están presentes diferentes alcoholes, pueden ocurrir reacciones de auto-acoplamiento y acoplamiento cruzado [45]. La reacción Guerbet implica la secuencia de otras reacciones como: hidrogenación, deshidrogenación, aldolización y deshidratación [45–46]. Cada uno de estos pasos de reacción requiere diferentes sitios activos entre sitios ácidos y básicos con diferentes fuerzas [45].

2.5. Catalizadores heterogéneos

A partir de la información mostrada en la sección 2.4, en donde los casos en los cuales los autores obtuvieron una mayor selectividad hacia el isobutanol fueron en los que reportaron tipo de ruta de reacción de tipo Guerbet, se decidió seleccionar este tipo de ruta de reacción como el más conveniente para seguir. ¿Cómo podríamos llegar a seguir este mecanismo de reacción con un catalizador que no contuviera metales como el cobre o rutenio que son caros y contaminantes e incluso tóxicos? Optando por materiales más accesibles y que puedan llegar a tener las características y propiedades necesarias para que este tipo de reacciones se lleven a cabo. Para cubrir estas necesidades, la búsqueda en el estado del arte nos llevó a encontrar dos candidatos con un gran potencial: hidroxiapatita e hidrotalcita. Estos materiales serán abordados en los apartados siguientes (2.5.1 & 2.5.2).

2.5.1. Hidroxiapatita

La hidroxiapatita (HAP) $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ es un mineral que está presente en la dentadura y huesos de los animales y de los seres humanos [47]. Se ha reportado por distintos autores que puede llegar a tener presente en su estructura tanto sitios ácidos como básicos, ya sean de tipo Lewis o Brønsted (ver figura 1), los cuales pueden llegar a favorecer distinto tipos de reacciones químicas. La cantidad de estos sitios dependen de la relación molar de Ca/P que tenga la hidroxiapatita sintetizada, la cual puede variar dependiendo de del método de síntesis [48]. Algunos de los métodos de síntesis utilizados para la preparación de catalizadores de hidroxiapatita son: co-precipitación, tratamiento hidrotermal, sol-gel y el método de síntesis asistido por microondas [49–52]. El método de co-precipitación es el más utilizado para la síntesis de la hidroxiapatita debido a que es más versátil, sencillo y económico que otros [53].

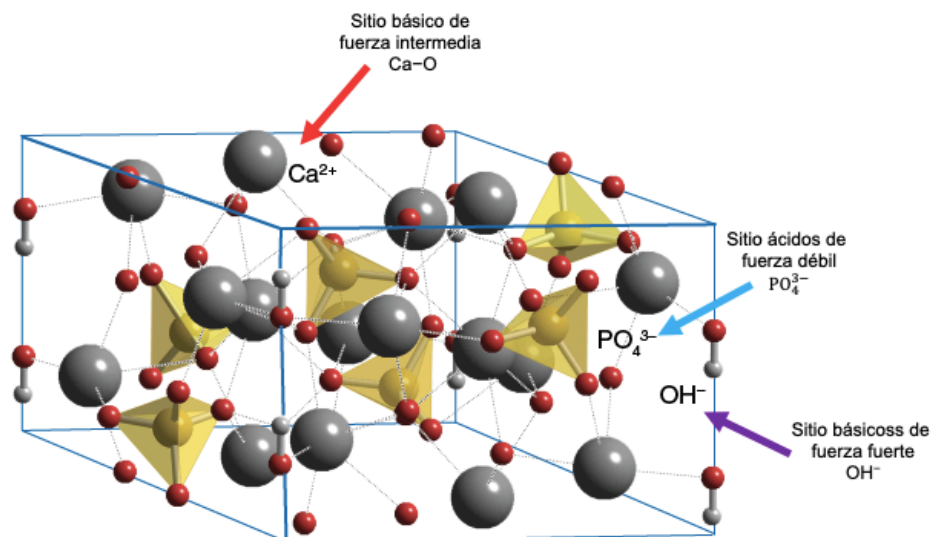


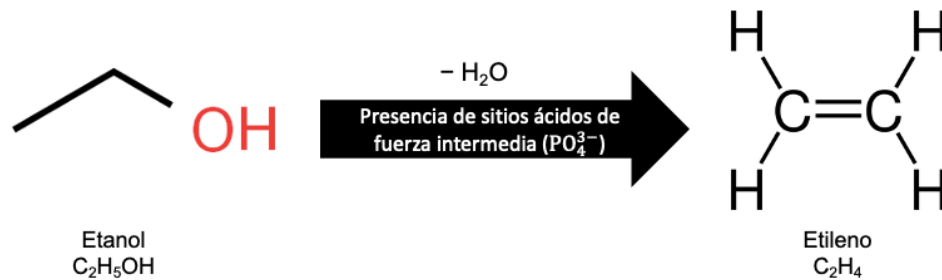
Figura 1 Estructura cristalina de la hidroxiapatita.

En la **figura 1** se ve una representación de la estructura de la hidroxiapatita donde se señalan los sitios que posee este material. La figura fue obtenida de ChemTube 3D y fue adaptada para los fines de este trabajo [54].

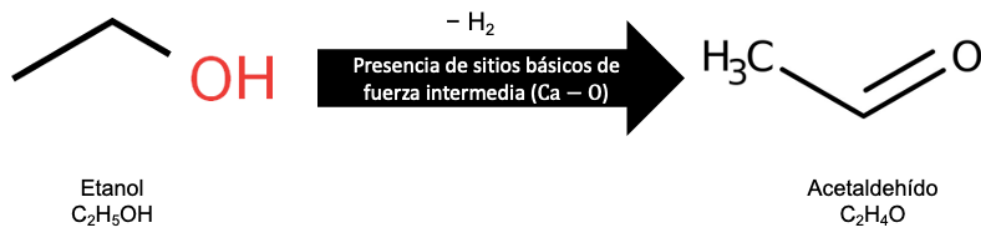
La relación molar de Ca/P obtenida puede variar dependiendo de la relación molar teórica, el pH utilizado para el proceso de precipitación y la temperatura de reacción, es por eso que se recomienda hacer alguna técnica que demuestre cual es la relación molar de Ca/P real de los catalizadores, como la espectrofotometría de emisión de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) [53], [55]. Un buen balance de sitios ácidos-básicos pueden llegar a favorecer reacciones presentes en la reacción de Guerbet [45, 49, 56].

Tsuchida *et al.* [4] hicieron reaccionar etanol en presencia de catalizadores de hidroxiapatita a diferentes relaciones molares de Ca/P (1.59, 1.62, 1.65 y 1.67), a 300 °C y a presión atmosférica. Ellos encontraron que al utilizar un catalizador de HAP (1.59) se logró obtener una selectividad hacia el etileno del 87.3%, mientras que no se logró producir 1-butanol. Este comportamiento es explicado ya que al tener una menor relación de Ca/P se tienen un catalizador con una mayor densidad de sitios ácidos que básicos, lo cuales se ha demostrado que son activos en reacciones de deshidratación como la que ocurre al producir etileno a partir de etanol (ver **ecuación 1** en la siguiente página). Un catalizador con una mayor relación Ca/P (1.67) logra selectividades hacia el etileno del 0.6% y hacia el 1-butanol del 69.8%. Este cambio en la selectividad hacia estos dos productos se debe a que una HAP con una relación molar de Ca/P mayor presenta una mayor densidad de sitios básicos, estos sitios son causantes de que se lleven a cabo reacciones tanto de deshidrogenación como de

hidrogenación (ver **ecuación 2** en la sig. página), todo dependiendo de la fuerza de estos sitios. En general, se sabe que al tener un balance adecuado tanto de sitios ácidos y básicos con distintas fuerzas, pueden ocurrir distintas reacciones en cascada, lo cual dará como resultado una distribución de productos diferentes.



Ecuación 1 Deshidratación del etanol a etileno en presencia de HAP.



Ecuación 2 Deshidrogenación del etanol a acetaldehído en presencia de HAP.

2.5.1.1. Sitios ácidos y básicos de la hidroxiapatita

La hidroxiapatita tiene la inusual propiedad de poder poseer tanto sitios ácidos como básicos en su estructura, esto le da características catalíticas diferentes al variar el balance de estos sitios. Como se mencionó en el apartado 2.5.1., se ha reportado que variar la relación molar de Ca/P de la HAP tiene un impacto significativo para el balance de sitios ácidos y básicos del material y esto ocasiona que se las reacciones que se llevan a cabo en presencia de estos catalizadores se vean favorecidas o no [4, 44, 71–72].

Diversos autores han identificado la naturaleza de los sitios presentes en la hidroxiapatita. Entre los sitios básicos encontrados están: OH^- , O^{2-} , sitios ácidos PO_4^{3-} , POH ; y el par ácido-básico $\text{POH} - \text{OH}$ [46, 73–75].

2.5.2. Hidrotalcita

La hidrotalcita (HT) $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}(\text{CO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ es un material que ha sido investigado para diferentes aplicaciones tecnológicas, medicinales y también catalíticas, ya sea como catalizador o como soporte de catalizadores, estas dos últimas aplicaciones se deben a la estructura que tiene la hidrotalcita y a las estructuras que pueden ser derivadas de este material al llevarse a cabo un proceso de calcinación a diferentes temperaturas [57–59]. La **figura 2**, la cual fue obtenida del trabajo de M. Mališová *et al.* y fue adaptada para este trabajo, muestra la representación de los sitios presentes en la estructura de la hidrotalcita calcinada [60]:

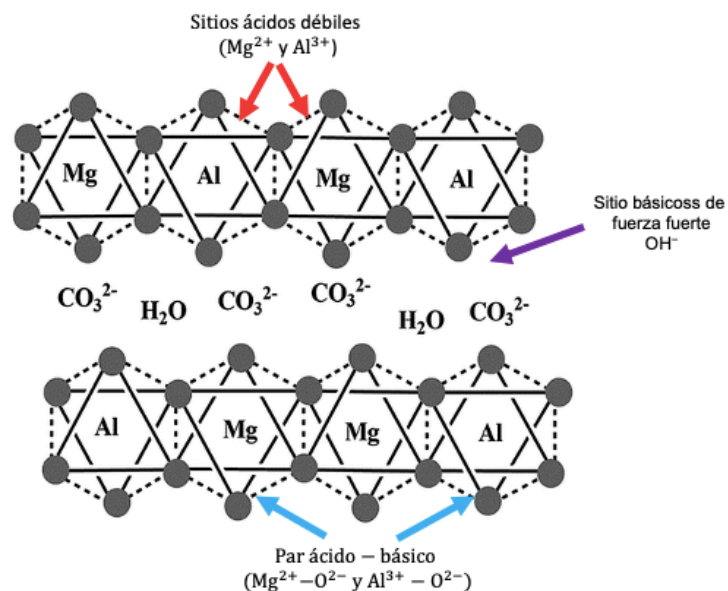
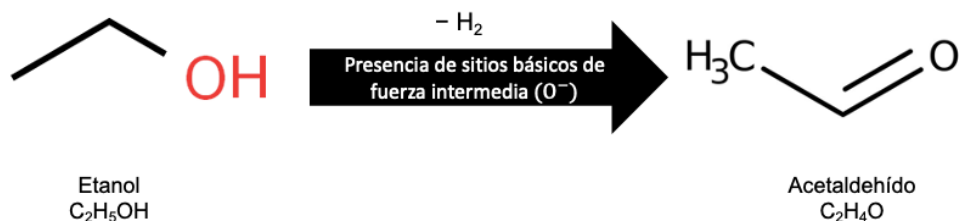


Figura 2 Representación de la estructura de la hidrotalcita.

Los métodos de síntesis más utilizados para la preparación de catalizadores de hidrotalcita son: precipitación, síntesis asistida por microondas, tratamiento hidrotermal, sol-gel y por co-precipitación bajo sonicación [5, 61–62].

Este tipo de materiales han sido utilizados en reacciones de tipo Guerbet. Esta reacción se ve favorecida en relaciones molares de Mg/Al donde los sitios básicos fuertes están presentes en el material, al igual que sitios ácidos débiles (ver **figura 2**) [5, 59, 63]. Al someter a la hidrotalcita a un proceso de calcinación o activación térmica, la estructura original de estas se colapsa para así dar paso a la aparición de una mezcla de óxidos metálicos (MgO–Al₂O₃). Esta mezcla de óxidos metálicos obtenidos es altamente homogénea y propicia que haya una mayor área superficial, además de proveer la existencia de sitios ácidos y básicos de Lewis & Brønsted (par ácido básico (Mg²⁺ – O²⁻ y Al³⁺ – O²⁻), los cuales conducen a que ocurran reacciones de condensación aldólica, las cuales son de suma importancia en los mecanismos de reacción de tipo Guerbet [64], [65]. Al llevar a cabo un proceso de calcinación a altas temperaturas de la hidrotalcita, ocurre un colapso de la estructura original de la HT, y se pierde la intercapa del material, el cual normalmente está conformada por carbonatos (CO₃²⁻), esta intercapa puede regenerarse al ponerse en contacto con una solución acuosa que contenga ciertos aniones o lavar el catalizador con vapor de agua [5, 64, 66]. Esta regeneración de la intercapa de la hidrotalcita es una propiedad característica de estos materiales y se le conoce como “efecto memoria”. El efecto memoria es aprovechado para darle diferentes propiedades a la hidrotalcita al cambiar los aniones presentes en la intercapa, por ejemplo, al lavar la hidrotalcita con vapor de agua se eliminan los carbonatos de la estructura y

son sustituidos por grupos OH^- para así compensar el desbalance de cargas del material. Esta integración de grupos OH^- a la estructura hará que posea sitios básicos de tipo Brønsted, los cuales ayudan a que se puedan llevar a cabo reacciones de deshidrogenación, lo cual conduciría a obtener acetaldehído a partir de etanol (ver **ecuación 3**) [65–67].



Ecuación 3 Deshidrogenación de etanol a acetaldehído presencia de HT.

Stošić *et al.* [5] sintetizaron por el método de co-precipitación catalizadores de hidrotalcita con diferentes relaciones molares de Mg/Al (2, 3, 4, 5, 6 y 7), de los cuales las HT con relaciones de 3, 4 y 5 presentaron densidades de sitios ácidos y básicos mayores que las demás relaciones, por otra parte estas tres relaciones molares de Mg/Al presentaron una mayor área superficial. La reacción de una mezcla de etanol y metanol fue llevada a cabo a 400 °C y a presión atmosférica en presencia de los catalizadores mencionados. La distribución de productos de esta reacción indica que reacciones aldólicas y de condensación aldólicas son favorecidas al tener una mayor densidad de sitios básicos, ya que al usar una hidrotalcita con relación 3, la selectividad hacia el acetaldehído es de 22.74%, mientras que con una HT con relación 5, se logra una selectividad hacia este producto del 39.03%, aunque esto no es tan definitivo, ya que la densidad de sitios ácidos puede ser grande, pero la naturaleza de estos sitios es

determinante para que estas reacciones ocurran, pero sobre todo, es necesario la presencia tanto de sitios ácidos como básicos para la producción de alcoholes superiores [5, 68].

2.5.2.1. Sitios ácidos y básicos de la hidrotalcita

La hidrotalcita puede poseer un balance de sitios ácidos y básicos en su superficie dependiendo de la relación molar Mg/Al con la que sea sintetizada, la temperatura de calcinación y las condiciones a las que se lleve el proceso de síntesis del material [59, 76].

Los sitios básicos que pueden estar presentes en los catalizadores de hidrotalcita son: OH^- y O^{2-} ; los sitios ácidos Mg^{2+} y Al^{3+} ; y los pares ácido-básico $\text{Mg}^{2+} - \text{O}^{2-}$ y $\text{Al}^{3+} - \text{O}^{2-}$ [5, 59, 64–65].

En la **Tabla 3** se resumen la obtención de isómeros de butanol, catalizadores empleados, condiciones y selectividades hacia estos isómeros:

Tabla 3 Producción de isómeros de butanol de manera catalítica

Autores	Reactivos	Catalizador	Condiciones	Selectividad
Tan <i>et al.</i> [39]	Gas de síntesis	Cr/ZnO-K	400 °C 98.69 atm	77.31 % isobutanol
Zhang <i>et al.</i> [41]	Gas de síntesis	ZnO-CrO	400 °C 98.69 atm	18.30 % isobutanol
X. Gao <i>et al.</i> [42]	Gas de síntesis	Zn-Cr/h-ZnO	400 °C 98.69 atm	24.4 % isobutanol
Carlini <i>et al.</i> [2]	Etanol + Metanol	Cu-1995P/ MeONa	200 °C 30 atm	98.4 % isobutanol
Wingad <i>et al.</i> [3]	Etanol + Metanol	[RuCl ₂ (L) ₂], MeONa	250 °C	99.8 % isobutanol
Tsuchida <i>et al.</i> [4]	Etanol	HAP 1.67	300 °C 1 atm	69.8 % n-butanol
Stošić <i>et al.</i> [5]	Etanol + Metanol	HT 5	400 °C 1 atm	39.03 % n-butanol

Las presiones de reacción utilizadas por Tan *et al.* [39], Zhang *et al.* [41], X. Gao *et al.* [42] y Carlini *et al.* [2] (ver **Tabla 3**) son muy elevadas, de 30 hasta 98.69 atm, el uso de estas condiciones implica un gasto de energía muy elevado para poder llegar a alcanzar estas condiciones. La propuesta para la posible aplicación de los materiales de hidroxiapatita e hidrotalcita, sería realizar las reacciones a presión atmosférica de manera continua y en Batch (por lotes) se utilizaría la presión autógena generada al reaccionar los reactivos con el catalizador y al elevar la temperatura de reacción propuesta (200 °C).

2.6. Propiedades ácidas y básicas de los catalizadores

Existen materiales catalíticos que por su naturaleza pueden llegar a poseer en su estructura tanto sitios ácidos como básicos. Hay dos tipos diferentes de sitios ácidos y básicos: Lewis y Brønsted-Lowry. Según la definición de Lewis, los ácidos y las bases de este tipo son aceptores y donadores de electrones, lo cual contribuye a la formación de enlaces covalentes [69]; mientras que los ácidos y las bases de Brønsted-Lowry, los ácidos son donadores y las bases aceptadores de protones (H^+) [70].

Tanto los sitios ácidos y básicos tipo Lewis o Brønsted de cualquier material pueden ser activos o no para poder llevar a cabo distintas reacciones, esto depende del catalizador, los sitios que tenga disponible para reaccionar y el tipo de reacción que se quiera llevar a cabo.

Los sitios ácidos y básicos que poseen los catalizadores de hidroxiapatita e hidrotalcita son de gran importancia para la obtención de biocombustibles a partir de bioetanol, ya que se ha demostrado que son activos para obtener n-butanol debido a la naturaleza de estos sitios. Las reacciones pueden llegar a favorecerse por el balance de sitios ácidos-básicos en estos materiales son [4–5, 45, 56, 77]: hidrogenación, deshidrogenación, aldolización y deshidratación, las cuales son las reacciones principales en la reacción de tipo Guerbet. Estas reacciones de tipo Guerbet para obtener n-butanol, son las mismas reportadas que se llevan a cabo para la obtención de isobutanol a partir de una mezcla de metanol y etanol y gas de síntesis [2–3, 78].

En la **Tabla 4** se co-relacionan las reacciones de la ruta de reacción de tipo Guerbet y los sitios ácidos-básicos que poseen la hidroxiapatita e hidrotalcita y que son activos para estas reacciones. La presencia de estos diferentes tipos de sitios ácidos y básicos dependen de la síntesis de los materiales y de la relación molar con la cual sean sintetizados; Ca/P en el caso de hidroxiapatita y Mg/Al en el caso de la hidrotalcita.

Tabla 4 Sitios ácidos-básicos de presentes en los catalizadores de hidroxiapatita e hidrotalcita necesarios para las reacciones de tipo Guerbet [8, 65, 75, 77, 80]:

Reacción	Sitios de la hidroxiapatita	Sitios de la hidrotalcita
Hidrogenación	Básicos fuertes (OH^-)	Básicos fuertes (OH^-)
Deshidrogenación	Básicos intermedios ($\text{Ca} - \text{O}$)	Básicos intermedios (O^-)
Aldolización	Par ácido-básico ($\text{POH} - \text{OH}$)	Par ácido-básico ($\text{Mg}^{2+} - \text{O}^{2-}$ y $\text{Al}^{3+} - \text{O}^{2-}$)
Deshidratación	Ácidos débiles (PO_4^{3-})	Ácidos débiles (Mg^{2+} y Al^{3+})

I. APORTACIÓN CIENTÍFICA

El desarrollo del presente trabajo de investigación permitirá contribuir información sobre el rol que tiene la modificación de la relación molar de Ca/P & Mg/Al en las propiedades ácidas-básicas de catalizadores de hidroxiapatita e hidrotalcita por medio de diferentes técnicas instrumentales para una posible aplicación para a obtención de biocombustibles como el isobutanol.

II. HIPÓTESIS

La modificación de la superficie de los catalizadores tipo hidroxiapatita e hidrotalcita al variar la relación molar de Ca/P & Mg/Al permitirá obtener materiales catalíticos con un balance de propiedades ácidas-básicas que puedan llegar a promover diferentes tipos de reacciones para una posible obtención de isobutanol.

III. OBJETIVOS GENERALES

Evaluar el efecto en las propiedades ácidas-básicas de los catalizadores hidroxiapatita e hidrotalcita al variar las relaciones molares de Ca/P Mg/Al respectivamente, para una posible aplicación para la obtención de biocombustibles.

IV. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Sintetizar catalizadores hidroxiapatita con diferentes relaciones molares de Ca/P.
2. Sintetizar catalizadores hidrotalcita con diferentes relaciones molares de Mg/Al.
3. Caracterizar las propiedades texturales, morfológicas y estructurales de los catalizadores hidrotalcita e hidroxiapatita mediante difracción de rayos X, espectroscopia Raman y espectroscopia infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR).
4. Determinar las propiedades ácidas y básicas de los catalizadores hidroxiapatita e hidrotalcita por medio de la adsorción de moléculas prueba (piridina & CO₂) en espectroscopia Infrarrojo.

CAPÍTULO 3

3. METODOLOGÍA

3.1. Síntesis de catalizadores

3.1.1. Hidroxiapatita

Los catalizadores de hidroxiapatita pueden ser sintetizados por medio de diferentes métodos de síntesis como: co-precipitación, tratamiento hidrotermal, sol-gel y el método de síntesis asistido por microondas [49–52]. Siendo el método de co-precipitación el más utilizado para este tipo de materiales debido a que es económico y sencillo de realizar comparándolo con los otros métodos de síntesis [53].

3.1.1.1. Síntesis de hidroxiapatita: efecto del pH (9-10)

La metodología para la preparación de estos materiales está basada en la propuesta por Tsuchida *et al.* en 2006 y 2008 [4, 72].

Se prepararon dos soluciones de las sales precursoras, una de calcio y otra de fósforo. Los precursores utilizados fueron: nitrato de calcio tetrahidratado ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) y fosfato diamónico ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$). La concentración del precursor de calcio se mantuvo constante (0.60 M), mientras que la del precursor

de fosforo se modificó para así tener las relaciones molares Ca/P deseadas de 1.65, 1.67 y 1.70. Una vez preparadas las soluciones de los precursores con las concentraciones deseadas, se mezclaron en un vaso de precipitado y se pusieron bajo agitación. Se midió el pH inicial de la mezcla y se ajustó el pH en un rango de 9-10 con una solución de hidróxido de amonio (NH₄OH) concentrada. Posteriormente, la mezcla bajo agitación se calentó a 80 °C y al llegar a esta temperatura, se midió el pH nuevamente y se volvió a ajustar el pH al mismo rango (9-10) con el hidróxido de amonio, este valor de pH final se encuentra en la **Tabla 5**, así como todos los datos de la síntesis de los sólidos de hidroxiapatita. La suspensión resultante se dejó agitando y calentando a 80 °C por aproximadamente 12 horas. El precipitado se lavó y filtró a vacío con agua destilada y se dejó secando a 140 °C por 12 horas en una estufa, y posteriormente, se calcinó a 600 °C por 2 horas en una mufla.

La reacción general para la síntesis de hidroxiapatita es [55, 79–80]:

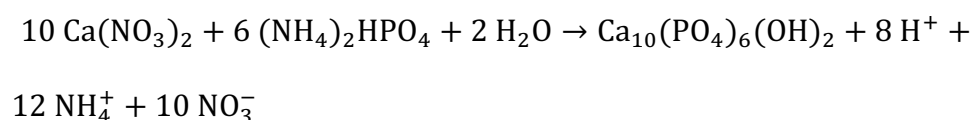


Tabla 5 Datos experimentales de la síntesis de hidroxiapatita con un rango de pH de 9-10.

Relación Ca/P	Concentración de Ca(NO ₃) ₂ •4H ₂ O, mol/L	Concentración de (NH ₄) ₂ HPO ₄ mol/L	pH	Nomenclatura
1.65	0.60	0.3636	9.345	HAP 1.65-1
1.67	0.60	0.3593	9.339	HAP 1.67-1
1.70	0.60	0.3549	9.624	HAP 1.70-1

3.1.1.2. Síntesis de hidroxiapatita: efecto del pH (10-11)

El segundo lote de catalizadores de hidroxiapatita se sintetizó basándose en el método propuesto por Tsuchida *et al.* en (2009) [55]. Se sintetizaron hidroxiapatitas con las mismas relaciones molares Ca/P (1.65, 1.67 y 1.70) y se utilizaron las mismas concentraciones y cantidades del apartado 3.1.1.1., pero se hicieron ajustes a la metodología utilizada en el primer lote.

Se mezclaron las soluciones de los precursores, la mezcla se puso bajo agitación, se midió el pH inicial de la mezcla y después se ajustó el pH con hidróxido de amonio a 3 diferentes rangos: Ca/P 1.65, un rango de pH (10-10.5), Ca/P 1.67, un rango de pH (10.5-11) y Ca/P 1.70, un rango de pH de (11-11.5), los valores exactos del pH logrado se encuentran enlistados en la tabla 6. Una vez ajustado el pH al rango indicado para cada relación molar, se agregó la mezcla a un vaso de precipitado con 100 mL de agua destilada a 80 °C, se dejó agitando y calentando a esta temperatura hasta la solidificación. El precipitado se lavó y filtró a vacío con agua destilada, se secó en una estufa a 140 °C por 12 horas y se calcinó en una mufla a 600 °C por 2 horas.

Tabla 6 Datos experimentales de la síntesis de hidroxiapatita con un rango de pH de 10-11.

Relación Ca/P	Concentración de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, mol/L	Concentración de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ mol/L	pH	Nomenclatura
1.65	0.60	0.3636	10.143	HAP 1.65-2
1.67	0.60	0.3593	10.665	HAP 1.67-2
1.70	0.60	0.3549	11.023	HAP 1.70-2

A todos los catalizadores de hidroxiapatita sintetizados se les realizó las técnicas de difracción de rayos -X (DRX) y espectrometría infrarroja por transformadas de Fourier (FTIR) para conocer las características estructurales de los materiales. Estos resultados se presentan en el capítulo 3 de resultados.

3.1.2. Hidrotalcita

Materiales tipo hidrotalcita han sido sintetizados de diferentes métodos, siendo el de co-precipitación el más sencillo, económico y práctico de utilizar.

3.1.2.1 Catalizadores de hidrotalcita

La metodología para sintetizar la hidrotalcita fue basada en lo reportado por Stošić *et al.* en 2017 [5] con algunas modificaciones en el procedimiento. Se sintetizaron catalizadores de hidrotalcita a tres relaciones molares Mg/Al: 3, 4 y 5.

3.1.2.2. Síntesis de hidrotalcita

Se prepararon soluciones de las sales precursoras de magnesio y aluminio, utilizando nitrato de magnesio hexahidratado ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) y nitrato de aluminio nonahidratado ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), también, se preparó una solución de carbonato de sodio (Na_2CO_3), dejándose bajo sonicación hasta que se disolviera la sal en el agua destilada. Las soluciones de los precursores de magnesio y aluminio se mezclaron y se les agregó la solución de carbonato de sodio. Una

vez mezcladas las tres soluciones, se pusieron bajo sonicación por 20 minutos aproximadamente, para posteriormente ajustar el pH en un rango de 9-10 con hidróxido de sodio (NaOH), para luego ponerse bajo agitación por 1 hora, el valor de pH que se logró al agregar el NaOH se encuentra en la **Tabla 7**, así como todos los datos de la síntesis de los materiales de hidrotalcita. Esta mezcla se lavó y se filtró a vacío con abundante agua destilada a 50 °C. Una vez lavado y filtrado el precipitado, se secó en una estufa a 60 °C por 12 horas y se calcinó en una mufla a 400 °C por 4 horas. La temperatura de calcinación fue seleccionada tomando en cuenta a la literatura y a unas pruebas que se le realizaron a una hidrotalcita comercial PURAL MG 70 de Sasol Performance Chemicals. Dichos resultados se presentan en el capítulo de resultados.

Tabla 7 Datos experimentales de la síntesis de hidrotalcita.

Relación Mg/Al	Concentración de Mg(NO₃)₂•6H₂O, mol/L	Concentración de Al(NO₃)₃•9H₂O, mol/L	Concentración Na₂CO₃, mol/L	pH	Nomenclatura
3	0.15	0.050	1	10.07	HT 3
4	0.15	0.0375	1	10.50	HT 4
5	0.15	0.030	1	10.73	HT 5

3.3. Caracterización

3.3.1. Difracción de rayos -X (DRX)

Las fases cristalinas de los catalizadores se determinaron mediante la técnica de difracción de rayos -X. Se utilizó el difractómetro D2 PHASER de la

marca Bruker, el equipo fue proporcionado por el Laboratorio de Materiales II de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León, ubicado en la División de Estudios de Posgrados de dicha facultad.

3.3.2. Espectrometría infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

La técnica de FTIR fue utilizada para la identificación de los modos vibracionales presentes en la superficie de los catalizadores. Se utilizó un Espectrometro de FTIR Alpha II de Bruker ubicado en el Laboratorio de Materiales III de la F.C.Q. de la U.A.N.L.

3.3.3. Espectroscopia de infrarrojo por Transformadas de Fourier en modo de reflectancia difusa (DRIFTS)

Se utilizó la técnica de DRIFTS para identificar la naturaleza de los sitios catalíticos de la hidroxiapatita e hidrotalcita con moléculas prueba de dióxido de carbono para los sitios básicos y piridina para los sitios ácidos.

Se utilizó un espectrómetro de FTIR Vector 22 de Bruker ubicado en el Laboratorio de Síntesis de Reacciones Catalíticas y Termodinámica de Superficies de la F.C.Q. de la U.A.S.LP. Los experimentos fueron realizados una celda de reacción de alta temperatura de Harrick Scientific posicionada en un accesorio para reflectancia difusa llamada “Mantis Religiosa”. Todos los

espectros se obtuvieron codificando y promediando 150 escaneos con una resolución espectral de 4 cm^{-1} .

3.3.3.1. Identificación de la naturaleza de sitios ácidos y básicos mediante DRIFTS

Se realizó un pretratamiento desde temperatura ambiente (25 °C) hasta 400 °C con un flujo de 30 cm³/min de nitrógeno utilizando una rampa de calentamiento de 10 °C/min [74]. El flujo de N₂ se alimentó por 15 minutos para después llevar a cabo un proceso de oxidación a 400 °C bajo un flujo de O₂ por 1 hora. Se enfrió hasta temperatura ambiente y realizó la adsorción de piridina por 30 minutos utilizando el flujo de N₂ como gas acarreador. En el caso del CO₂, se dejó fluir este gas por 30 minutos con un flujo de 30 cm³/min.

Las moléculas de CO₂ y piridina que quedaron fisisorbidas en la superficie de los catalizadores fueron desorbidas con un flujo de N₂ por 15 minutos, después se prosiguió con un barrido de temperatura con una rampa de 10 °C/min, desde 25 °C hasta 400 °C. La toma de espectros se hizo con las siguientes temperaturas: 25, 100, 200, 300, 350 y 400 °C después de esperar de 10-15 minutos de estabilización. La toma de los espectros se hizo en el proceso de enfriamiento después de la oxidación y en el barrido de temperatura después de la adsorción de la molécula prueba. Los espectros de infrarrojo tomados después de la adsorción de la molécula prueba fueron restados a los espectros de referencia que se tomaron antes del proceso de adsorción de la molécula prueba.

El diagrama general del proceso de DRIFTS se muestra en la **figura 3**:

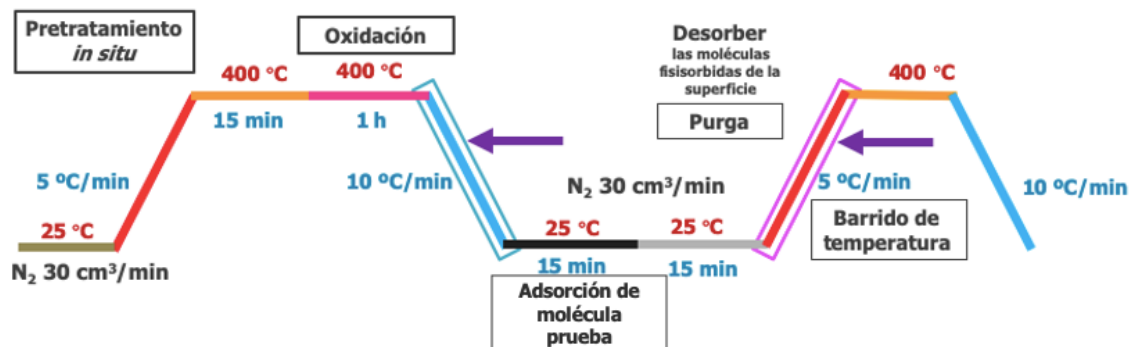


Figura 3 Esquema general de la metodología del DRIFTS

3.3.4. Espectrometría Raman

Se utilizó la técnica de Espectrometría Raman para la identificación de los modos vibracionales presentes en la superficie de los catalizadores de hidroxiapatita como técnica complementaria del FTIR.

3.3.5. Fisorción de nitrógeno

El método BET se utilizó para calcular el área superficial de los catalizadores a partir de la isoterma de adsorción en el rango de presión relativa de 0.05 a 0.30. Se pre-trataron alrededor de 5 mg de catalizador a 400 °C por 2 horas antes de la fisorción de nitrógeno líquido a 77 K para así eliminar cualquier humedad presente en las muestras. El equipo fue proporcionado por el Laboratorio de Síntesis de Reacciones Catalíticas y Termodinámica de Superficies de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí y por el Laboratorio de Materiales III de La F.C.Q. de la U.A.N.L.

3.3.6. Microcalorimetría de adsorción

La microcalorimetría de adsorción es el método más completo y confiable para la determinación simultánea del número y la fuerza (calor diferencial) de sitios de adsorción en superficies catalíticas. Para la obtención de la densidad y fuerza de los sitios básicos se utilizó como molécula prueba al dióxido de carbono [5], [59], [81]. El Microcalorímetro Tian-Calvet utilizado fue proporcionado por el Laboratorio de Síntesis de Reacciones Catalíticas y Termodinámica de Superficies de la F.C.Q. de la U.A.S.L.P.

Para la microcalorimetría se pesó 0.60 g de catalizador, se hizo pastilla en una prensa y se trituró para así reducir problemas de transferencia de calor. Se realizó un pretratamiento a 400 °C por 2 horas para eliminar la humedad e impurezas de la muestra y para la activación del catalizador, y se llevó a cabo un proceso de oxidación a la misma temperatura por 1 hora.

La adsorción de las moléculas pruebas se realizó a 200 °C para asegurar que los calores de adsorción obtenidos sean por medio de un proceso de quimisorción en los materiales y no por fisorción. Se realizaron dosis de CO₂ a la muestra para adquirir los calores de adsorción de cada catalizador y así obtener la densidad de los sitios básicos.

3.3.7. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

La técnica de TEM fue empleada para observar la morfología de las partículas de los materiales. Las micrografías TEM fueron obtenidas con el equipo de TEM Tecnai (F30) en el Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica.

3.3.8. Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos-X (XPS)

La técnica de XPS fue utilizada para ayudar a encontrar un valor cuantitativo de las especies presentes en la superficie de los materiales sintetizados, para así tener un valor aproximado de la relación molar superficial de Ca/P o Mg/Al de cada catalizador. El equipo utilizado fue proporcionado por la Facultad de Ingeniería Mecánica Eléctrica de la UANL con un modelo de equipo K-Alpha, Thermo Scientific Inc. con una radiación monocromatizada de Al $K\alpha$ ($E=1486.68$ eV).

CAPÍTULO 4

4. RESULTADOS

4.1. Hidroxiapatita

4.1.1. Difracción de Rayos-X

En la metodología se estipuló que los catalizadores de HAP con relaciones molares de Ca/P de 1.65-1, 1.67-1 & 1.70-1 fueron sintetizados en un rango de pH entre 9-10 & los de 1.65-2, 1.67-2 y 1.70-2 con un rango de pH 10-11 (los valores exactos se encuentran plasmados en las **Tablas 5 & 6** en las páginas 30 & 31) En los patrones de difracción de los catalizadores de óxidos de calcio y fosforo (HAP, Ca/P), presentados en las **Figuras 4 & 5**, se pueden observar distintos planos cristalinos característicos de la fase hidroxiapatita, los principales son: (211) 31.8°, (112) 32.2° & (300) 32.9° [48], [82], [83]. Los picos de difracción coinciden con el sistema hexagonal de un grupo espacial $P6_3/m$ con los parámetros cristalográficos: $a= 9.418 \text{ \AA}$, $c= 6.881 \text{ \AA}$, $b= 120^\circ$, (JCPDS No. 9-432). La fase cristalina hidroxiapatita fue confirmada en todos los catalizadores

de HAP a sus diferentes relaciones molares de Ca/P (1.65, 1.67 y 1.70) mediante la técnica de Difracción de rayos X.

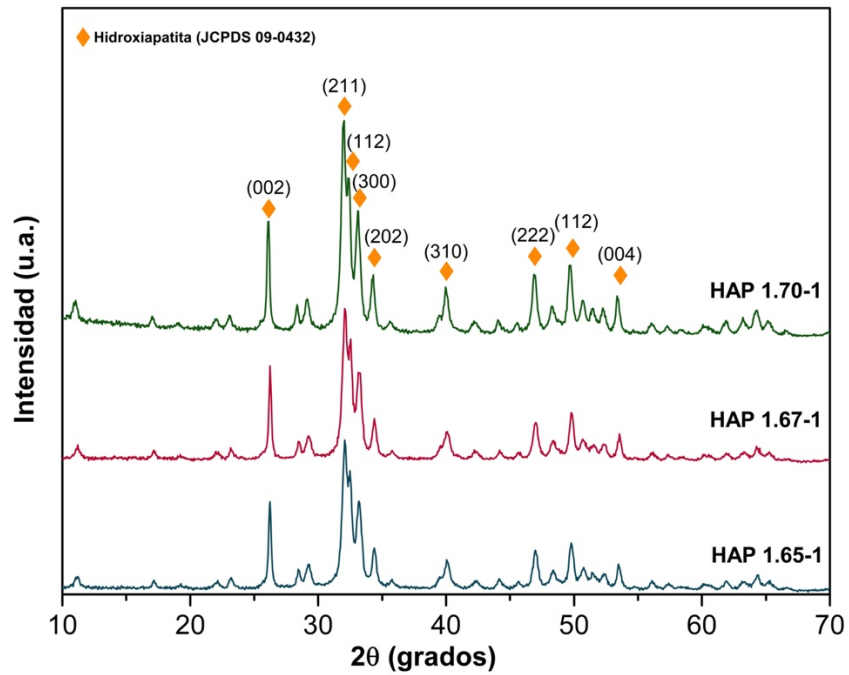


Figura 4 Difractogramas de HAP 1.65-1, 1.67-1 & 1.70-1

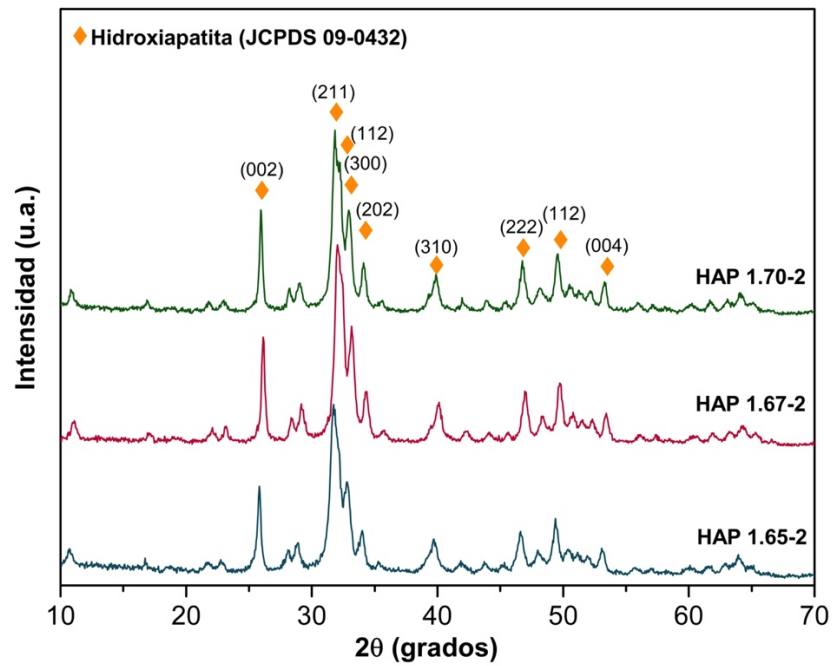


Figura 5 Difractogramas de HAP 1.65-2, 1.67-2 & 1.70-2

4.1.1.1 Cambio en la cristalinidad de la hidroxiapatita al variar el pH

Los patrones de difracción de la hidroxiapatita presentan un ligero cambio en la forma de los picos principales que se encuentran entre 31° y 33° de 2θ , esto se puede observar detalladamente en la **Figura 6a y 6b**, en la cual se comparan los difractogramas de HAP 1.67-1 (pH = 9.339) vs HAP 1.67-2 (pH = 10.665) y los difractogramas de HAP 1.70-1 (pH = 9.624) vs HAP 1.70-2 (pH = 11.023), respectivamente, en los cuales el pico (211) empieza a traslaparse con el pico (112) en los catalizadores que fueron sintetizados con un valor de pH más elevado (HAP 1.67-2 y HAP 1.70-2), e incluso, pierden intensidad, como en el caso de la HAP 1.70-2, esto debido a que el pH utilizado en esta síntesis fue de 11.023 vs el valor utilizado en HAP 1.70-1 (pH = 9.624). El cambio en la cristalinidad de la hidroxiapatita por el nivel de pH fue el único cambio representativo en los difractogramas. Esto indicaría que el crecimiento de los cristales de hidroxiapatita se ve dificultado a medida que aumenta el nivel de pH empleado en la síntesis, esto debido a que especies de PO_4^{3-} precipitan en mayor medida al aumentar el valor de pH y estas especies presentan una estructura amorfa [55, 84–85].

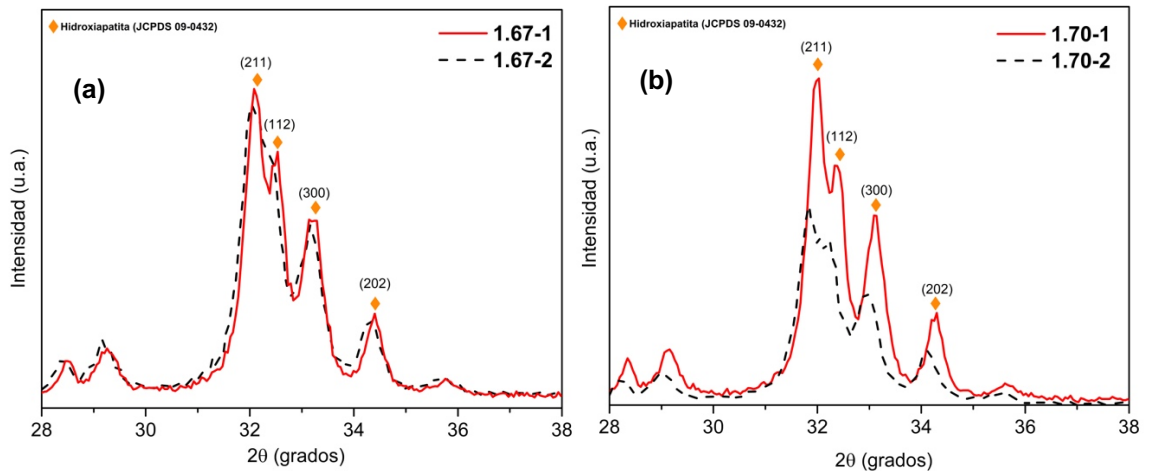


Figura 6 Comparación de patrones de difracción de DRX de (a) HAP 1.67 y (b) HAP 1.70 a diferentes valores de pH

4.1.2. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

La morfología de los catalizadores de hidroxiapatita HAP 1.65-2, HAP 1.67-2 & HAP 1.70-2 fue obtenida a través de la técnica de TEM. En las micrografías mostradas en la **Figura 7 (a, b & c)** se aprecia que la morfología de estos materiales es alargada y no hay un cambio significativo entre las tres relaciones molares de Ca/P de cada hidroxiapatita.

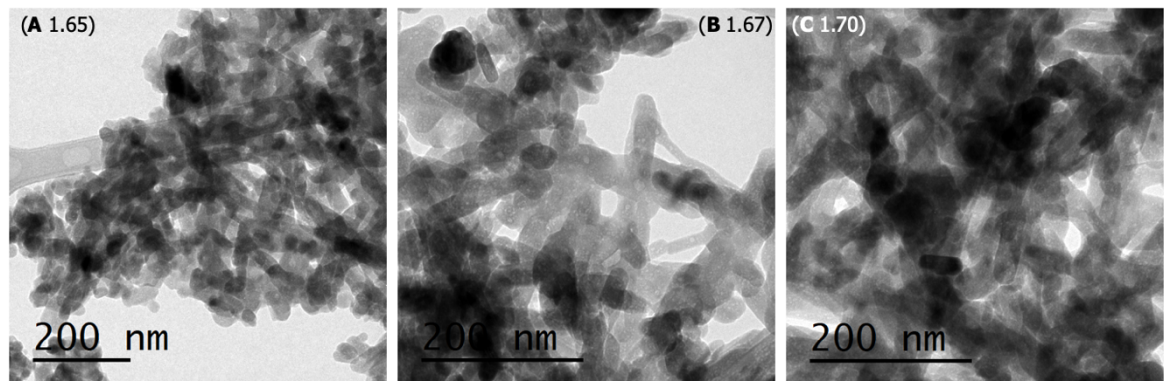


Figura 7 Micrografías de TEM de catalizadores de HAP a diferentes relaciones molares de Ca/P (A 1.65), (B 1.67) & (C 1.70).

4.1.3. Espectroscopia Raman

En la **Figura 8** se presentan los espectros Raman de los catalizadores de HAP (Ca/P 1.65-2, 1.67-2 y 1.70-2), en donde se puede observar una banda característica del modo vibracional del estiramiento simétrico del grupo tetraédrico de los enlaces P-O (ν_1 PO₄) a un desplazamiento Raman de 960 cm⁻¹ fue encontrada en los espectros Raman. Las bandas a 576, 589 y 605 cm⁻¹ son atribuidas al modo de flexión triplemente degenerado de los enlaces O-P-O (ν_4 PO₄), y a 1028, 1045 y 1074 cm⁻¹ están presentes las bandas del modo de estiramiento asimétrico triplemente degenerado de los enlaces P-O (ν_3 PO₄), los cuales también son característicos de este tipo de materiales [86–88]. Estos resultados fueron complementados con la técnica de FTIR.

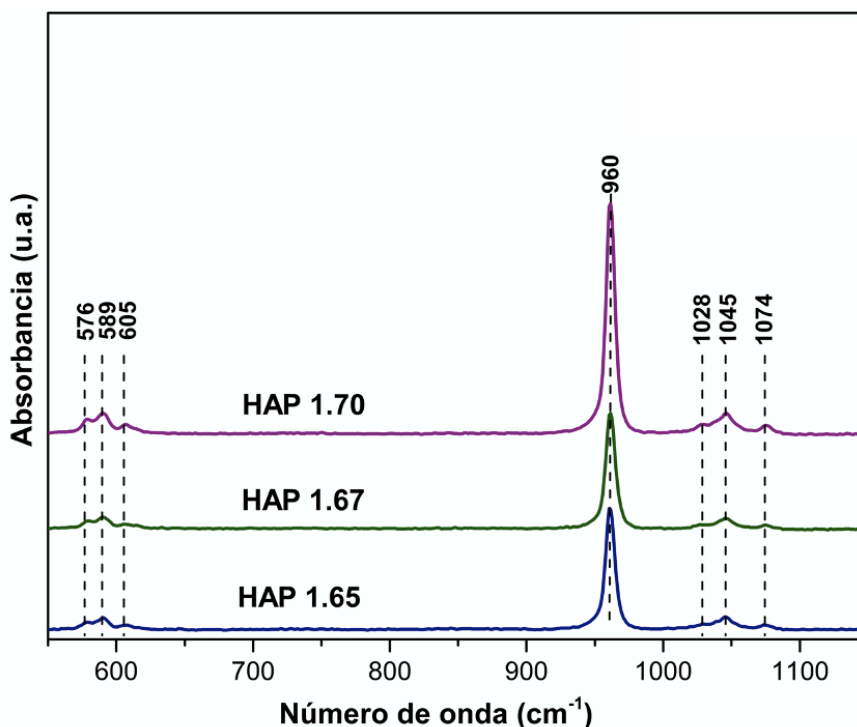


Figura 8 Espectros Raman de hidroxiapatita a diferentes relaciones molares de Ca/P.

4.1.4. Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)

Los espectros de infrarrojo de los catalizadores de hidroxiapatita a las tres diferentes relaciones molares de Ca/P 1.65-2, 1.67-2 y 1.70-2 se muestran en la **Figura 9a**, estos presentan las bandas correspondientes a los modos vibracionales de las especies trivalentes aniónicas de fosfato presentes en la hidroxiapatita 1091 y 1026 ($\nu_3 \text{PO}_4^{3-}$), una banda a 960 cm^{-1} ($\nu_1 \text{PO}_4^{3-}$) del estiramiento simétrico P-O y las bandas 561, 600 & 633 cm^{-1} que corresponden a los modos vibracionales de flexión de los enlaces de O-P-O ($\nu_2 \text{PO}_4^{3-}$) [89–92]. La presencia de estos modos vibracionales correspondientes al PO_4^{3-} presente en el material, indicaría la existencia de sitios ácidos de naturaleza Lewis, esta presunción fue confirmada mediante adsorción de piridina por IR-DRIFTS en la sección 4.1.5. Por otra parte, en la **Figura 9b**, se observa la región del espectro entre 3000-4000 cm^{-1} , en donde las señales presentes entre 3500 y 3700 cm^{-1} , corresponden a los modos vibracionales asignados a los grupos funcionales hidroxilo (OH^-), asignados a los OH^- del enrejado de la estructura de la hidroxiapatita. Estos OH^- en la estructura de la HAP indicarían la presencia de sitios básicos de tipo Brønsted, esto se corroboró con la técnica de IR-DRIFTS mediante la adsorción de CO_2 en la sección 4.1.6.

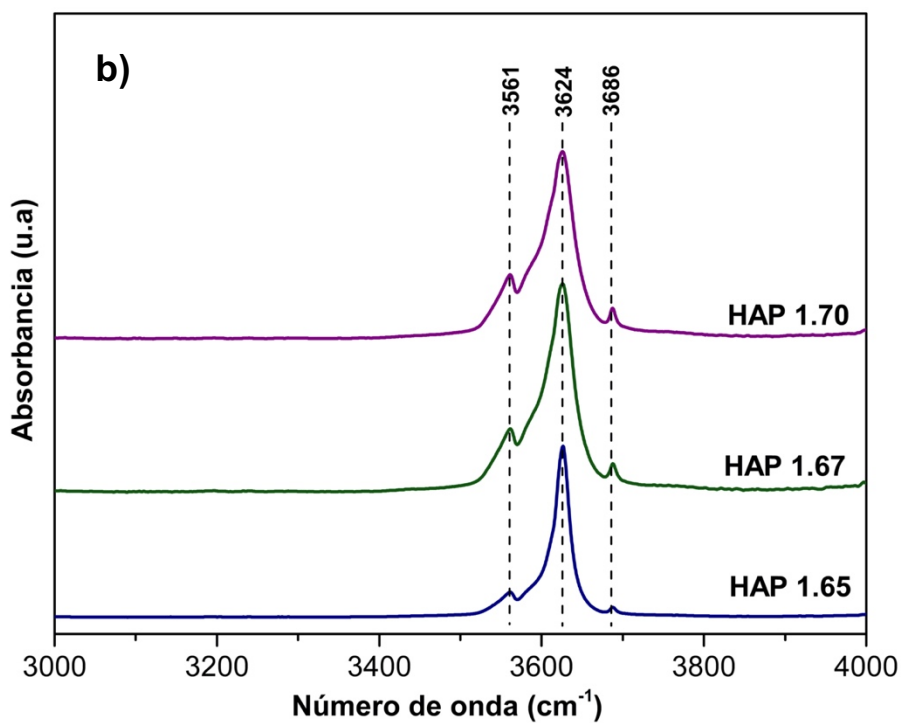
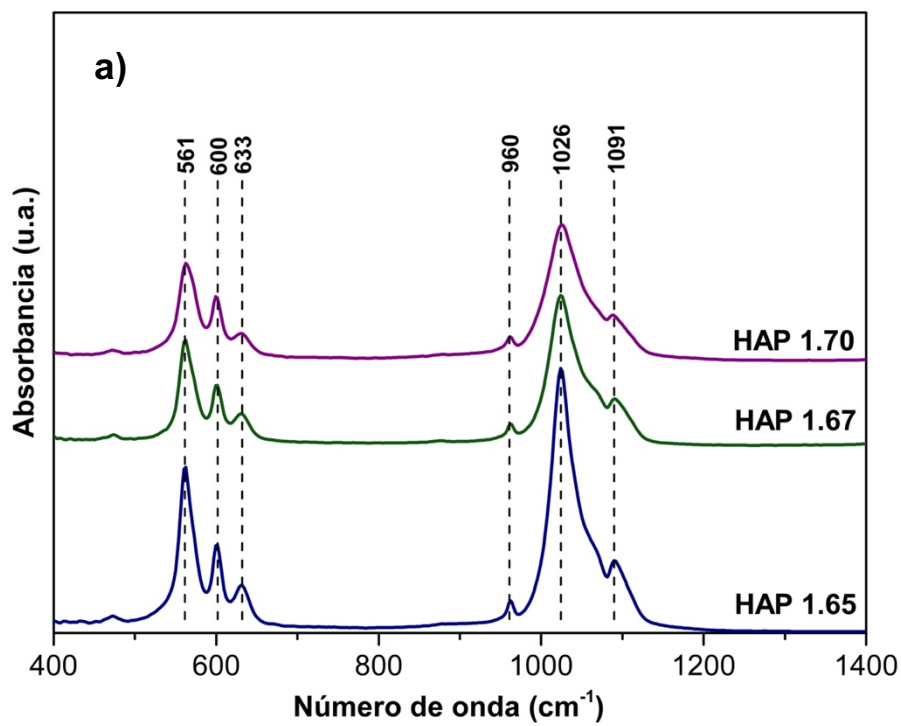


Figura 9 Espectros de infrarrojo de hidroxiapatita con relaciones molares Ca/P 1.65, 1.67 y 1.70, a) región de 400-1400 cm^{-1} y b) región de 3000-4000 cm^{-1} .

4.1.5. Identificación de sitios ácidos en HAP mediante adsorción de piridina por DRIFTS.

La identificación de la naturaleza de los sitios ácidos en los catalizadores de HAP fue realizada con la técnica de DRIFTS. El procedimiento seguido se encuentra en el apartado **3.3.3.1** en el capítulo de metodología. Los espectros de IR resultantes de la resta de los espectros tomados después y antes de la adsorción de la molécula prueba se muestran en las **Figuras 11, 12 & 13**. Los espectros presentaron cuatro bandas relacionadas a los modos vibracionales correspondientes a la interacción de la piridina con los materiales de hidroxiapatita. Las bandas presentes a $\approx 1444, 1491, 1576$ y 1598 cm^{-1} son asociadas a sitios ácidos de tipo Lewis. La ausencia de una banda a 1545 cm^{-1} indica que ninguno de los catalizadores de hidroxiapatita presentan sitios ácidos de tipo Brønsted [56, 74, 93–96]. Esta información obtenida al adsorber una molécula prueba para identificar la naturaleza de los sitios ácidos en los materiales de hidroxiapatita, corroboró la suposición que se hizo en las secciones **4.1.3 & 4.1.4**. Donde se sugirió la existencia de sitios ácidos de naturaleza Lewis por los modos vibracionales observados mediante Espectroscopía Raman e IR.

La molécula de piridina coordinada a los sitios ácidos de Lewis se absorben en los sitios de PO_4^{3-} de la hidroxiapatita. La representación de esto se encuentra en la **figura 10**, la cual es una adaptación de la estructura molecular presentada en EPRUI Biotech [97]:



Figura 10 Representación de la adsorción de piridina en los sitios ácidos de la HAP.

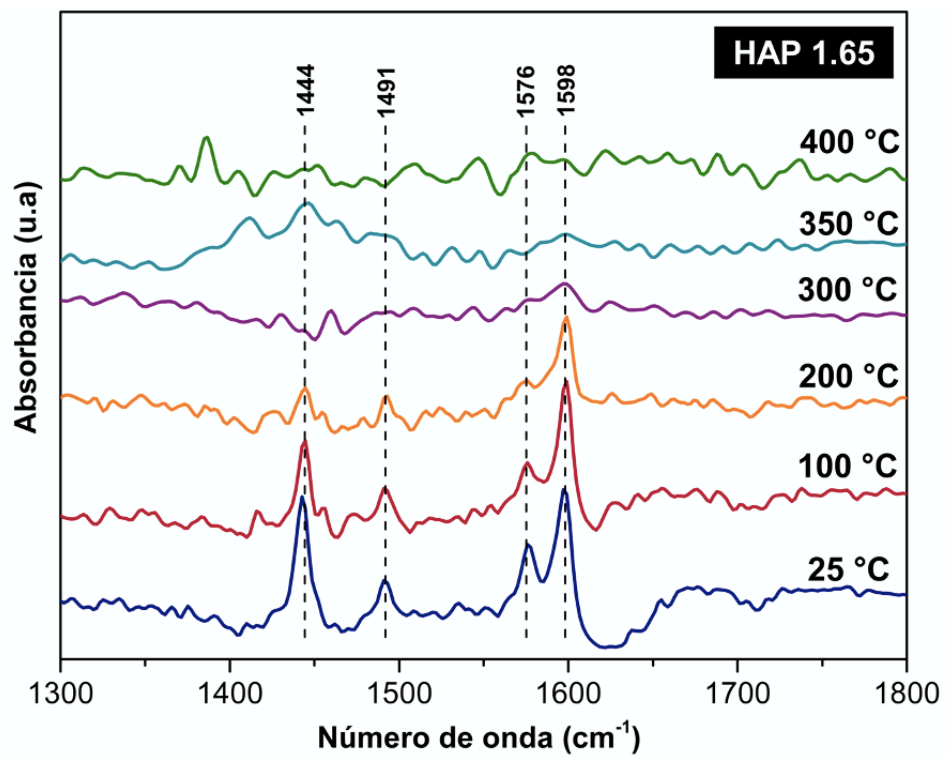


Figura 11 DRIFTS de la adsorción de piridina en hidroxapatita 1.65.

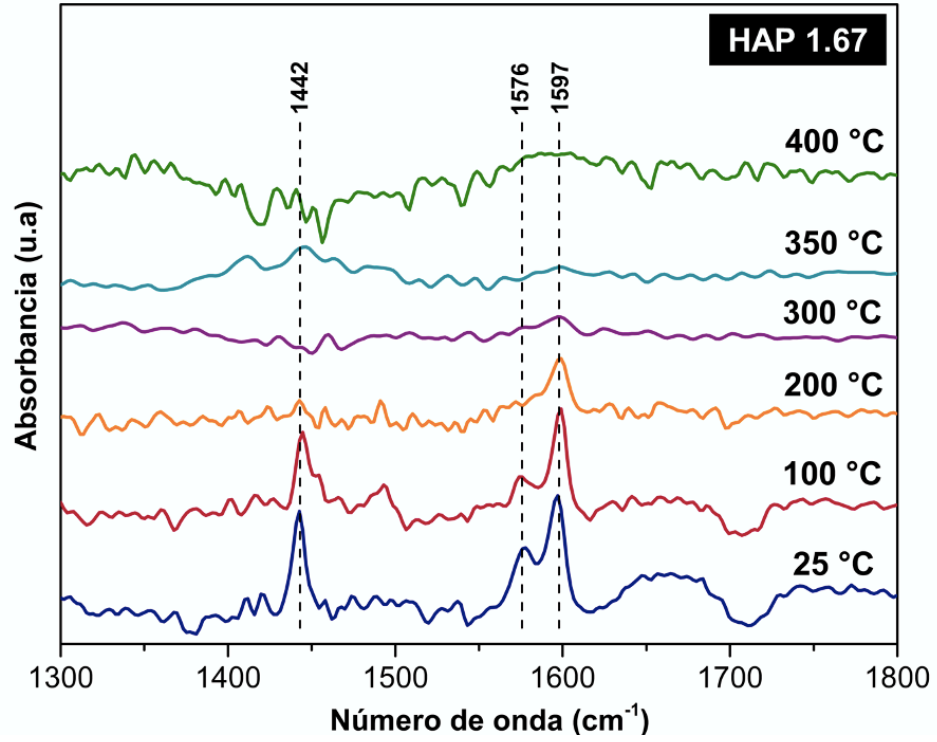


Figura 12 DRIFTS de la adsorción de piridina en hidroxiapatita 1.67.

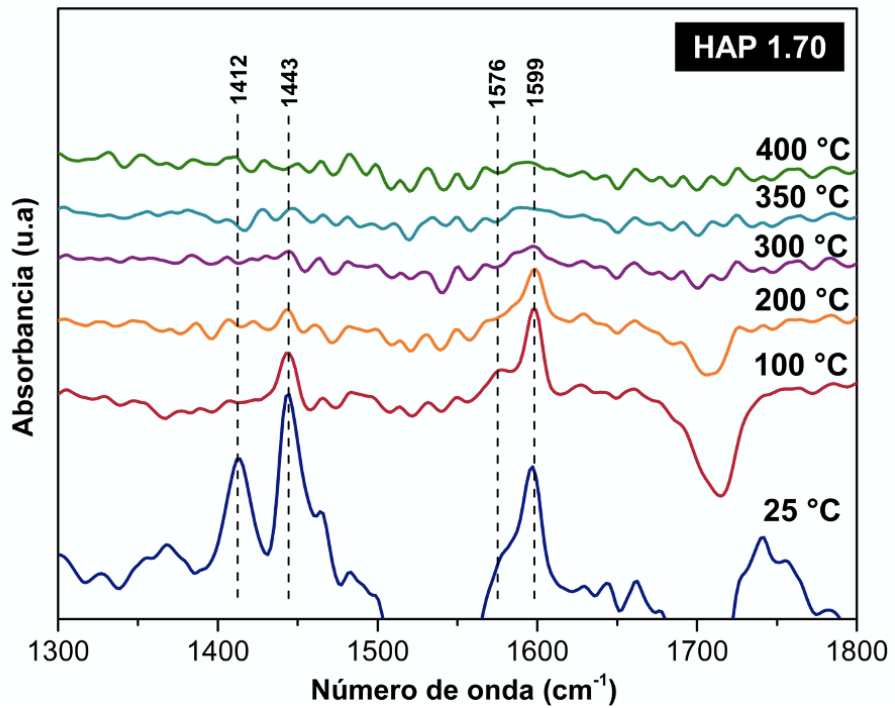


Figura 13 DRIFTS de la adsorción de piridina en hidroxiapatita 1.70.

Los tres catalizadores de HAP presentan el mismo comportamiento; las bandas asignadas a los sitios ácidos de tipo Lewis. A partir de los espectros de infrarrojo podemos obtener información cualitativa de los sitios ácidos en los catalizadores de hidroxiapatita de las relaciones molares Ca/P 1.65, 1.67 & 1.70. El comportamiento de las señales de estos espectros cambian con respecto a la estabilidad térmica de los sitios ácidos presentes en la estructura de la hidroxiapatita, estas señales desaparecen gradualmente al aumentar la temperatura y desaparecen por completo a 300 °C lo que indicaría que los sitios ácidos de las hidroxiapatitas son de fuerza intermedia y débil [56]. Estos sitios ácidos de la HAP están representados en la **figura 14**. La cantidad de los sitios ácidos dependen de la relación molar de Ca/P seleccionados en la síntesis de los catalizadores. A mayor relación molar Ca/P la densidad de los sitios ácidos disminuye [4].

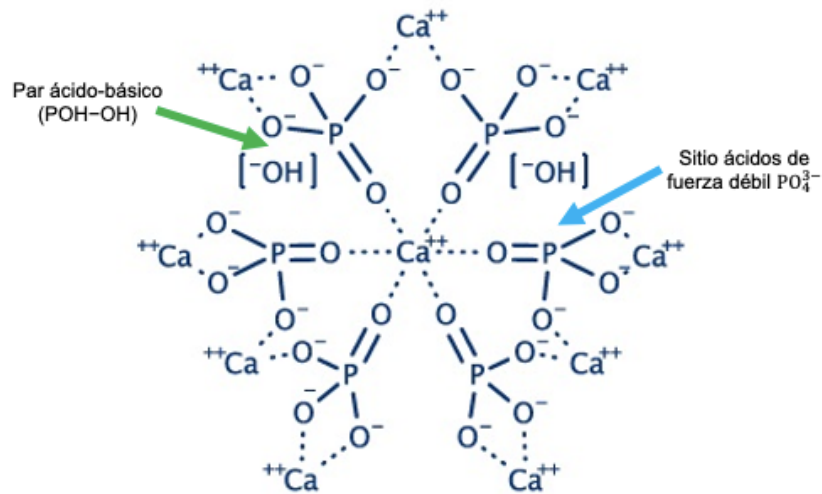


Figura 14 Representación de los sitios ácidos presentes en la HAP.

4.1.6. Identificación de sitios básicos en HAP mediante adsorción de CO₂ por DRIFTS.

La identificación de la naturaleza de los sitios básicos en los catalizadores de hidroxiapatita se llevó a cabo con CO₂ como molécula prueba, utilizando el procedimiento descrito en la metodología en la sección 3.3.3.1. Los espectros de IR resultantes de la resta de los espectros tomados después y antes de la adsorción del CO₂ en los materiales se muestran en las **Figuras 11, 12 & 13**.

Al llevar a cabo el proceso de adsorción de dióxido de carbono a temperatura ambiente en los tres materiales de hidroxiapatita 1.65-2, 1.67-2 & 1.70-2, se encontró una señal a 2350 cm⁻¹ correspondiente al CO₂ fisisorbido en la superficie de los catalizadores.

Bandas correspondientes a los modos vibracionales asignadas a especies de carbonato bidentado (b-CO₃) a ≈ 1369 y 1597 cm⁻¹, estas especies presentes en los tres catalizadores de HAP son correspondientes al par ácido-básico de estos materiales. La existencia de esas especies en las hidroxiapatitas no son abundantes y son de fuerza débil, por esta razón las bandas asignadas a estas en el espectro de IR son débiles y estas señales desaparecen al incrementar la temperatura (ver **figuras 17, 18, & 19**) [74], [98].

Por otra parte, los espectros de IR de los tres materiales de hidroxiapatita mostraron señales a ≈ 1412 y 1444 cm⁻¹ asignada a la interacción de grupos CO₃²⁻ en OH⁻ de la estructura de los materiales. Estos carbonatos son clasificados como carbonatos de bulto tipo A y son correspondientes a sitios básicos de tipo Brønsted. Las señales de estos sitios son intermedias y desaparecen a una

elevada temperatura ($\approx 1412 \text{ cm}^{-1}$, @300 °C) [74], [89], [92]. Este comportamiento es observado en los espectros de IR de los tres catalizadores. Adicionalmente, señales de bicarbonatos (HCO_3) fueron detectadas a $\approx 1711 \text{ cm}^{-1}$ en los espectros de IR de los tres materiales de hidroxiapatita. Las especies de bicarbonatos monodentados en las HAPs son asignados sitios básicos de naturaleza Brønsted, estos sitios presentan una señal fuerte en los espectros de IR, la cual desaparece por completo a 300 °C, indicando que los sitios son de fuerza intermedia/alta [74], [89]. La presencia de otra señal asignada a los bicarbonatos, en este caso bicarbonatos bidentados (b-HCO_3) a $\approx 1624 \text{ cm}^{-1}$, no es posible de ser asignada con seguridad debido al traslapamiento de las señales en los espectros en la región de $1600\text{-}1650 \text{ cm}^{-1}$ [74].

Sitios básicos de naturaleza Lewis fueron observados en los tres espectros de IR de las HAPs en señales de ≈ 1457 y 1533 cm^{-1} . Estas señales son asignadas a los modos vibracionales de la interacción de grupos CO_3^{2-} en PO_4^{3-} . Este tipo de carbonatos son llamados carbonatos de bulto tipo B. Las señales correspondientes a los sitios básicos Lewis son fuertes y débiles y empiezan a desaparecer a temperaturas mayores a 300 °C [74], [89], [98]. Los sitios básicos de la HAP están representados en la **figura 15**. La cantidad de los sitios básicos dependen de la relación molar de Ca/P seleccionados en la síntesis de los catalizadores. A mayor relación molar Ca/P la densidad de los sitios básicos aumenta, esto se pudo corroborar por medio de microcalorimetría de adsorción de CO_2 , esta información se encuentra más adelante en el trabajo presente.

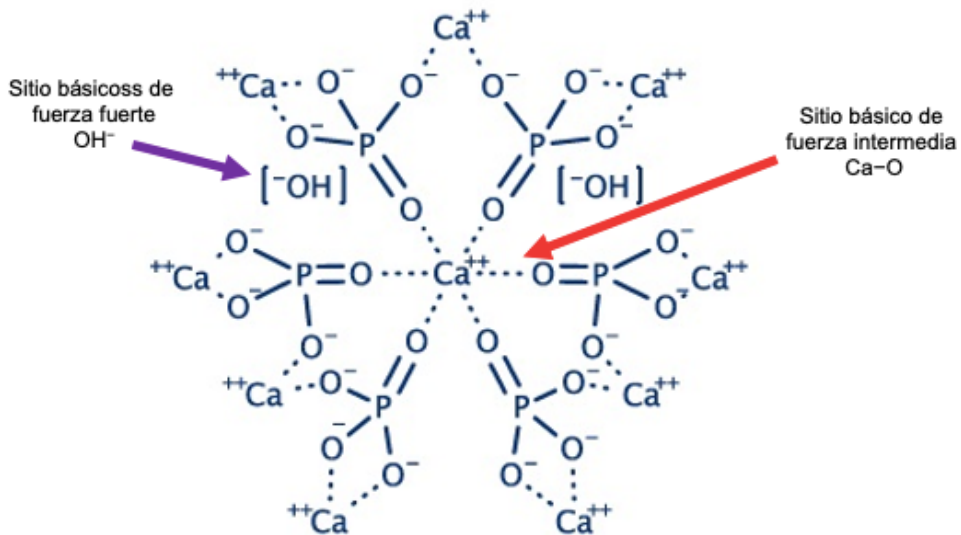


Figura 15 Representación de los sitios básicos en los catalizadores de HAP.

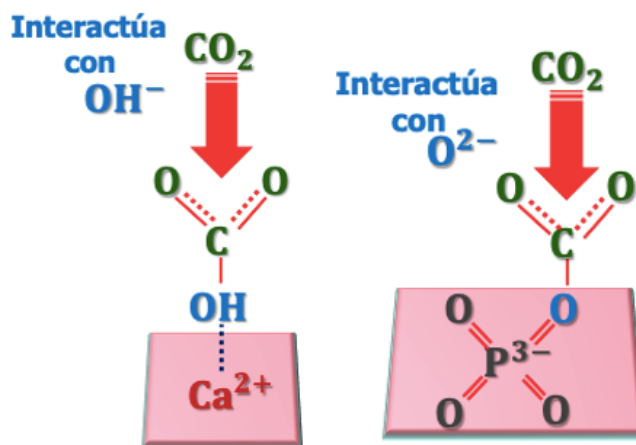


Figura 16 Representación de la adsorción de dióxido de carbono en los sitios básicos de HAP.

La **figura 16** es una representación de como se adsorbe el CO_2 en la superficie de los materiales de hidroxiapatita, interactuando ya sea con los OH^- del material o con los oxígenos del grupo fosfato.

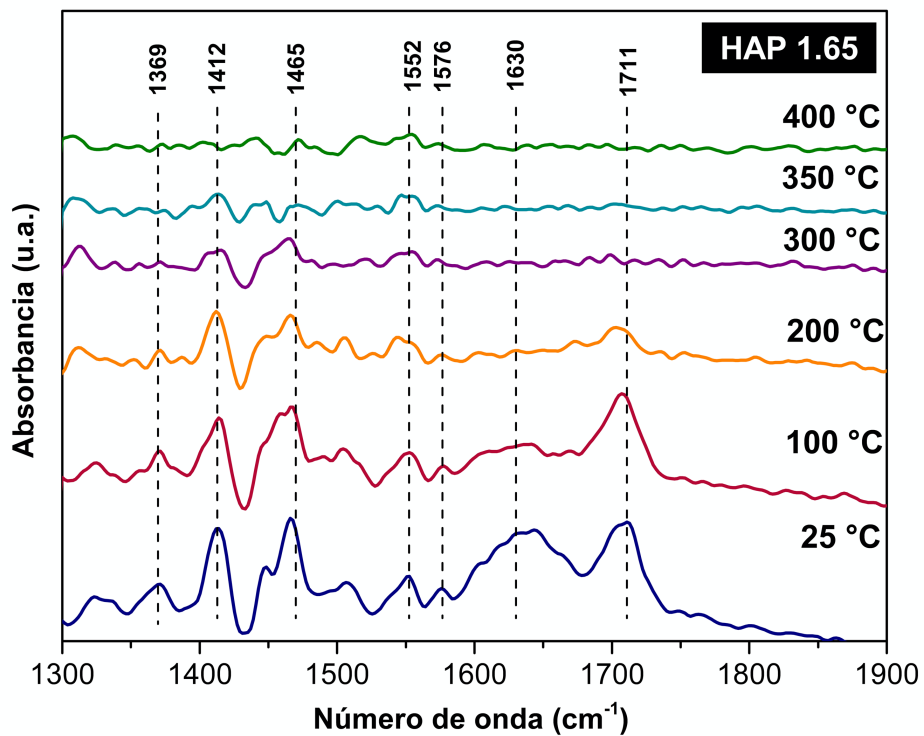


Figura 17 DRIFTS de la adsorción de dióxido de carbono en hidroxiapatita 1.65.

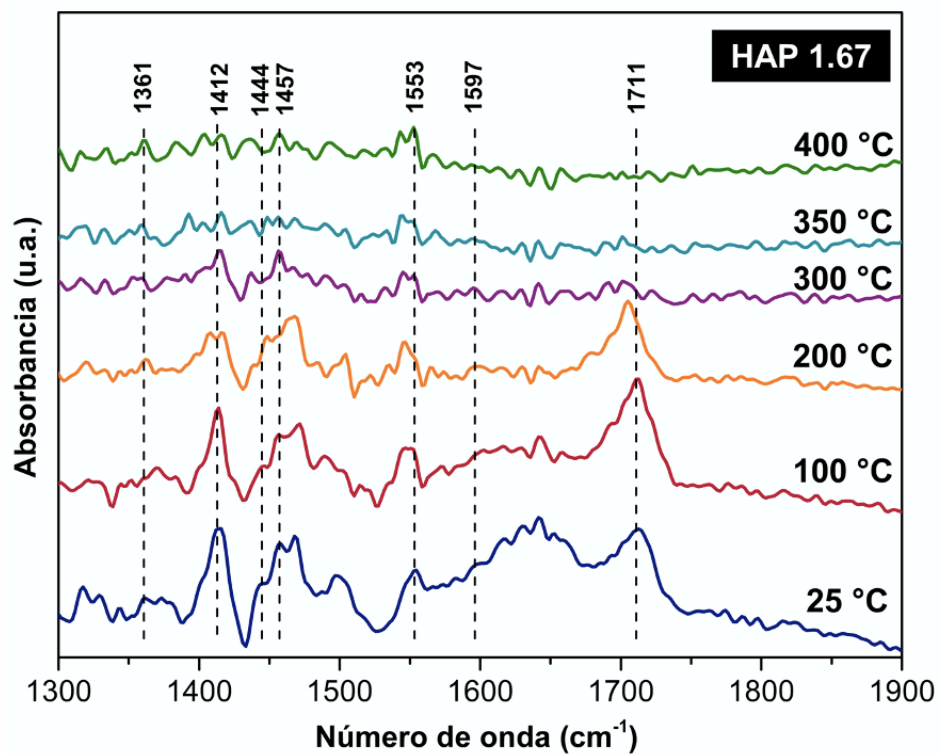


Figura 18 DRIFTS de la adsorción de dióxido de carbono en hidroxiapatita 1.67.

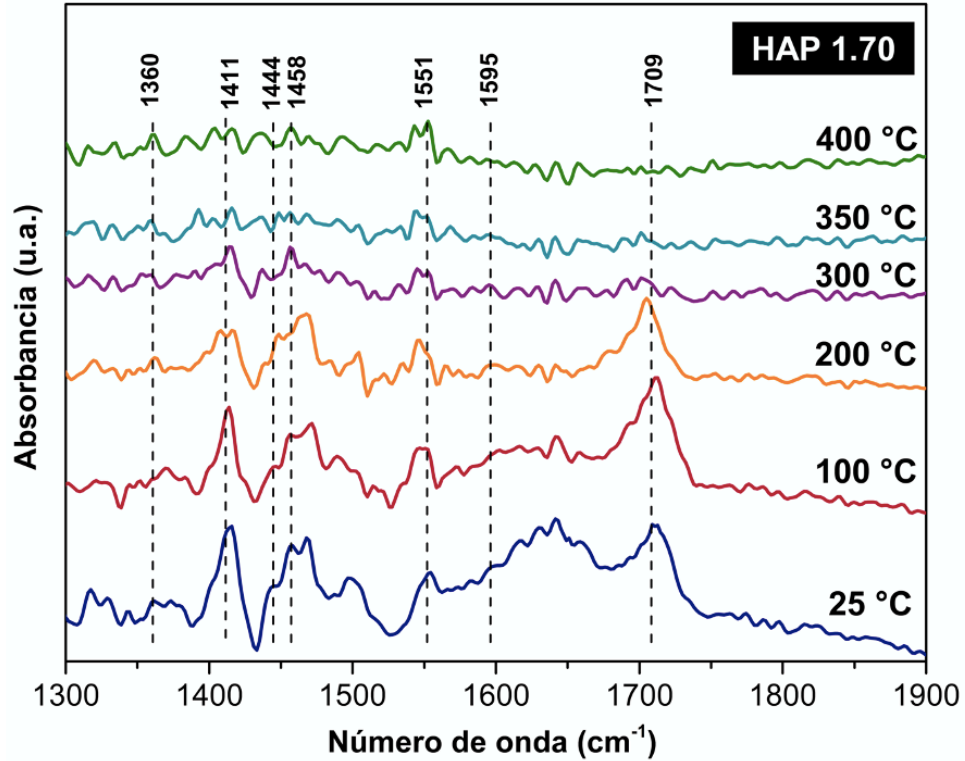


Figura 19 DRIFTS de la adsorción de dióxido de carbono en hidroxiapatita 1.70.

4.1.7. Microcalorimetría de adsorción

La adsorción de CO_2 por microcalorimetría fue utilizada para proporcionar una medida directa de la cobertura superficial y la fuerza de los sitios básicos de los catalizadores de hidroxiapatita a sus diferentes relaciones molares de Ca/P (1.65-2, 1.67-2 & 1.70-2). Los resultados obtenidos mediante esta técnica son mostrados en la **figura 20**.

El catalizador de hidroxiapatita 1.65-2 presentó una cobertura total de sitios básicos de $12.57 \mu\text{mol/g}$ y un primer calor de adsorción de 155.19 kJ/mol . La densidad de sitios básicos de fuerza fuerte ($Q_{\text{ads}} > 150 \text{ kJ/mol}$) encontrada fue de $0.18 \mu\text{mol/g}$, estos sitios presentes en los materiales de HAP propiciarían las

reacciones de hidrogenación y no son tan abundantes [4]. La densidad de sitios de fuerza intermedia (100-150 kJ/mol) fue 0.74 $\mu\text{mol/g}$, estos sitios son necesarios para que puedan llevarse a cabo reacciones de deshidrogenación [4]. De igual forma, se encontró una densidad de sitios de fuerza débil ($Q_{\text{ads}} < 100$ kJ/mol) de 11.65 $\mu\text{mol/g}$, la presencia de estos se pueden asociar a los sitios básicos del par ácido-básico observados por DRIFTS con adsorción de CO_2 , estos sitios promoverían reacciones de condensación aldólica. La presencia de sitios básicos de fuerza intermedia es más abundante con respecto a los sitios de fuerza intermedia, pero es menor que los sitios de fuerza débil: densidad de sitios básicos débiles > intermedia > fuerte.

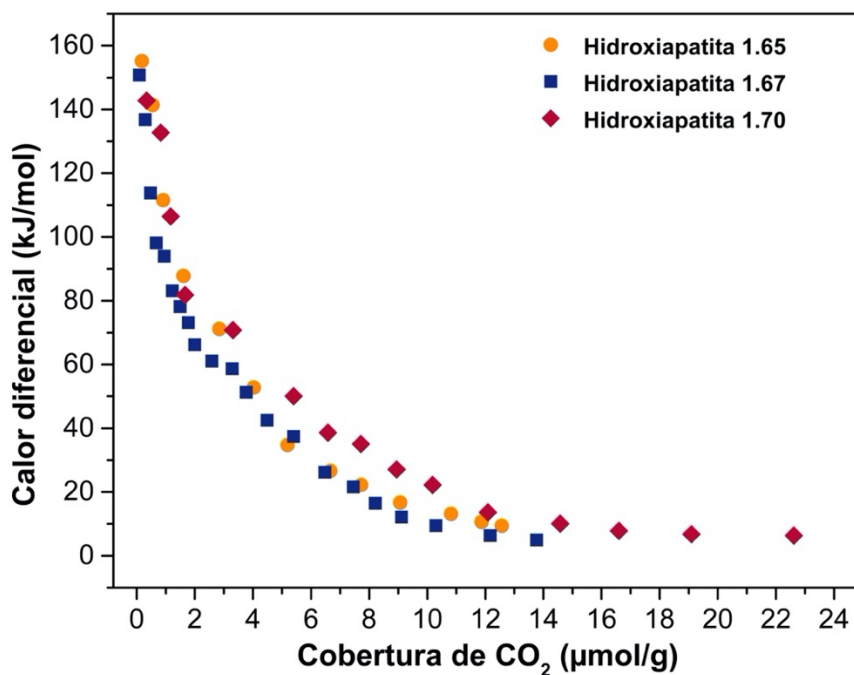


Figura 20 Calor diferencial vs Cobertura de dióxido de carbono en hidroxiapatita.

La HAP 1.67-2 presentó un primer calor de adsorción de 150.75 kJ/mol y una cobertura total de sitios básicos de 13.77 $\mu\text{mol/g}$. Por otra parte, la HAP 1.70-

2 presentó un calor de adsorción inicial de 142.76 kJ/mol y una cobertura total de sitios básicos de 22.62 $\mu\text{mol/g}$. En la **Tabla 8** (ver la siguiente página) se resumen los datos obtenidos a partir de la calorimetría de adsorción de CO_2 en las hidroxiapatitas; la cobertura total de CO_2 y las coberturas parciales de cada tipo de sitios (fuerza débil, intermedia y fuerte).

Como se puede observar en los valores obtenidos por microcalorimetría, la HAP 1.65-2 fue el material que mostró una menor cobertura de sitios básicos, pero una mayor cantidad de sitios básicos fuertes. Además, la HAP 1.70-2 no mostró calores de adsorción mayores a 150 kJ/mol, los cuales corresponden a sitios básicos de fuerza fuerte, mientras tanto, este fue el material con mayor cantidad de sitios básicos, siendo la mayoría sitios básicos de fuerza débil. Un aumento en la cobertura total de sitios básicos al incrementar la relación molar de Ca/P en los catalizadores de hidroxiapatita fue comprobada mediante la técnica de microcalorimetría de adsorción. No obstante, la mayor cantidad de sitios básicos de fuerza fuerte se encontró en la HAP con mejor relación molar Ca/P (1.65), y la cantidad de estos sitios de naturaleza fuerte, disminuyó al aumentar la relación molar. Sin embargo, la HAP 1.70-2 no presentó la existencia de sitios básicos de fuerza fuerte, pero sí una mayor cantidad de sitios básicos de fuerza intermedia, lo cual supondría que este catalizador sería más activo a reacciones de deshidrogenación debido a estos sitios básicos.

Tabla 8 Cobertura total y densidades de sitios fuertes, intermedios & débiles de catalizadores de hidroxiapatita a diferentes relaciones molares de Ca/P.

Catalizador	Cobertura total de CO ₂ (μmol/g)	Densidad de sitios básicos fuertes (μmol/g)	Densidad de sitios básicos intermedios (μmol/g)	Densidad de sitios básicos débiles (μmol/g)
HAP 1.65-2	12.57	0.18	0.73	11.65
HAP 1.67-2	13.77	0.10	0.38	13.29
HAP 1.70-2	22.62	0	1.17	21.45

4.1.7.1 Cobertura de sitios básicos al variar el pH: HAP 1.67-1 VS 1.67-2:

Se realizó microcalorimetría de adsorción a el catalizador de hidroxiapatita relación 1.67-1 (pH = 9.339) y el resultado obtenido fue comparado con el de la HAP 1.67-2 (pH 10.665) para observar la posible variación en la cobertura y fuerza de los sitios básicos al tener la misma relación molar teórica de Ca/P de 1.67, pero un valor de pH diferente al momento de llevar a cabo la precipitación en la síntesis de los materiales. En la **Figura 21** se muestra la comparación de las coberturas de CO₂ y de los calores diferenciales de ambos materiales. Un claro incremento en la cobertura total de sitios básicos se aprecia en la HAP 1.67-2 de 13.77 μmol/g vs HAP 1.67-1 de 2.16 μmol/g, donde la densidad de HAP 1.67-2 es 6.38 veces más que la de HAP 1.67-1. Este comportamiento es atribuído al pH de la síntesis, ya que al utilizar un valor elevado de pH al llevar a cabo la co-precipitación, especies de PO₄³⁻ & de HPO₄²⁻ se forman con mayor facilidad ya que son más estables en un rango de pH de 9-14, y son más abundantes al utilizar un valor de este intervalo más elevado. Estas especies de

fosfato son las que proveen de sitios ácidos & básicos de Lewis & de sitios básicos de Brønsted a los materiales de hidroxiapatita [55, 85].

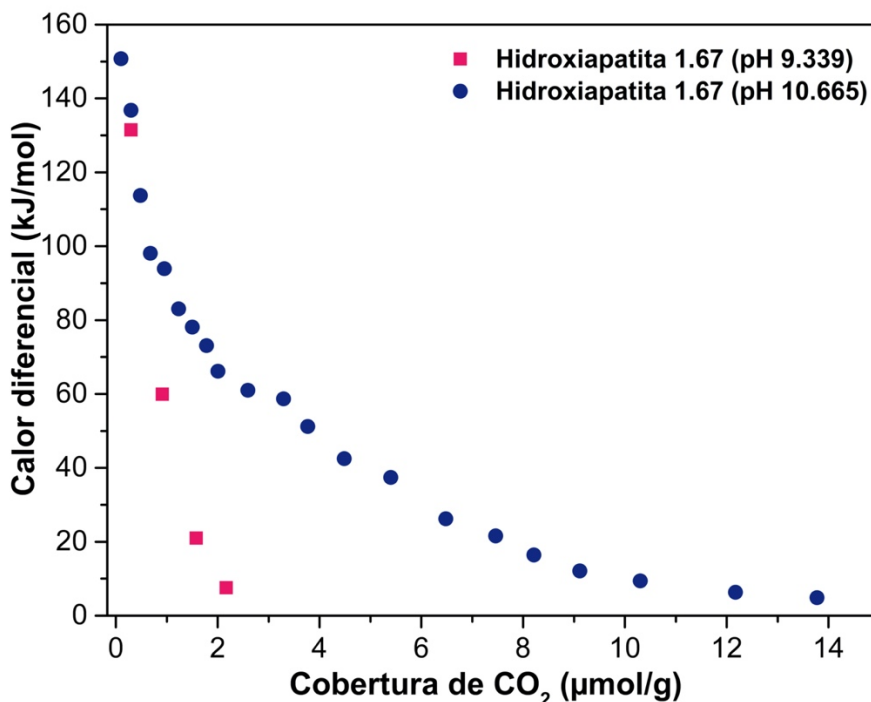


Figura 21 Comparación del Calor diferencial VS Cobertura de dióxido de carbono en HAP 1.67-1 & HAP 1.67-2.

4.1.8. Fisorción de nitrógeno

Las propiedades texturales de los catalizadores como el área superficial fueron calculadas por el método BET, estos resultados están enlistados en la **Tabla 9**. Se observó un área superficial mayor a 35 m²/g en las HAP 1.65-2 (35.97 m²/g) & HAP 1.67-2 (36.17 m²/g). Estos valores se encuentran en el rango de 35-40 m²/g reportados anteriormente en la literatura para estos materiales con estas relaciones molares de Ca/P [4, 51, 55]. Por otra parte, la HAP 1.70-2 presentó un área superficial menor a las otras dos hidroxiapatitas, de 31.39 m²/g, por el

momento no hay reportado un valor de área superficial de una hidroxiapatita sintetizada con la relación molar de Ca/P de 1.70. El diámetro de poro promedio fue calculado por el método de BJH y el valor de diámetro de poro promedio mayor fue la HAP 1.67-2, 23.30 nm, después la HAP 1.70-2, 20.65 nm y al final, HAP 1.65-2, 19.70 nm [4, 55].

Tabla 9 Área superficial (BET) & diámetro de poro promedio (BJH) de HAP a diferentes relaciones molares de Ca/P

Catalizador	Área superficial, m²/g	Diámetro de poro promedio, nm
HAP 1.65-2	35.97	19.70
HAP 1.67-2	36.17	23.30
HAP 1.70-2	31.39	20.65

4.1.9. Cobertura de sitios básicos vs área superficial

Se correlacionaron los datos obtenidos por microcalorimetría de adsorción de CO₂ (cobertura de sitios básicos, μmol/g), con los obtenidos por fisisorción de nitrógeno (área superficial m²/g), para así obtener un valor relacionado a la cantidad de sitios básicos por área superficial de catalizador (densidad de sitios básicos, μmol/m²). Al aumentar la relación molar Ca/P en los materiales de hidroxiapatita, aumenta la densidad superficial de sitios básicos. Este comportamiento era el esperado, ya que al aumentar la relación molar, la presencia de los sitios básicos debería de aumentar también. La **Tabla 10** & la **Figura 22** muestran las densidades de los catalizadores de HAP a las tres relaciones molares de Ca/P.

Tabla 10 Sitios básicos por área en hidroxiapatita a varias relaciones molares de Ca/P

Catalizador	Densidad de sitios básicos, $\mu\text{mol}/\text{m}^2$
HAP 1.65-2	0.35
HAP 1.67-2	0.38
HAP 1.70-2	0.72

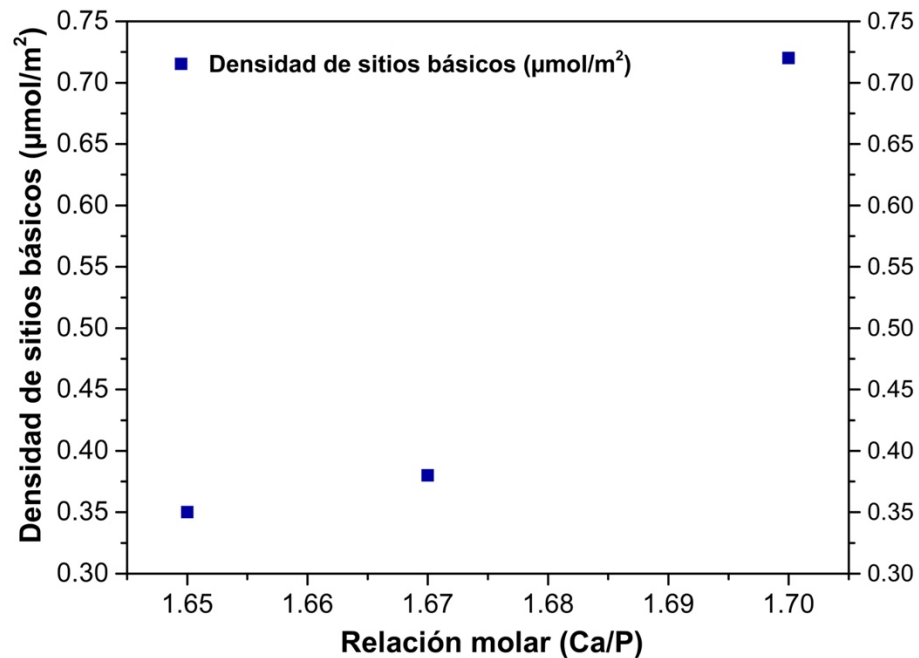


Figura 22 Densidad de sitios básicos de HAP a diferentes relaciones molares de Ca/P.

4.1.10. Relación molar superficial de Ca/P

Mediante la técnica de XPS se obtuvo la relación molar de Ca/P superficial de la hidroxiapatita y se comparó este resultado con los encontrados en la literatura. La HAP 1.67-2 tuvo un valor de Ca/P = 1.46, este valor es menor al propuesto en la síntesis de Ca/P = 1.67, pero es debido a que esta técnica proporciona un valor de cuantitativo de las especies presentes en la superficie del material y no un valor de bulto como otras técnicas analíticas. Esta relación

molar de Ca/P = 1.46 se espera que sea menor a una de bulto, ya que los iones de calcio que conforman la hidroxiapatita están relacionados a sitios básicos y estos no se encuentran tan disponibles de manera superficial.

La **Tabla 11** presenta el valor obtenido de relación molar Ca/P superficial mediante la técnica de XPS para la hidroxiapatita y valores encontrados en la literatura. Los valores obtenidos dependen del tipo y condiciones de síntesis del material. Tomando en cuenta estos valores, se podría asumir que la relación molar Ca/P de bulto de la HAP sintetizada tendría un valor entre 1.66 y 1.67. Esto tendría que ser corroborado por la técnica de ICP-OES.

Tabla 11 Relación molar Ca/P de hidroxiapatita

Relación molar Ca/P propuesta	Relación molar Ca/P superficial (XPS)	Relación molar Ca/P de bulto (ICP-OES)	Referencias
1.67	1.46	-	Trabajo actual
1.67	1.50	1.67	T. Tsuchida <i>et al.</i> (2008) [4]
1.67	1.46	1.66	S. Hanspal <i>et al.</i> (2017) [46]
1.67	1.35	1.59	I. Hill <i>et al.</i> (2015) [74]

El espectro de XPS se muestra en la **figura 23**, donde se encontraron los elementos: fósforo (P2p), carbono (C1s), calcio (Ca2p) y oxígeno (O1s). Las energías de unión identificadas son las comunes en materiales de HAP [89].

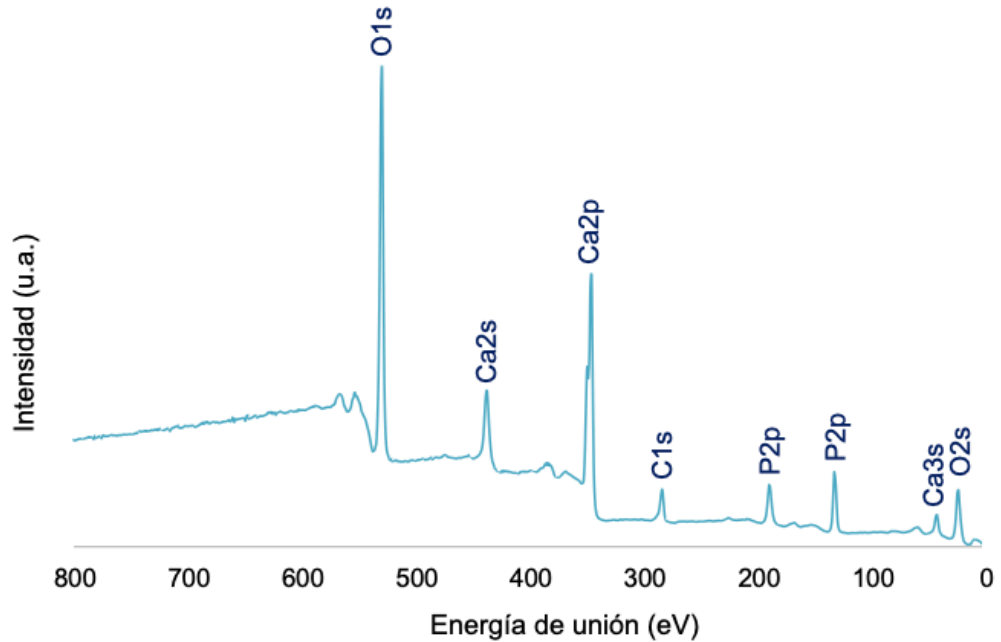


Figura 23 Espectro de encuesta de XPS de la superficie de la HAP 1.67.

4.2. Hidrotalcita

4.2.1. Difracción de Rayos-X

Mediante DRX se observó la presencia de tres fases cristalinas en los catalizadores de hidrotalcita sintetizados a las relaciones molares Mg/Al de 3, 4 y 5: hidrotalcita (JCPDS 22-0700), periclusa (JCPDS 65-0476) y espinela (JCPDS 70-5187). Estas tres fases son comunes en materiales de hidrotalcita que son utilizados como precursores para obtener una mezcla de óxidos de magnesio y aluminio. En los patrones de difracción que se muestran en la **figura 24**, se observó que al aumentar la relación molar de Mg/Al el plano cristalino (003)

característico de la intercapa de la hidrotalcita y que se encuentra en una reflexión a 2θ entre 10 y 12° , sufre ligeros cambios, este plano basal (d_{003}) está relacionado con los aniones presentes en esta región de los hidróxidos de doble capa y este cambio puede deberse a una posible competencia entre aniones de CO_3^{2-} y OH^- para ocupar la intercapa del material. Esto ocurre mientras se lleva a cabo la síntesis del catalizador [5, 62].

Al realizar lavados con agua destilada a 50°C en la síntesis de las hidrotalcitas, se tuvo como objetivo eliminar las impurezas del material como iones de nitratos, pero también, se deseaba eliminar los carbonatos y sustituirlos con iones OH^- , esto para proveer de sitios básicos de mayor fuerza al material [99–100].

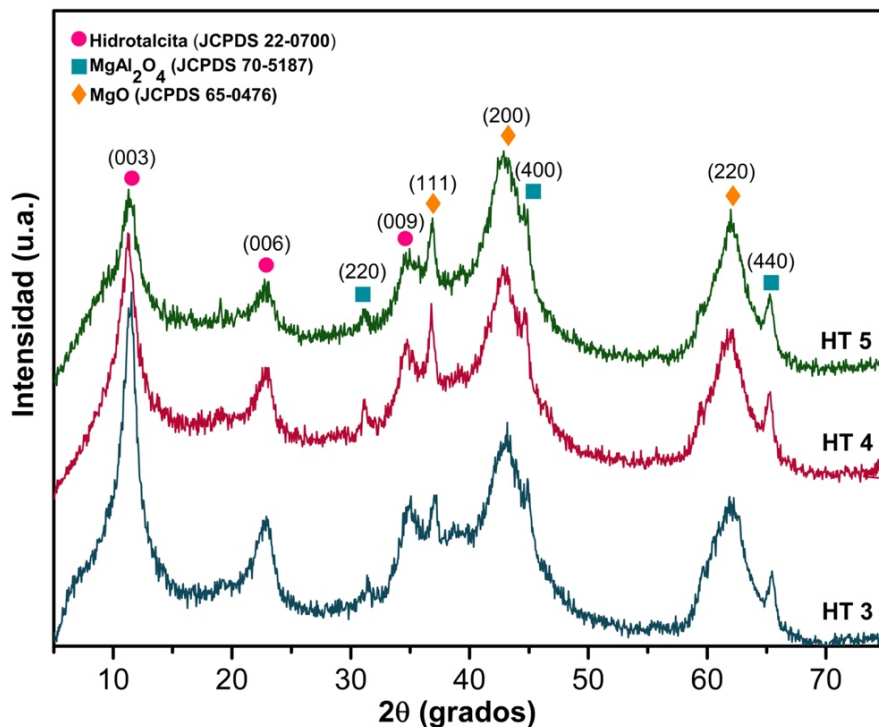


Figura 24 Difractogramas de hidrotalcita de relaciones molares Mg/Al 3, 4 y 5.

4.2.1.1 Efecto de la temperatura de calcinación en hidrotalcita.

Como se mencionó anteriormente, a partir de materiales de hidrotalcita se pueden formar óxidos de magnesio y aluminio. Esta mezcla de óxidos comienza a crearse cuando la hidrotalcita es expuesta a temperaturas de calcinación mayores a 100 °C. Se ha reportado que la estabilidad de esta mezcla de óxidos empieza a perderse en hidrotalcitas calcinadas a temperaturas mayores de 400 °C, dejando presente sólo la fase cristalina de periclasa (MgO) en los materiales calcinados a temperaturas superiores a 400°C [5, 66, 101]. Para estudiar el efecto de la temperatura de la calcinación en la hidrotalcita, se utilizó una hidrotalcita comercial PURAL MG 70 de Sasol Performance Chemicals con una relación molar de Mg/Al de 2.33, se calcinaron aproximadamente 3 gramos de este material a 400, 500 & 600 °C y se compararon con la hidrotalcita sin tratamiento térmico. La **figura 25** muestra los patrones de difracción de la hidrotalcita comercial sin calcinar y calcinada a 400, 500 & 600 °C. La fase de hidrotalcita se encontró en el material que no tuvo un tratamiento de calcinación y esta desapareció al aumentar la temperatura de calcinación. Este fenómeno era esperado, ya que la estructura original de la hidrotalcita colapsa y da paso a la formación de los óxidos de magnesio y aluminio.

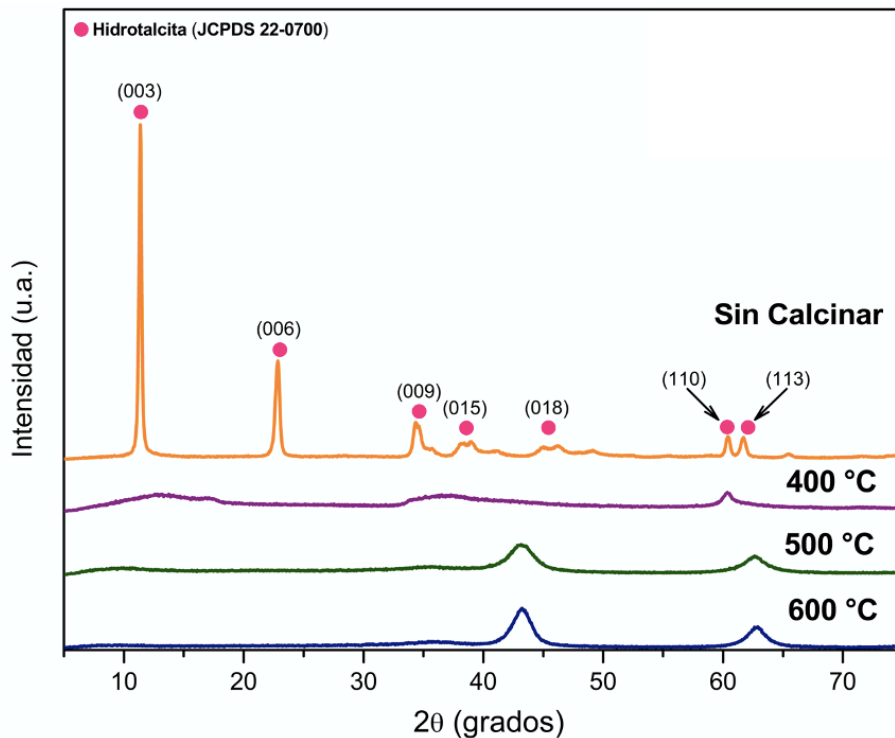


Figura 25 Difractogramas de hidrotalcita comercial calcinada a diferentes temperaturas.

Los patrones de difracción mostrados en la **figura 26** son un acercamiento a los 3 materiales calcinados a 400, 500 & 600 °C , se observa que, a 400 °C la mezcla de óxidos ya se está formada, y a partir de 500 °C la fase cristalina periclase (MgO) es la fase predominante en el material de un plano cristalino (200) a una reflexión $2\theta = 44^\circ$, lo cual concuerda con datos obtenidos por otros autores [5]. Debido a estos resultados se decidió que todos los materiales de hidrotalcita sintetizados serían calcinados a 400°C, ya que por la técnica de DRX se observó que la mezcla de las fases cristalinas de periclase y espinela seguían presentes a esta temperatura, mientras que a 500 & 600 °C, sólo se observó la fase de periclase en los materiales.

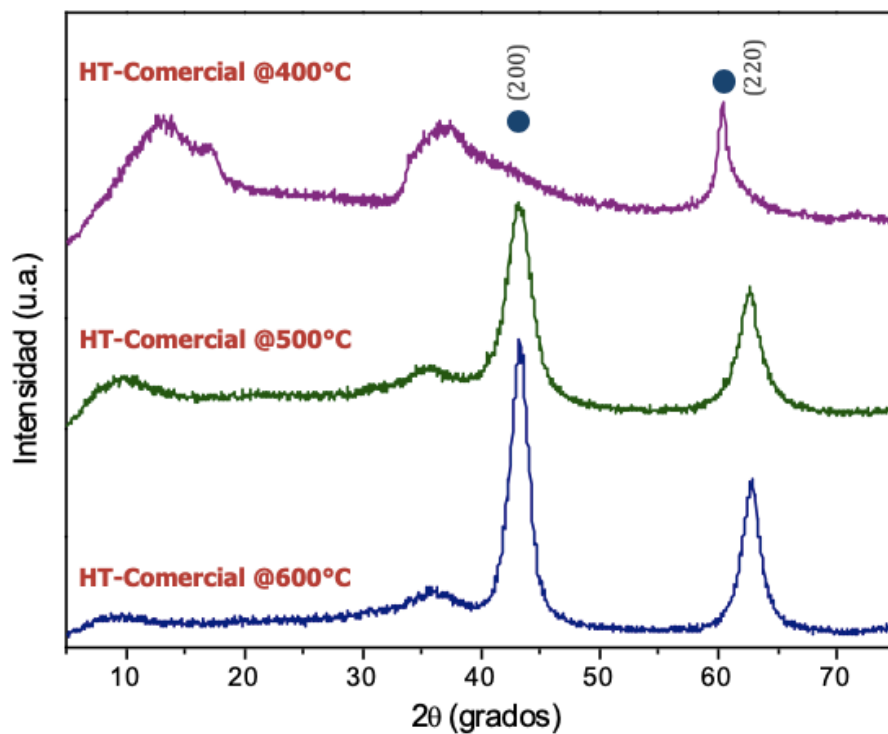


Figura 26 Difractogramas de hidrotalcita comercial calcinada a diferentes temperaturas (acercamiento).

4.2.2. Espectroscopía infrarroja

La **figura 27** muestra los espectros de infrarrojo de los catalizadores de hidrotalcita sintetizados a las tres relaciones molares de Mg/Al 3, 4 & 5, estos espectros presentan una banda de absorción fuerte y amplia entre 3100 y 3700 cm^{-1} con una banda central de 3443 cm^{-1} , estos modos vibracionales se asocian al estiramiento de O-H de las moléculas de agua de la intercapa de los materiales. Esto implicaría que la sustitución o remoción de los carbonatos de la intercapa por grupos OH^- al realizar los lavados en la síntesis de las hidrotalcitas, se logró exitosamente. Aunque no hay manera de afirmar que toda la intercapa fue

reemplazada por estos iones de OH⁻, sí es posible aseverar la existencia de estos, ya que los tres materiales fueron calcinados a 400 °C, y a esta temperatura no se esperaría que bandas asignadas a estos modos vibracionales del grupo hidroxilo de la intercapa estén presentes y de una manera tan intensa como en los espectros de IR de estos materiales.

Por otra parte, la banda localizada a un número de onda de 1372 cm⁻¹ (ν_3 CO₃²⁻) corresponde al modo vibracional asimétrico del carbonato en la intercapa de la hidrotalcita, lo cual demostraría la existencia de grupos carbonatos en la intercapa. Este resultado indicaría la coexistencia tanto de grupos hidroxilos como de carbonatos en la intercapa del material.

Además, una pequeña señal a 772 cm⁻¹ es atribuida a la flexión de los enlaces O – M – O, donde M = magnesio o aluminio [62, 102]. La presencia de los modos vibracionales correspondientes a los enlaces de O – M – O pueden ser atribuidos a la presencia de sitios ácidos de naturaleza Lewis, y la presencia de grupos OH⁻ indicaría la existencia de sitios básicos de naturaleza Brønsted.

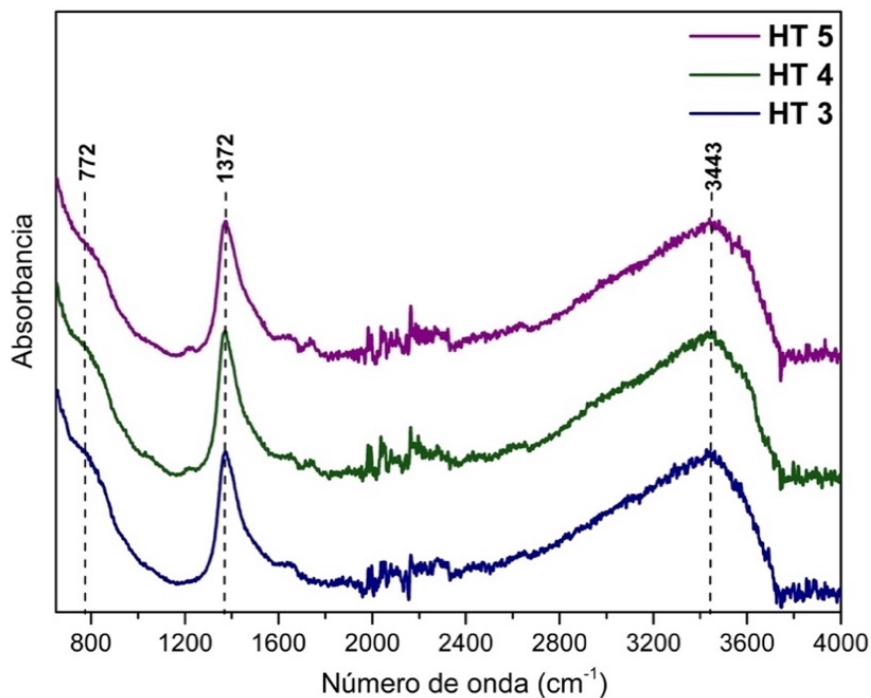


Figura 27 Espectros de Infrarrojo de hidrotalcita de relaciones molares de Mg/Al 3, 4 y 5.

Los modos vibracionales encontrados mediante la técnica de FTIR en los materiales de hidrotalcita sintetizados son asociados a diferentes tipos de sitios del material. Los grupos hidroxilo (OH^-) son catalogados como sitios básicos Brønsted de fuerza fuerte y los iones de magnesio (Mg^{2+}) y iones de aluminio (Al^{3+}) son catalogan como sitios ácidos Lewis de fuerza débil. La representación de estos sitios se encuentran en la **figura 28**.

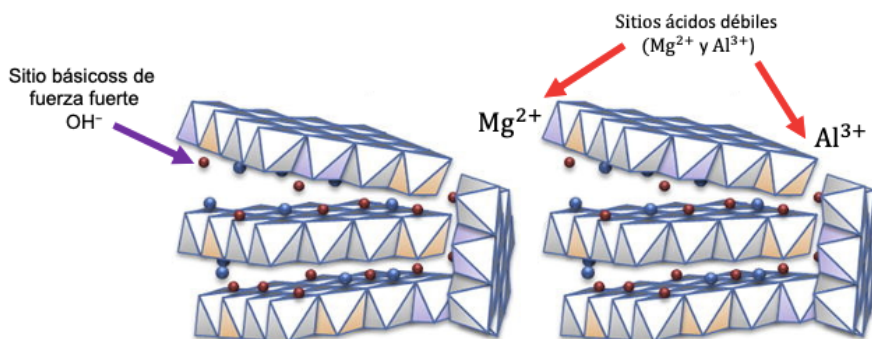


Figura 28 Representación de los sitios básicos & ácidos en catalizadores de HT.

4.2.3. Microcalorimetría de adsorción de CO₂

La hidrotalcita Mg/Al =3 presentó una cobertura total de sitios básicos de 275.25 $\mu\text{mol/g}$ con un calor inicial de 134 kJ/mol, lo cual representa un calor diferencial correspondiente a sitios básicos de fuerza intermedia (100-150 kJ/mol), la densidad total de los sitios de fuerza intermedia fue de 60.65 $\mu\text{mol/g}$. Los demás sitios básicos presentes en la hidrotalcita son de fuerza débil ($Q_{\text{ads}} < 100$ kJ/mol) y la densidad total de estos sitios encontrada fue de 214.61 $\mu\text{mol/g}$.

Los sitios básicos intermedios identificados por microcalorimetría en la HT 3 son asociados a las especies de O⁻ de la estructura del material. Estos sitios activos de la HT propiciarían que ocurran reacciones de deshidrogenación de etanol a acetaldehído, el cual es uno de los intermediarios de reacción para la obtención de isobutanol por el mecanismo de tipo Guerbet.

La **figura 29** muestra los Calores de adsorción vs cobertura de CO₂ en la hidrotalcita relación molar Mg/Al=3.

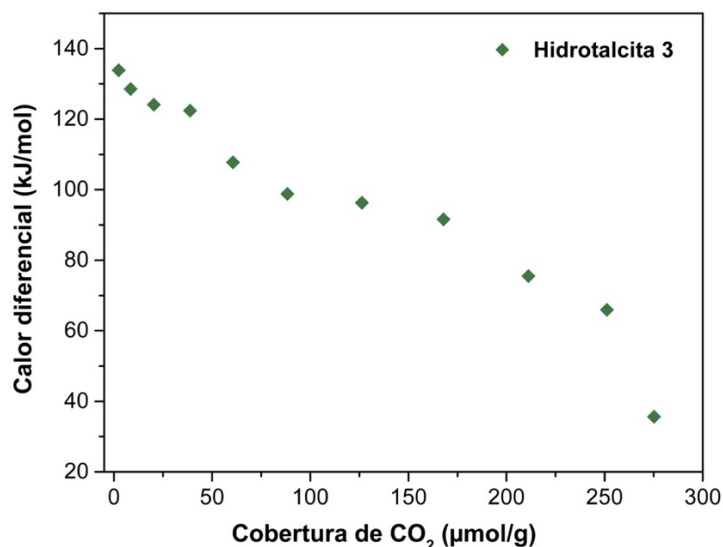


Figura 29 Calores de adsorción vs cobertura de dióxido de carbono en hidrotalcita Mg/Al 3.

4.2.4. Fisisorción de nitrógeno

Las propiedades texturales de la hidrotalcita, como el área superficial, fue calculada por el método BET. El área superficial encontrado en la HT3 fue de 132.4 m²/g. Este resultado concuerda con el reportado en la literatura [5].

4.2.5. Cobertura de sitios básicos vs área superficial

Se correlacionaron los datos obtenidos por microcalorimetría de adsorción de CO₂ (cobertura de sitios básicos, μmol/g), con los obtenidos por fisisorción de nitrógeno (área superficial m²/g), para así obtener un valor relacionado a la cantidad de sitios básicos por área superficial de catalizador (densidad de sitios básicos, μmol/m²). La densidad de sitios básicos de la hidrotalcita de relación molar Mg/Al 3 fue de 2.08 μmol/m².

4.2.6. Relación molar superficial de Mg/Al

Mediante la técnica de XPS se obtuvo la relación molar de Mg/Al superficial de la hidrotalcita. La HT 3 tuvo un valor de Mg/Al = 4.19, este valor es mayor al propuesto en la síntesis de Mg/Al = 3.0. El valor obtenido por la técnica de XPS de Mg/Al es mayor al propuesto teóricamente en la síntesis, esto podría deberse al valor de pH utilizado en la síntesis del material, ya que fue un valor mayor al reportado en la literatura. Esto se hizo con el objetivo de observar si este factor en la síntesis influía con el resultado final de la relación molar de Mg/Al obtenido en el catalizador. Por el resultado obtenido, se podría afirmar que utilizar un valor

de pH elevado en la síntesis de la hidrotalcita ayuda a aumentar la relación molar de Mg/Al de ésta y así las propiedades básicas del material. Este mismo comportamiento fue observado en la síntesis de los catalizadores de hidroxiapatita.

CONCLUSIONES

Hidroxiapatita:

En los tres sólidos de hidroxiapatitas sintetizados (Ca/P 1.65, 1.67, 1.70), se observó una única fase cristalina de HAP mediante Difracción de Rayos-X, lo cual indicaría que no existieron cambios en la fase cristalina al variar la relación molar de Ca/P. Por otra parte, una variación en la cristalinidad fue encontrada al mantener la misma relación molar de Ca/P, pero utilizando diferente valor de pH en la síntesis:

HAP 1.67-1 (pH=9.339) vs HAP 1.67-2 (pH=10.665) & HAP 1.70-1 (pH=9.624) vs HAP 1.70-2 (pH=11.023) se encontró un cambio en la cristalinidad muy notorio, ya que a mayor valor de pH, los cristales de hidroxiapatita crecen con mayor dificultad.

Por FTIR & Espectroscopía Raman se encontraron modos vibracionales correspondientes a grupos fosfatos e hidroxilo de los materiales de HAP. Estos indicarían la presencia de sitios ácidos Lewis & básicos Brønsted, esta presunción se confirmó con la técnica de DRIFTS mediante la adsorción de moléculas pruebas. La adsorción de piridina elucidó la presencia de sitios ácidos de Lewis & la adsorción de CO₂ demostró la existencia de sitios básicos de tipo Brønsted y del par ácido-básico en las HAP de las tres relaciones molares de Ca/P.

Se observó que la cobertura total de sitios básicos aumentaba al tener una relación molar Ca/P mayor por microcalorimetría de adsorción de CO₂ (Ca/P, cobertura CO₂; 1.70, 12.57 μmol/g > 1.67, 13.77 μmol/g > 1.65, 22.62 μmol/g). Se correlacionaron las coberturas sitios básicos con el área superficial calculada por el método BET para encontrar la densidad de los sitios básicos y demostrar una tendencia de estas dos propiedades al variar la relación molar Ca/P y se determinó que al incrementar la relación molar Ca/P la densidad de sitios básicos aumentaba (Ca/P, densidad sitios básicos; 1.65, 0.35 μmol/m² > 1.67, 0.38 μmol/m² > 1.70, 0.72 μmol/m²)

Para tener un valor aproximado de la relación molar Ca/P de la hidroxiapatita sintetizada, se utilizó la técnica de XPS, en donde se obtuvo un valor de Ca/P = 1.46, este valor corresponde a las especies presentes superficialmente en la HAP y no de bulto.

En conjunto, los resultados obtenidos al caracterizar los materiales de hidroxiapatita conducen a afirmar que el aumento en el valor de la relación molar de Ca/P propuestos en la síntesis de los materiales, tiene un efecto significativo en las propiedades básicas de los materiales; desde la cantidad de sitios básicos, hasta la fuerza que estos presentan mediante microcalorimetría. Por otra parte, al confirmar la existencia de sitios básicos de Lewis & Brønsted, sitios ácidos de Lewis y el par ácido & básico, se puede deducir que reacciones de deshidrogenación, hidrogenación, condensación aldólica y de deshidratación pueden llevarse a cabo en presencia de estos catalizadores al utilizarlos para reaccionar etanol y metanol. Tomando en cuenta que estas reacciones son las

que ocurren en el mecanismo de tipo Guerbet y que es el reportado para la producción de isobutanol, podemos asumir que estos materiales podrán ser capaces de obtener este alcohol como uno de sus productos. La distribución de los productos de reacción se verían afectados principalmente por la relación molar Ca/P, si las condiciones de reacción no son modificadas. Las condiciones para la obtención de este biocombustible podrían ser adaptadas de las condiciones usadas en la literatura, tratando de mantener condiciones más estables como temperaturas y presiones bajas.

Hidrotalcita:

Los materiales de hidrotalcita sintetizados y calcinados a 400 °C sirvieron de precursores para obtener una mezcla de óxidos de magnesio y aluminio. Esto fue comprobado por DRX, en donde se observaron las fases hidrotalcita, periclase y espinela.

La presencia de especies óxidos metálicos (M-O) fueron encontradas por FTIR, corroborando así, la formación de estos óxidos al calcinar la hidrotalcita a 400 °C. Estos modos vibracionales asociados a enlaces M-O, donde M = magnesio o aluminio, se atribuyen a sitios ácidos de naturaleza Lewis y al par ácido-básico. Además, se presentaron modos vibracionales correspondientes a los carbonatos de la intercapa de la hidrotalcita, como hidroxilos presentes en la misma, lo que indicaría la coexistencia de ambos grupos en la intercapa debido a los lavados realizados en la síntesis para sustituir parcialmente a los carbonatos, debido a que no son tan activos como los hidroxilo, los cuales se asocian a sitios básicos Brønsted.

La cobertura de sitios básicos de la hidrotalcita fue hallada por microcalorimetría de adsorción de CO₂, la cual presentó valores mayores a la de los materiales de hidroxiapatita (HT≈214 μmol/g vs HAP≈12-22 μmol/), esto fue debido a que el material de hidrotalcita calcinada presentó un área superficial mayor que la hidroxiapatita.

REFERENCIAS

- [1] M. Fenkl, M. Pechout, and M. Vojtisek, "N-butanol and isobutanol as alternatives to gasoline: Comparison of port fuel injector characteristics," *EPJ Web Conf.*, vol. 114, pp. 1–5, 2016.
- [2] C. Carlini *et al.*, "Selective synthesis of isobutanol by means of the Guerbet reaction part 2. Reaction of methanol/ethanol and methanol/ethanol/n-propanol mixtures over copper based/MeOna catalytic systems," *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 200, no. 1–2, pp. 137–146, 2003.
- [3] R. L. Wingad, E. J. E. Bergström, M. Everett, K. J. Pellow, and D. F. Wass, "Catalytic conversion of methanol/ethanol to isobutanol – a highly selective route to an advanced biofuel," *Chem. Commun.*, vol. 52, no. 29, pp. 5202–5204, 2016.
- [4] T. Tsuchida, J. Kubo, T. Yoshioka, S. Sakuma, T. Takeguchi, and W. Ueda, "Reaction of ethanol over hydroxyapatite affected by Ca/P ratio of catalyst," *J. Catal.*, vol. 259, no. 2, pp. 183–189, 2008.
- [5] D. Stošić *et al.*, "Methanol and ethanol reactivity in the presence of hydrotalcites with Mg/Al ratios varying from 2 to 7," *Catal. Commun.*, vol. 89, pp. 14–18, 2017.
- [6] H. B. Aditiya, T. M. I. Mahlia, W. T. Chong, H. Nur, and A. H. Sebayang, "Second generation bioethanol production: A critical review," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 66, pp. 631–653, 2016.
- [7] M. V. Rodionova *et al.*, "Biofuel production: Challenges and opportunities," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 12, pp. 8450–8461, 2017.

- [8] M. H. Hassan and M. A. Kalam, "An overview of biofuel as a renewable energy source: Development and challenges," *Procedia Eng.*, vol. 56, pp. 39–53, 2013.
- [9] Forbes, "Consumo diario de gasolina es de 124 millones de litros en promedio," *Forbes*, 2018. [Online]. Available: <https://www.forbes.com.mx/consumo-diario-de-gasolina-es-de-124-millones-de-litros-en-promedio/>. [Accessed: 17-May-2019].
- [10] K. Morganti, M. Almansour, A. Khan, G. Kalghatgi, and S. Przesmitzki, "Leveraging the benefits of ethanol in advanced engine-fuel systems," *Energy Convers. Manag.*, vol. 157, no. September 2017, pp. 480–497, 2018.
- [11] S. N. Naik, V. V. Goud, P. K. Rout, and A. K. Dalai, "Production of first and second generation biofuels: A comprehensive review," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 14, no. 2, pp. 578–597, 2010.
- [12] H. A. Alalwan, A. H. Alminshid, and H. A. S. Aljaafari, "Promising evolution of biofuel generations. Subject review," *Renew. Energy Focus*, vol. 28, no. March, pp. 127–139, 2019.
- [13] K. Dutta, A. Daverey, and J. G. Lin, "Evolution retrospective for alternative fuels: First to fourth generation," *Renew. Energy*, vol. 69, pp. 114–122, 2014.
- [14] A. Singh, D. Pant, S. Irving, and O. Editors, *Green Energy and Technology Life Cycle Assessment of Renewable Energy Sources*. 2013.
- [15] D. P. Ho, H. H. Ngo, and W. Guo, "A mini review on renewable sources for biofuel," *Bioresour. Technol.*, vol. 169, pp. 742–749, 2014.

- [16] M. Vohra, J. Manwar, R. Manmode, S. Padgilwar, and S. Patil, "Bioethanol production: Feedstock and current technologies," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 2, no. 1, pp. 573–584, 2014.
- [17] B. Hahn-Hägerdal, M. Galbe, M. F. Gorwa-Grauslund, G. Lidén, and G. Zacchi, "Bio-ethanol - the fuel of tomorrow from the residues of today," *Trends Biotechnol.*, vol. 24, no. 12, pp. 549–556, 2006.
- [18] R. Kolodziej and J. Scheib, "Bio-isobutanol: The next-generation biofuel," *Hydrocarb. Process.*, vol. 91, no. 9, pp. 79–85, 2012.
- [19] L. J. Jönsson and C. Martín, "Pretreatment of lignocellulose: Formation of inhibitory by-products and strategies for minimizing their effects," *Bioresour. Technol.*, vol. 199, pp. 103–112, 2016.
- [20] M. V. Rodionova *et al.*, "Biofuel production: Challenges and opportunities," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 12, pp. 8450–8461, 2017.
- [21] Global Bioenergy Statistics, "WBA GLOBAL BIOENERGY STATISTICS 2018," 2018.
- [22] N. Sarkar, S. K. Ghosh, S. Bannerjee, and K. Aikat, "Bioethanol production from agricultural wastes: An overview," *Renew. Energy*, vol. 37, no. 1, pp. 19–27, 2012.
- [23] O. I. Shapovalov and L. A. Ashkinazi, "Biobutanol: Biofuel of second generation," *Russ. J. Appl. Chem.*, vol. 81, no. 12, pp. 2232–2236, 2008.
- [24] V. F. Andersen, J. E. Anderson, T. J. Wallington, S. A. Mueller, and O. J. Nielsen, "Vapor pressures of alcohol-gasoline blends," *Energy and Fuels*, vol. 24, no. 6, pp. 3647–3654, 2010.
- [25] S. Szwaja and J. D. Naber, "Combustion of n-butanol in a spark-ignition IC

- engine,” *Fuel*, 2010.
- [26] F. N. Alasfour, “Butanol - A single cylinder engine study: Engine performance,” *Int. J. Energy Res.*, vol. 21, no. 1, pp. 21–30, 1997.
- [27] S. S. Merola, G. Valentino, C. Tornatore, L. Marchitto, and F. E. Corcione, “Experimental investigations of the combustion process of n-butanol/diesel blend in an optical high swirl CI engine,” no. January 2015, pp. 1–14, 2012.
- [28] C. Angelici, B. M. Weckhuysen, and P. C. A. Bruijninx, “Chemocatalytic conversion of ethanol into butadiene and other bulk chemicals,” *ChemSusChem*, vol. 6, no. 9, pp. 1595–1614, 2013.
- [29] E. Crabbe, C. Nolasco-Hipolito, G. Kobayashi, K. Sonomoto, and A. Ishizaki, “Biodiesel production from crude palm oil and evaluation of butanol extraction and fuel properties,” *Process Biochem.*, vol. 37, no. 1, pp. 65–71, 2001.
- [30] N. Savage, “The ideal biofuel: A biomass-based fuel needs to be cheap and energy dense. Gasoline sets a high standard,” *Nature*, vol. 474, no. 7352, pp. 9–11, 2011.
- [31] L. M. Rodríguez-Antón, F. Gutiérrez-Martín, and Y. Doce, “Physical properties of gasoline, isobutanol and ETBE binary blends in comparison with gasoline ethanol blends,” *Fuel*, vol. 166, pp. 73–78, 2016.
- [32] D. E. Ramey, “Butanol: The Other Alternative Fuel,” *Agric. Biofuels Technol. Sustain. Profitab.*, vol. 85, no. November, p. 137, 2007.
- [33] A. M. Brownstein, *Renewable Motor Fuels: The Past, the Present and the Uncertain Future*. 2016.

- [34] N. Pasadakis, V. Gaganis, and C. Foteinopoulos, "Octane number prediction for gasoline blends," *Fuel Process. Technol.*, vol. 87, no. 6, pp. 505–509, 2006.
- [35] A. Perdih and F. Perdih, "Chemical interpretation of octane number," *Acta Chim. Slov.*, vol. 53, no. 3, pp. 306–315, 2006.
- [36] G. I. Kapustin, T. R. Brueva, A. L. Klyachko, S. Beran, and B. Wichterlova, "Determination of the number and acid strength of acid sites in zeolites by ammonia adsorption. Comparison of calorimetry and temperature-programmed desorption of ammonia," *Appl. Catal.*, vol. 42, no. 2, pp. 239–246, 1988.
- [37] E. Torres-Jimenez, M. S. Jerman, A. Gregorc, I. Lisec, M. P. Dorado, and B. Kegl, "Physical and chemical properties of ethanol-diesel fuel blends," *Fuel*, vol. 90, no. 2, pp. 795–802, 2011.
- [38] C. R. Apesteguía, B. De Rites, S. Miseo, and S. Soled, "Catalysts for producing methanol and isobutanol mixtures from synthesis gas," *Catal. Letters*, vol. 44, pp. 1–5, 1997.
- [39] L. Tan *et al.*, "Iso-butanol direct synthesis from syngas over the alkali metals modified Cr/ZnO catalysts," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 505, pp. 141–149, 2015.
- [40] T. Jiang, Y. Niu, and B. Zhong, "Synthesis of higher alcohols from syngas over Zn-Cr-K catalyst in supercritical fluids," *Fuel Process. Technol.*, vol. 73, no. 3, pp. 175–183, 2001.
- [41] T. Zhang *et al.*, "Effects of surface hydroxyl groups induced by the co-precipitation temperature on the catalytic performance of direct synthesis

- of isobutanol from syngas,” *Fuel*, vol. 237, no. June 2018, pp. 1021–1028, 2019.
- [42] X. Gao *et al.*, “Isobutanol synthesis from syngas on Zn-Cr based catalysts: New insights into the effect of morphology and facet of ZnO nanocrystal,” *Fuel*, vol. 217, pp. 21–30, 2018.
- [43] K. G. Georgogianni, A. P. Katsoulidis, P. J. Pomonis, and M. G. Kontominas, “Transesterification of soybean frying oil to biodiesel using heterogeneous catalysts,” *Fuel Process. Technol.*, vol. 90, no. 5, pp. 671–676, 2009.
- [44] L. Silvester *et al.*, “Reactivity of ethanol over hydroxyapatite-based Ca-enriched catalysts with various carbonate contents,” *Catal. Sci. Technol.*, vol. 5, no. 5, pp. 2994–3006, 2015.
- [45] J. T. Kozlowski and R. J. Davis, “Heterogeneous catalysts for the guerbet coupling of alcohols,” *ACS Catal.*, vol. 3, no. 7, pp. 1588–1600, 2013.
- [46] S. Hanspal, Z. D. Young, J. T. Prillaman, and R. J. Davis, “Influence of surface acid and base sites on the Guerbet coupling of ethanol to butanol over metal phosphate catalysts,” *J. Catal.*, vol. 352, pp. 182–190, 2017.
- [47] B. Zhao, H. Hu, S. K. Mandal, and R. C. Haddon, “A bone mimic based on the self-assembly of hydroxyapatite on chemically functionalized single-walled carbon nanotubes,” *Chem. Mater.*, vol. 17, no. 12, pp. 3235–3241, 2005.
- [48] A. Fihri, C. Len, R. S. Varma, and A. Solhy, “Hydroxyapatite: A review of syntheses, structure and applications in heterogeneous catalysis,” *Coord. Chem. Rev.*, vol. 347, pp. 48–76, 2017.

- [49] T. Tsuchida, T. Yoshioka, S. Sakuma, T. Takeguchi, and W. Ueda, "Synthesis of biogasoline from ethanol over hydroxyapatite catalyst," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 47, no. 5, pp. 1443–1452, 2008.
- [50] T. Anee Kuriakose *et al.*, "Synthesis of stoichiometric nano crystalline hydroxyapatite by ethanol-based sol-gel technique at low temperature," *J. Cryst. Growth*, vol. 263, no. 1–4, pp. 517–523, 2004.
- [51] H. S. Liu *et al.*, "Hydroxyapatite synthesized by a simplified hydrothermal method," *Ceram. Int.*, vol. 23, no. 1, pp. 19–25, 1997.
- [52] S. Vijayan and H. Varma, "Microwave sintering of nanosized hydroxyapatite powder compacts," *Mater. Lett.*, vol. 56, no. 5, pp. 827–831, 2002.
- [53] C. M. S. Ranito, C. A. Nogueira, J. Domingues, F. Pedrosa, F. A. Costa Oliveira, and J. P. Borges, "Optimization of the synthesis of hydroxyapatite powders for biomedical applications using Taguchi's method," *Materials Science Forum*, vol. 514–516, no. PART 2, pp. 1025–1028, 2006.
- [54] "ChemTube 3D Hydroxyapatite Structure," *University of Liverpool*. [Online]. Available: <https://www.chemtube3d.com/sshydroxyapatite/>. [Accessed: 01-Jun-2020].
- [55] T. Tsuchida, J. Kubo, T. Yoshioka, S. Sakuma, T. Takeguchi, and W. Ueda, "Influence of Preparation Factors on Ca/P Ratio and Surface Basicity of Hydroxyapatite Catalyst," *J. Japan Pet. Inst.*, vol. 52, no. 2, pp. 51–59, 2009.
- [56] E. G. Rodrigues, T. C. Keller, S. Mitchell, and J. Pérez-Ramírez, "Hydroxyapatite, an exceptional catalyst for the gas-phase deoxygenation

- of bio-oil by aldol condensation,” *Green Chem.*, vol. 16, no. 12, pp. 4870–4874, 2014.
- [57] R. Salomão, L. M. Milena, M. H. Wakamatsu, and V. C. Pandolfelli, “Hydrotalcite synthesis via co-precipitation reactions using MgO and Al(OH)₃ precursors,” *Ceram. Int.*, vol. 37, no. 8, pp. 3063–3070, 2011.
- [58] D. C. Koningsberger, J. A. Van Bokhoven, J. C. A. A. Roelofs, and K. P. Jong, “Unique Structural Properties of the Mg-Al Hydrotalcite Solid Base Catalyst : An In Situ Study using Mg and Al K-edge XAFS during Calcination and Rehydration,” *Chem. A Eur. J.*, vol. 7, no. 6, pp. 1258–1265, 2001.
- [59] H. A. Prescott *et al.*, “Application of calcined Mg-Al hydrotalcites for Michael additions: An investigation of catalytic activity and acid-base properties,” *J. Catal.*, vol. 234, no. 1, pp. 119–130, 2005.
- [60] M. Mališová, M. Horňáček, P. Hudec, J. Mikulec, V. Jorík, and E. Hájeková, “Influence of hydrotalcite preparation conditions on its physico-chemical properties,” *Acta Chim. Slovaca*, vol. 12, no. 1, pp. 119–126, 2019.
- [61] M. J. Climent, A. Corma, S. Iborra, K. Epping, and A. Velty, “Increasing the basicity and catalytic activity of hydrotalcites by different synthesis procedures,” *J. Catal.*, vol. 225, no. 2, pp. 316–326, 2004.
- [62] B. Wiyantoko, P. Kurniawati, T. E. Purbaningtias, and I. Fatimah, “Synthesis and Characterization of Hydrotalcite at Different Mg/Al Molar Ratios,” *Procedia Chem.*, vol. 17, pp. 21–26, 2015.
- [63] M. León, E. Díaz, and S. Ordó, “Ethanol catalytic condensation over Mg –

- Al mixed oxides derived from hydrotalcites,” *Catal. Today*, vol. 164, pp. 436–442, 2011.
- [64] D. P. Debecker, E. M. Gaigneaux, and G. Busca, “Exploring, tuning, and exploiting the basicity of hydrotalcites for applications in heterogeneous catalysis,” *Chem. - A Eur. J.*, vol. 15, no. 16, pp. 3920–3935, 2009.
- [65] K. K. Ramasamy *et al.*, “Role of Calcination Temperature on the Hydrotalcite Derived MgO-Al₂O₃ in Converting Ethanol to Butanol,” *Top. Catal.*, vol. 59, no. 1, pp. 46–54, 2016.
- [66] J. Pérez-Ramírez, S. Abelló, and N. M. Van Der Pers, “Memory effect of activated Mg-Al hydrotalcite: In situ XRD studies during decomposition and gas-phase reconstruction,” *Chem. - A Eur. J.*, vol. 13, no. 3, pp. 870–878, 2007.
- [67] S. Abelló, F. Medina, D. Tichit, and J. Pørez-ramírez, “Aldol Condensations Over Reconstructed Mg – Al Hydrotalcites : Structure – Activity Relationships Related to the Rehydration Method,” *Chem. - A Eur. J.*, vol. 11, pp. 728–739, 2005.
- [68] J. Scalbert, F. Thibault-Starzyk, R. Jacquot, D. Morvan, and F. Meunier, “Ethanol condensation to butanol at high temperatures over a basic heterogeneous catalyst: How relevant is acetaldehyde self-aldolization?,” *J. Catal.*, vol. 311, pp. 28–32, 2014.
- [69] K. I. Tanaka and A. Ozaki, “Acid-base properties and catalytic activity of solid surfaces,” *J. Catal.*, vol. 8, no. 1, pp. 1–7, 1967.
- [70] G. B. Kauffrnan, “The Brønsted-Lowry Acid-Base Concept,” *J. Chem. Educ.*, vol. 65, no. 1, pp. 28–31, 1988.

- [71] S. Cimino, L. Lisi, and S. Romanucci, "Catalysts for conversion of ethanol to butanol: Effect of acid-base and redox properties," *Catal. Today*, vol. 304, no. August 2017, pp. 58–63, 2017.
- [72] T. Tsuchida, S. Sakuma, T. Takeguchi, and W. Ueda, "Direct Synthesis of n -Butanol from Ethanol over Nonstoichiometric Hydroxyapatite," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 45, pp. 8634–8642, 2006.
- [73] C. R. Ho, S. Shylesh, and A. T. Bell, "Mechanism and Kinetics of Ethanol Coupling to Butanol over Hydroxyapatite," *ACS Catal.*, vol. 6, no. 2, pp. 939–948, 2016.
- [74] I. M. Hill, S. Hanspal, Z. D. Young, and R. J. Davis, "DRIFTS of Probe Molecules Adsorbed on Magnesia, Zirconia, and Hydroxyapatite Catalysts," *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, no. 17, pp. 9186–9197, 2015.
- [75] S. Diallo-Garcia, M. Ben Osman, S. Casale, C. Thomas, and J. Kubo, "Identification of Surface Basic Sites and Acid – Base Pairs of Hydroxyapatite," *J. Phys. Chem.*, vol. 118, no. 24, pp. 12744–12757, 2014.
- [76] J. I. Di Cosimo and C. R. Apestegu, "Structural Requirements and Reaction Pathways in Condensation Reactions of Alcohols on Mg₂AlO₄ Catalysts," *J. Catal.*, vol. 275, no. 190, pp. 261–275, 2000.
- [77] D. L. Carvalho, R. R. De Avillez, M. T. Rodrigues, L. E. P. Borges, and L. G. Appel, "Mg and Al mixed oxides and the synthesis of n-butanol from ethanol," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 415–416, pp. 96–100, 2012.
- [78] C. R. Apesteguía, B. De Rites, S. Miseo, and S. Soled, "Catalysts for producing methanol and isobutanol mixtures from synthesis gas," *Catal.*

- Letters*, vol. 44, pp. 1–5, 1997.
- [79] S. Ogo, A. Onda, K. Kajiyoshi, and K. Yanagisawa, “Hydrothermal Synthesis and Particle Size Control of Hydroxyapatite Solid Solutions With Vanadate,” *Phosphorus Res. Bull.*, vol. 21, pp. 84–87, 2007.
- [80] I. R. Gibson, I. Rehman, S. M. Best, and W. Bonfield, “Characterization of the transformation from calcium-deficient apatite to β -tricalcium phosphate,” *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, vol. 11, no. 12, pp. 799–804, 2000.
- [81] D. A. Soares Maia *et al.*, “CO₂ gas-adsorption calorimetry applied to the study of chemically activated carbons,” *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 136, pp. 753–760, 2018.
- [82] M. Manoj, R. Subbiah, D. Mangalaraj, N. Ponpandian, C. Viswanathan, and K. Park, “Influence of Growth Parameters on the Formation of Hydroxyapatite (HAp) Nanostructures and Their Cell Viability Studies,” *Nanobiomedicine*, vol. 2, p. 2, 2015.
- [83] R. K. Brundavanam, G. Eddy, J. Poinern, and D. Fawcett, “Modelling the Crystal Structure of a 30 nm Sized Particle based Hydroxyapatite Powder Synthesised under the Influence of Ultrasound Irradiation from X-ray powder Diffraction Data,” *Am. J. Materials Sci.*, vol. 3, no. 4, pp. 84–90, 2013.
- [84] M. H. Santos, M. de Oliveira, L. P. de F. Souza, H. S. Mansur, and W. L. Vasconcelos, “Synthesis control and characterization of hydroxyapatite prepared by wet precipitation process,” *Mater. Res.*, vol. 7, no. 4, pp. 625–630, 2004.

- [85] A. K. Lynn and W. Bonfield, "A novel method for the simultaneous, titrant-free control of pH and calcium phosphate mass yield," *Acc. Chem. Res.*, vol. 38, no. 3, pp. 202–207, 2005.
- [86] E. V. Pecheva, L. D. Pramatarova, M. F. Maitz, M. T. Pham, and A. V. Kondyuirin, "Kinetics of hydroxyapatite deposition on solid substrates modified by sequential implantation of Ca and P ions Part I. FTIR and Raman spectroscopy study," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 235, pp. 176–181, 2004.
- [87] S. Koutsopoulos, "Synthesis and characterization of hydroxyapatite crystals: A review study on the analytical methods," *J. Biomed. Mater. Res.*, vol. 62, no. 4, pp. 600–612, 2002.
- [88] A. Antonakos, E. Liarokapis, and T. Leventouri, "Micro-Raman and FTIR studies of synthetic and natural apatites," *Biomaterials*, vol. 28, pp. 3043–3054, 2007.
- [89] J. J. Lovón-Quintana, J. K. Rodríguez-Guerrero, and P. G. Valença, "Carbonate hydroxyapatite as a catalyst for ethanol conversion to hydrocarbon fuels," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 542, no. May, pp. 136–145, 2017.
- [90] I. Rehman and W. Bonfield, "Characterization of hydroxyapatite and carbonated apatite by photo acoustic FTIR spectroscopy," *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, vol. 8, no. 1, pp. 1–4, 1997.
- [91] P. D. Marcato *et al.*, "New hybrid material based on layered double hydroxides and biogenic silver nanoparticles: Antimicrobial activity and cytotoxic effect," *J. Braz. Chem. Soc.*, vol. 24, no. 2, pp. 266–272, 2013.
- [92] Z. H. Cheng, A. Yasukawa, K. Kandori, and T. Ishikawa, "FTIR Study of

- Adsorption of CO₂ on Nonstoichiometric Calcium Hydroxyapatite,” *Langmuir*, vol. 14, no. 23, pp. 6681–6686, 1998.
- [93] E. Hong, H. I. Sim, and C. H. Shin, “The effect of Brønsted acidity of WO₃/ZrO₂ catalysts in dehydration reactions of C₃ and C₄ alcohols,” *Chem. Eng. J.*, vol. 292, pp. 156–162, 2016.
- [94] T. K. Phung and G. Busca, “On the Lewis acidity of protonic zeolites,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 504, pp. 151–157, 2015.
- [95] T. K. Phung, L. P. Hernández, and G. Busca, “Conversion of ethanol over transition metal oxide catalysts : Effect of tungsta addition on catalytic behaviour of titania and zirconia,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 489, pp. 180–187, 2015.
- [96] H. Tanaka, T. Watanabe, and M. Chikazawa, “FTIR and TPD studies on the adsorption of pyridine, n-butylamine and acetic acid on calcium hydroxyapatite,” *J. Chem Soc., Faraday Trans.*, vol. 93, no. 24, pp. 4377–4381, 1997.
- [97] “Nano Hydroxyapatite Powder.” [Online]. Available: <https://www.chromospheres.com/nano-hydroxyapatite-powder/>. [Accessed: 02-Jun-2020].
- [98] M. Ben Osman, J. M. Krafft, C. Thomas, T. Yoshioka, J. Kubo, and G. Costentin, “Importance of the Nature of the Active Acid/Base Pairs of Hydroxyapatite Involved in the Catalytic Transformation of Ethanol to n-Butanol Revealed by Operando DRIFTS,” *ChemCatChem*, vol. 11, no. 6, pp. 1765–1778, 2019.
- [99] J. C. A. A. Roelofs, D. J. Lensveld, A. J. van Dillen, and K. P. de Jong,

“On the structure of Activated Hydrotalcites as solid Base Catalysts for Liquid- Phase Aldol Condensation,” *J. Catal.*, vol. 203, no. 1, pp. 184–191, 2001.

[100] A. Corma, S. B. A. Hamid, S. Iborra, and A. Velty, “Lewis and Brønsted basic active sites on solid catalysts and their role in the synthesis of monoglycerides,” *J. Catal.*, vol. 234, no. 2, pp. 340–347, 2005.

[101] K. K. Rao, M. Gravelle, and J. S. Valente, “Activation of Mg – Al Hydrotalcite Catalysts for Aldol Condensation Reactions,” vol. 121, pp. 115–121, 1998.

[102] M. Mališová, M. Horňáček, J. Mikulec, P. Hudec, and V. Jorík, “FTIR study of hydrotalcite,” *Acta Chim. Slovaca*, vol. 11, no. 2, pp. 147–156, 2018.