



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA *Iztapalapa*

*Departamento de Química*

PROPIEDADES TEXTURALES,  
ESTRUCTURALES, ÓPTICAS Y  
CATALÍTICAS  
DEL SISTEMA  $MgO-TiO_2$  SOL-GEL

TESIS QUE PRESENTA PARA  
OBTENER EL GRADO  
DE  
DOCTOR EN CIENCIAS  
(*Catálisis*)

M. en C. JESÚS HERNÁNDEZ VENTURA

ASESORA: TESSY MARIA LÓPEZ GOERNE

Mayo 2003

## INDICE

**ANTECEDENTES**

**OBJETIVOS**

**INTRODUCCIÓN** 1

**1.1 Efecto de la relación H<sub>2</sub>O/alcóxido** 6

**1.2 Efecto del pH** 8

**2. Propiedades del Titanio y la Titania.** 11

**3. Propiedades del Magnesio y la Magnesia** 20

**EXPERIMENTAL** 26

**4. Preparación de las muestras** 26

**5. Técnicas de Caracterización** 36

**RESULTADOS Y DISCUSIÓN** 38

**6. Espectroscopía Infrarroja** 38

<b>7. Análisis Textural</b>	<b>47</b>
<b>8. Análisis Térmico</b>	<b>60</b>
<b>9. Difracción de Rayos X</b>	<b>70</b>
<b>10. Espectroscopia UV-Vis</b>	<b>84</b>
<b>11. Actividad Catalítica</b>	<b>96</b>
<b>12. Fotocatálisis</b>	<b>105</b>
<b>13. CONCLUSIONES</b>	<b>115</b>
<b>14. BIBLIOGRAFÍA</b>	<b>118</b>

## ANTECEDENTES

Los óxidos mixtos  $\text{TiO}_2\text{-MgO}$  han sido muy estudiados, obtenidos a partir de la mezcla mecánica de los óxidos individuales, por reacción en estado sólido o por el método de fusión de sales. El proceso sol-gel es una alternativa para obtener estos sólidos, con propiedades físicas y químicas muy diferentes a los ya conocidos. Además, las propiedades texturales, estructurales y ácidas de estos óxidos son muy superiores a las de los óxidos individuales.

La titania es un óxido de gran interés por sus propiedades electrónicas, las cuales pueden ser modificadas cuando se mezcla con otro óxido, como por ejemplo, con sílice, ( $\text{SiO}_2$ ) o se dopa con periclase ( $\text{MgO}$ ). En este último sistema, una pequeña concentración de los iones de magnesio forma soluciones sólidas dentro del óxido mixto. La titania deformada produce cargas electrónicas desbalanceadas que cambian el comportamiento químico y físico del material, siendo muy útil como semiconductor ó como fotocatalizador entre otras cosas. Por otro lado, la estructura adoptada por la titania depende de la concentración de magnesia adicionada y el tratamiento térmico dado a las muestras.

Las características de los materiales dependen de las condiciones iniciales de gelación, por lo cual una parte muy importante de este trabajo consistió en encontrar los parámetros óptimos de gelación.

La titania y la magnesia son óxidos importantes de manera individual, por lo tanto es interesante estudiar los óxidos mixtos  $\text{TiO}_2\text{-MgO}$  para potencializar sus aplicaciones.

La basicidad observada en este material es atribuida a la sustitución de iones titanio por iones magnesio o viceversa dependiendo de cual esté más concentrado. Esta estructura cristalina de titania ó magnesia deformada da lugar a defectos puntuales y dislocaciones de red.

## OBJETIVO GENERAL

Estudiar las propiedades texturales, estructurales y catalíticas de los materiales  $\text{TiO}_2$  y  $\text{MgO}$  puros y compararlas con las que presentan los óxidos mixtos  $\text{TiO}_2:\text{MgO}$ , donde se utilizaron diferentes relaciones en peso de estos óxidos mixtos, a diferentes tratamientos térmicos que se utilizaron durante todo este trabajo.

## OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- 1 Sintetizar a partir de alcóxidos de titanio y magnesio óxidos-mixtos  $\text{MgO}-\text{TiO}_2$  por el proceso sol-gel.
- 2 Caracterizar los óxidos obtenidos por: FTIR, DRX, DTA-TGA, BET, UV-Vis; para estudiar las propiedades físicas y químicas y poder precisar las propiedades texturales y estructurales de cada uno de los materiales obtenidos.
- 3 Estudiar el cambio de estructuras cristalinas en función del tratamiento térmico en este sistema.
- 4 Estudiar la deshidroxilación de los materiales  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MgO}$  y  $\text{TiO}_2:\text{MgO}$  A partir del estudio de los procesos térmicos, desde los  $70^\circ\text{C}$  hasta los  $1000^\circ\text{C}$ .
- 5 Determinar la acidez y basicidad de los materiales  $\text{TiO}_2:\text{MgO}$  a través de las reacciones pruebas de deshidratación de 2-propanol.
- 6 Determinar las propiedades catalíticas en reacciones prueba en fotocatalisis.

## ***RECONOCIMIENTOS:***

### ***DIOS***

Gracias por darme la oportunidad de tener este logro, y te lo agradeceré siempre.

### ***A MIS PADRES***

A **MARÍA DEL CARMEN VENTURA VERA** porque me enseñó a amar, a manifestar mis emociones, y solamente dar cariño.

A mi padre **HUMBERTO HERNÁNDEZ PARADA** por que con su ejemplo me inculcó los más importantes valores que se necesitan para salir adelante en esta vida.

### ***A MIS HERMANAS***

**GUADALUPE** ¿no se desde cuando te quiero?, creo que aún antes de que jugáramos y soñáramos cuando niños, nuestro amor es nuestro apoyo y lo seguirá siendo aún cuando estemos lejos físicamente.

**BETZABE** nuestro cariño es tan fuerte como nos lo demostramos, desde cuando eras niña, te amo mi amor.

### ***A MIS ABUELOS***

**TAURINA VERA Y FÉLIX VENTURA**

**ISABEL PARADA Y GERARDO HERNANDEZ**

El respeto, la honestidad y todos los valores que les inculcaron a mis padres lo trato de mantener y reforzar para las nuevas generaciones que tendrán mucho de ustedes, recuerden que el esfuerzo que han hecho en sus vidas por mi, se ha valorado.

A mis Sobrinos: **FERNANDO, JOTZABET Y ARTEMIO.** Son los angelitos que refuerzan mis sueños a logran cosas importantes, después de este paso importante en mi vida.

A mis tíos y primos. Gracias por todo el apoyo, por ser este incondicional y con mucha motivación y respeto.

De forma especial a mis compañeros de laboratorio que me ayudaron de una forma muy importante: a mi compadre **ALBINO MORENO Y A FRANCISCO TZOMPANTZI** por todo el apoyo moral y sobre todo directamente en el desarrollo de esta tesis. Muchas Gracias.

A mis compañeros: Emma, Marcial, Ma. Elena, Gisela, Jaime, Félix, Efrén, Mayra, Juan. etc., Gracias a todos ellos por toda la ayuda, y apoyo proporcionado y también por toda la comprensión y cariño que recibo de parte de ellos.

Gracias a **MARIA MIGUEL** por su apoyo y toda su ayuda.

A los Sinodales que fueron tan amables al apoyarme en la revisión de este trabajo de tesis, son muy importantes para mí:

**DRA. GLORIA DEL ÁNGEL MONTES**

**DR. ALEXANDER BALANKÍN**

**DR. ANTONIO DE LOS REYES**

**DRA. CRISTINA PIÑA BARBA.**

De una forma especial a la **DRA. TESSY LÓPEZ GOERNE** quién me asesoró en este trabajo de tesis, pero sobre todo por su apoyo moral, paciencia y comprensión en todo este tiempo que concluye en este escrito.

Agradezco también a los profesores: **RICARDO GÓMEZ, ANTONIO CAMPERO, GLORIA DEL ÁNGEL, FERNANDO ROJAS, PEDRO BOSCH, ALBERTO ALARCÓN, ALBERTO ROJAS, VIRINEYA VERTÍN.**

Al Instituto Mexicano del petróleo por el apoyo en la realización de este trabajo a través de una beca FIES

Al CONACYT por el apoyo otorgado mediante una beca, para realizar este trabajo de investigación.

# INTRODUCCIÓN

## 1. QUÍMICA DEL PROCESO SOL-GEL

El proceso sol-gel se lleva a cabo en dos etapas, la primera es la hidrólisis del alcóxido y posteriormente la condensación ó polimerización. De manera general: el alcóxido se mezcla con agua y alcohol para formar una solución homogénea. El precursor alcóxido se hidroliza por la adición de agua, mientras se controla cuidadosamente el pH y la temperatura de reacción. Al finalizar la hidrólisis y durante polimerización, se van formando partículas coloidales o micelas con un diámetro aproximado de 10 nm. Las partículas continúan incrementando su tamaño hasta la formación del gel del óxido metálico<sup>(1-9)</sup>.

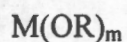
El solvente puede ser eliminado ya sea por medio de calentamiento suave para formar *xerogel*, o bien, si el solvente se elimina en un autoclave bajo condiciones supercríticas se tiene la formación de un *aerogel*. Durante la gelación se puede tener un alto grado de control de las propiedades finales del material, a diferencia de otros métodos de síntesis<sup>(10-14)</sup>.

La síntesis de los xerogeles se realiza en dos etapas distintas. Durante la etapa inicial (pregelación) los reactantes (alcóxidos y el metal precursor) se hidrolizan y se condensan para formar un gel. La hidrólisis ocurre cuando el agua se adiciona al alcóxido, el cual generalmente se disuelve en alcohol o en algún solvente apropiado. Los intermediarios de la reacción son los oligómeros del ácido correspondiente al alcóxido utilizado y otros oligómeros que finalmente se transforman en gel y que contienen grandes cantidades de agua en su estructura. Adicionalmente a la formación de este tipo de oligómeros también se forma una microestructura cristalina no-homogénea encapsulada dentro del sólido amorfo inicial (gel). En las reacciones de condensación o polimerización, los grupos alcoxi (M-OR) reaccionan con los grupos hidroxilo (-OH) formados durante la hidrólisis, para dar lugar a la formación de enlaces entre el metal y el oxígeno (M-O-M), estableciéndose la estructura primaria y las propiedades del gel (Esquema 1). Las reacciones de hidrólisis y de condensación



ocurren simultáneamente y generalmente no llegan a completarse. Las condiciones a las cuales ocurre la reacción de condensación son importantes en las propiedades del producto final, así como en las características del gel o del precipitado. Las reacciones de hidrólisis/condensación pueden realizarse por dos mecanismos diferentes, los cuales dependerán de la coordinación del átomo metálico central. Cuando la coordinación preferida se satisface ocurre la reacción de hidrólisis por sustitución nucleofílica (Sn), Esquema 2.

### Precursor

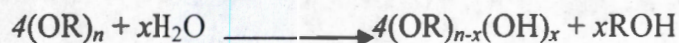


donde M: metal correspondiente al alcóxido

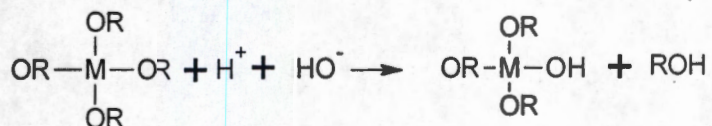
M: valencia

R: alquil (CH<sub>3</sub>-, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>-, etc)

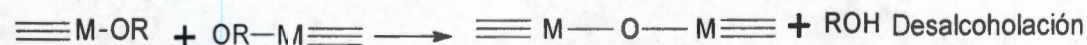
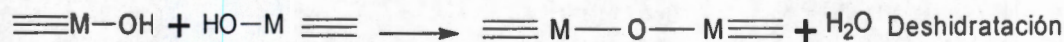
### Reacción General de Hidrólisis

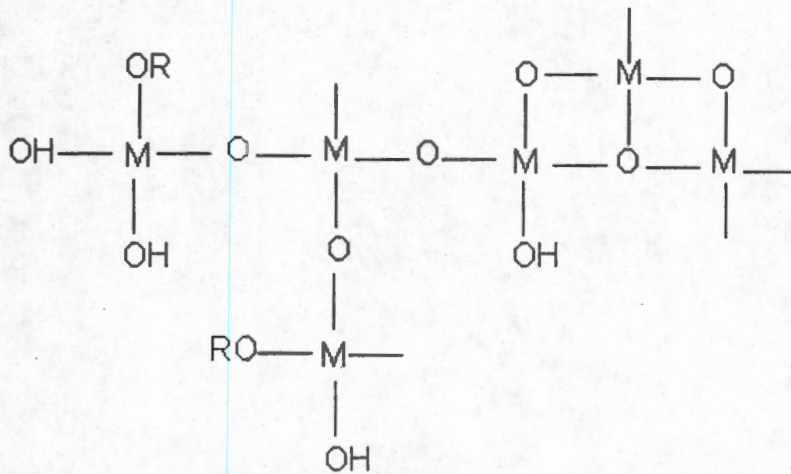
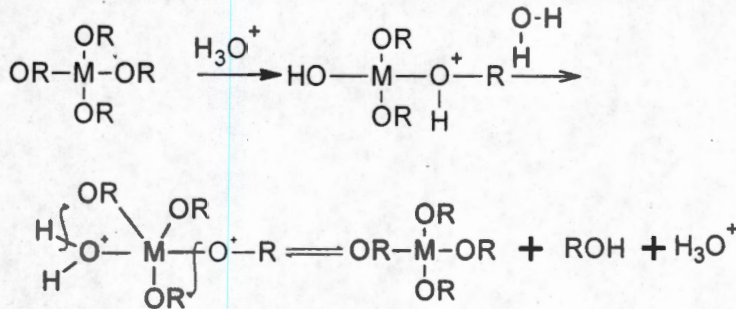


### Hidrólisis

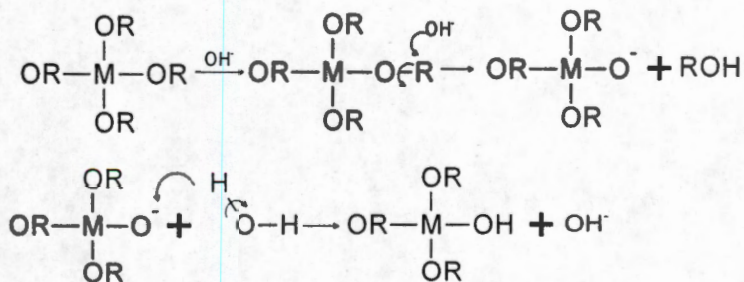


### Condensación



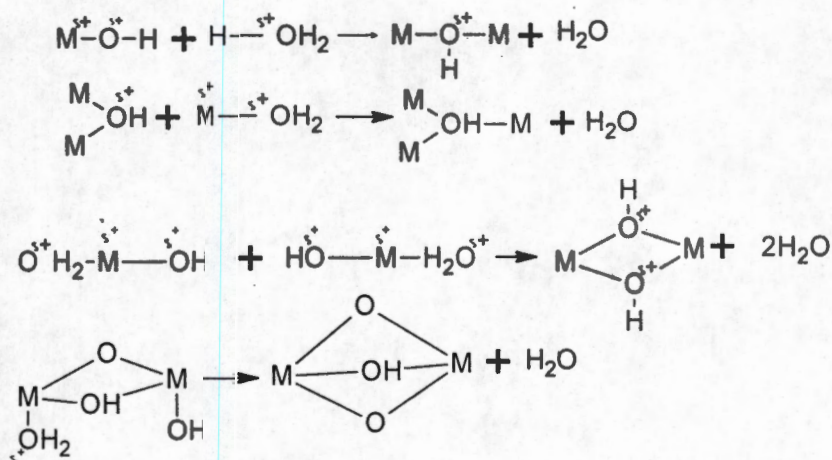
**Xerogel:****Esquema 1. Reacciones que ocurren durante la síntesis del método Sol-Gel****Estado de transición pentacoordinado****Esquema 2. Reacciones de hidrólisis por sustitución nucleofílica (S<sub>N</sub>).**

Cuando la coordinación preferente no se satisface, la reacción de hidrólisis puede realizarse por adición nucleofílica (A<sub>N</sub>) Esquema 3.

**Esquema 3. Reacción de hidrólisis por adición nucleofílica (A<sub>N</sub>).**

Los mecanismos anteriores requieren que la coordinación del oxígeno se incremente de 2 a 3, como por ejemplo, en el caso de la titania. la generación de un enlace adicional involucra a un par de electrones del oxígeno y el enlace que se forma puede ser equivalente a los enlaces que forma con el hidrógeno.

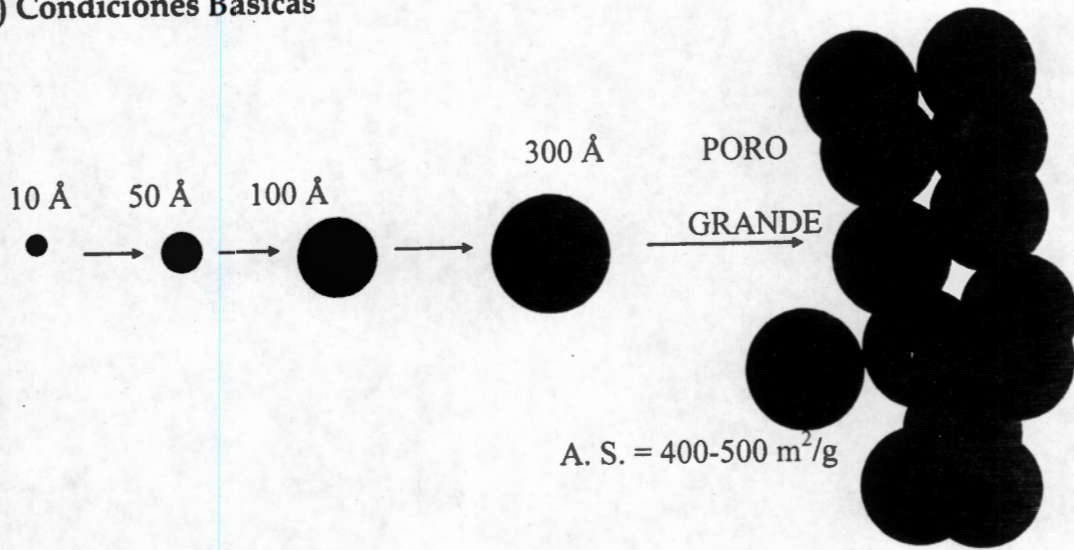
Durante la etapa de **condensación** se forma un gran número de grupos hidroxilo, estos pueden ser grupos enlazantes entre los centros metálicos o ser simples ligandos  $\text{OH}^-$  (15-20) Esquema 4.



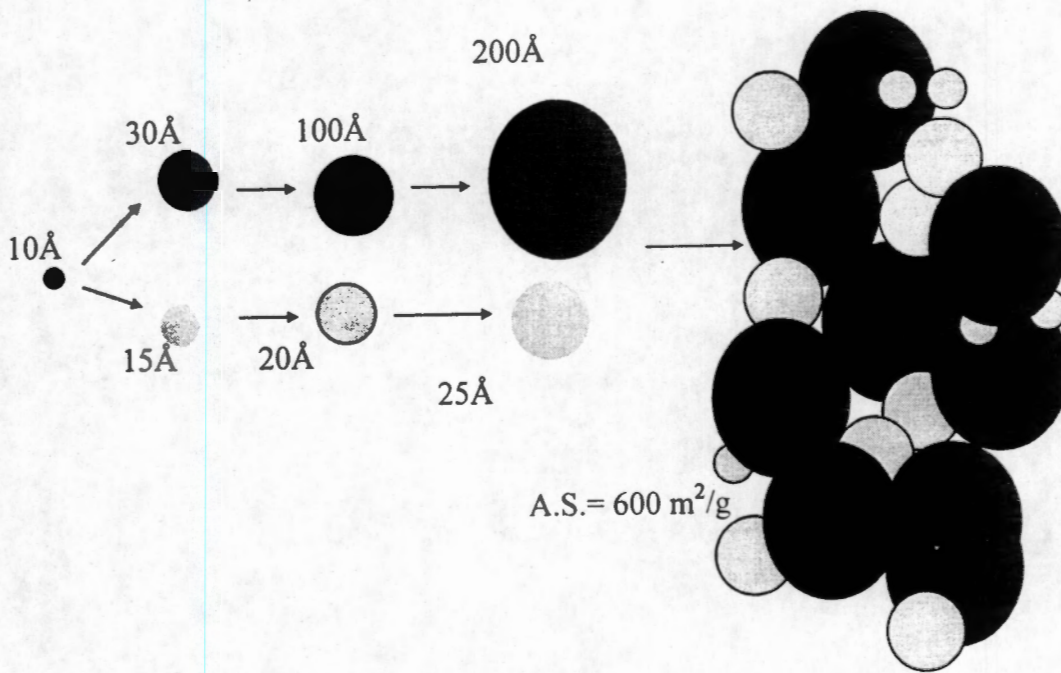
Esquema 4. Etapa de condensación del método Sol-Gel.

En la etapa de postgelación los cambios que ocurren durante el secado y la calcinación del gel incluyen la desorción de agua, evaporación del solvente, la desorción de residuos orgánicos, reacciones de deshidroxilación y cambios estructurales. La evaporación del solvente durante el secado conduce a la formación de fuerzas capilares, las cuales se originan por la diferencia de energía interfacial entre el sólido-vapor y entre el sólido-líquido. La enorme área específica del gel (300-1000  $\text{m}^2/\text{g}$ ) puede dar como resultado presiones capilares del orden de 100 MPa<sup>(20-21)</sup>. Los volúmenes de poro para el xerogel difieren dependiendo del pH de gelación. La densificación de un xerogel se presenta en el Esquema 5.

a) Condiciones Básicas



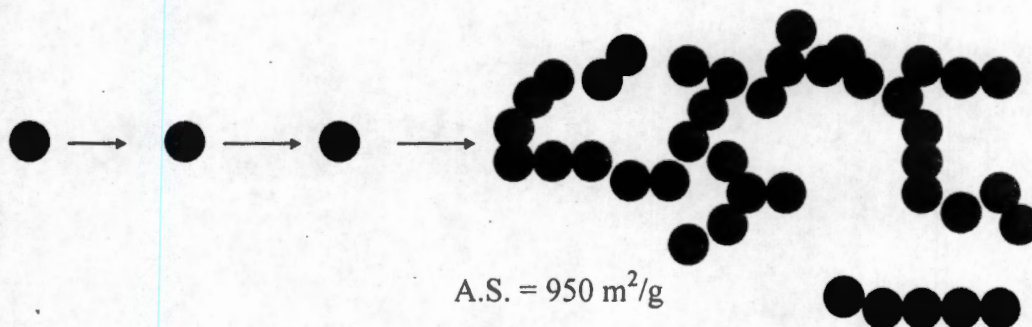
b) Condiciones Neutras  
POROS NO UNIFORMES.



## c) Condiciones Ácidas



## POROS PEQUEÑOS UNIFORMES



**Esquema 5. Formación del gel a partir de una solución coloidal; a) Condiciones básicas, b) Condiciones neutras, c) Condiciones ácidas.**

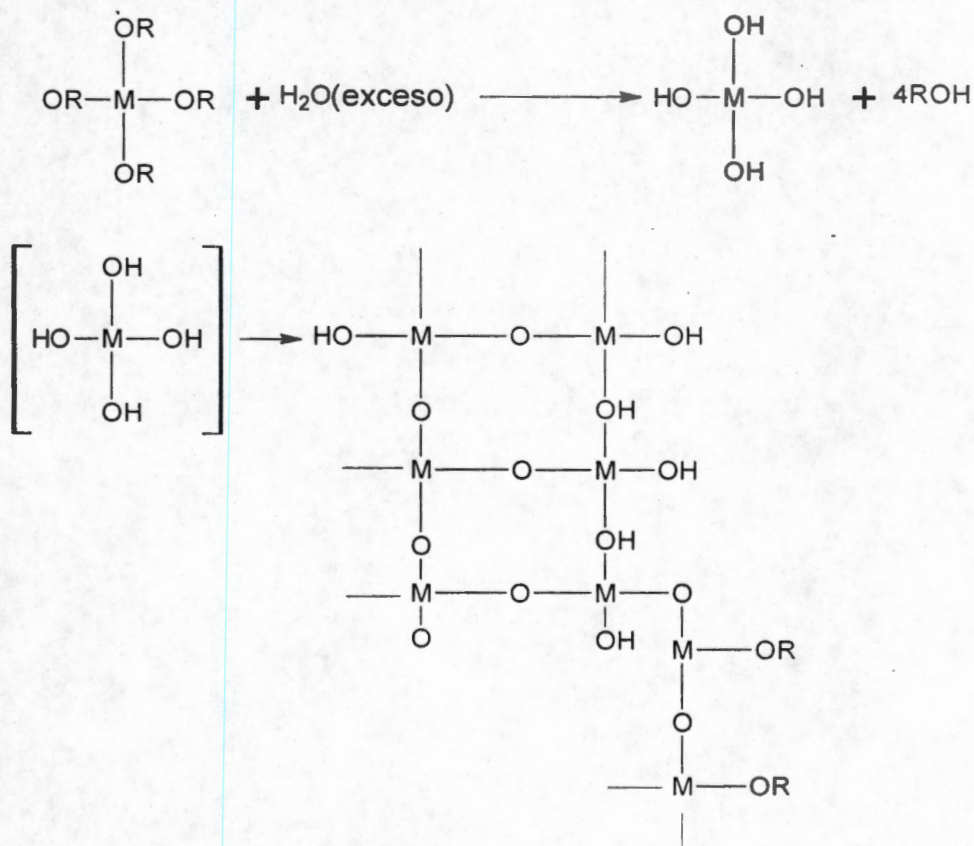
En el proceso sol-gel es de vital importancia la relación  $H_2O$ /alcóxido, el pH de la reacción, la influencia del solvente, el tiempo de gelación, la temperatura de reacción, el efecto de los diferentes grupos alquilo y el tipo de precursor utilizado; ya que estos parámetros serán los responsables de las características fisicoquímicas de los materiales sintetizados.

### 1.1 EFECTO DE LA RELACIÓN AGUA/ALCÓXICO

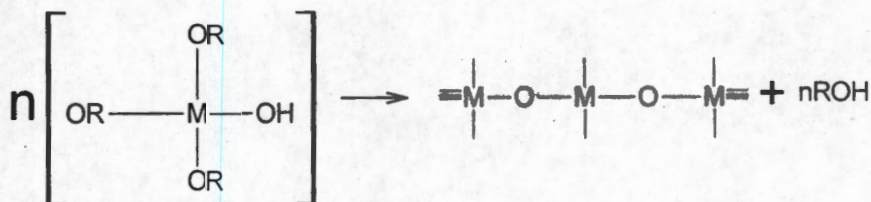
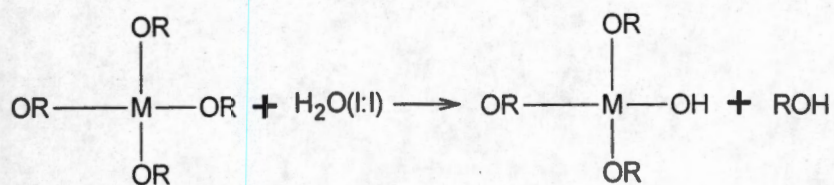
Existe un gran número de investigaciones referidas al estudio y entendimiento del efecto del agua sobre las propiedades del gel. El análisis de los productos de la reacción entre una cantidad de agua no estequiométrica y un alcóxido, por ejemplo el tetraetoxisilano (TEOS) ó el tetrametóxisilano (TMOS), mostraron que el grado de polimerización es dependiente del número de moles de agua adicionada. En el caso de una reacción con un cantidad subestequiométrica de agua, se observó que la hidrólisis del alcóxido no es completa y en consecuencia se obtuvieron oligómeros lineales en lugar de ramificados. Cuando la relación  $H_2O$ /alcóxido es mayor que la requerida por la

estequiometría se observa que la hidrólisis se completa totalmente, aunque a mayor grado de hidrólisis se observó que se tiene productos poliméricos altamente ramificados (Esquema 6).

Cuando la relación  $H_2O$ /alcóxido se incrementa el tiempo de reacción para la formación del gel también aumenta. Este mismo comportamiento es similar para cuando el pH disminuye, reportan los resultados obtenidos en sus investigaciones referidas<sup>(22-23)</sup> a la relación  $H_2O$ /alcóxido sobre las propiedades físicas y químicas de una serie de óxidos y mezclas de óxidos preparados por el método sol-gel. Estos autores observaron que a relacionado subestequiométrica agua/alcóxido se obtenían poros estrechos, y que las relaciones agua/alcóxido mayores que la estequiométrica se obtienen poros de mayor diámetro. Así mismo, también observaron que el agua superficial alcanzaba un máximo cuando la relación agua/alcóxido se aproximaba a la estequiométrica<sup>(24-27)</sup> (Esquema 7).



Esquema 6. Relación  $H_2O$ /alcóxido en exceso durante el proceso Sol-Gel.

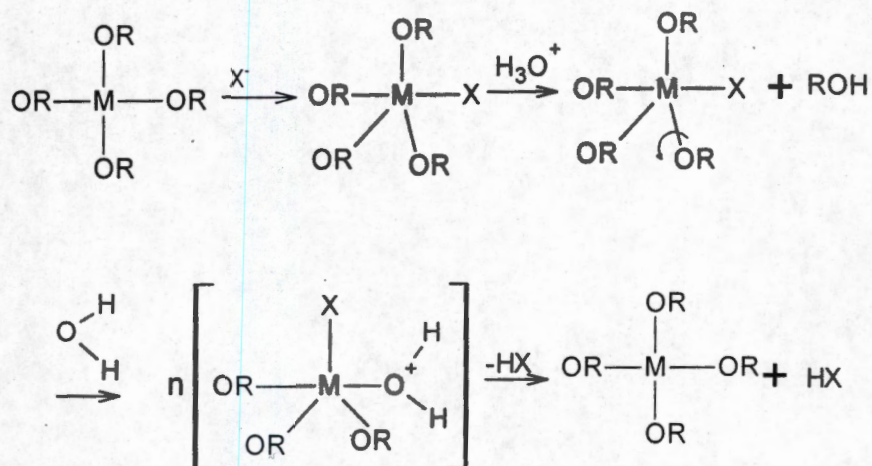


Esquema 7. Relación H<sub>2</sub>O/alcóxido equimolar durante el proceso Sol-Gel.

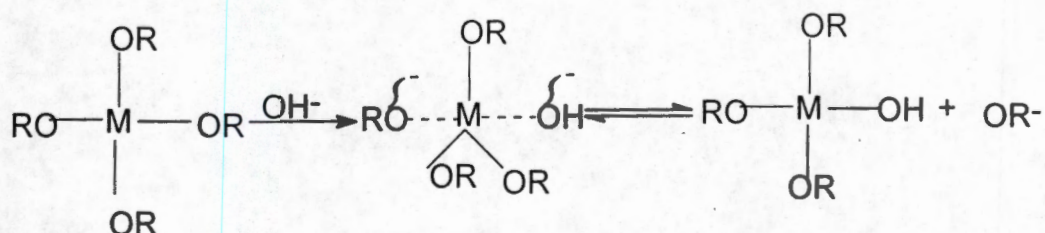
## 1.2 EFECTO DEL pH

La gelación puede realizarse en diferentes condiciones de pH y con varios catalizadores de hidrólisis. Por ejemplo, en condiciones ácidas pueden adicionarse ácidos fuertes como el HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HF entre otros, o ácidos débiles como ácido acético, ácido oxálico y ácido fórmico.

Boonstra<sup>(28)</sup> reporta que en condiciones fuertemente ácidas la hidrólisis ocurre muy rápidamente y que el tiempo para la formación del gel se incrementa sustancialmente, mientras que Andrianov<sup>(29)</sup> propone que la reacción de hidrólisis en condiciones ácidas involucra el desplazamiento de los grupos OR por una reacción de sustitución nucleofílica del tipo SN<sub>2</sub>; ya que bajo condiciones ácidas el grupo alcoxi se protona muy rápidamente en una sola etapa, la densidad electrónica del silicio cambia, haciéndose más electronegativo y más susceptible al ataque del agua, así la molécula adquiere una carga parcial positiva. La carga positiva del alcóxido protonado se reduce y el resultado de esto es un estado de transición en donde la eliminación del grupo OH del alcohol se facilita:



Esquema 8. Reacción de hidrólisis a condiciones ácidas.



Esquema 9. Reacción de hidrólisis a condiciones básicas.

El anión correspondiente al ácido ataca al átomo metálico central incrementando su coordinación. La hidrólisis tiene lugar por el enlace M-X de las especies del estado de transición.

Cuando la hidrólisis ocurre en condiciones básicas, la reacción sigue un camino de sustitución nucleofílica bimolecular, en donde la hidrólisis disminuye y la polimerización se cataliza por la base. Bajo estas condiciones los tiempos de gelación son considerablemente menores.

Aelion<sup>(30)</sup> obtuvo las constantes de velocidad de gelación de tetrametoxisilano y tetraetoxisilano cuando se gela en condiciones ácidas. La concentración del ácido y la



fuerza ácida son dos variables importantes en la determinación de las velocidades de reacción de la hidrólisis. Este autor observó que cuando se utiliza HCl como catalizador de hidrólisis. La reacción es de primer orden, obteniéndose como subproductos alcohol y agua<sup>(31)</sup>. Los demás ácidos fuertes tienen un comportamiento similar, mientras que los débiles requieren mayores tiempos de reacción, para tener el mismo grado de reacción.

Cuando la reacción se desarrolla en condiciones básicas, el orden de reacción se determina por la comparación entre los tiempos de reacción requeridos para alcanzar un grado de hidrólisis específico. Al utilizar una concentración diluida de una base fuerte (KOH) se observa que la reacción presenta una dependencia de primer orden. Al emplear bases débiles como la piridina o el amoníaco, la velocidad de reacción sólo se incrementa a altas concentraciones de la base utilizada. El mecanismo de gelación en condiciones básicas es un ataque nucleofílico de los grupos hidroxilos sobre el metal; un radical alcóxi es desplazado. El metal adquiere una carga negativa en el estado de transición y las especies  $-OH$  ó  $-OM$ , ayudan a estabilizar la carga negativa sobre el metal, originando un incremento en la velocidad de hidrólisis por la sustitución del grupo OH.

El efecto de los diferentes catalizadores utilizados en las reacciones de hidrólisis y condensación han sido presentados por Pope et al<sup>(32)</sup>. Estos estudios resaltan la importancia de los átomos de hidrógeno y los iones hidroxilo sobre el tiempo de gelación, sin olvidar que los iones conjugados de los ácidos y las bases también juegan un papel importante. Bajo condiciones ácidas, las partículas en el sol y en el gel son muy uniformes, variando su tamaño entre 0.5 y 3.0 nm, lo que le da a los materiales la propiedad de ser altamente porosos (Esquema 5). Bajo condiciones altamente ácidas existe un predominio de microporos (<2 nm) y la adsorción de nitrógeno se describe mejor utilizando la ecuación de Langmuir en lugar de la ecuación de BET<sup>(33)</sup>.

En una gelación básica, las partículas que se forman, inicialmente tienen un diámetro aproximado 1 nm, incrementando su tamaño en función del avance de la gelación. El gel resultante tiende a ser mesoporoso ó macroporoso. Cuando la reacción se realiza a pH 7, el tamaño de las partículas en el sol se encuentra entre 2.5 y 20 nm, por lo que el gel que resulta en este tipo de reacción, tiene una distribución de tamaño de poro no uniforme.

Una disminución importante en el área, junto con el incremento en el tamaño de poro, fue observado cuando se incrementa el valor de pH. La disminución del área superficial ocurre a un pH aproximado de 8.5, así mismo se ha observado que los mesoporos (2 a 5 nm) y a los macroporos (>50 nm) aumentan a expensas de los microporos (< 2.0 nm) cuando el pH se incrementa<sup>(33)</sup>.

Analizando el proceso desde el punto de vista de la composición, la elección del alcóxido, el medio de reacción (ácido, neutro, básico), el solvente utilizado y la concentración del agua, son de vital importancia en la característica final del material sintetizados. Cada uno de los factores anteriores presenta resultados importantes. Ejemplo, un alcóxido con un punto de ebullición bajo, además de un pH adecuado para la evaporación durante la síntesis<sup>(34)</sup> y no reaccionar completamente y evaporarse durante el secado, y al igual, una adecuada concentración de agua diluida perfectamente en el solvente ocasiona un bajo desarrollo de la polimerización<sup>(35-37)</sup>.

## 2. PROPIEDADES DEL TITANIO Y LA TITANIA

Las propiedades físicas y químicas del titanio se mencionan a continuación:

### Propiedades Químicas

Radio/pm:  $Ti^+$  149;  $Ti^{3+}$  105

Electronegatividad: 1.62 ( $Ti^I$ ) 2.04, ( $Ti^{III}$ ) (Pauling) 1.44; 3.2 eV (absoluto)

Carga nuclear efectiva: 5.00; 12.25 (Clementi); 13.50 (Froese-Fischer).

Potencial de reducción:  $Ti^{3+} = 1.25$ ;  $Ti^+ = 0.72$ ;  $Ti = -0.3363$

Enlace Covalente	r/pm	E/kJ mol <sup>-1</sup>	Estado de oxidación
$Ti^I$ -H	187	185	$Ti^I$ ( $s^2$ ) $Ti_2O$ , $TiOH$ , $Ti_2CO_3$ , $[Ti(H_2O)_6]^+$
$Ti^{III}$ -C	230	125	
$Ti^{III}$ -O	226	375	$Ti^+$ sal $TiF$ , $TiCl$
$Ti^{III}$ -F	195	460	$Ti^{III}$ ( $d^{10}$ ) $Ti_2O_3$ , $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$
$Ti^{III}$ -Cl	248	368	$TiF_3$ , $TiCl_3$ , $TiBr_3$
Ti-Ti	340	63	$(CH_3)_2Ti^+$ , $TiCl^{3-}_6$

**Propiedades Físicas.**

Punto de fusión/K: 576.7

Punto de ebullición/K: 1730

 $\Delta H_{\text{fusión}}/\text{kJ mol}^{-1}$ : 4.31 $\Delta H_{\text{vap}}/\text{kJ mol}^{-1}$ : 162.1**Propiedades termodinámicas (298.15 K, 0.1 MPa)**

Estado	$\Delta_f H^\theta/\text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta_f G^\theta/\text{kJ mol}^{-1}$	$S^\theta/\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	$C_p/\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
Sólido	0	0	64.18	26.32
Gas	182.21	147.41	180.963	20.786

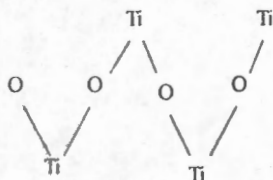
Densidad/  $\text{kg m}^{-3}$ : 11850 [293 K]; 11 290 [liquido a m. p.]Conductividad térmica/ $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ : 46.1 [300 K]Resistividad eléctrica/ $\Omega \text{ m}$ :  $18 \times 10^{-8}$  [273 K]Suceptividad de masa magnética/ $\text{kg}^{-1} \text{m}^3$ :  $-3.13 \times 10^{-9}$  (s)Volumen molar/ $\text{cm}^3$ : 17.24Coeficiente de expansión linear térmica/ $\text{K}^{-1}$ :  $28 \times 10^{-6}$ 

En cuanto al dióxido de titanio se conocen tres modificaciones cristalinas del dióxido de  $\text{TiO}_2$  en la naturaleza: rutilo, anatasa y brooquita. En el rutilo, que es el más común, el titanio esta coordinado en forma octaédrica, en la anatasa y brooquita los octaedros están distorsionados. Si bien se suponía que la forma más estable era el rutilo, por ser más común, recientes estudios termoquímicos han demostrado que la anatasa es 2-3 Kcal más estable que el rutilo en sólidos mas no en coloides<sup>(38)</sup>. Las formas que se encuentran en la naturaleza son generalmente coloreadas, incluso negras, debido a la presencia de impurezas como por ejemplo hierro. La titania u óxido de titanio se prepara generalmente por hidrólisis del  $\text{TiOSO}_4$  o por oxidación del  $\text{TiCl}_4$  en fase vapor. La solubilidad del  $\text{TiO}_2$  depende en gran parte de su historia química y térmica.

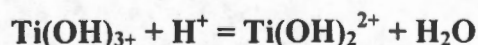
No existe un hidróxido definido  $\text{Ti(OH)}_4$  y generalmente lo que se encontrará son trímeros o polímeros con una cadena muy grande. Los precipitados que se obtienen al agregar bases a soluciones de  $\text{Ti}^{\text{IV}}$  deben considerarse como  $\text{TiO}_2$  hidratado. Esta

sustancia se disuelve en hidróxidos alcalinos concentrados para dar soluciones de las cuales pueden obtenerse "titanatos" de fórmulas  $M^1_2TiO_3 \cdot nH_2O$  y  $M^1Ti_2O_5 \cdot nH_2O$ , cuyas estructuras son desconocidas. Los titanatos tienen una gran importancia técnica, casi todos poseen una de las tres estructuras más importantes de óxidos metálicos mixtos, los nombres de esas estructuras provienen de los compuestos de titanio de donde fueron obtenidos, estas son:  $FeTiO_3$ , ilmenita y  $CaTiO_3$ , perovskita. Otros titanatos que poseen la estructura de la ilmenita son  $MgTiO_3$ ,  $MnTiO_3$ ,  $CoTiO_3$  y  $NiTiO_3$ , en cambio  $SrTiO_3$  y  $BaTiO_3$  tienen la estructura de la perovskita. También hay titanatos con estructura de espinela, como  $Mg_2TiO_4$ ,  $Zn_2TiO_4$  y  $Co_2TiO_4$ , el titanato de bario tiene particular interés pues posee un notable comportamiento ferroeléctrico. La razón de este comportamiento se comprende al estudiar su estructura. El ión  $Ba^{2+}$  es muy grande con respecto al pequeño ión  $Ti^{4+}$ , este último es capaz de moverse en su hueco octaédrico. Al aplicar un campo eléctrico a un cristal de este material, se polariza fuertemente porque los iones  $Ti^{4+}$  son arrastrados hacia uno de los lados del octaedro, causando así la enorme polarización eléctrica del cristal considerado en su conjunto.

En solución acuosa se encuentran especies hidrolizadas y pueden precipitar oxo sales básicas u óxidos hidratados. A pesar de que está postulada la existencia del ión titanilo,  $TiO^{2+}$ , este ión no existe ni en solución ni en sales cristalizadas como  $TiOSO_4 \cdot H_2O$ . Esta última sustancia contiene cadenas formadas por  $(TiO)_n^{2n+}$  unidas en el cristal por grupos sulfato, cada uno de los cuales está en contacto con tres iones metálicos, la molécula de agua también está asociada a los átomos de titanio, de manera que estos están coordinados al oxígeno en forma aproximadamente octaédrica.



En soluciones diluidas de ácido perclórico, existe un equilibrio entre las siguientes especies:

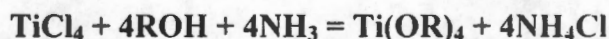


Cada una de las cuales está octaédricamente coordinada, como por ejemplo, el complejo  $[Ti(OH)_2(H_2O)_4]^{2+}$ . Estas y otras especies, tales como  $Ti(OH)_3HSO_4$ ,

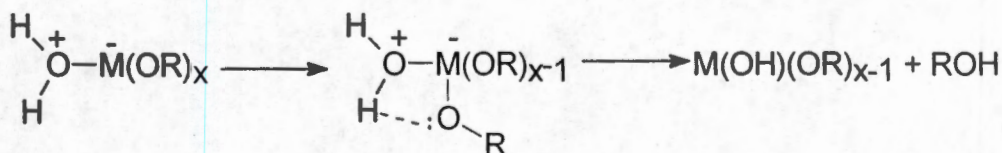
$\text{Ti}(\text{OH})_2\text{HSO}_4^+$ , han sido estudiadas en soluciones sulfúricas. Al aumentar el pH, la polimerización e hidrólisis producen  $\text{TiO}_2$  hidratado coloidal o precipitado. Si en la solución existen aniones halogenuro u otros aniones coordinantes, se forman diversas especies de complejos; en soluciones de HF predomina el ión  $\text{TiF}_6^{2-}$ .

Una reacción característica de soluciones de titanio acidificadas es el desarrollo de un intenso color amarillo-naranja al agregar peróxido de hidrógeno. Esta reacción puede ser empleada como base para un método calorimétrico de análisis de  $\text{Ti}^{\text{IV}}$  o de peróxido de hidrógeno. También se han aislado complejos peroxo tales como  $(\text{NH}_4)_3\text{TiF}_5\text{O}_2$  y  $\text{K}_2[\text{TiO}_2(\text{SO}_4)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Sales simples con oxo aniones son relativamente escasas.

Muchos cloruros metálicos sufren solvatación y/o solvólisis parcial al ser tratados por alcoholes, pero la sustitución del cloruro es incompleta en ausencia de bases como el ión etóxido, amonio, piridina, etc. Los alcóxidos de titanio han sido muy estudiados y son en general típicos representantes de muchos otros alcóxidos de metales de transición como los de Hf, Ce, V, Nb, Fe, U. Se les puede obtener mediante reacciones como la siguiente:

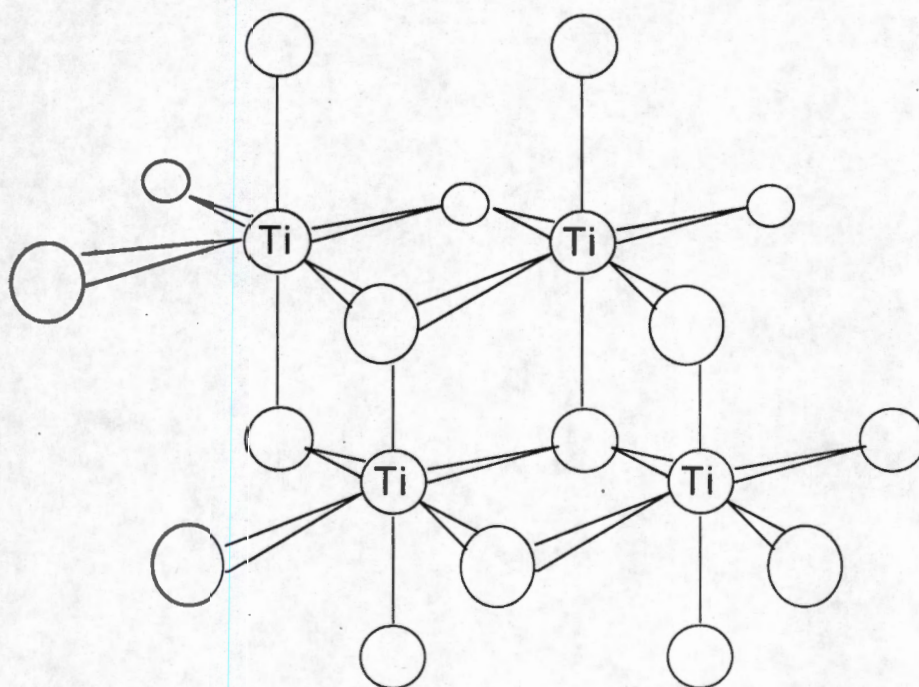


Los alcóxidos de titanio son líquidos o sólidos que pueden destilarse o sublimarse y son solubles en solventes orgánicos como el benceno. Se hidrolizan con suma facilidad, aun en presencia de solo trazas de agua, esta facilidad disminuye a medida que aumenta la longitud de la cadena del grupo alquilo. El paso inicial de la reacción de hidrólisis probablemente consiste en la coordinación de agua al metal, luego un protón del agua podría interaccionar con el oxígeno de un grupo  $-\text{OR}$  mediante unión hidrógeno, produciendo la hidrólisis.



Es probable que la característica estructural más importante de los alcóxidos de titanio y de otros metales es que estos metales son en general polímeros, aunque en ciertos casos pueden existir especies monoméricas, especialmente en solución muy diluida. El  $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  es un tetrámero cuya estructura puede verse en la Figura 1. Esta estructura compacta permite claramente que cada átomo de Ti alcance la coordinación octaédrica. Sin embargo, en solución de benceno este compuesto y la mayoría de los compuestos del tipo  $\text{Ti}(\text{OR})_4$ , son trímeros. La susceptibilidad de los polímeros a la degradación hidrolítica, aun frente a pequeñísimas cantidades de agua, hace que sea difícil de realizar mediciones precisas de pesos moleculares en solución, pero la evidencia a favor de los trímeros parece bastante concluyente. Los alcóxidos también pueden sufrir reacciones de "adición" especies poliméricas parcialmente hidrolizadas pueden tener puentes de OH ó de O.

Los estados de valencia del titanio pueden variar dependiendo de los ligandos y de la esfera de coordinación. Valencias de -1 y 0 sólo se conocen en el caso especial de los complejos de 2,2'-dipiridilo,  $\text{Li}[\text{Ti}(\text{dipy})_3]3,5\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$  y  $[\text{Ti}(\text{dipy})_3]$  que aparecen en forma de placas o agujas de color púrpura respectivamente. Si se reduce el  $\text{TiCl}_4$  con Li en presencia de dipiridilo en tetrahidrofurano. Estos compuestos, que probablemente se estabilizan por delocalización de densidad electrónica sobre los anillos aromáticos (con cierta duda acerca del significado de los estados de oxidación formales, son fácilmente oxidados por el aire.



**Figura 1. La estructura tetramérica del  $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  cristalino. Se han dibujado solamente los átomos de Ti y de O.**

Existen pocos compuestos divalentes y la química de las soluciones acuosas del  $\text{Ti}^{\text{I}}$  no existe, porque es oxidado por el agua, aunque se ha informado que en soluciones del  $\text{TiO}$  en  $\text{HCl}$  diluido a cero grados existen iones  $\text{Ti}^{\text{II}}$  que persisten cierto tiempo. Los compuestos bien definidos son  $\text{TiCl}_2$ ,  $\text{TiBr}_2$ ,  $\text{TiI}_2$  y  $\text{TiO}$ . El mejor método de obtención de los halogenuros en la reducción de los tetrahalogenuros con titanio:



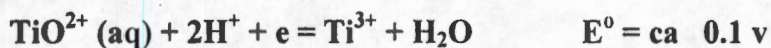
o por desproporción:



El óxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) se obtiene generalmente por calcinación o combustión de los otros compuestos. Tiene la estructura de la sal de roca con marcada tendencia a poseer sitios vacantes en la red cristalina, de modo que muy rara vez se encuentra la estequiometría exacta que corresponde a  $\text{TiO}_2$ .

La química del  $\text{Ti}^{\text{III}}$  es bastante extensa. Por reducción de soluciones acuosas de  $\text{Ti}^{\text{IV}}$ , sea electrolítica o químicamente (por ejemplo con cinc y ácido) se obtienen

soluciones de color violeta que contienen al ión  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ . Estas soluciones constituyen agentes reductores bastante rápidos y suaves y se emplean en ciertos análisis cuantitativos



El  $\text{Ti}^{\text{III}}$  es más básico que el  $\text{Ti}^{\text{IV}}$ , y el precipitado de color púrpura que se obtiene agregando una base a las soluciones de  $\text{Ti}^{\text{III}}$  no tiene propiedades anfotéricas. Su fórmula general es  $\text{Ti}(\text{OH})_3$ , pero probablemente se trata del óxido hidratado,  $\text{Ti}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . El óxido anhidro, que tiene la estructura del *corindón*, puede obtenerse calentando  $\text{TiO}_2$  a  $1000^\circ\text{C}$  en una corriente de hidrógeno y de  $\text{TiCl}_4$ . Es bastante estable y sólo es atacado por ácidos oxidantes. El  $\text{Ti}^{\text{III}}$  forma cierto número de sulfatos dobles o complejos como  $\text{NH}_4\text{Ti}_3(\text{SO}_4)_5 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{RbTi}_3(\text{SO}_4)_5 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{NaTi}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  cuyas estructuras no se conocen aún bien del todo. También forma dos alumbres,  $\text{RbTi}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{CsTi}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , que contienen iones  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ . Se conocen igualmente un sulfato anhidro, de color verde,  $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$ , de estructura desconocida. Los compuestos de fórmula  $\text{TiX}_3 \cdot 2\text{N}(\text{CH}_3)_3$  son demasiado insolubles y por ello no se pueden realizar estudios de pesos moleculares, contrariamente a lo que sucede a los compuestos análogos del V, que son monómeros pentacoordinados. El  $\text{TiCl}_3 \cdot 3\text{THF}$  pierde dos THF por debajo de  $100^\circ$  y el  $\text{TiCl}_3 \cdot \text{THF}$  que resulta, se desproporciona en  $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{THF}$ , que es un sublimado amarillo, y  $\text{TiCl}_2$ . La temperatura a la cual se desproporciona es de  $150\text{-}200^\circ\text{C}$  o sea varios de cientos de grados por debajo de la temperatura a la cual se desproporciona el  $\text{TiCl}_3$  mismo.

El  $\text{Ti}(\text{acac})_3$  y su análogo de benzoilacetona también son complejos del  $\text{Ti}(\text{III})$  bastante bien caracterizados, en contacto con el aire se oxidan con bastante facilidad a  $\text{TiO}(\text{dicetonato})_2$ . El ión  $\text{Ti}(\text{III})$  es un sistema d1, en un campo ligante octaédrico la configuración debe ser  $T_{2g}$ . Es de esperar una banda de absorción (transición  $T_{2g}$ ) eg que han sido observado en varios compuestos. El color violeta del color hexaquo puede atribuirse a la banda de absorción mencionada, que esta ubicada de forma tal que permite la transmisión de parte de la luz azul y la mayor parte de la roja.

Las propiedades magnéticas de los compuestos del  $\text{Ti}(\text{III})$  han sido investigadas con cierto detalle. A pesar de que un ión d1 en un campo electrostático de simetría Oh debiera tener un momento fuertemente dependiente de la temperatura, debido al



acoplamiento espín-orbital, con un (eff que tiende de 0 a 300 K, los efectos combinados de la distorsión y la covalencia (que causa la deslocalización del electrón) determina la nivelación del (eff que, en general, se encuentra comprendido desde no menos de 1.5 MB a 80 K hasta ~1.8 MB a aproximadamente 300 K.

Por otro lado, El dióxido de titanio es relativamente puro con una pequeña cantidad de impurezas de hierro, lo cual hace que presente un color oscuro. Existen varias formas de ilustrar la estructura cristalina del rutilo y la anatasa (Figura 2):

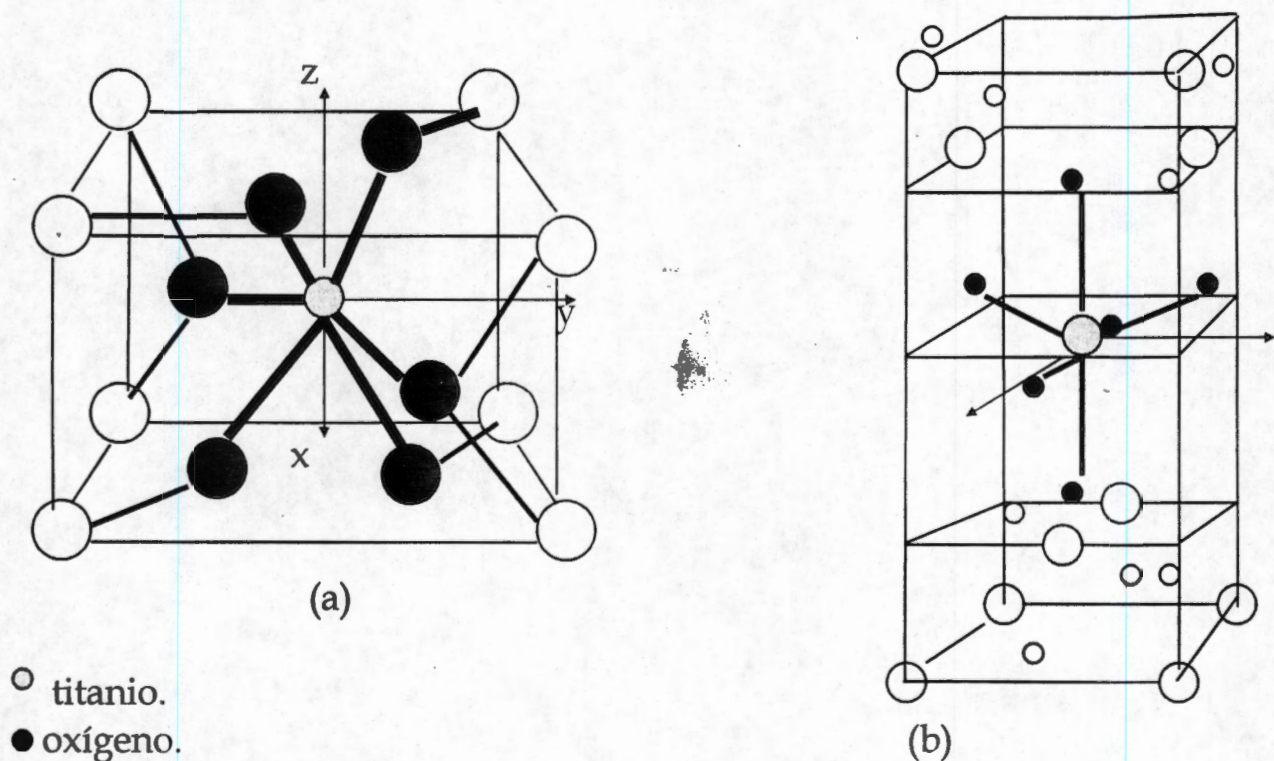


Fig 2. Estructura cristalina de las fases: a) anatasa: b) rutilo de la titanía.

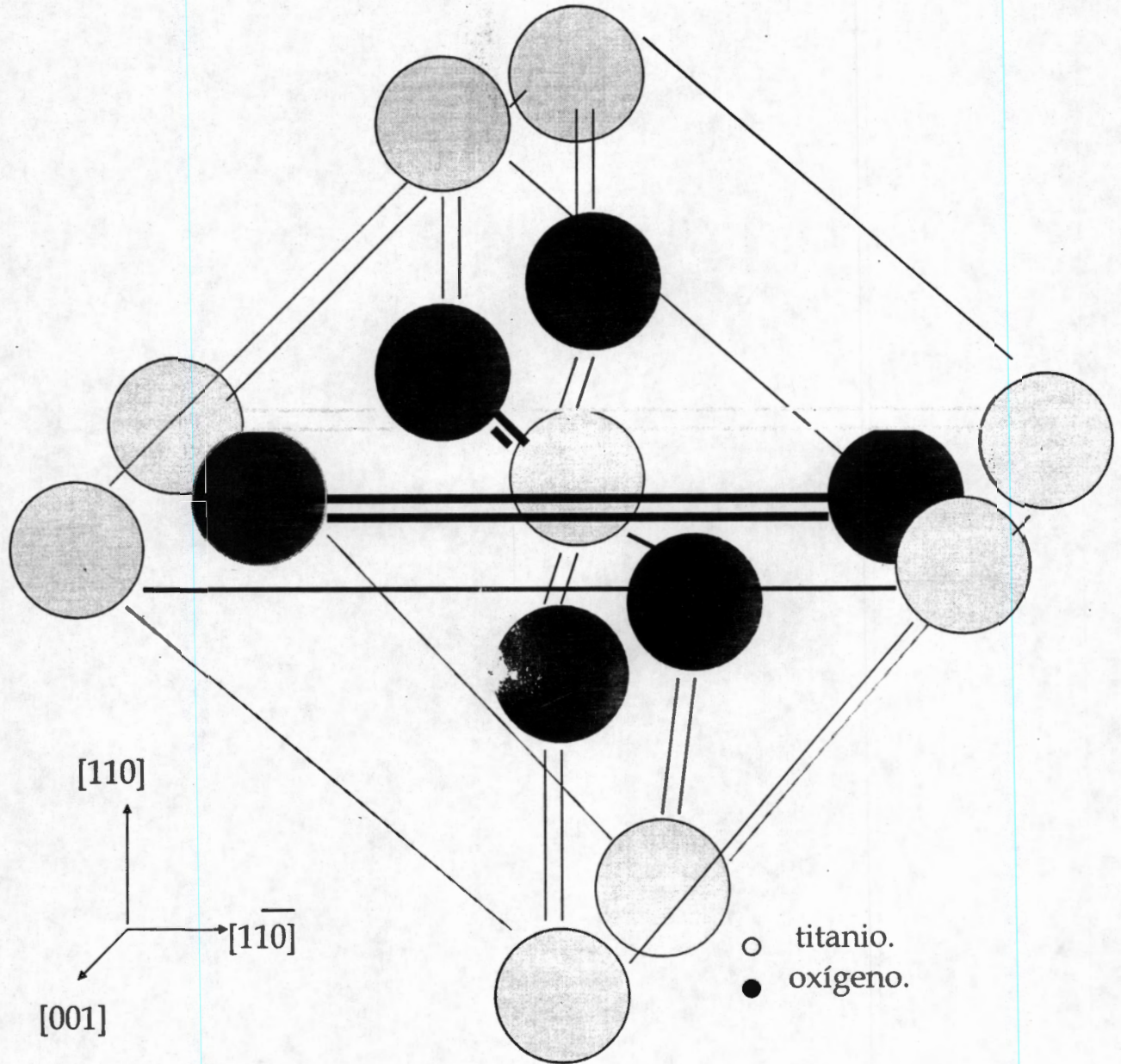


Fig 3. Celda Unitaria de la fase rutilo de la titanía.

Las tres modificaciones alotrópicas del dióxido de titanio se han preparado artificialmente. La transformación de anatasa a rutilo es acompañada por la evolución de alrededor de 7.5 kcal/mol, pero la velocidad de transformación es afectada de una

forma importante por la presencia de otras sustancias, la temperatura más baja a la que se daba la conversión de anatasa a rutilo es alrededor de 700°C. Sin embargo por el proceso sol-gel se pueden manejar las tres fases desde temperatura ambiente.

Propiedades físicas: tanto la anatasa como el rutilo, tienen estructura tetragonal, ambos son anisotrópicos y sus propiedades físicas, como el índice de refracción, varía de acuerdo a la dirección relativa de los ejes cristalinos. Se debe recordar que, en la mayoría de las aplicaciones de estas sustancias. La distinción entre la dirección cristalográfica es debido a la pérdida de la orientación fortuita de gran número de pequeñas partículas y este es el valor promedio de las propiedades las cuales son de importancia.

La constante dieléctrica del rutilo varía con la orientación de los átomos, así como con la estequiometría. La constante dieléctrica de la anatasa en polvo es de 40<sup>(39)</sup>.

### 3. PROPIEDADES DEL MAGNESIO Y LA MAGNESIA

Las propiedades físicas y químicas del óxido de magnesio se presentan a continuación:

#### Propiedades Químicas

Radio/pm: Mg<sup>2+</sup> 149; Ti<sup>3+</sup> 105

Electronegatividad: 1.31, (Ti<sup>III</sup>) (Pauling), 3.75 eV (absoluto)

Carga nuclear efectiva: 3.31 (Clementi); 4.15 (Froese-Fischer).

Potencial de reducción:

Solución ácida Mg<sup>2+</sup> = -2.054.25; Mg<sup>+</sup> = -2.657

Solución alcalina Mg(OH)<sub>2</sub>; -2.356 hasta Mg

#### Estado de oxidación

Mg<sup>II</sup>([Ne]) MgO, MgO<sub>2</sub>, Mg(OH)<sub>2</sub>  
 [Mg(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup> acuoso  
 MgH<sub>2</sub>, MgCO<sub>3</sub>, Mg<sup>2+</sup> sal, MgF<sub>2</sub>  
 MgCl<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>MgI, complejos.

**Propiedades Físicas.**

Punto de fusión/K: 922.0

Punto de ebullición/K: 1363

 $\Delta H_{\text{fusión}}/\text{kJ mol}^{-1}$ : 9.04 $\Delta H_{\text{vap}}/\text{kJ mol}^{-1}$ : 128.7**Propiedades termodinámicas (298.15 K, 0.1 MPa)**

Estado	$\Delta_f H^\theta/\text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta_f G^\theta/\text{kJ mol}^{-1}$	$S^\theta/\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	$C_p/\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
Sólido	0	0	32.68	24.89
Gas	147.7	113.10	148.65	20.786

Densidad/ $\text{kg m}^{-3}$ : 1738 [293 K]; 1585 [líquido a m. p.]Conductividad térmica/ $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ : 156 [300 K]Resistividad eléctrica/ $\Omega \text{m}$ :  $4.38 \times 10^{-8}$  [273 K]Suceptividad de masa magnética/ $\text{kg}^{-1} \text{m}^3$ :  $6.8 \times 10^{-9}$  (s)Volumen molar/ $\text{cm}^3$ : 13.98Coeficiente de expansión lineal térmica/ $\text{K}^{-1}$ :  $26.1 \times 10^{-6}$ 

Las propiedades químicas del magnesio son intermedias entre las del berilio y las de los elementos restantes del grupo II A. El hidróxido de magnesio, por ejemplo, puede precipitarse de sus soluciones acuosas, como el berilio, mientras que los hidróxidos de los otros elementos de este grupo, son moderadamente solubles.

Contrastando con el berilio, los halogenuros anhídridos y otras sales de magnesio son esencialmente iónicos, esto es debido al mayor tamaño del ión  $\text{Mg}^{2+}$ . En agua se forma el ión hidratado muy probablemente  $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6^{(2+)}$  en el cual el agua que se encuentra en la primera esfera de coordinación está mucho menos ligada que en el caso del  $\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4^{(2+)}$ . El aqua ión no es perceptiblemente ácido. La energía de hidratación es, sin embargo, suficientemente grande como para que las sales de magnesio cristalicen de sus soluciones acuosas como hidratos bastante estables. El  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$  es

un excelente agente deshidratante. La mayor parte de las sales de magnesio son solubles en agua, sin embargo el fluoruro es poco soluble.

A pesar de que los potenciales de ionización de los elementos del grupo II parecen sugerir la posibilidad de la existencia de compuestos estables, con iones monopositivos, este no es el caso. Esto queda claramente demostrado mediante el ciclo de Born y Haber. Las energías reticulares de los compuestos del tipo  $\text{MX}_2$  son mayores que la de los compuestos  $\text{MX}$ , ya que estos últimos serían muy inestables frente a la reacción  $2\text{MX} = \text{M} + \text{MX}_2$ .

Sin embargo, en el caso del magnesio existen indicios de que se pueden formar iones  $\text{Mg}^+$  en ciertas condiciones, pero son de vida muy corta. La evidencia proviene esencialmente de estudios de la disolución anódica de magnesio en soluciones acuosas salinas y en solventes orgánicos donadores, como piridina, con yoduro de sodio. Se encuentra, por ejemplo, que en soluciones acuosas se desprende hidrógeno cerca del ánodo o en ánodo mismo; la discusión detallada muestra que deben existir iones  $\text{Mg}^+$ . Se pueden usar iones  $\text{Mg}^+$  preparados por vía electrolítica como agentes reductores de diversos compuestos orgánicos.

Todos los metales del grupo II son altamente electropositivos, como lo demuestran sus altas reactividades químicas, entalpías de ionización, potenciales de electrodo normal y para los más pesados, la naturaleza de sus compuestos. Aunque las energías requeridas para evaporar y ionizar estos átomos a fin de formar los iones  $\text{M}^{2+}$  son considerablemente mayores que las requeridas para producir los iones  $\text{M}^+$  de los elementos del grupo I, las altas energías de la red cristalina en las sales sólidas y las altas energías de hidratación de los iones  $\text{M}^{2+}$  (ac) compensan esta situación, con los resultados de que los potenciales normales son similares a los del grupo Li-Cs.

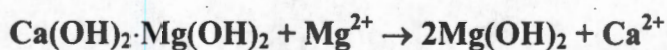
Todos los iones  $\text{M}^{2+}$  son más pequeños y considerablemente menos polarizables que los iones isoelectrónicos  $\text{M}^+$ . Así, las desviaciones de la capacidad total de ionización en sus sales debido a la polarización de los cationes son aun menos importantes. Sin embargo para el  $\text{Mg}^{2+}$  y hasta un grado excepcional para el  $\text{Be}^{2+}$ , la polarización de los aniones por los cationes produce un grado de covalencia para los compuestos de Mg y hace que la covalencia sea una característica del  $\text{Be}^{2+}$ .

El magnesio es resistente a los álcalis puros en soluciones de pH 10.2 ó mayor, cuando los metales catódicos de magnesio están presentes como impurezas. El magnesio es resistente a los álcalis diluidos (excepto a los pirofosfatos) en soluciones en ebulliciones. En soluciones cáusticas con 50% en peso y arriba de 60°C

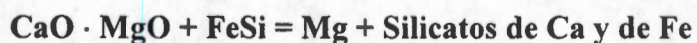
El magnesio primario, como muchos metales, carece de suficiente fuerza en su estado elemental para ser usado como un metal estructural. Por lo tanto debe formar aleaciones con otros metales como el aluminio, manganeso, torio, metales de tierras raras, litio, zinc y zirconio<sup>(40-45)</sup>.

El óxido de magnesio, MgO es el producto principal de los compuestos industriales de magnesio, se encuentra en la naturaleza como periclase. Se forma por la disociación de la hidromagnesita o brucita. Las principales fuentes de óxido de magnesio para el comercio son la magnesita, la dolomita y el hidróxido de magnesio.

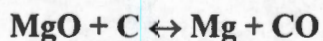
El magnesio se produce de diversas maneras, la dolomita es una importante fuente de magnesio, de ella, después de calcinada, se extrae el magnesio por intercambio de iones, usando agua de mar. El equilibrio es favorable porque la solubilidad del Mg(OH)<sub>2</sub> es menor que la del Ca(OH)<sub>2</sub>:



Los procesos más importantes para la obtención del magnesio son a) la electrólisis de mezclas fundidas de halogenuros (por ejemplo, MgCl + CaCl<sub>2</sub> + NaCl), de donde se deposita el metal menos electropositivo, Mg, y b) la reducción del MgO o de la dolomita calcinada (MgO•CaO). Esta última se calienta con ferrosilicón:



Y se extrae el magnesio por destilación. El MgO se puede calentar con carbon de coque a 2000°C y luego depositar el metal por enfriamiento rápido del equilibrio a alta temperatura que se desplaza a la derecha:



El magnesio metálico se puede obtener en forma de un polvo suspendido en éter excepcionalmente reactivo, al reducir sales de magnesio con sodio o potasio fundidos<sup>(46)</sup>.

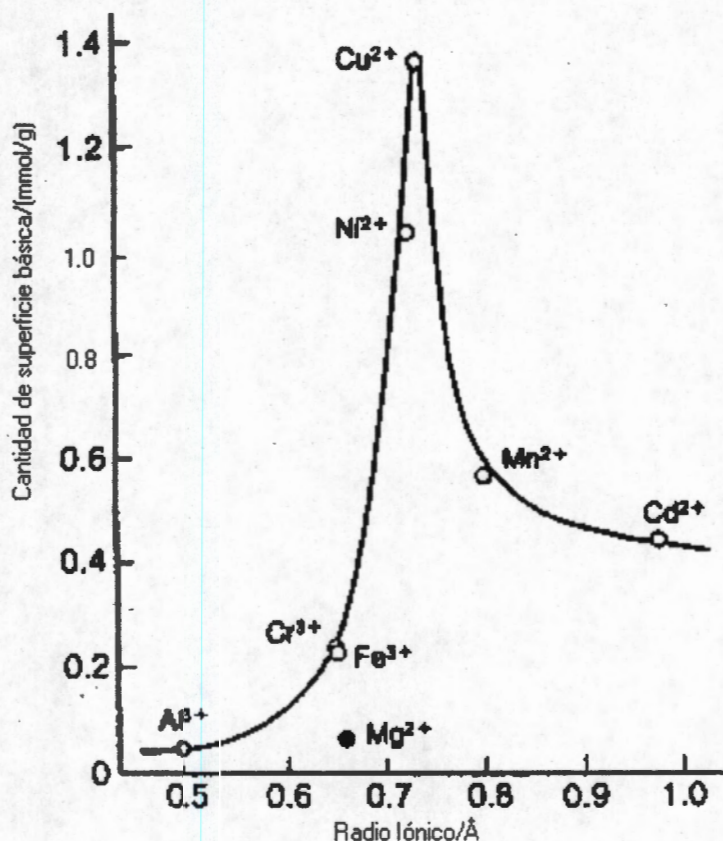


Fig. 4. Variación de la basicidad de MgO como una función del radio iónico de cationes metálicos.

Las siguientes combinaciones generan sitios básicos  $\text{TiO}_2\text{-MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ ,  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  y  $\text{SiO}_2\text{-ZnO}$  y la incorporación de iones metálicos de transición en la magnesia incorpora los sitios básicos. La relación entre la cantidad de sitios básicos en el catión metálico MgO y el radio iónico se muestra en la Figura (4)<sup>47</sup>. El incremento en la cantidad de base es importante con el radio iónico del catión metálico que se inserta en el  $\text{Mg}^{2+}$ . Los iones metálicos más pequeños que el  $\text{Mg}^{2+}$  fácilmente lo reemplazan dentro de su estructura. Del reemplazamiento resulta que la celda unitaria se deforma la distribución de carga electrónica incrementando la basicidad<sup>47</sup>.

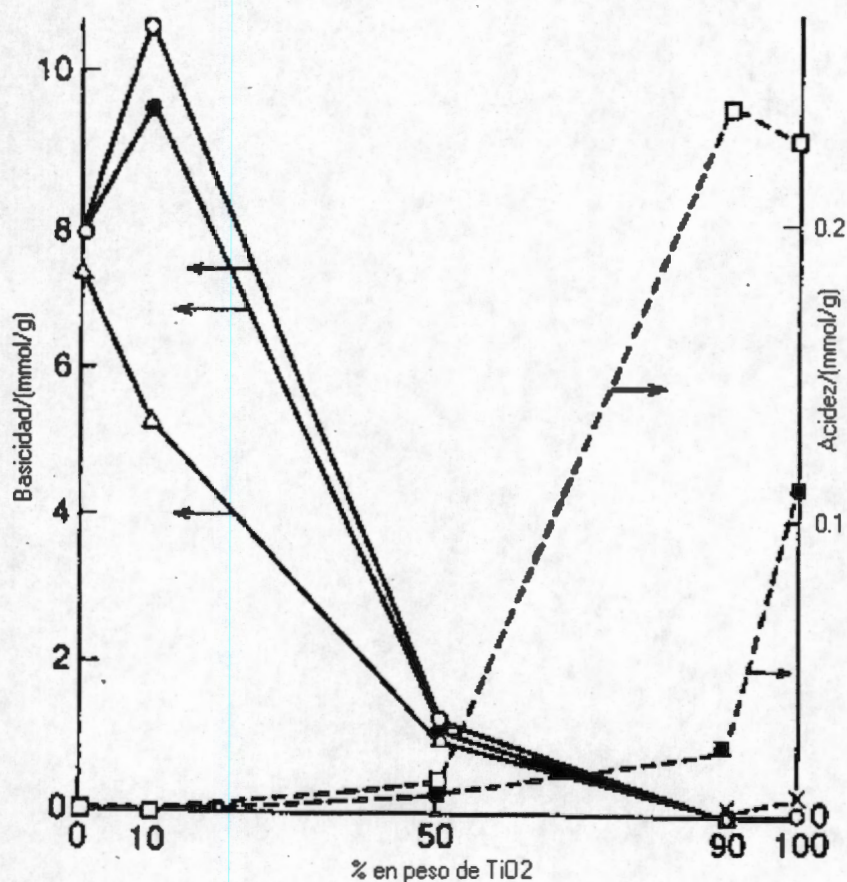


Fig. (5). Acidez y basicidad de MgO-TiO<sub>2</sub> a diferentes composiciones: ○, H=12.2;2.2, ●, H=15.0; △, H=17.2; □, H<sub>0</sub>=6.8; H<sub>0</sub>=4.8; x, H<sub>0</sub>=1.5.

En algunas combinaciones de óxidos mixtos, el número de sitios ácidos y básicos generados, depende de la composición del óxido binario, un ejemplo de la generación de sitios ácido-base se muestra en la Figura (5)<sup>48</sup>. En alto contenido de MgO, se generan sitios básicos, llegando a un máximo en un 90% en peso de MgO y a altos contenidos de TiO<sub>2</sub> se generan sitios ácidos con un máximo a 90% en peso de óxido de titanio<sup>48</sup>.



## 4. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS

Los preparación de los materiales  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MgO}$  y  $\text{TiO}_2:\text{MgO}$  se obtuvieron a partir del uso de un sistema de reflujo a  $70^\circ\text{C}$  y agitación constante, durante las 24 h en la que se prolongo la síntesis, las propiedades físicas más importantes de los reactivos, presentados en la Tabla 1, durante la síntesis de los materiales se agregaron en un matraz de tres bocas: etanol, etóxido de magnesio y ácido nítrico

## EXPERIMENTAL

### Diagrama de flujo

### PREPARACION DE CATALIZADORES POR EL METODO SOL-GEL

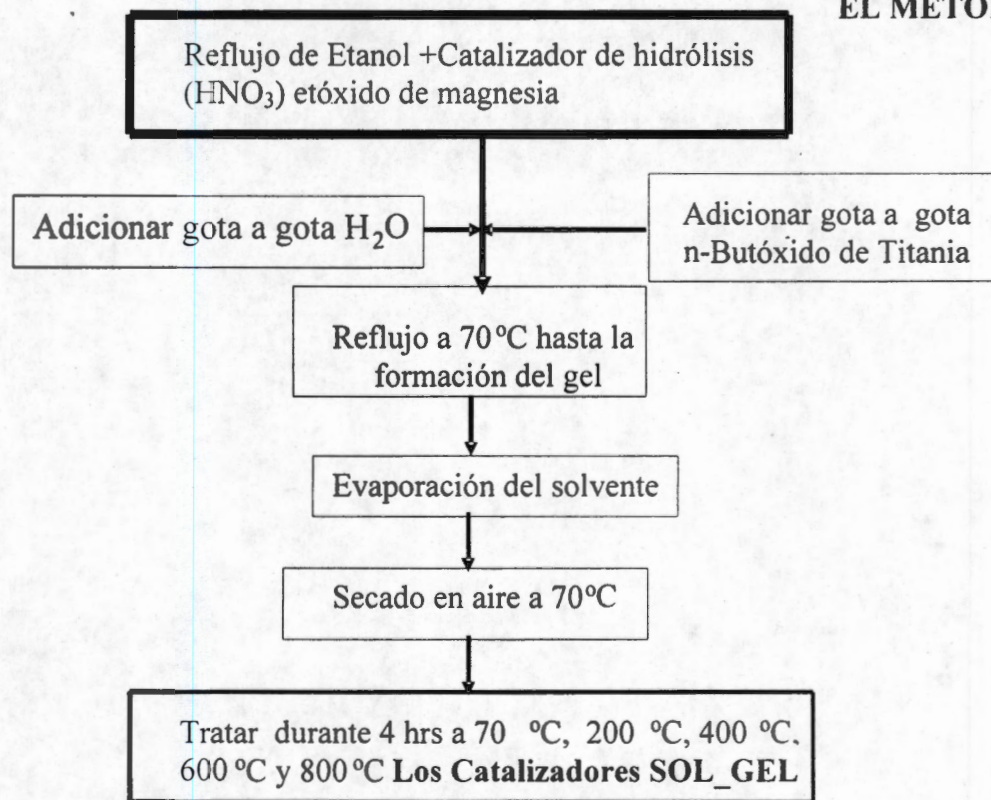


Fig 6. Sistema utilizado en el laboratorio en la preparación de materiales  $\text{TiO}_2\text{-MgO}$ .

El objetivo principal de la ciencia de los materiales, esta en el desarrollo de los materiales existentes, y además una alternativa viable de aplicación de estos, y si ya lo es, se puede aumentar su campo de aplicación, en el caso del método sol-gel es importante encontrar más campo de aplicación en la ciencia de la catálisis.

Las ventajas que puede presentar los materiales sintetizados por el método sol-gel se resumen en los siguientes puntos:

- Controlar químicamente la reacción, para obtener de una manera más fácil precursores puros y de una distribución homogénea.
- Introducir nuevos elementos ó impurezas en la red.
- Obtener sólidos inorgánicos a baja temperatura.
- Introducir grupos orgánicos, permanentes en solución.
- Síntesis de cerámicos activos como soporte catalítico.
- Preparación de catalizadores con características morfológicas, texturales y propiedades catalíticas a reacciones específicas.

### Síntesis del sistema Titania-Magnesia: pasos generales

Para obtener 10 g de  $\text{TiO}_2\text{-MgO}$  con la proporción en peso de 99% de óxido de titanio y 1% de óxido de magnesio que se etiquetó como **99/TiO<sub>2</sub>:1.0/MgO** 0.2898 g de  $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$  (Aldrich 98%) fue disuelto en 150 mL de etanol (Aldrich 99.9%). Para completar la disolución del alcóxido de magnesio, 0.1 g de ácido óxalico fue adicionado a la solución, esta fue agitada y refluada a 70°C. Bajo estas condiciones se adicionaron 3.5 mol de  $\text{HNO}_3$  (Baker 55.85% Vol. En Agua) a la solución. Finalmente, se adicionó gota a gota 39.55mL de  $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ . La solución final se agitó y refluó por 12 H<sup>48-50</sup>. Con la proporción en peso de 90% de óxido de titanio y 10% de óxido de magnesio, se obtuvo el material etiquetado como **90/TiO<sub>2</sub>:10/MgO**. Para la obtención de este material se utilizaron 2.89 g de etóxido de magnesio y 35.95 mL de n-butóxido de titanio. Con la proporción en peso de 70% de óxido de titanio y 30% de óxido de magnesio, etiquetado como **70/TiO<sub>2</sub>:30/MgO**. Se utilizaron 8.69 g de etóxido de magnesio y 27.96 mL de n-butóxido de titania. Con la proporción en peso de 50% de óxido de titanio y 50% de óxido de magnesio, se etiquetó como **50/TiO<sub>2</sub>:50/MgO**. Se

utilizaron 14.48 g de alóxido de magnesio y 19.9 mL de alóxido de titanio, con la proporción en peso de 30% de óxido de titanio y 70% de óxido de magnesio, etiquetado como **30/TiO<sub>2</sub>:70/MgO**. Se utilizaron 20.27 g de etóxido de magnesio con 11.98 mL de n-butoxido de titanio. Con la proporción en peso de 10% de óxido de titanio y 90% de óxido de magnesio que se etiquetó como **10/TiO<sub>2</sub>:90/MgO**, se utilizaron 26.0723 g. de etóxido de magnesio y 3.9 g. de n-butóxido de titanio, con la proporción en peso de 1% de óxido de titanio y 99% de óxido de magnesio etiquetado como **1.0/TiO<sub>2</sub>:99/MgO** la cantidad de 28.67 g de etóxido de magnesio y 0.399 mL de n-butóxido de titanio<sup>51</sup>.

También se prepararon 10 gramos de los materiales de referencia TiO<sub>2</sub> y MgO, utilizándose 39.95 mL de n-butóxido de titanio y 28.9693 g de etóxido de magnesio. Las muestras fueron tratadas a 200, 400, 600 y 800°C por 12 H. Para hacer los estudios del proceso de cristalización, las muestras se trataron térmicamente 22H cada 50°C. Siendo un total de 3 semanas (horas) de tratamiento térmico.

El tiempo de síntesis de los materiales se mantienen durante 24 horas hasta la formación del gel, posteriormente se evapora el solvente de los materiales obtenidos a 70°C en una mufla, por doce horas. Se toman dos gramos de cada material sintetizado 99/TiO<sub>2</sub>, 01/MgO, 90/TiO<sub>2</sub>:10/MgO, 70/TiO<sub>2</sub>:30/MgO, 50/TiO<sub>2</sub>:50/MgO, 30/TiO<sub>2</sub>:70/MgO, 10/TiO<sub>2</sub>:90/MgO, 01/TiO<sub>2</sub>:99/MgO, 100/MgO los cuales se activaron térmicamente a 200°C, 400°C, 600°C y 800°C, con una velocidad de calcinación de tres grados por minuto, manteniendo la temperatura por cuatro horas. Para después descender la temperatura lentamente hasta llegar a temperatura ambiente,

**CONDICIONES DE SÍNTESIS PARA CADA CATALIZADOR.****Síntesis de la muestra 100/TiO<sub>2</sub>.**

Se mezclaron en un matr az de 3 bocas 150 ml de etanol y 20 ml de H<sub>2</sub>O se colocó a refluj y posteriormente se adicionó gota a gota 39.95 ml de n-butóxido de titanio, y se adiciona la cantidad suficiente de HNO<sub>3</sub> para obtener el pH3, se dejo en reflujó a 70 C hasta la formación del gel, aproximadamente 24 h y se a ej  durante varios días, después se secó a 70 C.

**Síntesis de la muestra 99/TiO<sub>2</sub>:01//MgO**

Se disolvieron 0.2898 g. de etóxido de magnesio en 100 ml de etanol y 20 ml de H<sub>2</sub>O, se añadió la cantidad suficiente de HNO<sub>3</sub> para obtener el pH3 y se adicionó mediante un embudo de adición 39.55 ml de n-butóxido de titanio. esto se reflujó durante 24 h a 70 C, se deja añejar durante varios días y se secó a 70 C.

**Síntesis de la muestra 90/TiO<sub>2</sub>:10//MgO**

Se disolvieron 2.8969 g. de etóxido de magnesio en 100 ml de etanol y 20 ml de H<sub>2</sub>O, se añadió la cantidad suficiente de HNO<sub>3</sub> para obtener el pH3 y se adicionó gota a gota 35.95 ml de n-butóxido de titanio, esto se reflujó durante 24 h a 70 C, se deja añejar durante varios días y se secó a 70 C.

**Síntesis de la muestra 70/TiO<sub>2</sub>:30//MgO.**

Se disolvieron 8.6908 g. de etóxido de magnesio en 100 ml de etanol y 20 ml de H<sub>2</sub>O, se añadió la cantidad suficiente de HNO<sub>3</sub> para obtener el pH3 y se agregó gota a gota 27.96 ml de n-butóxido de titanio, esto se reflujó durante 24 h a 70 C, se dejó añejar durante varios días y se secó a 70 C.

**Síntesis de la muestra 50/TiO<sub>2</sub>:50//MgO.**

Se disolvieron 14.4846 g. de etóxido de magnesio en 100 ml de etanol y 20 ml de H<sub>2</sub>O, la añadió la cantidad suficiente de HNO<sub>3</sub> para obtener el pH3. se adicionó gota

a gota 19.97 ml de n-butóxido de titanio, esto se reflujo durante 24 h a 70°C, se deja añejar durante varios días y se secó a 70°C.

#### **Síntesis de la muestra 30/TiO<sub>2</sub>:70//MgO.**

Se disolvieron 20.2785 g. de etóxido de magnesio en 100 ml de etanol y 20 ml de H<sub>2</sub>O, se añadió la cantidad suficiente de HNO<sub>3</sub> para obtener el pH3, se adicionó gota a gota 11.98 ml de n-butóxido de titanio, esto se reflujo durante 24 h a 70°C, se dejó añejar durante varios días y se secó a 70°C.

#### **Síntesis de la muestra 10/TiO<sub>2</sub>:90//MgO.**

Se disolvieron 26.0724 g. de etóxido de magnesio en 100 ml de etanol y 20 ml de H<sub>2</sub>O, se añadió la cantidad suficiente de HNO<sub>3</sub> para obtener el pH3, se adicionó gota a gota 3.99 ml de n-butóxido de titanio, esto se reflujo durante 24 h a 70°C, se dejó añejar durante varios días y se seco a 70°C.

#### **Síntesis de la muestra 01/TiO<sub>2</sub>:99//MgO.**

Se disolvieron 28.6796 g. de etóxido de magnesio en 100 ml de etanol y 20 ml de H<sub>2</sub>O, se añadió la cantidad suficiente de HNO<sub>3</sub> para obtener el pH3, se adicionó gota a gota 0.399 ml de n-butóxido de titanio, esto se reflujo durante 24 h a 70°C, se dejó añejar durante varios días y se secó a 70°C.

#### **Síntesis de la muestra 100/MgO.**

Se mezclaron en un matríz de 3 bocas 150 ml de etanol, se añadió la cantidad suficiente de HNO<sub>3</sub> para obtener el pH3, en un embudo de separación se adicionó gota a gota 20 ml de H<sub>2</sub>O, se colocó a reflujo, se dejo en reflujo a 70°C hasta la formación del gel, aproximadamente 24 h y se añeja durante varios días, después se seca a 70°C.

**Tabla 1. Propiedades físicas de los reactivos usados en la síntesis.**

REACTIVO	P. M. (g/mol)	$\rho$ (g/ml).	% pureza.	Marca
Mg(Etóxido) <sub>4</sub>	144.00	--	98.00	ALDRICH
Ti(n-But) <sub>4</sub>	340.35		98.00	ALDRICH
H <sub>2</sub> O	18.00	1.00	100.00	Peñón
HNO <sub>3</sub>	63.02	1.42	55.85	BAKER
EtOH	46.16	0.79	99.99	Baker

Son conocidas las características del óxido de titanio puro y del óxido de Magnesio puro como catalizadores, sin embargo en sistema TiO<sub>2</sub>:MgO se han estudiado muy poco, Aun así podemos predecir que el óxido de titanio dopado con un 5% como máximo de óxido de magnesio afecta las propiedades superficiales y catalíticas de este, manifestando sitios básicos y grupos OH diferentes a los que tiene el TiO<sub>2</sub> puro, y aún más, las propiedades aditivas de los óxidos mixtos TiO<sub>2</sub>:MgO con más de 10% de óxido de magnesio. Durante la preparación de la muestras 70/TiO<sub>2</sub>:30/MgO, y las que tienen mayor proporción de Mg, el etóxido de magnesio tarda más en hidrolizarse y por lo tanto, tarda más la reacción de hidrólisis y la reacción de condensación es más rápida.

**Tabla 1a. Muestras preparadas y composición de alcóxidos, catalizador de hidrólisis, solvente y agua utilizada en la preparación de los catalizadores.**

Nombre de la muestra	Mg(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> g.	Ti(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> mL.	Cat. Hidrólisis pH3	Etanol ml	H <sub>2</sub> O ml
100/TiO <sub>2</sub> :	0	39.95	3	150	
99/TiO <sub>2</sub> :01/MgO	0.2898	39.55	3	150	
90/TiO <sub>2</sub> :10/MgO	2.89	35.95	3	150	
70 TiO <sub>2</sub> :30 MgO	8.69	27.96	3	150	
50 TiO <sub>2</sub> :50 MgO	14.48	19.9	3	150	
30 TiO <sub>2</sub> :70 MgO	20.27	11.98	3	150	
10 TiO <sub>2</sub> :90 MgO	26.0723	3.9	3	150	
01 TiO <sub>2</sub> :99/MgO	28.67	0.399	3	150	
100/MgO	28.9693	0	3	150	

**Tabla 1b. Tratamiento térmico de los materiales preparados**

Nombre de la muestra	Temperatura de tratamiento
100/TiO <sub>2</sub> :	70°C
99/TiO <sub>2</sub> :01/MgO	70°C
90/TiO <sub>2</sub> :10/MgO	70°C
70 TiO <sub>2</sub> :30 MgO	70°C
50 TiO <sub>2</sub> :50 MgO	70°C
30 TiO <sub>2</sub> :70 MgO	70°C
10 TiO <sub>2</sub> :90 MgO	70°C
01 TiO <sub>2</sub> :99/MgO	70°C
100/MgO	70°C

**Tabla 1c. Tratamiento térmico de los materiales preparados**

<b>Nombre de la muestra</b>	200°C
100/TiO <sub>2</sub> :	200°C
99/TiO <sub>2</sub> :01/MgO	200°C
90/TiO <sub>2</sub> :10/MgO	200°C
70 TiO <sub>2</sub> :30 MgO	200°C
50 TiO <sub>2</sub> :50 MgO	200°C
30 TiO <sub>2</sub> :70 MgO	200°C
10 TiO <sub>2</sub> :90 MgO	200°C
01 TiO <sub>2</sub> :99/MgO	200°C
100/MgO	200°C

**Tabla 1d. Tratamiento térmico de los materiales preparados**

<b>Nombre de la muestra</b>	400°C
100/TiO <sub>2</sub> :	400°C
99/TiO <sub>2</sub> :01/MgO	400°C
90/TiO <sub>2</sub> :10/MgO	400°C
70 TiO <sub>2</sub> :30 MgO	400°C
50 TiO <sub>2</sub> :50 MgO	400°C
30 TiO <sub>2</sub> :70 MgO	400°C
10 TiO <sub>2</sub> :90 MgO	400°C
01 TiO <sub>2</sub> :99/MgO	400°C
100/MgO	400°C



**Tabla 1e. Tratamiento térmico de los materiales preparados**

<b>Nombre de la muestra</b>	600°C
100/TiO <sub>2</sub> :	600°C
99/TiO <sub>2</sub> :01/MgO	600°C
90/TiO <sub>2</sub> :10/MgO	600°C
70 TiO <sub>2</sub> :30 MgO	600°C
50 TiO <sub>2</sub> :50 MgO	600°C
30 TiO <sub>2</sub> :70 MgO	600°C
10 TiO <sub>2</sub> :90 MgO	600°C
01 TiO <sub>2</sub> :99/MgO	600°C
100/MgO	600°C

**Tabla 1f. Tratamiento térmico de los materiales preparados**

<b>Nombre de la muestra</b>	800°C
100/TiO <sub>2</sub> :	800°C
99/TiO <sub>2</sub> :01/MgO	800°C
90/TiO <sub>2</sub> :10/MgO	800°C
70 TiO <sub>2</sub> :30 MgO	800°C
50 TiO <sub>2</sub> :50 MgO	800°C
30 TiO <sub>2</sub> :70 MgO	800°C
10 TiO <sub>2</sub> :90 MgO	800°C
01 TiO <sub>2</sub> :99/MgO	800°C
100/MgO	800°C

De acuerdo a la síntesis de los materiales  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MgO}$  y  $\text{TiO}_2:\text{MgO}$ , se disponen las siguientes conclusiones.

1. Se obtuvieron los catalizadores de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MgO}$  y óxidos mixtos  $\text{TiO}_2:\text{MgO}$  con proporciones en peso de 99/ $\text{TiO}_2$ :01/ $\text{MgO}$ , 90/ $\text{TiO}_2$ :10/ $\text{MgO}$ , 70  $\text{TiO}_2$ :30  $\text{MgO}$ , 50  $\text{TiO}_2$ :50  $\text{MgO}$ , 30  $\text{TiO}_2$ :70  $\text{MgO}$ , 10  $\text{TiO}_2$ :90  $\text{MgO}$ , 10  $\text{TiO}_2$ :90  $\text{MgO}$ , 01  $\text{TiO}_2$ :99/ $\text{MgO}$  bajo condiciones controladas de temperatura a 70 °C, catalizador de hidrólisis a pH 3 con  $\text{HNO}_3$ , y tiempo de gelificación de 24 h.
2. Se modifican las propiedades ácidas del  $\text{TiO}_2$  y de los óxidos mixtos, al adicionarle el óxido de magnesio.
3. Se controló lo mejor posible la agitación y la adición del n-butóxido de titanio y el agua, cuidando que la adición fuera gota a gota.
4. Los materiales con mayor proporción de óxido de titanio, requirieron mayor tiempo para la hidrólisis y condensación que los materiales con mayor proporción de óxido de magnesio

## 5. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

**Espectroscopía Infrarroja.** *Los análisis de espectroscopia infrarroja se realizaron preparando pastillas transparentes de las muestras  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MgO}$  y del sistema  $\text{MgO-TiO}_2$  soportadas con bromuro de potasio en una relación 1:99 respectivamente. Obteniendo los espectros en un equipo Perkin-Elmer PARAGON 1000 con ventanas de yoduro de cesio.*

**Análisis de Textura.** *El área específica fue determinada en las muestras calcinadas durante 12 h con un equipo automático Micromeritics ASAP-2000. La distribución de tamaño de poro y las áreas específicas fueron calculadas a partir de las isothermas de adsorción de nitrógeno usando el método BET.*

**Difracción de Rayos X.** *La estructura cristalina de la muestra fue con un difractómetro de rayos X para polvos. Las muestras se trataron durante 12 h a 200, 400, 600 y 800 °C y posteriormente fueron refinadas con el método de Rietveld. Los patrones de difracción de rayos X fueron hechos a temperatura ambiente en un Difractómetro Siemens D-5000 usando una radiación  $\text{Cu K}\alpha$  a 40 kV y 30 mA, y un monocromador secundario de grafito. Los especímenes fueron preparados por empaquetamiento de las muestras en polvo dentro de un sostenedor de vidrio. La intensidad fue medida por pasos de escaneo en el intervalo de  $2\theta$  entre 10 y 110°, con un paso de 0.02° y un tiempo de medición y un tiempo de 12 segundo por punto, para el refinamiento, fue usada un code DBWS-9411. Un modelo del perfil de los picos se hizo con la función a pseudo-Voigt para calcular el tamaño de cristalito.*

**Análisis termogravimétrico y térmico diferencial.** *Estos análisis fueron realizados en un termoanalizador Dupont Modelo 950 con reactores ATD y TG; Las muestras fueron tratadas en un flujo de aire de 81.8 L/h desde 25 hasta 1200 °C, a una velocidad de calentamiento de 20 °C/min.*

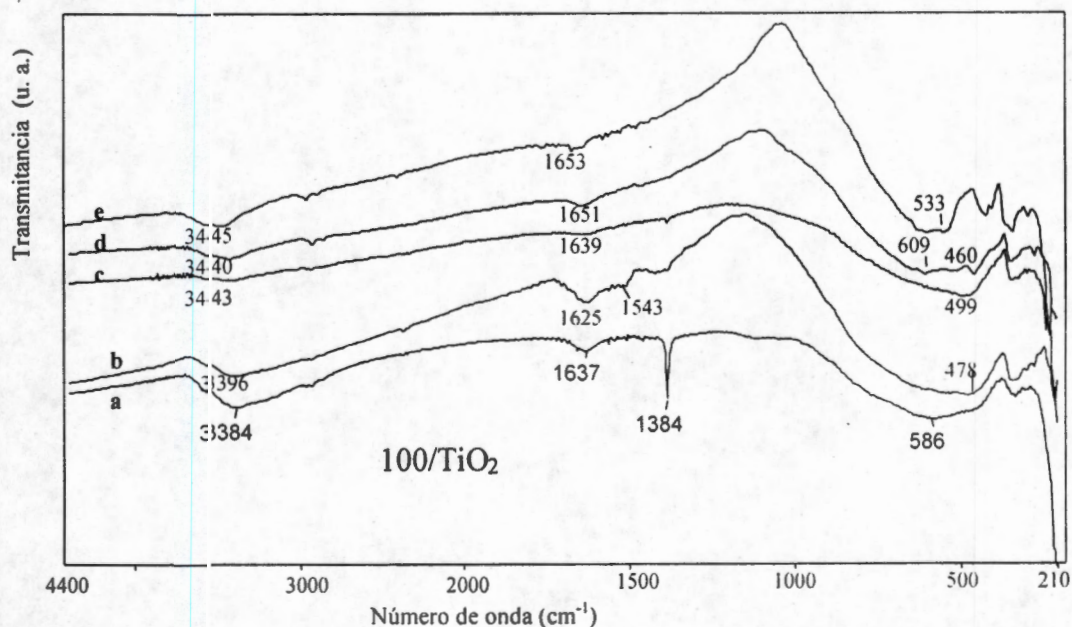
**Espectroscopía Ultravioleta-Visible.** *Los sólidos fueron caracterizados por UV-Vis (reflectancia difusa) en espectrómetro Varian Cary I. El estudio se realizó en muestras frescas y en muestras tratadas térmicamente como se describe en la sección anterior. Las medidas fueron hechas en muestras autosoportadas, se prepararon pastillas de 3 mm de espesor, las cuales fueron colocadas en la celda y posteriormente irradiadas. Se utilizó como referencia MgO con 100% de reflectancia.*

**Actividad Catalítica.** *La descomposición de 2-propanol (Baker, 98%) fue estudiada en microrreactor Pyrex de flujo continuo a presión atmosférica. Los productos de reacción fueron analizados cada 15 minutos y analizados en un cromatógrafo de gases Varian 3700 con detector de flama y una columna capilar Megaboro. La actividad de los catalizadores fue determinada usando muestras de 30 mg y una relación He/2-propanol igual a 5. La temperatura de reacción fue 150 °C.*

## RESULTADOS y DISCUSIÓN

### 6. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

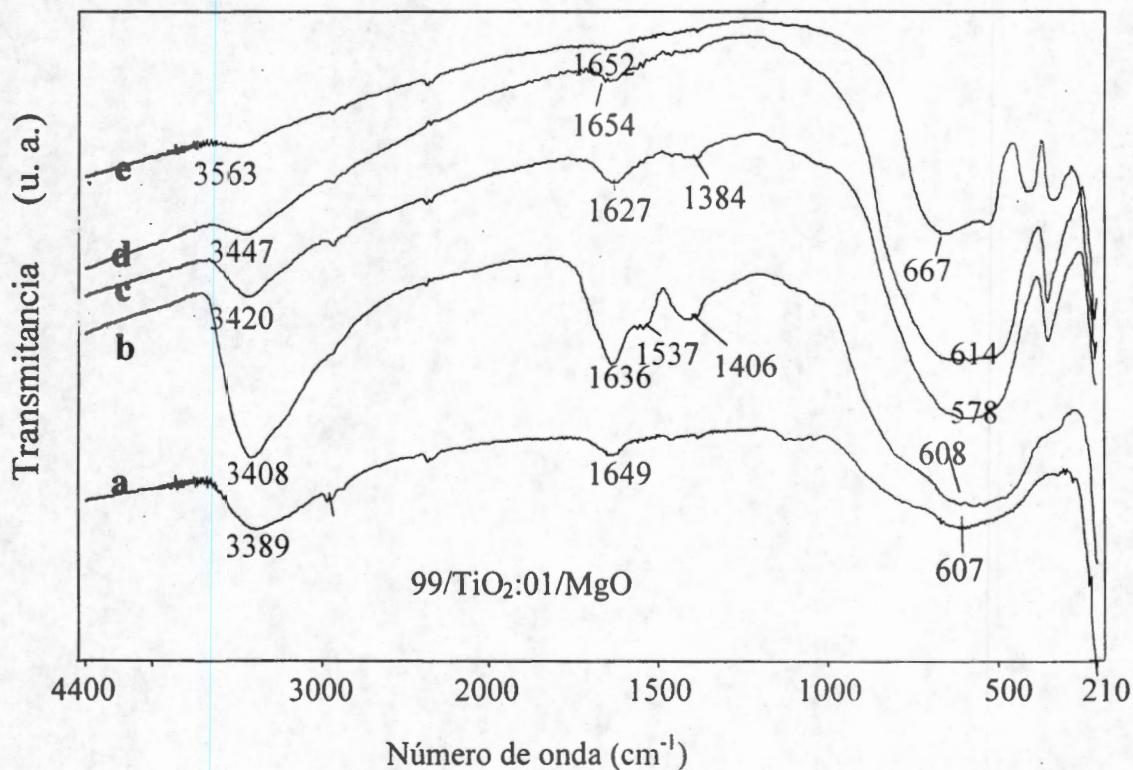
Esta técnica consiste en medir la respuesta de un sólido cuando se le incide radiación electromagnética (a un número de onda de 2.5 a 25  $\mu\text{m}$ ), la cual es absorbida por arriba de la excitación de los modos de vibración molecular del compuesto, las frecuencias de esas vibraciones dependen de la naturaleza y de la forma en que los elementos están unidos entre sí, cada grupo funcional genera frecuencias características.



**Figura 7.** Espectros FTIR de la muestra 100/TiO<sub>2</sub>, tratada, a) 70°C, b) 200°C, c) 400°C, d) 600°C, e) 800°C.

En la Fig. 7. se observan los espectros FTIR de la muestra 100/TiO<sub>2</sub> a diferentes tratamientos térmicos, la muestra fresca presenta una señal a 3384  $\text{cm}^{-1}$  que se mantienen los desplazamiento que corresponde al alargamiento de los grupos OHs. La

señal a  $1637\text{ cm}^{-1}$  es propia de la flexión de los grupos hidroxilos y a  $1384\text{ cm}^{-1}$  se encuentra una señal correspondiente a los acetatos, señal que se pierde antes de los  $200^\circ\text{C}$  de tratamiento térmico, la banda a  $586\text{ cm}^{-1}$  se debe a las vibraciones Ti-O- que se encuentra entre el óxido de titanio. A los  $400^\circ\text{C}$  de tratamiento térmico la banda de alargamiento de los grupos OH que se encontraban a  $3384\text{ cm}^{-1}$  Fig 7a se desplazaron  $60\text{ cm}^{-1}$  a mayores energías hasta los  $3443\text{ cm}^{-1}$  Fig. 7c, y las bandas de flexión de los grupos OH y la señal del Ti-O- tienen un pequeño desplazamiento a mayores energías a  $600$  y  $800^\circ\text{C}$  de tratamiento térmico con respecto de las muestras frescas.



**Figura 8.** Espectros FTIR de la muestra, 99/TiO<sub>2</sub>:1.0/MgO tratada, a) 70°C, b) 200°C, c) 400°C, d) 600°C, e) 800°C.

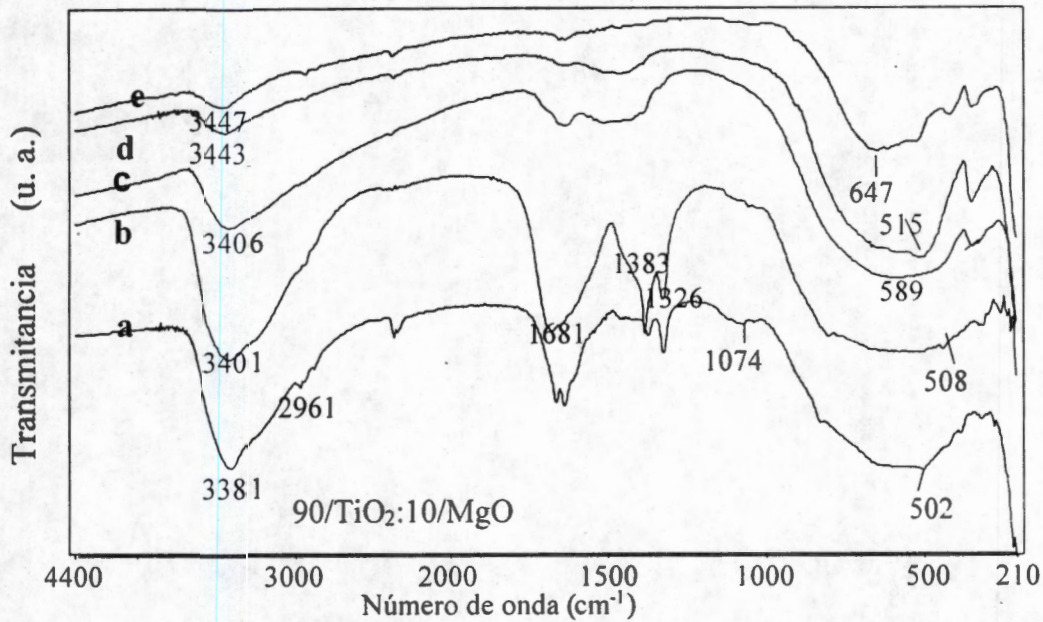


Figura 9. Espectros FTIR de la muestra, 90/TiO<sub>2</sub>:10/MgO, tratada, a) 70°C, b) 200°C, c) 400°C, d) 600°C, e) 800°C.

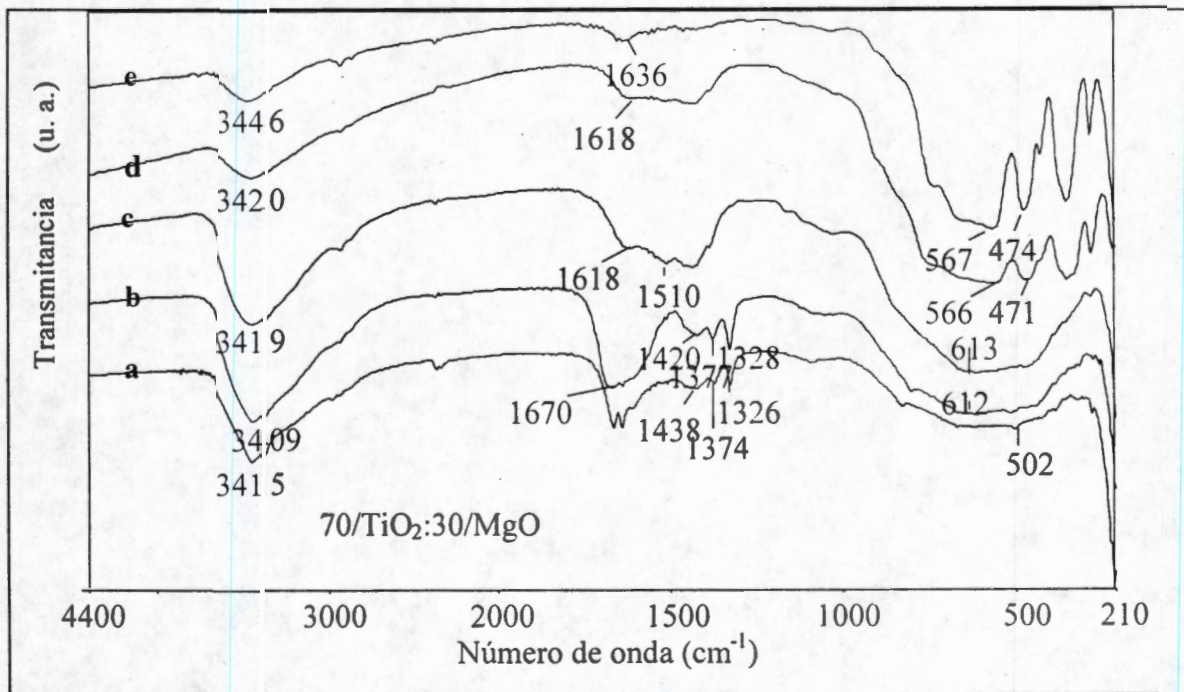
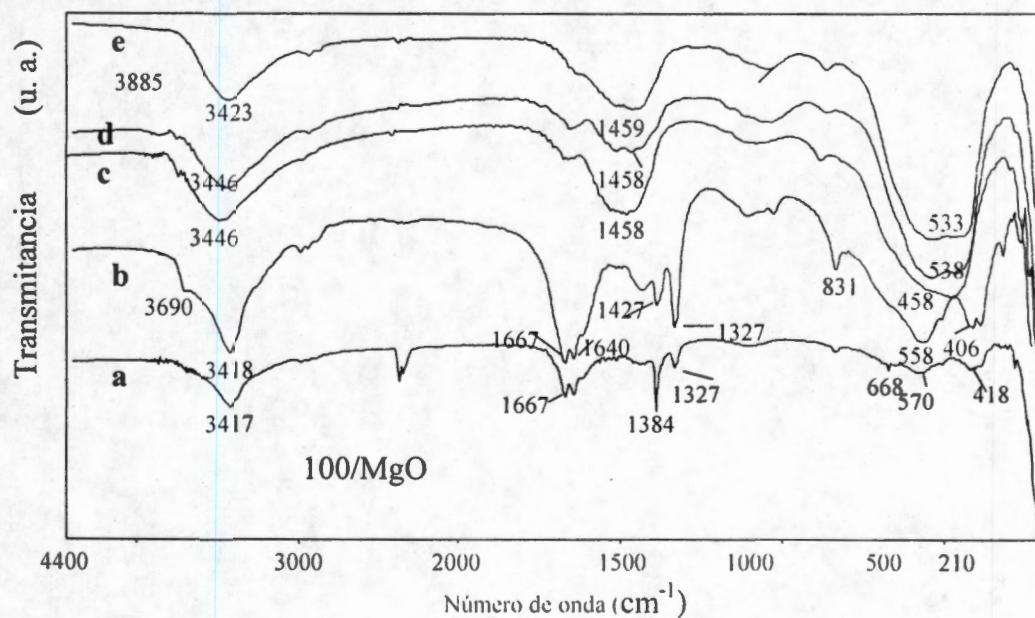


Figura 10. Espectros FTIR de la muestra 70/TiO<sub>2</sub>:30/MgO tratada, a) 70°C, b) 200°C, c) 400°C, d) 600°C, e) 800°C.

En las Figs. 7-10, se presentan los espectros de las muestras hacia la región rica en titanía a diferentes tratamientos térmicos. Las diferencias encontradas con la muestra 50:50 son las siguientes:

1. Las bandas de alta energía debidas a los grupos hidroxilo, son considerablemente menos intensas cuando la concentración de titanía aumenta.
2. Los picos asignados a oxalatos y acetatos no se observan en muestras con alto contenido de  $\text{TiO}_2$ .
3. Las bandas de grupos C-H en la región media del espectro ( $1537, 1384, 1325 \text{ cm}^{-1}$ , ver Figs. 9 y 10) desaparecen totalmente con la calcinación. Lo cual no sucede en las muestras ricas en magnesia.
4. En la región de baja energía ( $1000-400 \text{ cm}^{-1}$ ) se observa una indefinición de los picos hasta llegar a la loma que caracteriza la vibración fonónica y enmascara toda la zona. En la titanía pura Fig.7, este efecto es más claro.

En la Fig. 11, se reportan los espectros de MgO pura de la muestra fresca y calcinada a diferente temperatura, la banda de los grupos  $\text{OH}^-$  está a  $3417 \text{ cm}^{-1}$  y se desplaza a  $3423 \text{ cm}^{-1}$  a  $800^\circ\text{C}$ . A  $3690 \text{ cm}^{-1}$  se ve el hombro debido a los grupos OH terminales, los cuales son muy estables en óxidos de metales alcalinotérreos.



**Figura 11. Espectros FTIR de la muestra 100/MgO tratada a)  $70^\circ\text{C}$ , b)  $200^\circ\text{C}$ , c)  $400^\circ\text{C}$ , d)  $600^\circ\text{C}$ , e)  $800^\circ\text{C}$ .**



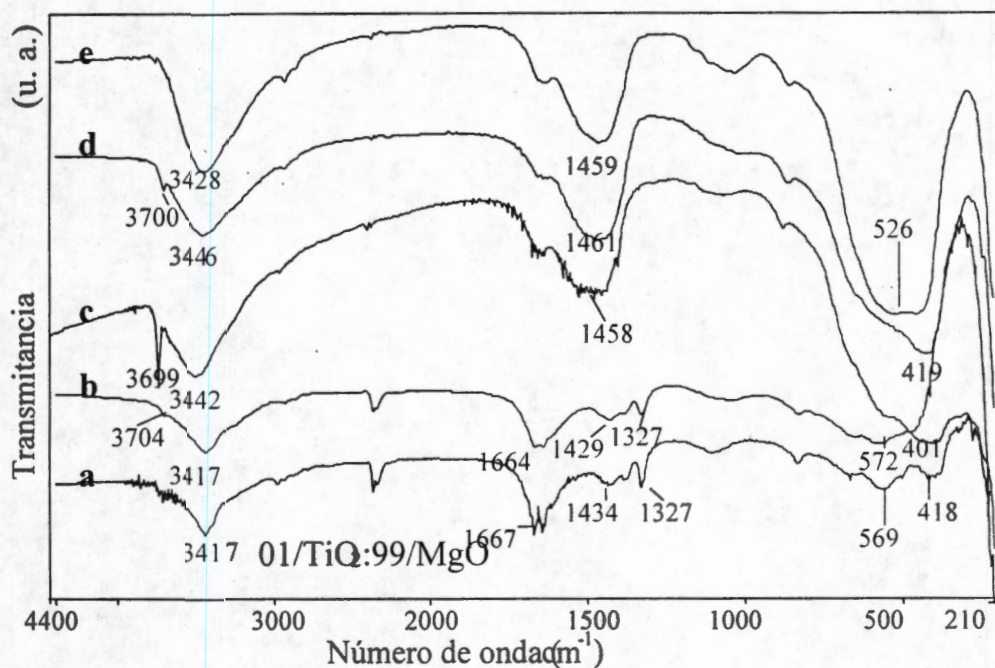


Figura 12. Espectros FTIR de la muestra 1.0TiO<sub>2</sub>:99/MgO, tratada a) 70°C, b) 200°C, c) 400°C, d) 600°C, e) 800°C.

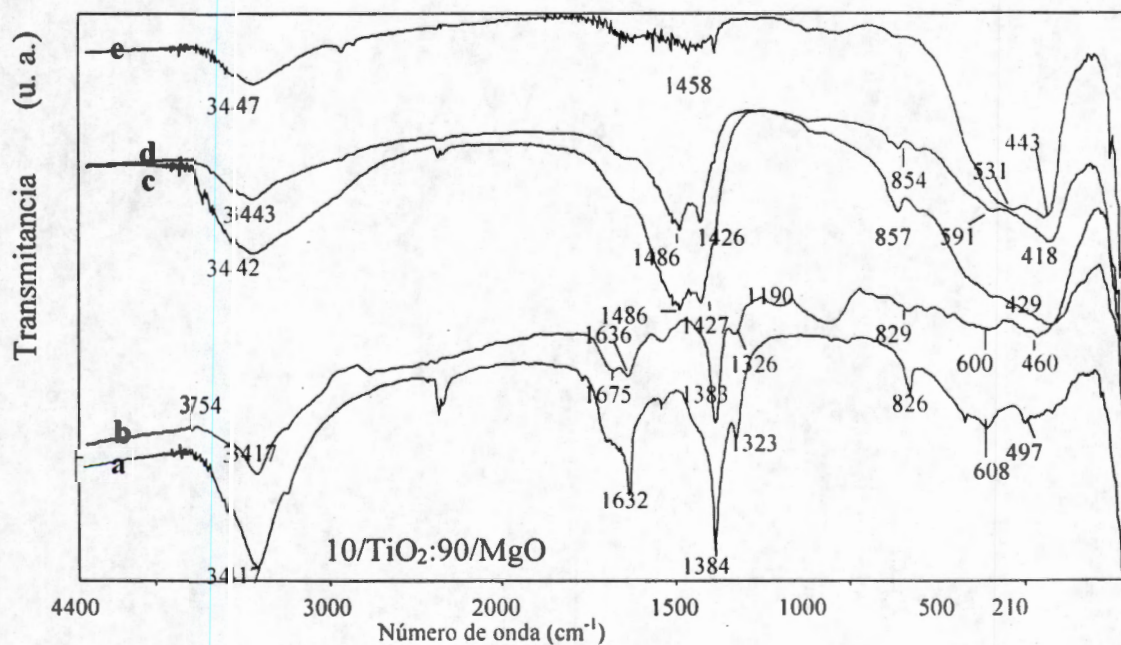
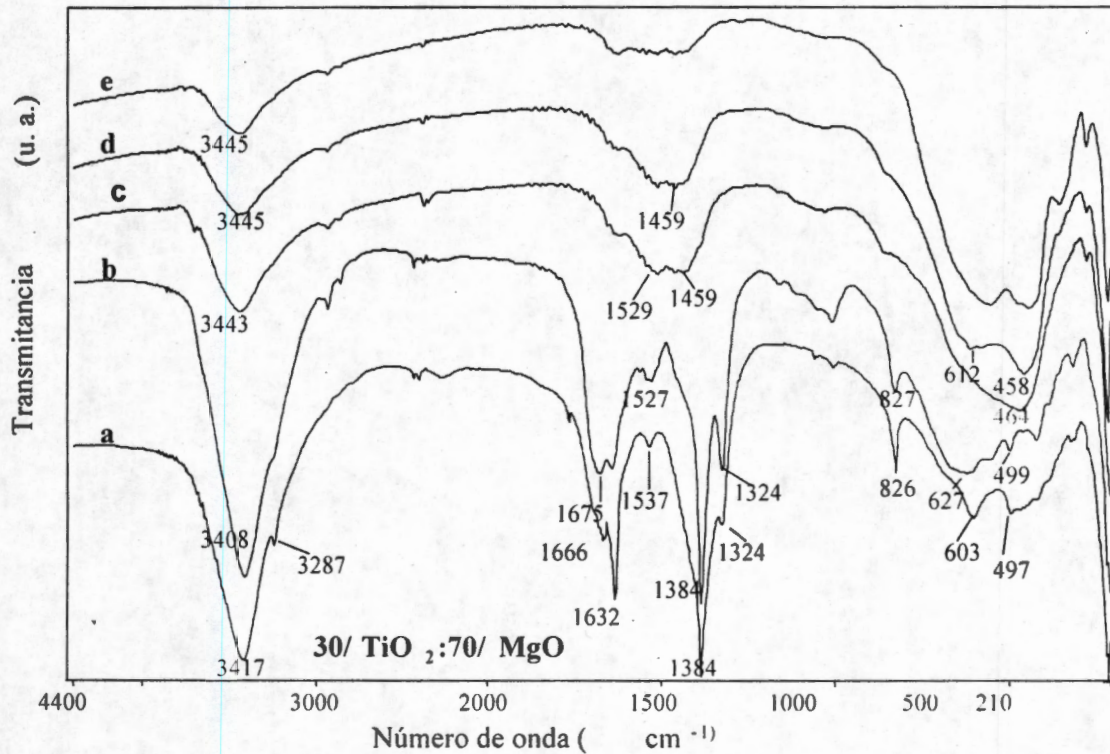


Figura 13. Espectros FTIR de la muestra, 10/TiO<sub>2</sub>:90/MgO tratada a) 70°C, b) 200°C, c) 400°C, d) 600°C, e) 800°C.

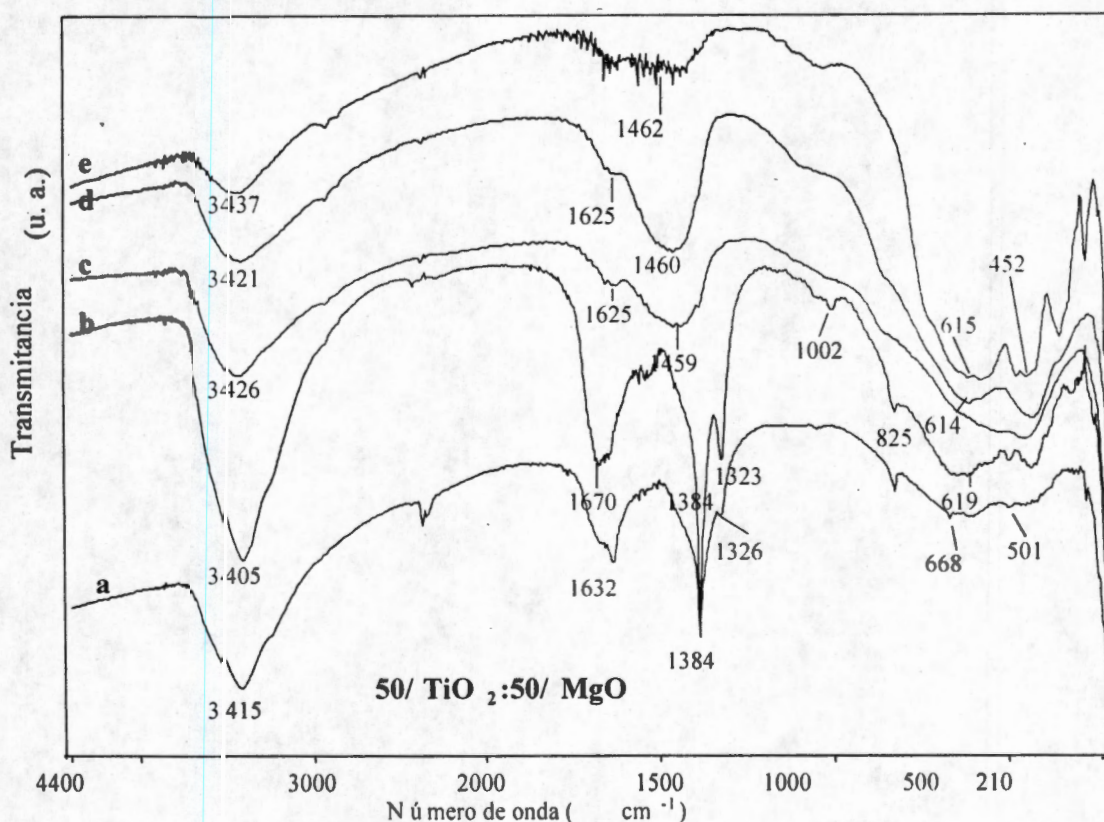


**Figura 14.** Espectros FTIR de la muestra  $30\text{TiO}_2:70\text{MgO}$  tratada a)  $70^\circ\text{C}$ , b)  $200^\circ\text{C}$ , c)  $400^\circ\text{C}$ , d)  $600^\circ\text{C}$ , e)  $800^\circ\text{C}$ .

En las Figs 11-14, se presentan los espectros de las muestras hacia la región rica en magnesia a diferentes tratamientos térmicos. Las diferencias encontradas con la muestra 50:50 son las siguientes:

1. En la magnesia de referencia y en la muestra  $1.0/\text{TiO}_2:99/\text{MgO}$  (Fig.s 11 y 12) se ve un pico a  $3700\text{ cm}^{-1}$  asignado a vibraciones de alargamiento de OH terminales<sup>1</sup>, los cuales suelen ser muy básicos. Dicha banda desaparece al aumentar la concentración de titanio.
2. La banda de alargamiento OH se desplaza hacia menor energía, indicativo de que el contenido de magnesia afecta la fuerza del enlace Mg-OH.
3. De igual manera, las muestras  $1.0/\text{TiO}_2:99/\text{MgO}$  y  $10/\text{TiO}_2:90/\text{MgO}$  (Figs 12 y 13) tienen bandas a  $1384$  y  $1327\text{ cm}^{-1}$  con una mayor intensidad y se mantienen a mayor temperatura en comparación a la muestra  $50/\text{TiO}_2:50/\text{MgO}$ .

4. A medida que la concentración de magnesita aumenta se observa como los picos característicos de la estructura, correspondientes a las vibraciones Ti-O-Mg, forman una sola banda por efecto de la temperatura.
5. En las muestras ricas en magnesita se observan bandas a 832, 668, 569 y 418  $\text{cm}^{-1}$ , características de flexiones Mg-O.
6. En la muestra 30/TiO<sub>2</sub>:70/MgO, Fig. 14, se observan claramente las bandas de vibración del enlace C=O de los oxalatos y acetatos a 1763 y 1666  $\text{cm}^{-1}$  y las vibraciones de flexión simétrica y asimétrica del enlace C-H aparecen a 1384 y 1323  $\text{cm}^{-1}$  y disminuyen su intensidad hasta desaparecer por efecto de la temperatura.



**Fig. 15. Espectros FTIR de la muestra 50/TiO<sub>2</sub>:50/MgO calcinada, a) 70°C, b) 200°C, c) 400°C, d) 600°C, e) 800°C.**

En la Fig. 15 se muestran los espectros FTIR de la muestra 50/TiO<sub>2</sub>: 50/MgO a diferentes tratamientos térmicos. En la región de alta energía del espectro (4000-300)  $\text{cm}^{-1}$ ) la muestra fresca y la calcinada a 200°C presentan una banda a 3405  $\text{cm}^{-1}$

asignada a una vibración de alargamiento de los grupos OH, esta disminuye drásticamente en intensidad y se desplaza a mayor energía cuando aumenta la temperatura de calcinación, hasta  $3447\text{ cm}^{-1}$  a  $800^\circ\text{C}$ . Esto se debe a la deshidratación y deshidroxilación de las muestras<sup>20-24</sup>. Así mismo los solventes fueron desorbidos permaneciendo solo los grupos OH fuertemente unidos al material. A  $1670\text{ cm}^{-1}$  se ve la banda asignada a la vibración de flexión OH del agua y el solvente, la cual desaparece con la temperatura, desde los  $200^\circ\text{C}$ .

En las muestras frescas y en las tratadas a  $200^\circ\text{C}$ , se presentan las bandas  $1647$  y  $1533\text{ cm}^{-1}$  debidas a la flexión C-O, ya que en este sistema se forman intermediarios organometálicos como el oxalato y acetato de magnesio. Dos bandas muy intensas y agudas a  $1384$  y  $1323\text{ cm}^{-1}$  (flexión simétrica y asimétrica del enlace C-H) se pueden observar, esto ocasionado por los residuos alcoxi, provenientes del etóxido de magnesio y n-butóxido de titanio, las cuales desaparecen cuando son desorbidos.

El comportamiento de la red de los átomos de un cristal, a la temperatura T, bajo la influencia de las fuerzas elásticas entre los átomos es análogo al de la luz en una cavidad a una temperatura T (la radiación del cuerpo negro) y se puede describir mediante fonones, oscilaciones colectivas de la misma, que se pueden considerar como partículas análogas a los fotones de una cavidad caliente.

A más bajas energías se encuentran tres bandas a  $619$ ,  $502$  y  $435\text{ cm}^{-1}$ , bandas que son debidas a vibraciones de flexión -O-M-O-. Es importante hacer notar que excepcionalmente en el espectro de la muestra **50/TiO<sub>2</sub>:50/MgO-800°C** se observan las bandas  $615$ ,  $573$ ,  $477$ ,  $451$  y  $354\text{ cm}^{-1}$  características de flexiones O-Ti-O-Mg-O-.

### Conclusiones:

A partir de los resultados de FTIR se concluye que los materiales con mayor proporción de óxidos de magnesio presentan bandas de alta energía, debido a las vibraciones de alargamiento de los grupos OH a  $3704\text{ cm}^{-1}$ , debido a su basicidad, esta banda se pierden desde el 10% en peso de contenido de TiO<sub>2</sub>, lo cual nos estaría indicando que la dispersión del óxido de titanio en el óxido de magnesio elimina e inhibe los sitios básicos.

Las muestras que contienen mayor proporción de óxido de titania pierden los grupos OHs entre los 400°C y 600°C y la muestra  $\text{TiO}_2$  pierde los grupos OHs a los 400°C o menos temperatura, En cambio, conforme aumenta la proporción de óxido de magnesio, los grupos OHs se mantienen a mayores temperaturas, inclusive a los 800°C.

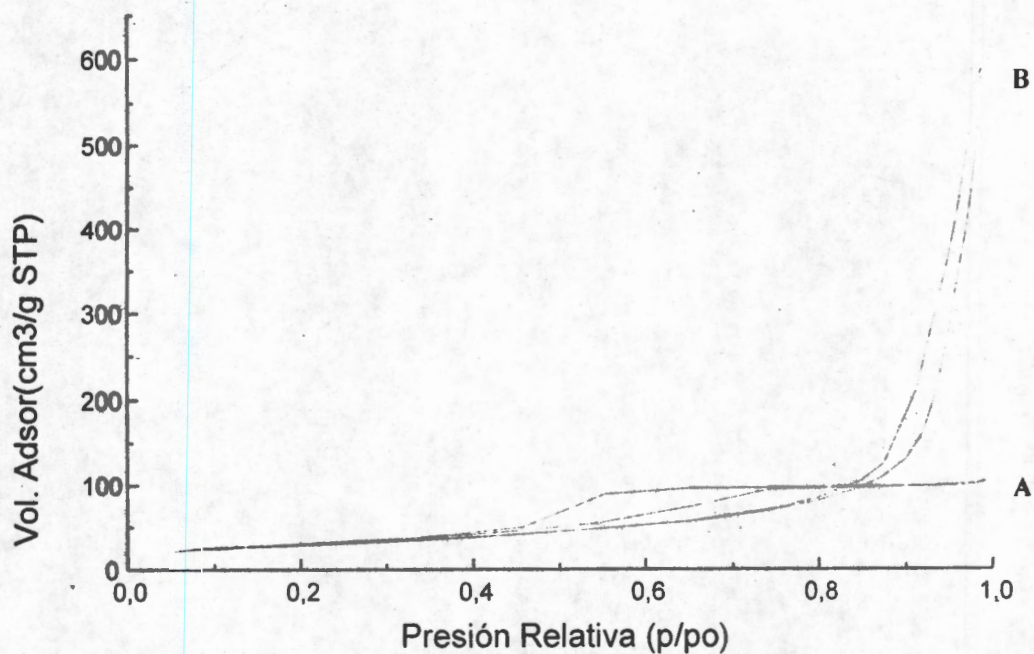
## 7. ANÁLISIS TEXTURAL

El análisis textural utilizando el método BET en catálisis comprende principalmente. Evaluar la capacidad de la monocapa para determinar la superficie específica, esto lo hace atractivo en catálisis heterogénea, y el diámetro de poro permite el paso de las moléculas de reactantes a los centros activos situados en el interior del material. El área superficial específica y la distribución del tamaño promedio de poro es la información textural más importante para poder predecir si un catalizador contiene las propiedades necesarias para alguna reacción específica<sup>53</sup>.

**Tabla 2: Áreas y distribución de tamaño de poro de óxidos mixtos TiO<sub>2</sub>:MgO a diferentes tratamientos térmicos**

Catalizador	Área Bet (m <sup>2</sup> /g)	Diámetro de poro (Å)
100/TiO <sub>2</sub> 200°C	191	31
100/TiO <sub>2</sub> 400°C	111	37
100/TiO <sub>2</sub> 600°C	21	90
100/TiO <sub>2</sub> 800°C	2	62
99/TiO <sub>2</sub> :01/MgO 200°C	617	33
99/TiO <sub>2</sub> :01/MgO 400°C	72	35
99/TiO <sub>2</sub> :01/MgO 600°C	16	127
99/TiO <sub>2</sub> :01/MgO 800°C	6	170
90/TiO <sub>2</sub> :10/Mg 200°C	60	151
90/TiO <sub>2</sub> :10/Mg 400°C	68	55
90/TiO <sub>2</sub> :10/Mg 600°C	31	127
90/TiO <sub>2</sub> :10/Mg 800°C	2	119
70/TiO <sub>2</sub> :30/Mg 200°C	416	42

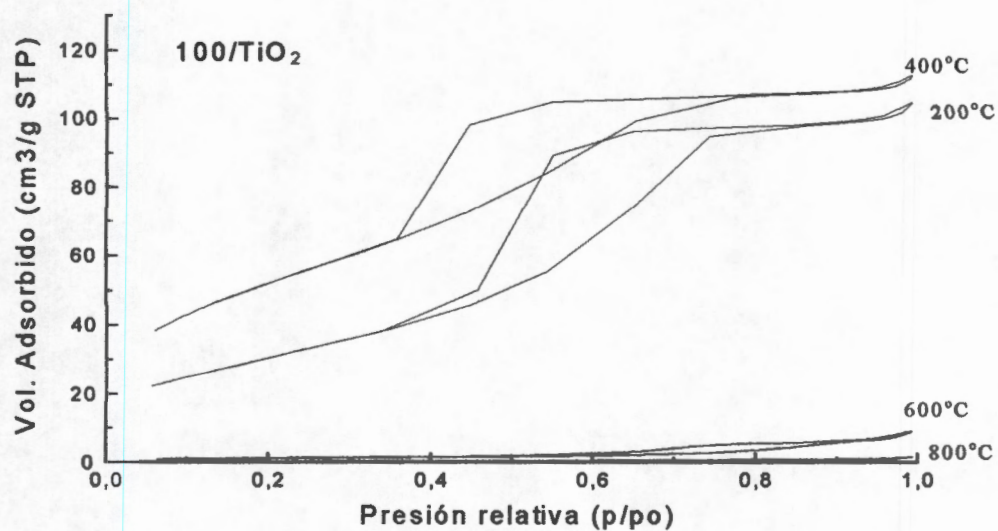
70/TiO <sub>2</sub> :30/Mg 400°C	230	46
70/TiO <sub>2</sub> :30/Mg 600°C	37	163
70/TiO <sub>2</sub> :30/Mg 800°C	-	-
50/TiO <sub>2</sub> :50/MgO 200°C	20	148
50/TiO <sub>2</sub> :50/MgO 400°C	211	169
50/TiO <sub>2</sub> :50/MgO 600°C	71	146
50/TiO <sub>2</sub> :50/MgO 800°C	21	163
30/TiO <sub>2</sub> :70/MgO 200°C	-	-
30/TiO <sub>2</sub> :70/MgO 400°C	229	46
30/TiO <sub>2</sub> :70/MgO 600°C	66	197
30/TiO <sub>2</sub> :70/MgO 800°C	25	172
10/TiO <sub>2</sub> :90/MgO 200°C	1	91
10/TiO <sub>2</sub> :90/MgO 400°C	115	171
10/TiO <sub>2</sub> :90/MgO 600°C	83	216
10/TiO <sub>2</sub> :90/MgO 800°C	30	87
01/TiO <sub>2</sub> :99/MgO 200°C	262	43
01/TiO <sub>2</sub> :99/MgO 400°C	219	135
01/TiO <sub>2</sub> :99/MgO 600°C	15	228
01/TiO <sub>2</sub> :99/MgO 800°C	-	-
100/MgO 200°C	162	87
100/MgO 400°C	106	263
100/MgO 600°C	20	330
100/MgO 800°C	13	319



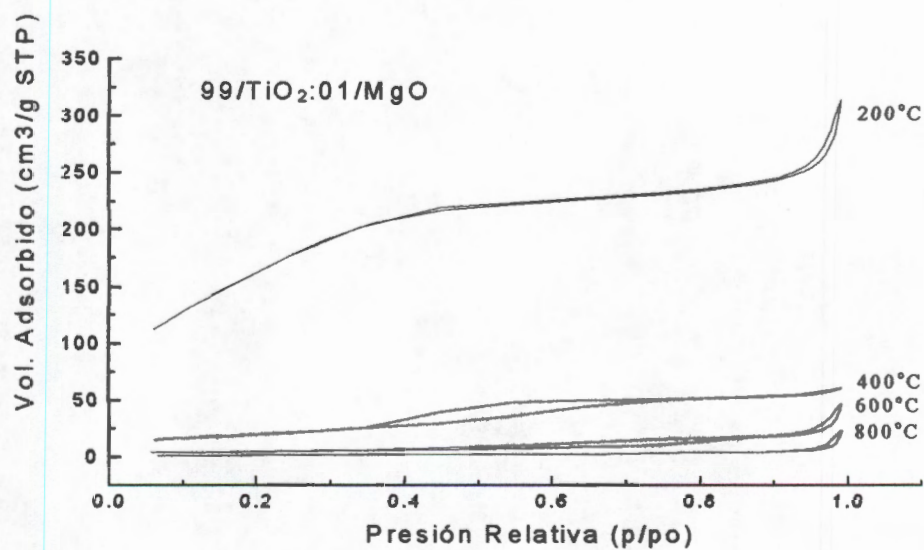
**Figure 16. Isothermas de a)  $TiO_2$  b)  $MgO$  pura calcinada a  $400^\circ C$ .**

En la Figura 16. Se presentan las isothermas tanto del óxido de titanio como el óxido de magnesio puros, calcinados a  $400^\circ C$  respectivamente y se observa que hay una diferencia muy pronunciada, mientras que el óxido de titanio presenta una isoterma del tipo IV (según la clasificación que se usará en este trabajo, en donde sus creadores Brunauer, Deming, Deming y Teller utilizan las siglas (BDDT)), mientras que la isoterma del óxido de magnesio muestra la tendencia a presentar isoterma tipo II, dicha tendencia la presentan materiales que pierden porosidad. Estas isothermas, variarán notablemente conforme cambia el porcentaje en peso, que contengan los óxidos mixtos:  $TiO_2/MgO$  y el tratamiento térmico.





**Figura 17. Isothermas de adsorción de 100/TiO<sub>2</sub> calcinada a:**  
**A) 200°C ,B) 400°C, C) 600°C y D) 800°C**

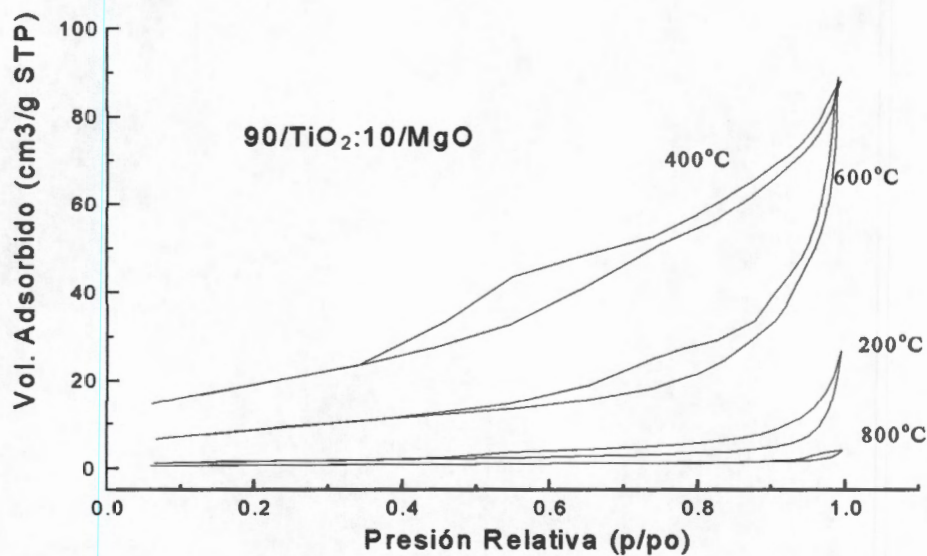


**Figura 18. Isothermas de adsorción de 99/TiO<sub>2</sub>:01/MgO calcinada a :A)**  
**200°C ,B) 400°C, C) 600°C y D) 800°C**

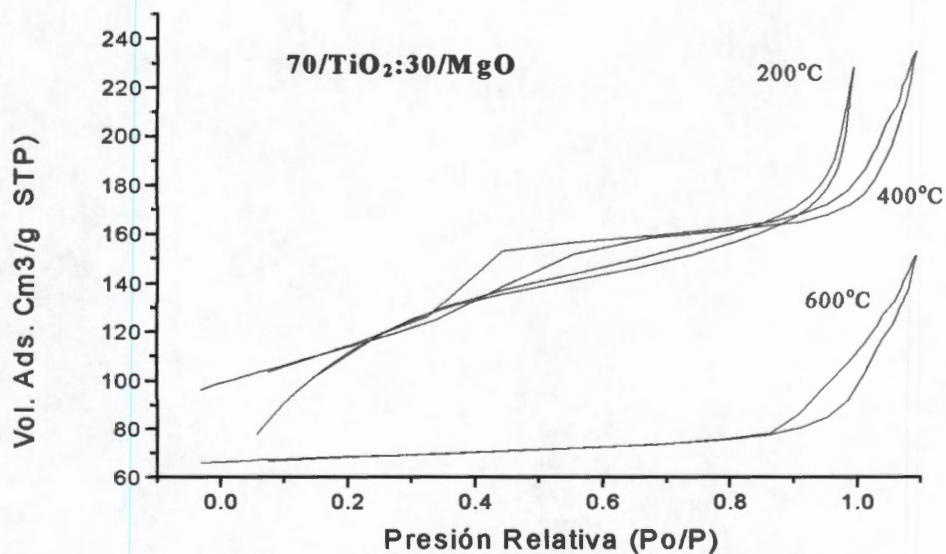
De los materiales con mayor proporción de  $\text{TiO}_2$ . Las isothermas del óxido de titanio puro  $100/\text{TiO}_2$  Fig. 17 es del tipo IV siendo característico de materiales mesoporosos, con poros uniformes en cuanto al diámetro, estos están interconectados permitiéndoles alta área superficial específica, esto se observa en el volumen absorbido.

Las isothermas de la muestra  $99/\text{TiO}_2:01/\text{MgO}$  Fig. 18, tienen en función del tratamiento térmico un comportamiento similar al de las isothermas del óxido de titanio puro Fig. 17; mientras que a  $200$  y  $400^\circ\text{C}$  las isothermas son del tipo IV, las isothermas, obtenidas cuando el material es tratado térmicamente a  $600$  y  $800^\circ\text{C}$  tienden a exhibir isothermas con tendencia hacia el tipo II según la clasificación de (BDDT) perdiendo porosidad, de la misma manera el volumen adsorbido cuando estas muestras son tratadas a  $800^\circ\text{C}$ , es muy pequeño con respecto a las muestras con menor tratamiento térmico, que tuvieron hasta  $100 \text{ cm}^3/\text{g}$ ., y como consecuencia disminuyó el área y aumentó el diámetro de poro.

El área de la muestra  $99/\text{TiO}_2:01/\text{MgO}$  se mantiene en valores mayores de  $70 \text{ m}^2/\text{g}$  a los  $400^\circ\text{C}$ , con diámetro de poro en el rango de  $30 \text{ \AA}$  Tabla 2. Después de tratar la muestra a  $600^\circ\text{C}$ , el área disminuyó en forma notable, hasta los  $20 \text{ m}^2/\text{g}$  y el diámetro de poro a la misma temperatura es de  $90 \text{ \AA}$ , la disminución de las áreas tan bajas, se deben a que al aumentar la temperatura los enlaces más débiles permiten la sinterización de la estructura de la titania y como consecuencia el aumento del diámetro de poro.



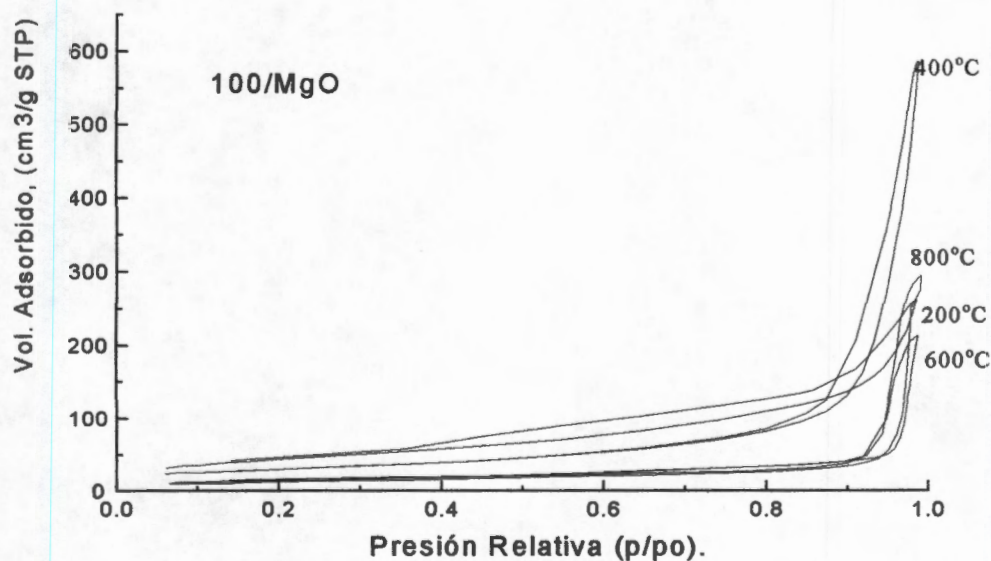
**Figura 19. Isothermas de adsorción de 90/TiO<sub>2</sub>:10/MgO calcinadas a: A), 200 °C, B) 400 °C, C) 600 °C y D) 800 °C**



**Figura 20. Isothermas de adsorción de 70/TiO<sub>2</sub>:30/MgO: A), 200 °C, B) 400 °C, C) 600 °C.**

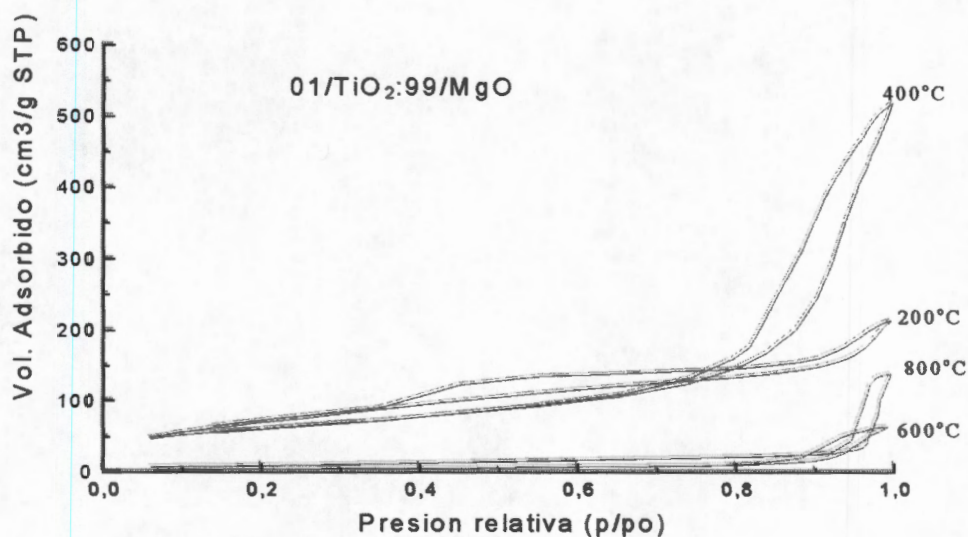
Las isothermas de la muestra 90/TiO<sub>2</sub>:10/MgO se presentan Fig. 19. y en estas, Todas corresponden a algo intermedio al tipo II y tipo IV, según la clasificación (BDDT), cuando el material es tratado a 200°C Fig. 19A, la isoterma muestra que el volumen adsorbido es muy pequeño, con respecto a la muestra tratada a 400°C y 600°C. Esta muestra al ser tratada a 400°C es la única que tiene área muy baja. Ver Tabla 2. Esto nos indica que la porosidad se pierde por el efecto del 10% de óxido de magnesio.

La muestra 70/TiO<sub>2</sub>:30/MgO presenta una isoterma tipo II a 200°C Fig. 20 A con área específica baja Tabla 2. Sin embargo a 400°C de tratamiento Fig. 20B, la adición de la magnesia se observa en forma de segregación y permite mostrar una histéresis a bajas presiones relativas atribuidas a poros uniformes de óxidos de titania y a altas presiones se obtiene otro lazo de histéresis, por contener en esta zona diámetro de poros grandes (163Å), A altas temperaturas solo tenemos una histéresis por la gran cantidad de magnesia.

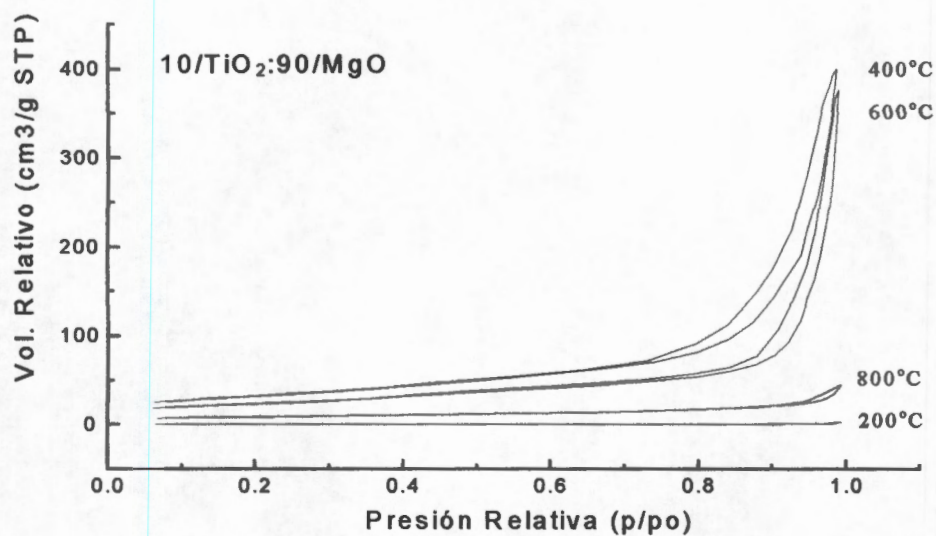


**Figura 21. Isothermas de adsorción de 100/MgO: A), 200°C, B) 400°C, C) 600°C y D) 800°C**

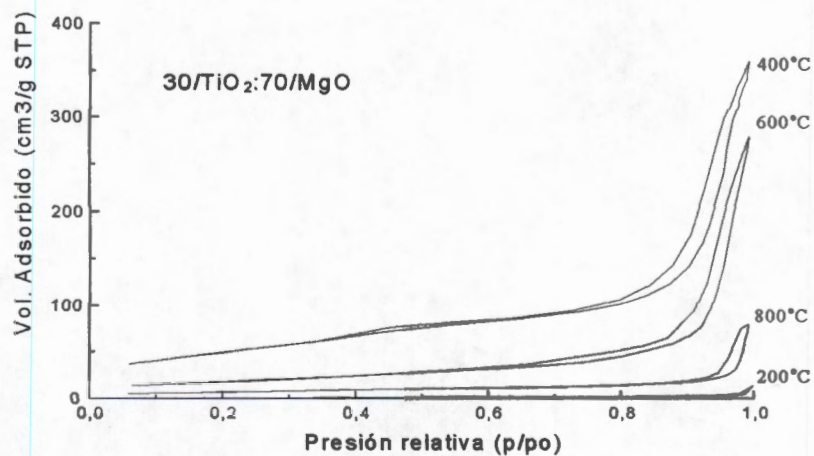
Si analizamos las muestras con mayor proporción de MgO vemos que el comportamiento de las isothermas de la muestra 100/MgO Fig. 21 es similar al de la muestra 01/TiO<sub>2</sub>:99/MgO (Fig. 22). Se sabe que la diferencia es solamente el 1% en peso de MgO, y donde nuevamente la muestra calcinada a 800°C tiene mayor volumen adsorbido que la muestra calcinada a 600°C, lo cual indica claramente que se debe a una característica del óxido de magnesio. Al aumentar la proporción de MgO las isothermas son del tipo II, al estudiar este tipo de isothermas en la magnesia se puede predecir y concluir que estos materiales tienen poros grandes y que necesitan altas presiones relativas para condensar el nitrógeno. Los poros son cilíndricos o esféricos con diámetro muy grande cerrado ó a placas sobrepuestas que son difíciles de saturar <sup>54</sup> Tabla 2.



**Figura 22. Isothermas de adsorción de 01/TiO<sub>2</sub>:99/MgO: A), 200 °C, B) 400 °C, C) 600 °C y D) 800 °C**

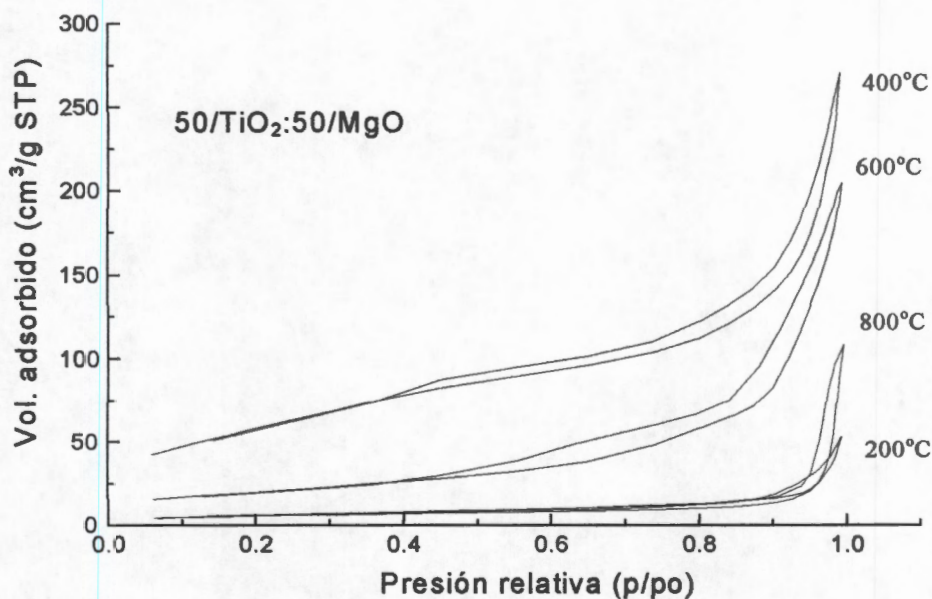


**Figura 23. Isothermas de adsorción de 10/TiO<sub>2</sub>:90/MgO: A), 200 °C, B) 400 °C, C) 600 °C y D) 800 °C.**



**Figura 24. Isothermas de adsorción de 30/TiO<sub>2</sub>:70/MgO:A), 200 °C ,B) 400 °C, C) 600 °C y D) 800 °C**

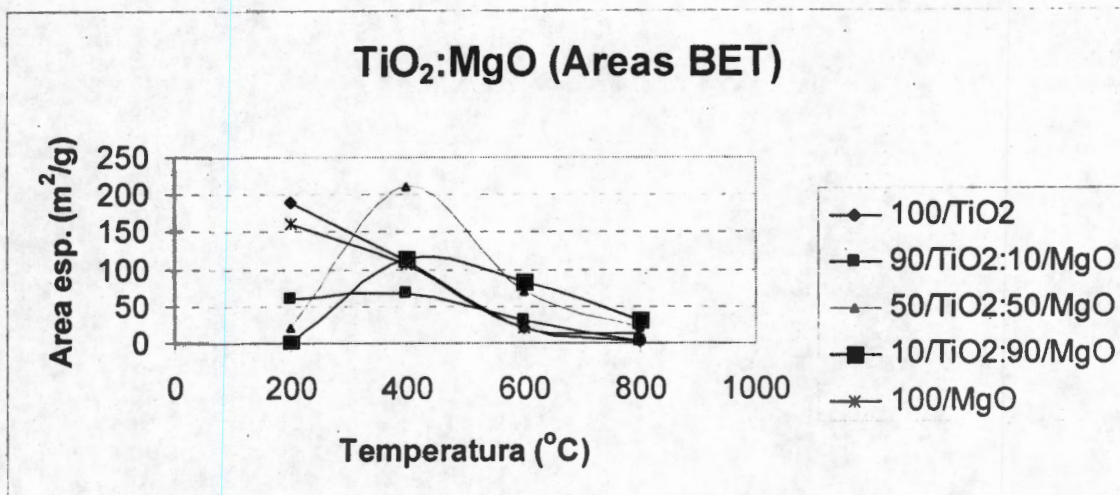
Las Figuras 21 a 24 presentan las isothermas de los óxidos mixtos 100/MgO, 01/TiO<sub>2</sub>:99/MgO, 10/TiO<sub>2</sub>:90/MgO y 30/TiO<sub>2</sub>:70MgO, a diferentes tratamientos térmicos, se puede observar que las áreas son bajas a 200°C a excepción de la muestra 01/TiO<sub>2</sub>:99/MgO que presenta un área de 262 m<sup>2</sup>/g debido al efecto de preparación. Las isothermas de los materiales 10 /TiO<sub>2</sub>:90/MgO (Fig. 23) y 30/TiO<sub>2</sub>:70MgO (Fig. 24), y tienen el mismo comportamiento. La muestra 30/TiO<sub>2</sub>:70/MgO calcinada a 400°C. Tiene dos lazos de histéresis debido principalmente a dos distribuciones porosas uniformes con diferentes diámetros de poros, el primero de los dos lazos de histéresis se presenta en el rango de presión de presión relativa de 0.42 a 0.6 con poros en el rango de los mesoporos que probablemente tienen forma cilíndrica y están interconectados. La segunda histéresis inicia a 0.7 (P/Po) y se mantiene hasta (P/Po) 0.98, estas dos diferencias indican que el material presenta dos diferentes tamaños de poros en el zona de los mesoporos, donde se puede predecir que en la zona de presión relativa 0.6 a 0.7 presenta poros muy pequeños y paredes que soportan la fuerza de tensión del adsorbato líquido<sup>55</sup>.



**Figura 25. Isotermas de adsorção de 50/TiO<sub>2</sub>:50/MgO a :A), 200 °C ,B) 400 °C, C) 600 °C y D) 800 °C.**

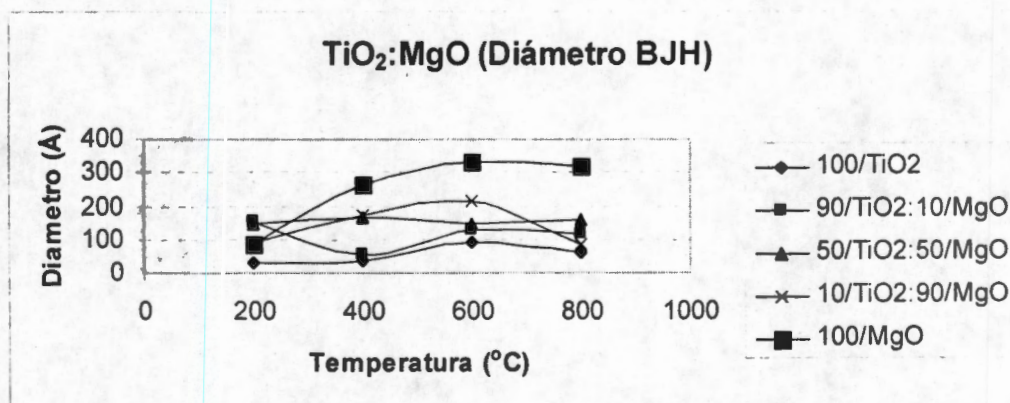
En la Figura 25 se presentan las isotermas de la muestra 50/TiO<sub>2</sub>:50/MgO, en donde se observa que la isoterma de la muestra fresca tiene un área muy baja, esto debido a la gran cantidad de agua y material orgánico que tienen sus poros a ese tratamiento térmico, sin embargo a 400°C de tratamiento térmico, Figura 25B la isoterma se manifiesta con 211 cm<sup>3</sup>/g, esto indica claramente que la muestra ya no mantiene material fisisorbido y no alcanzó la temperatura suficiente para romper la estructura porosa que permitiera perder área específica.





**Figura 26.** Área superficial específica de diferentes muestras TiO<sub>2</sub>:MgO a diferentes tratamientos térmicos.

De los resultados de la Figura 26. Podemos observar que las muestras 100/TiO<sub>2</sub> y 100/MgO tienen la mayor área a 200°C, sin embargo a 400°C de tratamiento térmico, la muestra con mayor estabilidad textural es la muestra 50/TiO<sub>2</sub>:50/MgO seguida de la muestra 10/TiO<sub>2</sub>:90/MgO, este comportamiento se mantiene a los 600°C de tratamiento térmico, lo cual nos indica, que este óxido mixto permite importante estabilidad a altas temperaturas.



**Figura 27.** Diámetro de poro de diferentes muestras TiO<sub>2</sub>:MgO a diferentes tratamientos térmicos.

De la Figura 27. Podemos observar los diámetro de poro de diferentes muestras TiO<sub>2</sub>:MgO y al relacionar estos resultados con los de la Figura 26, vemos como las muestras 100/TiO<sub>2</sub> y 100/MgO a 200°C tienen diámetros pequeños y áreas grandes, a

400°C y 600°C las muestras 100/TiO<sub>2</sub> y 90/TiO<sub>2</sub>:10/MgO logran mantener su porosidad, lo que no se logra con los demás catalizadores.

### Conclusiones

En las Figuras 17 a 20, se observan las isotermas de los materiales 100/TiO<sub>2</sub>, 99/TiO<sub>2</sub>:1.0/MgO, 90/TiO<sub>2</sub>:10/MgO y 70/TiO<sub>2</sub>:30/MgO. Las isotermas son del tipo IV típica según (BDDT), al calcinar la muestra 70/TiO<sub>2</sub>:30/MgO a 400°C se observa una vez más el comportamiento poco común que presenta la isoterma de la muestra 30/TiO<sub>2</sub>:70/MgO, Fig. 24 esto es, dos lazos de histéresis, el primero se vuelve muy angosto a 0.67 de presión relativa. El segundo lazo de histéresis es más angosto, la histéresis está próxima a la presión relativa uno, tiene los poros de mayor tamaño, y estos poros tienen forma diferente, con respecto a la primera histéresis, de aquí podemos concluir que los cambios texturales se llevan a cabo como consecuencia de los cambios estructurales, cuando el óxido de titanio esta interaccionando con óxido de magnesio para formar los óxidos mixtos.

Las muestras con mayor contenido de TiO<sub>2</sub> tienen isotermas tipo IV y tienden a isotermas tipo II al aumentar la cantidad de MgO

Las muestras con alto contenido de magnesio presentan poca área superficial en general, las isotermas de la muestra 100/MgO son tipo II distorsionado, y que al aumentar la cantidad de óxido de titanio, las isotermas tienden a ser tipo IV. La muestra 50/TiO<sub>2</sub>:50/MgO ya presenta isotermas con esa tendencia desde los 400°C y se mantiene hasta los 800°C.

## 8. ANÁLISIS TÉRMICO

El análisis térmico reúne un conjunto de técnicas instrumentales que permiten la medición de los cambios en las propiedades de un material como una función de la temperatura, o la relación dinámica entre los intervalos de cambio de temperatura y las características implícitas de cada sistema. Independientemente de la variable que se este midiendo (energía, masa, longitud, diferencia de temperaturas, modificaciones estructurales y de volumen, etc.).

Los análisis DTA-TGA nos da la información necesaria del comportamiento térmico del  $\text{TiO}_2\text{-MgO}$ . En el análisis térmico gravimétrico se determina la variación de la masa de manera continua conforme se incrementa la temperatura, desde la temperatura ambiental hasta los  $1000^\circ\text{C}$ , proporcionando información cuantitativa y cualitativa acerca de las posibles causas que originan las disminuciones de la masa.

Los análisis termodiferencial (DTA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC) miden los cambios de calor por medio de la diferencia de temperatura entre la referencia (un sistema inerte  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ) y la muestra. Tanto la muestra, como la referencia se tratan con igual incremento de temperatura en forma continua.

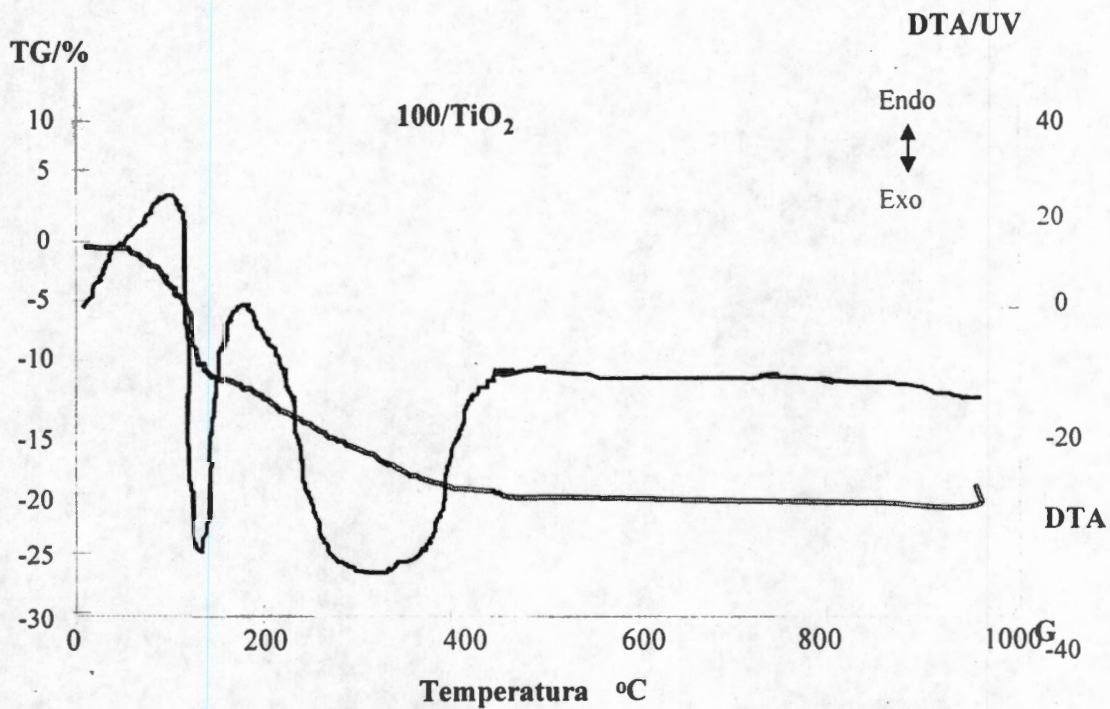
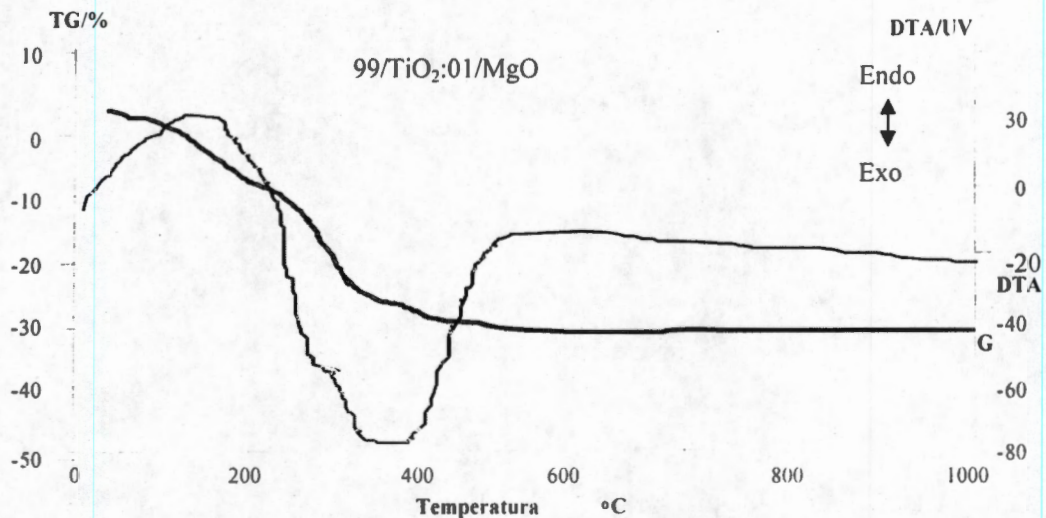


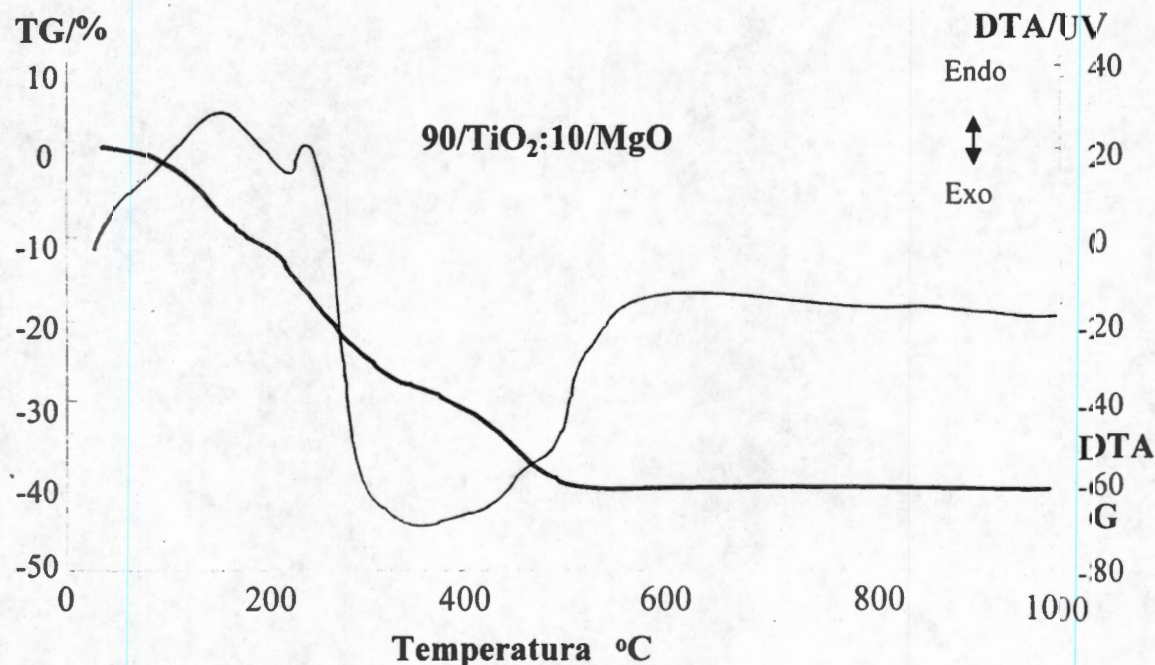
Figura 28. Análisis DTA-TGA de la muestra 100/TiO<sub>2</sub>.

El óxido de titanio 100/TiO<sub>2</sub> Fig. 28 presenta un análisis DTA-TGA con una señal exotérmica cerca de los 100°C del tratamiento térmico por la pérdida del agua y del material orgánico, se observa una señal exotérmica cerca de 150°C que se considera un defecto del sistema de estudio ya que esa señal no justifica ninguna pérdida de material y no se reporta en la bibliografía, una señal exotérmica entre 210 y 410°C es debido a la deshidroxilación continua de la titania, que después de ese tratamiento térmico se mantiene estable



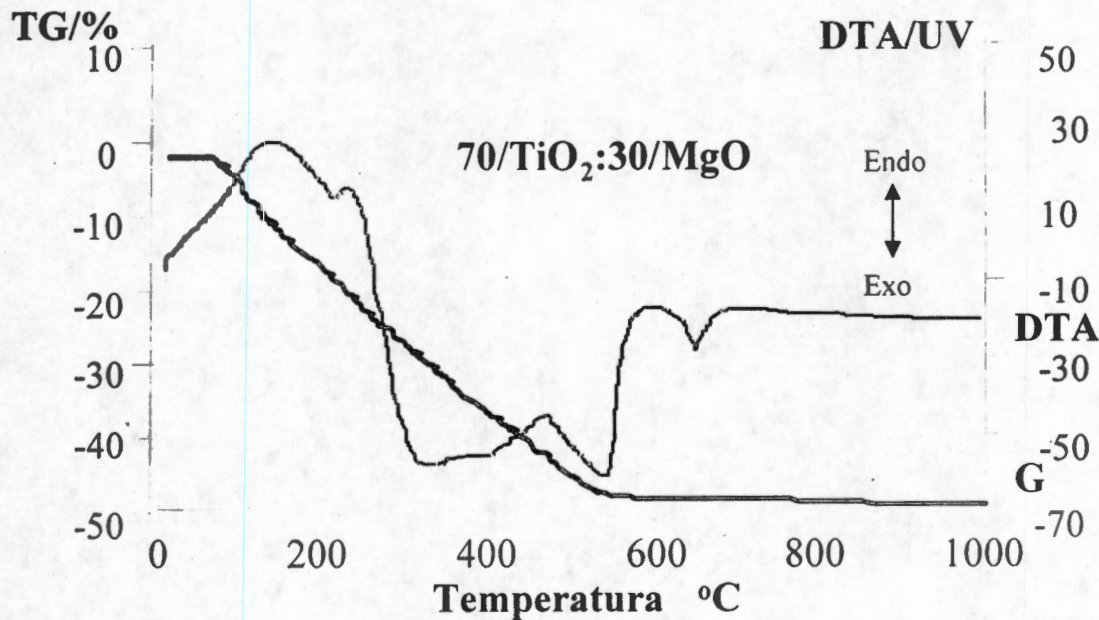
**Figura 29. Análisis DTA-TGA de la muestra 99/TiO<sub>2</sub>:01/MgO.**

Los resultados del análisis diferencial y gravimétrico de la muestra 99/TiO<sub>2</sub>:1/MgO Fig. 29, presenta una señal endotérmica a 110°C debido a la desorción de agua y de material orgánico con la pérdida de peso de 19.3%, por la eliminación de agua y de material orgánico. El análisis DTA muestra una señal exotérmica en el intervalo 260-480°C, que indica que la deshidroxilación es muy importante a esta temperatura, en esta señal exotérmica existe una pérdida de peso de 4.6% durante la deshidroxilación, el análisis DTA-TGA de esta muestra es similar al de la titania pura (Fig. 28).



**Figura 30. Análisis DTA-TGA de la muestra 90/TiO<sub>2</sub>:10/MgO.**

La muestra 90/TiO<sub>2</sub>:10/MgO (Figura 30) presenta una señal endotérmica semejante a la de las muestras ya discutidas a 142.7°C debido a la pérdida de agua y etanol. Otra pequeña señal a 231.6°C por la desorción física de material orgánico y una pérdida de peso de 10.9%, así mismo aparece otra señal de 210°C hasta 500°C, debido a la pérdida de OH superficiales. Esta señal tan ancha ya tiene el efecto del óxido de magnesio en el óxido mixto, la señal de la pérdida de TiO<sub>2</sub> y MgO y otras estructuras cristalinas y por consecuencia perdiendo una mayor cantidad de hidroxilos, con una pérdida de peso de 23% y una evolución de la cristalización del material.

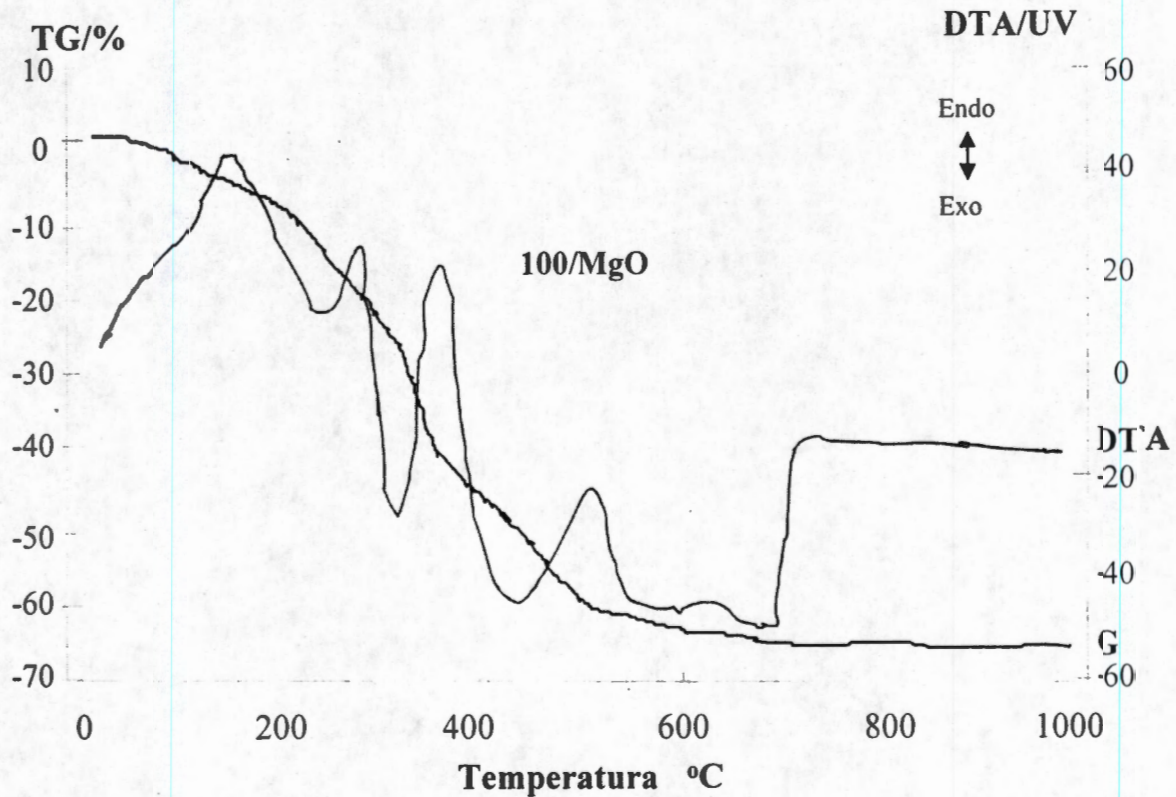


**Figura 31. Análisis DTA-TGA de la muestra 70/TiO<sub>2</sub>:30/MgO.**

La muestra 70/TiO<sub>2</sub>:30/MgO (Figura 31) presenta una banda endotérmica a 154°C, y otra a 238°C. Entre los 260°C y 500°C, se presentan dos señales exotérmicas, una con un máximo a 320°C, esto puede ser debido a que se tienen pérdidas de OH débilmente coordinados a la estructura del óxido mixto y existe otro máximo a 540°C que se describe como la pérdida de OH de la estructura coordinada a brucita<sup>56</sup> y la señal a 620°C es debida a la completa deshidroxilación del material lo que permite que se de la evolución de la muestra a una de las fases del óxido mixto a temperaturas altas que en este caso es la carota.

Ahora estudiemos las muestras con mayor cantidad de óxido de magnesio, estas muestras cambian de una forma significativa las señales conforme aumenta la cantidad de

óxido de titanio, dado que al aumentar la cantidad de  $\text{TiO}_2$  se forman diferentes especies que son afectadas de forma diferente al cambiar el tratamiento térmico.



**Figura 32. Análisis DTA-TGA de la muestra 100/MgO**

En la Figura 32 se presenta el análisis DTA-TGA de la muestra 100/MgO se observa una señal endotérmica en  $110^{\circ}\text{C}$  y otra señal  $218^{\circ}\text{C}$ , tiene cuatro señales exotérmicas, la de menor temperatura con un máximo a  $316^{\circ}\text{C}$  que es debido a la pérdida de compuestos con carbonos dado que el óxido de magnesio tiene mucho material orgánico a esa temperatura, difícil de eliminar por la gran cantidad de agua que tiene la magnesia la próxima señal entre los  $400$  y  $500^{\circ}\text{C}$  es debido a la pérdida de grupos OH coordinado a la estructura de la glushinskite que se desprenden fácilmente de la estructura del material la próxima señal en la de los  $550$  hasta los  $670^{\circ}\text{C}$  es debido a la pérdida de todo el grupo OH coordinado a la estructura de la brucita que a  $700^{\circ}\text{C}$  evolucionara a periclase<sup>5758</sup>.



Si observamos el análisis de la muestra 01/TiO<sub>2</sub>:99/MgO Fig. 33 podremos observar un comportamiento similar en las señales del análisis a excepción de que las temperaturas a las que se encuentran a menor temperatura.

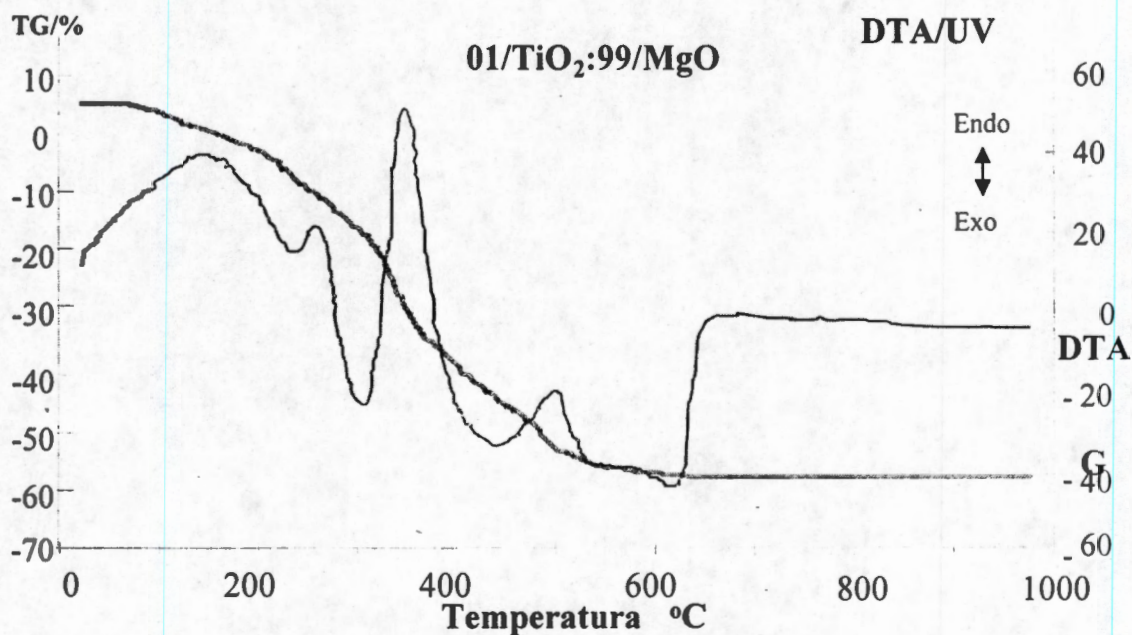
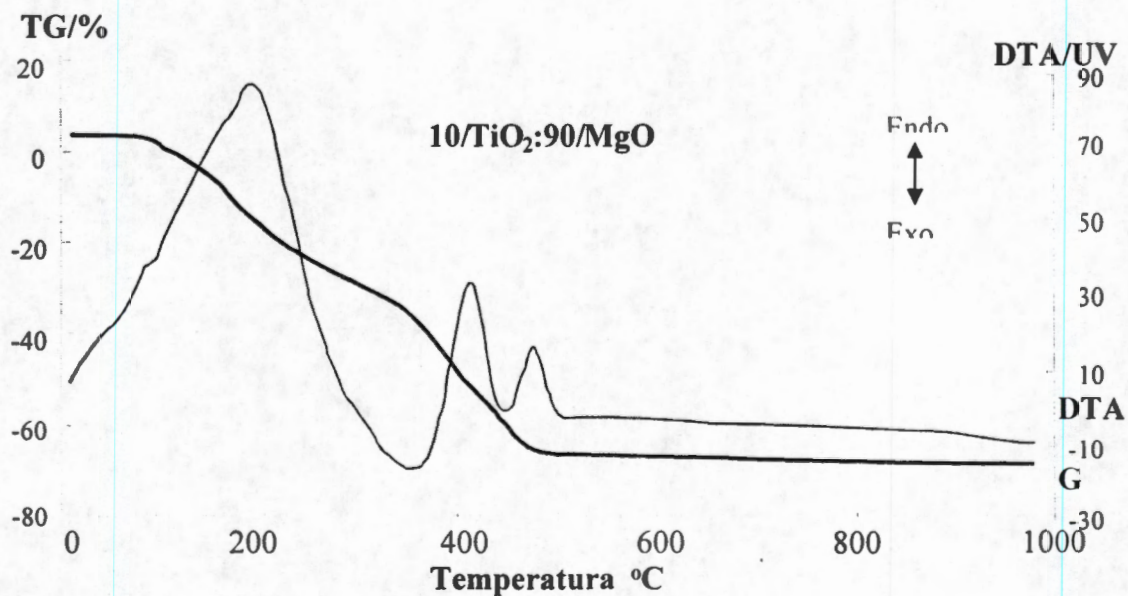
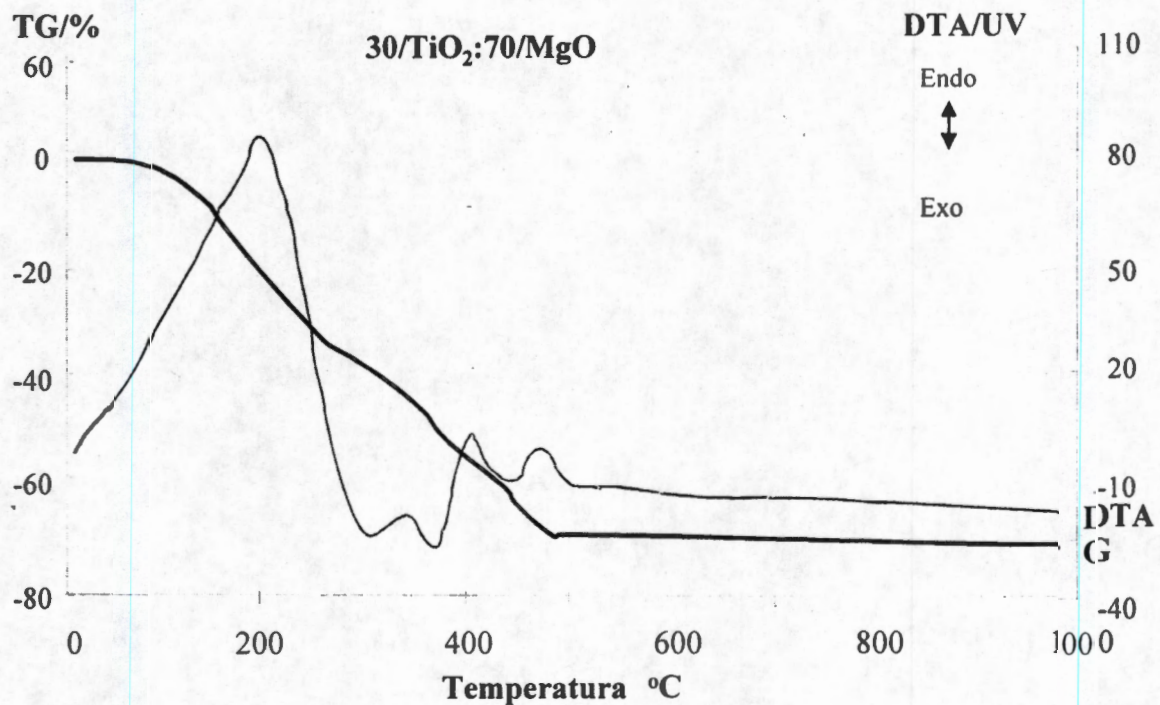


Figura 33. Análisis DTA-TGA de la muestra 01/TiO<sub>2</sub>:99/MgO



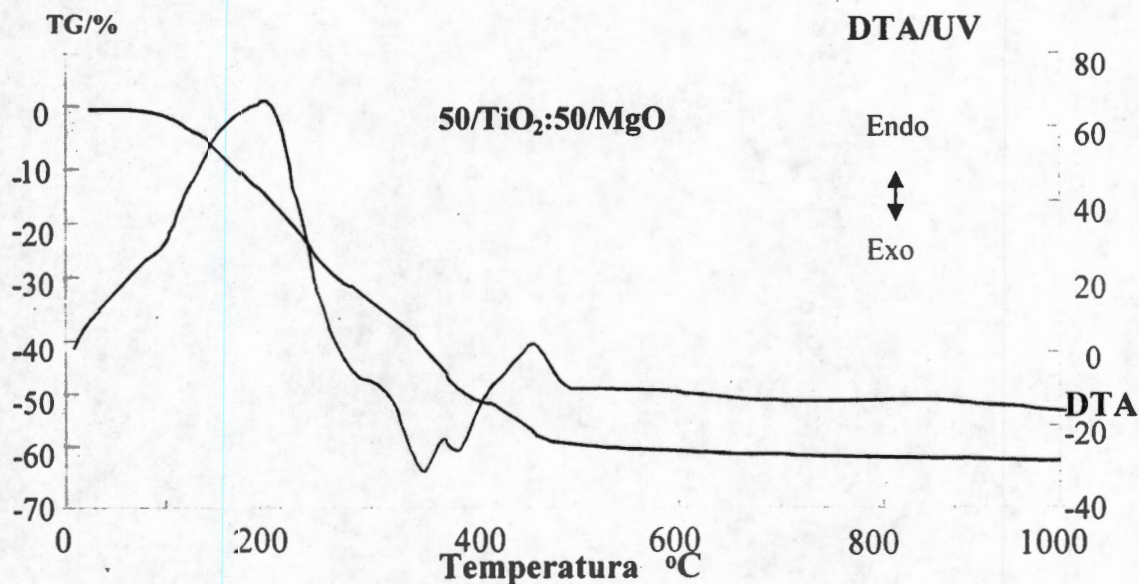
**Figura 34. Análisis DTA-TGA de la muestra 10/TiO<sub>2</sub>:90/MgO**



**Figura 35. Análisis DTA-TGA de la muestra 30/TiO<sub>2</sub>:70/MgO .**

En el termograma de la muestra 10/TiO<sub>2</sub>:90/MgO Fig 34 se observan dos señales exotérmicas, la señal con un máximo a 358°C es debido a la pérdida de los grupos OH débiles en la estructura de la MgO. Se pierden grupos OHs del óxido mixto TiO<sub>2</sub>:MgO a 430°C después de esa temperatura ya no se presenta alguna otra pérdida en el material.

El termograma de la muestra 30/TiO<sub>2</sub>:70/MgO Fig. 35, presenta tres señales exotérmicas a 339, 366, y 435°C las dos primeras dos señales son debidas a los grupos OH débiles que tiene el material a esa temperatura, correspondientes la primera a la pérdida de agua débilmente coordinada y la señal con máximo a 400°C debido a la evolución a la fase  $\gamma$ , y la señal con un máximo a 435°C nos indica que la estructura ya muestra un probable equilibrio termodinámico debido a diferentes fases, y muestran señales de deshidroxilación que no corresponden ni a titania ni a magnesia pura en sus correspondientes fases, sino más bien a señales de los óxidos mixtos.



**Figura 36. Análisis DTA-TGA de la muestra 50/TiO<sub>2</sub>:50/MgO.**

El análisis DTA-TGA de la muestra 50/TiO<sub>2</sub>:50/MgO se puede ver en la [Figura 36](#). Existe una señal endotérmica con un máximo a 208°C, y dos señales exotérmicas. una de ellas, de 320 a 380°C que implica la pérdida de OHs débiles y la señal de 380°C a 420°C es una señal que muestra como se da la deshidroxilación de las estructuras cristalinas que contienen al MgO con pérdida de peso de 31.2%, que indica que este material, se encuentra muy hidroxilado.

### Conclusiones

Al observar los termogramas de las muestras TiO<sub>2</sub>:MgO, concluimos que las muestras con mayor proporción de TiO<sub>2</sub> presentan la pérdida de los grupos OH en una sola señal exotérmica, que se hace mas amplia conforme aumenta la cantidad de óxido de magnesio, en este caso se hace muy patente en la muestra 70/TiO<sub>2</sub>:30/MgO ([Fig. 31](#)) la cual presenta un termograma con características muy similares a los termogramas de las muestras con alto contenido de óxido de magnesio. Los termogramas de las muestras con alto contenido de magnesio presentan varios máximos en las señales exotérmicas, debido a

que tienen mayor cantidad de OH y con diferentes fuerzas de interacción, y estos OHs evolucionan a una sola señal, conforme aumenta la cantidad de  $\text{TiO}_2$ , las muestras con mezclas con proporciones de óxidos mixtos cercanas a 50/ $\text{TiO}_2$ :50/MgO en peso tienen un comportamiento muy diferente a las muestras 100/ $\text{TiO}_2$  y 100/MgO debido a las diferentes fases que permiten diferentes interacciones de los grupos OH en las estructuras.

## 9. DIFRACCIÓN DE RAYOS X

En las muestras de óxidos de titanio, óxido de magnesio y óxidos mixtos  $\text{TiO}_2\text{:MgO}$  se obtuvieron las siguientes fases: periclase, brookita, anatasa, rutilo, karoita ( $\text{MgTi}_2\text{O}_5$ ), geikielita ( $\text{MgTiO}_3$ ) y candelita ( $\text{Mg}_2\text{TiO}_4$ ), Tanabe y colaboradores solamente obtuvieron periclase, anatasa y una fase amorfa del mismo sistema<sup>59</sup>.

La concentración de las diferentes fases cristalinas y sus parámetros cristalográficos fueron obtenidos del refinamiento de sus estructuras (Fig. 37). La célula unitaria y simetría usando para anatasa y periclase ya han sido publicadas<sup>60-61</sup>. Los parámetros estructurales de la anatasa *a* disminuye de 0.37838(5) a 0.3756(6) nm cuando la concentración de magnesia cambia de 10 al 50% en peso, mientras sus parámetros de red *c* incremento de 0.9481 (2) a 0.995 (7) nm. Los parámetros de red de la periclase *a*, decrecen de 0.4238(2) nm con contenido de 10% en peso de magnesia a 0.4215(1) a 50% en peso de magnesia, los valores obtenidos a 50% en peso de magnesia permanece constante a altas concentraciones de MgO.

La karoita ( $\text{MgTi}_2\text{O}_5$ ) la cual tiene la misma estructura cristalina que la pseudobroquita ( $\text{TiFe}_2\text{O}_5$ ), fue refinada con una célula unitaria ortorrómbica quien tiene la simetría del grupo espacial, descrita por Bbmm y la posición de los átomos publicada en la literatura. Esta fase estuvo solamente presente en las muestras con 10% en peso de MgO, Tabla 7, y sus parámetros de estructuras fueron ((a))= 0.9732(4), ((b))=0.9973(3) y ((c))=0.3737(1) nm.

**Tabla 3. CONCENTRACIÓN DE FASES (% EN PESO) COMO UNA FUNCIÓN DE COMPOSICIÓN DE LA FASE.**

CATALIZADOR	Anatasa	$\text{MgTi}_2\text{O}_5$	$\text{MgTiO}_3$	$\text{Mg}_2\text{TiO}_4$	MgO
Ti/Mg (90/10)	83.8(4)	14.4(4)	1.2(1)	-	1.5(1)
Ti/Mg (50/50)	0.4(1)	-	16.1(9)	4.6(6)	78.8(8)
Ti/Mg (10/90)	-	-	-	1.0(1)	99.0(3)

**Tabla 4. TAMAÑO PROMEDIO DE CRISTALITO (nm) COMO UNA FUNCIÓN DE COMPOSICIÓN DE LA FASE.**

CATALIZADOR	Anatasa	MgTi <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MgTiO <sub>3</sub>	Mg <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub>	MgO
Ti/Mg (90/10)	19(2)	43(4)	62(6)	-	193(19)
Ti/Mg (50/50)	109(11)	-	13(1)	8(1)	9(1)
Ti/Mg (10/90)	-	-	-	-	14.4(4)

Geikielita (MgTiO<sub>3</sub>), la magnesia análoga a la ilmenita (FeTiO<sub>3</sub>)<sup>62-63</sup>. Modelado con una celda unitaria trigonal descrita por el grupo espacial R-3 y la posición de los átomos de esta fase solamente aparece en las muestras con 10 y 50% en peso de magnesia y tiene unos parámetros de red ((a))=0.5048(3) nm y ((c))=1.3888(8)nm en la muestra con 10% en peso de magnesia y 0.505(2) y 1.341(7) nm con 50% en peso respectivamente. En la naturaleza, geikielita aparece en rutilo y minerales espinelas<sup>64</sup>.

La candelita (Mg<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>) fue modelada con una estructura espinela, la cual tiene una celda unitaria cúbica con la simetría por el paso del grupo Fd3m. La posición de los átomos para candelita. Sus parámetros de celda (a) variaron entre 0.8435(3) y 0.848(3) nm estas fases no fueron encontradas en las muestras con bajo contenido de magnesia. Las muestras con 10% en peso de magnesia fueron compuestas principalmente por anatasa, pero esto con 50% en peso contiene principalmente periclasa (78.8% en peso) con solamente 0.4(1) % en peso anatasa. Las muestras con 90 % en peso magnesia contiene solamente periclasa. Es bien conocido que con la difracción de rayos X se detectan al detectar las fases cristalinas dependiendo de su concentración y su tamaño de cristal. A muy pequeños tamaños de cristalito producen amplios patrones de difracción de sus fases. Aunque, la anatasa en la muestra con 10% en peso de magnesia tiene un tamaño de cristalito promedio de solamente 19(2) nm, Tabla 4, su gran abundancia permitió su análisis. El tamaño de cristalino promedio de la periclasa depende de la concentración de la magnesia en la muestra, cuando el contenido de magnesia se incrementó el tamaño promedio de cristalito de magnesia disminuyó

notablemente: Esto fue 193(19) nm para 10/MgO, 9(1) nm para 50% en peso y 14.4 para 90% en peso de magnesia<sup>65</sup>.

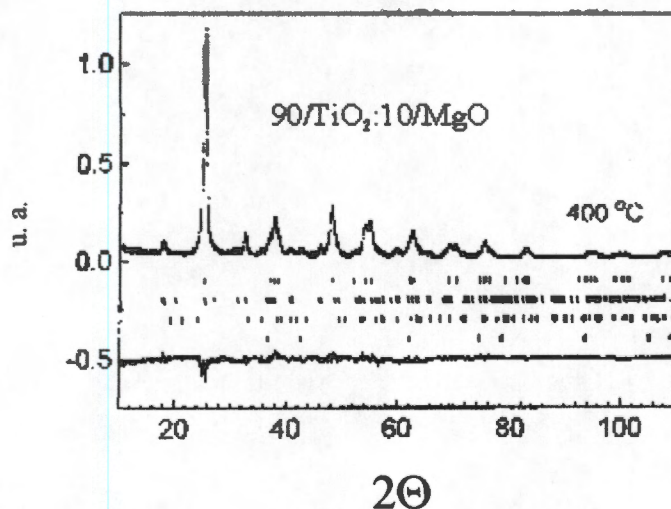
**Tabla 5. Concentración de fase como una función de la temperatura de calcinación y composición del óxido.**

Sample	T °C	Rutilo % peso	anatasa % peso	MgTi <sub>2</sub> O <sub>5</sub> % peso	MgTiO <sub>3</sub> % peso	Mg <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub> % peso	MgO % peso
90/TiO <sub>2</sub> :10/MgO	400	83.8(4)	14.4(4)		1.2(1)		1.5(1)
	600	8.0(2)	70.6(4)	16.4(3)	2.8(1)		2.2(1)
	800	59.5(3)	10.9(3)	23.0(4)	4.5(1)		2.1(1)
50/TiO <sub>2</sub> :50/MgO	400	0.4(1)			16.1(9)	4.6(6)	78.8(8)
	600	1.3(1)			3.9(1)	29.3(4)	65(8)
	800	2.2(1)	0.5(1)	5.1(3)	26.7(4)	17.4(3)	48.1(8)
10/TiO <sub>2</sub> :90/MgO	400						100
	600				0.5(1)	5(1)	94.5(1.4)
	800				0.66(3)	5.3(2)	94.1(6)

**Tabla 6. Tamaño de cristalito promedio como una función de la temperatura de calcinación y composición del óxido.**

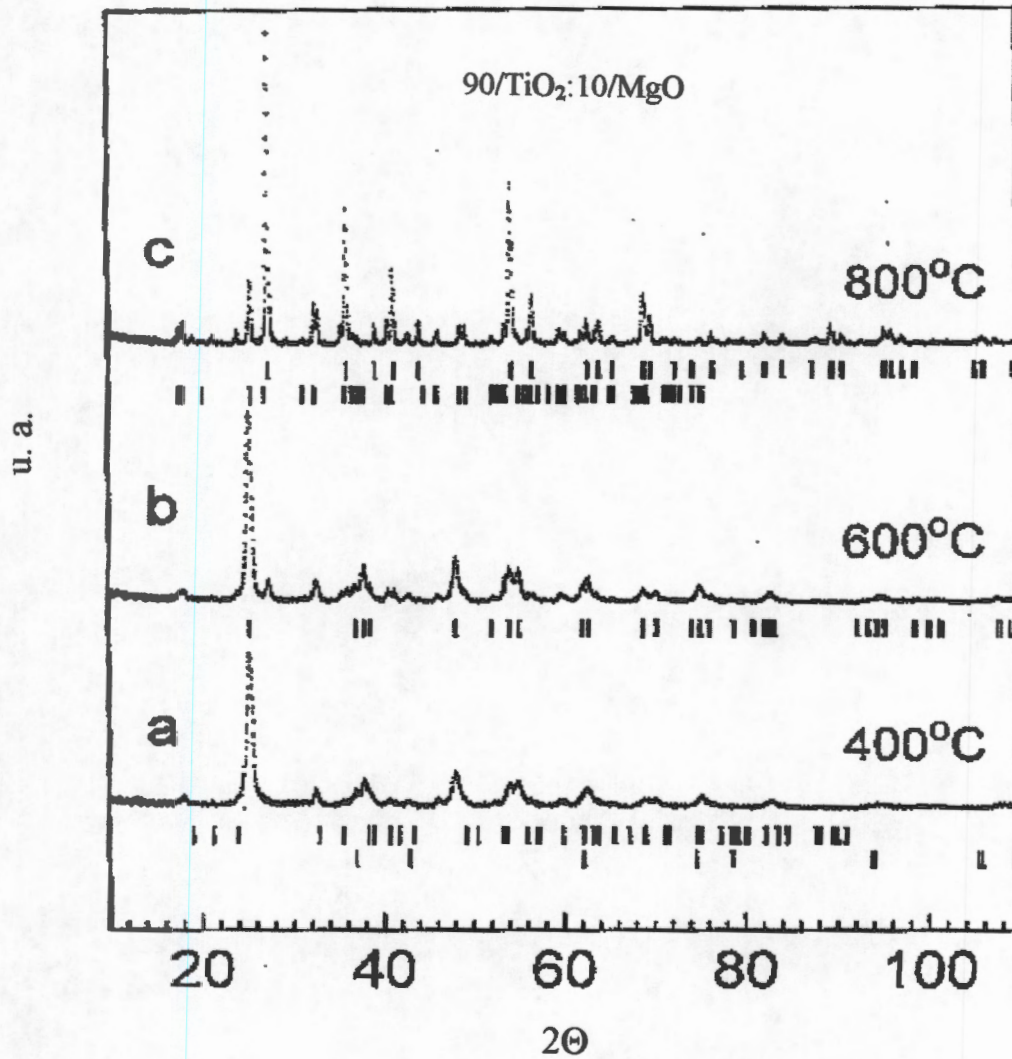
Sample	T °C	Rutilo % peso	anatasa % peso	Ti <sub>2</sub> MgO <sub>5</sub> % peso	MgTiO <sub>3</sub> % peso	Mg <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub> % peso	MgO % peso
90/TiO <sub>2</sub> :10/MgO	400	19(2)	43(4)		62(6)		193(19)
	600	45(5)	25(3)	43(4)	62(6)		193(19)
	800	63(6)	125(13)	43(4)	62(6)		193(19)
50/TiO <sub>2</sub> :50/MgO	400		109(11)		13(1)	8(1)	9(1)
	600		472(8)		79(8)	15(2)	12(2)
	800	63(6)	472(48)	43(4)	74(7)	56(6)	51(3)
10/TiO <sub>2</sub> :90/MgO	400						14.4(4)
	600				20(2)	11(3)	20.3(1)
	800				63(6)	42(7)	61(1)

Las muestras fueron refinadas por el método de Rietveld. En las calcinadas arriba de 400°C se encontró periclasa, anatasa, rutilo, karoita ( $\text{MgTi}_2\text{O}_5$ ), geikielita ( $\text{MgTiO}_2$ ) y candelita ( $\text{Mg}_2\text{TiO}_2$ ), Figuras 37 a 39.



**Figura 37. Gráfica de refinamiento Rietveld de la muestra con 10 de óxido de magnesio. Las líneas representan los datos experimentales, los difractogramas calculados y sus diferencias con uno experimental, Las marcas gruesas arriba, corresponde a la anatasa, las marcas próximas abajo corresponde a la karoita, la proxima abajo corresponde a la geikielita, y la última abajo corresponde a la periclase.**



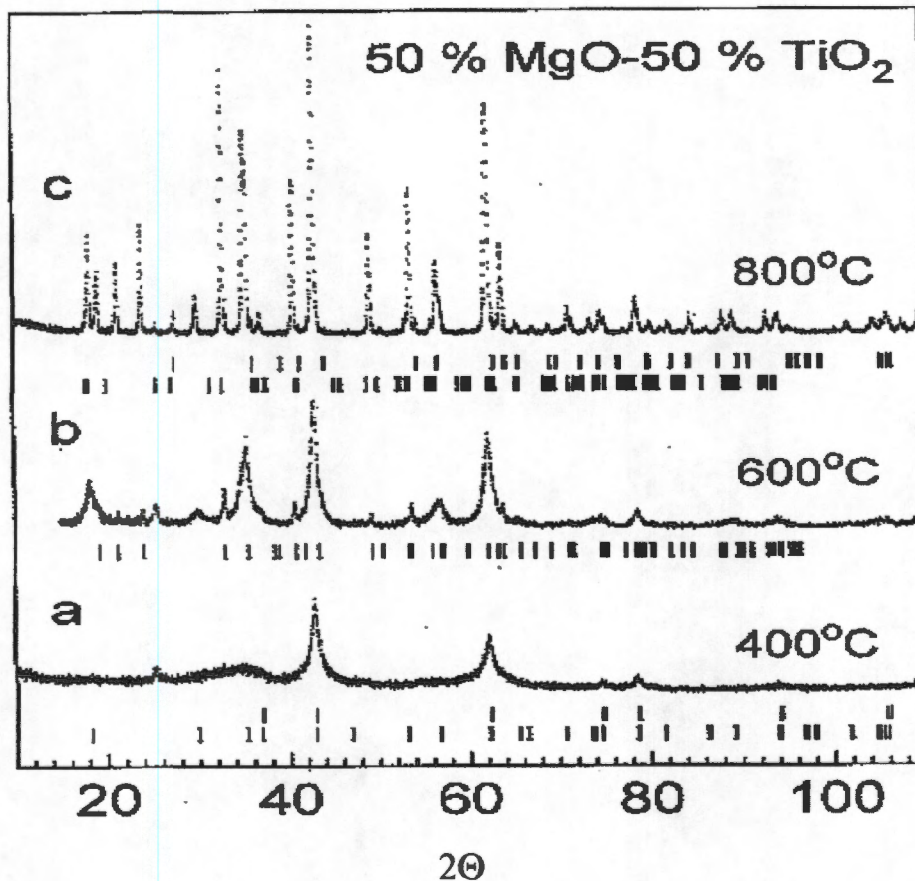


**Figura 38. Patrón de difracción de rayos X de 90/TiO<sub>2</sub>:10/ MgO,**  
**a), estructura de la MgO, candelita b) estructura cristalina anatasa,**  
**c) estructura cristalina rutilo y Pseudobrookita**

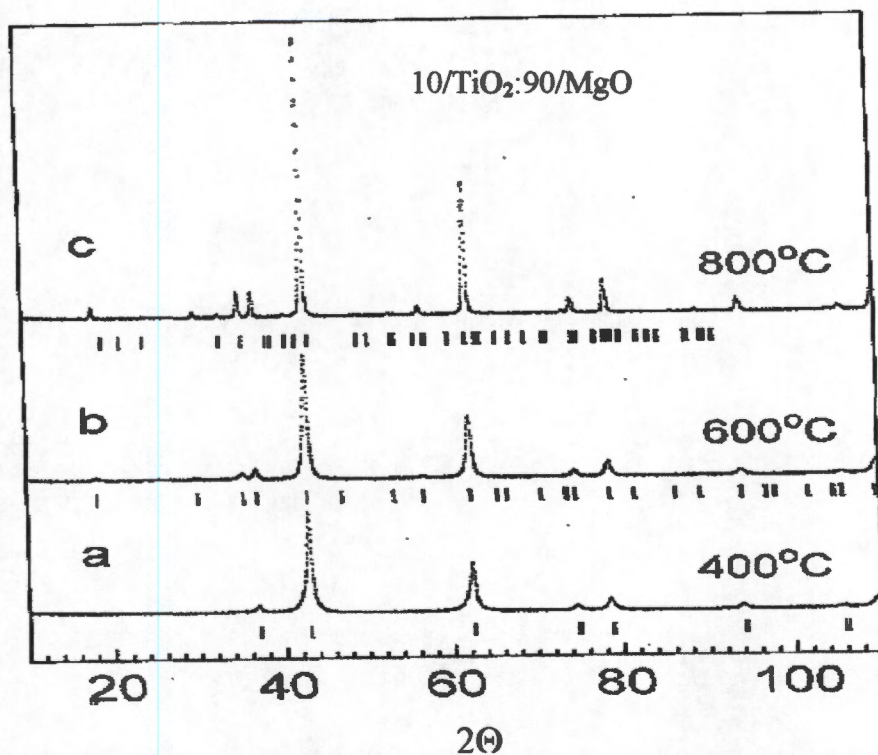
La anatasa fue modelada con una celda unitaria tetragonal que tiene la simetría descrita por el grupo  $P4_2/mnm$ ; estas celdas ya fueron publicadas, los parámetros de red de la anatasa refinada ((a)) y ((c)) variaron de 0.3734(3) a 0.37838(5) nm y de 0.9481(2) a 1.0242(2) nm respectivamente, el gran valor de ((c)) comparado con el de la anatasa pura,  $c=0.9502(3)$  nm, sugiere que la magnesia fue incorporada dentro de la red de anatasa<sup>66-67</sup>.

Para el rutilo, los parámetros de red refinados ((a)) variaron de 0.4590(1) a 0.4595(1) nm y ((c)) de 0.2957(2) a 0.2958(1). Estos valores son similares a aquellos observados en rutilo puro<sup>68</sup>, 0.45896(1) y 0.29586(1) nm, indicando que la magnesia no se disolvió en la red del rutilo.

La periclase fue modelada con una celda unitaria cúbica que tiene la simetría descrita por el grupo espacial  $Fm3m$ , con los átomos de magnesio en el centro de la celda y los átomos de oxígeno en sus esquinas. Los parámetros de red periclase observados ((a)) variaron entre 0.4210(1) y 0.4238(2) nm, los cuales son valores similares a aquellos observados en periclase pura<sup>68</sup>, 0.421032(2) y 0.421022(2) nm sugiriendo que la magnesia no se disolvió en esta estructura.



**Figura 39. Patrón de difracción de rayo de la muestra 50/TiO<sub>2</sub>:50/MgO calcinada a: a) 400°C, b) 600°C, c) 800°C, la muestra calcinada a 800°C tiene marcas cercanas al difractograma que corresponde al rutilo y la más baja se debe a la caroíta, las marcas en la curva que se encuentra en la parte media, corresponde a la anatasa, la curva de la muestra calcinada a 400°C muestra en la parte alta marcas que corresponden a la geikielita y la más baja corresponde a la MgO.**



**Figura 40. Patrón de difracción de rayos X de 90% MgO-10% TiO<sub>2</sub>, a) estructura de la MgO, b) estructura cristalina candelita, c) estructura cristalina geikielita**

**Tabla 7. Grupo espacial Bbmm Karoita (MgTi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>) coordinadas fraccional atómicas<sup>a</sup>**

Átomo	sitio	x	y	z
Mg	4c	u <sub>x</sub>	0.25	0.00
Ti	8f	v <sub>x</sub>	v <sub>y</sub>	0.00
O(1)	4c	w <sub>1x</sub>	0.25	0.00
O(2)	8f	w <sub>2x</sub>	w <sub>2y</sub>	0.00
O(3)	8f	w <sub>3x</sub>	w <sub>3y</sub>	0.00

<sup>a</sup>Los valores iniciales fueron u<sub>x</sub>=0.19, v<sub>x</sub>=0.135, v<sub>y</sub>=0.56, w<sub>1x</sub>=0.073, w<sub>2x</sub>=0.045, w<sub>2y</sub>=0.11, w<sub>3x</sub>=0.31, w<sub>3y</sub>=0.095.

La karooita ( $\text{MgTiO}_2$ ) fue refinada con una celda unitaria ortorómbica que tiene la simetría descrita por el grupo espacial Bbmm, y la posición de los átomos dados en la Tabla 7, esta fase aparece principalmente en las muestras ricas en  $\text{TiO}_2$ . Sus parámetros de red (a), (b) y (c) varían entre 0.9834(2) y 0.980(2) nm, 0.981(1) y 0.9998(2) nm, y 0.3731(2) y 0.3749(4) nm, respectivamente.

**Tabla 8. Grupo espacial  $Fd \bar{3}m$  de geikielita ( $\text{MgTiO}_3$ ) coordenadas fraccional atómicas<sup>a</sup>**

Átomo	sitio	x	y	z
Mg	6c	0.00	0.00	$u_z$
Ti	6c	0.00	0.00	$v_z$
O	18f	$w_x$	$w_y$	$w_z$

<sup>a</sup>Los valores iniciales fueron  $u_z=0.358$ ,  $v_z=0.142$ ,  $w_x=0.305$ ,  $w_y=0.015$ ,  $w_z=0.250$ .

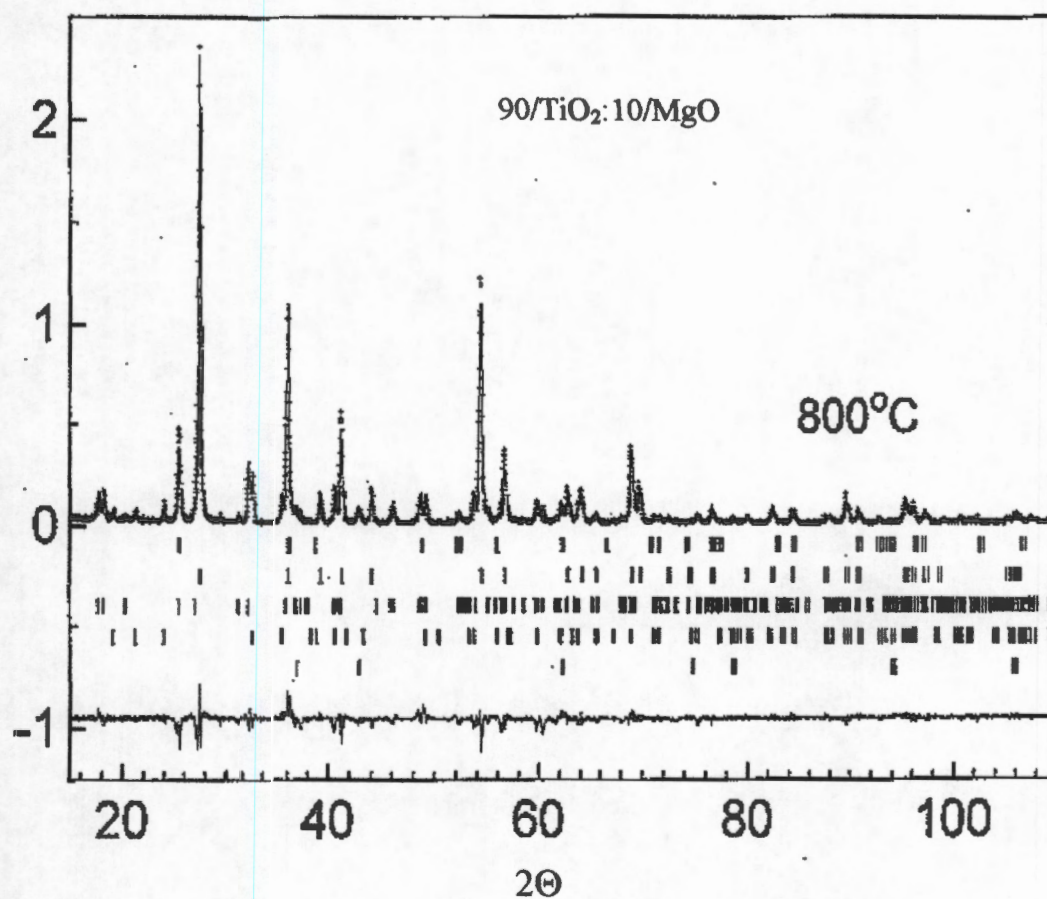
La geikielita ( $\text{MgTiO}_3$ ), es la fase que aparece en todas las muestras de óxidos mixtos (Tabla 5)<sup>65</sup> fue modelada con una celda unitaria trigonal descrita por el grupo espacial R3 y las posición de los átomos reportados en la Tabla 8, sus parámetro de red ((a)) y ((c)) variaron entre 0.5048(3) y 0.50516(7) nm, y 1.3888(8) y 1.3896(1) nm, respectivamente. En la naturaleza, geikielita siempre aparece en rutilo y el mineral en forma de espinela<sup>69</sup>.

**Tabla 9. Candelita ( $Mg_2TiO_4$ ). Grupo espacial Fd3m: coordenadas fraccionales atómicas<sup>a</sup>**

Átomo	sitio	x	y	z
Ti	8a	0.00	0.00	0.00
Mg	16d	0.625	0.625	0.625
Ti	8a	0.00	0.00	0.00
O	32e	u	u	u

<sup>a</sup>vario entre 0.26446 y 0.27242

La candelita ( $Mg_2TiO_4$ ) fue modelada con una estructura espinela, cuya celda unitaria es cúbica con la simetría descrita por el grupo espacial Fd3m. La posición de los átomos se muestra en la [Tabla 9](#), y los parámetros de red (a) variando entre 0.8435(3) y 0.848(3) nm. Esta fase está ausente en las muestras con bajo contenido de magnesio ([Tabla 4](#)). La [Figura 41](#) muestra la gráfica de refinamiento Rietveld típico en el sistema MgO-TiO<sub>2</sub>, lo que corresponde a la muestra con proporción en peso 90/TiO<sub>2</sub>:10/MgO calcinada a 800°C, que contiene anatasa, rutilo, karooita, geikielita y periclase y pseudobrookita.



**Figura 41. Gráfica de refinamiento Rietvelt de 90/TiO<sub>2</sub>:10/MgO, las líneas bajo el difractograma superior, en orden descendente corresponden a los datos calculados de las estructuras cristalinas; anatasa, rutilo, pseudobrookita, geikielita y periclasa**

### **Diagrama de fases $TiO_2:MgO$**

La titania pura muestra buena cristalinidad. Solamente se observa una región (magenta), en varias poliformas de titanio de dióxido de titanio. Inicialmente a temperaturas bajas, anatasa (A) fue la fase principal junto con trazas de brookita (B), la cual desaparece después de los 500°C. Con más calentamiento, la intensidad del pico de reflexión del rutilo incrementa, y se observa la presencia de anatasa hasta 850°C. Después de los 900°C, solamente se observa la fase rutilo (R).

Cuando el óxido de magnesio se adiciona con un pequeño porcentaje (2% molar), la muestra inicio la cristalización a 300°C. El difractograma exhibe solamente anatasa y magnesia amorfa, en un amplio rango de temperatura (hasta 600°C), después, en un periodo grande de calentamiento gradual por 7 días. a 650°C inicia la reacción entre los componentes para formar primero  $MgTiO_3$  (geikeleita, MT) y después  $MgTi_2O_5$  (MT2), por otro lado la anatasa se transforma gradualmente a rutilo, hasta que se alcanza el equilibrio termodinámico a 950°C cuando la fase binaria correspondiente formada es, R + MT2 Tabla 10.

La evolución de la cristalización de fases con mayor contenido de óxido de magnesio, entre las composiciones 90Ti/10Mg y 1Ti/99Mg, inicialmente, se observan tres regiones generales, la formación de los compuestos orgánicas de magnesio como oxalatos y acetatos (MOH, MO y AM) coexiste con óxido de titanio amorfo, hasta 350°C. después, los hidróxidos y los grupos orgánicos y la presencia de la cristalización fueron eliminados posteriormente. Magnesia Pura, M, aparece como periclusa. Tabla 10 junto con el óxido de titanio amorfa (Ta). Esta región incrementa gradualmente con la temperatura y con el contenido de magnesio, desde 400°C con 30% en peso. MgO hasta 600°C con 99% en peso. MgO.

En la región de alta temperatura se observan tres o cuatro fases, con los compuestos binarios MT2, MT y  $Mg_2TiO_4$  (qandelita, M2T) junto con periclusa, mostrandose en forma lenta, como la reacción alcanza el equilibrio termodinámico, cuando las muestras son tratados a 1050°C, debido a la presencia constante y la alta estabilidad de MgO. El equilibrio se alcanza en la zona final, rica en óxido de titanio obteniendose R + MT2 y MT + MT2, a 950 y 850°C, respectivamente.



**Sistema TiO<sub>2</sub>-MgO.** Tabla de composición contra temperatura.

Fases: **A:** 21-1272 Anatasa (TiO<sub>2</sub>), **B:** 29-1360 Brukita (TiO<sub>2</sub>), **R:** 21-1276 Rutilo (TiO<sub>2</sub>). **MOH:** 28-625 Glushinskita (C<sub>2</sub>MgO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O), **MO:** 26-1222 Oxalato de Magnesio (C<sub>2</sub>MgO<sub>4</sub>), **AM:** 14-827 Acetato de Magnesio (C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>MgO<sub>4</sub>) **MT:** 6-0494 Geiklelita (MgTiO<sub>3</sub>), **MT2:** 35-796 Óxido de Magnesio y Titanio (MgTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) **M2T:** 25-1157 Qandilita (Mg<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>), **M:** 45-0946 Periclasa (MgO), \*: Trazas.

% En peso	100 TiO <sub>2</sub>	99Ti/01Mg	90Ti/10Mg	70Ti/30Mg	50Ti/50Mg	30Ti/70Mg	10Ti/90Mg	01Ti/99Mg	100Mg
% Molar		98Ti/02Mg	82Ti/18Mg	54Ti/46Mg	33.5Ti/66.5Mg	18Ti/82Mg	5.5Ti/94.5Mg	0.5Ti/99.5 Mg	
Temperatura									
Fresca	A+B*	Ta+Ma	MOH+Ta	MOH+Ta	MOH+Ta	MOH+Ta	MOH+MO+AM+Ta	MOH+Ta	MOH
200	A+B*	Ta+Ma	MO+Ta	MOH+Ta	MOH+Ta	MOH+AM+Ta	MOH+MO+AM+Ta	MO+MOH+Ta	MOH+MO
250	A+B*	Ta+Ma	MO+Ta	MO+Ta	MO+MOH+Ta	AM+MOH+Ta	AM+Ta+MOH+MO	MO+M+Ta	MO+M
300	A+B*	A+Ma	MO+Ta	MO+Ta	MO+MOH+AM+Ta	AM+MO+MOH+M+Ta	AM+MO+MOH+M+Ta	MO+M+Ta	MO+M
350	A+B*	A+Ma	MO+Ta	MO+M+Ta	MO+M+Ta	MO+M+Ta	MO+M+Ta	MO+M+Ta	MO+M
400	A+B*	A+Ma	A+M*	M+Ta	M+Ta	M+Ta	M+Ta	M+Ta	M
450	A+B*	A+Ma	A+MT2+M*	M+Ta	M+Ta	M+Ta	M+Ta	M+Ta	M
500	A+B*	A+Ma	A+MT2+M*	MT2+MT+M	M+MT2	M+Ta	M+Ta	M+Ta	M
550	A + R	A+Ma	A+MT2+M*	MT2+MT+M*	M+MT2+MT+M2T*	M+MT+M2T	M+Ta	M+Ta	M
600	A + R	A+Ma	A+MT2+M*	MT2+MT+M*	M+MT2+MT+M2T*	M+MT+M2T	M+M2T+MT*	M+Ta	M
650	A + R	A+MT*	A+MT2+M*	MT2+MT+M*	M+MT2+MT+M2T	M+MT+M2T	M+M2T+MT*	M+T*	M
700	A + R	A+R+MT	A+MT2+M*+R*	MT2+MT+M*	M+MT2*+MT+M2T	M+MT+M2T	M+M2T+MT*	M+T*	M
750	A + R	A+R+MT	A+MT2+M*+R*	MT2+MT+M*	M+MT2*+MT+M2T	M+MT+M2T	M+M2T+MT*	M+T*	M
800	A + R	A+R+MT*+MT2*	A+MT2+R	MT2+MT+M*	M+MT2*+MT+M2T	M+MT+M2T	M+M2T+MT*	M+T*	M
850	A + R	A+R+MT*+MT2*	A+MT2+R	MT+MT2	M+MT+M2T*	M+MT+M2T	M+M2T+MT*	M+T*	M
900	R	A*+R+MT2	A+MT2+R	MT+MT2	M+MT+M2T*	M+MT+M2T	M+M2T+MT	M+T*	M
950	R	R+MT2	R+MT2	MT+MT2	M+MT+M2T*	M+MT+M2T	M+M2T+MT	M+T*	M
1000	R	R+MT2	R+MT2	MT+MT2	M+MT+M2T*	M+MT+M2T	M+M2T+MT	M+T*	M
1050	R	R+MT2	R+MT2	MT+MT2	M+MT+M2T	M+MT+M2T	M+M2T+MT	M+T*	M

**Conclusiones:**

La muestra 100/TiO<sub>2</sub> tiene la mezcla de las fases brookita, anatasa y rutilo, esto continua con el calentamiento, hasta la temperatura de 900°C donde la única fase que se presente es rutilo. En la muestra 99/TiO<sub>2</sub>:1/MgO el 1% en peso de MgO actúa como un dopante, esta cantidad debe estar dispersa en el óxido de titanio para poder mantenerse en la superficie como óxido de magnesio amorfo hasta 600°C, el óxido de titanio amorfo se encuentra en todas las muestras con mezcla TiO<sub>2</sub>:MgO, y aumenta de forma paulatina, desde los 250°C en la muestra con 99% en peso de TiO<sub>2</sub> hasta 600°C en la muestra con 1% de TiO<sub>2</sub>.

La fase karoita (MgTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) encuentra estabilidad termodinámica a altas temperaturas en las muestras con mayor proporción en peso de TiO<sub>2</sub>, y en cambio la fase candelita se estabiliza termodinamicamente a altas temperaturas en las muestras con mayores proporciones de MgO.

## 10. ESPECTROSCOPIA UV-VIS

El espectro de absorción es la técnica más directa, y quizás, el método más simple para evaluar la estructura de bandas de los semiconductores. En el proceso de absorción, un fotón de energía conocida excita a un electrón y lo transporta de un estado electrónico de baja energía hasta estado de alta energía.

La absorción de la radiación en compuestos semiconductores, puede estar ligada con la variación del estado energético de los electrones libres o enlazados con los átomos, por esto, las transiciones en la región del ultravioleta y del visible pueden ser de varios tipos en el espectro electromagnético.

En esta sección se presentan los espectros UV-Vis con reflectancia difusa de los materiales TiO<sub>2</sub>-MgO con diferentes proporciones en peso y tratados a 70, 200, 400, 600 y 800°C.

En la Tabla 11 se reportan los valores de energía de banda prohibida ( $E_g$ ) de las muestras TiO<sub>2</sub>, MgO y TiO<sub>2</sub>-MgO, a diferentes tratamientos térmicos, la  $E_g$  del óxido de titanio reportado en la literatura es de 3.1 eV aproximadamente.

### CÁLCULO DE LA ENERGÍA DE BANDA PROHIBIDA.

Para determinar la  $E_g$  del semiconductor se utiliza la siguiente ecuación:

$$\alpha(h\nu) = A (h\nu - E_g)^{m/2}$$

Donde A es el coeficiente de absorción;  $h\nu$  es la energía del fotón y  $m$  toma el valor de 1 para una transición entre bandas directa, mientras que para una transición de bandas indirecta este valor será igual a 4.

En la práctica se realiza de manera gráfica una extrapolación: trazando una línea recta, que toque la mayor cantidad de puntos donde hay un ascenso drástico en la absorción, hacia el eje de las abscisas, en este punto  $a = 0$ , por lo que  $h\nu = E_g$

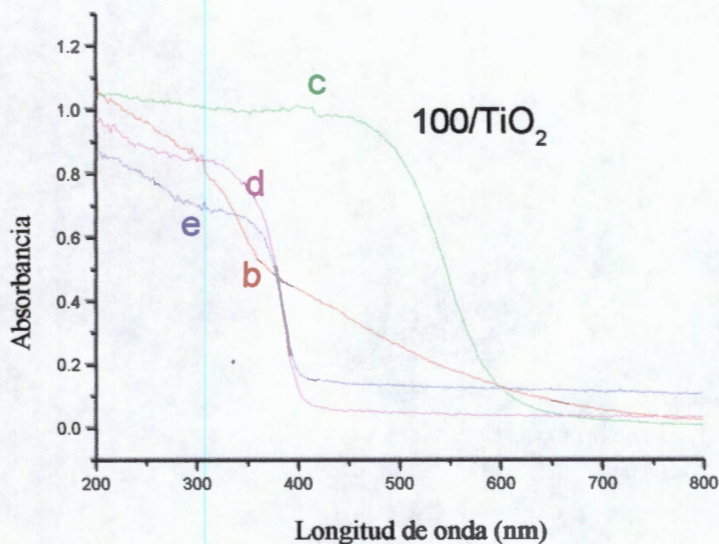
Los valores calculados de la forma anterior se presentan en la Tabla correspondiente.

**Tabla 11. valores de  $E_g$  en eV de óxidos  $TiO_2/MgO$**

Catalizador	Temperatura oC	$E_g$ (eV)
100/ $TiO_2$ -f	fresca	--
100/ $TiO_2$ 200°C	200	3.50
100/ $TiO_2$ 400°C	400	3.19
100/ $TiO_2$ 600°C	600	3.05
100/ $TiO_2$ 800°C	800	3.09
90/ $TiO_2$ -f	Fresca	--
99/ $TiO_2$ :01/ $MgO$ 200°C	200	3.17
99/ $TiO_2$ :01/ $MgO$ 400°C	400	3.38
99/ $TiO_2$ :01/ $MgO$ 600°C	600	3.36
99/ $TiO_2$ :01/ $MgO$ 800°C	800	3.12
90/ $TiO_2$ :10/ $Mg$ -f	fresca	--
90/ $TiO_2$ :10/ $Mg$ 200°C	200	3.19
90/ $TiO_2$ :10/ $Mg$ 400°C	400	3.28
90/ $TiO_2$ :10/ $Mg$ 600°C	600	3.30
90/ $TiO_2$ :10/ $Mg$ 800°C	800	3.12
70/ $TiO_2$ :30/ $Mg$ -f	fresca	--
70/ $TiO_2$ :30/ $Mg$ 200°C	200	3.40
70/ $TiO_2$ :30/ $Mg$ 400°C	400	3.75
70/ $TiO_2$ :30/ $Mg$ 600°C	600	3.82
70/ $TiO_2$ :30/ $Mg$ 800°C	800	3.70
50/ $TiO_2$ :50/ $MgO$ -f	fresca	--
50/ $TiO_2$ :50/ $MgO$ 200°C	200	--
50/ $TiO_2$ :50/ $MgO$ 400°C	400	3.82
50/ $TiO_2$ :50/ $MgO$ 600°C	600	3.80
50/ $TiO_2$ :50/ $MgO$ 800°C	800	3.91

30/TiO <sub>2</sub> :70/MgO-f	fresca	--
30/TiO <sub>2</sub> :70/MgO 200°C	200	--
30/TiO <sub>2</sub> :70/MgO 400°C	400	3.85
30/TiO <sub>2</sub> :70/MgO 600°C	600	3.70
30/TiO <sub>2</sub> :70/MgO 800°C	800	4.11
10/TiO <sub>2</sub> :90/MgO-f	fresca	--
10/TiO <sub>2</sub> :90/MgO 200°C	200	--
10/TiO <sub>2</sub> :90/MgO 400°C	400	4.00
10/TiO <sub>2</sub> :90/MgO 600°C	600	3.97
10/TiO <sub>2</sub> :90/MgO 800°C	800	4.30
01/TiO <sub>2</sub> :99/MgO-f	fresca	--
01/TiO <sub>2</sub> :99/MgO 200°C	200	--
01/TiO <sub>2</sub> :99/MgO 400°C	400	--
01/TiO <sub>2</sub> :99/MgO 600°C	600	3.70
01/TiO <sub>2</sub> :99/MgO 800°C	800	4.18
100/MgO-f	fresca	--
100/MgO 200°C	200	--
100/MgO 400°C	400	--
100/MgO 600°C	600	--
100/MgO 800°C	800	--

El óxido de titanio muestra valores de  $E_g$  cercanos a 3.1 eV cuando se encuentra pura y en la fase anatasa, y aumenta en la fase rutilo, y conforme aumenta la cantidad de óxido de magnesio en el óxido mixto en este caso. Dada las características de la magnesia de no ser buen semiconductor, limita esta propiedad de la titania, logrando que la energía de banda prohibida ó la distancia que mantiene la banda de valencia con respecto a la banda de conducción en el óxido de titanio sea Menor.

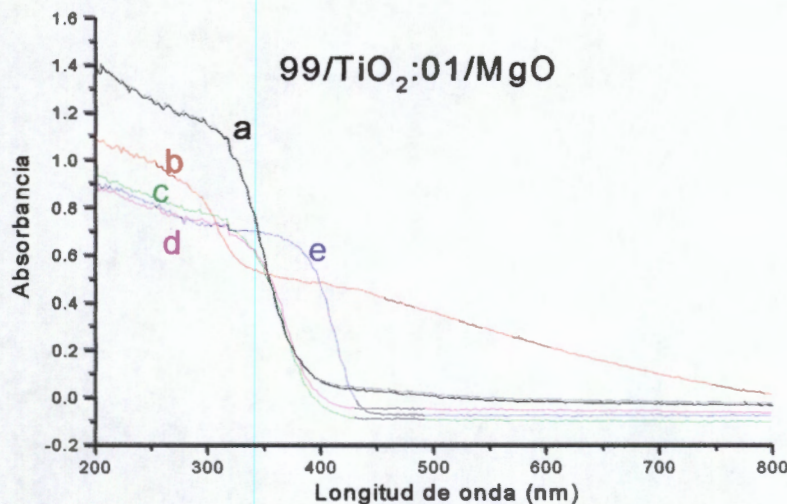


**Figura 42. UV-Vis de 100/TiO<sub>2</sub> calcinadas a b) 200°C, c) 400°C, d) 600°C y 800°C.**

En la Figura 42. Se presentan los espectros UV-Vis de la muestra 100/TiO<sub>2</sub> con diferentes tratamientos térmicos. Este comportamiento es característico de los semiconductores con estructuras de banda directa<sup>70</sup> que presenta el salto de la señal desde el máximo de la banda de valencia al mínimo de la banda de conducción. Esta transición, analizada en función de la teoría de orbitales moleculares<sup>71</sup>, corresponde a la transición  $T_{1g}(n) \rightarrow T_{2g}(\pi^*)$  la cual se muestra en la Fig. 42 en la cual, el borde superior de la banda de valencia, esta compuesta por orbitales atómicos  $2p$  correspondiente al oxígeno, que forman orbitales  $p$  de enlace. En cambio en la parte más baja de la banda de conducción, esta se encuentra formada principalmente de orbitales atómicos  $3d$  del Ti, con niveles  $t_{2g}$  de no-enlace y niveles de antienlace ( $\Pi^*$ ). Estos dos niveles se traslapan y no esta claro desde el punto de vista teórico, cual es el que domina la parte mas baja de la banda de conducción<sup>72-73</sup>.

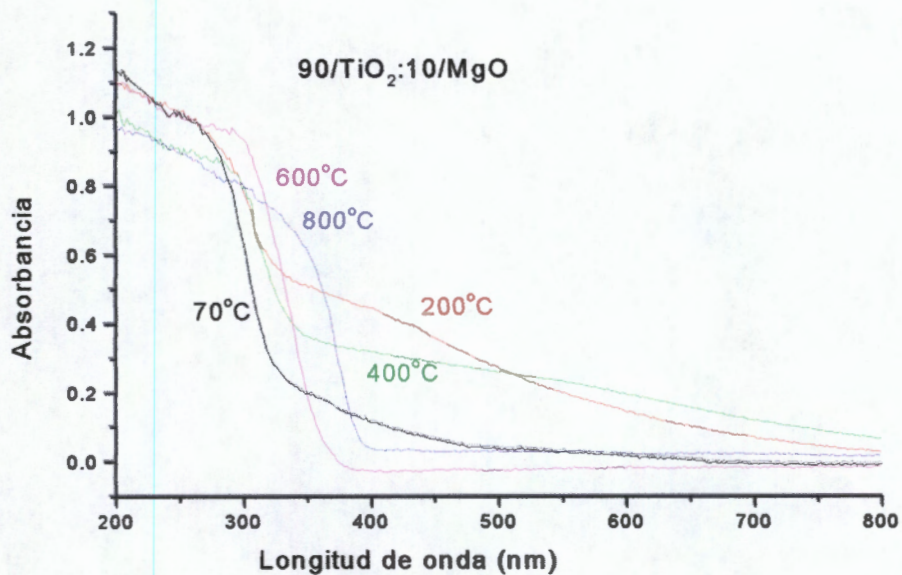
En los espectros de absorción de las muestras calcinadas a 600 y 800°C también se observa el mismo comportamiento, el borde de absorción se desplaza a altas energías en las longitudes de onda. Resultados que podrían deberse a que las reacciones de hidrólisis durante la preparación del material, se lleva a cabo en medio ácido y es una reacción más rápida, que la reacción de condensación, por lo que, el gel resultante es

altamente hidroxilado, lo que podría afectar las propiedades de los materiales conseguidos, resultados de la [Tabla 11](#).



**Figura 43. UV-Vis de 99/TiO<sub>2</sub>:01/MgO a) fresca, y calcinadas a b) 200°C, c) 400°C, d) 600°C y 800°C.**

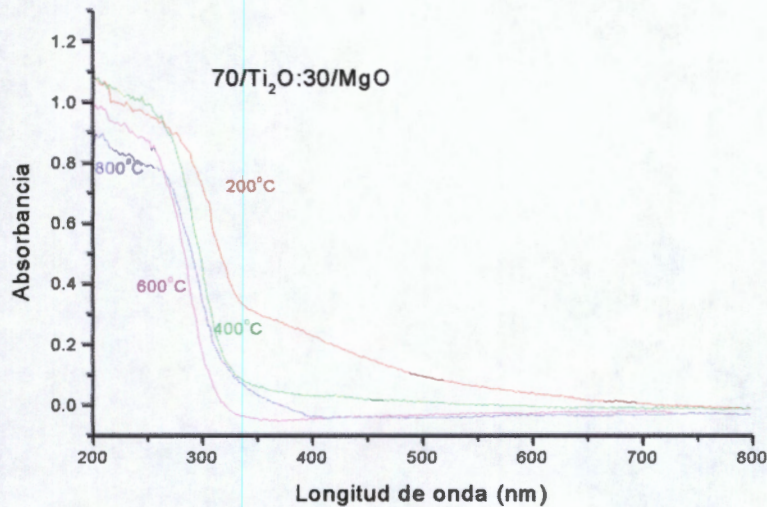
De la [Figura 43](#), se observa que la muestra 99/TiO<sub>2</sub>:01/MgO calcinada a 800°C, en este caso el óxido de titanio se a dopado con óxido de magnesio, en este sistema, el comportamiento con respecto al óxido de titanio puro es diferente, el ascenso en el borde de absorción empieza aproximadamente a 450 nm (3.12 eV), y mantiene este ascenso constante hasta aproximadamente 350 nm, absorbe a una energía menor y con menor intensidad de absorbancia comparados a la muestra tratada a temperaturas más bajas, esto probablemente se deba a la gran cantidad de fases que se encuentran a esa temperatura. En el espectro de absorción de las muestras fresca y calcinadas a 400 y 600°C, se observa como el borde de absorción se desplaza a bajas longitudes de onda en este caso a 400 nm (3.36 eV). En el caso específico de la muestra 99/TiO<sub>2</sub>:01/MgO tratada a 70°C mantiene una intensidad de absorción mucho mayor a los otros tratamientos térmicos, por la interacción con material orgánico a ese tratamiento tratamiento térmico.



**Figura 44. UV-Vis de 90/TiO<sub>2</sub>:10/MgO a) fresca, y calcinadas a b) 200°C, c) 400°C, d) 600°C y 800°C.**

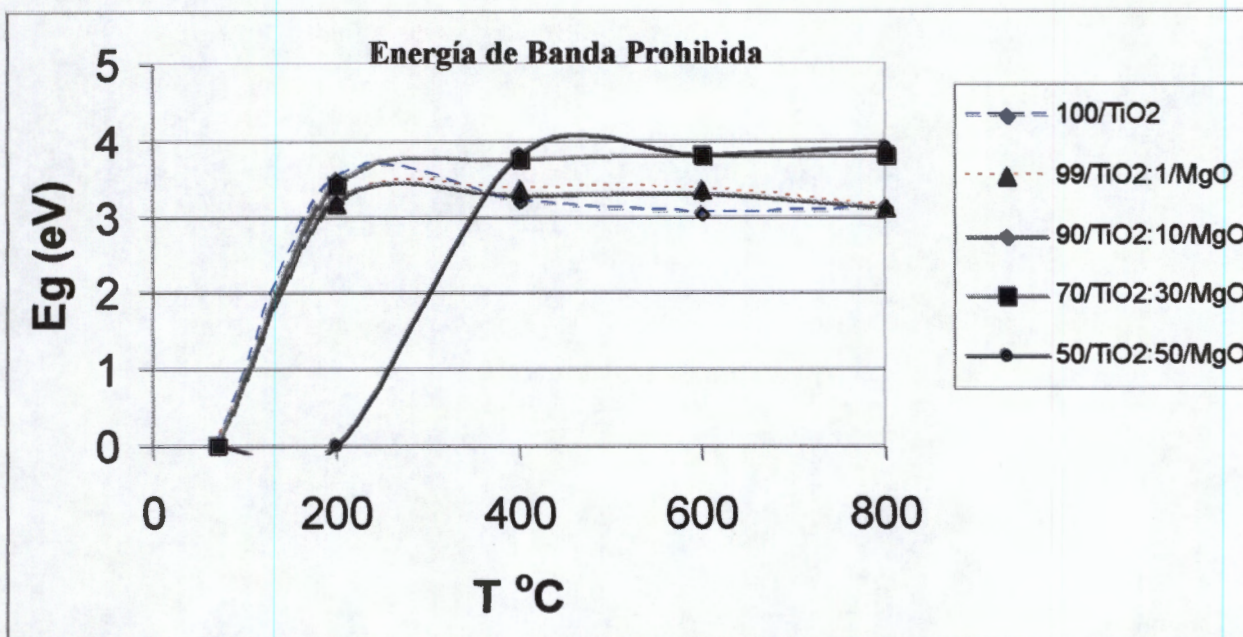
Los espectros UV-Vis de la muestra 90/TiO<sub>2</sub>:10/MgO Fig. 44 son muy diferentes con el aumento en el tratamientos térmicos, podemos observar que las muestras fresca y tratadas a 200 y 400°C presenta el ascenso en la absorción con un borde poco definido, desde los 550 nm en la muestra fresca, y 800 en la muestra tratada a 200°C y 400°C, debido a la gran cantidad de grupo OH que se pierde a esa temperatura. Cuando esta muestra es calcinada a 600 y 800°C el ascenso en el borde de absorción se observa a mayor energía 400 nm con una fuerte intensidad de absorción, a este tratamiento térmico se tiene estructuras de óxidos mixtos, lo que nos indica que el aumento del MgO exige más energía para que se observe el ascenso en el borde de absorción.





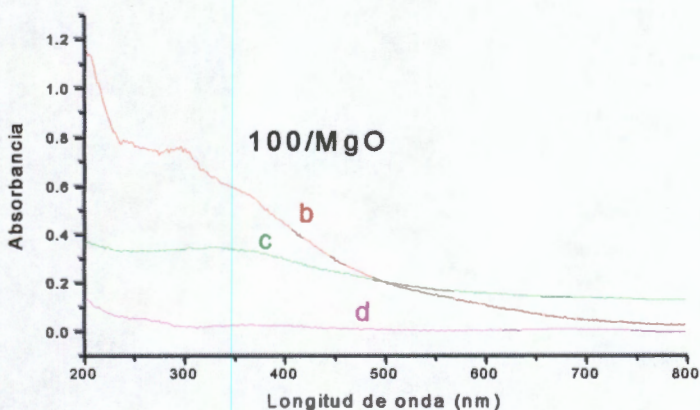
**Figura 45. UV-Vis de 70/Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:30/MgO calcinadas a b) 200°C, c) 400°C, d) 600°C y 800°C.**

La Figura 45. Presenta los espectros UV-Vis de la muestra 70/Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:30/MgO. Los espectros de este material a diferente tratamiento térmico, presenta señales de UV con energías de banda prohibida altas y muy similares. Los bordes de absorción empiezan cerca de los 400 nm y la intensidad de absorción es muy alta. En todos estos casos, el excitar los electrones que se encuentran en la banda de valencia del semiconductor, estos pasan a la banda de conducción, debido a esto, surgen enlaces incompletos en la banda de valencia, estos enlaces incompletos reciben el nombre de huecos, que tienen carga positiva, debido a esto el semiconductor tiene la capacidad de conducir corriente eléctrica, normalmente el número de electrones de conducción y el número de huecos se eleva al incrementar la temperatura, sin embargo en este caso, los espectros no se diferencian con los cambios de tratamiento térmico.

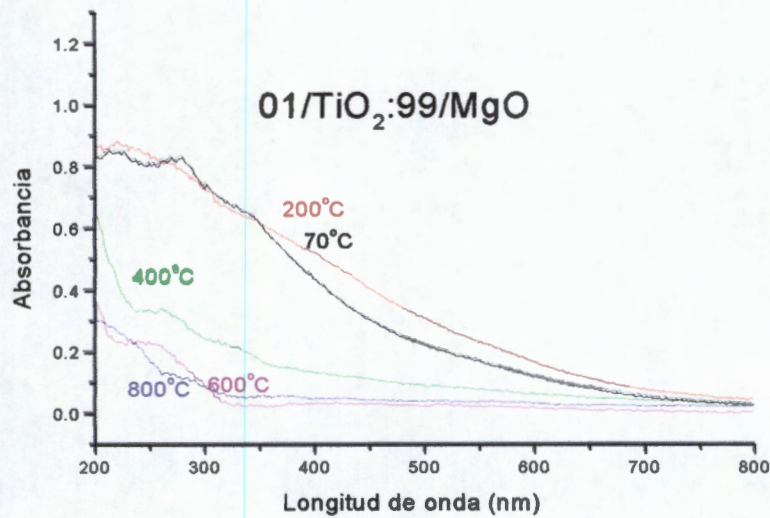


**Fig. 46. Energías de Bandas prohibidas en función del tratamiento térmico, en las muestras TiO<sub>2</sub>:MgO con mayor tratamiento térmico.**

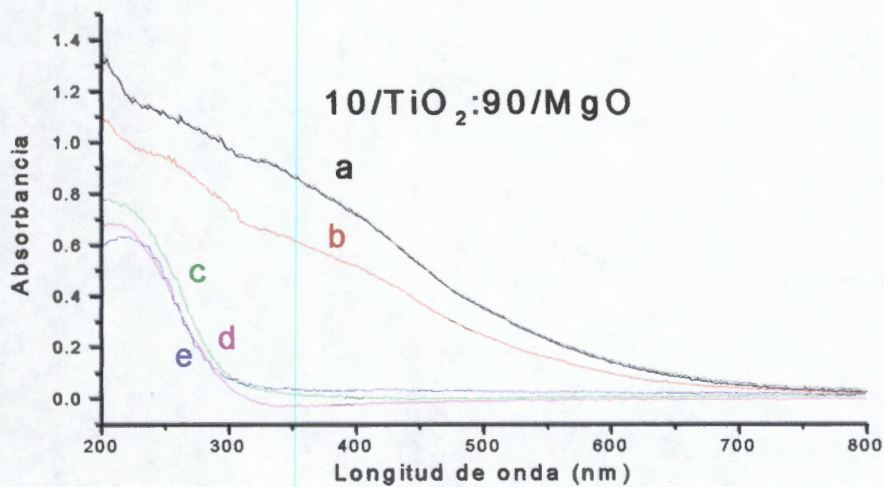
En la Figura 46 se presenta el comportamiento de las muestras con mayor proporción en TiO<sub>2</sub>. La muestra 100/TiO<sub>2</sub> tiene la menor Eg (3.1 eV), a medida que aumenta la proporción de MgO en este caso en la muestra 50/TiO<sub>2</sub>:50/MgO, también aumenta la Eg, disminuyendo de esta forma las propiedades semiconductoras de los materiales.



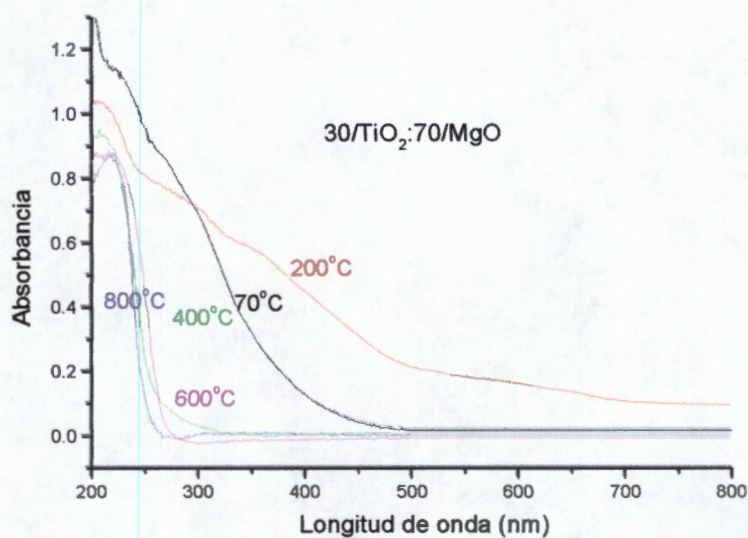
**Figura 47. UV-Vis de 100/MgO calcinadas a b) 200°C, c) 400°C y d) 600°C.**



**Figura 48. UV-Vis de 01/TiO<sub>2</sub>:99/MgO a) fresca, y calcinadas a b) 200°C, c) 400°C, d) 600°C y 800°C.**

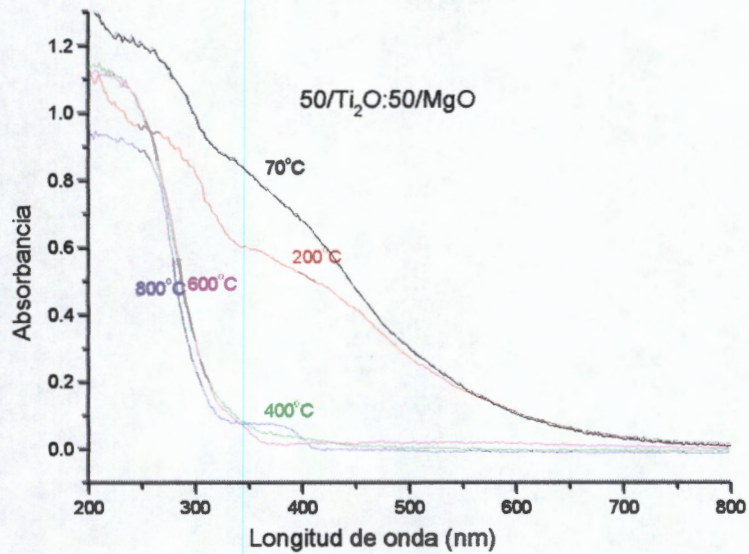


**Figura 49. UV-Vis de 10/TiO<sub>2</sub>:90/MgO a) fresca, y calcinadas a b) 200°C, c) 400°C, d) 600°C y 800°C.**



**Figura 50. UV-Vis de 30/TiO<sub>2</sub>:70/MgO a) fresca, y calcinadas a b) 200°C, c) 400°C, d) 600°C y 800°C.**

En las Figuras de la 47 a la 49, se pueden ver los espectros de 100/MgO, 01/TiO<sub>2</sub>:99/MgO 10/TiO<sub>2</sub>:90/MgO, 30/TiO<sub>2</sub>:70/MgO respectivamente. Todas las muestras con mayor proporción de magnesia presentan espectros que tienen energías de banda prohibida muy altas, mayores de 4 eV, en todos los casos, el ascenso del borde de adsorción y la intensidad de absorción en las señales son muy pequeños, lo que indica, que estas muestras tienen características de materiales dieléctricos.



**Figura 51. UV-Vis de 50/TiO<sub>2</sub>:50/MgO a) fresca, y calcinadas a b) 200°C, c) 400°C, d) 600°C y 800°C.**

Cuando los porcentajes en peso de óxido de titanio y magnesio son iguales 50/TiO<sub>2</sub>:50/MgO, Figura 51. En las muestras tratadas a 70 y 200°C, no se determinó la  $E_g$  debido que el borde de absorción disminuye notablemente, no así, en las muestras tratadas a mayores temperaturas, donde prácticamente tienen, la misma pendiente en el ascenso de absorción, esta pendiente es de 325 nm (3.8 eV) aproximadamente, que corresponde a la estructura cristalina rutilo.

**Conclusiones:**

Las muestras con mayor proporción de  $\text{TiO}_2$  tienen el comportamiento de la  $\text{TiO}_2$  pura, tienen  $E_g$  de tipo de transición directa, a medida que aumenta la cantidad de  $\text{MgO}$  aumentan las propiedades básicas, se observa que el borde de adsorción se desplaza hacia bajas longitudes de onda (mayores energías), estos resultados podrían deberse a que la reacción de hidrólisis (se llevo a cabo en medio ácido) es más rápida que la reacción de condensación y los geles resultantes son afectados en sus propiedades electrónicas.

## 11. Actividad Catalítica

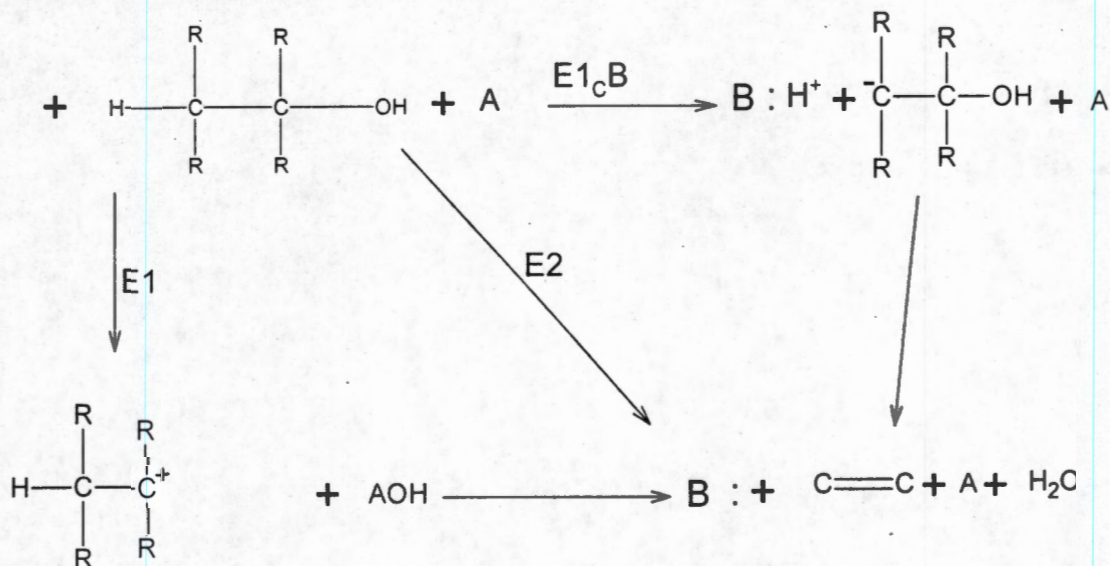
La reacción de deshidratación catalítica de alcoholes es un método comúnmente utilizado para determinar la acidez total y/o el tipo de acidez (Lewis o Bronsted) en óxidos catalíticos. También se puede determinar la capacidad deshidrogenante del catalizador si es que este las presentan.

Las reacciones de los alcoholes, debido a su alta reactividad, son reacciones modelos para caracterizar los sitios activos del catalizador. Con moléculas de alcoholes con pocos carbonos se pueden estudiar los mecanismos de reacción de estos.

La deshidratación de alcoholes se asocia con las propiedades ácido-base de la superficie de los sólidos catalíticos. En general, se ha llegado a establecer que las propiedades de acidez de los sólidos catalíticos inducen la reacción de isomerización de la estructura olefínica, mientras que los sitios ácidos con debilidad relativa, activan la deshidratación de los alcoholes, los sitios ácidos muy fuertes son los causantes para la isomerización estructural<sup>68</sup>.

La actividad catalítica del sistema  $\text{TiO}_2:\text{MgO}$  fue estudiada en la reacción de descomposición de 2-propanol. Las muestras con alto contenido de  $\text{TiO}_2$  presentan alta actividad catalítica hacia propeno, mostrando claramente que en la superficie del catalizador esta presente el óxido de titanio.

### Mecanismo de deshidratación de alcoholes

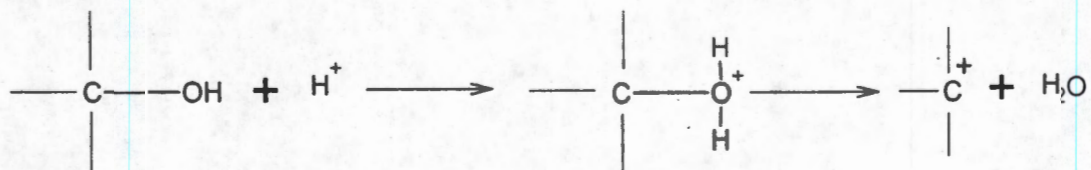


#### Mecanismo E1<sub>C</sub>B.

El primer paso de la deshidratación es la formación del carbanión mediante el enlace C-H el cual es perdido o roto. Este mecanismo ocurre con catalizadores fuertemente básicos como el  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ThO}_2$  y óxidos alcalinotérreos.

#### Mecanismo E1.

El primer paso de deshidratación es la formación de un ión carbenio, por abstracción de un grupo OH. Este mecanismo ocurre con catalizadores fuertemente ácidos semejante a los silicoaluminatos. Estos centros ácidos A pueden ser tipo Lewis o Brønsted, los iones carbenio pueden ser producidos con la ayuda intermediaria de los iones oxonio.



**Mecanismo E2.** la eliminación de un protón y un grupo hidroxil del alcohol son concertados sin formación de intermediarios iónicos. En la alúmina la reacción es típica E2



**Tabla 12. Selectividad y Velocidad de reacción en la descomposición de isopropanol a 250°C y 20 minutos de reacción, en catalizadores calcinados a 400°C**

Catalizador	propeno (%Se)	acetona (%Se)	Vel. Reacción (mol/g. s)	Área BET (m <sup>2</sup> /g)	Diámetro poro (Å)
100/TiO <sub>2</sub>	100	--	2.35 X 10 <sup>-6</sup>	111	37
90/TiO <sub>2</sub> : 10/MgO	100	--	3.22 X 10 <sup>-6</sup>	68	55
50/TiO <sub>2</sub> : 50/MgO	98.67	1.33	2.59 X 10 <sup>-6</sup>	211	169
10/TiO <sub>2</sub> :90/MgO	93.74	6.26	0.56 X 10 <sup>-6</sup>	115	171

La velocidad de reacción en la descomposición del isopropanol es constante en los materiales desde la muestra 100/TiO<sub>2</sub> hasta la muestra 10/TiO<sub>2</sub>:90/MgO tratadas a 400°C (ver Tabla 12).

Es bien conocida la propiedad ácida del óxido de titanio<sup>68</sup>, en esta reacción se obtuvo propeno como producto de la reacción de deshidratación de isopropanol de la muestra 100/TiO<sub>2</sub>, y este producto también es el que se obtiene en el catalizador 90/TiO<sub>2</sub>: 10/MgO, aún cuando se conoce que el óxido de magnesio posee propiedades básicas, no consigue selectividad hacia acetona, las muestras 50/TiO<sub>2</sub>:50/MgO y 10/TiO<sub>2</sub>:90/MgO presentan una pequeña selectividad a acetona, esto nos sugiere que los sitios básicos están reunidos en defectos, o cargas no dispersas en todo el material que impide la formación de la acetona.

La muestra 100/TiO<sub>2</sub> es selectivo a la formación de propeno porque solamente contiene sitios ácidos, sin embargo la muestra 100/MgO dado que solamente presenta sitios básicos no presenta actividad catalítica dado que para la obtención de acetona como producto, se necesitan sitios ácido-base.

El efecto del área superficial específica y el diámetro de poro son poco significativos en el aumento de la actividad catalítica, el área es similar en todas las

muestras, el diámetro de poro disminuye de forma gradual conforme aumenta la proporción en peso Tabla 12.

**Tabla 13. Selectividad y Velocidad de Reacción en la descomposición de isopropanol a 250°C y 80 minutos de reacción, en catalizadores calcinados a 400°C**

Catalizador	propeno (%Se)	acetona (%Se)	Velocidad Reacción (mol/g. s)
100/TiO <sub>2</sub>	100	--	2.2X 10 <sup>-7</sup>
90/TiO <sub>2</sub> : 10/MgO	100	--	3.2 X 10 <sup>-7</sup>
50/TiO <sub>2</sub> :50/MgO	97.57	2.53	1.3 X 10 <sup>-7</sup>
TiO <sub>2</sub> :MgO (10:90)	95.05	4.95	3.8 X 10 <sup>-7</sup>

En la Tabla 13 se reportan los resultados de selectividad y velocidad de reacción de deshidratación de isopropanol a los 80 min., si los comparamos con los datos de la Tabla 12 que se analizaron a 20 minutos de reacción. La velocidad de reacción y la selectividad hacia propeno son similares, esto indica que los catalizadores no pierden sus características a ese tiempo de reacción.

**Tabla 14. Reacción de deshidratación de isopropanol a 250°C en TiO<sub>2</sub>:MgO en catalizadores calcinados a 600°C**

Catalizador	Propeno %Se	Acetona %Se	Vel. Reacción mol/g. cat. x s. 10 <sup>8</sup>	Const. Autodesact. 10 <sup>4</sup> (Kd)
100/TiO <sub>2</sub>	99.77	0.23	27.01	24.40
90/TiO <sub>2</sub> : 10/MgO	99.52	0.48	67.00	9.60
50/TiO <sub>2</sub> : 50/MgO	98.08	1.92	38.88	2.09
10/TiO <sub>2</sub> : 90/MgO	98.57	1.43	44.91	6.70

Los resultados del análisis de la descomposición del 2-propanol presentan que; Los patrones de selectividad de los óxidos mixtos no corresponden a una adición simple de aquellos observados para el óxido de titanio y de magnesio puro. Las vacancias creadas cuando los iones Mg<sup>2+</sup> sustituyen a los iones Ti<sup>4+</sup> y la interacción entre las diferentes estructuras cristalinas que coexisten en los óxidos mixtos deberían ser los responsables para observar los patrones de actividad y selectividad.

La neutralidad de la carga se mantiene por el magnesio intersticial que se adiciona en las vacancias de oxígeno, esto cambia las propiedades ácidas y básicas en los sistemas óxidos mixtos en comparación a aquellos de los óxidos puros. En la Tabla 13 y 14 se observa que la concentración de propeno es cercana al 100% en la titania pura y no cambia mucho con la mezcla con el óxido de magnesio.

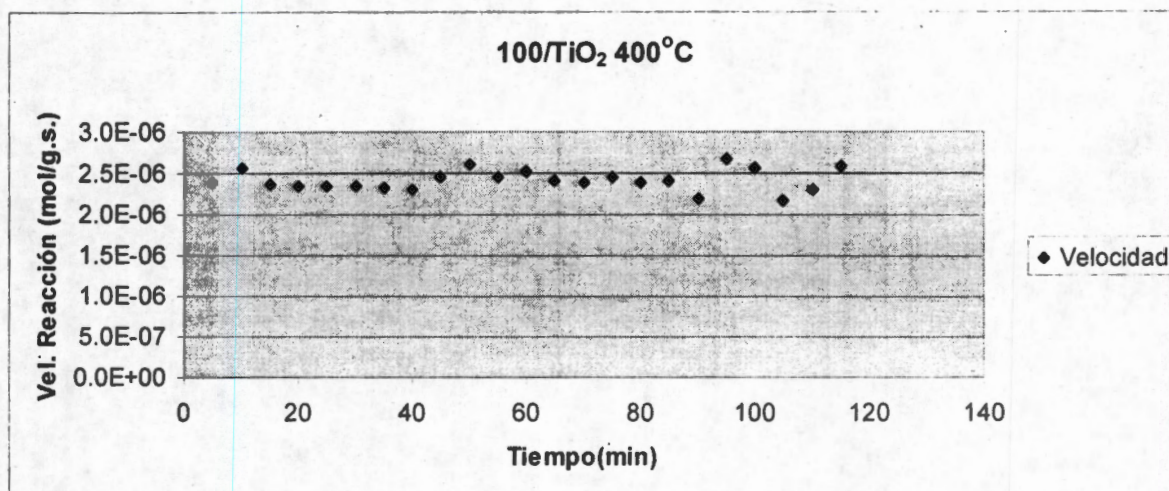


Figura 52. Velocidad de la reacción en la descomposición de isopropanol en la muestra 100/TiO<sub>2</sub> calcinada a 400°C

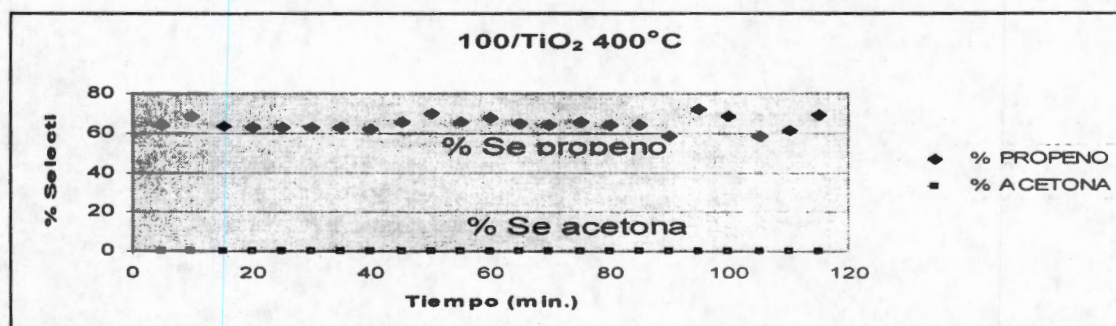
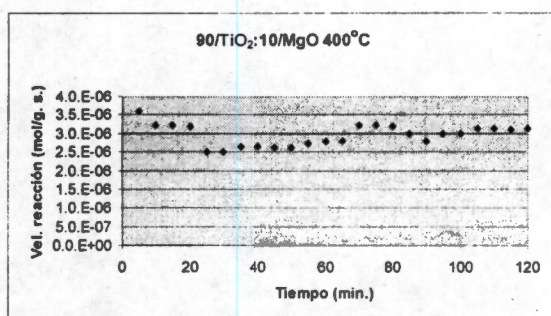
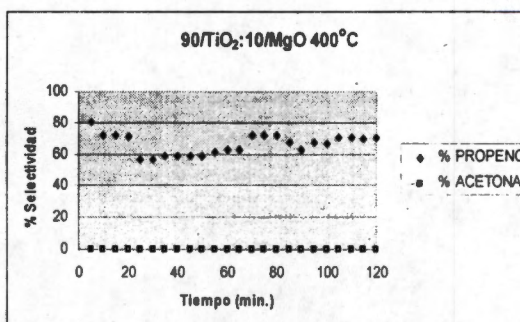


Figura 53. Porcentaje de selectividad en la descomposición de isopropanol en la muestra 100/TiO<sub>2</sub> calcinada a 400°C

La muestra 100/TiO<sub>2</sub> calcinada a 400°C tiene una actividad importante ( $2.5 \times 10^{-6}$  mol/g. de catalizador x s.) a esa temperatura los sitios que llevan a cabo esta reacción son estables y se mantiene a las dos horas de reacción (Figura 52) o aún mayor tiempo, con selectividad solamente a propeno, este es un producto de reacción de catalizadores con sitios ácidos<sup>75-76</sup> (Figura 53). Este material mantuvo esta actividad hasta los 120 minutos (Fig. 54), y se mantuvo estable durante mucho tiempo. El óxido de titanio, normalmente no se desactiva en poco tiempo de reacción, siendo un buen catalizador en reacciones ácidas.

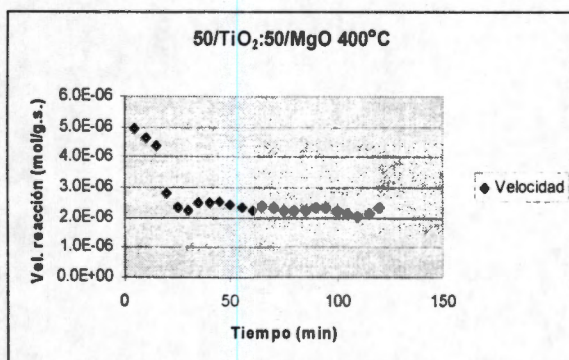


**Figura 55.** Velocidad de reacción en la descomposición de isopropanol en la muestra 90/TiO<sub>2</sub>:10/MgO calcinada a 400°C.

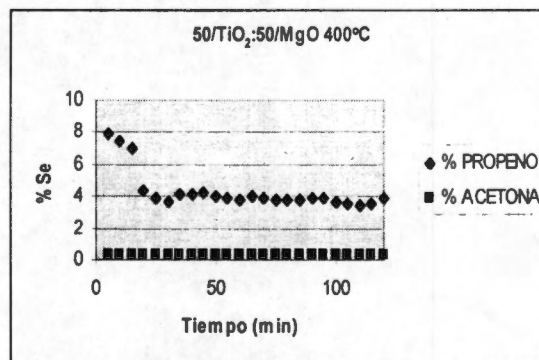


**Figura 56.** Porcentaje de selectividad en la descomposición de isopropanol en la muestra 90/TiO<sub>2</sub>:10/MgO calcinada a 400°C

La velocidad de reacción de la muestra 90/TiO<sub>2</sub>:10/MgO 400°C es de aproximadamente ( $3 \times 10^{-6}$  mol/g. cat. x s.) Figura 55. La actividad catalítica de la muestra 90/TiO<sub>2</sub>:10/MgO es aun mayor a la actividad de la muestra 100/TiO<sub>2</sub> 400°C, esto indica que los sitios ácidos son estabilizados por el óxido de magnesio y tienen la suficiente fuerza para llevar a cabo la deshidratación, las propiedades ácidas del óxido mixto son más importantes, aun a los 120 minutos de reacción (ver Fig. 56).



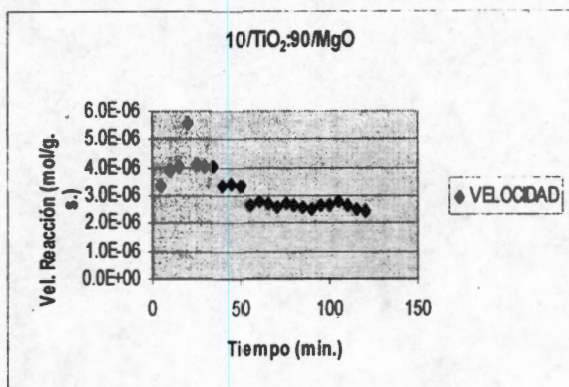
**Figura 57.** Velocidad de la reacción en la descomposición de isopropanol en la muestra 50/TiO<sub>2</sub>:50/MgO calcinada a 400°C



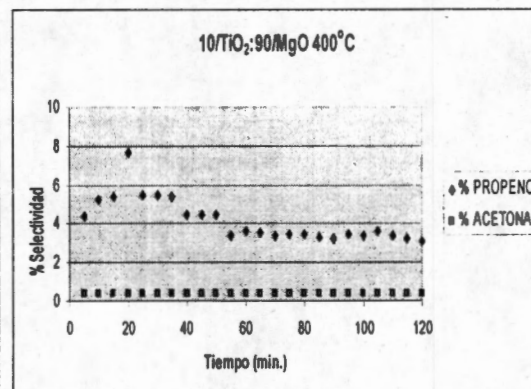
**Figura 58.** Porcentaje de selectividad en la descomposición de isopropanol en la muestra 50/TiO :50/MgO calcinada a 600°C

Cuando aumenta la cantidad de óxido de magnesio muestra 50/TiO<sub>2</sub>:50/MgO Figura 57. Disminuye en un orden la velocidad de reacción, estabilizándose en  $1.5 \times 10^{-7}$  mol/g. cat. x s.). Aún con el 50% en peso del óxido de magnesio, la selectividad a acetona, no se presenta como producto, esto indica claramente que no se encuentran los sitios básicos necesarios para la reacción de deshidrogenación (Fig 58), sin embargo también disminuye

la actividad a propeno, esto puede ser debido a que las estructuras que se encuentran en esas condiciones ya no tienen propiedades ácidas ni básicas tan importantes.



**Figura 59. Velocidad de la reacción en la descomposición de isopropanol en la muestra 10/TiO<sub>2</sub>:90/MgO calcinada a 400°C**



**Figura 60. Porcentaje de selectividad en la descomposición de isopropanol en la muestra 10/TiO :90/MgO calcinada a 400°C**

La Fig. 59 presenta la velocidad de reacción de la muestra 10/TiO<sub>2</sub>:90/MgO, esta muestra tiene una velocidad de reacción dos ordenes de reacción con respecto a la muestra 100/TiO<sub>2</sub> 400°C, esto nos indica que la velocidad de reacción, se lleva a cabo por los sitios ácidos, en esta muestra, la selectividad a la formación de acetona se mantiene en un 0.5% sin desactivarse durante 120 min<sup>77-79</sup>.

**Tabla 15. Velocidad de reacción y selectividad en la descomposición del 2-Butanol a 250°C, en catalizadores calcinados a 400°C.**

Catalizador	1-buteno (%mol)	Trans-2-	cis-2-	velocidad
		buteno (%mol)	buteno (%mol)	$1 \times 10^{-6}$ (mol/g. s.)
100/TiO <sub>2</sub>	28	19	53	6.2
90/TiO <sub>2</sub> : 10/MgO	26	17	57	2.0
50/TiO <sub>2</sub> : 50/MgO	22	33	45	2.6
10/TiO <sub>2</sub> : 90/MgO	20	35	45	2.3
100/MgO	--	--	--	--

En la reacción de la descomposición del 2-butanol (Tabla 15) la velocidad de reacción es hasta de  $6.2 \times 10^{-6}$  (mol/g. cat. s.), esta actividad es similar a la que presentaron

estos mismos catalizadores en la reacción de deshidratación del isopropanol (Tabla 12), debido a que la reacción depende de los sitios ácidos. Que disminuyen conforme disminuye la cantidad de óxido de titanio. Esto se observa desde la muestra con 10% de magnesia, lo que nos indica el efecto negativo de la proporción de magnesia sobre la actividad catalítica en este sistema.

### Conclusiones:

La actividad catalítica en la reacción de descomposición del 2-butanol nos demuestra al igual que en la reacción de descomposición del isopropanol que al aumentar la magnesia en el óxido mixto, limita la posibilidad de que aumente la actividad catalítica.

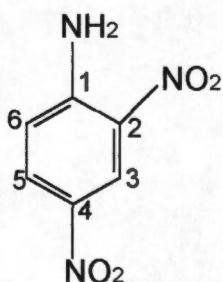
La velocidad de reacción de la muestra 100/TiO<sub>2</sub> calcinada a 600°C fluctúa durante las 2 horas de de reacción en ( $2.15 \times 10^{-6}$  mol/g. cat. x s)., Aunque es una propiedad inherente al material y la desactivación catalítica es muy pequeña según la Tabla 12.

En la descomposición de 2-propanol y 2-butanol. La actividad y los patrones de selectividad de los óxidos mixtos fueron sustancialmente diferentes a aquellos observados en la titania y magnesia pura. Este comportamiento singular debería ser un resultado de los defectos estructurales creados por la sustitución de iones Mg<sup>2+</sup> con cationes Ti<sup>4+</sup> en la estructura de la titania, también como por las interfaces creadas, cuando varias fases cristalinas coexisten.

## 12.ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA

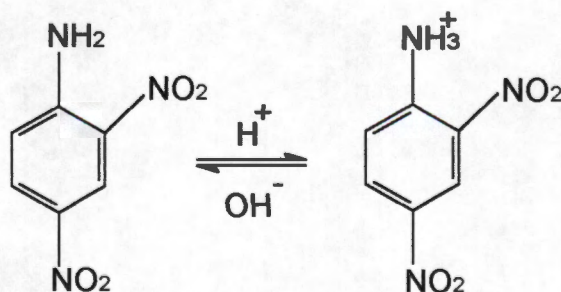
En las reacciones prueba de fotodegradación catalítica se utilizan compuestos orgánicos como la 2,4-dinitroanilina (2,4-DNA), dado que es utilizada como colorantes en los procesos industriales, los residuos finales en estos procesos, son contaminantes importantes que tienen como alojamiento final, las aguas de los ríos o manantiales. Por lo que es necesario estudiarlos con diferentes variables como la concentración, del reactivo y el tiempo de reacción, entre otros.

Por otro lado, la estructura de la 2,4-DNA se muestra en la Figura 61, dentro de sus propiedades físicas señalamos que es un compuesto sólido de color amarillo, polar, parcialmente soluble en agua, base muy débil y su punto de fusión de 187°C.



**Figura 65. Estructura de la 2,4-dinitroanilina.**

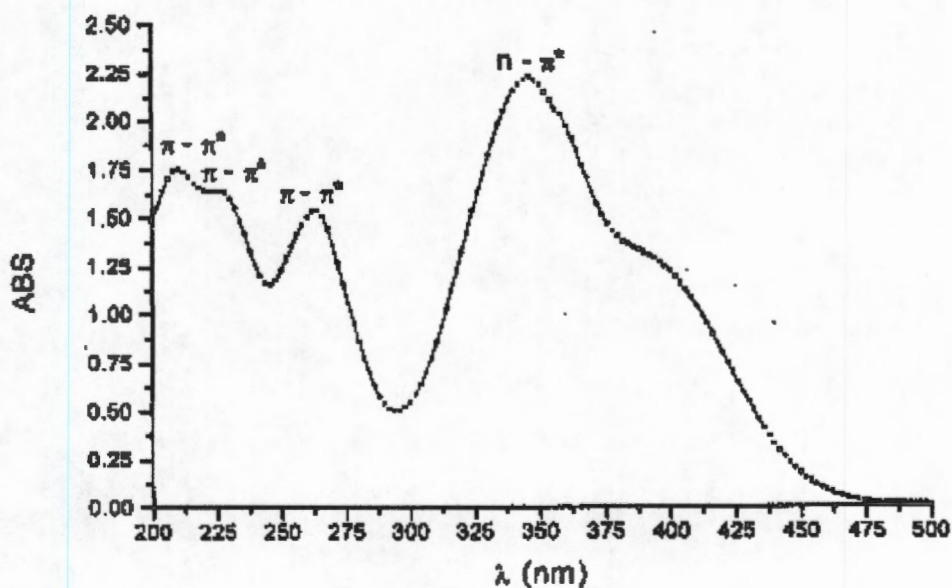
Este compuesto, al igual que todas las aminas, en medios ácidos está en forma de sales Figura 62 de la derecha y en medios básicos (Figura 62 de la izquierda) se convierten con facilidad en aminas libres.



**Figura 62. Equilibrio ácido-base de la 2,4-DNA.**



El espectro de absorción de la 2,4-DNA se muestra en la Figura 63, el cual muestra cuatro señales de absorción situados a 210, 226, 262 y 346 nm. Las tres señales corresponden a las transiciones  $\pi \rightarrow \pi^*$  del anillo aromático que desplazaron hacia longitudes de onda mayores<sup>74-75</sup>. Debido a los grupos  $\text{NO}_2$  (cromóforo) y  $\text{NH}_2$  (auxóchromo), que hace que aumente la intensidad de las bandas. Si se estudia el pico emplazado a 346 nm, no esta bien caracterizado, sin embargo este consigue asignarse a la transición  $n \rightarrow \pi^*$  del grupo cromofórico azo ( $-\text{N}=\text{N}-$ ) el cual se ha asignado a un pico ubicado en 347 nm<sup>76</sup>.



**Figura 63. Espectro UV-Vis de 2,4-DNA**

De acuerdo con la ley de Beer, la intensidad de los picos de absorción depende de la concentración, por lo que se puede monitorear la concentración de la 2,4-DNA sobrante a diferentes tiempos, después de llevarse a cabo la reacción con el catalizador junto con la exposición de la radiación ultravioleta.

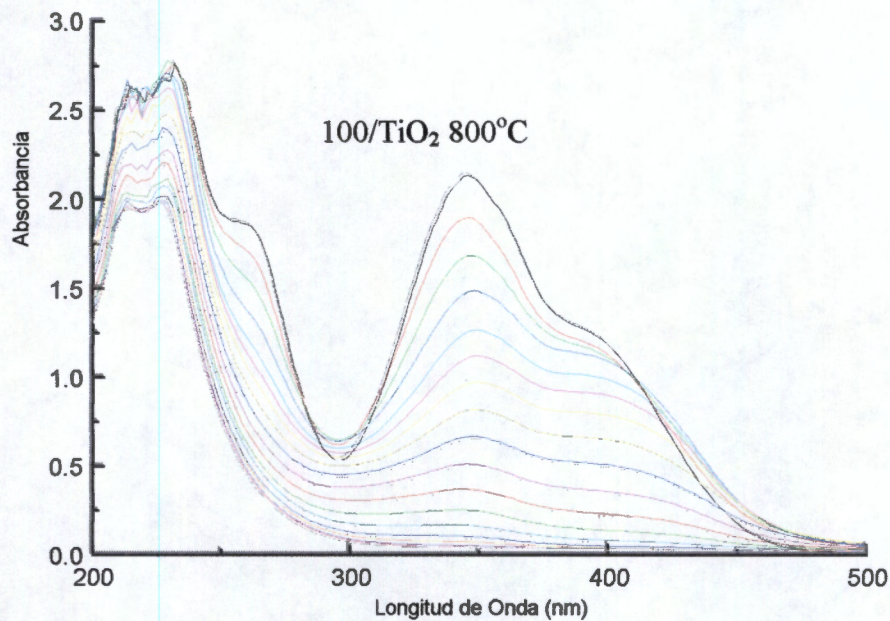
En estudios anteriores a este<sup>77</sup>. Del efecto de la radiación UV sobre la fotodegradación de la 2,4-DNA, se ha visto que esta no sufre cambios significativos cuando el pH del sistema se ajusta a 3, 5, y 7, sin embargo a pH9 se presenta una degradación aproximadamente del 6%.

#### ***Actividad fotocatalítica de TiO<sub>2</sub> sol-gel.***

En las Figuras 64-70 se presentan los espectros UV-Vis de la 2,4-DNA en contacto con los óxidos mixtos a diferentes tiempos de reacción. Y se observa como disminuye la intensidad de las bandas de absorción situadas a 346 nm y 262 nm al transcurrir el tiempo de fotoreacción.

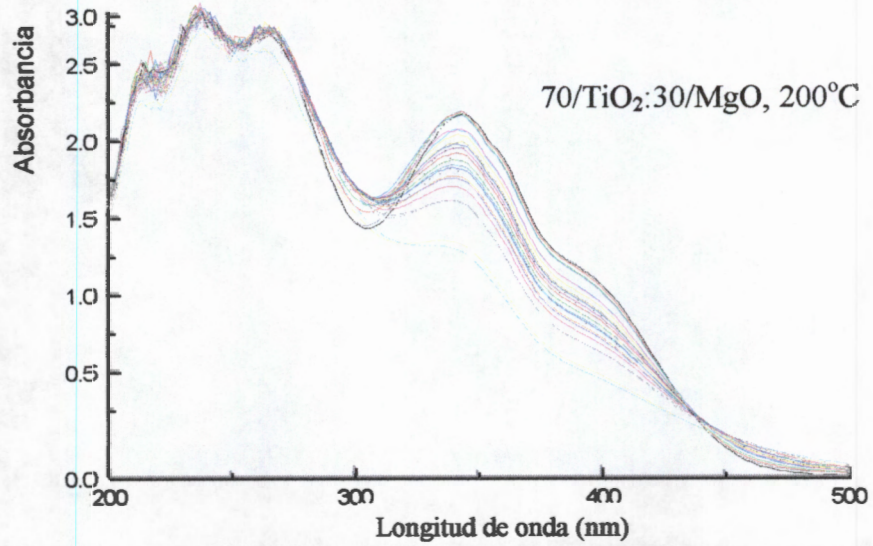
La capa de depleción de la interface semiconductor-solución, juega un papel importante en la separación de carga inducida por luz. El campo electrostático local, en el espacio de carga, sirve para separar el par de electrones generados por la iluminación de los semiconductores. Fig. 63. Para materiales tipo-n, la dirección del campo es similar a la migración de huecos a la superficie, donde ellos experimentan una reacción química. Mientras que los electrones divagan a través de la masa en la parte del catalizador donde no hay contacto y subsecuentemente a través del circuito externo contrario.

Schrauzer y Guth<sup>78</sup> enfatizaron que sus catalizadores fueron rutilo en polvo dopado con hierro atribuyendo la actividad catalítica predominante a la modificación del rutilo y no a la anatasa.

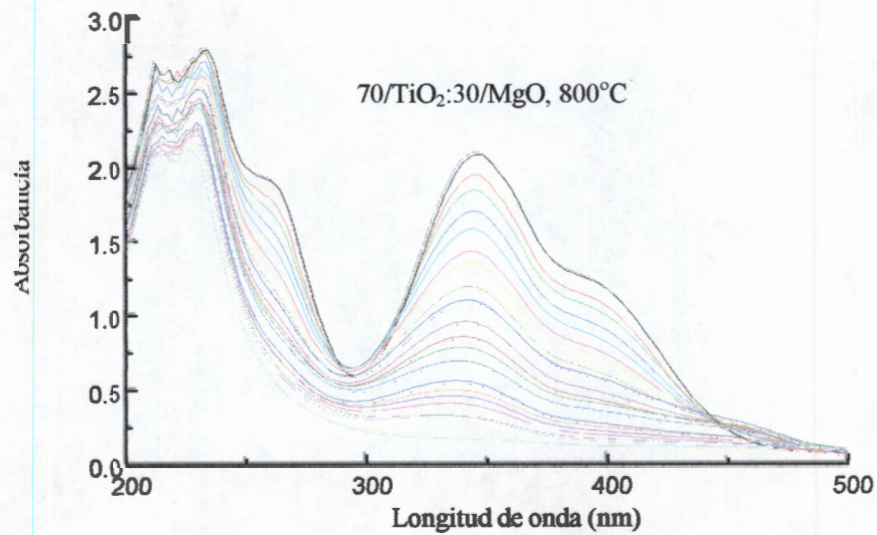


**Figura 64. Espectros UV-Vis de la 2,4-DNA a diferentes tiempos de fotoreacción en 100/TiO<sub>2</sub> tratada a 800°C.**

La actividad catalítica en la descomposición de la 2,4-DNA de la muestra 100/TiO<sub>2</sub> 800°C es del 100% a los 120 minutos de reacción, la  $E_g$  de esta muestra es 3.09 eV, valor muy cercano al teórico del TiO<sub>2</sub>. A tratamientos térmicos menores la titania tiene energías de banda prohibida más altas y por lo mismo no tiene gran actividad catalítica

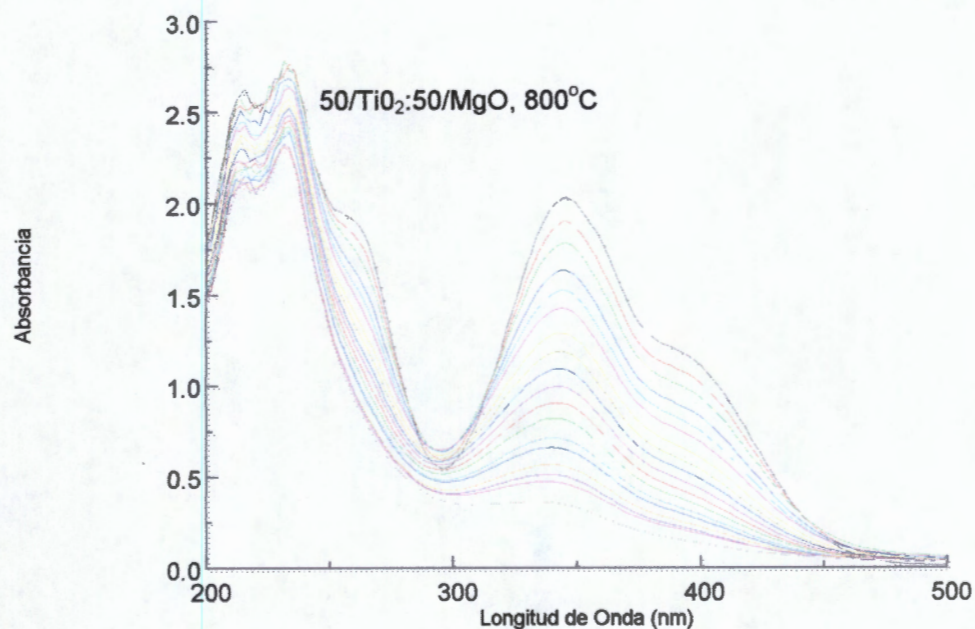


**Figura 65. Espectros UV-Vis de la 2,4-DNA a diferentes tiempos de fotoreacción en 70/TiO<sub>2</sub>:30/MgO, 200°C.**



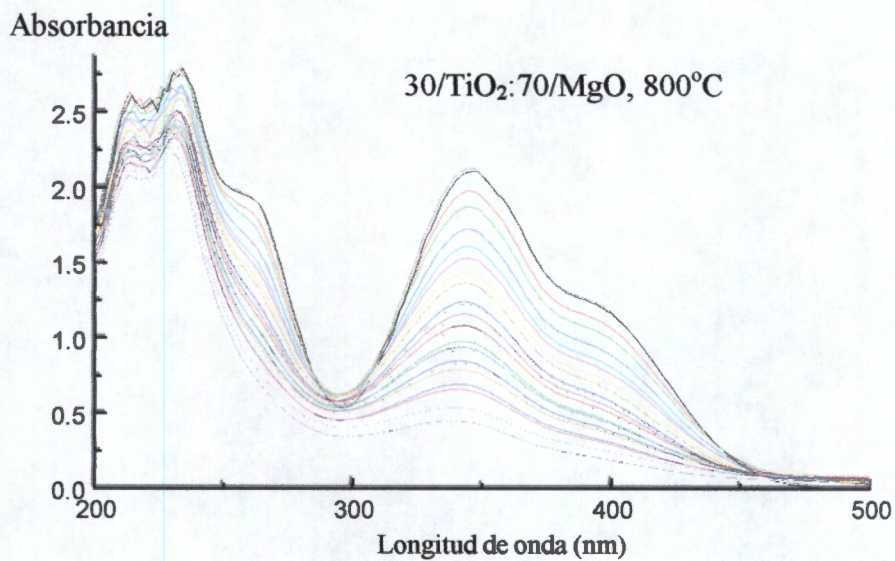
**Figura 66. Espectros UV-Vis de la 2,4-DNA a diferentes tiempos de fotoreacción en 70/TiO<sub>2</sub>:30/MgO, 800°C.**

La Figura 65 presenta los espectros UV-Vis de la muestra 70/TiO<sub>2</sub>:30/MgO tratada a 200°C y se observa que degrada en gran medida con respecto al tiempo de reacción, sin embargo cuando la muestra es tratada a 800°C Fig. 66 degrada en forma más importante.



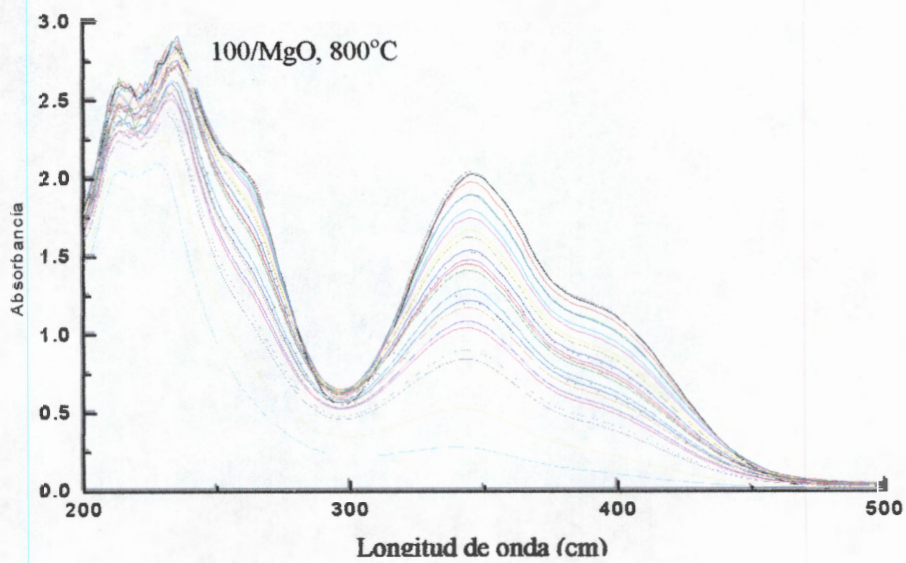
**Fig. 67. Espectros UV-Vis de la 2,4-DNA a diferentes tiempos de fotoreacción en 50/TiO<sub>2</sub>:50/MgO, 800°C.**

La Figura 67 presenta los espectros UV-Vis de la muestra 50/TiO<sub>2</sub>:50/MgO calcinada a 800°C, solamente a este tratamiento esta muestra degrada hasta la pérdida total de la señal de la 2,4-dinitroanilina.



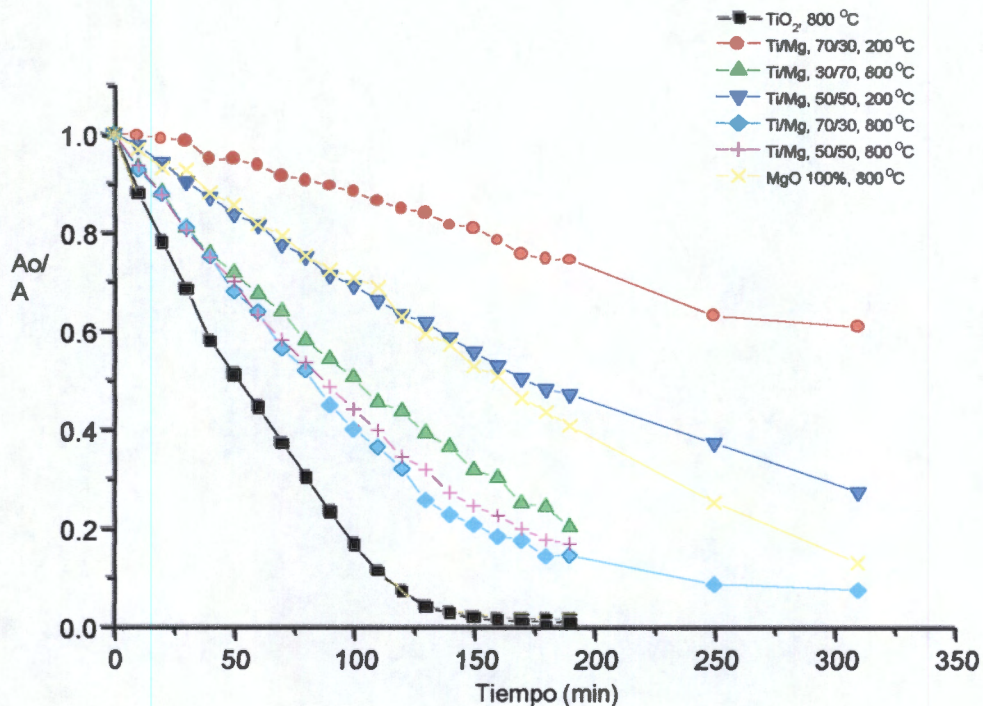
**Figura 68. Espectros UV-Vis de la 2,4-DNA a diferentes tiempos de fotoreacción en 30/TiO<sub>2</sub>:70/MgO, 800°C.**

La muestra 30/TiO<sub>2</sub>:70/MgO calcinada a 800°C [Fig. 68](#) presenta gran actividad, por lo que podemos decir, que aun en concentraciones pequeñas de titania, se puede lograr alta actividad fotocatalítica en función del tiempo de reacción.



**Figura 69. Espectros UV-Vis de la 2,4-DNA a diferentes tiempos de fotoreacción en 100/MgO, 800°C.**

Sin embargo la muestra 100/MgO, tratada a 800°C [Figura 69](#) no tiene la capacidad de degradar la molécula orgánica 2, 4-dinitroanilina, lo que nos indica que no tiene transiciones electrónicas en la zona de radiación electrónicas UV-Vis.



**Figura 70. Actividad Fotocatalítica de los óxidos mixtos TiO<sub>2</sub> 800°C, 70/TiO<sub>2</sub>:30/MgO 200°C, 70/TiO<sub>2</sub>:30/MgO 800°C, 30/TiO<sub>2</sub>:70/MgO 800°C, 50/TiO<sub>2</sub>:50/MgO 200°C, 50/TiO<sub>2</sub>:50/MgO 800°C, 100/MgO 800°C.**

Los resultados de la actividad catalítica [Fig. 70](#) nos muestra que la degradación de la 2,4-dinitroanilina en los óxidos mixtos TiO<sub>2</sub>:MgO son más importantes en las muestras con mayor cantidad de óxido de titanio y que al disminuir este aumentando el porcentaje de óxido de magnesio la actividad disminuye, también vemos como la actividad aumenta en función de la temperatura de tratamiento térmico.



**Conclusiones:** Se puede concluir que la titania pura preparada por el método sol-gel cumple con las expectativas de que la actividad de fotodegradación está en función de la  $E_g$ , al estar cerca de 3.0 eV nos muestra que es un valor similar al de la  $E_g$  de titania de referencia que presenta la mejor actividad de fotodegradación. Las muestras calcinadas a 400°C y 600°C no tienen gran actividad en la degradación de la 2,4-dinitroanilina, las muestras calcinadas a 200°C cuando tiene actividad, esto puede ser debido al efecto del material orgánico que todavía se mantiene o a que no se enmascaran las propiedades químicas que llevan a cabo la actividad de degradación a esta temperatura, en el caso de las muestras calcinadas a 800°C nos llevan a la conclusión de que existe un efecto térmico para que las muestras con esos tratamientos térmicos tengan actividad fotocatalítica y es importante mencionar que las muestras de óxidos mixtos que contienen como máximo 30% de  $TiO_2$ , aún con esa pequeña cantidad presenta la actividad de degradación similar a la titania pura, es decir la actividad catalítica no esta en función de la cantidad en peso del óxido de titanio, si no de los sitios activos en las superficie debido a las propiedades intrínsecas de la titania aún en el óxido mixto  $TiO_2:MgO$ .

## 13. CONCLUSIONES

En el presente trabajo se prepararon nuevos materiales óxidos mixtos  $\text{TiO}_2\text{-MgO}$ , por el proceso sol-gel, a diferentes contenidos de ambos óxidos, con la finalidad de modificar las propiedades texturales, estructurales, ópticas y catalíticas de los óxidos individuales.

La retención de OH dentro de los geles es de gran importancia debido a que la descompensación eléctrica y textural de estos materiales coloidales está basada en la estabilidad de los grupos hidroxilo a altas temperaturas.

El análisis térmico, textural y de FTIR nos manifiestan el comportamiento de los grupos OHs en las muestras  $\text{TiO}_2\text{:MgO}$ .

El estudio de las interacciones de los grupos OH en los óxidos de titanio y de magnesio para formar los óxidos mixtos es muy importante y el análisis de los grupos funcionales nos indican que las muestras con mayor proporción de  $\text{TiO}_2$  pierden grupos OH desde los  $350^\circ\text{C}$  de tratamiento térmico, Sin embargo al aumentar la proporción de óxido de magnesio el tipo de interacción de los grupos OH hace que cambien las fases cristalinas, muchas de estas interacciones tienen mayor energía y se observan claramente en FTIR.

El estudio del análisis térmico del sistema  $\text{TiO}_2\text{:MgO}$  nos muestra que la deshidroxilación de los materiales con mayor proporción de óxido de titanio se presenta en un intervalo pequeño de temperatura y a bajos tratamientos térmicos, mientras las muestras con mayor proporción de óxido de magnesio se deshidroxilan a mayores tratamientos térmicos, esto se corrobora con FTIR en donde los OHs se desplazan a mayores energías

En el estudio de la textura se observa como los materiales con mayor proporción de  $\text{TiO}_2$  son materiales con poros más uniformes en la zona de los mesoporos y conforme aumenta la proporción de magnesio la distribución de tamaño de poro es mucho más

amplia, iniciando desde microporos pasando por mesoporos y macroporos, se puede suponer el cambio de forma de los poros conforme cambian las proporciones de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{MgO}$  en los óxidos mixtos, En las muestras con alto contenido de  $\text{TiO}_2$  solamente se obtiene un lazo de histéresis. Existen muestras con alto contenido de magnesia que no se les puede determinar el área superficial específica.

La muestra 100/ $\text{TiO}_2$  tiene la mezcla de las fases brookita, anatasa y rutilo, esto continua con el calentamiento, hasta la temperatura de  $900^\circ\text{C}$  donde la única fase que se presenta es rutilo. En las muestras con poca proporción en peso de  $\text{MgO}$  actúa como un dopante, el cual debe estar disperso en el óxido de titanio para poder mantenerse en la superficie como óxido de magnesio amorfo hasta  $600^\circ\text{C}$ , el óxido de titanio amorfo se encuentra en todas las muestras con mezcla  $\text{TiO}_2:\text{MgO}$ , y aumenta de forma paulatina, desde los  $250^\circ\text{C}$  en la muestra con 99% en peso de  $\text{TiO}_2$  hasta  $600^\circ\text{C}$  en la muestra con 1% de  $\text{TiO}_2$ .

La fase karoita ( $\text{MgTi}_2\text{O}_5$ ) encuentra estabilidad termodinámica a altas temperaturas en las muestras con mayor proporción en peso de  $\text{TiO}_2$ , y en cambio la fase candelita se estabiliza termodinamicamente a altas temperaturas en las muestras con mayores proporciones de  $\text{MgO}$ .

La actividad catalítica de este sistema fue probada en la reacción de descomposición de 2-propanol. La actividad catalítica es mayor en las muestras con alto contenido de óxido de titanio y disminuye de forma paulatina conforme aumenta la proporción en peso del óxido de magnesio. Las muestras ricas en titania tienen una alta selectividad a obtener el propeno como producto de reacción. La sustitución de los iones de  $\text{Mg}^{2+}$  por cationes  $\text{Ti}^{4+}$  en la red de la titania en las muestras con porcentajes medios o altos de  $\text{MgO}$  presenta alta actividad catalítica hacia acetona.

Las muestras con mayor porcentaje de óxido de titania y con mayores tratamiento térmicos, tienen la menor  $E_g$  a  $800^\circ\text{C}$  degrada casi totalmente a la molécula orgánica 2, 4 dinitroanilina, esta alta fotoactividad se mantiene hasta los porcentajes 30/ $\text{TiO}_2$ :70/ $\text{MgO}$  y a

mayores porcentajes en peso de óxido de magnesio la actividad de fotodegradación disminuye drásticamente.

#### **APORTACIONES DE ESTE TRABAJO**

En este sistema, el óxido de magnesio alcanza estabilizar a la fase anatasa hasta los 650°C y mantiene buena actividad fotocatalítica, aún en las muestras tratadas térmicamente hasta los 800°C,

## 14. BIBLIOGRAFÍA

- 1.- Zou W. y González D. R., **J. Catal.**, **152**, 291 (1995).
- 2.- Klein L. C., **Ann. Rev. Mar. Sci.**, **15**, 227 (1985).
- 3.- Yoldas B. E., **J. Sol-Gel Sci. And Tech.**, **1**, 65 (1993)
- 4.- López T., Asomoza M., Razo L. y Gómez R., **J. Non-Cryst. Solids**, **108**, 45 (1989)
- 5.- Kampbell L. K., Na B. K. y Ko E. I., **Chem. Mater.**, **4**, 1329 (1992)
- 6.- Teichner S. J., Nicolaon G. A., Vicarini M. A. y Gardes G. E. E., **Adv. Colloid Interface Sci.**, **5**, 245 (1976)
- 7.- Balakrishnan K. y González R. D., **J. Catal.**, **144**, 395 (1993).
- 8.- López T., Bosch P., Moran M. y Gómez R., **J. Phys. Chem.**, **97**, 1671 (1993).
- 9.- López T., Herrera I., Méndez J., Bosch P., Gómez R. y González R. D., **J. Non-Cryst Solids**. **147**, 753 (1992)
- 10.- Sánchez C. y Livage J., **New J. Chem.**, **14**, 513 (1990)
- 11.- López T., Asomoza M., Bosch P., Garcia-Figueroa E. y Gómez R., **J. Catal.**, **138**, 463 (1992).
- 12.- Schmidt H., **J. Non-Cryst. Solids**, **112**, 419 (1989)
- 13.- Tanabe K., **Mater. Chem. Phys.**, **13**, 347 (1985)
- 14.- Gesser H. D. y Goswami P. C., **Chem. Rev.**, **89**, 765 (1985)
- 15.- McNeil K. J., Dicarpio J. A., Wash D. A. y Pratt R. F., **J. ACS**, **102** 1859 (1980).
- 16.- Pope E. J. A. y Mackenzie J. D., **J. Non-Cryst. Solids**, **87** 185 (185)
- 17.- Rollinson C. L., **The Chemistry of the Coordination Compounds**, J. C. Balar' (Ed.), Rheinhold, New York, (1956)
- 18.- Ardon M. y Mlagyar B., **J. ACS**, **106**, 3359 (1984)
- 19.- Baran V., **Coord. Chem. Rev.**, **6**, 65 (1971)
- 20.- Brinker C. J. y Sherer G. W., **Sol-Gel Science**, Academic Press, Inc., San Diego., (1990)
- 21.- Pajonk C. M., **Appl. Catal.**, **72**, 217 (1991).
- 22.- Nicolaon G. A. y Teichner S. J., **Bull. Soc. Chim. Fr.**, **8**, 3107 (1968).
- 23.- Swain S., Esteve R. M. y Jones R.H., **J. ACS**, **71**, 965 (1949).
- 24.- Yamene M, Aso S., Okano S. y Sakaino T., **J. Mater. Sci.**, **14**, 607 (1979).

- 25.- Iler R. K., **The Chemistry of Silica**, Wiley, New York, (1970)
- 26.- 145.- López T., **React. Kinet. Catal. Lett.**, **47**, 21 (1992).
- 27.- López T., Asomoza M. y Gómez R., **J. Non-Cryst. Solids**, **147**, 769 (1992).
- 28.- Boonstra A. y Benards T., **J. Non-Cryst. Solids**, **105**, 207 (1988)
- 29.- Andrianov K. A., **Metal Organic Polymers**, Wiley, New York, (1965)
- 30.- Aelion R., Loebel A. y Eirich F., **J. ACS**, **72**, 5705 (1950).
31. Swain C. G., Esteve R. M. y Jones R. H., **J. ACS**, **71**, 965 (1949)
- 32.- Pope E. J. A. y Mackenzie J. D., **J. Non-Cryst. Solids**, **87**, 185 (1986).
- 33.- Sing K. S. W., Everett D. H., Jul R. A. W., Moscou L., Pieroti R. A., Roqueal J. y Siemieniewska T., **Pure Appl. Chem.**, **57**, 603 (1985)
- 34.- Bradley D.C., Mehrota R.C. y Gaur D. P. **Metal Alkoxides AP**. New York (1978)
- 35.- González R. D., López T. y Gómez R., **Catalysis Today**, **35**, 293 (1997)
- 36.- Pouxviel J. C., y Boilot J. P., **Proc. Int. Congress Ultrastucturen Processing of Ceramics, Glasses and Composites**, eds. J. D. Mackenzie and D. R. Ulrich, San Diego, CA, USA (1987).
- 37.- Zarzycki J., **J. Sol-Gel Sci. Tech.**, **8**, 17, (1997).
- 38.- Margrave J. L., **Rice University**, Comunicación privada.
39. Prince E., **J. Appl. Crystallogr.** **14**, 157 (1981).
- 40.- Handbook Metals, **Properties and Selection Metals**, 8th ed., American Society for metals, Metals Park, Ohio, **1**, 1067 (1961).
- 41.- Emley E. F., **Principles of Magnesium Technology**, Pergamon Press Ltd., New York, (1960).
- 42.- Magnesium In Desing, Bull. No. 141-213, The Dow Chemical Company, Midland, Mich (1968).
- 43.- Room and Elevated Temperature Properties of Magnesium Casting Alloys, Bull. No. (141-176). The Dow Chemical Company, Midland, Feb (1968).
- 44.- Codificación of Certain Nonferrous Metals and Alloys, Cast and Wrought, Specification No. ANSI/ASTM B275-76, Annual Book of ASTM Standards, Part 7, American Society for Testing and Materials , Philadelphia, Pa., (1978).

- 45.- Temper Designations of magnesium Alloys, Cast and Wrought, Specification No. ANSI/ASTM B296-67, Annual Book of ASTM Standards, Part 7, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, Pa., (1978).
- 46.- Rieke R. D. y Bales S. E., **J. Am. Chem. Soc.**, **96** 1775 (1974)
- 47.- W. Ueda, Y. Moro-oka, T. Ikawa, **Shokubai (Catalyst)**, **28**, 208 (1986).
- 48.- K. Tanabe, H. Hattori, T. Sumiyoshi, K. Tamaru, T. Condo., **J. Catal.**, **53**, 1 (1978).
- 49.- Tanabe K., Misono, M., Ono Y., Hattory H., **New Solid Acid and Bases; Kodansha: Tokio** (1989).
- 50.- Bokhimi X., Morales A., Novaro O., López T., Chimal O., Asomoza M., Gómez R., **Chem. Mater.** **9**, 2616 (1997).
- 51.- Wang J. A., Novaro O., Bokhimi X., López T., Gómez R., Navarrete J., Llanos M. E., López-Salinas E. **Materials Letters.** **35**, 317 (1998).
- 52.- Nakamoto, K., **Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination compones**; 3rd ed.; Wiley: New York, 1977.
- 53.- W. A. Patrick, "Porous Catalytic Gels" U. S. Patent 1,577,186 (1926)
- 54.- W. A. Patrick, "Gel for Catalytic and Adsorbent Purposes" U. S. Patent 1,577,189
- 55.- Lowell S. Shields J. E. **Powder surface area and porosity Third edition, Chapman and Hall.** (1991).
- 56.- Matsumoto T., Marukama Y. And Takasu Y., **J. Phys. Chem. B.**, **104**, 1916 (2000)
- 57.- J. A. Wang., O. Novaro., X. Bokhimi., T. López., R. Gómez., J. Navarrete., M. E. Llanos., E. López-Salinas. **Matrials Letters.**, **35**, 317 (1998).
- 58.- T. López., I. Garcia-Cruz y R. Gómez., **J. Catal.**, **127**, (1991).
- 59.- **Tanabe K., Hattori H., Sumiyoshi T., Tanaru K., Kondo T., J. Catal.**, **53**, 1 (1978).
- 60.- Bokhimi X., Morales A., Novaro O., López T., Sánchez E., Gómez R., **J. Mater. Res.**, **10**, 2788 (1995)
- 61.- Bokhimi X., Morales A., López T., Gómez R., **J. Solid. State Chem.**, **115**, 411 (1995)
- 62.- López T., Hernández Ventura J., Gómez R., Bokhimi X., Boldú J. L., Muñoz L. E., Novaro O., García-Ruiz A., **Langmuir** (1999)
- 63.- Bokhimi X., Morales A., Boldú J. L., Muñoz E., Novaro O., Hernández-Ventura J., Gómez R., García-Ruiz., **Chem. Mater** , **11**, 2716 (1999)
- 64.- Shirane G., Pickart S. J., Nathans R., Ishikawa T. **J. Phys. Chem. Solids**, **10**, 35 1959

- 65.- Tanabe K., Hattori H., Sumiyoshi T., Tamaru K., Kondo T., **J. Catal.** **1**, 53 1978
- 66.- Bokhimi X., Morales A., Novaro O., López T., Sánchez E., Gómez R., **J. Mater. Res.**, **10**, 2788 (1995).
- 67.- Bokhimi X., Morales A., Novaro O., López T., Sánchez E., Gómez R., **J. Mater. Res.** **10**, 2788 (1995)
- 68.- Bokhimi X., Morales A., López T., Gómez R., **J. Solid. State Chem.**, **115**, 411 (1995)
- 69.- Shirane G., Pickart S. J. Nathans R., Ishikawa T., **J. Phys. Chem. Solids**, **10**, 35 (1959).
- 70.- DeBoer, J., Visserer, W. **Catal. Rev.**, **5**, 55 (1971).
- 71.- Portillo, R., López T., Gómez R., Bokhimi X., Morales A., Novaro O., **Langmuir**, **12**, 40 (1996).
- 72.- Szabo Z., Jover B., Ahmacht R., **J. Catal.** **39**, 225 (1975).
- 73.- Ai, A. **Bull. Soc. Chim. Jpn.**, **50**, 355 (1977).
- 74.- J. P. Damon, J. M. Bonnier and B. Delmon., **J. Colloid and Inter. Sci.**, **55**, 2 (1976).
- 75.- Knonzinger, H. **Adv. Cat.**, **25**, 184 (1975).
- 76.- DeBoer, J., Visserer, W. **Catal. Rev.**, **5**, 55 (1971).
- 77.- Portillo, R., López T., Gómez R., Bokhimi X., Morales A., Novaro O., **Langmuir**, **12**, 40 (1996).
- 78.- Szabo Z., Jover B., Ahmacht R., **J. Catal.** **39**, 225 (1975).
- 79.- Ai, A. **Bull. Soc. Chim. Jpn.**, **50**, 355 (1977).