

**EFEECTO EN LAS PROPIEDADES TEXTURALES,  
ESTRUCTURALES Y CATALÍTICAS DEL PROCESO DE  
SULFATACIÓN DE  $ZrO_2$  Y  $SiO_2-ZrO_2$  SOL GEL**

**TESIS QUE PRESENTA EL  
M. en C. Francisco Javier Tzompantzi Morales**

**PARA OBTENER EL GRADO DE  
DOCTOR EN CIENCIAS**

NOVIEMBRE DEL 2002

**ASESORA  
DRA. TESSY Ma. LÓPEZ GOERNE**

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA-IZTAPALAPA  
DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERIA**

**“Conocer y, no obstante pensar que no conocemos  
el más alto logro; no conocer y sin embargo  
pensar que conocemos es una enfermedad.”**

**Filosofía Taoísta e Indú**

Este presente es el resultado de  
un esfuerzo, compartido entre ustedes y yo.

Clarita, Rosita y Javier.

Un esfuerzo que lleva un tierno dolor en su ceno,  
Pero también lleva esperanza.

Los Quiere Papá.

Era un día soleado;  
Fue el buscar espacios convidados,  
Quizás el no estar solos.  
Quizás el no sentirse abandonados.

El caminar tomados de la mano,  
El ver el infinito, aferrados entre nuestros cuerpos,  
Eso fue como una tabla salvadora  
Y el decirme y el decirnos; no estamos solos.

Quizás ustedes también sientan esa necesidad tan humana,  
Quizás ustedes también necesitaban eso,  
Quizás fuera buena alternativa.

Quizás también queríamos querernos  
Llenos de ojos ajenos y cerca de nuestros corazones.

Yo buscaba refugiarme en ustedes,  
Y quizás ustedes también.

Quizás sea una simbiosis  
Compartida.

Quizás...

## AGRADECIMIENTOS

Agradezco al Dr. Ramiro Pérez Campos del IMP por aceptar ser mi revisor de tesis de grado y sinodal, agradeciendo de antemano las sugerencias realizadas al presente trabajo.

Agradezco al Dr. Sergio Fuentes Moyado del Centro de ciencias de la Materia Condensada-UNAM, Ensenada, Baja California, por sus valiosas sugerencias, correcciones y observaciones respecto al trabajo aquí presentado.

Agradezco al Dr. Alberto Alarcón Díaz de la UAM-I, por la revisión de mi trabajo así como las observaciones y correcciones que me sugirió realizara en el presente trabajo.

Agradezco a la Dra. Gloria del Angel Montes de la UAM-I, por las observaciones, discusión y sugerencias realizadas al presente trabajo.

Agradezco especialmente el apoyo a mi asesora de grado, la Dra Tessy Ma López Goerne, que de una u otra forma como asesora sabe de los retos que tiene que afrontar uno en el ámbito profesional para lograr la meta fijada y que muchas de las veces van mezclados con los problemas personales de cada alumno. Una de las grandes distinciones de ella es su aspecto humanitario: Gracias Dra Tessy.

## DEDICATORIA

† Este trabajo es dedicado a dos personas que fueron determinantes en mi vida de una u otra forma: Graciela Morales Hernández, mi madre, cuyo deceso fue en el mes de Julio de 2001, gracias por la vida regalada. Por otro lado a Irma Flores Sánchez, madre de mis hijos y cuyo deceso fue en Agosto del 2002, gracias por mis hijos.

Hasta entonces entendí que la esperanza se va junto a uno cuando se muere.

También en especial para mis hijos; Clarita, Rosita y Javier, con la esperanza de que algún día entiendan el esfuerzo del seguir los pasos de una profesión que exige disciplina, dedicación, esfuerzo y a veces sacrificio; cualquiera que sea su elección en el camino profesional.

A mi familia; mis hermanos Guadalupe, Domingo, Bernabé, Julia, Leonardo, Guillermo y finalmente mi hermana, amiga, confidente de quién he tomado su ejemplo Blanca, por supuesto a mi papá Domingo Tzompantzi Rodríguez quién sigue siendo ejemplo, para cada uno de sus hijos y nietos.

A todos los profesores que han sido parte de mi formación directa o indirecta; Dra. Virineya Vertin, Dra. Margarita Viniegra, Dr. Gilberto Córdoba, Dr. Max Asomosa, y muy especialmente al Dr. Ricardo Gómez por todos los apoyos brindados desde que he sido alumno de la UAM-I.

A todos los compañeros de catálisis de la UAM-I, Jesús, Albino, Maria Elena, Marcos, Adriana, Marcial, Fernando, Pastora, Enrique, Juan entre varios más, que de una u otra forma estuvimos conviviendo durante largo tiempo en los laboratorios de investigación.

A todos mis exalumnos y alumnos que si no fuera por ellos la vida en las Universidades sería más monótona en donde yo no entendería para que aprender más si lo aprendido no lo puedo transmitir y enseñar: Ana María, Rocío, Nelly, Mary, Jesús, Soto, Andy, entre muchos otros más.

## RESUMEN

En este trabajo de tesis doctoral se planteó la obtención de materiales por el método sol-gel y hacer un estudio de como son afectadas las propiedades texturales, estructurales y químicas, al modificar las condiciones de durante la síntesis como, la acidez y los diferentes procesos térmicos de calcinación sobre los materiales.

Los materiales obtenidos y estudiados son; el dióxido de circonio ( $ZrO_2$ ) obtenido a partir de alcóxidos metálicos, modificando el pH de síntesis (3, 5 y 9), por otro lado, la obtención de los sistemas mixtos  $SiO_2-ZrO_2$ , buscando introducir al  $ZrO_2$  en la red de  $SiO_2$ , utilizando como precursor a un alcóxido de silicio. El  $SiO_2$  se caracteriza por ser un material con propiedades de mayor estabilidad frente a la sinterización durante los procesos térmicos, de aquí que se busque aprovechar estas propiedades del  $SiO_2$  sol-gel para evitar la sinterización del  $ZrO_2$  cuando se inserta y dispersa en la red de  $SiO_2$ .

En los sistemas mixtos  $SiO_2-ZrO_2$  se hizo el planteamiento de estudiar el efecto de modificar el precursor de circonio en la red de  $SiO_2$ , en el primer caso se utilizó n-butóxido de circonio y en el segundo caso acetilacetonato de circonio, el circonio es introducido en sistemas separados durante el proceso de hidrólisis del alcóxido de silicio. En estos sistemas también fueron cambiadas las condiciones de acidez durante la síntesis (pH 3, 5, y 9), modificando el catalizador de hidrólisis.

Finalmente fueron modificados los materiales para obtener sólidos con una gran acidez, llamados comúnmente superácidos en el terreno de la catálisis, por medio de la impregnación de  $H_2SO_4$ . También fueron sintetizados materiales superácidos sulfatados "in situ" durante el proceso de gelificación para poder estudiar las diferencias de éstos, con respecto a las muestras impregnadas.

De aquí que el presente trabajo de tesis se haya dividido en capítulos según las técnicas de caracterización. A su vez, cada capítulo involucra en la primera parte a los sistemas de  $ZrO_2$  y  $ZrO_2$ -sulfatados ( $ZrO_2-S-....$ ) y en una segunda parte de cada capítulo se le ha denominado "**Bis**" que corresponderá a los sistemas mixtos de  $SiO_2-ZrO_2$ :  $AlcSiZrO_2-...$  cuando fueron utilizados alcóxidos de silicio y circonio, ó  $AcAcSiZrO_2-...$  cuando fue utilizado el alcóxido de silicio con el acetilacetonato de circonio (los puntos suspensivos son para puntualizar las diferentes condiciones de

## INDICE

	Pagina
Introducción General	1
Antecedentes	3
Objetivo General	12
Objetivos Específicos	13
<b>CAPÍTULO I</b>	
Síntesis de los xerogeles $ZrO_2$ , $ZrO_2-SO_4^{-2}$ , $SiO_2-ZrO_2$ y $SiO_2-ZrO_2-SO_4^{-2}$	15
I.1 Introducción	15
I.1.1 Polaridad de la superficie de un sólido.	16
I.1.2 Sistemas de óxidos mixtos del grupo IVB ( $TiO_2$ y $ZrO_2$ )	18
I.1.3 Método sol-gel	20
I.2 Desarrollo experimental	28
I.2.1 Síntesis de los geles $ZrO_2$ sol-gel	29
I.2.2 Síntesis de los geles $SiO_2-ZrO_2$	30
I.3 Resultados y discusión	33
<b>CAPÍTULO II</b>	
Análisis Termogravimétricos (TGA) y Análisis Calorimétrico Diferencial de Barrido (DSC)	35
II.1. Introducción	35
II.1.1 Estudios Calorimétricos de $ZrO_2$ y $ZrO_2-SO_4^{-2}$	38
II.2 Desarrollo Experimental	40
II.3 Resultados y Discusión	40
II.3.1 Análisis DTA% y DSC en geles de $ZrO_2$	40
II.3.2 Análisis DTA% y DSC sobre geles de $ZrO_2-SO_4^{-2}$	44
II.Bis. Estudios calorimétricos de TGA% y DSC sobre geles $SiO_2-ZrO_2$	48
II.Bis.1. Geles de $SiO_2-ZrO_2$ al 10% en $ZrO_2$ con n-butóxido de circonio	48
II.Bis.2 Geles de $SiO_2-ZrO_2$ al 10% en $ZrO_2$ con acetilacetato de circonio	52
II.4 Conclusiones	58
II.4.1 Geles de $ZrO_2$ y $ZrO_2-SO_4^{-2}$	58
II.4.2 Geles de $SiO_2-ZrO_2$ y $SiO_2-ZrO_2-SO_4^{-2}$	59
<b>CAPÍTULO III</b>	
Caracterización Téxtural	63
III.1 Introducción	63
III.2 Desarrollo Experimental	69
III.3 Resultados y Discusión	69
III.3.1 Caracterización téxtural de $ZrO_2$	69
III.3.2 Caracterización téxtural de $ZrO_2-SO_4^{-2}$	74

acidez durante la hidrólisis). Finalmente, estos mismos sistemas al ser sulfatados por impregnación de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  son denominados como:  $\text{AlcSiZrO}_2\text{-S-...}$  ó  $\text{AcAcSiZrO}_2\text{-S-...}$

Las técnicas utilizadas en el presente trabajo son los siguientes: Estudios Térmicos por Análisis Termogravimétricos (TGA) y Calorimétrico Diferencial de Barrido (DSC), Caracterización Textural por adsorción-desorción de  $\text{N}_2$ , Reacción de deshidratación de alcoholes, Espectroscopía Infrarroja (FTIR), Espectroscopía Ultravioleta -Visible (UV-Vis) y Difracción de Rayos-X (DRX) sobre las muestras de  $\text{ZrO}_2$  y  $\text{ZrO}_2\text{-S-....}$

III.Bis	Caracterización textural de $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ y de $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-SO}_4^{-2}$ al 10% en $\text{ZrO}_2$	78
III.Bis.1	Caracterización textural de geles de $\text{AlcSiZrO}_2\text{-...}$	78
III.Bis.2	Caracterización textural de los geles de $\text{AcAcSiZrO}_2\text{-..}$	81
III.Bis.3	Caracterización textural de los geles de $\text{AlcSiZrO}_2\text{-SO}_4^{-2}$ y $\text{AcAcSiZrO}_2\text{-SO}_4^{-2}$	82
III.Bis.4	Efecto de la temperatura en las propiedades texturales en los geles de $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ y de $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-SO}_4^{-2}$ al 10% en $\text{ZrO}_2$	89
III.4	Conclusiones	97
<b>CAPITULO IV</b>		
	Caracterización por Deshidratación de Alcoholes	101
IV.1	Introducción	101
IV.2	Desarrollo Experimental	107
IV.2.1	Actividad Específica	108
	Selectividad y Autodesactivación	
IV.3	Resultados y discusión	111
IV.3.1	Deshidratación de Isopropanol sobre $\text{ZrO}_2$ y $\text{ZrO}_2\text{-S-...}$	111
IV.3.2	Deshidratación de sec-butanol sobre $\text{ZrO}_2$ y $\text{ZrO}_2\text{-S-...}$	112
IV.Bis	Deshidratación de alcoholes sobre óxidos mixtos $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ y $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-SO}_4^{-2}$	114
IV.Bis.1	Deshidratación de isopropanol a 150°C sobre geles de $\text{AlcSiZrO}_2\text{-...}$ y $\text{AcAcSiZrO}_2\text{-...}$	114
IV.Bis.2	Deshidratación de sec-butanol a 150°C sobre geles de $\text{AlcSiZrO}_2\text{-SO}_4^{-2}$ y $\text{AcAcSiZrO}_2\text{-SO}_4^{-2}$	117
IV.4	Conclusiones	119
<b>CAPITULO V</b>		
	Caracterización por Espectroscopia Infrarroja con Transformadas de Fourier (FTIR)	121
V.1	Introducción	121
V.2	Desarrollo Experimental	126
V.3	Resultados y Discusión	126
V.3.1	Caracterización por FTIR de $\text{ZrO}_2$	126
V.3.2	Caracterización por FTIR de $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{-2}$	131
V.Bis	Caracterización por FTIR de $\text{SiZrO}_2$ y $\text{ZrSiO}_2\text{-SO}_4^{-2}$	137
V.Bis.1	Caracterización por FTIR de $\text{AlcSiZrO}_2\text{-}$	137
V.Bis.2	Caracterización por FTIR de $\text{AlcSiZrO}_2\text{-SO}_4^{-2}$	140
V.Bis.3	Caracterización por FTIR de $\text{AcAcSiZrO}_2\text{-}$	143
V.Bis.4	Caracterización por FTIR de $\text{AcAcSiZrO}_2\text{-SO}_4^{-2}$	145
V.4	Conclusiones	148

<b>CAPITULO VI</b>	
Espectroscopía Ultravioleta Visible con Reflectancia Difusa (UV-Vis-RD)	153
VI.1 Introducción	153
VI.1.1 Semiconductores	157
VI.1.2 Excitación Electrónica Molecular	159
VI.1.3 Efecto del Medio en las Bandas Energéticas y Formación De la Barrera de Schottky	163
VI.1.4 Modificación de la superficie de los sólidos	166
VI.1.5 Modificación del semiconductor por metales	166
VI.2 Desarrollo experimental	168
VI.3 Resultados y discusión	170
VI.3.1 Espectroscopia UV-Vis en los geles de $ZrO_2$ y $ZrO_2-SO_4^{-2}$	170
VI.Bis. Espectroscopia UV-Vis sobre $SiZrO_2$ -... y $SiZrO_2-SO_4^{-2}$ -...	180
VI.Bis.1 Caracterización por UV-Vis en los geles de $AlcSiZrO_2$ -... y $AlcSiZrO_2-SO_4^{-2}$	180
VI.Bis.2 Caracterización por UV-Vis en los geles de $AcAcSiZrO_2$ y $AcAcSiZrO_2-SO_4^{-2}$	187
VI.5 Conclusiones	194
<b>CAPITULO VII</b>	
Estudios de Difracción de Rayos-X en sistemas $ZrO_2$ y $ZrO_2-SO_4^{-2}$	197
VII.1 Introducción	197
VII.2 Desarrollo Experimental	207
VII.3 Resultados y discusión	207
VII.3.1 Difracción de rayos-X sobre $ZrO_2$ y $ZrO_2-SO_4^{-2}$	207
VII.3.2 Difracción de rayos-X sobre $SiO_2-ZrO_2$ a pH 3	212
VII.4 Conclusiones	213
Conclusiones Generales	216
Líneas futuras de Investigación	220
Bibliografía	221

## INTRODUCCION GENERAL

La aplicación de nuevos materiales es muy amplia y prácticamente ha ido cubriendo todos los terrenos de las necesidades humanas, de forma tal que se puede afirmar que el diseño de los nuevos materiales es de acuerdo a las necesidades específicas de la tecnología moderna, por ejemplo, se ha orientado al control de agentes contaminantes como son; los materiales utilizados en los convertidores catalíticos automotrices, materiales sólidos para el control de contaminantes tóxicos catiónicos o aniónicos en lechos acuosos, la degradación de compuestos tóxicos orgánicos presentes en efluentes de ríos por medio de la fotocatalisis, etc. Así podemos enumerar una gran cantidad de aplicaciones de los materiales para cada área del conocimiento humano como son; la medicina, la química, la electrónica, la óptica, la agricultura, la mecánica, etc.

Si bien es cierto que el conocimiento y aplicación de estos nuevos materiales ha hecho más fácil la vida del género humano, no fue sino en los últimos 35 años, y especialmente en la década de los 80's que se le conoce como ciencia. La síntesis de estos nuevos materiales llevan necesariamente al estudio de su composición, estructura, propiedades físicas y químicas; esto determina lo que se conoce como la ciencia de los materiales.

Las propiedades químicas y físicas de un sólido deben ser determinadas debido a que afectan un proceso específico relacionado con los fenómenos superficiales del tipo químico, y estos son ampliamente estudiados en el área de la catálisis. Los catalizadores tienen la propiedad de modificar las velocidades de reacción y cambiar sus selectividades hacia uno o varios de los productos de la reacción específica. Estas propiedades de los materiales sólidos son importantes puesto que en la síntesis de la mayoría de los productos químicos utilizan catalizadores.

Se pueden usar óxidos simples u óxidos mixtos; cuando a ciertos óxidos metálicos se les adiciona otro óxido de un metal diferente (obtención de un óxido mixto), se obtiene un sólido como resultado de la mezcla de óxidos, y al realizar estudios de sus propiedades, se ha llegado a observar que cambian sus propiedades ácidas y básicas, así como sus propiedades texturales.<sup>1</sup>

Los materiales óxidos del grupo IVB de la tabla periódica se han estudiado ampliamente, en particular se investigan las potencialidades en los óxidos de Ti y de Zr para utilizarse como catalizadores o como soportes catalíticos.

## ANTECEDENTES

En décadas recientes el método de síntesis sol-gel se ha utilizado para la manufactura de materiales cerámicos con alta pureza y homogeneidad, dado que permite controlar el tamaño de partícula y sus propiedades texturales, entre otras propiedades.

Dentro de estos materiales esta el dióxido de circonio ( $ZrO_2$ ) también conocido como circonia, el cual posee propiedades óptimas como, estabilidad química en medios corrosivos, alta estabilidad térmica, alta resistencia mecánica, conductividad iónica a altas temperaturas. El  $ZrO_2$  es útil en la obtención de composites, en sensores de oxígeno, también es utilizado en la formación de vidrios cerámicos. Actualmente el estudio de  $ZrO_2$  constituye un tema de investigación muy amplio e interesante por sus aplicaciones catalíticas, debido a sus propiedades de óxido-reducción y ácido-base.<sup>2</sup>

El  $ZrO_2$  es ocupado ampliamente en la catálisis debido a que es un producto económico y disponible comercialmente. El circonio esta ubicado en la tabla periódica en el grupo IVB junto al Ti y Hf, combinado presenta un estado de oxidación de +4 y número de coordinación de 8, viene en presentación de carbonatos, ortosulfatos, acetatos, alcóxidos y halogenuros, entre otros.

Por lo regular, la química de los compuestos de circonio en solución acuosa se orienta a la formación de enlaces Zr-O, formando diferentes estructuras poliméricas que posiblemente sean las responsables de la obtención de las diferentes estructuras cristalinas del  $ZrO_2$  en sus diferentes formas alotrópicas conocidas; cúbica, tetragona y monoclinica.

Se ha llegado a saber que, el método de preparación y los parámetros de síntesis (pH, temperatura de gelificación y de calcinación, solventes, forma de secado, impurezas, entre otros) influyen en los mecanismos cinéticos, y son determinantes en las propiedades cristalográficas del material obtenido.

Cuando se obtiene  $ZrO_2$  por el método sol-gel se ha llegado a comprobar que a temperaturas bajas de calcinación se obtiene la fase tetragonal, en donde el pH durante la hidrólisis juega un papel decisivo. Los grupos OH retenidos en el "bulk" del  $ZrO_2$  favorecerán la estabilización de la fase tetragonal.<sup>3</sup>

El  $ZrO_2$  sólo, o dopado, se ha utilizado para reacciones catalíticas como la hidrogenación, oxidación, deshidratación, esterificación, isomerización de hidrocarburos, reformación de hidrocarburos, y electrocatálisis así como en la eliminación de algunos contaminantes atmosféricos.<sup>4,5,6,7,8</sup>

El proceso de introducción de impurezas en el  $ZrO_2$  ha ampliado el campo de estudio de este sistema en catálisis, su aplicación para la eliminación de diversos contaminantes vertidos a la atmósfera es un amplio campo de la investigación del  $ZrO_2$  dopado. Los estudios recientes se han orientado a los beneficios y ventajas particulares de cada uno de los sistemas propuestos.

Un punto en particular es su estabilidad térmica y sus propiedades químicas ácido-base, para lo cual se están introduciendo varios dopantes buscando mantener su alta área superficial, su cristalinidad y beneficiar los procesos catalíticos.

El  $ZrO_2$  es selectivo para formar enlaces fuertes con compuestos oxigenados, especulándose la estabilización de especies oxigenadas en su superficie y permitiendo reacciones específicas.<sup>9</sup>

Muchos de los estudios están encaminados al entendimiento de la presencia de algunos elementos presentes en los materiales debido a los precursores utilizados en la obtención del  $ZrO_2$ , como es el caso de los cloruros. En este caso en particular, el incremento de la concentración del ión cloruro presente en el sistema durante la síntesis genera mayor acidez.<sup>10,11</sup>

Cuando se parte de sales inorgánicas para la obtención de  $ZrO_2$  es común utilizar un álcali como agente precipitante, en el cual pueden quedar insertadas impurezas en el material obtenido, como son los iones de  $Na^+$  ó  $K^+$ , la presencia de estas impurezas influyen en la orientación cristalina; se sabe que la presencia de  $Na^+$  favorece la estructura cristalina tetragonal y por otro lado la presencia de  $K^+$  la disminuye. También es importante el pH durante la digestión del material el cual afecta el valor de área superficial.<sup>12,13, 14</sup>

Muchos trabajos han buscado estabilizar las fases cristalinas del  $ZrO_2$  a bajas temperaturas y esto incluye la adición de agentes dopantes como  $Y_2O_3$ ,  $CaO$ ,  $MgO$ ,  $CeO_2$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $SiO_2$ , entre otros.<sup>15,16</sup>

Por otro lado, cuando se dopa una muestra, se ven afectadas sus propiedades químicas, por ejemplo, cuando el  $ZrO_2$  es dopado con derivados de fosfato y fenilfosfato presenta una acidez superior a un material de  $ZrO_2$  sin dopar (especialmente los dopados con fenilfosfato).<sup>17</sup>

También se ha reportado que cuando el  $ZrO_2$  es dopado con  $WO_3$ , algunas veces acompañado de especies metálicas como Pt o Cu, se obtiene un material que gana una mayor acidez ( $H_0 \leq -14.52$ ) que suele utilizarse en la isomerización de n-butano.<sup>18,19,20</sup>

En estudios relacionados con la síntesis de  $ZrO_2$  por el método sol-gel en donde es utilizado, isopropóxido de circonio en medio ácido o básico, con la adición de dos surfactantes  $N(C_n)_4Br$  ó  $N(CH_3)_3C_nBr$  en donde  $n=8-18$ ,  $C_n$  es una cadena lineal alquílica, con la modificación de las relaciones  $Zr/H_2O$  y  $Zr/surfactante$ , se ha encontrado que la relación  $Zr/H_2O$  ejerce una fuerte influencia en los resultados obtenidos; un incremento de esta relación de 1:1 a 2:5 ocasiona un enorme incremento del área superficial de 2 a 359  $m^2/g$  respectivamente, y además una distribución del diámetro de poro de forma aguda. Por otro lado, la relación  $Zr/surfactante$  también tiene un efecto importante; a bajas relaciones (1:1) los sólidos tienen áreas superficiales pequeñas, esto indica que los parámetros fueron sensibles a la naturaleza del surfactante; el número de carbonos en la cadena principal, las condiciones de secado y la calcinación constituyen otros parámetros importantes a considerar. El incremento de la cadena lineal del surfactante provoca en general un decremento del área superficial BET y del diámetro de poro BJH, mostrando una distribución estrecha de poro de tipo unimodal. Finalmente, la modificación del catalizador de hidrólisis modifica el área de los materiales; en medio ácido son obtenidas áreas superiores a los 100  $m^2/g$ , sin embargo cuando la hidrólisis se lleva en medio básico son obtenidas áreas menores a los 100  $m^2/g$ .<sup>21</sup>

En otros estudios cuando el  $ZrO_2$  es dopado con algún derivado que contenga azufre [ $H_2S$ ,  $(NH_4)_2SO_4$ ,  $H_2SO_4$ ] se obtiene comúnmente un material denominado como superácido, con acidez superior o igual a la acidez del  $H_2SO_4$ . El pH de la solución de  $H_2SO_4$  a impregnar influye en el número de sitios activos por área del catalizador, pero

también afecta el área específica de los materiales. Por RMN se determinó que durante la sulfatación se producen especies protónicas más ácidas con respecto a los sitios protónicos del  $ZrO_2$  no sulfatado.<sup>22</sup>

Los diferentes arreglos geométricos del  $ZrO_2$  cuando es sulfatado y su relación con los grupos hidroxilos pueden generar diferentes estructuras (tetragonal o monoclinicas), y esto puede afectar las propiedades de acidez y la eficiencia catalítica. Estudios de isomerización de n-butano con catalizadores de  $ZrO_2$  con fase monoclinica e impregnado con  $H_2SO_4$  permiten establecer que no solo la fase tetragonal es requisito para su eficiencia en la isomerización, si bien es cierto que la fase cristalina juega un papel importante, no es esencial para la presencia de la actividad.<sup>23</sup>

Estudios durante la síntesis de  $ZrO_2$  a partir de cloruros, han demostrado que con la modificación del pH en un intervalo de 8.5 a 11.5 se encuentran materiales con áreas superiores a  $200\text{ m}^2/\text{g}$ , y si además son sometidas a reflujo las áreas son incrementadas a valores superiores a  $400\text{ m}^2/\text{g}$ . Sin embargo, durante el proceso de sulfatación de estas muestras, sus áreas se ven disminuidas. Combinando el método de reflujo con la subsiguiente sulfatación se encuentra que la gran área específica y el tamaño de grano del cristal son menos sinterizados, respecto a los métodos tradicionales.<sup>24</sup>

Durante los tratamientos térmicos de  $500$  a  $700^\circ\text{C}$  en las muestras sulfatadas de  $ZrO_2$ , se ha determinado que el contenido de azufre decrece de 2.5 a 1% en peso, y su área disminuye de  $100$  a  $80\text{ m}^2/\text{g}$ , respectivamente. Por otro lado, la alta temperatura de calcinación incrementa los sitios tipo Lewis a expensas de la acidez tipo Brønsted, disminuyendo la fuerza de acidez de los sitios protónicos.<sup>25</sup>

También, se han reportados estudios de temperatura programada de reducción con hidrógeno (TPR) de los sistemas  $ZrO_2-SO_4^{-2}$ , estableciendo que los grupos sulfatos ( $SO_4^{-2}$ ) son reducidos a dióxido de azufre ( $SO_2$ ), sin embargo en presencia de Pt en el sistema  $ZrO_2-SO_4^{-2}$  el sulfato es reducido preferentemente hasta  $H_2S$ . Los estudios de TPR de  $ZrO_2-SO_4^{-2}$  muestran que el perfil de reducción empieza a  $500^\circ\text{C}$  y alcanza su máximo alrededor de los  $650^\circ\text{C}$ , cuando está presente el Pt al 0.4 y 2.2 % en peso, el máximo del pico de reducción es desplazado de  $500$  a  $450^\circ\text{C}$  respectivamente.<sup>26</sup>

El método sol-gel ha demostrado ser una buena ruta para introducir iones sulfato en la red de la  $ZrO_2$  cuando se utiliza  $H_2SO_4$  como catalizador de hidrólisis durante la síntesis de  $ZrO_2$ . Se ha demostrado que el ión sulfato impide de una forma marcada la sinterización del material de  $ZrO_2$  y la consolidación de su estructura durante los tratamientos térmicos; ambos procesos dependen de la concentración del contenido de sulfato.<sup>27, 28</sup>

Durante el método de síntesis sol-gel, es preciso cuidar algunos parámetros como son la temperatura, pH, tipo y cantidad de solventes, entre otros. Se han reportado estudios en función del solvente alcohólico, así como la relación del catalizador de hidrólisis-solvente ( $HNO_3$ -alcohol), y el tipo de secado. Se ha logrado establecer que el secado supercrítico a altas temperaturas es mejor debido a que se obtienen buenas áreas ( $143-205 \text{ m}^2/\text{g}$ ), mientras que a bajas temperaturas de secado se obtienen áreas de  $55$  a  $112 \text{ m}^2/\text{g}$ , lo cual es indicativo de una modificación de las morfologías. Por otro lado, el incremento de la relación ácido-alcohol ( $0.3$  a  $1.6$ ) ocasiona una menor distribución del tamaño de poro mientras que el uso de diferentes solventes revelan que los factores estéricos afectan la distribución del tamaño del poro.<sup>29</sup>

R. Gómez y col.<sup>30</sup> han establecido que las fases precursoras del  $ZrO_2$  cristalino son el  $Zr(OH)_4$  amorfo con algún orden local como fase tetragonal. Sin embargo, cuando es deshidroxilado se generan algunos defectos puntuales que estabilizan la fase tetragonal. A alta temperatura de deshidroxilación desaparecen los defectos puntuales causando la transformación de la fase tetragonal a monoclinica, coexistiendo al comienzo ambas fases. Por lo que se ha logrado establecer que cuando el  $ZrO_2$  es dopado por el método sol-gel, los grupos  $-OH$  estabilizan la fase tetragonal.

En otro trabajo de investigación se obtuvo un aerogel seco, este mismo aerogel fue calcinado a  $500^\circ\text{C}$ ; obteniendo la fase tetragonal y al doparse con  $H_2SO_4$  presenta una actividad apropiada para la isomerización de n-butano. Sin embargo, presenta diferentes propiedades texturales respecto al aerogel inicial, concluyendo que el comportamiento de la actividad depende del momento de la introducción del sulfato.<sup>31</sup>

El método sol-gel es interesante en la síntesis de los materiales de  $ZrO_2$ , pues los procesos de gelación, adición, secado y sinterización, así como la ruta del gel,

permiten la preparación de un amplio rango de nanoestructuras, las cuales son únicas y con propiedades interesantes. Estudios de rayos-X por el método de Rietveld, sobre diferentes especies de  $ZrO_2$  sol gel obtenidas utilizando diferentes catalizadores de hidrólisis ( $C_2H_4O_2$ ,  $HCl$ ,  $NH_4OH$  y  $H_2SO_4$ ), encontraron que a alta temperatura de calcinación, el  $ZrO_2$  cristaliza en nanoestructuras principalmente tetragonal y en menor cantidad monoclinica. Para  $ZrO_2-H_2SO_4$  su estructura es amorfa aun a altas temperaturas de calcinación debido a la presencia del ión  $SO_4^{2-}$  en la estructura del  $ZrO_2$ . La presencia de grupos  $-OH$  en la estructura y las vacancias del Zr estabilizan la fase tetragonal.<sup>32</sup>

H. Armendáriz y col<sup>33</sup> encontraron que la introducción de sulfatos en el  $ZrO_2$  retarda la cristalización de la fase tetragonal, y la descomposición endotérmica de las especies sulfatadas ocurre al inicio de la transición de la fase tetragonal a la monoclinica. Por otro lado, también determinaron que las especies sulfatadas "in situ" presentan mayor actividad en la hidroconversión de n-hexano, veinte veces superior.

Los materiales amorfos de  $ZrO_2$  obtenidos por el método sol gel, por lo regular reúnen propiedades que no poseen los materiales cristalinos como son: altas áreas específicas y porosidad no colapsada. Estos materiales amorfos durante los tratamientos térmicos de secado y calcinación se colapsan y pierden las propiedades fractales, estos materiales tienden a cristalizar a temperaturas cercanas a los  $400^\circ C$  en fase tetragonal.<sup>34</sup> Aunque también hay autores que indican que la fase cristalina del  $ZrO_2$  dopado con iones sulfato es de tipo cúbica y no tetragonal, como se observa en un material convencional de  $ZrO_2$  sol gel.<sup>35</sup>

El método sol gel, ha demostrado ser un buen método para obtener materiales mixtos, como  $Al_2O_3-ZrO_2$ ,  $Al_2O_3-TiO_2$ ,  $Al_2O_3-V_2O_5$  entre muchos otros.<sup>36</sup>

En estudios de sistemas mixtos de  $SiO_2$  conteniendo  $Al_2O_3$  o  $ZrO_2$ , vía sol-gel se propuso que la síntesis de complejos Zr-O-Si y Al-O-Si consiste en la formación de polímeros lineales en donde el Al o Zr están linealmente enlazados a dos siloxanos, encontrando que los radicales alquilo de los alcóxidos de Al o Zr son más sensibles al agua, comparado con los radicales del alcóxido de Si. La presencia de iones  $OH^-$  incrementa la velocidad de reacción de condensación, y la presencia de iones  $H_3O^+$  incrementa la velocidad de reacción de hidrólisis.<sup>37</sup>

La síntesis de óxidos mixtos  $ZrO_2-SiO_2$ , son catalizadores que prometen gran utilidad como soportes en los procesos petroquímicos como en la reacción de isomerización de n-hexano.<sup>38</sup>

R. Gómez y col<sup>39</sup> utilizaron el soporte de  $ZrO_2-SiO_2$  para depositar Pt en su superficie. De sus estudios se estableció que, el incremento del porcentaje de  $ZrO_2$  en la red de  $SiO_2$  incrementa la acidez de las muestras. Por otro lado, cuando se deposita 1% de Pt en la superficie de  $ZrO_2-SiO_2$ , el incremento de la velocidad de reacción de aromatización del n-heptano está relacionado con el incremento del porcentaje de  $ZrO_2$  en la red de  $SiO_2$ , considerando estos resultados como un efecto de un mecanismo de tipo bifuncional.

El  $ZrO_2$  es un material atractivo por sus propiedades anfotéricas pero tiene el problema de la pérdida de sus propiedades texturales a bajas temperaturas, la propuesta de dispersar y estabilizar al  $ZrO_2$  sobre una superficie es el planteamiento de algunos trabajos de investigación, L.M. Eshelman y col,<sup>40</sup> por espectroscopia fotoelectrónica de rayos-x, encontraron una alta dispersión del  $ZrO_2$  debido a que ha sufrido reacción el óxido de circonio con los grupos hidroxilos del  $SiO_2$ .

Por otro lado, se ha demostrado que la incorporación del  $SiO_2$  a la red del  $ZrO_2$  es de alrededor de 1-5% mol, lo cual retarda la pérdida de área superficial y la transformación de la fase, con respecto a los cambios que ocurren por efectos térmicos en  $ZrO_2$  puro. También se ha establecido que existe un paralelismo entre la dependencia gel-tiempo, propiedades texturales y pH. Además no se presentan evidencias de segregación del  $SiO_2$ .<sup>41</sup>

Estudios hechos en mezclas de óxidos mixtos de  $SiO_2-ZrO_2$  (y  $SiO_2-Al_2O_3$ ) obtenidos por medio de la hidrólisis y condensación de alcóxidos para formar un gel polimerizado en donde los átomos de Zr son linealmente enlazados a dos siloxanos, encontrando entre el 5 y 15% en mol de  $ZrO_2$  en la matriz de  $SiO_2$ , su cristalización hacia la fase tetragonal se observa a una temperatura de calcinación superior a los 900°C.<sup>42</sup>

Se han hecho otro tipo de estudios como el depósito de un film de  $ZrO_2$  sobre  $SiO_2$  por el método sol gel, encontrando que el  $ZrO_2$  (28.6 % en peso) se deposita formando una monocapa sobre  $SiO_2$ , cercana a la formación de la monocapa teórica,

que incrementa el número de sitios ácidos tipo Lewis debido a un incremento de las cargas positivas de los átomos de Zr. Sin embargo, cuando es depositado el  $ZrO_2$  sobre  $Al_2O_3$ , a bajo contenido en peso de  $ZrO_2$  se obtiene la monocapa, entre el 12.9 y 17.1%, pero disminuye la fuerza de acidez de los sitios ácidos tipo Lewis.<sup>43</sup>

Los estudios por espectroscopia UV-Vis sobre este tipo de materiales sólidos, ha sido propuesto como un método indirecto para estudiar las posibles modificaciones de las estructuras internas del material. Para muestras de  $SiO_2-TiO_2$  obtenidas vía sol-gel, las diferencias encontradas en los espectros de UV-Vis han sido explicadas en base a las diferencias en la uniformidad de la hidrólisis y condensación de los geles que da como resultado una mayor o menor porosidad y relacionada con la densidad final del film obtenido, a mayor porosidad mayor absorbancia y viceversa, a menor porosidad menor absorbancia.<sup>44</sup> Esta técnica de caracterización ha sido propuesta para identificar la naturaleza y coordinación de las especies de titanio en zeolitas, y también provee evidencia de la existencia de centros Ti aislados en la matriz de  $SiO_2$ , debido a que aparece una banda ancha cerca de los 230 nm y se desplaza a menores longitudes de onda respecto a las especies de Ti.<sup>45</sup>

Se ha propuesto que la circonia tiene un comportamiento similar. La circonia se ha encontrado que tiene una banda de absorción a 240 nm, más sin embargo los materiales mixtos de  $SiO_2-ZrO_2$  presentan un máximo de absorción a 205 nm, por lo que se ha considerado la posible presencia de centros aislados de  $ZrO_2$ .<sup>46-47</sup>

En suma, por medio de las espectroscopias de difracción de rayos-x (DRX), ultravioleta con reflectancia difusa (UV-Vis-RD) e Infrarrojo con transformadas de Fourier (FTIR), se puede obtener información sobre la dispersión de los centros de Zr dentro de la matriz de  $SiO_2$  obtenida por el método sol-gel.

Varias preguntas que se han hecho durante los diferentes métodos de síntesis son: ¿Cómo se encuentra el Zr en el  $SiO_2$ : en la red, en la superficie o sustituyendo en el "bulk" del sólido a algún átomo de Si?. Por otro lado, durante el proceso de sulfatación, ¿Cómo afecta el proceso de sulfatación las propiedades texturales de los geles?, ¿Tendrá las mismas consecuencias el sulfatar a un sólido estabilizado de  $ZrO_2$  o  $SiO_2-ZrO_2$ , que sulfatarlo durante la síntesis del sólido? y finalmente, ¿Cómo explicar

estas diferencias en su comportamiento catalítico en base a su caracterización?, en el presente trabajo pretendemos responder parte de estas preguntas.

En el presente trabajo se realizó un estudio del  $ZrO_2$  obtenido por el método sol gel, utilizando diferentes catalizadores de hidrólisis manipulando diferente acidez en el medio; HCl (pH3),  $H_2SO_4$  (pH3),  $C_2H_4O_2$  (pH5) y  $NH_4OH$  (pH9). Por otro lado, se hizo un estudio de los cambios morfológicos, estructurales y químicos de las especies de los xerogeles de  $ZrO_2$  cuando son dopados con iones  $SO_4^{2-}$ , los xerogeles dopados con iones sulfato son los sistemas obtenidos con HCl (pH3),  $C_2H_4O_2$  (pH5) y  $NH_4OH$  (pH9).

Para la síntesis fueron utilizados diferentes precursores de Zr: n-butóxido de circonio y acetilacetonato de circonio, al 10% en peso de  $ZrO_2$  en  $SiO_2$ . Estos sistemas son obtenidos modificando el catalizador de hidrólisis y la acidez, además los xerogeles secos a  $80^\circ C$  son dopados con  $H_2SO_4$ , con el objetivo de estudiar los cambios morfológicos y químicos después del proceso de sulfatación. Todos los estudios están en función de la temperatura de calcinación: 200, 400, 600 y  $800^\circ C$ .

## **Objetivo General**

Estudiar como son afectadas las propiedades texturales, estructurales y químicas en los sistemas  $ZrO_2$  y  $SiO_2-ZrO_2$ , cuando se modifican las condiciones de acidez durante la hidrólisis y condensación en el proceso sol gel, así como el efecto de la calcinación sobre los xerogeles.

El dióxido de circonio ( $ZrO_2$ ) presenta buenas propiedades catalíticas ácido-base, sin embargo es sinterizado fácilmente con los tratamientos térmicos. Debido a esto, se hace interesante estudiar la posibilidad de dispersarlo sobre una gran superficie que presente alta estabilidad y además que ésta sea considerada como una superficie inerte como es el caso del  $SiO_2$ . Además se busca aprovechar la gran cantidad de grupos hidroxilos superficiales que se generan durante la síntesis del  $SiO_2$  y que nos servirán para anclar el  $ZrO_2$ , evitando de esta forma la sinterización del  $ZrO_2$ .

Estudiar los posibles efectos causados al modificar el precursor de circonio que será insertado en la red de  $SiO_2$ , y buscar las posibles diferencias en sus propiedades texturales, estructurales y químicas. Los xerogeles obtenidos serán evaluados a temperaturas de calcinación de 200, 400, 600 y  $800^{\circ}C$  para estudiar el efecto térmico sobre las propiedades intrínsecas de los xerogeles.

Otros estudios adicionales son: Dopar los xerogeles obtenidos con  $H_2SO_4$  para obtener materiales superácidos; Hacer un estudio adicional en las posibles modificaciones texturales, estructurales y químicas; Seguir la evolución del sulfato en los xerogeles con la calcinación.

## **Objetivos Específicos**

-Sintetizar el xerogel de  $ZrO_2$  a partir de n-butóxido de circonio utilizando diferentes catalizadores de hidrólisis HCl (pH3),  $H_2SO_4$  (pH3),  $CH_3COOH$  (pH5) y  $NH_4OH$  (pH9).

-Sintetizar el xerogel  $SiO_2-ZrO_2$ ; utilizando tetraetoxisilano (TEOS) para obtener la matriz de  $SiO_2$ , y por otro lado n-butóxido y acetilacetato de circonio para obtener las impurezas de  $ZrO_2$  en la red de  $SiO_2$ , utilizando diferente catalizador de hidrólisis HCl (pH3),  $H_2SO_4$  (pH3),  $CH_3COOH$  (pH5) y  $NH_4OH$  (pH9).

-Sulfatar los xerogeles  $ZrO_2$  y  $SiO_2-ZrO_2$  por impregnación de  $H_2SO_4$ , obtenidos con los catalizadores de hidrólisis HCl (pH3),  $CH_3COOH$  (pH5) y  $NH_4OH$  (pH9).

-Realizar los Estudios Térmicos de: Análisis Termogravimétrico (TGA) y Análisis Calorimétrico Diferencial de Barrido (DSC).

-Calcinar los xerogeles a 200, 400, 600 y  $800^{\circ}C$  con incremento de temperatura de  $1^{\circ}/min$ .

-Estudiar el efecto térmico en las propiedades de los xerogeles calcinados por medio de las técnicas de:

Caracterización de Textura por adsorción de  $N_2$  líquido

Reacción de Descomposición de alcoholes

Estudios de Espectroscopia Infrarroja (FTIR).

Estudios de Espectroscopia Ultravioleta-Visible (UV-Vis)

Estudios de Difracción de Rayos-X (DRX)



## CAPITULO I

### SÍNTESIS DE LOS XEROGELAS $ZrO_2$ , $ZrO_2-SO_4^{-2}$ , $SiO_2-ZrO_2$ y $SiO_2-ZrO_2-SO_4^{-2}$

#### 1.1 Introducción

Existen parámetros que son determinantes en las propiedades químicas de la superficie de los óxidos derivados de los metales de transición, los cuales se pueden resumir a continuación:

- a).- La mezcla de cationes y aniones en relaciones estequiométricas y una relación espacial estructural bien definida.
- b).- La posibilidad de formar enlaces de tipo covalente y/o iónico entre cationes y aniones.
- c).- La presencia de un fuerte campo eléctrico en la superficie debido a la naturaleza coulombica de la red iónica.
- d).- La presencia de cargas de las redes adsorbidas.
- e).- La presencia de acidez y basicidad superficiales.
- f).- La habilidad de los cationes para oxidarse y reducirse.
- g).- La gran movilidad del oxígeno.
- h).- La Interacción del sólido con fotones incidentes que dirigen (orientan) la foto asistencia de la superficie en procesos químicos (fotocatálisis)
- i).- La presencia de diferentes aniones.

Con excepción de algunos complejos óxidos de compuestos multicomponentes estequiométricos, y óxidos que son sólo estables a altas temperaturas y alta presión, la estructura del "bulk" de los óxidos de los metales de transición han sido estudiados ampliamente. Un análisis de las estructuras conocidas de los óxidos de metales de transición ha demostrado que pueden existir en muchas formas cristalográficas diferentes. De ahí que no se pueda hacer una generalización que relacione la estructura, a la estequiometría o a la posición en la tabla periódica. Es un hecho que se puede encontrar cierto óxido con más de una estructura cristalina a temperatura ordinaria como resultado de un nuevo método de preparación y activación en el proceso

de transformación para lograr una estabilidad termodinámica a una estructura estable. En el caso específico del proceso sol-gel los grupos hidroxilo tienen un papel determinante.

Los iones de oxígeno son usualmente empaquetados con los pequeños iones metálicos situados en los huecos octaédricos y tetraédricos.

En la ausencia del conocimiento de la energía superficial de Gibbs es benéfico desarrollar guías cualitativas como una primera aproximación para comparar la estabilidad de las diferentes estructuras superficiales. Relacionando dos efectos razonables; una es la polaridad de la superficie y otra es el grado de coordinación del catión central.

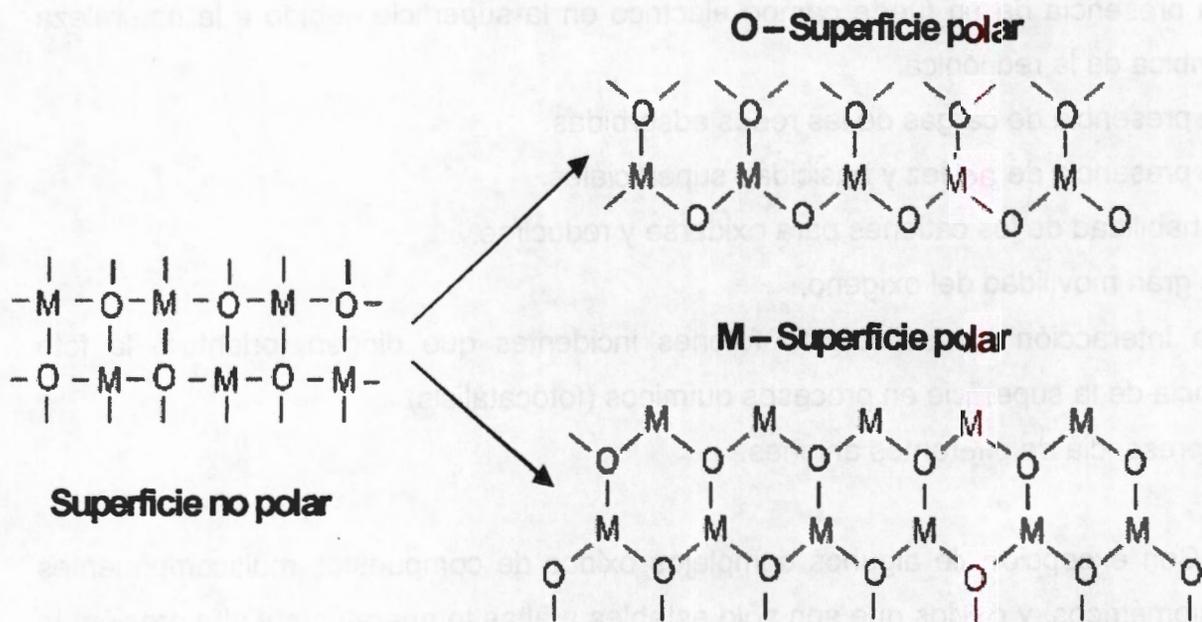


Figura 1.1.- Diferentes propiedades de las superficies en los óxidos.

### 1.1.1. POLARIDAD DE LA SUPERFICIE DE UN SÓLIDO

Una superficie polar es menos estable que una superficie no polar, esto afecta directamente la reactividad del sólido. La presencia de un momento bipolar incrementa la energía superficial de Gibbs.

Comparando una interacción metal-superficie polar y oxígeno-superficie polar, la última es usualmente más estable porque los iones oxígeno se polarizan más fácilmente que los iones metálicos. La baja polarización de la superficie eléctrica de enlace y la energía superficial, están determinadas por el grado de insaturación o la baja coordinación de un determinado catión de la superficie, el número de enlaces involucrados y el enlace entre el catión que tiene que ser roto para formar otra superficie.

Las diferentes propiedades químicas y físicas de los óxidos y su combinación entre ellos pueden originar dos formas diferentes de interacción; las interacciones débiles en un óxido mixto, en donde se presenta la formación de cristalitas tridimensionales, con propiedades similares a lo largo del cuerpo del soporte. Y las interacciones fuertes en donde se presenta la formación de una monocapa de óxido mixto a lo largo del soporte (otro óxido), la formación de cristalitas se presenta después de la formación de la monocapa.

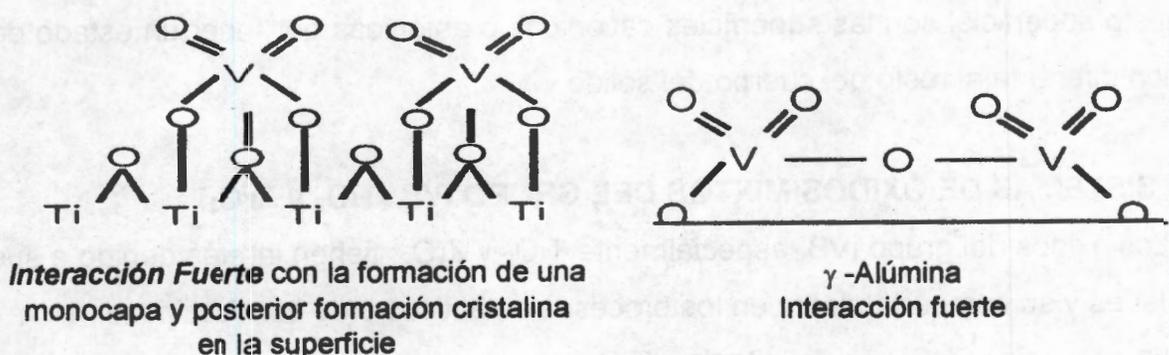


Figura 1.2., Diversas formas de interacción entre los sólidos.

La alta temperatura de tratamiento en vacío o el espurreo iónico preferentemente remueven oxígenos y los cationes cercanos de la superficie son reducidos a estados bajos de oxidación. Para óxidos que poseen vacíos los orbitales  $d$  del metal de transición central, la reducción de la superficie genera resultados no estequiométricos afectando las bandas de energía, y son estudiados por espectroscopia ultravioleta y espectroscopia de pérdida energética electrónica.

Para óxidos multicomponentes, la adición de cierto porcentaje aniónica o catiónica, se han formulado mínimo dos preguntas; si los dos componentes óxidos forman una solución sólida con la superficie y el cuerpo (en el volumen del sólido) del porcentaje catiónico; o si los componentes en la masa "bulk" forman un compuesto en donde la superficie tiene la misma estequiometría química que en el resto del cuerpo.

Ya sea que el porcentaje de superficie catiónica sea igual al porcentaje del "bulk" depende de un número de factores:

- 1).- La tensión de la superficie (o energía superficial de Gibbs) de los componentes, óxidos. El componente de menor energía tiende a ser segregado a la superficie.
- 2).- La formación de la solución sólida debido a la ubicación de las partículas iónicas o la coordinación y la simetría del ión central, y sólo una concentración menor es segregada a la superficie.
- 3).- La naturaleza del adsorbato, con baja quimisorción de energía superficial del sólido. Estas quimisorciones tienden a inducir una segregación superficial de los componentes.
- 4).- La formación de un compuesto superficial, uniformemente distribuido, con una estequiometría no tradicional. Una fuerza de inducción para la formación de un compuesto superficial son las superficies catiónicas o aniónicas por tener un estado de oxidación diferente al resto del cuerpo del sólido.

### **I.1.2. SISTEMAS DE ÓXIDOS MIXTOS DEL GRUPO IVB ( $\text{TiO}_2$ y $\text{ZrO}_2$ )**

Los óxidos del grupo IVB, especialmente  $\text{TiO}_2$  y  $\text{ZrO}_2$ , tienen interés debido a sus propiedades y su comportamiento en los procesos catalíticos o de conductividad.

La circonia ( $\text{ZrO}_2$ ) y la titania ( $\text{TiO}_2$ ) pueden encontrarse en yacimientos naturales, para la circonia en particular han sido reportados estudios sobre su aplicación tecnológica así como la determinación de sus propiedades durante los años recientes. En especial en el terreno de los cerámicos y en su aplicación dentro de los procesos químicos en donde actúa como catalizador.

La circonia es una sustancia que mejora las propiedades mecánicas de los materiales cerámicos, además de tener otras aplicaciones como censor del nivel de oxígeno, también promete considerables avances económicos particularmente en el control de la emisión de contaminantes por la combustión interna.

La producción industrial de  $ZrO_2$  se ha incrementado recientemente ya que la única fuente natural se encuentra en *Palabora en Sudáfrica*, en forma de circón que es un compuesto de óxidos minerales.

El uso de la circonia ha sido potencializada por medio de la adición de óxidos estabilizadores, principalmente de la fase cúbica, desde temperatura ambiente hasta la temperatura de fusión. Las impurezas adicionadas han sido desde:  $MgO$ ,  $CaO$ ,  $Y_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $Fe_2O_3$  entre otras.

### **I.1.3. Método Sol-gel**

#### ***Síntesis de catalizadores***

Durante la historia del desarrollo de los catalizadores, los primeros catalizadores utilizados fueron del tipo másico, en donde se tenían áreas de contacto de algunos metros cuadrados por gramo de catalizador. Posteriormente fueron introducidos los catalizadores soportados, en donde el soporte tiene la función de aumentar el área específica del metal activo, esto trajo ventajas como el inhibir la pérdida del área de contacto por efectos térmicos, minimizar la sinterización y permitir la transferencia de masa y calor. El soporte cumple una doble función; dispersa y estabiliza en pequeños cristales al metal activo en la red porosa.

Un catalizador debe reunir las siguientes características; I) buena actividad y selectividad, II) alta resistencia química al envenenamiento, III) estabilidad a cambios estructurales cristalinos, IV) estabilidad mecánica a la erosión o abrasión, V) buenas propiedades térmicas para la eliminación de transferencia de calor, VI) regenerabilidad y VII) reproducibilidad en su preparación.

Los métodos y técnicas para la obtención de los catalizadores son determinantes para obtener un catalizador con propiedades específicas; otro factor que determina las características de un catalizador es el tipo de precursor ocupado durante la síntesis y las condiciones de síntesis como son la temperatura, el medio, las relaciones molares de los reactivos, el tipo de solventes, etc.

Los principales métodos para la obtención de catalizadores son los siguientes.

1).- **Precipitación**, en donde los componentes deseados se encuentran en solución; generalmente se parte de soluciones de sales inorgánicas como los cloruros, nitratos, carbonatos o sales de amonio, y que por medio del ajuste de pH se logra el precipitado de la especie deseada.

2).- **Impregnación**, en este método los poros de un soporte son llenados con una solución de un precursor que contenga el metal o especie activa, una variante de este método es el depositar una capa o film sobre un soporte, el cual posteriormente es estabilizado por tratamientos térmicos.

3).- **Intercambio iónico**, en donde se presenta una reacción con los grupos funcionales de la superficie del sólido del soporte, por lo general grupos hidroxilos, y la especie a

intercambiar. La especie a intercambiar puede ser una sal simple o compleja que pueda generar iones en la solución.

4).- **Formación de geles inorgánicos u orgánicos**, este proceso involucra la formación de suspensiones de tipo coloidal llamados soles, los cuales constan de una dispersión de partículas con diámetro aproximado de 100Å que se van incrementando hasta la formación del gel.

Es común la formación de soles a partir de sales inorgánicas como cloruros, nitratos o derivados de sales metálicas de amonio. Al regular el pH del sistema con una base débil como el  $\text{NH}_4\text{OH}$  se forma el gel.

En este mismo método también están involucrados los precursores derivados de compuestos alcóxidos  $[\text{M}^{\text{X}+}(\text{-OR})_x]$ , por medio de una reacción de hidrólisis seguida de una condensación. La concentración de  $\text{H}_2\text{O}$  y un catalizador de hidrólisis en el medio de reacción son parámetros determinantes en la definición del tipo de gel a obtener.

### **Síntesis Sol-gel**

Durante las últimas décadas el proceso sol-gel ha ido cobrando un gran interés científico y tecnológico debido a las ventajas que ofrece sobre otros métodos para obtener materiales cerámicos, cristalinos o amorfos.<sup>48,49</sup>

El método sol-gel es básicamente la formación de redes tridimensionales de compuestos inorgánicos obtenidos a partir de la formación de una solución homogénea llamada sol (solución formada por alcóxido metálico, solvente y el catalizador de hidrólisis) formando una solución coloidal con tamaño de partícula de  $\leq 100\text{Å}$ .

En el sol se presenta la formación de partículas sin que lleguen a precipitar y que van incrementando de tamaño en función del tiempo de añejamiento hasta la formación del gel.

El secado convencional del gel obtenido por tratamiento térmico a  $70^\circ\text{C}$  produce lo que se conoce como **xerogel**, la evaporación del solvente va acompañada de una contracción considerable de la red reticular.<sup>50</sup>

Otra técnica de secado se conoce como secado supercrítico en  $\text{CO}_2$ , y el producto obtenido se conoce como **aerogel**.<sup>51</sup> El proceso de secado modifica de una manera marcada la morfología de los materiales. Los aerogeles mantienen la estructura

del gel húmedo mientras que el xerogel presenta un colapso y contracción de la estructura durante el proceso de secado.

Se ha dicho que la morfología de los aerogeles representa mayores ventajas para responder a las demandas específicas, puesto que presentan estructuras más abiertas y porosidad marcadamente alta. Las propiedades intrínsecas de los materiales afectan directamente su actividad específica, aplicable a la ingeniería catalítica.<sup>52,53,54</sup>

La catálisis es un terreno potencialmente grande para la aplicación de los materiales obtenidos por el método sol-gel, puesto que se obtienen materiales con alta porosidad y áreas específicas grandes, en comparación con los métodos tradicionales de síntesis.<sup>55</sup>

Las ventajas que el método sol-gel ofrece son las siguientes:

- 1).- Obtención de alta homogeneidad y pureza de los geles obtenidos.
- 2).- Control de la microestructura de las partículas metálicas.
- 3).- Obtención de grandes áreas superficiales BET.
- 4).- Mejoramiento o modificación de las propiedades térmicas de los materiales.
- 5).- Proporcionar mayor estabilidad a las partículas metálicas soportadas.
- 6).- Control de la porosidad de los geles.
- 7).- Se pueden introducir nuevos elementos en la red del gel.
- 8).- Se controlan las reacciones químicas de hidrólisis y condensación.
- 9).- Generación de preredes inorgánicas en solución
- 10).- Permite controlar el grado de hidroxilación del gel.

Durante la *pregelación* los alcóxidos del metal se hidrolizan y condensan dando lugar al gel. La reacción de hidrólisis ocurre cuando el alcóxido metálico se mezcla con H<sub>2</sub>O en una solución alcohólica, la cual muchas veces contiene al metal activo. Durante la reacción pueden presentarse varios tipos de intermediarios como son los oligómeros del ácido ocupado y, los oligómeros del éter, que finalmente se transforman a geles con agua de estructura.

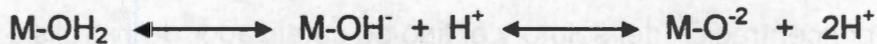
### **Precursores Sol-gel**

Los precursores más empleados pueden ser:

- a).- Soluciones acuosas de sales inorgánicas.

b).- Alcóxidos metálicos.

Para el primer caso, se parte de soluciones acuosas de **sales de tipo inorgánico** derivados de cloruros o nitratos. En las soluciones se tendrá al precursor metálico en forma de catión ( $M^{Z+}$ ) para la formación de los hidróxidos en medios acuosos del tipo  $M-OH_2$ . Debido a la polaridad del medio se debilita el enlace O-H dando lugar a las siguientes especies:



Los equilibrios durante la formación del gel son función de la carga del catión ( $Z+$ ) y de la forma de adición de una base débil (por lo general  $NH_4OH$ ) para lograr el pH de la solución deseado con la consecuente formación del gel. Generalmente existen en el medio  $H_2O$ ,  $OH^-$  y  $O^{-2}$  ligados al ión central, las especies de  $M-OH_2$  están presentes en donde la carga ( $Z+$ ) es baja, mientras que a estados de oxidación altos ( $Z+$ ) o en medios básicos las especies  $M-O$  son predominantes. A condiciones intermedias de pH se forman las especies  $M-OH$ .

Las principales propiedades de los ligantes hidroxilo es la promoción de las reacciones de condensación o policondensación. Durante el proceso de policondensación la carga total del ión disminuye progresivamente hasta llegar a un punto de carga cero a cierto pH. Los sistemas coloidales se estabilizan si el pH del sistema se mantiene cerca del punto de carga cero.

En el segundo caso, en donde los precursores son **alcóxidos orgánicos**, formados por un metal ( $M$ ) unidos a un radical alquilo ( $R$ ) a través de un átomo de oxígeno ( $M-O-R$ ). Estos son derivados de los alcoholes en donde el protón es sustituido por el átomo metálico, quedando las especies  $M^{Z+}(O-R)_Z$  llamados alcóxido metálico.

Las propiedades físicas y químicas de los alcóxidos están influenciadas por factores como el carácter iónico de enlace  $M-O$ , debido a la diferencia de la electronegatividad entre el átomo de oxígeno y el metal. El radical alquilo ( $-R$ ) también puede modificar la polaridad intrínseca del enlace  $M-O$  modificando la donación o

eliminación de la densidad electrónica de la especie R, o los posibles efectos estéricos de está.

El grado de la oligomerización o polimerización es debido a la expansión de la esfera de coordinación del metal cuando se forman los enlaces intermoleculares, y la tendencia a maximizar el número de coordinación mediante los orbitales vacíos del metal que aceptan los pares electrónicos del oxígeno que se encuentran en el medio. Sé ha reportado que la asociación del metal depende de la naturaleza del átomo metálico, pero también es determinante que grupo radical alquilo se encuentra en el medio, el solvente, la concentración del soluto y el tipo de catalizador de hidrólisis.<sup>56</sup>

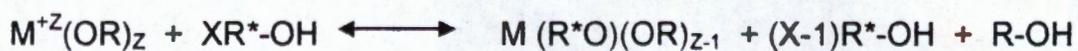
La *volatilidad* de los alcóxidos esta relacionada con los grupos radicales (-R) y la naturaleza del átomo metálico central que se encuentra afectando la polaridad del enlace M-O-R. El grado de polimerización y las fuerzas intermoleculares también afectan la volatilidad, a un alto grado de polimerización la volatilidad será menor.

También a altos grados de polimerización se incrementa la viscosidad de los sistemas, siendo está última función de la concentración del gel formado, de la solubilidad del alcóxido, de la concentración de los solventes, del catalizador de hidrólisis, y de las posibles interacciones entre las moléculas.

Los solventes utilizados por lo general son alcoholes inertes y no intervienen en el proceso químico, sin embargo suelen presentarse dos posibilidades durante la preparación de los geles.

Cuando los *alcóxidos* para la obtención del gel, son *disueltos en sus correspondientes alcoholes*, o también cuando *son disueltos en alcoholes con diferente grupo orgánico (-O-R)*.

En ambos casos el alcohol dentro del sistema interactúa con el alcóxido y puede modificar sus propiedades originales. Cuando se posee el mismo -OR en el alcóxido y en el alcohol, éste únicamente formará parte del medio durante el desarrollo del equilibrio. Pero, cuando es utilizado un alcohol con diferente -OR puede ocurrir un intercambio de grupos radicales alquilo generando una reacción de *alcohólisis*, como se muestra a continuación en el equilibrio.



En donde R es diferente a R\*

Las reacciones de alcoholisis afectan las diferentes velocidades de hidrólisis y reactividad de los precursores. La reacción sigue un mecanismo SN<sub>2</sub> y es afectada por factores estéricos.<sup>57-58</sup>

Es común que se preparen óxidos multicomponentes por el método sol gel, esto origina posibles asociaciones moleculares entre los diferentes alcóxidos como una primera etapa de la síntesis, estas asociaciones entre alcóxidos con diferentes metales son posibles cuando son capaces de ampliar el número de coordinación para formar complejos del tipo:



Los catalizadores de hidrólisis derivados de ácidos orgánicos son usados comúnmente, estos llegan a intervenir durante el proceso de gelificación debido a la posibilidad de reaccionar con el alcóxido, como se muestra a continuación:



Experimentalmente se ha encontrado que el ácido acético retarda los procesos de hidrólisis debido probablemente a la sustitución de los radicales alcoxi por los radicales de acetato derivados del ácido.

### **Etapas del proceso Sol-gel**

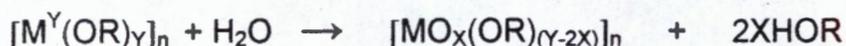
El proceso sol-gel se puede dividir principalmente en dos etapas:

- I).- Reacción de Hidrólisis.
- II).- Reacción de Condensación.

En la primera, la facilidad de reacción de los alcóxidos metálicos con el H<sub>2</sub>O es determinante para las propiedades del gel obtenido. La hidrólisis es el primer paso para que el alcóxido se transforme a un óxido teniendo como intermediario a los grupos OH<sup>-</sup>

en solución seguida de una reacción de condensación. Las dos reacciones ocurren casi de una manera simultánea por lo que es difícil describir el proceso por separado.

La cantidad de H<sub>2</sub>O en el medio es muy importante ya que determina el tipo de sólido al cual se llegará, a relaciones estequiométricas los productos poliméricos son del tipo:



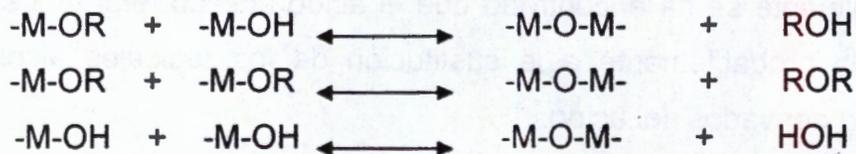
Estas especies son intermediarias para obtener los óxidos macromoleculares. El H<sub>2</sub>O aparecerá como un subproducto de la reacción, pero que participa en los equilibrios de hidrólisis.

El mecanismo de reacción es probablemente una sustitución nucleofílica bimolecular (S<sub>N</sub>2) en presencia de un catalizador básico, o una sustitución electrofílica en presencia de un catalizador ácido. De hecho es difícil separar la reacción de hidrólisis de la reacción de condensación ya que se llevan de forma simultánea formando diferentes intermediarios como los grupos etoxi (-M-OR), hidroxí (-M-OH) y metaloxanos (-M-O-M-):

#### HIDRÓLISIS



#### CONDENSACIÓN



En donde M es un metal (Si, Al, Mg, Ti, etc...) y R es un radical alquilo

En la reacción de hidrólisis, el alcóxido metálico reacciona con el agua para formar los intermediarios y durante la reacción de condensación se presenta una reacción simultánea entre los intermediarios formados durante la hidrólisis generando las redes poliméricas (-M-O-M-). Ésta última determina la estructura primaria de los geles así como sus propiedades.

Las reacciones de hidrólisis y condensación son afectadas por las condiciones de acidez del medio (pH), concentración del agua, naturaleza del solvente alcohólico

utilizado, temperatura de reflujo, tiempo de añejamiento, y velocidad de adición de los reactivos.

En medios básicos se favorece la polimerización condensando rápidamente el gel, mientras que en medios ácidos la velocidad de hidrólisis se incrementa retardando la condensación.<sup>59</sup>

## 1.2 Desarrollo experimental

La síntesis de circonia por el método sol-gel ha sido reportada por diferentes autores.

La circonia con promotores de  $\text{SO}_4^{2-}$  se comporta como un sólido con alta acidez y dependiendo de la forma de sulfatar se tienen diferentes sitios ácidos.

La influencia del soporte de circonio no está plenamente entendida en los mecanismos de sulfatación; como es el caso del comportamiento de los grupos hidroxilos en las muestras de circonia ( $\text{ZrO}_2$ ) cuando son sulfatadas. De hecho se ha reportado que cuando se lleva a cabo la sulfatación por medio de una impregnación en muestras de circonia calcinada a temperaturas superiores a  $400^\circ\text{C}$  se tiene circonia cristalina, el material resultante no presenta actividad catalítica en reacciones en donde es necesaria fuerte acidez catalítica, llegándose a establecer que el mejor material para obtener un buen sólido de gran acidez son los materiales sólidos amorfos hidroxilados.<sup>60,61,62,63,64</sup>

Se han realizado estudios para tratar de explicar este comportamiento, para esto se ha intentado demostrar la importancia de los soportes de circonia en determinar sus propiedades de acidez, estudiando diversas formas y métodos de introducción de los sulfatos en la circonia utilizando el método sol-gel. La preparación y formación del soporte de circonia han sido combinados con la inclusión de iones sulfato durante la etapa de gelificación y después secados supercrítico, llegando a establecer un comportamiento catalítico poco usual cuando los sulfatos son incluidos en el "bulk" del aerogel, más que en la superficie; como es el caso de las muestras impregnadas.<sup>65</sup>

En el presente trabajo de tesis se sintetizan geles de  $\text{ZrO}_2$  y  $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$  sol-gel, sulfatados "in situ" y por impregnación a diferente pH de hidrólisis [pH3 (HCl), pH3 ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), pH5 ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) y pH9 ( $\text{NH}_4\text{OH}$ )].

### 1.2.1 Síntesis de los geles de $ZrO_2$ por sol-gel

La síntesis de las muestras por el método sol-gel se resume en los siguientes procedimientos:

Para obtener el gel de  $ZrO_2$ -pH3- $H_2SO_4$  se utilizan 78.3 ml de n-butóxido de circonio al 76% (ALFA) mezclados en un sistema de reflujo, con 400 ml de etanol absoluto (J.T Baker), adicionando 1.6 ml de  $H_2SO_4$  al 98.0% (J.T. Baker), el sistema es agitado y puesto a reflujo a  $70^\circ C$ , transcurridas dos horas finalmente se adicionan gota a gota 8.0 ml de  $H_2O$  destilada y deionizada, para el inicio de la reacción de hidrólisis y condensación, el sistema de reflujo se mantiene hasta la formación del gel.

Para obtener el gel de  $ZrO_2$ -pH3-HCl, se utilizan 78.3 ml de n-butóxido de circonio mezclados en un sistema de reflujo con 400 ml de etanol absoluto, adicionando 2.5 ml de HCl (J.T.Baker), el sistema se mantiene en reflujo a  $70^\circ C$  con agitación constante. Después de dos horas es adicionada gota a gota 8 ml de agua destilada y deionizada, manteniendo el reflujo y la agitación del sistema hasta la gelificación.

Para obtener el gel de  $ZrO_2$ -pH5-Ac.Acético, se utilizan 78.3 ml de n-butóxido de circonio mezclados en un sistema de reflujo con 400 ml de etanol absoluto, adicionando 1.8 ml de ácido acético glacial (J.T.Baker), el sistema se mantiene en reflujo a  $70^\circ C$  con agitación constante. Después de dos horas de agitación es adicionada gota a gota 8 ml de  $H_2O$  destilada y deionizada, el sistema se mantiene en reflujo y en agitación hasta la formación del gel.

Para obtener el gel de  $ZrO_2$ -pH9- $NH_4OH$ , se utilizan 78.3 ml de n-butóxido de circonio mezclados en un sistema de reflujo con 400 ml de etanol absoluto, adicionando 3.97 ml de  $NH_4OH$  (J.T.Baker), el sistema se mantiene en reflujo a  $70^\circ C$  con agitación durante dos horas. Finalmente se adicionan gota a gota 8 ml de  $H_2O$  destilada y deionizada, el sistema se mantiene en reflujo hasta la formación del gel.

Los geles obtenidos se transvasan en un vaso de precipitado para secarse a  $80^\circ C$  en una estufa convencional a condiciones atmosféricas por 48 horas. La Tabla 1.1 resumen las cantidades utilizadas en milimoles de reactivos para la síntesis de los diferentes geles.

Una parte de los geles obtenidos es impregnada con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2M utilizando 10 ml de solución por gramo de catalizador. A estos geles se les modificada su nomenclatura de  $\text{ZrO}_2\text{-pH3-HCl}$  a  $\text{ZrO}_2\text{-S-pH3-HCl}$ , de  $\text{ZrO}_2\text{-pH5-Ac.Acético}$  a  $\text{ZrO}_2\text{-S-pH5-Ac.Acético}$  y de  $\text{ZrO}_2\text{-pH9-NH}_4\text{OH}$  a  $\text{ZrO}_2\text{-S-pH9-NH}_4\text{OH}$

Una porción de los geles es tratada térmicamente a 200, 400, 600 y 800°C en aire, a una velocidad de incremento de temperatura de un grado por minuto.

Tabla 1.1, Relaciones milimolares de solventes y reactivos para la síntesis del gel de  $\text{ZrO}_2$  modificando pH y catalizador de hidrólisis.

CATALIZADOR	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ mmol/g. cat.	$\text{Zr}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4$ mmol/g.cat	$\text{H}_2\text{O}$ mmol/g. cat.	CAT. DE HIDRÓLISIS 1.5 mmol/g. cat.
$\text{ZrO}_2\text{-pH3-HCl}$	340.6	4.1	22.22	HCl
$\text{ZrO}_2\text{-pH3-H}_2\text{SO}_4$	340.6	4.1	22.22	$\text{H}_2\text{SO}_4$
$\text{ZrO}_2\text{-pH5-Ac.Acético}$	340.6	4.1	22.22	$\text{CH}_3\text{COOH}$
$\text{ZrO}_2\text{-pH9-NH}_4\text{OH}$	340.6	4.1	22.22	$\text{NH}_4\text{OH}$

### 1.2.2 Síntesis de los geles de $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ por sol-gel

Para la síntesis de los geles de  $\text{AlcSiO}_2\text{-ZrO}_2$  por el método sol-gel se sigue el siguiente procedimiento:

Para la obtención del gel mixto  $\text{AlcSiZrO}_2\text{-pH3-HCl}$ , se siguen los pasos siguientes; por medio de dos embudos de adición se agregan 68.2 ml de TEOS  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  (ALDRICH) y en otro embudo 8 ml de n-butóxido de circonio  $\text{Zr}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4$ , (ALFA) mezclando con 400 ml etanol absoluto y 2.5 ml de HCl en el matraz de tres bocas, la adición de 8 ml de  $\text{H}_2\text{O}$  se hace lentamente para iniciar la reacción de hidrólisis, el sistema se mantiene a reflujo a 70°C hasta la obtención del gel.

Para el gel mixto  $\text{AlcSiZrO}_2\text{-pH3-H}_2\text{SO}_4$ , es el siguiente procedimiento; en dos embudos de separación se adicionan 68.2 ml de TEOS  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ , (ALDRICH) y en otro embudo 8 ml de n-butóxido de circonio  $\text{Zr}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4$ , (ALFA) mezclando con 400 ml etanol absoluto y 1.6 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  en el matraz de tres bocas, la adición de 8 ml de  $\text{H}_2\text{O}$

se hace lentamente para iniciar la reacción de hidrólisis, el sistema se mantiene en reflujo a 70°C y agitación constante hasta la obtención del gel.

En la síntesis del gel mixto **AlcSiZrO<sub>2</sub>-pH5-Ac.Acético**, se utilizan dos embudos de adición en el primero se agregan 68.2 ml de TEOS Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> (ALDRICH) y en el otro embudo 8 ml de n-butóxido de circonio Zr(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O)<sub>4</sub>, (ALFA) mezclando con 400 ml etanol absoluto y 1.8 ml de ácido acético en el matraz de tres bocas, la adición gota a gota de 8 ml de H<sub>2</sub>O de una manera lenta para iniciar la reacción de hidrólisis, el sistema se mantiene en reflujo a 70°C hasta la obtención del gel.

Finalmente, para la obtención del gel **AlcSiZrO<sub>2</sub>-pH9-NH<sub>4</sub>OH**, se mezclan por medio de dos embudos de adición 68.2 ml de TEOS (Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>, ALDRICH) y en otro embudo 8 ml de n-butóxido de circonio (Zr(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O)<sub>4</sub>, ALFA) con 400 ml etanol absoluto y 3.9 ml de NH<sub>4</sub>OH en el matraz de tres bocas, la adición de 8 ml de H<sub>2</sub>O se hace lentamente gota a gota para iniciar la reacción de hidrólisis, manteniendo el reflujo a 70°C hasta la obtención del gel.

Las proporciones de reactivos para las muestras obtenidas se encuentran resumidas en la Tabla 1.2.

Tabla 1.2, Relaciones milimolares de solventes y reactivos para la síntesis de los gélidos de SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>, utilizando como precursor de n-butóxido de circonio, modificando los catalizadores de hidrólisis.

CATALIZADOR	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH mmol/g. cat.	Zr(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O) <sub>4</sub> mmol/g.cat	Si(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> mmol/g.cat	H <sub>2</sub> O mmol/g. cat.	CAT. DE HIDRÓLISIS 1.5 mmol/g.cat.
AlcSiZrO <sub>2</sub> -pH3- HCl	340.6	0.83	14.9	22.22	HCl
AlcSiZrO <sub>2</sub> -pH3- H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	340.6	0.83	14.9	22.22	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
AlcSiZrO <sub>2</sub> -pH5- Ac.Acético	340.6	0.83	14.9	22.22	CH <sub>3</sub> COOH
AlcSiZrO <sub>2</sub> -pH9- NH <sub>4</sub> OH	340.6	0.83	14.9	22.22	NH <sub>4</sub> OH

Los geles obtenidos son secados a 80°C en una estufa convencional a condiciones atmosféricas por 48 horas. La Tabla 1.2 resumen las cantidades utilizadas en milimoles de reactivos por gramo de catalizador durante la síntesis de los geles.

Una parte de los geles obtenidos es impregnada con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2M utilizando 10 ml de solución por gramo de catalizador. A estos geles se les modificada su nomenclatura de AlcSiZrO<sub>2</sub>-pH3-HCl a AlcSiZrO<sub>2</sub>-S-pH3-HCl, de AlcSiZrO<sub>2</sub>-pH5-Ac.Acético a AlcSiZrO<sub>2</sub>-S-pH5-Ac.Acético y de ZrO<sub>2</sub>-pH9-NH<sub>4</sub>OH a AlcSiZrO<sub>2</sub>-S-pH9-NH<sub>4</sub>OH

Una porción de los geles es tratada térmicamente a 200, 400, 600 y 800°C en aire, con incremento de un grado por minuto.

Para la síntesis de los geles de AcAcSiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> por el método sol-gel el procedimiento es similar al mencionado arriba, modificando la cantidad de 0.83 mmol de Zr(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O)<sub>4</sub>, por 0.81 mmol/g.cat de acetilacetato de circonio (CH<sub>3</sub>COCH=C(O-)CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Zr, ALDRICH. Las relaciones milimolares por gramo de catalizador se muestran en la Tabla 1.3

Tabla 1.3, Relaciones milimolares de solventes y reactivos para la síntesis de los geles de SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>, utilizando como precursor acetilacetato de circonio, modificando los catalizadores de hidrólisis.

CATALIZADOR	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH mmol/g. cat.	[CH <sub>3</sub> COCH=C(O-)CH <sub>3</sub> ] <sub>4</sub> Zr mmol/g.cat	Si(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> mmol/g.cat	H <sub>2</sub> O mmol/g. cat.	CAT.DE HIDRÓLISIS 1.5 mmol/g. cat.
AcAcSiZrO <sub>2</sub> -pH3-HCl	340.6	0.81	14.9	22.22	HCl
AcAcSiZrO <sub>2</sub> -pH3-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	340.6	0.81	14.9	22.22	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
AcAcSiZrO <sub>2</sub> -pH5-Ac.Acético	340.6	0.81	14.9	22.22	CH <sub>3</sub> COOH
AcAcSiZrO <sub>2</sub> -pH9-NH <sub>4</sub> OH	340.6	0.81	14.9	22.22	NH <sub>4</sub> OH

Una parte de los geles obtenidos es impregnada con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2M utilizando 10 ml de solución por gramo de catalizador. A estos geles se les modificada su nomenclatura de AcAcSiZrO<sub>2</sub>-pH3-HCl a AcAcSiZrO<sub>2</sub>-S-pH3-HCl, de AcAcSiZrO<sub>2</sub>-pH5-Ac.Acético

a  $\text{AcAcSiZrO}_2\text{-S-pH5-Ac.Acético}$  y de  $\text{AcAcSi ZrO}_2\text{-pH9-NH}_4\text{OH}$  a  $\text{AcAcSiZrO}_2\text{-S-pH9-NH}_4\text{OH}$ .

Una parte de los geles es calcinada a 200, 400, 600 y 800°C en aire, con incremento de un grado por minuto.

### 1.3 Resultados y discusión

En las Tablas 1.1, 1.2 y 1.3, se observan los geles de  $\text{ZrO}_2$  que se sintetizaron a diferentes pHs, además de los catalizadores (llamados catalizadores de hidrólisis) utilizados en la síntesis de los sólidos sol-gel.

Se observó que a pH 9 la reacción de síntesis se llevó a cabo de una forma mucho más rápida. En el momento de estar adicionando el alcóxido a la solución de síntesis, inmediatamente se observó la formación del sólido, dificultando el manejo de este tipo de soluciones y consecuentemente el control y manejo de los parámetros de síntesis.

Cuando se efectúa la gelación a pH 3 está se hace más lenta y se pueden controlar con mayor eficacia los parámetros que afectan al gel obtenido. El proceso de adición del alcóxido es sencillo y la agitación se mantiene constante. El proceso de gelificación es lento de tal forma que la turbidez de la solución se empieza apreciar después de 5 a 7 horas. El sistema de reflujo se mantiene para asegurar que se establecen los equilibrios a una temperatura de 70°C.

Cuando se trabajó a pH5 el proceso de gelación se realizó más lento que a pH 3. Esto implica que el proceso cinético es afectado por la presencia de ácido acético. Esto queda explicado debido a una sustitución de los radicales alcóxido por el radical orgánico acetato, como se muestra a continuación.



Por lo tanto, era de esperarse un decremento en la velocidad de gelación cuando se ocupa acetilacetato de circonio, el cual está constituido por un grupo radical dicetónico, para los sistemas mixtos  $\text{AcAcSi-ZrO}_2$ .

El sistema  $ZrO_2$  presentó una mayor velocidad de gelación respecto a los sistemas  $SiO_2-ZrO_2$ .

## CAPITULO II

### ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA) Y ANÁLISIS CALORIMÉTRICO DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)

#### II.1 Introducción

Estos estudios están basados en la relación dinámica entre los intervalos de cambio de temperaturas y las características implícitas de cada sistema estudiado, como puede ser la modificación de la masa, calores de reacción, modificaciones estructurales y volumen. Los análisis posibles que se pueden seguir son las siguientes.

Análisis Térmico Gravimétricos (TGA), Análisis Térmico Diferencial (DTA) y Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

En los análisis de TGA se determina la variación de la masa de una forma continua a medida que se incrementa la temperatura desde condiciones ambientales hasta temperaturas cercanas a  $1000^{\circ}\text{C}$ , proporcionando información cuantitativa y cualitativa acerca de las posibles causas que originan las disminuciones de masa.

Además estos termogramas dan información de los posibles mecanismos de descomposición o modificación estructural de las muestras analizadas.

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  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , SiC, Vidrio...) y la muestra. Tanto la muestra como la referencia se tratan con igual incremento de temperatura de forma continua.

Por otro lado, cuando se forma un enlace, el proceso es exotérmico ( $\Delta H$  negativo), y se considera como una reacción favorecida.

Los procesos físicos endotérmicos incluyen deshidroxilación, vaporización, sublimación y desorción. Sin embargo, la adsorción por lo general es un proceso con características exotérmicas. Las transiciones cristalinas son exotérmicas.

El área de cada señal puede estar dada por la siguiente relación:

$$A = Gm\Delta H/K$$

$$A = K'(\Delta H)$$

A partir de la década de los años 70's aparecieron trabajos sobre Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) orientados a la interpretación teórica con respecto a los

Análisis Termodiferenciales (DTA). Estas técnicas de caracterización han sido modernizadas y son aplicadas a derivados del petróleo, plásticos, sistemas biológicos, complejos metálicos, catálisis y a muchos otros campos de la ciencia.

El amplio uso de estas técnicas ha ocasionado que la IUPAC de las definiciones para estos procesos sobre la nomenclatura.<sup>66</sup> Según el sistema de tratamiento se pueden clasificar en tres tipos:

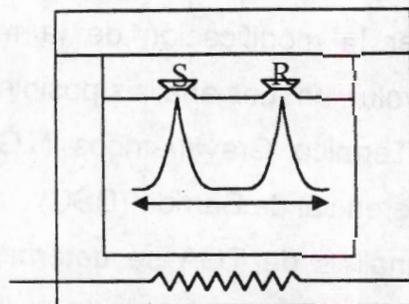
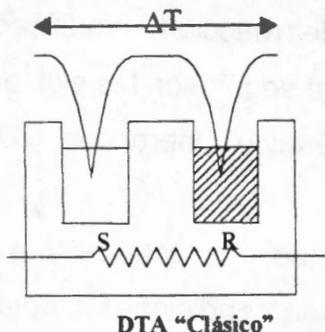


Figura 2.1, DTA "Clásico"

Figura 2.2, DTA "Boersma"

Los DTA clásico y Boersma, Figura 2.1 y 2.2 respectivamente, poseen una única fuente de calor, los sensores se encuentran dentro de los materiales y de referencia (clásico), o lo más cerca posible (Boersma), registrándose una diferencia de temperaturas ( $\Delta T = T_S - T_R$ ) entre la muestra (S) y la referencia (R) con respecto al tiempo;  $\Delta T$  puede ser proporcional al cambio de entalpía, a la capacidad calorífica y a la resistencia térmica total al flujo calorífico (R).

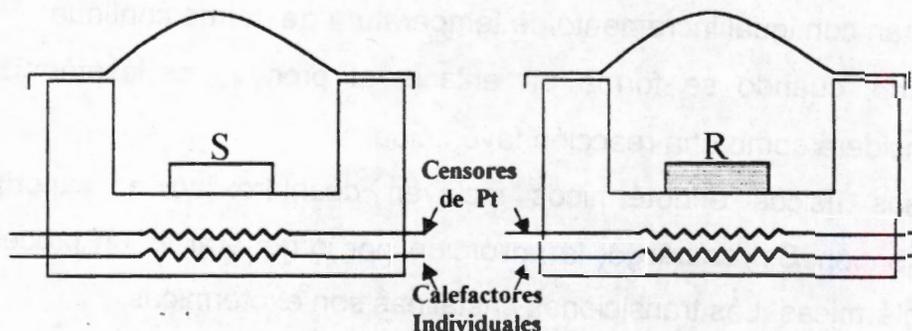


Figura 2.3, Sistema DSC

La diferencia entre los sistemas DTA vistos anteriormente, y el sistema DSC consiste en que la muestra (S) y la referencia (R) se calientan por calefactores individuales, empleando el principio de "balance nulo" de temperatura este sistema está dividido en dos bucles distintos, el primero controla la temperatura media, de forma que

la temperatura de la muestra y la referencia se incrementan de una forma predeterminada, que es registrada. El segundo bucle tiene la función de que si se produce una variación de temperatura ( $\Delta H=+$  ó  $\Delta H=-$ ) entre (S) y (R) se modificará la potencia de entrada para contrarrestar la diferencia, éste es el principio de "balance nulo". Manteniendo la temperatura igual entre la muestra y la referencia mediante el ajuste del suministro de calor. La diferencia calorífica de la muestra respecto a la referencia con respecto a la temperatura se registra ( $dH/dt$ ).

Cuando un material pasa por un cambio de estado físico, como una fusión o una transformación cristalina de una forma a otra, o cuando reacciona químicamente, tiene lugar una absorción a un desprendimiento de calor. Muchos de los procesos mencionados más arriba pueden ser ocasionados por el incremento de la temperatura.

Los sistemas calorimétricos diferenciales de barrido están diseñados para medir las entalpías de estos procesos, midiendo el flujo de calor diferencial requerido para mantener una muestra del material, y una referencia inerte a la misma temperatura. Esta temperatura está normalmente programada para barrer un rango de temperatura aumentando linealmente a una velocidad preestablecida.

Estos sistemas también están diseñados para medir capacidades caloríficas, la difusión térmica y pureza de las muestras sólidas. Además, puede utilizarse para facilitar información sobre diagramas de fase y para proporcionar datos cinéticos.

### **II.1.1 Estudios Calorimétricos de $ZrO_2$ y $ZrO_2-SO_4^{-2}$**

Sé ha reportado que los grupos sulfatos en las muestras de  $ZrO_2-SO_4^{-2}$  se descomponen en  $SO_2$  por oxidación a temperaturas cercanas a  $650^{\circ}C$ . La descomposición por reducción de la misma muestra ocurre a temperaturas menores a  $450^{\circ}C$  con la pérdida de  $H_2S$  y  $H_2O$ .<sup>67</sup>

D.A.Ward y E.I.Ko<sup>68</sup>, realizaron estudios sobre muestras de  $ZrO_2$  obtenidas por el método sol-gel, las muestras fueron secadas en condiciones supercríticas, y posteriormente tratadas a  $110$  y  $500^{\circ}C$  para su caracterización. Se observa que la calcinación afecta notablemente a la muestra final cuando ésta es impregnada con sulfatos. Para las muestras calcinadas a  $110^{\circ}C$  e impregnadas con  $H_2SO_4$ , encontraron que la pérdida de sulfatos se presenta entre  $600$  y  $800^{\circ}C$ , temperatura a la cual se observa un pico exotérmico bien definido. Sin embargo, cuando las muestras fueron calcinadas a  $500^{\circ}C$  y posteriormente sulfatadas, en TGA se observa un pico ancho que va desde  $600$  a  $1000^{\circ}C$ , y esto es explicado como una descomposición de los grupos sulfatos de la superficie del sólido. Por consiguiente, dependiendo de la forma de impregnación y las condiciones de tratamiento térmico se tendrán las desorciones de sulfatos o su descomposición.

Así mismo, se ha reportado que la temperatura de activación de las muestras de  $ZrO_2$  en una reacción de oxidación en presencia de oxígeno se logra a una temperatura de  $400^{\circ}C$  durante 2 horas, logrando obtener la máxima actividad del catalizador. En el proceso inverso; la reducción de la muestra en presencia de hidrógeno se logra a  $500^{\circ}C$ , con la consecuente pérdida de la actividad debido a la pérdida de los grupos sulfatos que son los responsables de la actividad catalítica.<sup>69</sup>

Otros estudios que refuerzan los fenómenos que se suceden en los sólidos, son los análisis por Temperatura Programada de Reducción (TPR). En los óxidos de circonio sulfatados se ha podido establecer el inicio del proceso de reducción a una temperatura de  $300^{\circ}C$  alcanzando un máximo de reducción a  $500^{\circ}C$  y finaliza hasta los  $600^{\circ}C$ , con la consecuente pérdida de los grupos sulfatos en forma de  $SO_2$  y  $H_2S$ . Sin embargo, cuando contiene Pt las bandas de TPR se desplazan hasta  $520^{\circ}C$ , el máximo de reducción se logra a  $680^{\circ}C$  y finaliza a  $710^{\circ}C$ .<sup>70</sup>

T. López y col.<sup>71</sup>, han realizado estudios TGA y DSC sobre geles de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  (1.3, 4 y 6.7% en peso) a pH 3 y 9, encontrando que a bajas temperaturas de calcinación (250-600°C) se ve una señal exotérmica que corresponde a cambios del estado amorfo a la fase cristalina tetragonal de  $\text{ZrO}_2$ . A temperaturas superiores a los 800°C, nuevamente se presenta otra señal exotérmica y es atribuida a la transición de la fase tetragonal a la monoclinica. En este mismo trabajo, las pérdidas de masa a temperaturas inferiores a los 260°C son atribuidas a la desorción de agua, etanol y residuos orgánicos presentes en el gel, además de la pérdida de grupos silanoles ( $\equiv\text{Si-OH}$ ) fuertemente enlazados, esta última pérdida de masa se presenta a temperaturas cercanas a los 240°C. La deshidroxilación parcial del  $\text{SiO}_2$  se lleva a cabo en el intervalo de temperatura de 200-300°C. Este comportamiento de pérdida de masa de los sólidos va acompañado por lo regular de hombros endotérmicos, esto implica el consumo de energía para la desorción de impurezas. Sólo una pérdida de masa con propiedades exotérmicas se presenta en esta serie de muestras a 220°C, que se atribuye a la carbonización de grupos etóxi, del alcóxido metálico.

## II.2 Desarrollo experimental

Las muestras fueron sometidas a tratamiento térmico a una velocidad de calentamiento de 4° por minuto desde temperatura ambiente a 1000°C en atmósfera de aire. Se utilizó un equipo Dupont Model 950.

## II.3 Resultados y discusión

### II.3.1 Análisis DTA y DSC en geles de $ZrO_2$ .

En las siguientes figuras se muestran los resultados de los estudios de DTA y DSC, para los geles de  $ZrO_2$ .

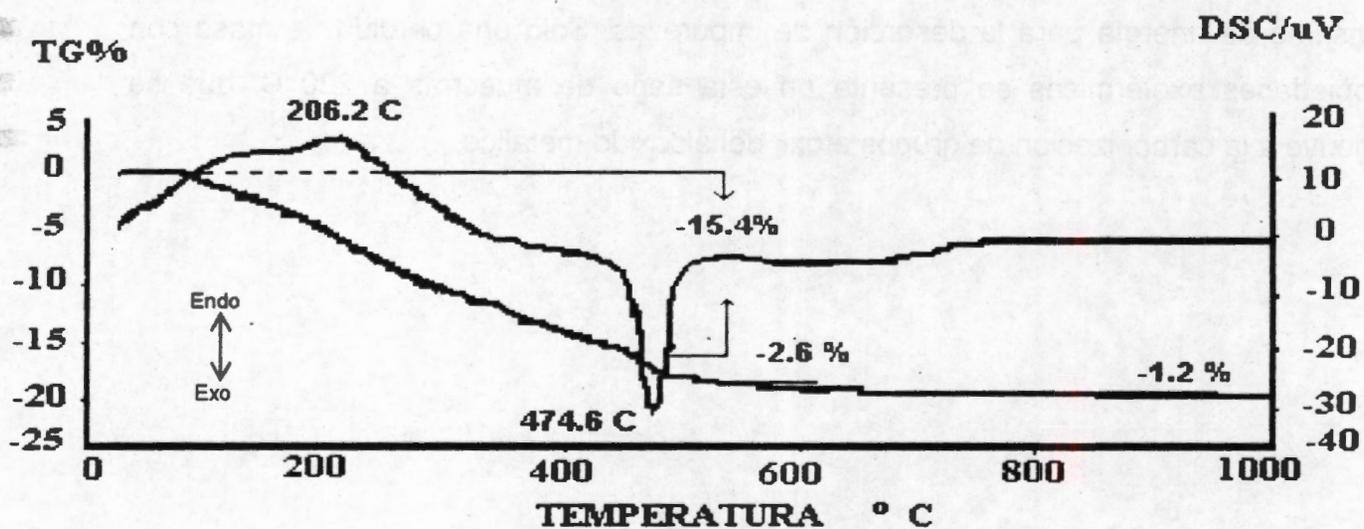


Figura 2.4., Termograma TG% y DSC para el gel de  $ZrO_2$ -pH3-HCl de 25 a 1000°C

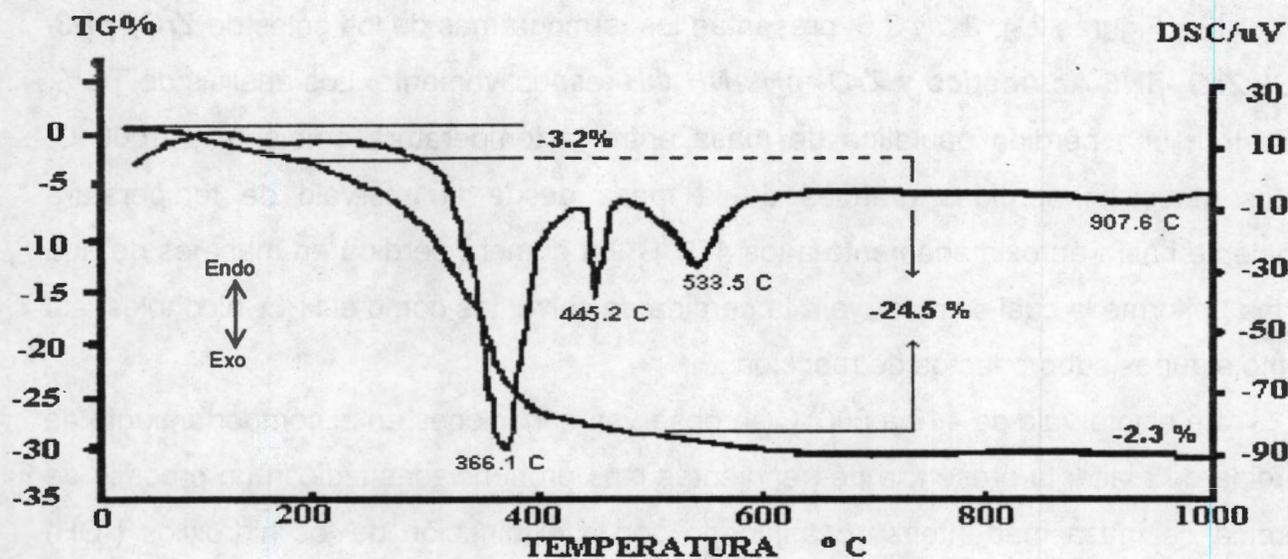


Figura 2.5., Termograma TG% y DSC para el gel de  $ZrO_2$ -pH5-Ac.Acético de 25 a  $1000^{\circ}C$

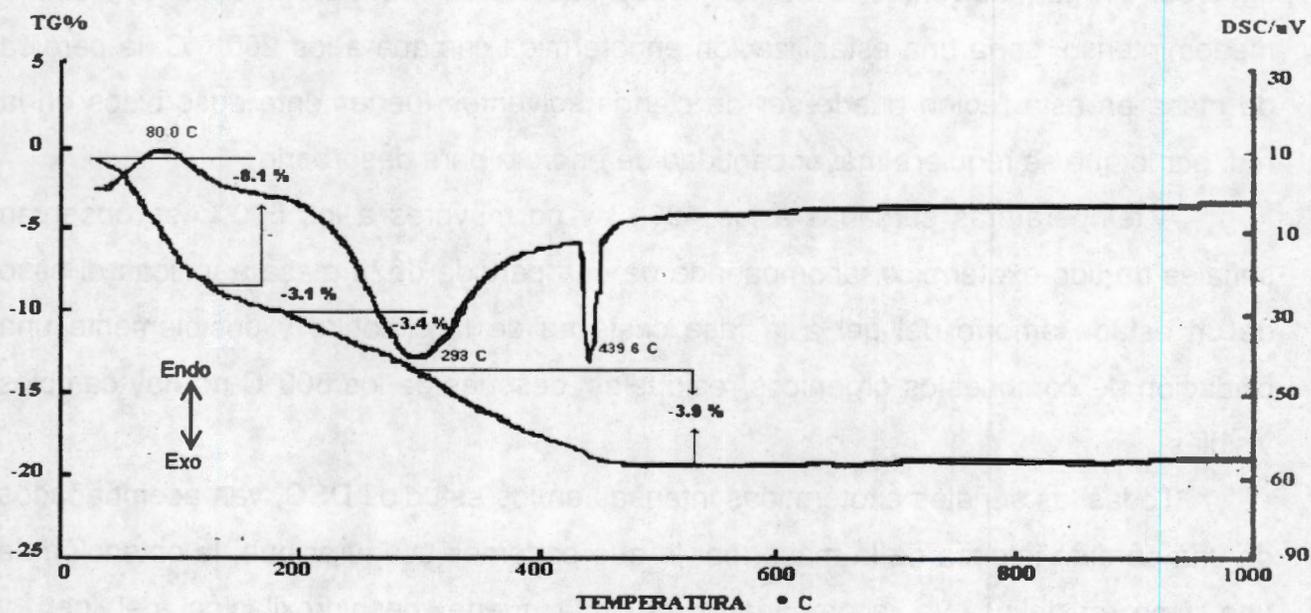


Figura.2.6., Termograma TG% y DSC para el gel  $ZrO_2$ -pH9- $NH_4OH$ , de 25 a  $1000^{\circ}C$

Las Figuras 2.4, 2.5 y 2.6 presentan los termogramas de los geles de **ZrO<sub>2</sub>-pH3-HCl**, **ZrO<sub>2</sub>-pH5-Ac.Acético** y **ZrO<sub>2</sub>-pH9-NH<sub>4</sub>OH** respectivamente. Los análisis de TG%, muestran una pérdida paulatina de masa entre la temperatura ambiente a 1000°C. Éstos muestran pérdidas grandes de la masa desde el intervalo de temperatura ambiente hasta aproximadamente a los 470°C. La primera pérdida en masa es de una forma uniforme la cual se atribuye a la pérdida de solventes como el H<sub>2</sub>O, alcoholes, así como algunos subproductos de reacción.

En el intervalo de 410 a 500°C se observan variaciones en el comportamiento de pérdida de masa, la presencia de pendientes más pronunciadas indican un proceso de pérdida de masa más intenso ocasionado por la eliminación de los hidroxilos (-OH) fuertemente enlazados al gel.

En los termogramas **DSC** se observan dos hombros de tipo endotérmico en el intervalo de temperatura ambiente y hasta 300°C. El primer hombro endotérmico se presenta cerca de los 100°C que se atribuye a la energía necesaria consumida para desorber el agua, solventes, el etanol y subproductos de reacción. El segundo hombro menos intenso, sería una estabilización endotérmica cercana a los 200 ° C, la pérdida de masa en esta región puede ser de ciertos solventes fuertemente adsorbidos en la red, por lo que se requiere mayor cantidad de energía para desorberlo.

A temperaturas cercanas a los 400°C y no mayores a los 600°C se observan señales de tipo exotérmico, acompañado de una pérdida de la masa e indican el paso de un estado amorfo del gel a la fase cristalina de la circonia, y posiblemente una oxidación de compuestos orgánicos residuales, después de los 600°C no hay cambios visibles.

Todas las señales exotérmicas intensas en los estudios **DSC**, van acompañados de una pérdida intensa de la masa, por lo que podemos asegurar que; la obtención de una fase cristalina va acompañado de una fuerte deshidroxilación del gel, y dependiendo del catalizador de hidrólisis la cristalización se llevara en varias etapas siguiendo el orden del estado amorfo al estado tetraédrica y finalmente el estado monoclinico. Por otro lado, esta misma señal intensa de tipo endotérmicas se desplaza a menores temperaturas (474, 366 y 293°C) a medida que se incremento el pH de hidrólisis durante la gelificación, por lo que existe un efecto del catalizador de hidrólisis

sobre la temperatura de obtención de la fase cristalina. La presencia de nuevos hombros exotérmicos a temperaturas superiores, indican que coexisten fases cristalinas en el material y que éstas evolucionan a una nueva fase cristalina con el incremento de la temperatura.

### II.3.2 Análisis DTA y DSC en geles de $ZrO_2-SO_4^{-2}$

Cuando los geles de  $ZrO_2$  han sido sulfatados con una solución de  $H_2SO_4$  2M, les son practicados los estudios de TG y DSC; los resultados son mostrados a continuación.

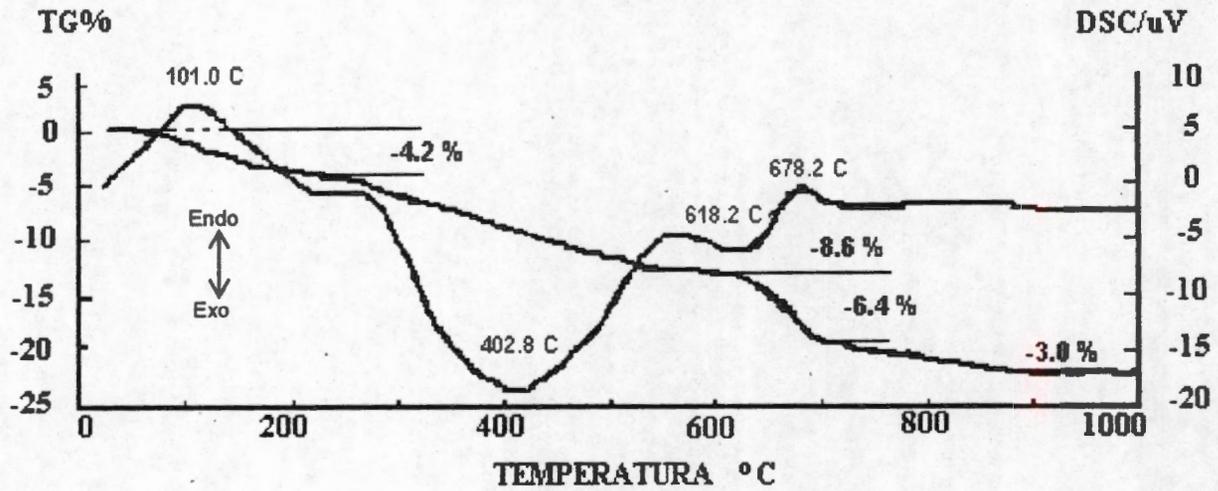


Figura 2.7, Termograma TG% y DSC para el gel de  $ZrO_2-pH_3-H_2SO_4$ , de 25 a  $1000^{\circ}C$

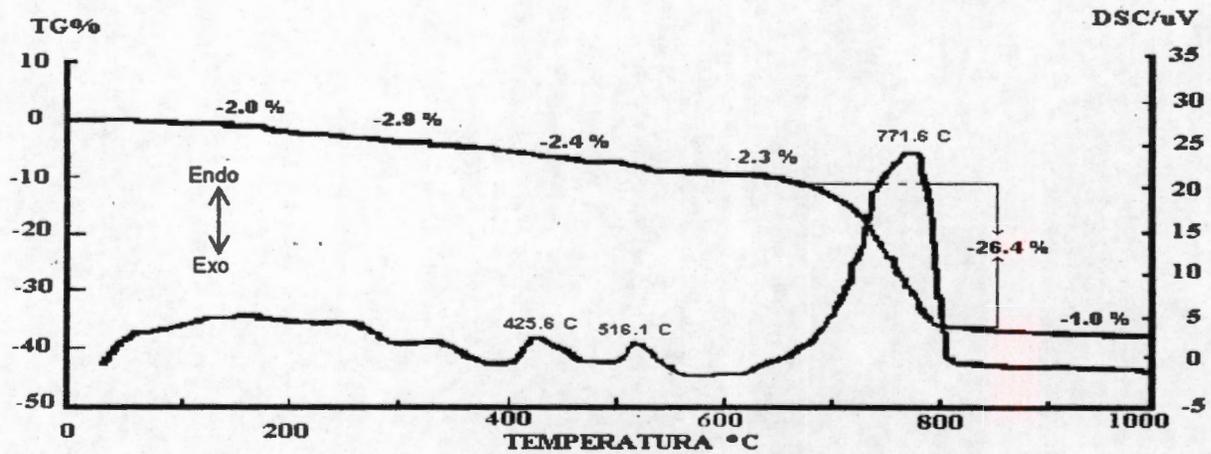


Figura 2.8, Termograma TG% y DSC en el gel  $ZrO_2-S-pH_3-HCl$ , de 25 a  $1000^{\circ}C$

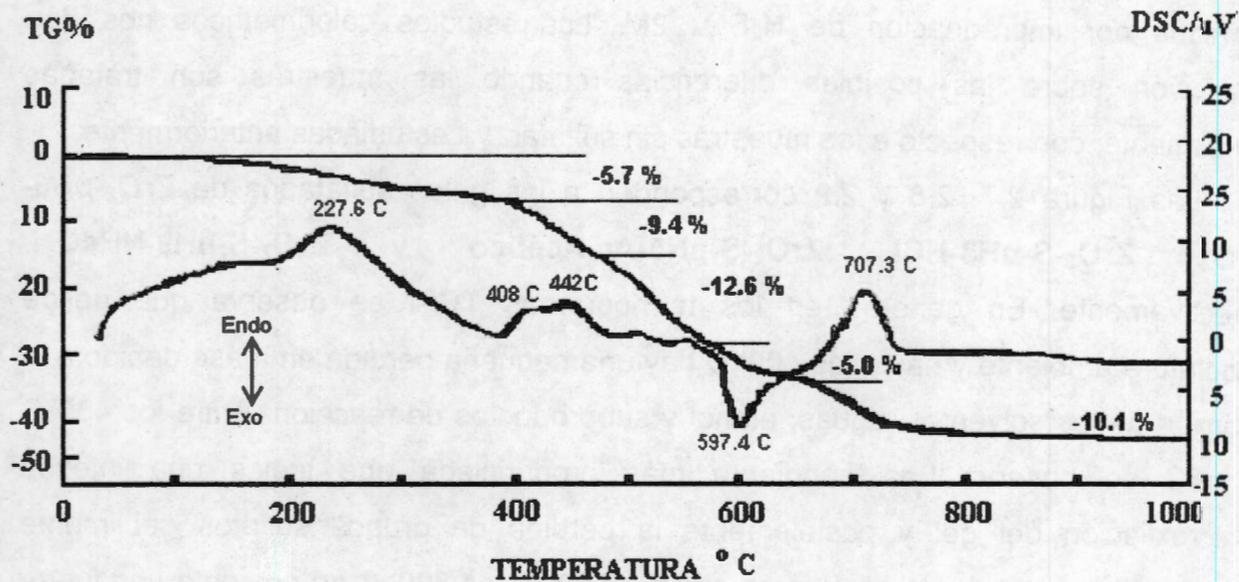


Figura 2.9., Termograma TG% y DSC para el gel de ZrO<sub>2</sub>-S-pH5-Ac.Acético, de 25 a 1000°C

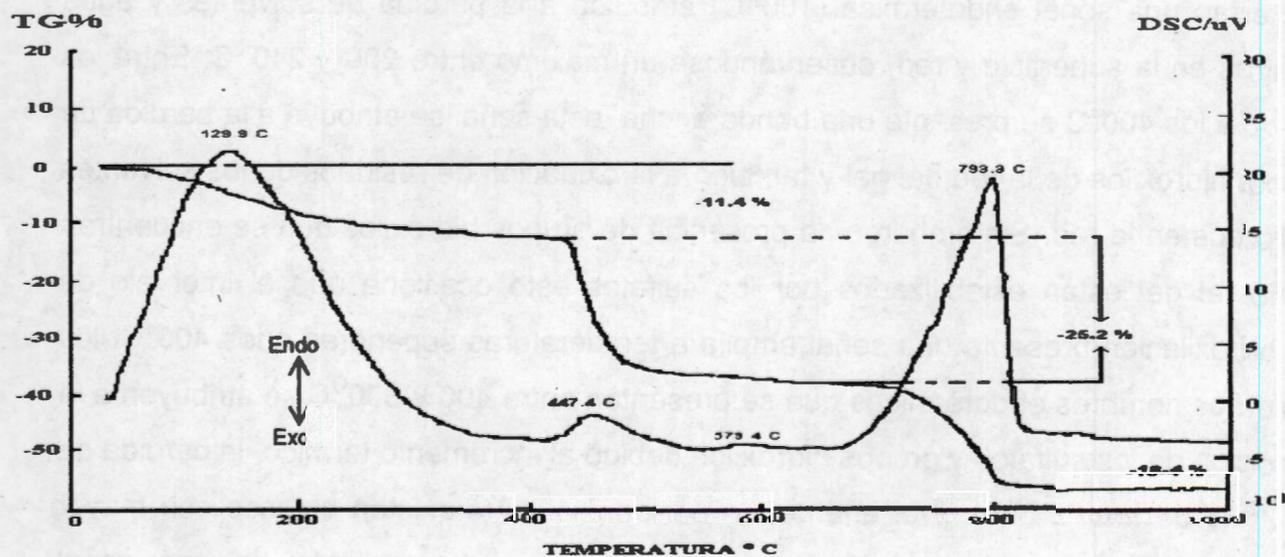


Figura 2.10, Termograma TG% y DSC para el gel ZrO<sub>2</sub>-S-pH9-NH<sub>4</sub>OH, de 25 a 1000°C

Es de gran interés estudiar como son afectados los xerogeles, cuando son sulfatados por impregnación de  $H_2SO_4$  2M. Los estudios calorimétricos nos dan información sobre las posibles diferencias cuando las muestras son tratadas térmicamente; con respecto a las muestras sin sulfatar, ya estudiadas anteriormente.

Las Figura 2.7, 2.8 y 2.9 corresponden a los geles sulfatados de **ZrO<sub>2</sub>-pH3-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**, **ZrO<sub>2</sub>-S-pH3-HCl**, **ZrO<sub>2</sub>-S-pH5-Ac.Acético** y **ZrO<sub>2</sub>-S-pH9-NH<sub>4</sub>OH**, respectivamente. En general, en los termogramas TG% se observa que desde temperatura ambiente y hasta los 400°C hay una pequeña pérdida en masa debido a la desorción de los solventes, aguas, etanol y subproductos de reacción. Entre los 400°C y 600°C se observa una pendiente más pronunciada que indica una intensa deshidroxilación del gel y posiblemente la pérdida de grupos sulfatos débilmente enlazados. A temperaturas superiores entre los 600 y los 800°C se presenta una fuerte pérdida en masa ocasionada por la eliminación de los sulfatos enlazados fuertemente en la superficie. Finalmente, a temperaturas superiores se estabiliza la pérdida de masa lentamente.

En los termogramas DSC se observa que; al inicio de los tratamientos térmicos presentan una señal endotérmica (100°C) atribuida a la pérdida de solventes y agua ocluidos en la superficie y red, observándose un máximo entre 200 y 240°C. Entre los 300°C a los 400°C se presenta una banda ancha, esta señal se atribuye a la pérdida de grupos hidroxilos de la red del gel y también a la oxidación de residuos de los solventes atrapados en la red. Sin embargo, la presencia de grupos hidroxilos que se encuentran unidos al gel están estabilizados por los sulfatos esto ocasiona que el intervalo de deshidroxilación presente una señal amplia a temperaturas superiores a los 400°C, los pequeños hombros endotérmicos que se presentan entre 400 y 600°C se atribuyen a la desorción de los sulfatos y grupos hidroxilos debido al incremento térmico, la pérdida de  $SO_4^{2-}$  no es total a bajo nivel energético por consiguiente existen enlaces con mayor energía de enlace. La última pérdida de masa va acompañada de una señal endotérmica intensa, ocasionada por la eliminación de los sulfatos fuertemente enlazados al gel, para romper los enlaces es necesaria mayor temperatura y éstos se van eliminando lentamente hasta quedar el gel sin grupos sulfatos anclados en la superficie.

Las figuras 2.7 y 2.8, hidrolizadas en medios ácidos a pH3 tienen una pérdida paulatina de la masa posiblemente por la estabilización de los grupos hidroxí hasta los 600°C, la pérdida de los sulfatos es a 678 y 771°C respectivamente corresponde a un hombro endotérmico y un descenso repentino en la gráfica de TG% por la pérdida de la masa. Para las figuras 2.9 y 2.10 corresponden a los geles hidrolizados a pH5 y pH9 respectivamente, ambos tienen una pérdida de masa intensa en el intervalo de temperaturas entre los 400 y 600°C y especialmente el de pH9, por lo que podemos considerar que los geles obtenidos si son afectados por la forma en la cual fueron sintetizados y posiblemente relacionados directamente con sus propiedades texturales de cada uno de los materiales obtenidos. Finalmente los hombros endotérmicos presentes a 707 y 793°C para cada uno de los geles, son debido a la pérdida de los grupos sulfatos, la figura 2.10 corresponde al gel sulfatado de pH9 y posee el valor de temperatura más grande de la pérdida de los sulfatos, a 793°C.

Es importante resaltar que no se observan hombros exotérmicos agudos y bien definidos que indique un cambio de fase del estado amorfo al cristalino, posiblemente la pérdida de sulfatos esté acompañada de la obtención de la fase cristalina, la cual se encuentra enmascarada por la pérdida de los sulfatos.

## II Bis.- Estudios Calorimétricos de TGA y DSC sobre los geles de $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$

### II Bis. 1 Geles de $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ al 10% en $\text{ZrO}_2$ con n-butóxido de circonio

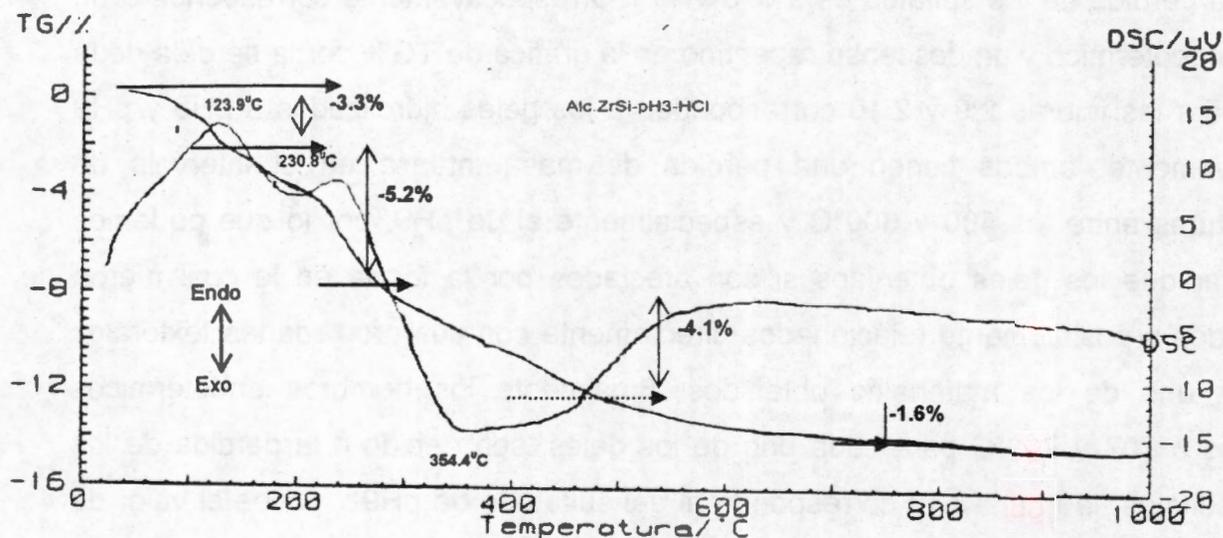


Figura IIbis.1, Termogramas TG% y DSC, para el gel de  $\text{AlcZrSiO}_2\text{-pH}_3\text{-HCl}$ , de 25 a  $1000^\circ\text{C}$ .

En la Figura IIbis.1, para el gel de  $\text{AlcSiZrO}_2\text{-pH}_3\text{-HCl}$ , el estudio muestra una pérdida de masa de 3.3% desde temperatura ambiente a  $123^\circ\text{C}$ , atribuida a la pérdida de humedad presente en el gel, por arriba de los  $200^\circ\text{C}$  se observa un hombro en donde se pierde el 5.2% en masa del sólido debido a pérdida de solventes ocluidos en la red del sólido como alcoholes y silanoles, finalmente a temperaturas superiores a los  $300^\circ\text{C}$  se presenta una pérdida paulatina en masa del 5.7% estabilizándose el gel.

En el estudio de DSC, a  $123^\circ\text{C}$  se observa una absorción de calor para la desorción de la humedad y algunos solventes que se encuentran en la superficie, otro hombro se observa a  $230^\circ\text{C}$  con un consumo de energía necesaria para desorber solventes ocluidos así como una deshidroxilación parcial del gel, a los  $354^\circ\text{C}$  se observa un hombro ancho de tipo exotérmico debido a la oxidación de hidrocarburos atrapados en la red del gel así como la deshidroxilación que va acompañada de una pérdida de masa. Finalmente, se presenta una estabilización del gel. En estos geles no se observa ninguna señal que nos indique la obtención de alguna fase cristalina.

Los geles de  $\text{AlcSiZrO}_2$  sulfatados son estudiados por análisis de TGA y DSC, los resultados se muestran a continuación:

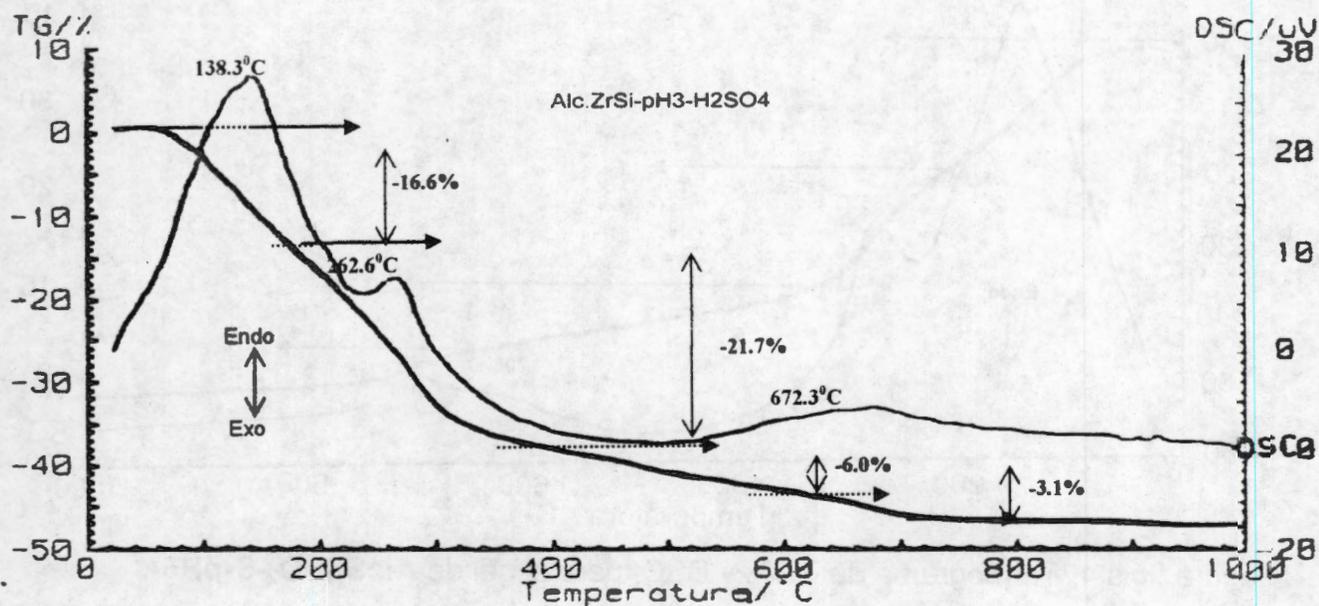


Figura Ibis.2, Termograma de TG% y DSC para el gel de  $\text{AlcSiZrO}_2$ -pH<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, de 25 a 1000°C

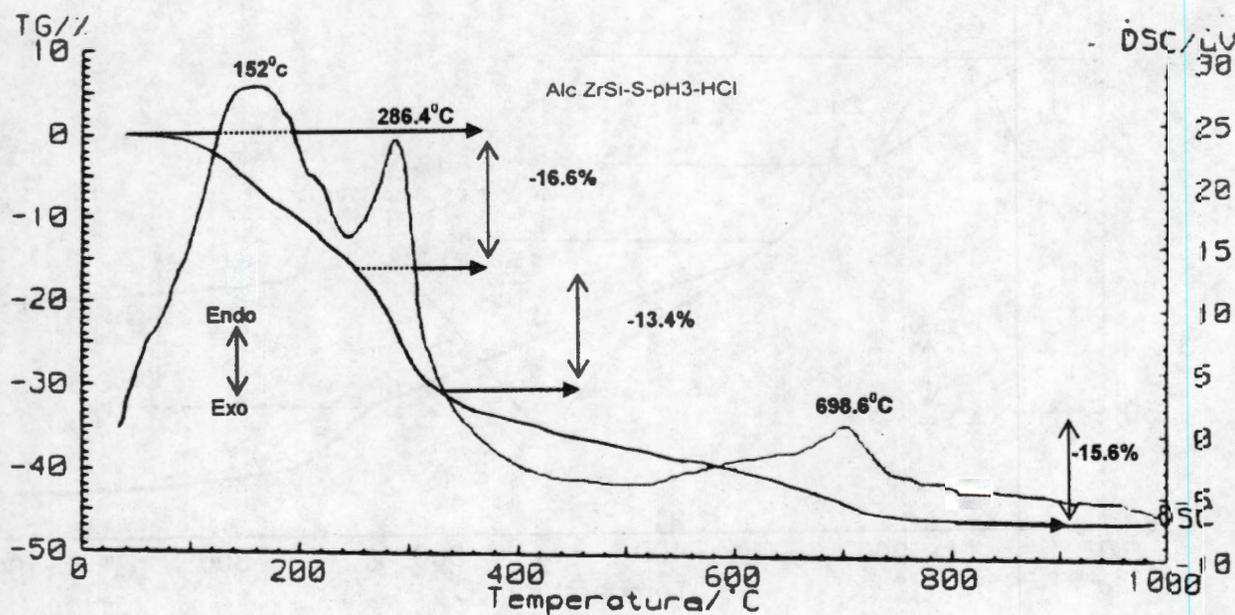


Figura Ibis.3, Termograma de TG% y DSC, para el gel de  $\text{AlcSiZrO}_2$ -S-pH<sub>3</sub>-HCl, de 25 a 1000°C

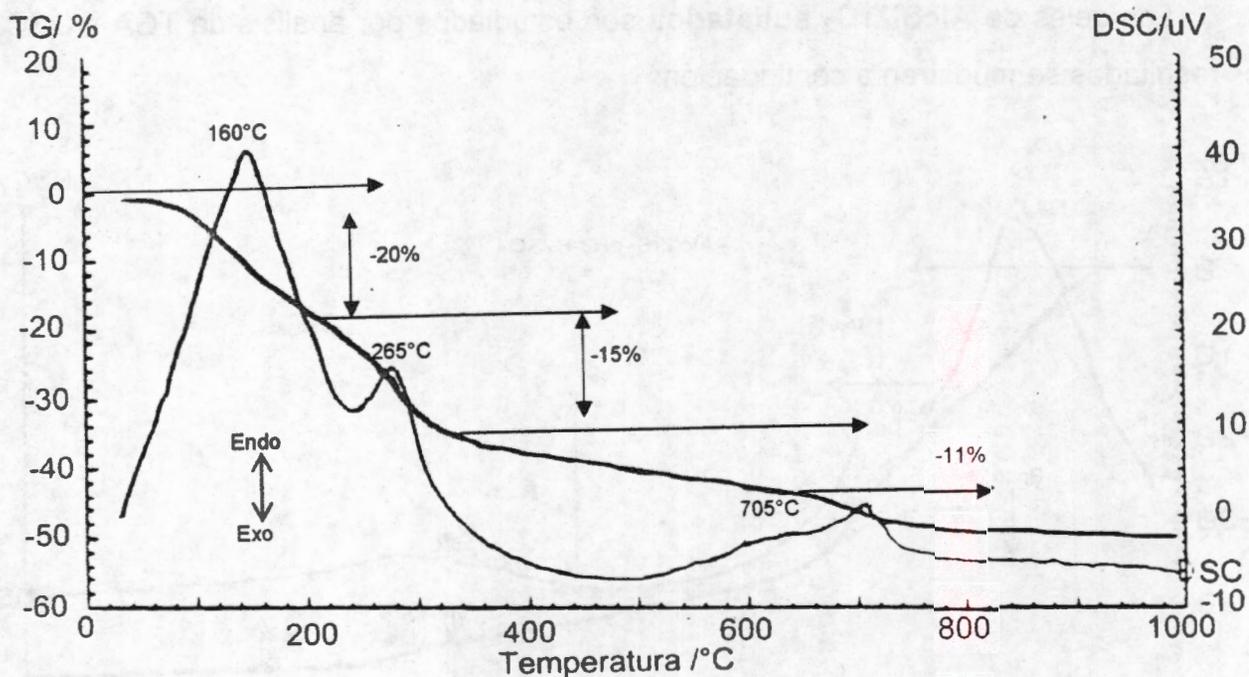


Figura Ibis.4, Termograma de TG% y DSC, para el gel de  $\text{AlcSiZrO}_2\text{-S-pH5-Ac.Acético}$ , de 25 a  $1000^\circ\text{C}$

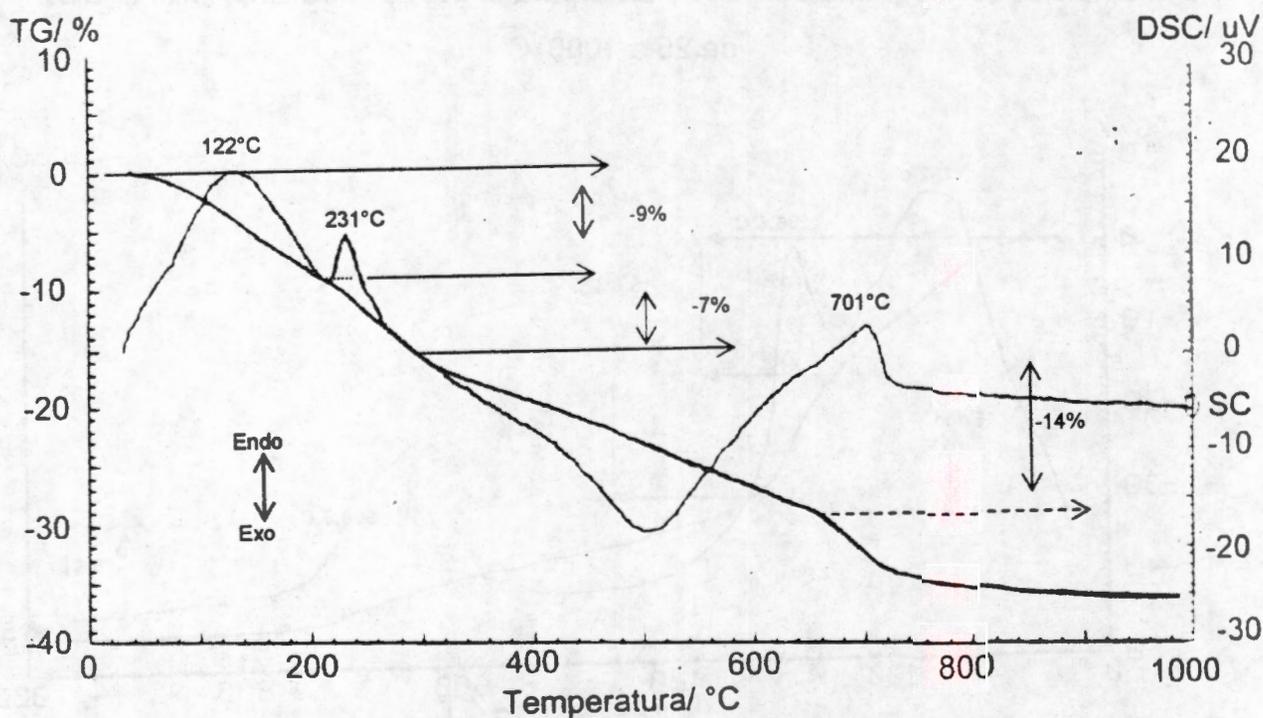


Figura Ibis.5, Termograma de TG% y DSC para el gel de  $\text{AlcSiZrO}_2\text{-S-pH9-NH}_4\text{OH}$ , de 25 a  $1000^\circ\text{C}$

Las Figuras Ilbis.2, Ilbis.3, Ilbis.4 y Ilbis.5 muestran los análisis termogravimétricos TGA y DSC, para los geles de  $\text{AlCSiZrO}_2\text{-pH3-H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{AlCSiZrO}_2\text{-S-pH3-HCl}$ ,  $\text{AlCSiZrO}_2\text{-S-pH5-Ac.Acético}$  y  $\text{AlCSiZrO}_2\text{-S-pH9-NH}_4\text{OH}$  respectivamente, en los termogramas TG% se observa que en el intervalo de temperatura de 25 a 220°C hay una pérdida de masa del gel debido a la desorción de humedad y solventes como es el etanol, un segundo descenso intenso de la grafica se observa entre 220° y 300°C con la pérdida de masa, ésta corresponde a la pérdida de los silanoles ( $\equiv\text{Si-OH}$ ) así como la de solventes ocluidos en la red, seguido de una pérdida lenta de masa hasta la temperatura de los 600°C. Finalmente, un descenso repentino más intenso a temperatura cercana a los 700°C; la primera zona corresponde a la deshidroxilación parcial del gel, sin embargo el descenso intenso y repentino es debido a la pérdida de sulfatos anclados en la red del gel.

Para los termogramas de DSC se observan dos hombros de tipo endotérmicos a temperaturas bajas, el primero entre los 100 y 160°C que involucran el consumo de cierta cantidad de energía para la desorción de agua y exceso de solventes, el segundo hombro de tipo endotérmico a una temperatura superior a los 200°C y que son acompañados de una pérdida en masa que corresponde a la perdida de silanoles y una fuerte deshidroxilación de los geles. A temperaturas superiores a los 650°C se presentan pequeños hombros de consumo de energía que se atribuyen a las energías consumidas por las pérdidas de los sulfatos.

Los cuatro catalizadores tienen un comportamiento similar en todos los estudios de TG% y DSC; primero en TG% hay una pérdida de masa intensa hasta los 350°C, posteriormente una deshidroxilación lenta. Finalmente, lo que se podría decir que es la pérdida de los sulfatos a temperaturas cercanas a los 700°C. Los estudios DSC presentan dos hombros endotérmicos característicos a la pérdida impurezas así como a una deshidroxilación del gel entre la temperatura ambiente y 300°C, finalmente un hombro endotérmico cercano a la temperatura de los 700°C por la pérdida de los sulfatos, en estos geles no se observa una señal característica para la obtención de una fase cristalina.

**Ilbis. 2 Geles de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  al 10% en  $\text{ZrO}_2$  con acetilacetonato de circonio**

Los geles sintetizados de  $\text{AcAcSiZrO}_2$  han sido estudiados por análisis de TGA y DSC que se muestran a continuación.

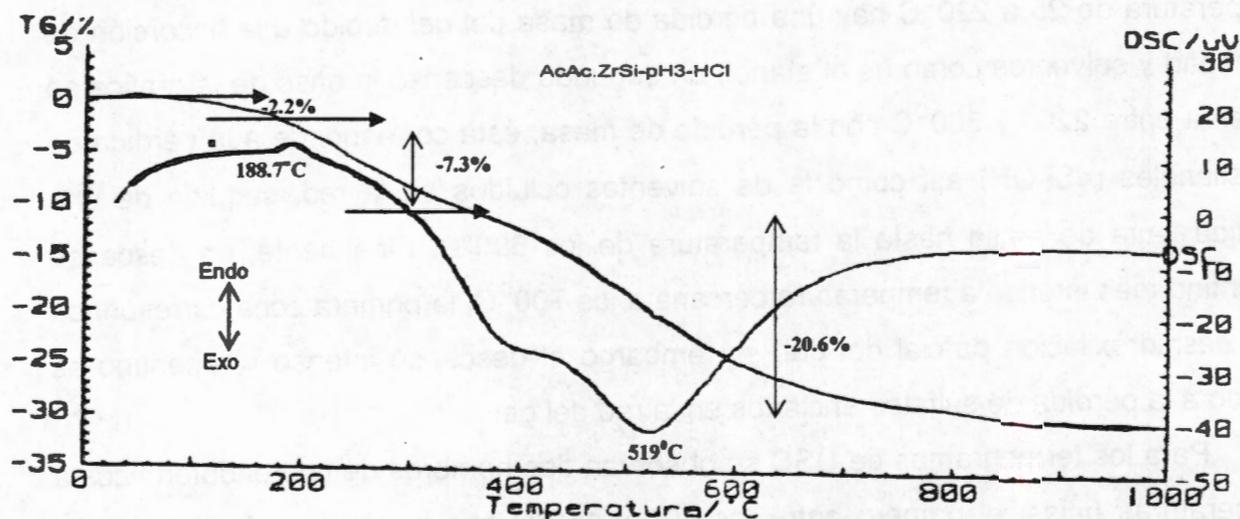


Figura 11bis.6, Termograma de TG% y DSC, para el gel de  $\text{AcAcSiZrO}_2\text{-pH3-HCl}$ , de 25 a  $1000^\circ\text{C}$

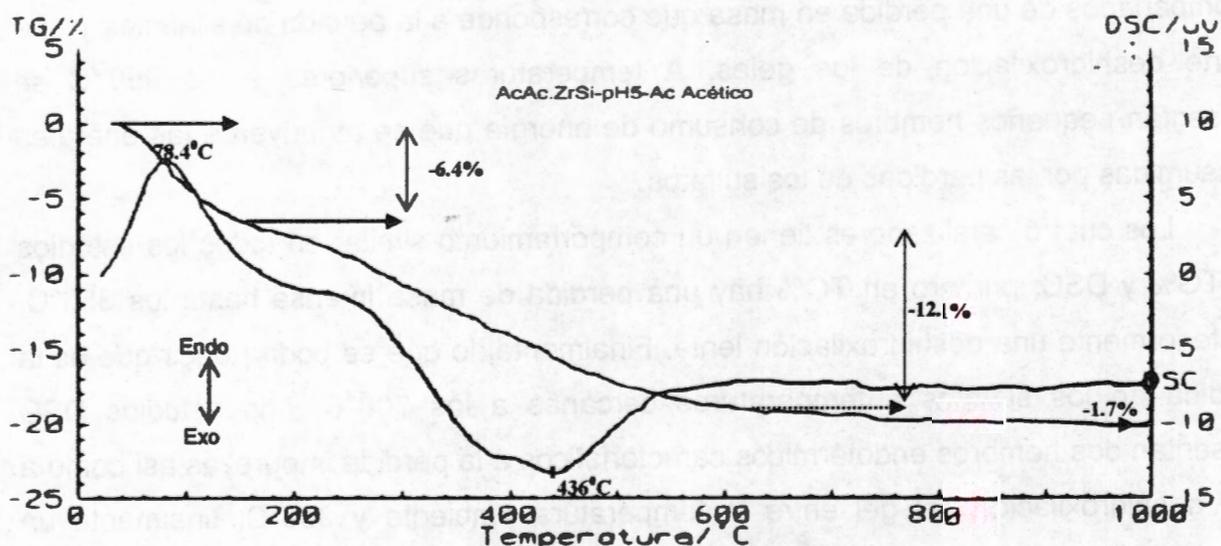


Figura 11bis.7, Termograma de TG% y DSC, para el gel de  $\text{AcAcSiZrO}_2\text{-pH5-Ac.Acético}$ , de 25 a  $1000^\circ\text{C}$

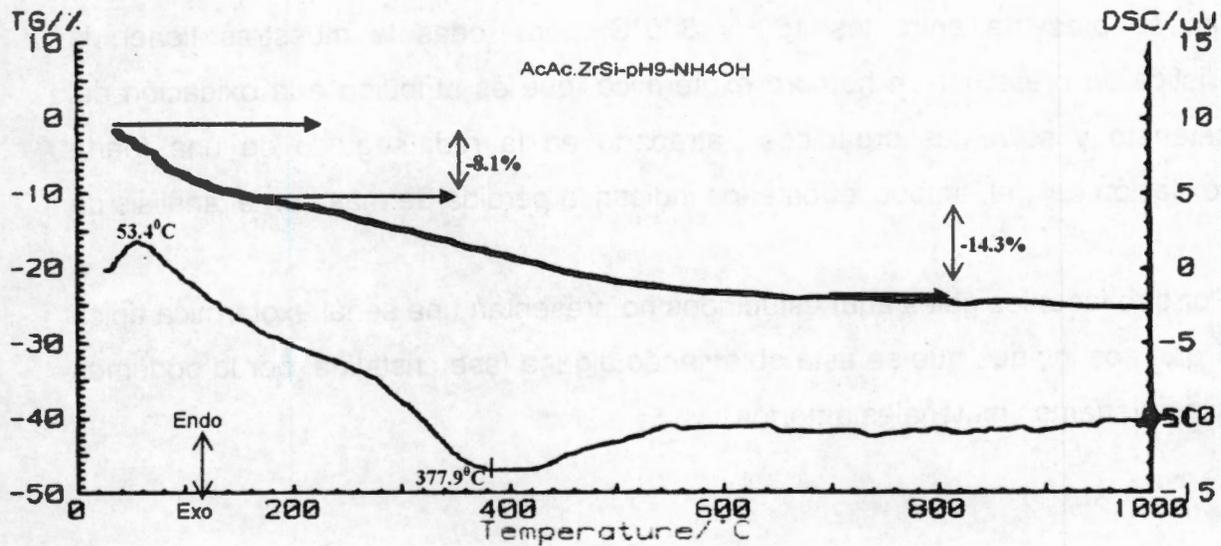


Figura IIbis.8, Termograma de TG% y DSC, para el gel de  $\text{AcAcSiZrO}_2\text{-pH9-NH}_4\text{OH}$ , de 25 a  $1000^\circ\text{C}$

En las figuras IIbis.6, IIbis.7 y IIbis.8, se muestran los termogramas para los geles de  $\text{AcAcSiZrO}_2\text{-pH3-HCl}$ ,  $\text{AcAcSiZrO}_2\text{-pH5-Ac.Acético}$  y  $\text{AcAcSiZrO}_2\text{-pH9-NH}_4\text{OH}$ , respectivamente. En general, los estudios de TG% muestran una pérdida de masa en el intervalo de temperatura entre los  $25^\circ\text{C}$  y los  $200^\circ\text{C}$ , ocasionada por la pérdida de humedad, solventes y subproductos después de la hidrólisis de los geles. Con el incremento de la temperatura entre los 200 y  $600^\circ\text{C}$  existe una pérdida de masa debido a la deshidroxilación de los geles. Finalmente, entre los 700 y  $1000^\circ\text{C}$  el gel es estabilizado y la pérdida de masa es insignificante.

En los estudios DSC de todas las muestras, se observa un hombro exotérmico a temperaturas cercanas a los  $100^\circ\text{C}$  que se atribuye a la energía necesaria requerida para eliminar los solventes de la superficie del gel. Con el incremento de temperatura entre los 200 y  $400^\circ\text{C}$  se presenta un hombro exotérmico amplio que se atribuye a la oxidación de compuestos orgánicos atrapados en la red, acompañado de una deshidroxilación del gel. Finalmente después de los  $600^\circ\text{C}$  no se observa algún cambio.

Resumiendo lo observado podemos afirmar que; la principal pérdida de masa en los geles se presenta entre los 100 y 600°C, pero todas las muestras tienen la característica de presentar un hombro exotérmico, que es atribuido a la oxidación del acetilacetato y solventes orgánicos atrapado en la red, seguido de una fuerte deshidroxilación del gel, ambos fenómenos indican la pérdida de masa en el análisis de TG%.

Por otro lado, los geles aquí estudiados no presentan una señal exotérmica típica de DSC que nos indique que se está obteniendo alguna fase cristalina, por lo podemos suponer que tenemos materiales amorfos.

Los geles de  $\text{AcAcSiZrO}_2$  sulfatados son estudiados por análisis de TGA y DSC, los resultados se muestran a continuación:

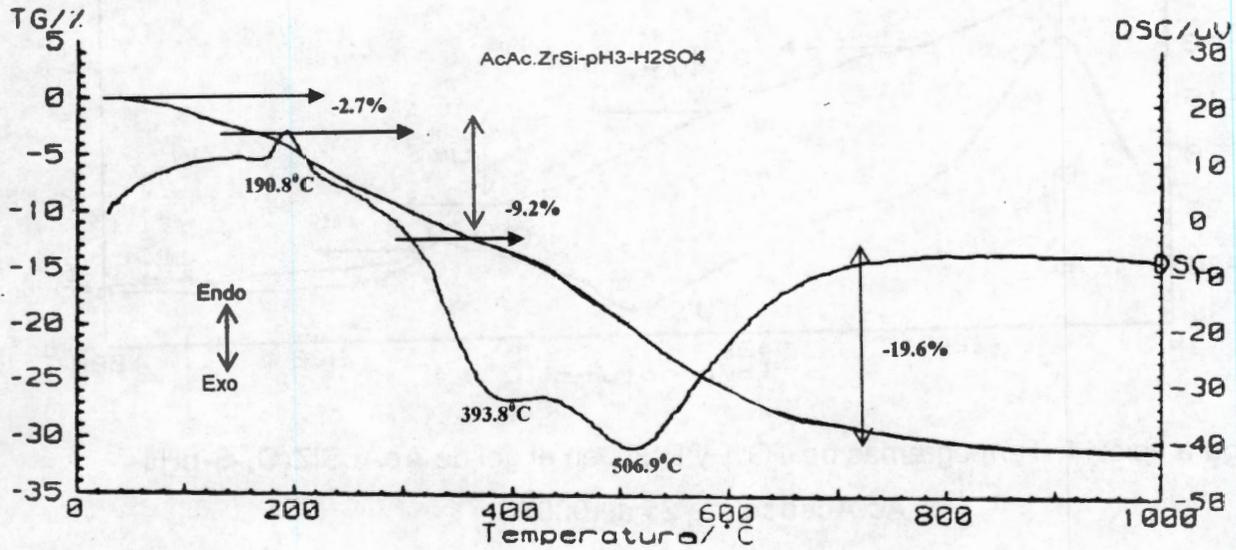


Figura Ibis.9, Termograma de TG% y DSC, en el gel de  $\text{AcAcSiZrO}_2\text{-pH}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ , de 25 a 1000°C

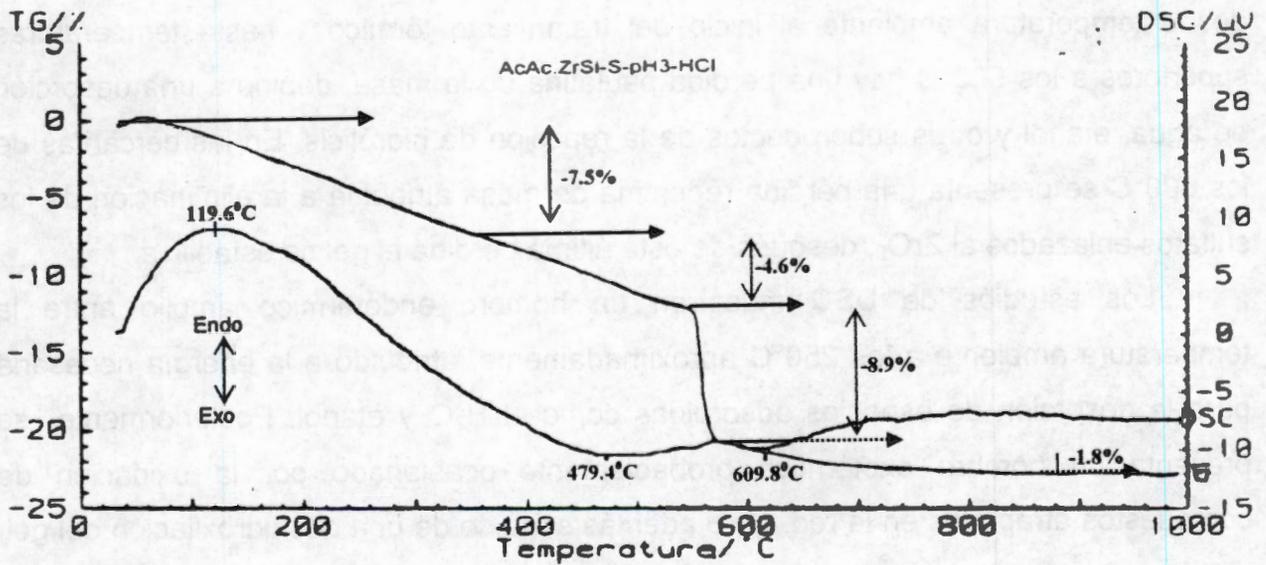


Figura Ibis.10, Termograma de TG% y DSC, en el gel de  $\text{AcAcSiZrO}_2\text{-S-pH}_3\text{-HCl}$ , de 25 a 1000°C

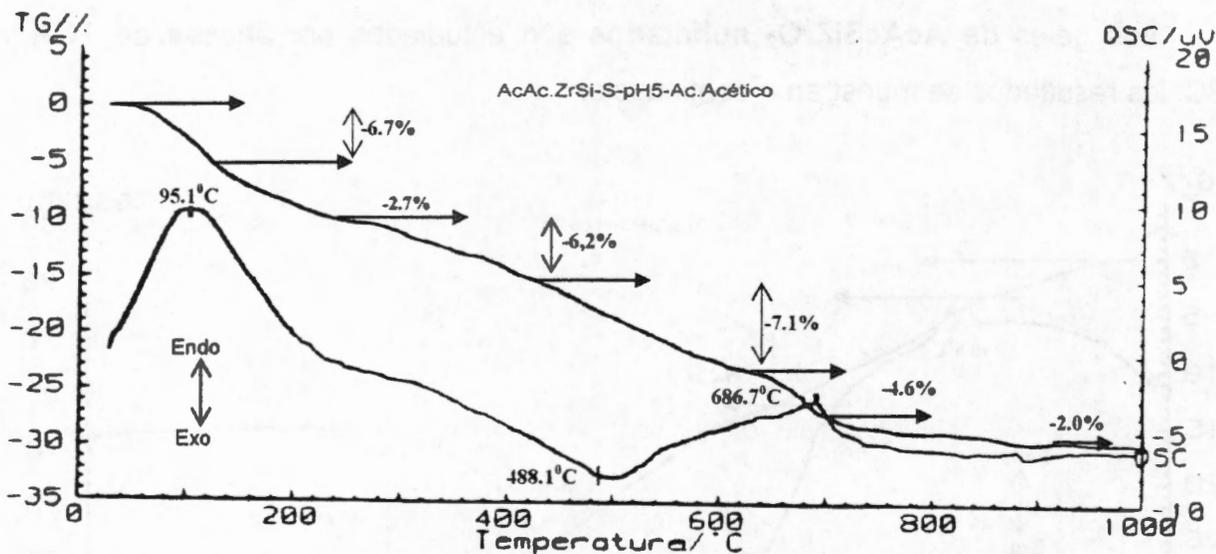


Figura 11bis.11, Termogramas de TG% y DSC, en el gel de **AcAcSiZrO<sub>2</sub>-S-pH5-Ac.Acético**, de 25 a 1000°C

En las Figuras 11bis.9, 11bis.10 y 11bis.11, se muestran los estudios de TG% y DSC para los geles de AcAcSiZrO<sub>2</sub>-pH3-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, AcAcSiZrO<sub>2</sub>-S-pH3-HCl y AcAcSiZrO<sub>2</sub>-S-pH5-Ac.Acético, respectivamente. En donde se observa por los estudios de TG% que desde temperatura ambiente al inicio del tratamiento térmico y hasta temperaturas superiores a los 500°C hay una pérdida paulatina de la masa, debido a una desorción de agua, etanol y otros subproductos de la reacción de hidrólisis. En las cercanías de los 600°C se presenta una pérdida repentina de masa atribuida a la eliminación de los sulfatos enlazados al ZrO<sub>2</sub>, después de ésta última pérdida el gel se estabiliza.

Los estudios de DSC muestran un hombro endotérmico amplio entre la temperatura ambiente a los 250°C aproximadamente, atribuido a la energía necesaria para la desorción de especies adsorbidas como el H<sub>2</sub>O y etanol. Posteriormente se presenta un hombro exotérmico probablemente ocasionado por la oxidación de compuestos atrapados en la red, pero además seguido de una deshidroxilación del gel, el mínimo del hombro se presenta entre la temperatura de los 480 y 500°C. Finalmente se presenta un hombro endotérmico acompañado de una pérdida de masa a temperaturas superiores a los 600°C, que ha sido atribuido a la pérdida de los sulfatos enlazados al ZrO<sub>2</sub>.

En los geles antes estudiados no existe algún hombro exotérmico que nos indique la obtención de alguna fase cristalina.

En todos estos geles se observa una pérdida paulatina de la masa, probablemente debido a la coordinación de los iones  $\text{SO}_4^{2-}$  con los grupos hidroxilos y el agua superficial fuertemente retenidos, esto hace que el proceso de deshidroxilación sea de una forma paulatina hasta el momento de la pérdida de los sulfatos enlazados al  $\text{ZrO}_2$ , entonces cesa el proceso de deshidroxilación: El hombro exotérmico es debido a la oxidación de compuestos residuales orgánicos así como la deshidroxilación del gel, el hombro endotérmico corresponde a la pérdida del  $\text{SO}_4^{2-}$ .

## II.4 Conclusiones

### II.4.1 Geles de $ZrO_2$ y $ZrO_2 \cdot SO_4^{2-}$

#### **Geles de $ZrO_2$**

- a).- La presencia de una señal endotérmica en el rango de temperatura ambiente a  $200^{\circ}C$  es ocasionada por la desorción de compuestos presentes en la superficie.
- b).- La presencia de señales de tipo exotérmico, con características de ser una banda ancha y acompañada de una pérdida en masa grande entre 200 y  $400^{\circ}C$ , podrían ser debidas a la oxidación de compuestos orgánicos y la deshidroxilación parcial del gel.
- c).- La presencia de señales exotérmicas bien definidas, acompañadas con pequeñas pérdidas en masa, por lo que podrían ser cambios de la fase amorfa a la fase cristalina, en el rango de 400 y  $600^{\circ}C$ , van siempre acompañadas por una pequeña deshidroxilación del gel.

#### **Geles de $ZrO_2 \cdot SO_4^{2-}$**

- 1).- La señal de tipo endotérmico para la desorción de especies adsorbidas como solventes y subproductos de reacción se recorre a temperaturas mayores a los  $100^{\circ}C$ .
- 2).- Una pérdida parcial de los sulfatos se presenta a la temperatura de calcinación cercana a los  $400^{\circ}C$ .
- 3).- La pérdida principal de los sulfatos se presenta a temperaturas mayores a los  $600^{\circ}C$  (entre 700 y  $800^{\circ}C$ ).
- 4).- No se presentan bandas exotérmicas de oxidación de compuestos orgánicos, esto podría deberse al efecto del  $H_2SO_4$  con el que fueron impregnados los sólidos.
- 5).- Se observa la presencia de dos pequeñas señales en DSC sobre las muestras sulfatadas por impregnación, ambas de tipo endotérmico en el rango de temperatura de 400 y  $600^{\circ}C$  que pueden ser ocasionados por la desorción parcial del sulfato que se encuentra débilmente enlazado a la superficie del sólido. El primer hombro aparece en el rango de temperaturas de  $410-470^{\circ}C$ , el segundo de los hombros esta ubicado entre  $510-600^{\circ}C$ .
- 6).- No se presentan hombros exotérmicos que indiquen la obtención de fases cristalinas, por lo que podemos suponer una inhibición de la obtención de la fase

cristalina a temperaturas superiores. Con excepción del gel  $ZrO_2$ -S-pH5-Ac.Acético, que muestra el paso del estado amorfo a cristalino a  $597^\circ C$ .

#### **II.4.2 Geles de $SiO_2$ - $ZrO_2$ y $SiO_2$ - $ZrO_2$ - $SO_4^{2-}$**

##### **Geles de $AlcSiZrO_2$ -... y $AlcSiZrO_2$ - $SO_4^{2-}$**

a).- La presencia de los sulfatos ocasiona un corrimiento a temperaturas superiores en la desorción de la humedad y solventes presentes en la muestra; de  $123^\circ C$  en muestras no sulfatadas a  $152^\circ C$  en muestras sulfatadas.

b).- Un segundo hombro de desorción a  $230^\circ C$  en la muestra no sulfatada y para las muestras sulfatadas sufre un corrimiento a  $286^\circ C$ . Este hombro pronunciado es una característica del método de síntesis por medio de alcóxidos de Zr, por lo que se puede suponer que se induce la obtención de grupos hidroxilos unidos al  $ZrO_2$  ( $\equiv Zr-O-H$ ) generando una gran cantidad de defectos en el material así como también como grupos silanoles presentes ( $\equiv Si-O-H$ ), y ambos son afectados por el sulfato, presentándose el desprendimiento de los grupos hidroxilos a temperaturas superiores debido a la coordinación de los grupos  $-OH$  con el sulfato presente.

c).- El último hombro a temperaturas superiores a los  $650^\circ C$  se atribuye a la pérdida de sulfato por la oxidación. Estos hombros cubren un intervalo amplio de temperaturas de absorción de calor que inicia a  $500^\circ C$  y finaliza a  $800^\circ C$ . Para la muestra sulfatada por impregnación de  $H_2SO_4$  se define un pequeño máximo a la temperatura de  $698^\circ C$ , para la muestra sulfatada "in situ" la pérdida del sulfato por oxidación se encuentra a  $672^\circ C$ , sin embargo este último se extiende en un mayor intervalo de temperatura; esto hace suponer mayor dificultad para romper los enlaces del sulfato anclado a la superficie y la red, dificultando la oxidación completa del sulfato, debido a la uniformidad en la sulfatación.

##### **Geles de $AcAcSiZrO_2$ -...y $AcAcSiZrO_2$ -S-...**

Existe presencia de dos hombros exotérmicos en el rango de  $380$  y  $520^\circ C$ .

a).- Con el incremento del pH de hidrólisis el hombro exotérmico desciende de  $519$  ( $AcAcSiZrO_2$ -pH3-HCl) a  $377^\circ C$  ( $AcAcSiZrO_2$ -pH9- $NH_4OH$ ), lo que indica que el

precursor de circonia queda más expuesto a la deshidroxilación durante los tratamientos térmicos en la muestra obtenida a pH9.

El gel AcAc-SiZrO<sub>2</sub>-pH3 muestra estabilidad y sólo después de los 500°C se observa la definición del hombro exotérmico acompañado de una pérdida en masa, esto indica mayor estabilidad de los hidroxilos y una estabilización del dióxido de circonio en la red de SiO<sub>2</sub> a altas temperaturas.

b).- El proceso de sulfatación homogeneiza el proceso mencionado más arriba, y el hombro intenso de tipo exotérmico se encuentra en un intervalo de 480 a 500°C, por lo que se puede decir que al sulfatar los geles se deja más expuesto al dióxido de circonio estabilizando a los hidroxilos (migra el ZrO<sub>2</sub> de la red a la superficie) siendo afectado de una forma uniforme durante los tratamientos térmicos.

c).- Se observa un primer hombro en las cercanías de los 380-390°C en las muestras no sulfatadas; cuando son sulfatadas se minimiza este hombro, o también no se observa. Es decir el proceso de sulfatación con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> modifica parcialmente el termograma DSC, por lo que se puede afirmar que el proceso de sulfatación por impregnación modifica al compuesto acetilacetonato de circonio que daba origen a esta señal.

Los efectos de los procesos térmicos sobre las diferentes muestras se pueden resumir en las siguientes figuras:

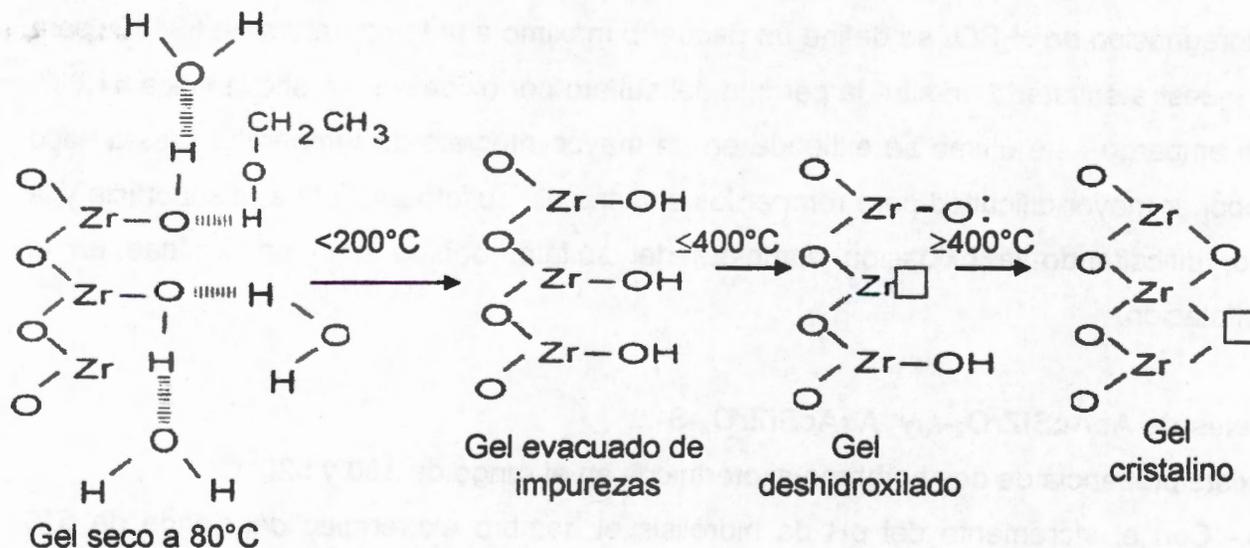


Figura II.4.1.1. Proceso térmico sobre las muestras de ZrO<sub>2</sub>

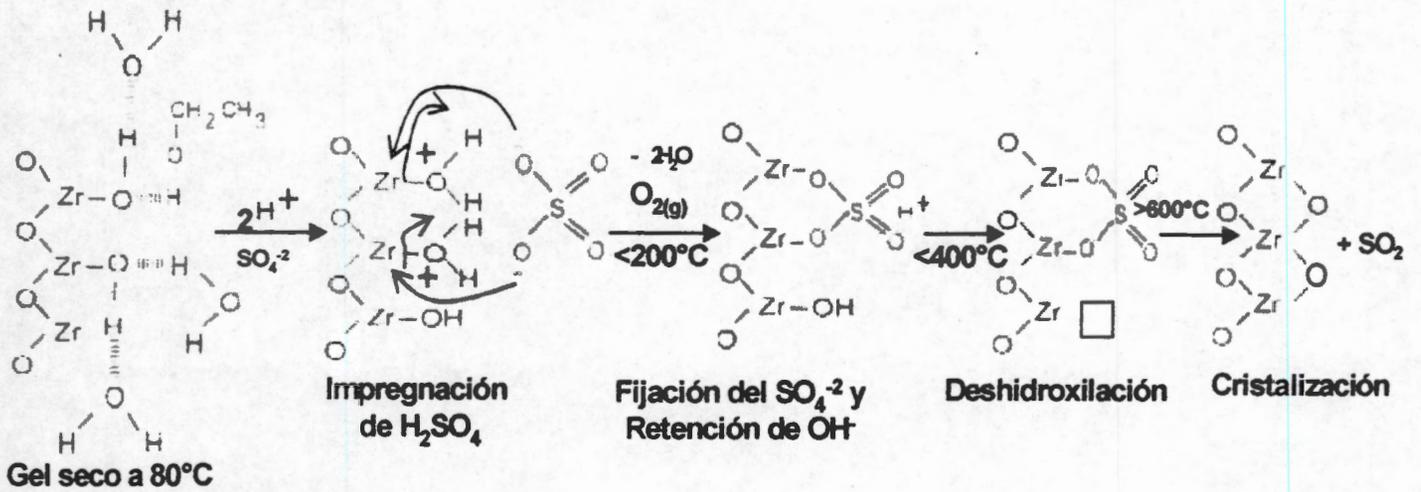


Figura II.4.1.2. Proceso térmico sobre las muestras de  $ZrO_2-SO_4^{2-}$

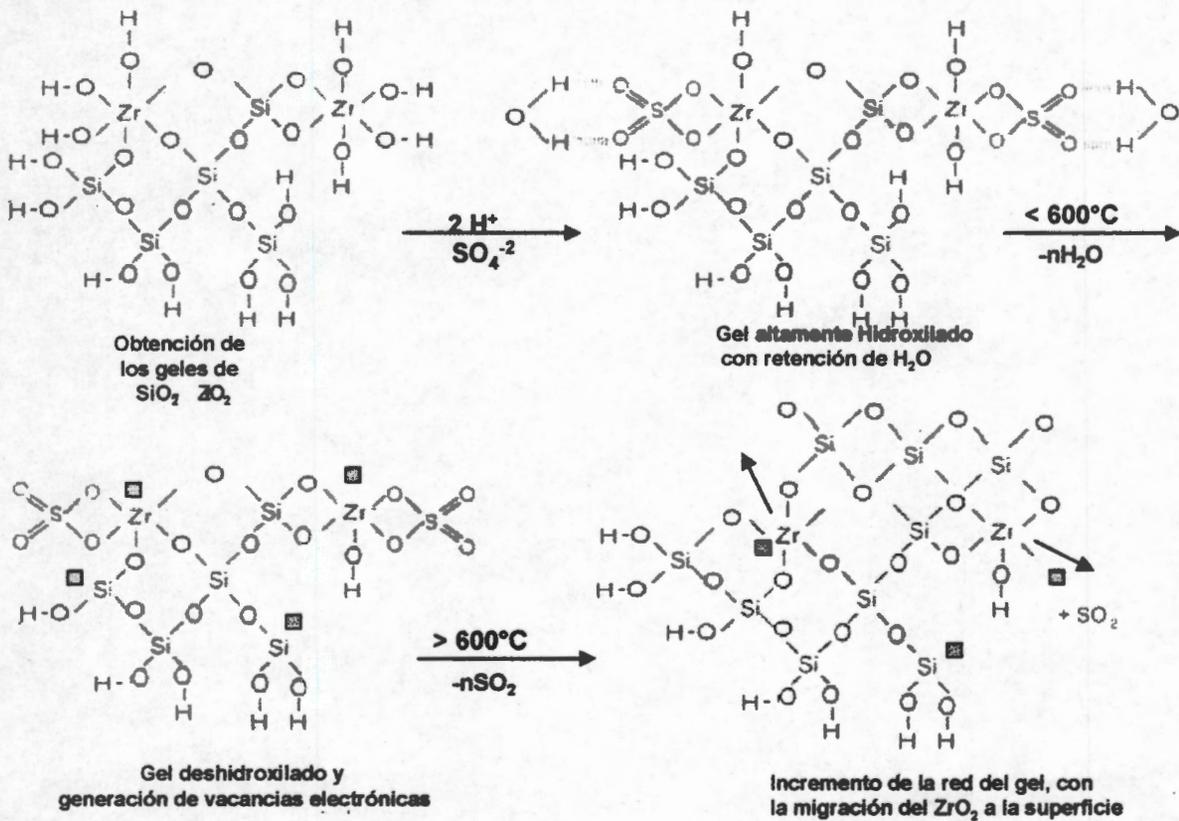
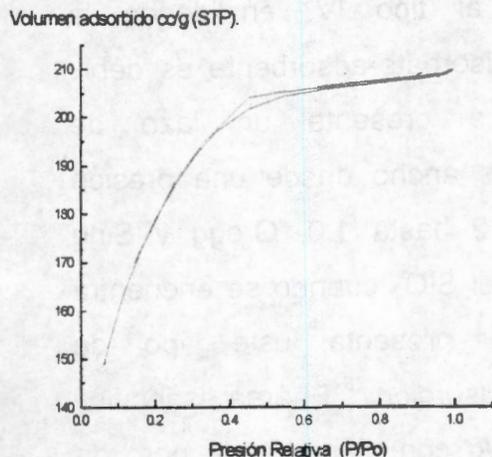


Figura II.4.2.1. Proceso térmico sobre las muestras de  $SiO_2-ZrO_2$  sulfatadas.

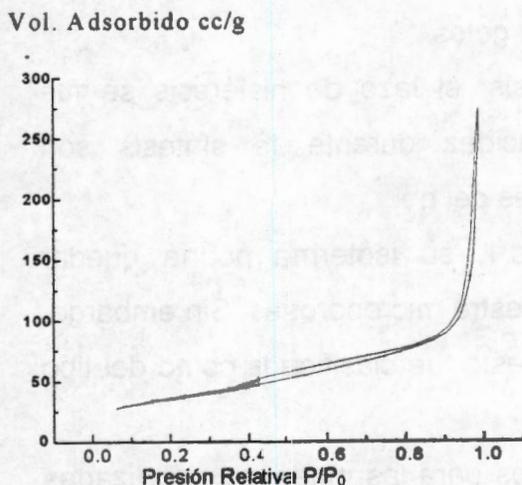


Cuando el precursor del  $ZrO_2$  es el n-butóxido de circonio, a medida que aumenta el pH disminuye el área específica y aumenta el diámetro de poro (ver Tabla IIIbis.1).



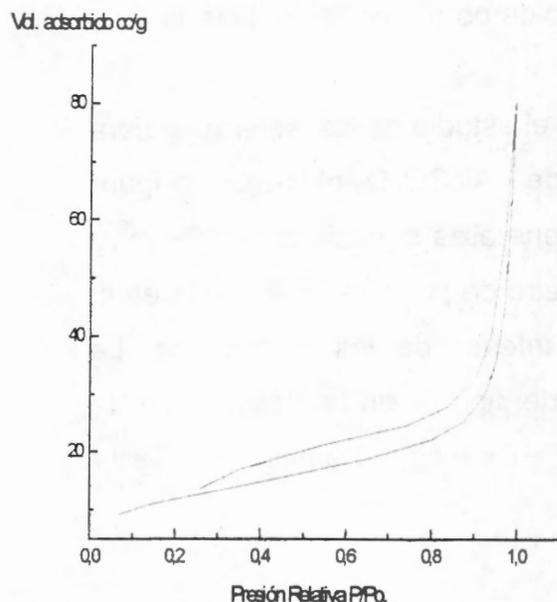
**Figura IIIbis.1. Isoterma de adsorción-desorción de  $N_2$  a 77K del gel  $AlcSiZrO_2$ -pH3-HCl calcinado a  $400^\circ C$**

En el estudio de las isotermas, para el gel de  $AlcSiZrO_2$ -pH3-HCl (Figura IIIbis.1) tiene área específica de  $629 \text{ m}^2/\text{g}$  con diámetro de poro de  $25 \text{ \AA}$  y está en el intervalo inferior de los mesoporos. La isoterma del tipo IV en la clasificación de Brunauer, Deming, Deming y Teller (BDDT).



**Figura IIIbis.2. Isoterma de adsorción-desorción de  $N_2$  a 77 K del gel  $AlcSiZrO_2$ -pH5-Ac.Acético calcinado a  $400^\circ C$**

La isoterma para el catalizador  $AlcSiZrO_2$ -pH5-Ac.Acético (Figura IIIbis.2) calcinado a  $400^\circ C$ , la clasificación de esta isoterma corresponde al tipo IV. Esta isoterma contiene dos formas de condensación capilar la primera se presenta a presiones relativas entre 0.4 a 0.6 y la última entre 0.8 a 1.0 que corresponde a un mayor volumen adsorbido. Este gel tiene un volumen de poro promedio de  $38 \text{ \AA}$ .



**Figura IIIbis.3. Isoterma de adsorción-desorción de  $N_2$  a 77 K del gel  $AlcSiZrO_2$ -pH9- $NH_4OH$  calcinado a  $400^\circ C$**

La Figura IIIbis.3 muestra la isoterma para el gel de  $AlcSiZrO_2$ -pH9- $NH_4OH$ , ésta corresponde al tipo IV, en donde la interacción adsorbato-adsorbente es débil. Esta isoterma presenta un lazo de histéresis más ancho desde una presión relativa de 0.2 hasta 1.0, Gregg y Sing reportan que el  $SiO_2$  cuando se encuentra deshidroxilado presenta este tipo de isoterma de adsorción.<sup>76</sup> El área específica fue de  $40 \text{ m}^2/\text{g}$  con diámetro de poro de  $96 \text{ \AA}$ . Las isotermas de las muestras sintetizadas a diferentes condiciones de acidez y basicidad nos dan información de la forma del poro obtenido, en los diferentes geles.

Con el incremento del pH durante la hidrólisis, el lazo de histéresis se fue ampliando, indicando que las condiciones de acidez durante la síntesis son determinantes para modificar las propiedades texturales del gel.

Para el gel  $AlcSiZrO_2$ -pH3-HCl, Figura IIIbis.1, su isoterma podría quedar clasificada como del tipo I, que corresponde a una muestra microporosas. Sin embargo, presenta un pequeño lazo de histéresis, y debido ha esto fue clasificada como del tipo IV.

En la Figura IIIbis.2 y 3 se tienen los resultados para las muestras sintetizadas en medios de pH5 y pH 9, esta isotermas corresponden al tipo IV, a sólidos en forma de placas, en donde la separación entre placa y placa genera la condensación capilar.<sup>77-78</sup>

En la Tabla IIIbis.1 se presentan los resultados de los parámetros texturales, en donde se muestra que el pH de hidrólisis es determinante en la variación de dichos parámetros; a medida que se incrementa el pH de la hidrólisis durante la síntesis se presenta un descenso en el área específica de los sólidos y un comportamiento inverso en el diámetro de poro; el cual se incrementa.

### III. Bis.2 Caracterización de los geles de AcAcSiZrO<sub>2</sub>...

Cuando el precursor es acetilacetonato de circonio en SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>, con el incremento de pH, el área y tamaño de poro también se incrementa (ver Tabla IIIbis.1).

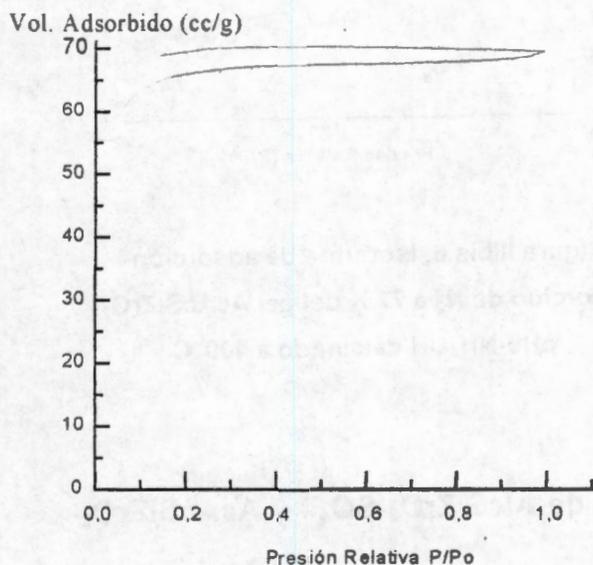
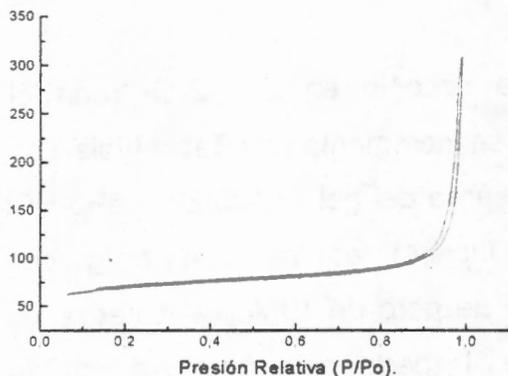


Figura IIIbis. 4. Isotherma de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a 77 K. del gel AcAcSiZrO<sub>2</sub>-pH3-HCl calcinado a 400°C

El área del gel AcAcSiZrO<sub>2</sub>-pH3-HCl (Figura IIIbis.4) es de 224 m<sup>2</sup>/g con diámetro de poro de 19 Å. La isoterma es del tipo I para esta muestra en la clasificación de BDDT, y tiene la característica de que la rama de la desorción no logra cerrarse, Mc Dermott<sup>79</sup> explica esto; y dice que es debido a la dilatación de las partículas cuando se adsorben, lo que distorsiona la estructura, y las moléculas sólo pueden evacuarse muy lentamente o con tratamiento térmico.

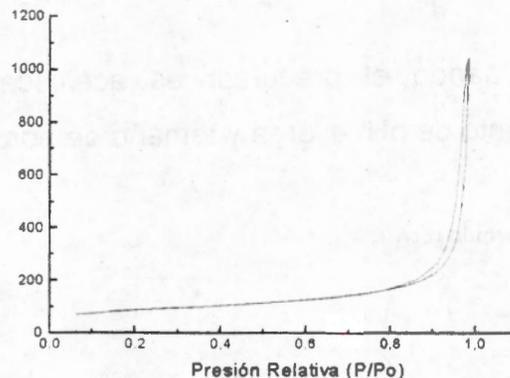
En las Figuras IIIbis.5 y IIIbis.6 se muestran las isotermas para los geles de AcAcSiZrO<sub>2</sub>-pH5-CH<sub>3</sub>COOH y AcAcSiZrO<sub>2</sub>-pH9-NH<sub>4</sub>OH, sus isotermas son del tipo IV con áreas de 237 y 304 m<sup>2</sup>/g y diámetro de poro de 186 y 259 Å, respectivamente (Tabla IIIbis.1). A partir de las isotermas podemos saber que el poro es de forma cónica, formado por reacomodo entre las placas.

Vol. Adsorbido (cc/g)



**Figura IIIbis.5. Isotherma de adsorción-desorción de  $N_2$  a 77 K del gel  $AcAcSiZrO_2$ -pH5-Ac.Acético calcinado a  $400^\circ C$**

Vol. Adsorbido (cc/g)



**Figura IIIbis.6. Isotherma de adsorción-desorción de  $N_2$  a 77 K del gel  $AcAcSiZrO_2$ -pH9-NH<sub>4</sub>OH calcinado a  $400^\circ C$**

### III.Bis.3 Caracterización textural de los geles de $AlcSiZrO_2-SO_4^{-2}$ y $AcAcSiZrO_2-SO_4^{-2}$

Utilizando los catalizadores anteriores, después de ser secado a  $80^\circ C$ , una parte de estos son sulfatados por impregnación con una solución de  $H_2SO_4$  2M, y secados nuevamente. Finalmente calcinados a  $400^\circ C$  a condiciones atmosféricas en una mufla convencional.

En la Tabla IIIbis.2 se muestra el área específica y diámetro de poro en catalizadores sintetizados con precursores de alcóxidos y acetilacetonato de circonio, con diferentes catalizadores de hidrólisis y sulfatados por impregnación de  $H_2SO_4$ , todos calcinados a  $400^\circ C$ .

Tabla IIIbis.2. Área específica y diámetro de poro para los geles de  $\text{AlcSiZrO}_2$ -... y  $\text{AcAcSiZrO}_2$ -... sulfatados, calcinados a  $400^\circ\text{C}$

Catalizador $\text{SiO}_2$ - $\text{ZrO}_2$	Precursor de $\text{ZrO}_2$	pH de hidrólisis	Cat. hidrólisis	Área específica (BET) $\text{m}^2/\text{g}$	Diámetro de poro BJH (Å)
$\text{AlcSiZrO}_2$ -S-pH3- $\text{H}_2\text{SO}_4$	Alc	3.0	$\text{H}_2\text{SO}_4$	423	42
$\text{AlcSiZrO}_2$ -S-pH3-HCl	Alc	3.0	HCl	324	36
$\text{AlcSiZrO}_2$ -S-pH5-Ac.Acético	Alc	5.0	Ac. Acético	121	47
$\text{AlcSiZrO}_2$ -S-pH9- $\text{NH}_4\text{OH}$	Alc	9.0	$\text{NH}_4\text{OH}$	38	61
$\text{AcAcSiZrO}_2$ -S-pH3- $\text{H}_2\text{SO}_4$	AcAc	3.0	$\text{H}_2\text{SO}_4$	546	30
$\text{AcAcSiZrO}_2$ -S-pH3-HCl	AcAc	3.0	HCl	284	31
$\text{AcAcSiZrO}_2$ -S-pH5-Ac.Acético	AcAc	5.0	Ac.Acético	127	124
$\text{AcAcSiZrO}_2$ -S-pH9 $\text{NH}_4\text{OH}$	AcAc	9.0	$\text{NH}_4\text{OH}$	379	224

### Catalizadores $\text{AlcSiZrO}_2$ -...

En los catalizadores, cuando el precursor es n-butóxido de circonio; a medida que aumenta el pH disminuye el área específica. Es importante hacer notar que las áreas originales se ven afectadas, pues de las muestras originales según la Tabla IIIbis.1 se presenta una pérdida mayor al 30% del área original. El diámetro promedio de poro se ve también afectado ya que se presenta un incremento de tamaño de poro después del proceso de sulfatación. El área mayor se encuentra en la muestra en donde se utilizó el  $\text{H}_2\text{SO}_4$  como catalizador de hidrólisis; todos los geles son mesoporos.

Vol. Adsorbido (cc/g)

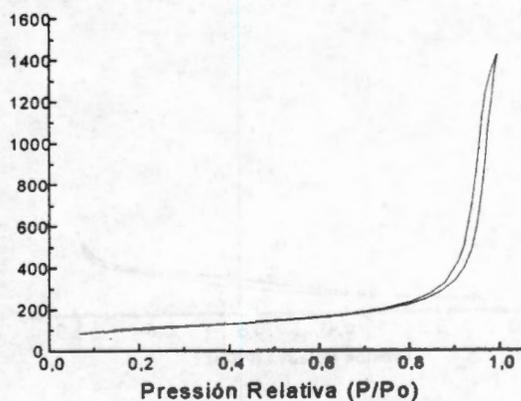
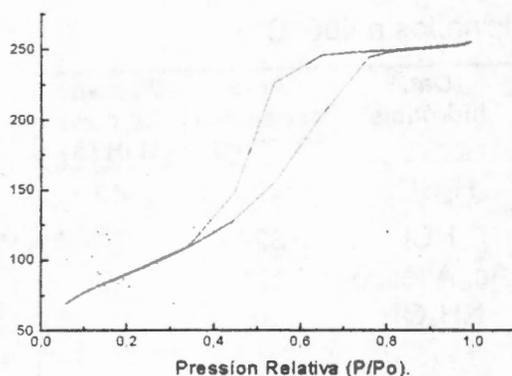


Figura IIIbis.7. Isoterma de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  a 77 K del gel  $\text{AlcSiZrO}_2$ -S-pH3- $\text{H}_2\text{SO}_4$  calcinado a  $400^\circ\text{C}$

La muestra  $\text{AlcSiZrO}_2$ -S-pH3- $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Figura IIIbis.7) preparada con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  "in situ" presenta una isoterma tipo IV, su área específica es  $423 \text{ m}^2/\text{g}$  y diámetro de poro de 42 Å. El catalizador  $\text{AlcSiZrO}_2$ -S-pH3-HCl (Figura IIIbis.8), tiene una área de  $324 \text{ m}^2/\text{g}$  y diámetro de poro de 36 Å. Su isoterma es del tipo IV según la clasificación de BDDT y se atribuye a adsorción en monocapa-multicapa con límite en la cantidad adsorbida a presión re-

Vol. Adsorbido (cc/g)



**Figura IIIbis.8. Isotherma de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a 77K del gel AlcSiZrO<sub>2</sub>-S-pH3-HCl calcinado a 400°C**

-lativa cercana a la unidad.

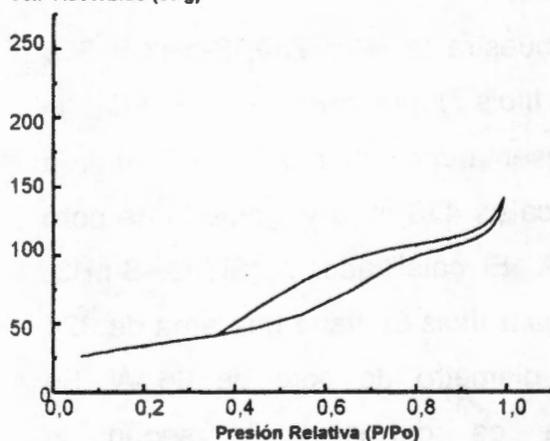
El ciclo de histéresis que la caracteriza se asocia con condensación en mesoporos. Con poros en forma de cuellos de botella, con cuerpo ancho y cuello angosto, con posibles interconexiones entre ellos.

El gel de AlcSiZrO<sub>2</sub>-S-pH5-Ac.Acético, (Figura IIIbis.9), posee un área de 121 m<sup>2</sup>/g y un volumen de poro de 47 Å. Su isoterma corresponde a una isoterma del tipo IV.

El gel AlcSiZrO<sub>2</sub>-S-pH9-NH<sub>4</sub>OH, Figura IIIbis.10, el área que se obtuvo es 38 m<sup>2</sup>/g con diámetro de poro de 61 Å. Su isoterma también corresponde al tipo IV.

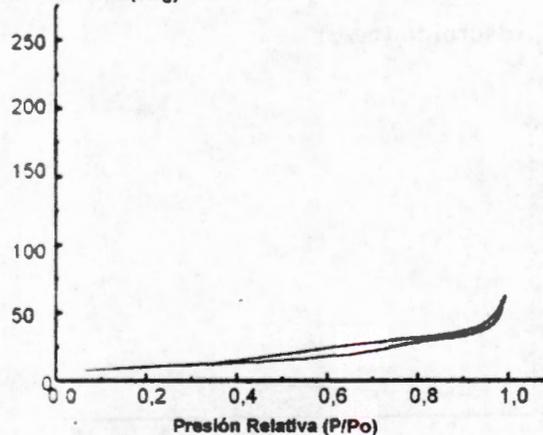
Las Figuras IIIbis.11 y 12 se comparan los geles obtenidos a partir de n-butóxido de circonio y sulfatados por impregnación con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (2M), las isotermas corresponden a la clasificación de isotermas tipo IV, el proceso de sulfatación modifica los parámetros texturales de las muestras originales de SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> obtenidas con n-butóxido. La aparición de lazos de histéresis anchos después de la sulfatación y un ligero incremento de su capacidad de adsorción en los catalizadores

Vol. Adsorbido (cc/g)



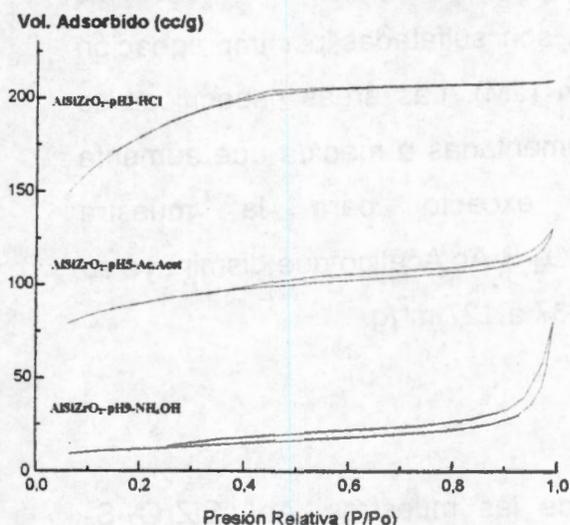
**Figura IIIbis.9. Isotherma de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a 77 K del gel AlcSiZrO<sub>2</sub>-S-pH5-Ac.Acético calcinado a 400°C**

Vol. Adsorbido (cc/g)

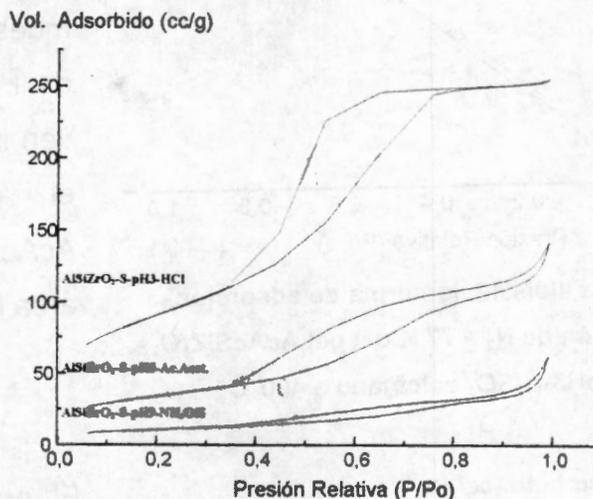


**Figura IIIbis.10. Isotherma de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a 77 K del gel AlcSiZrO<sub>2</sub>-S-pH9-NH<sub>4</sub>OH calcinado a 400°C**

El gel de  $\text{AlSiZrO}_2\text{-pH3-HCl}$  cuando es sulfatado para obtener  $\text{AlSiZrO}_2\text{-S-pH3-HCl}$  cambia la forma de la isoterma, en el primer caso se presenta una isoterma del tipo IV (Figura IIIbis.1) con características similares a una muestra microporosa.



**Figura IIIbis.11. Isotherma de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  a 77K de geles. Obtenidos a partir de n-butóxido calcinado a  $400^\circ\text{C}$**

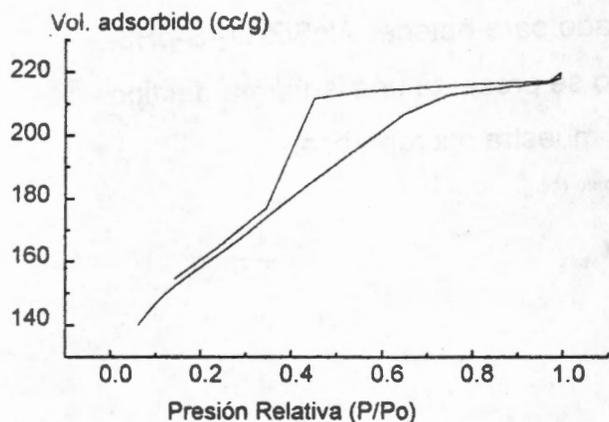


**Figura IIIbis.12. Isotherma de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  a 77K de geles obtenidos a partir de alcóxidos e impregnados con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (2M), calcinado a  $400^\circ\text{C}$**

Esta muestra al ser sulfatada se modifica su isoterma, pasando a una isoterma del tipo IV con un lazo de histéresis ancho correspondiente a una muestra mesoporosa con poros en forma de cuello de botella. Algo similar ocurre con el resto de las muestras.

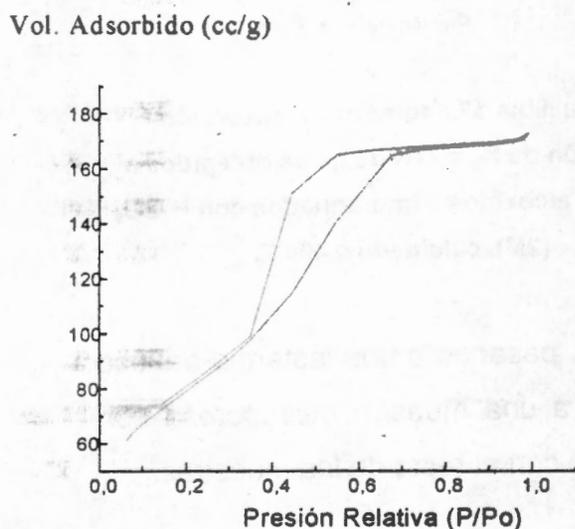
### **Catalizadores $\text{AcAcSiZrO}_2\text{... sulfatados}$**

Cuando el precursor de  $\text{ZrO}_2$  es el acetilacetato, también son afectadas las áreas de los geles originales, las muestras sulfatadas incrementan sus áreas en general en un promedio del 25% (Tabla IIIbis.2), con excepción la muestra  $\text{AcAcSiZrO}_2\text{-S-pH5-Ac.Acético}$  la cual pierde un 46.4% del área original. La mayor área obtenida corresponde al gel sintetizado con el catalizador de hidrólisis  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .



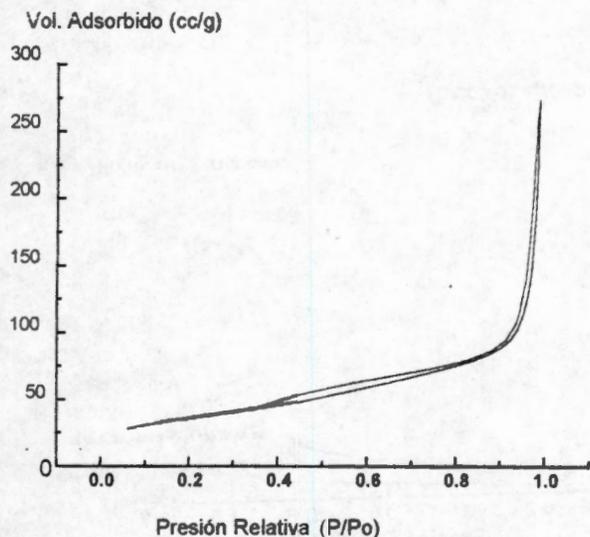
**Figura IIIbis.12. Isoterma de adsorción-desorción de  $N_2$  a 77 K del gel  $AcAcSiZrO_2$ - $pH_3$ - $H_2SO_4$  calcinado a  $400^\circ C$**

Según la Tabla IIIbis.2, cuando se utiliza el precursor de acetilacetato como precursor de  $ZrO_2$  y posteriormente las muestras son sulfatadas por impregnación de  $H_2SO_4$  (2M). Las áreas específicas se ven incrementadas a medida que aumenta el pH, excepto para la muestra  $AcAcSiZrO_2$ -S-Ac.Acético que disminuye su área de 237 a  $127 m^2/g$ .

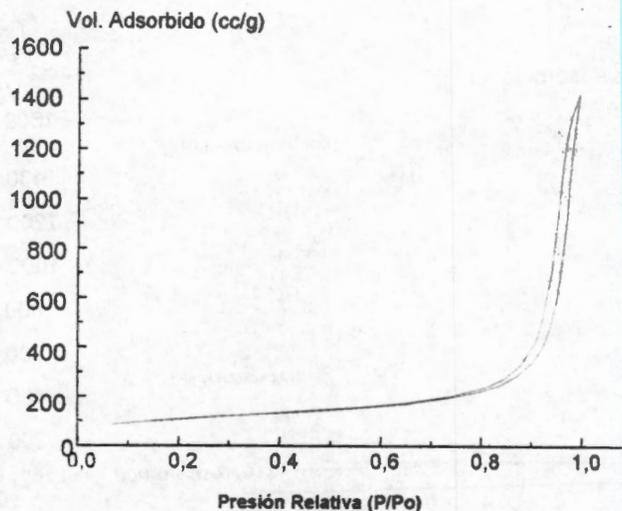


**Figura IIIbis.13. Isoterma de adsorción-desorción de  $N_2$  a 77 K del catalizador  $AcAcSiZrO_2$ -S- $pH_3$ -HCl calcinado a  $400^\circ C$**

El área de las muestras,  $AcAcSiZrO_2$ -S- $pH_3$ - $H_2SO_4$  (Figura IIIbis.12) y  $AcAcSiZrO_2$ -S- $pH_3$ -HCl (Figura IIIbis.13) con catalizadores de hidrólisis  $H_2SO_4$  y HCl son de  $546 m^2/g$  y  $284 m^2/g$  con diámetro de poro de 30 y 31 Å respectivamente, sus isotermas son del tipo IV en la clasificación de BDDT, y con lazos de histéresis similares. En el primer caso el descenso del lazo de histéresis es espontáneo a una presión relativa de 0.4, en el segundo caso, el descenso del lazo de histéresis inicia desde presiones relativas de 0.6 a 0.4 (P/Po).



**Figura IIIbis.14. Isoterma de adsorción-desorción de  $N_2$  a 77 K del gel  $AcAcSiZrO_2-S-pH5-Ac.Acético$  calcinado a  $400^\circ C$**



**Figura IIIbis.15. Isoterma de adsorción-desorción de  $N_2$  a 77 K del gel  $AcAcSiZrO_2-S-pH9-NH_4OH$  calcinado a  $400^\circ C$**

En las Figuras IIIbis.14 y 15, se observan las isotermas para los geles de  $AcAcSiZrO_2-S-pH5-Ac.Acético$  y  $AcAcSiZrO_2-S-pH9-NH_4OH$ , después del proceso de sulfatación por impregnación los geles muestran isotermas del tipo IV, con lazos de histéresis poco anchos. En la Figura IIIbis.14 se puede apreciar dos lazos de histéresis, el primero se presenta a presiones relativas de 0.3 a 0.8 ( $P/Po$ ) y el segundo lazo se encuentra a 0.9 a 1.0 de presiones relativas con una mayor capacidad de adsorción en  $cc/g$ , los poros son de forma cónica formados por el acomodo entre placas.

Resumiendo, las isotermas y el efecto que se presenta debido al proceso de sulfatación por impregnación de  $H_2SO_4$  se observan las isotermas en las Figuras IIIbis.16 y 17.

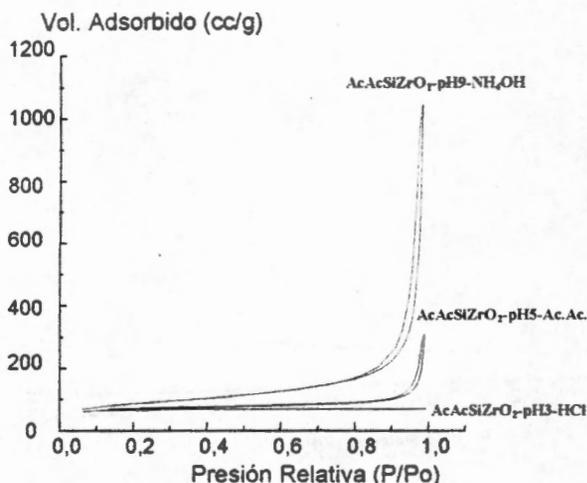


Figura 16. Isotherma de adsorción-desorción de  $N_2$  a 77 K de los geles con acetilacetato, calcinado a  $400^\circ C$

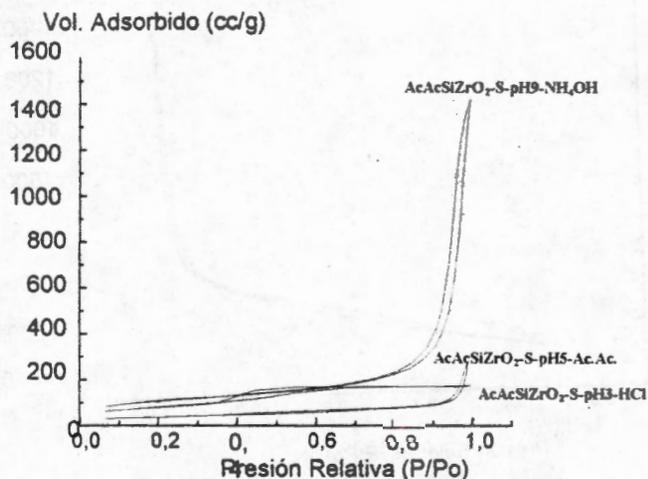


Figura 17. Isotherma de adsorción-desorción de  $N_2$  a 77 K de geles con acetilacetato, impregnados con  $H_2SO_4$  (2M), calcinado a  $400^\circ C$

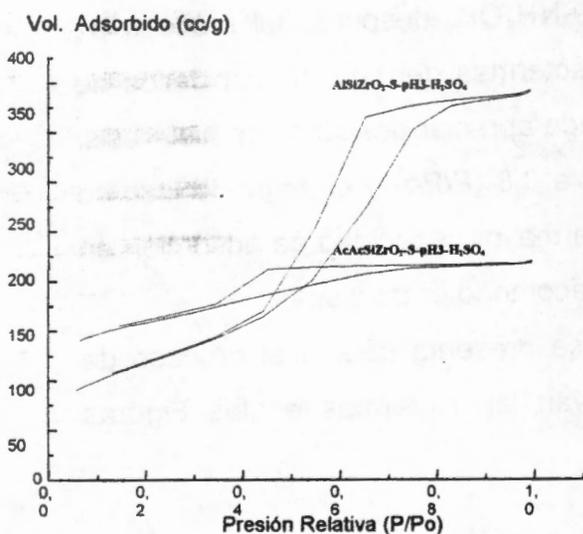


Figura 18. Isotherma de adsorción-desorción de  $N_2$  a 77 K de los geles a partir n-butóxido de circonio y Acetilacetato, sulfatados in situ con  $H_2SO_4$ , calcinado a  $400^\circ C$

Finalmente, la Figura 18 para las isothermas de los geles sulfatados con  $H_2SO_4$  durante el proceso de hidrólisis, en los resultados se observa que la modificación del precursor del  $ZrO_2$  modifica la forma de la isoterma más no el tipo de isoterma del tipo IV. Los geles obtenidos por alcóxidos presentan mayor capacidad de adsorción (400 cc/g) con respecto a los obtenidos con la adición de acetilacetato de circonio (220 cc/g). Se presenta un efecto del precursor de circonio sobre la morfología del sólido  $SiO_2-ZrO_2$  obtenido.

**III.Bis.4 Efecto de la temperatura en las propiedades texturales de los geles de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  y de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$  al 10% en  $\text{ZrO}_2$**

**Caracterización de los Geles de  $\text{AlcSiZrO}_2\text{-...}$  y  $\text{AlcSiZrO}_2\text{-S-...}$**

Tabla IIIbis.3, parámetros texturales del gel  $\text{AlcSiZrO}_2\text{-pH3-HCl}$ , calcinado a 200, 400, 600 y  $800^\circ\text{C}$ .

Temp. de calcinación $^\circ\text{C}$	Área $\text{m}^2/\text{g}$ BET	Volumen de poro BJH $\text{cc}/\text{g}$	Diámetro de poro BJH $\text{Å}$
200	646.0	0.172	25.7
400	629.7	0.154	25.5
600	525.5	0.124	25.4
800	357.1	0.090	25.6

Tabla IIIbis.4, parámetros texturales del gel  $\text{AlcSiZrO}_2\text{-S-pH3-HCl}$ , calcinado a 200, 400, 600 y  $800^\circ\text{C}$

Temp. de calcinación $^\circ\text{C}$	Área $\text{m}^2/\text{g}$ BET	Volumen de poro BJH $\text{cc}/\text{g}$	Diámetro de poro BJH $\text{Å}$
200	238.1	0.3231	47.6
400	324.7	0.4073	36.2
600	393.7	0.4586	33.9
800	396.1	0.4563	33.1

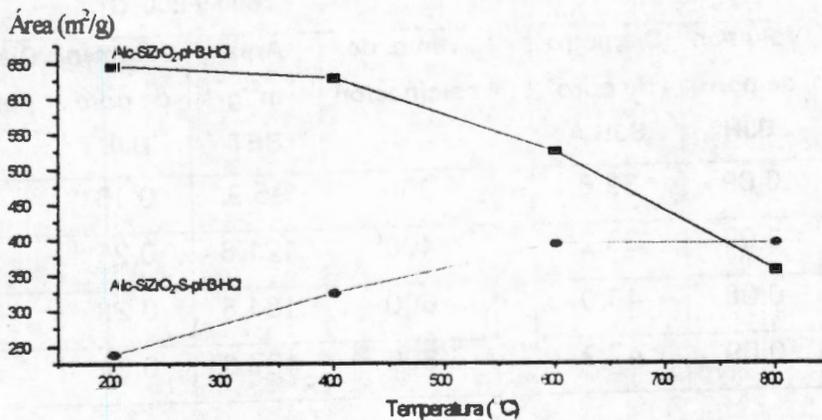


Figura IIIbis.19, Muestra de  $\text{AlcSiZrO}_2\text{-pH3-HCl}$  y de  $\text{AlcSiZrO}_2\text{-S-pH3-HCl}$ , calcinados a 200, 400, 600 y  $800^\circ\text{C}$

En la Figura IIIbis.19 para el gel de  $\text{AlcSiZrO}_2\text{-pH3-HCl}$  se observa que con los tratamientos térmicos hay una pérdida de área de  $646 \text{ m}^2/\text{g}$  ( $200^\circ\text{C}$ ) a  $357 \text{ m}^2/\text{g}$  ( $800^\circ\text{C}$ ), ver Tabla IIIbis.3. Por otro lado, el diámetro de poro se ve ligeramente disminuido debido a una contracción de red porosa por los efectos térmicos de  $25.7$  ( $200^\circ\text{C}$ ) a  $25.6 \text{ Å}$ , siendo mínima la variación del diámetro.

Cuando la muestra es sulfatada nos queda el gel  $\text{AlcSiZrO}_2\text{-S-pH3-HCl}$  (Tabla IIIbis.4), el proceso de sulfatación afecta de una forma importante su morfología; su

área disminuye de 646 m<sup>2</sup>/g en la muestra sin sulfatar a 238 m<sup>2</sup>/g (200°C) cuando es sulfatada y durante el proceso de calcinación se va incrementando el área, esto es debido a un mejor arreglo del gel, más no se llega a tener un área superior, o igual, al gel original que se tubo antes del proceso de sulfatación. En estas mismas muestras sulfatadas, ocurre un efecto más pronunciado con respecto a la muestra sin sulfatar, el diámetro de poro se ve más afectados con los tratamientos térmicos variando desde 47.6 (200°C) a 33.1Å (800°C).

El proceso de sulfatación, además de afectar las áreas iniciales de los geles también incrementa el diámetro de poro de los geles y a medida que se pierden los sulfatos se observa una contracción de la red con la disminución del diámetro de poro.

Tabla IIIbis.5, Parámetros texturales del gel AlcSiZrO<sub>2</sub>-pH5-Ac.Acético, calcinado a 200, 400, 600 y 800°C

Temp. de calcinación °C	Área m <sup>2</sup> /g BET	Volumen de poro BJH	Diámetro de poro BJH Å
200	300.6	0.09	39.8
400	311.1	0.09	38.2
600	260.8	0.08	40.0
800	226.3	0.09	47.9

Tabla IIIbis.6, Parámetros texturales del gel AlcSiZrO<sub>2</sub>-S-pH5-Ac.Acético, calcinado a 200, 400, 600 y 800°C

Temp. de calcinación °C	Área m <sup>2</sup> /g BET	Volumen de poro BJH	Diámetro de poro BJH Å
200	95.9	0.16	50.0
400	121.8	0.21	47.0
600	184.8	0.23	48.4
800	167.8	0.22	47.8

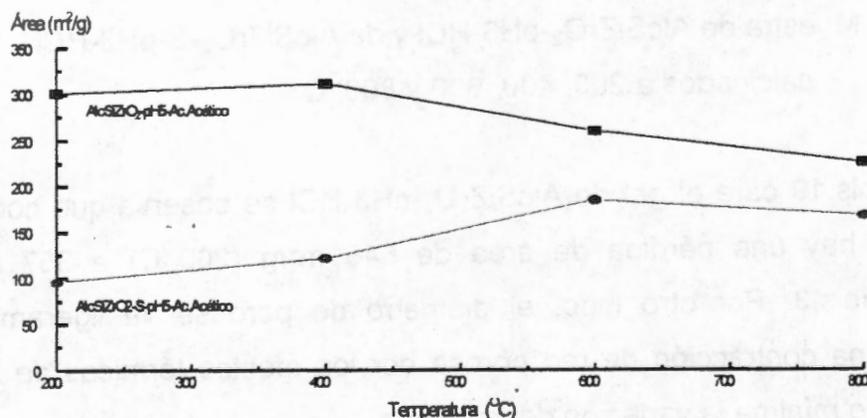


Figura IIIbis.20, Muestra de AlcSiZrO<sub>2</sub>-pH5-Ac.Acético y de AlcSiZrO<sub>2</sub>-S-pH5-Ac.Acético, calcinados a 200, 400, 600 y 800°C

En la Tabla IIIbis.5, el gel de  $\text{AlcSiZrO}_2\text{-pH5-Ac.Acético}$  cuando es calcinado a temperaturas entre 200 y 400°C las áreas se encuentran entre los 300  $\text{m}^2/\text{g}$  cat. y con un diámetro de poro de 39 y 38Å, cuando se calcina a temperaturas superiores el área disminuye a 226  $\text{m}^2/\text{g}$  cat. (800°C) y el diámetro de poro se incrementa por arriba de 40Å, la disminución del área es del 27% manteniendo su área superior a los 200  $\text{m}^2/\text{g}$  cat. Cuando el gel es sulfatado (Tabla IIIbis.6), el área disminuye de; 300  $\text{m}^2/\text{g}$  cat. para el gel no sulfatado a 95  $\text{m}^2/\text{g}$  cat. para el gel sulfatado, y su diámetro de poro se incrementa de 39Å a 50Å calcinadas a 200°C. En estos resultados se demuestra que el proceso de sulfatación modifica la morfología final de los geles.

Tabla IIIbis.7, Parámetros texturales del gel  $\text{Alc-SiZrO}_2\text{-pH9-NH}_4\text{OH}$ , calcinado a 200, 400, 600 y 800°C.

Temp. de calcinación °C	Área $\text{m}^2/\text{g}$ BET	Volumen de poro BJH $\text{cc/g}$	Diámetro de poro BJH Å
200	45.4	0.11	99.8
400	42.5	0.10	116.2
600	42.3	0.11	111.7
800	37.6	0.11	119.8

Tabla IIIbis.8, Parámetros texturales del gel  $\text{Alc-SiZrO}_2\text{-S-pH9-NH}_4\text{OH}$ , calcinado a 200, 400, 600 y 800°C.

Temp. de calcinación °C	Área $\text{m}^2/\text{g}$ BET	Volumen de poro BJH $\text{cc/g}$	Diámetro de poro BJH Å
200	67.4	0.11	63.4
400	38.0	0.09	90.8
600	85.8	0.17	78.7
800			

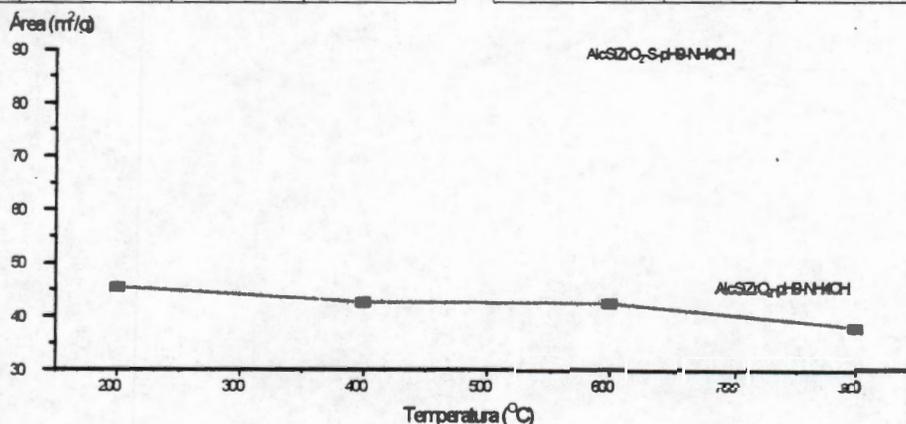


Figura IIIbis.21, Muestra de  $\text{AlcSiZrO}_2\text{-pH9-NH}_4\text{OH}$  y de  $\text{AlcSiZrO}_2\text{-S-pH9-NH}_4\text{OH}$ , Calcinados a 200, 400, 600 y 800°C

La Tabla IIIbis.7 corresponde al gel de  $\text{AlcSiZrO}_2\text{-pH9-NH}_4\text{OH}$ , que posee áreas bajas de  $45 \text{ m}^2/\text{g cat}$  y con los tratamientos térmicos disminuye el área a  $37.6 \text{ m}^2/\text{g cat}$  y su diámetro de poro se ve afectado de  $99.8$  a  $119.8\text{\AA}$ , con características mesoporosas.

Durante el proceso de sulfatación, Tabla IIIbis.8, primero se incrementa ligeramente de  $45.4 \text{ m}^2/\text{g}$  en muestras sin sulfatar a  $65.4 \text{ m}^2/\text{g}$  cuando es sulfatado y calcinado a  $200^\circ\text{C}$ . Sin embargo, al calcinar esta muestra sulfatada a  $400^\circ\text{C}$  el área disminuye a  $38 \text{ m}^2/\text{g cat}$ . El proceso de sulfatación ocasionó una disminución del diámetro de poro menor a los  $100\text{\AA}$

Sin embargo al sulfatarse presenta un incremento del área de los geles, pero también una disminución del diámetro de poro, posiblemente debido a un efecto del  $\text{H}_2\text{SO}_4$  que modifica texturalmente al gel durante el proceso de sulfatación del xerogel.

## Caracterización de los Geles de $\text{AcAcSiZrO}_2\text{-...}$ y $\text{AcAcSiZrO}_2\text{-S-...}$

Tabla IIIbis.9, Parámetros texturales del gel  $\text{AcAcSiZrO}_2\text{-pH3-HCl}$ , calcinado a 200, 400, 600 y  $800^\circ\text{C}$

Temp de calcinación $^\circ\text{C}$	Área $\text{m}^2/\text{g}$ BET	Volumen de poro BJH	Diámetro de poro BJH A
200	4.3	0.012	32.5
400	224.7	0.004	19.6
600	145.3	0.043	19.6
800	3.1	0.0046	91.5

Tabla IIIbis.10, Parámetros texturales del gel  $\text{AcAcSiZrO}_2\text{-S-pH3-HCl}$ , calcinado a 200, 400, 600 y  $800^\circ\text{C}$

Temp de calcinación $^\circ\text{C}$	Área $\text{m}^2/\text{g}$ BET	Volumen de poro BJH	Diámetro de poro BJH A
200	244.1	0.244	32.7
400	284.4	0.287	31.8
600	450.3	0.417	30.7
800	315.1	0.321	32.7

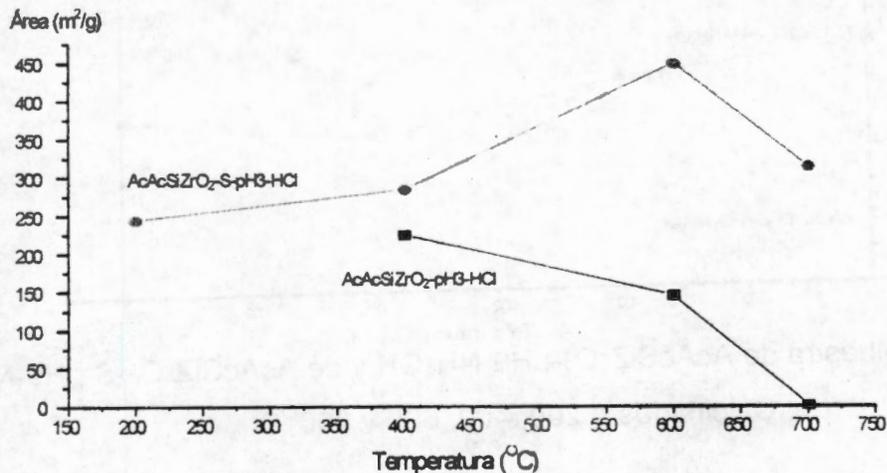


Figura IIIbis.22, Muestra de  $\text{AcAcSiZrO}_2\text{-pH3-HCl}$  y de  $\text{AcAcSiZrO}_2\text{-S-pH3-HCl}$ , Calcinados a 200, 400, 600 y  $800^\circ\text{C}$

La Tabla IIIbis.9 corresponde al gel de  $\text{AcAcSiZrO}_2\text{-pH3-HCl}$ , en donde se observa que la muestra calcinada a  $400^\circ\text{C}$  tiene áreas de  $224 \text{ m}^2/\text{g}$  cat, y al calcinarse a  $800^\circ\text{C}$  su área se ve afectada de una forma drástica ( $3.1 \text{ m}^2/\text{g}$  cat.), el diámetro de poro varía  $32.5\text{Å}$  a  $19.6\text{Å}$  y con los tratamientos térmicos incrementa a  $38.8\text{Å}$ .

Cuando el gel es sulfatado (Tabla IIIbis.10) las áreas de las muestras originales se incrementan con el aumento de la temperatura de calcinación (Figura IIIbis.22), después de calcinarse a  $800^\circ\text{C}$  el área disminuye a  $315.1 \text{ m}^2/\text{g}$  cat., el diámetro de poro se mantiene en el orden de  $32.7\text{Å}$ .

Tabla IIIbis.13. Parámetros texturales del gel  $\text{AcAcSiZrO}_2\text{-pH9-NH}_4\text{OH}$ , calcinados a 200, 400, 600 y 800°C

Temp de calcinación °C	Área $\text{m}^2/\text{g}$ BET	Volumen de poro BJH	Diámetro de poro BJH Å
200	326.6	1.45	205.0
400	304.3	1.18	199.0
600	263.2	0.97	195.3
800	278.8	1.22	181.2

Tabla IIIbis.14, Parámetros texturales del gel  $\text{AcAcSiZrO}_2\text{-S-pH9-NH}_4\text{OH}$ , calcinados a 200, 400, 600 y 800°C

Temp de calcinación °C	Área $\text{m}^2/\text{g}$ BET	Volumen de poro BJH	Diámetro de poro BJH Å
200	199.9	1293	274.2
400	379.9	2.217	246.7
600	303.6	1.237	176.6
800	233.0	0.801	143.9

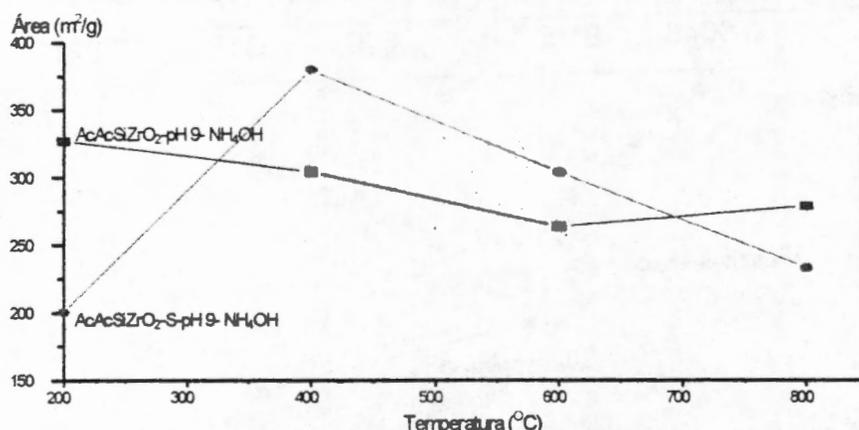


Figura IIIbis.23, Muestra de  $\text{AcAcSiZrO}_2\text{-pH9-NH}_4\text{OH}$  y de  $\text{AcAcSiZrO}_2\text{-S-pH9-NH}_4\text{OH}$ , Calcinados a 200, 400, 600 y 800°C

Para el gel de  $\text{AcAcSiZrO}_2\text{-pH9-NH}_4\text{OH}$  (Tabla IIIbis.13), se observa que a 200°C tiene áreas de 326.6  $\text{m}^2/\text{g}$  cat, al calcinarse va decreciendo el área lentamente hasta 278.8  $\text{m}^2/\text{g}$  cat a los 800°C. El diámetro de poro es de 205Å (a 200°C) que disminuye a 181.2Å (a 800°C).

Al sulfatarse estas muestras  $\text{AcAcSiZrO}_2\text{-S-pH9-NH}_4\text{OH}$  se ve que a 400 y 600°C las áreas son superiores, a 200 y 800°C las áreas disminuyen. Afectando la porosidad, el diámetro de poro se ve incrementado y con el incremento del tratamiento térmico disminuye su diámetro de poro. A medida que se incrementa la temperatura de calcinación se ve abatida el área de las muestras de 274.2  $\text{m}^2/\text{g}$  cat. (200°C) a 143  $\text{m}^2/\text{g}$  cat. (800°C).

contra presión, en donde a altas presiones se supone que toda la superficie del sólido está ocupada por el exceso de adsorbato y es independiente de la presión; A bajas presiones la cantidad de adsorbato esta cubriendo solo una parte de la superficie del sólido. La presencia de un punto de flexión en la Isoterma a presiones relativas menores a 0.3 ( $P/P_0$ ) corresponde al momento en el cual se está finalizando la formación de la monocapa, la posterior estabilización en una meseta corresponde al llenado de todos espacios que faltan para formar la monocapa. La incapacidad de condensar por fuerzas físicas a bajas presiones de gas produce una meseta, pero con el incremento de la presión relativa ocurren interacciones entre el adsorbato-adsorbato por lo que se empiezan a formar las policapas, estas fuerzas de tipo físico entre las moléculas adsorbidas en la superficie y la forma de llenado y vaciado de los poros es lo que da origen a los diferentes lazos de histéresis (Figura 3.1).

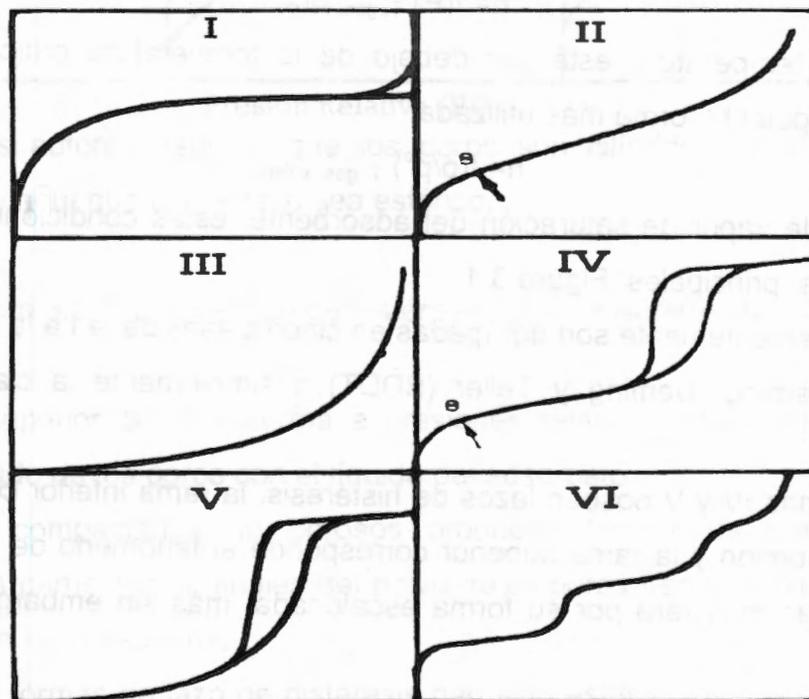


Figura 3.1, Los cinco tipos de isothermas de adsorción en la clasificación de Brunauer, Deming, Deming y Teller (BDDT)

Las Figuras 3.14 y 3.15, corresponden a las isothermas para el gel de  $ZrO_2$ -S-pH5-Ac.Acético, calcinado a diferentes temperaturas, sus isothermas son similares a la muestra anterior. A medida que se incrementa la temperatura de calcinación, se incrementa la capacidad de adsorción del sólido, pero al calcinar a  $800^{\circ}C$  nuevamente disminuye su capacidad de adsorción debido a una contracción de la red porosa.

La isoterma que no cierra a  $P/P_0$  menores a 0.2  $P/P_0$  se considera que es debido a moléculas de adsorbato que se encuentran en cavidades o poros en donde existen interacciones del tipo Lennard-Jones por lo que se precisa de presiones relativas bajas para poder desorber al gas ocluido en los poros del sólido.

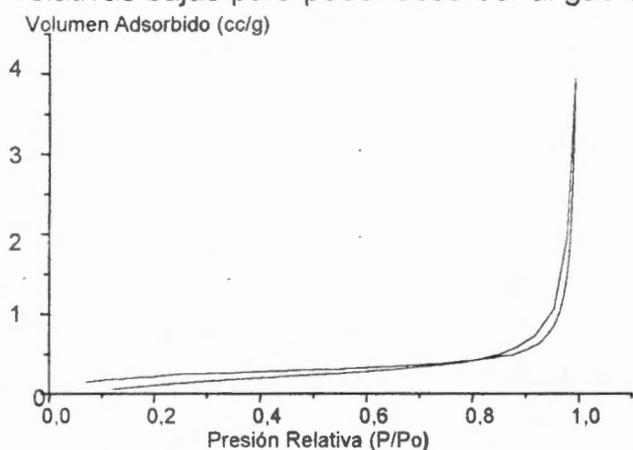


Figura 3.14, Isoterma para el gel  $ZrO_2$ -S-pH5-Ac.Acético, calcinado a  $400^{\circ}C$

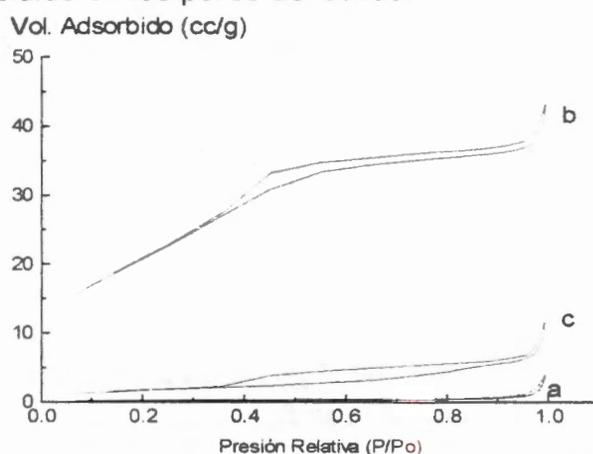


Figura 3.15, Isoterma para el gel  $ZrO_2$ -S-pH5-Ac.Acético, calcinado: a)  $400^{\circ}C$ , b)  $600^{\circ}C$  y  $800^{\circ}C$

Tabla 3.6, Áreas y porosidad para el gel de  $ZrO_2$ -S-pH5-Ac.Acético, calcinado a diferentes temperaturas.

Temperatura de Calcinación	Área BET $m^2/g$	Volumen de Poro (cc/g)	Diámetro de Poro (Å)
$200^{\circ}C$	-	-	-
$400^{\circ}C$	0.8	0.00449	203.7
$600^{\circ}C$	76.7	0.0721	34.1
$800^{\circ}C$	6.4	0.0122	48.1

En las Figuras 3.16 y 3.17 se muestran las isothermas para el gel de  $ZrO_2-S-pH9-NH_4OH$  calcinado a diferente temperatura. En donde se ve que con el incremento térmico presenta un incremento de la capacidad de adsorción del gel.

El gel presenta isothermas del tipo IV para muestras mesoporosas, a medida que se incrementa la temperatura aparece un lazo de histéresis que a 0.6 de  $P/P_0$  tiene un ascenso en su capacidad de adsorción. Cuando esta misma muestra es calcinada a  $800^\circ C$  el inicio del lazo de histéresis se corre a  $P/P_0$  de 0.7, esto mayor presión para la condensación y la formación de las policapas durante el llenado de los poros, incrementando la capacidad de adsorción del gel. Este comportamiento es opuesto al gel sin sulfatar.

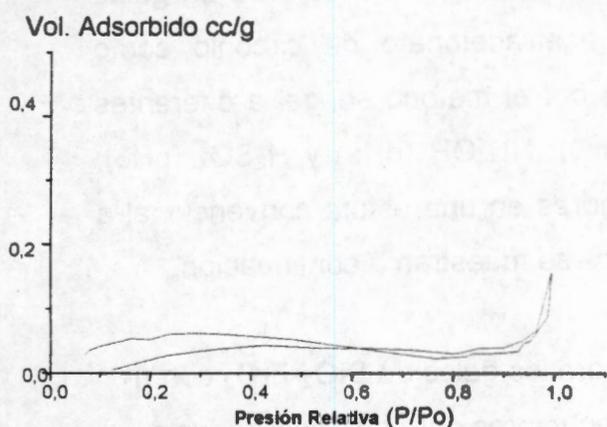


Figura 3.16, Isotherma para  $ZrO_2-S-pH9-NH_4OH$ , calcinado a  $400^\circ C$

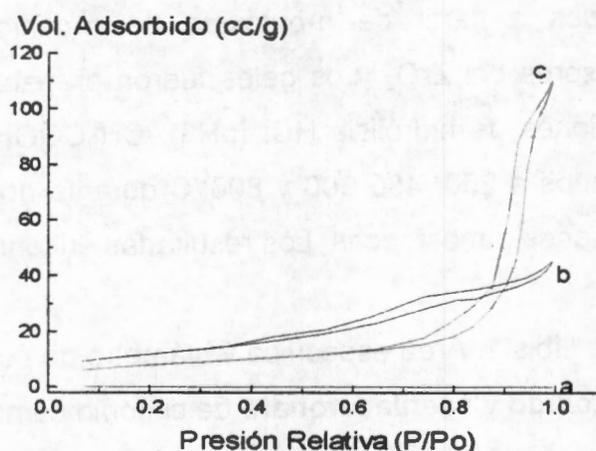


Figura 3.17, Isotherma para  $ZrO_2-S-pH9-NH_4OH$ , calcinado: a)  $400^\circ C$ , b)  $600^\circ C$  y c)  $800^\circ C$

Tabla 3.7, Áreas y porosidad para el gel de  $ZrO_2-S-pH9-NH_4OH$ , calcinado a diferentes temperaturas.

Temperatura de Calcinación	Área BET $m^2/g$	Volumen de Poro (cc/g)	Diámetro de Poro (Å)
$200^\circ C$	-	-	-
$400^\circ C$	0.2	0.00013	383.0
$600^\circ C$	43.2	0.0704	59.5
$800^\circ C$	28.8	0.1628	181.3

### III.Bis Caracterización Textural de SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> y SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> al 10% en ZrO<sub>2</sub>

Para la determinación de las áreas específicas, las muestras fueron calcinadas a 200, 400, 600 y 800°C por 12 horas y evacuadas a 350°C. El área específica se determinó utilizando un equipo ASAP 2000 a 77K. Usando nitrógeno como adsorbato, por el método BET se determinó el área específica y el diámetro de poro por BJH.

#### III.Bis.1 Caracterización textural de geles de AlcSiZrO<sub>2</sub>...

En la Tabla IIIbis.1 se muestra el área específica y diámetro de poro en geles obtenidos a partir de n-butóxido de circonio y acetilacetonato de circonio como precursores del ZrO<sub>2</sub>. Los geles fueron preparados por el método sol-gel a diferentes condiciones de hidrólisis HCl (pH3), CH<sub>3</sub>COOH (pH5), NH<sub>4</sub>OH (pH9) y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH3), calcinados a 200, 400 600 y 800°C durante doce horas en una estufa convencional a condiciones atmosféricas. Los resultados encontrados se muestran a continuación.

Tabla IIIbis.1. Área específica y diámetro de poro para los geles de SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> con n-butóxido y acetilacetonato de circonio como precursores del ZrO<sub>2</sub>, calcinadas a 400°C

Gel de SiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub>	Precursor De ZrO <sub>2</sub>	pH de Hidrólisis	Catalizador de hidrólisis	Área específica BET m <sup>2</sup> /g	Diámetro de poro BJH Å
AlcSiZrO <sub>2</sub> -pH3-HCl	Alc.*	3.0	HCl	629	25
AlcSiZrO <sub>2</sub> -pH5-Ac.Acético	Alc.*	5.0	CH <sub>3</sub> COOH	311	38
AlSiZrO <sub>2</sub> -pH9- NH <sub>4</sub> OH	Alc.*	9.0	NH <sub>4</sub> OH	40	96
AcAcSiZrO <sub>2</sub> -pH3-HCl	AcAc.**	3.0	HCl	224	19
AcAcSiZrO <sub>2</sub> -pH5-Ac.Acético	AcAc.**	5.0	CH <sub>3</sub> COOH	237	186
AcAcSiZrO <sub>2</sub> -pH9-NH <sub>4</sub> OH	AcAc**	9.0	NH <sub>4</sub> OH	304	259

- \*Alcóxido (n-butóxido de circonio)
- \*\*Acetilacetonato de Circonio

Tabla IIIbis.15, Parámetros texturales del gel  $\text{AlcSiZrO}_2\text{-H}_2\text{SO}_4$ , calcinados a 200, 400, 600 y  $800^\circ\text{C}$

Temp. de calcinación $^\circ\text{C}$	Área $\text{m}^2/\text{g}$ BET	Volumen de poro BJH	Diámetro de poro BJH A
200	359.1	0.558	44.5
400	423.1	0.617	42.9
600	373.4	0.488	39.5
800	603.8	0.780	37.7

Tabla IIIbis.16, Parámetros texturales del  $\text{AcAcSiZrO}_2\text{-H}_2\text{SO}_4$ , calcinados a 200, 400, 600 y  $800^\circ\text{C}$ .

Temp. de calcinación $^\circ\text{C}$	Área $\text{m}^2/\text{g}$ BET	Volumen de poro BJH	Diámetro de poro BJH A
200	38.3	0.041	31.1
400	546.0	0.207	30.0
600	392.5	0.182	28.2
800	253.0	0.143	29.1

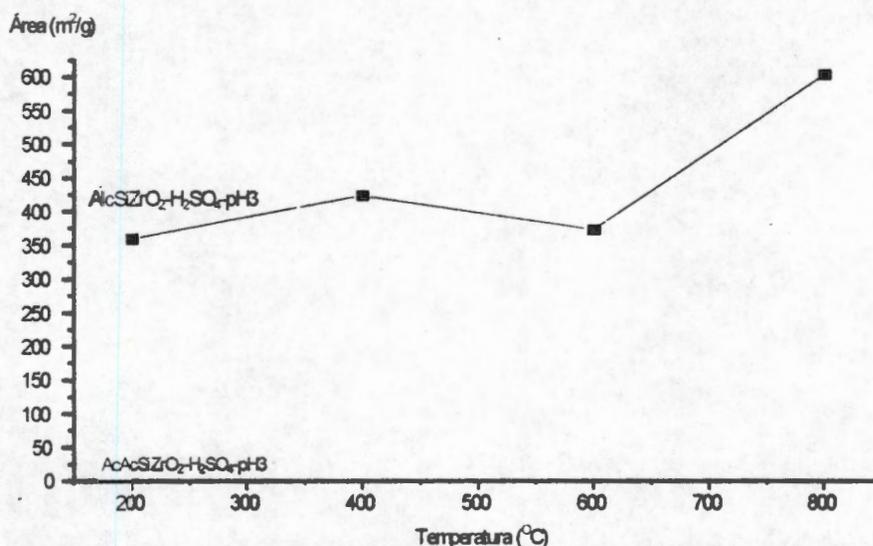


Figura IIIbis.24, Muestra de  $\text{AlcSiZrO}_2\text{-pH3-H}_2\text{SO}_4$  y de  $\text{AcAcSiZrO}_2\text{-pH3-H}_2\text{SO}_4$ , Calcinados a 200, 400, 600 y  $800^\circ\text{C}$

Las Tablas IIIbis.15 y IIIbis.16 corresponden al gel de  $\text{AlcSiZrO}_2\text{-pH3-H}_2\text{SO}_4$  y  $\text{AcAcSiZrO}_2\text{-pH3-H}_2\text{SO}_4$ , en donde se observa la variación del área cuando los gels son sulfatados in situ; cuando son calcinados a las diferentes temperaturas el gel que muestra mayor estabilidad morfológica es el gel preparado a partir de n-butóxido de circonio (Figura IIIbis.24) y incrementa su área de  $359.1 \text{ m}^2/\text{g}$  cat ( $200^\circ\text{C}$ ) a  $603.8 \text{ m}^2/\text{g}$  cat. ( $800^\circ\text{C}$ ). El gel preparado con acetilacetonato de circonio (Tabla IIIbis.16) se observa que al incrementar la temperatura de calcinación disminuye su área; de  $546 \text{ m}^2/\text{g}$  cat. a los  $400^\circ\text{C}$ , disminuye a  $253 \text{ m}^2/\text{g}$  cat. calcinado a  $800^\circ\text{C}$ . El diámetro de poro para el gel  $\text{AlcSiZrO}_2\text{-pH3-H}_2\text{SO}_4$  disminuye con los tratamientos térmicos de 44.5

Å (200°C) a 37.7Å (800°C). Para el sólido de  $\text{AcAcSiZrO}_2\text{-pH3-H}_2\text{SO}_4$ , el diámetro de poro es de 31.15 (200°C) y disminuye a 29.1Å (800°C).

Por lo tanto, la modificación del precursor de circonio modifica el diámetro de poro y su comportamiento frente a los tratamientos térmicos.

### III.4 Conclusiones

#### Geles de $ZrO_2$

En los geles de  $ZrO_2$  sintetizados con los catalizadores de hidrólisis: HCl,  $CH_3COOH$  y  $NH_4OH$ , las mejores áreas están en el intervalo de temperaturas de calcinación de 400 y 600°C.

Para los geles calcinados a 200°C, es difícil la determinación sus áreas debido a la presencia de impurezas aun presentes. A 800°C la disminución del área es debida principalmente a los fenómenos de sinterización del gel.

En general, para estas muestras se tienen bajas áreas a temperaturas bajas de calcinación, y a medida que se incrementa la temperatura el área se ve favorecida, entre los 400 y 600°C se obtienen valores máximos de áreas.

El catalizador de  $ZrO_2$ - $Pt$ - $H_2SO_4$  "In Situ" inicia con áreas grandes a 200°C (197 m<sup>2</sup>/g) y con el incremento de la temperatura, desciende paulatinamente hasta 21 m<sup>2</sup>/g calcinado a 800°C manteniendo el tipo de isoterma tipo IV.

Por otro lado, el proceso de sulfatación de los geles de  $ZrO_2$  obtenido con catalizadores de hidrólisis de HCl,  $CH_3COOH$  y  $NH_4OH$  ocasionan que las muestras pierdan su área drásticamente cuando son calcinadas a 400°C. Este último comportamiento se ve invertido cuando las muestras son calcinadas a 600°C, mostrando áreas superiores con respecto a las muestras sin sulfatar. Finalmente cuando estas muestras sulfatadas son calcinadas a (800°C) mantienen áreas superiores, respecto a los geles sin sulfatar y calcinados a las mismas condiciones.

Durante el proceso de sulfatación de los geles, los parámetros de área y sus porosidades iniciales son modificados, incrementando el área y disminuyendo diámetro medio de poro, principalmente en los geles calcinados a 600°C; las formas de las isotermas también son afectadas.

### **Geles de $\text{AlcSiZrO}_2...$ y $\text{AcAcSiZrO}_2...$**

- a).- Los parámetros texturales para los geles  $\text{AlcSiZrO}_2$  están determinados por los mecanismos del método sol-gel durante la hidrólisis y condensación de los alcóxidos; a medida que se incrementa el pH de hidrólisis el área de los geles decrece rápidamente, y en consecuencia se observa un incremento del diámetro de poro promedio.
- b).- Los parámetros texturales para los geles de  $\text{AcAcSiZrO}_2...$  muestran un comportamiento inverso es decir, a medida que se incremento el pH de hidrólisis se obtienen áreas mayores, pero también se observa un incremento en el diámetro de poro. Esto hace pensar que el gel toma un camino cinético diferente en la formación del gel, respecto a los obtenidos por alcóxidos, el acetilacetato de Zr tiene una influencia de tipo estérica.
- c).- Los geles obtenidos a pH 3 tienen propiedades texturales en el límite superior de los microporos. Con algunas variables de la isoterma tipo I.
- d).- En condiciones de reacción ácidas durante la hidrólisis; a pH mayor a 3, las muestras tendrán propiedades mesoporosas con isotermas del tipo IV.

### **AlcSiZrO<sub>2</sub>... y AcAcSiZrO<sub>2</sub>... sulfatados**

d).- El comportamiento general en los geles de **AcAcSiZrO<sub>2</sub>-...** no se altera, pero el proceso de sulfatación ocasiona que las muestras incrementen la capacidad de adsorción incrementando el volumen adsorbido de adsorbato por gramo de catalizador, con excepción de la muestra **AcAcSiZrO<sub>2</sub>-pH3-HCl** la cual al ser sulfatada muestra un lazo de histéresis ancho.

e).- Las muestras **AlcSiZrO<sub>2</sub>-**, cuando son sulfatadas con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> durante el proceso de hidrólisis modifican sus características morfológicas obteniéndose isothermas con lazos de histéresis más anchos.

f).- Cuando se utiliza como precursor de ZrO<sub>2</sub> al acetilacetato de circonio se observa que los geles, según las isothermas, tienen menor capacidad de adsorción y su lazo de histéresis es más angosto.

### **Efecto de la temperatura en los geles de AlcSiZrO<sub>2</sub>... y AcAcSiZrO<sub>2</sub>-...**

g).- En las muestras en donde se utilizó el **n-butóxido de circonio**, al ser sulfatados, su área se ve disminuida, sin embargo con los tratamientos térmicos se incrementa el área.

h).- Los diámetros de poro son mayores a un pH9, en general se presenta un incremento del diámetro este con el aumento de la temperatura de calcinación.

i).- Cuando se utiliza **acetilacetato de circonio**, al sulfatarse, se incrementa el área de las muestras originales.

j).- El diámetro de poro, con los tratamientos térmicos en muestras con acetilacetato de circonio a pH9, se contrae a menores diámetros.

El presente informe tiene como objetivo principal describir el estado actual de las actividades de la oficina de Planeación y Desarrollo Urbano, así como los resultados obtenidos en el periodo de gestión 2010-2011. El documento está estructurado en tres partes: una introducción que define el alcance del estudio, un desarrollo que detalla las acciones realizadas y los resultados alcanzados, y una conclusión que resume los hallazgos y propone líneas de acción para el futuro.

En primer lugar, se describe el contexto institucional y el rol de la oficina de Planeación y Desarrollo Urbano dentro del municipio de Bogotá. Se resalta la importancia de esta oficina para la formulación y seguimiento de la política pública en materia de planeación y desarrollo urbano, así como su papel en la articulación de los diferentes sectores de la administración municipal.

En segundo lugar, se detallan las acciones realizadas durante el periodo de gestión 2010-2011. Se describen los procesos de planeación estratégica, la formulación de planes de desarrollo urbano, y el seguimiento de los proyectos de inversión pública. Se resalta el cumplimiento de los objetivos establecidos en el plan de gestión y los avances alcanzados en materia de planeación y desarrollo urbano.

### Efecto de la temperatura en los gases de escape de un motor

El presente informe tiene como objetivo principal describir el efecto de la temperatura en los gases de escape de un motor. El documento está estructurado en tres partes: una introducción que define el alcance del estudio, un desarrollo que detalla los resultados obtenidos en los experimentos realizados, y una conclusión que resume los hallazgos y propone líneas de acción para el futuro.

En primer lugar, se describe el contexto del estudio y el rol de la oficina de Planeación y Desarrollo Urbano dentro del municipio de Bogotá. Se resalta la importancia de este estudio para la formulación de políticas públicas en materia de transporte y desarrollo urbano, así como su papel en la articulación de los diferentes sectores de la administración municipal.

En segundo lugar, se detallan los resultados obtenidos en los experimentos realizados. Se describen los efectos de la temperatura en los gases de escape de un motor, así como los factores que influyen en estos efectos. Se resalta el cumplimiento de los objetivos establecidos en el plan de gestión y los avances alcanzados en materia de transporte y desarrollo urbano.

## CAPITULO IV

### CARACTERIZACIÓN POR DESHIDRATACIÓN DE ALCOHOLES

#### IV.1 Introducción

Debido a los recientes requerimientos tecnológicos mundiales es necesario desarrollar materiales más efectivos que los conocidos hasta ahora, para su aplicación en algunos procesos químicos como; isomerización, alquilación, deshidratación y sustitución electrofílica o también en procesos de síntesis y de química fina. Se requiere desarrollar nuevos materiales más efectivos para mejorar los procesos.

Los óxidos  $TiO_2$  y  $ZrO_2$  han atraído la atención científica; su estudio y aplicación de estos óxidos así como los óxidos mixtos y, también cuando son utilizados como soportes de algún metal noble como puede ser el Pt ó Pd, en donde se ha reportado una fuerte interacción entre el soporte y el metal. El  $TiO_2$  es conocido por sus propiedades ácidas aunque puede presentar características básicas cuando se somete a reducción en atmósferas de hidrógeno. Cuando es preparado por la hidrólisis de  $TiCl_4$  presenta fuertes propiedades ácidas y áreas de  $44 \text{ m}^2/\text{g}$  calcinada a temperaturas de  $773 \text{ K}$  en aire. Por otro lado, al  $ZrO_2$  se le han determinado propiedades anfotéricas comportándose como ácido o base de fuerza débil, y en consecuencia adquiere gran valor debido a las posibilidades de ser utilizado en catalizadores de tipo bifuncional.

Los conceptos de acidez y basicidad al principio fueron concebidos para explicar los fenómenos en soluciones acuosas de ácidos como: el HCl, HF,  $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$ ,  $CH_3COOH$ , o bases como NaOH,  $Ca(OH)_2$ ,  $Al(OH)_3$ , etc., estableciendo que la fuerza de los ácidos o bases dependía de su capacidad de disociación en solución acuosa (Brönsted). También son consideradas como sustancias capaces de donar o aceptar pares de electrones (Lewis).

Por la década de los años 60's el desarrollo de nuevos materiales llevo a la obtención de sólidos llamados superácidos abriendo grandes expectativas para el estudio y aplicación de las nuevas sustancias químicas.

La denominación de carácter superácido esta dada arbitrariamente en función de la mayor acidez con respecto al ácido sulfúrico al 100% en caso de acidez tipo Brönsted o respecto al  $\text{AlCl}_3$  para el caso de acidez Lewis, y para el tipo de acidez tipo Hammett ( $H_0$ ) desde -12 ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) a -26 para los básicos.

La acidez en solución será función de la disociación o solvatación protónica, o de grupos  $\text{OH}^-$  y para lograrse es necesaria la presencia de iones capaces de deslocalizar el exceso de carga negativa.

Sin embargo en muestras sólidas (soluciones sólidas) se presentan sitios ácidos con mayor fuerza que en aquellos óxidos individuales.

La circonia es conocida por tener 3 formas de simetría polimórficas que son; tetragonal, monoclinica y cúbica a presión atmosférica. Las dos últimas formas están presentes a altas temperaturas y es poco frecuente obtenerlas a temperatura ambiente. Es muy común que para controlar el rango de temperaturas de estabilidad de cualquier forma, puede emplearse como agente dopante un segundo óxido como el  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ , o  $\text{MgO}$ . El contenido del dopante y el porcentaje que se maneje es determinante para obtener la fase deseada tetragonal o cúbica. Existe poca información sobre los mecanismos de formación del sólido, así como de su estabilización, la mayor información principalmente esta dada en torno a la densificación del proceso de la circonia cúbica durante la sinterización. Hay información sobre los mecanismos de la circonia cúbica dopada con ceria, yttria, magnesia y calcita que favorecen la obtención de la circonia cúbica.<sup>80</sup>

Recientemente han aparecido publicaciones en donde los alcoholes son utilizados como sustancias modelos para caracterizar los sitios activos del catalizador debido a su alta reactividad de los alcoholes. Las moléculas de alcoholes adecuados para estudiar los mecanismos por donde ocurre la reacción de preferencia son para moléculas pequeñas y con un grupo hidroxilo. A partir de alcoholes también se pueden obtener gasolinas u olefinas, que en un futuro pueden ser atractivos en la industria para la obtención de hidrocarburos, como una fuente energética alternativa no fósil.<sup>81</sup>

Se han realizado estudios estableciendo que la deshidratación de alcoholes se asocia con las propiedades ácido base de la superficie del sólido catalítico. En general, se ha llegado a establecer que las propiedades de acidez de los sólidos catalíticos

muchos de ellos inducen la reacción de isomerización de la estructura olefínica. También se ha dicho que los sitios ácidos con debilidad relativa, activan la deshidratación de los alcoholes, y los sitios ácidos muy fuertes son los causantes para la isomerización estructural. Se ha llegado a establecer un paralelismo entre lo ocurrido en la reacción de deshidratación del 4 metil 2-pentanol, y la fuerza de acidez del sólido, calculada a partir de los indicadores de Hammet ( $H_0$ ).<sup>82</sup>

Los tratamientos térmicos en los óxidos afectan sus propiedades catalíticas; los tratamientos térmicos en diferentes atmósferas afectan también sus propiedades químicas.

El óxido de torio ( $ThO_2$ ) tratado térmicamente en atmósfera de hidrógeno a  $600^\circ C$ , ocasiona una deshidratación del 2-octanol, y cuando se calcina en presencia de oxígeno es más selectivo hacia una reacción de deshidrogenación.<sup>83</sup>

La adición de ciertas "impurezas" de una forma controlada a los catalizadores también pueden modificar las reacciones de deshidratación y deshidrogenación del 2-octanol, produciendo 1-octeno, cis y trans 2-octeno. La presencia de metales alcalinos en los sólidos (alúmina) disminuye la acidez; ocasionan un incremento en la cantidad de la isomerización trans y un incremento en la cantidad del producto del isómero 1-octeno.<sup>84</sup>

En otros estudios con hidrotalcitas obtenidas a partir de los geles con diferentes relaciones de  $Al/Al + Mg$  en la reacción de descomposición total de isopropanol a  $350^\circ C$  se ha establecido que la concentración de acetona a estas condiciones de reacción no se puede utilizar para una estimación directa para el porcentaje de deshidrogenación. La acetona es consumida y dependiente en una reacción consecutiva, por lo tanto su concentración en los productos finales no será utilizada como una medida directa del porcentaje de deshidratación del isopropanol.<sup>85</sup>

La descomposición del isopropanol es tomada como una reacción prueba para estudiar el carácter de los sitios catalíticos ácido o básico en los óxidos.

A. Gervasini y A. Auroux,<sup>86</sup> han establecido que la energía de activación de la reacción de *deshidrogenación* para la obtención de acetona es independiente de la fuerza de los sitios catalíticos. Sin embargo, en la reacción de *deshidratación* del isopropanol a propeno catalizada por óxidos metálicos si es importantes el número, la

naturaleza y la fuerza de los sitios ácidos que afectan la actividad catalítica, el número y la naturaleza influyen mayormente los parámetros entrópicos (el factor de frecuencia), de ahí la fuerte influencia sobre la energía de activación.

En la reacción de *deshidrogenación* del isopropanol a acetona es a través de un mecanismo concertado involucrando ambos sitios ácidos y básicos, en estos casos el número de sitios y la naturaleza de ambos sitios determinan los términos entrópicos, la energía de activación es independiente de la fuerza de los sitios.

A. Gil y col,<sup>87</sup> han hallado que la evolución de la conversión del isopropanol puede ser una función de la presión del oxígeno en catalizadores de Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A medida que se aumenta la presión de oxígeno en el sistema se llega a un máximo de actividad y posteriormente cae abruptamente. Cuando estos catalizadores son reducidos la única reacción presente será la *deshidrogenación* a 200°C.

Para la  $\gamma$ -alúmina cuando las propiedades ácido base han sido modificadas por medio de la impregnación de cationes como Na<sup>+</sup> y Mg<sup>+2</sup> disminuye la actividad de *deshidratación* del n-butanol. Sin embargo, los aniones como el PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> y Cl<sup>-</sup> mejoran la actividad catalítica en la *deshidratación* del alcohol n-butanol. También la selectividad a dibutil éter es influenciada por las propiedades ácido base, y es incrementada al incrementar el número de sitios ácidos.

Cuando se tiene acidez tipo Lewis no se observa isomerización de 1-buteno y cuando la  $\gamma$ -alúmina es modificada con el 2% en peso de fluoruro se observan 8.7% y 3.5% de selectividad a cis y trans 2-buteno, respectivamente. Este comportamiento fue considerado como un efecto de la acidez tipo Brønsted en alúminas fluoradas.<sup>88</sup>

Se ha llegado a establecer que los álcalis actúan como inhibidor de la *deshidratación* de alcoholes. La impregnación de LiCl, NaCl, KCl, CaCl<sub>2</sub> desactivan al catalizador de alúmina en la reacción de *deshidratación* del 1-butanol.<sup>89</sup>

Debe tenerse precaución puesto que la actividad catalítica se dificulta para hacer las determinaciones acertadamente en una reacción tal como la *deshidratación* de alcoholes en donde el reactivo y el producto (H<sub>2</sub>O) se pueden adsorber fuertemente en el sólido catalítico.

Se ha propuesto que la existencia simultánea de cargas negativas y positivas, permiten adsorción de cationes y aniones en medio alcalino y ácido. La existencia de cargas negativas en la caolinita en las caras planas, pero no en los cantos, permite la retención de partículas de óxido de hierro de carga positiva, es una prueba de la existencia de carga negativa permanente en la caolinita. La retención de micélas de oro con carga negativa en los bordes laterales de los cristales de caolinita, pero no en las superficies plana, es prueba de la existencia de cargas positivas, en este mineral.

El efecto del pH sobre la carga existente en los enlaces rotos situados en los bordes de las partículas puede apreciarse. Si bien en la mayoría de los minerales el reemplazo isomórfico implica superficies planas con carga negativa, los enlaces rotos de los bordes pueden tener o adquirir cargas positivas y negativas. Estas consideraciones tienen validez general, ya que otros minerales no caoliníticos también deben tener bordes fracturados con átomos de oxígeno capaces de protonar o desprotonar hidrógeno.

La coordinación de los aniones está determinada esencialmente por el pH. Por efectos de la ley de acción de las masas, el hidrógeno tiende a asociarse a átomos de oxígeno de los bordes a pH bajos y tiende a disociarse a valores de pH elevados. Los enlaces que unen los cationes a los aniones coordinados tienen una fuerza de enlace igual a la valencia del catión dividida por el número de coordinación. Para que se mantenga el principio de la electroneutralidad la suma de los enlaces a cada anión debe tener un valor igual a sus valencias.<sup>90</sup>

El dióxido de circonio es utilizado en las reacciones ácido-base tiene una limitante que es su baja superficie específica y su facilidad de sinterización a temperaturas no muy altas (a 400°C tiene un área específica de 109.0 m<sup>2</sup>/g y a 500°C es de 64.5 m<sup>2</sup>/g).<sup>91</sup>

Se han venido manejando una variante del ZrO<sub>2</sub>; el ZrO<sub>2</sub> sulfatado, que es considerado como un catalizador superácido y se está utilizando ampliamente en la catálisis, en reacciones como; reacciones de isomerización de n-butano, reacciones de isomerización de alcanos,<sup>92</sup> reacciones de deshidratación de alcoholes, etc.

El ZrO<sub>2</sub> es considerado como catalizador ácido-base y, una reacción tes que se utiliza para poder predecir la acidez total y el tipo de acidez (Lewis o Brönsted), en

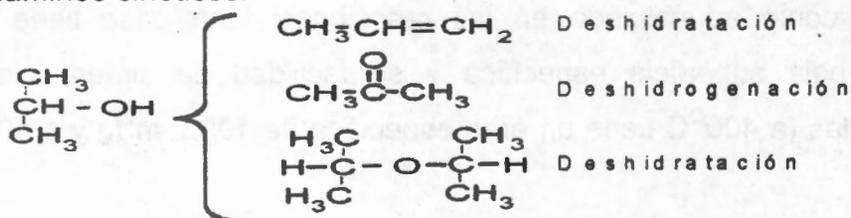
óxidos y óxidos mixtos, es la reacción de deshidratación de alcoholes y determinar las propiedades deshidrogenantes del catalizador.

A.M. Yousset y Col.<sup>93</sup> han realizado estudios de la reacción de deshidratación del isopropanol (2- propanol) sobre muestras de MgO, y llegando a la conclusión de que la muestra de MgO cuando es calcinado a 800°C no se favorece la reacción de deshidratación de alcoholes debido principalmente al decremento de la superficie deshidroxilada, por lo tanto, la deshidratación y la conversión total de alcoholes se incrementa linealmente como una función de la acidez de la superficie por unidad de área.

Ai y Col.<sup>94-95</sup> durante sus estudios sobre deshidratación del isopropanol en catalizadores han establecido que la reacción de deshidratación se lleva a cabo por sitios ácidos, mientras que la reacción de deshidrogenación es catalizada por ambos sitios ácido-base la cual involucra un mecanismo concertado. Por lo tanto, la velocidad de deshidratación es considerada como una medida de la acidez y la velocidad de deshidrogenación, en relación con la deshidratación, como un parámetro para la basicidad.

H.O.T.Hayakawa y col.<sup>96</sup> reafirmaron las conclusiones de Ai y col, considerando que la reacción de deshidratación del isopropanol a propeno son ocasionados por la presencia de sitios ácidos.

Durante el proceso de descomposición del isopropanol pueden presentarse los siguientes caminos cinéticos:



En la descomposición del isopropanol se han propuesto tres mecanismos de eliminación E1, E2 y E1cB en donde ocurre una eliminación de un grupo funcional junto al protón, la diferencia entre los mecanismos radica en el orden que salen los grupos; primero el protón y después el grupo (E1cB), primero el grupo y después el protón (E1) ó ambos simultáneamente (E2).<sup>97, 98, 99, 100</sup>

## CAPITULO III

### CARACTERIZACIÓN TEXTURAL

#### II.1 Introducción

En el siglo XVIII, es cuando se intenta explicar algunos fenómenos relacionados con la interacción de una sustancia (adsorbato) sobre un sólido (adsorbente), denominándose como fenómeno de sorción al que ocurre entre dicha sustancia y al sólido.

Por otro lado, el sólido fue nombrado como una sustancia sorbente.

*Con el tiempo se pudo establecer que el fenómeno de sorción se puede subdividir en fenómenos de absorción y fenómenos de adsorción.* En el primer caso corresponde a un fenómeno de tipo físico y ocurre en el volumen del sorbente. En el fenómeno de adsorción, sólo se presentan interacciones en la superficie del adsorbente.

Éste último caso, es de nuestro interés. El fenómeno de adsorción es ocasionado por la existencia de un exceso de energía libre en la superficie del sólido que es originado por las diferencias en las propiedades termodinámicas de la superficie y la malla cristalina.

Los sólidos con malla cristalina se pueden caracterizar por diferentes niveles de insaturación de electrones y esto determina la interacción entre la sustancia presente en la superficie y el sólido. Las interacciones se han clasificado como interacciones de tipo físico y de tipo químico.

Cuando la interacción es de tipo físico se presentan uniones adsorbato-adsorbente de baja energía como fuerzas de dispersión o también algunas otras como las que ocasionan las desviaciones de la idealidad de los gases. Debido a esto, este tipo de adsorción se presenta a temperaturas menores o cercanas al punto de ebullición de la sustancia presente en la superficie del sólido involucrándose calores de adsorción menores a 8 Kcal/mol.

Para una adsorción de tipo químico se encuentran involucrados calores de adsorción característicos de reacciones químicas con transferencia de electrones. Es

decir desorber una sustancia equivale al consumo de cierta energía, y esta energía debe ser proporcional al rompimiento de un enlace químico. Por lo tanto, solo una capa de sustancia (monocapa) es capaz de formarse con interacciones de tipo químico. Los calores involucrados para ser considerados como quimisorción están en el rango de 8 a 200 Kcal/mol.

Debido a estos calores de adsorción se considera que un proceso de fisorción es un proceso reversible. Sin embargo, un proceso de adsorción químico (quimisorción) es un proceso irreversible y sólo se hace reversible con cambios térmicos llevando consigo una reducción de la energía de activación.

Durante la adsorción, la superficie del sólido lleva a cabo un equilibrio tipo condensación- evaporación de tal forma que a altas presiones se presenta mayor adsorción superficial, este fenómeno lleva una pérdida de grados de libertad de la sustancia adsorbida. La variación de la entalpía debe ser menor que cero ( $-\Delta H$ ), por lo que en estos procesos al incrementar la temperatura se presenta la desorción de la sustancia adsorbida.

Comúnmente la determinación de sustancias adsorbidas se hace conociendo la presión y la concentración de ésta al inicio y al final de la adsorción; cuantificar la cantidad que se adsorbe es un procedimiento común para determinar las propiedades de los sólidos porosos.

Las unidades para cuantificar las adsorciones pueden estar dadas por mol por gramo de catalizador o también en mol por unidad de área. Las técnicas para la caracterización que se utilizan están relacionadas con el comportamiento de los gases y las leyes que los rigen: determinación de Isobaras, Isósteras e Isotermas de adsorción.

En el primer caso, la Isobara se presenta cuando la variación de masa de la sustancia adsorbida es una función de la temperatura, manteniendo constante la presión de equilibrio o concentración del adsorbato.

Las Isósteras se presentan cuando se estudia la variación de la concentración de la sustancia adsorbida con la temperatura, siendo la presión del sistema y la concentración en la superficie del sólido una función de la temperatura del sistema.

El último caso es la variación de la cantidad de gas adsorbido a temperatura constante. Este es el caso más empleado, se utiliza una relación lineal de adsorción

Para el caso de la obtención del éter; su obtención industrial es a partir de la deshidratación de alcoholes, los éteres obtenidos son simétricos y catalizados por medio de los iones  $\text{SO}_4^{-2}$ , la reacción se efectúa por un desplazamiento  $\text{S}_{\text{N}}2$  del agua de una molécula protonada del alcohol por un átomo de oxígeno de otro alcohol.

En este capítulo se estudiará de una forma indirecta la acidez total de los catalizadores por medio de la reacción de deshidratación de alcoholes (isopropanol y dos butanol), que permitirán la interpretación de las propiedades de los geles en base a los resultados de deshidratación y además estudiar los efectos de las diferentes condiciones de síntesis en la actividad catalítica.

#### IV.2 Desarrollo experimental

Los estudios de deshidratación de isopropanol sobre los catalizadores de  $\text{ZrO}_2$ , se realizan en un cromatógrafo de gases Shimadzu GC-RIA con detector de FID acoplado a un integrador Shimadzu C-R3A, con columna de 1/8 y 2 metros de largo, con fases de Chromosorb-FFAP. El cromatógrafo de gases está unido a un tren catalítico, el cual consta de un reactor diferencial de vidrio Pyrex y un saturador de vidrio Pyrex. Las muestras son activadas en  $\text{N}_2$  a  $400^\circ\text{C}$  por dos horas, la temperatura de la reacción catalítica fue de  $150^\circ\text{C}$ , (Figura 4.1).

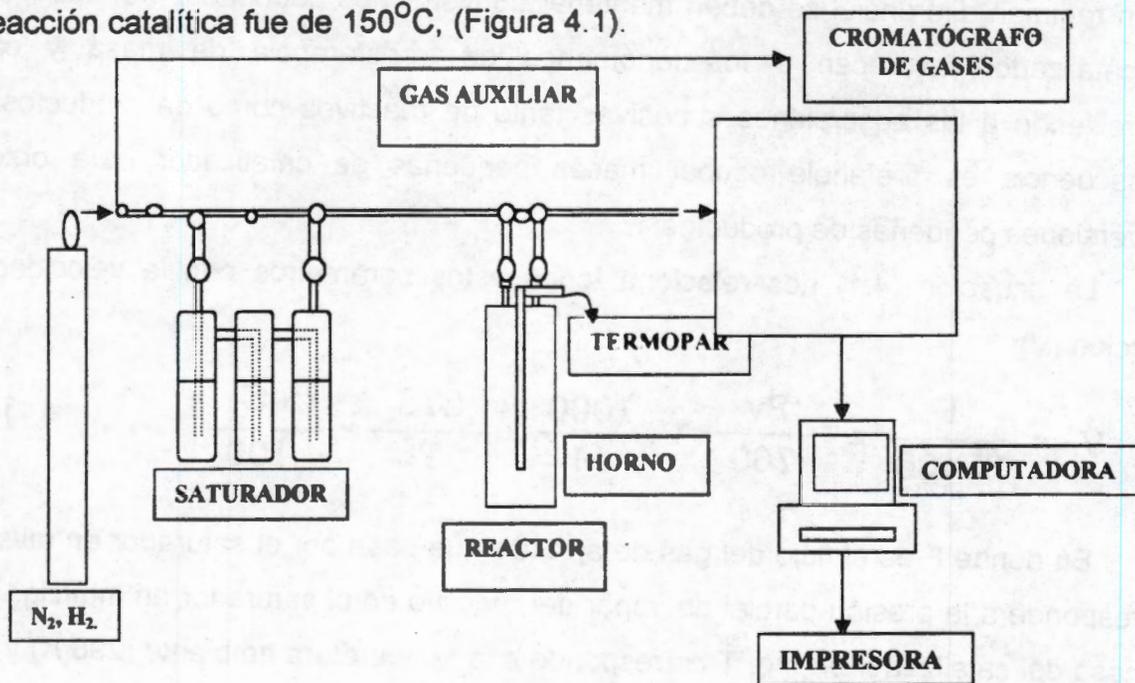


Figura 4.1, Sistema del tren catalítico.

La reacción es realizada a 22.4 Torr de isopropanol y 737.6 Torr de nitrógeno sobre el catalizador.

#### IV.2.1 Actividad Específica

La actividad específica es la relación que se establece con respecto a los moles transformados por gramo de catalizador por segundo. Experimentalmente existen parámetros que son necesarios controlar durante el proceso catalítico y que influyen en la velocidad de la reacción.

El paso de reactivo sobre el catalizador de una forma constante nos permite seguir el proceso catalítico conforme transcurre el tiempo además de permitir el estudio del comportamiento catalítico por el autoenvenenamiento por depósitos de carbón. Esto se logra manteniendo la presión parcial del saturador a una temperatura constante y con esto mantener constante la cantidad de reactivo en la superficie del catalizador.

Otro factor es la temperatura de reacción, la cual debe mantenerse constante pues la modificación de la temperatura modifica las actividades específicas.

Finalmente otra variable importante es la masa catalítica, la cual al modificarse se modifica también la actividad específica. Por otro lado, si se considera que se trabaja en un régimen diferencial se deben mantener conversiones pequeñas; grandes masas de catalizador favorecen a los fenómenos de transferencia de masa y calor, favoreciendo a las adsorciones sucesivas tanto de reactivos como de productos, en consecuencia es preferible ocupar masas pequeñas de catalizador para obtener conversiones pequeñas de productos.

La ecuación (4.1) nos relaciona todos estos parámetros con la velocidad de reacción (V):

$$V = \frac{F}{22400} \times \frac{P_v}{760} \times \frac{1000}{M} \times \frac{273}{T} \times \frac{\% C_T}{100} \dots 4.1$$

En donde F es el flujo del gas de arrastre que pasa por el saturador en ml/s.,  $P_v$  corresponde a la presión parcial de vapor del reactivo en el saturador en mm/Hg, M es la masa del catalizador en mg, T corresponde a la temperatura ambiente (298 K) y  $\%C_T$

es el porcentaje de conversión total con respecto a la cantidad de reactivo que pasa a través del catalizador.

Los resultados obtenidos están dados en  $mol/g\ cat. \times s$ .

Un parámetro importante es la determinación de la selectividad de una reacción, ya que a partir de ésta se pueden hacer hipótesis sobre los posibles mecanismos de una reacción y así poder establecer los posibles caminos cinéticos.

Un catalizador dependiendo de su naturaleza, posee la propiedad importante de activar y orientar una reacción determinada hacia una o varios de los productos.

El camino cinético que sigue una reacción es un factor importante puesto que a partir del comportamiento de un sólido frente a un reactivo específico se pueden establecer estudios de eficiencia catalítica, o también de sus propiedades intrínsecas de los sólidos sobre la base de su comportamiento.

Otro parámetro importante es la selectividad, la selectividad se calcula considerando la cantidad de un producto obtenido con respecto al total de reactivo transformado en la superficie del catalizador.

La ecuación para el cálculo de la selectividad (%Se) se muestra a continuación

(4.2).<sup>101</sup>

$$\% Se = \frac{\% C_i}{\% C_T} \dots 4.2$$

En donde %C<sub>i</sub> corresponde al porcentaje de conversión del producto "i" que se encuentra reportado directamente en el cromatograma, %C<sub>T</sub> corresponde al porcentaje de conversión total, y se obtiene sumando los porcentajes de conversiones de cada uno de los productos obtenidos.

Finalmente, el comportamiento catalítico conforme transcurre el tiempo es uno de los factores determinantes para poder establecer si un catalizador es útil en base a su vida media efectiva. Es decir un catalizador puede ser eficaz en una reacción específica, pero puede desactivarse rápidamente esto hará poco viable su uso en los procesos industriales en donde se desee utilizar.

Este último factor, junto con la eficiencia intrínseca catalítica, es muy importante puesto que una vida útil larga de un catalizador disminuirá costos de producción en determinado proceso químico, de aquí el gran interés del estudio del comportamiento catalítico con respecto al tiempo.

La eficiencia catalítica se puede ver mermada con el tiempo principalmente por factores, como el envenenamiento y por la autodesactivación que son factores de tipo químico.

Existen otros factores que también pueden afectar el comportamiento catalítico durante el transcurso de la reacción, relacionados con las propiedades térmicas y mecánicas de los sólidos catalíticos. Estos últimos factores pueden evitarse manejando apropiadamente los catalizadores durante su operación en los reactores catalíticos.

La pérdida de actividad por efectos de tipo químico involucra causas como son depósito de venenos en la superficie catalítica y también el proceso de autodesactivación.

La primera causa, es debido a sustancias extrañas que pueden estar presentes en los reactivos o líneas de los sistemas, como compuestos azufrados, piridina, etc. La segunda causa es debida al uso mismo del catalizador en donde uno de los productos formados durante la reacción se adsorbe con tal fuerza a las condiciones de reacción actúa como un veneno, lo más común es la presencia de carbón en los sitios activos del catalizador.

Se han manejado modelos sencillos para poder estudiar la desactivación de un catalizador debido al depósito de carbón en la superficie catalítica.<sup>102-103</sup>

La relación a la cual llegaron para el estudio de la autodesactivación queda resumida en la siguiente relación (4.3),<sup>104, 105</sup>

$$\frac{C_0}{C} = 1 + K_d t \quad \dots \quad 4.3$$

Al graficar de  $C_0/C$  vs  $t$ , se obtiene una recta cuyo valor de la pendiente corresponde a la constante de autodesactivación ( $K_d$ ). El valor obtenido nos permitirá estudiar el comportamiento catalítico de la pérdida de actividad con respecto al tiempo, por depósito de carbón.

### IV.3 Resultados y discusión

#### IV.3.1 Deshidratación de Isopropanol sobre los geles de $ZrO_2$ y de $ZrO_2 \cdot SO_4^{2-}$

En la Tabla 4.1 se muestran los resultados de la reacción de deshidratación de isopropanol a  $150^\circ C$  sobre el gel de circonia, los resultados muestran a estas condiciones que los únicos centros activos son los sitios responsables de la reacción de la deshidratación, puesto que el %100 de selectividad es a propeno, las velocidades de reacción son muy bajas con ordenes de reacción de  $10^{-10}$  mol/g x s. Sin embargo, para la muestra  $ZrO_2$ -pH9- $NH_4OH$ , la actividad es mayor con orden de  $10^{-9}$  mol/g. cat x s, estos resultados están influenciados por su área específica. A estas condiciones no existe la activación de los sitios ácido-base que darían origen al producto acetona.

**Tabla 4.1 Reacción de deshidratación de isopropanol a  $150^\circ C$ , sobre el gel de  $ZrO_2$ .**

Gel de ** $ZrO_2$	Area BET $m^2/g$	%Se a Propeno	Veloc. de Reacción $10^9$ mol/g cat. s	Constante de Autodesactivación $10^2$
$ZrO_2$ -pH3-HCl	11.9	100	0.847	28.57
$ZrO_2$ -pH5-AcAc	27.4	100	0.500	1.034
$ZrO_2$ -pH9- $NH_4OH$	73.4	100	6.260	2.582

\*\*Calcinados a  $400^\circ C$

En la Tabla 4.2, se muestran los resultados cuando las muestras de circonia han sido sulfatadas, el producto principal de la reacción de deshidratación sigue siendo el propeno, sin embargo en la muestra sulfatada "in situ" se tiene otro producto que es el éter isopropílico, con una selectividad del 8.5%. Comparando las actividades catalíticas la mayor actividad se tiene cuando la muestra es sulfatada "in situ", teniendo una velocidad en el orden de  $10^{-5}$  mol/g x s. Para las muestras sulfatadas por impregnación tienen actividades en el orden de  $10^{-7}$  mol/g x s.

Comparando ambas tablas 4.1 y 4.2, las velocidades de reacción se encuentran en dos órdenes superior, con respecto a las muestras sin sulfatar; el proceso de sulfatación incrementa la acidez total del sólido.

**Tabla 4.2 Reacción de deshidratación de isopropanol a 150°C sobre los geles de ZrO<sub>2</sub>-SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>**

Catalizador** ZrO <sub>2</sub> /SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	Área Específica BET m <sup>2</sup> /g	%Se a Propeno	% Se a Éter Isopropílico	Velocidad 10 <sup>6</sup> mol/g cat. s	Constante de Autodesactivación 10 <sup>2</sup>
ZrO <sub>2</sub> -pH3-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	190.9	91.0	8.4	18.81	0.50
ZrO <sub>2</sub> -S-pH3-HCl	1.0	100	—	0.13	1.20
ZrO <sub>2</sub> -S-pH5-AcAc	0.8	100	—	0.12	6.75
ZrO <sub>2</sub> -S-pH9-NH <sub>4</sub> OH	0.2	100	—	0.08	1.09

\*\*Calcinados a 400°C

#### IV.3.2 Deshidratación de sec-butanol sobre los geles de ZrO<sub>2</sub> y ZrO<sub>2</sub>-SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>

En la Tabla 4.3 se muestran los resultados de la reacción de deshidratación de sec-butanol a 150°C para los geles de ZrO<sub>2</sub> sin sulfatar; en esta tabla se ve de manera general una equivalencia de porcentaje de selectividad entre cis y trans 2-buteno, y para el tercer producto (1-buteno) sus porcentajes de selectividad son menores a excepción de ZrO<sub>2</sub>-pH9-NH<sub>4</sub>OH, los ordenes de reacción son de 10<sup>-10</sup> mol/g x s

**Tabla 4.3 Reacción de deshidratación de Sec-Butanol a 150°C sobre los geles de ZrO<sub>2</sub>**

Catalizador** ZrO <sub>2</sub>	%Se a Buteno	% Se a Trans 2- Buteno	%Se a Cis 2-Buteno	Veloc. de Reacción 10 <sup>10</sup> mol/g cat. s
ZrO <sub>2</sub> -pH3-HCl	26.8	33.3	39.8	0.9421
ZrO <sub>2</sub> -pH5-AcAc	0.09	50.3	49.5	26.799
ZrO <sub>2</sub> -pH9-NH <sub>4</sub> OH	55.1	16.8	28.03	0.5185

\*\*Calcinados a 400°C

En la Tabla 4.4, presenta los resultados de deshidratación de sec-butanol en las muestras de ZrO<sub>2</sub> sulfatadas, en donde el porcentaje de selectividad a trans 2-buteno se ve incrementado, y la producción a 1-buteno disminuye, manteniendo el porcentaje de selectividad a cis 2-buteno. Las velocidades de reacción se ven incrementadas en dos ordenes de reacción, y más para las muestras sulfatadas "in situ" las cuales tienen un incremento de velocidades de reacción de cinco (5) ordenes de reacción manteniendo en promedio las selectividades de reacción, del resto de las muestras sulfatadas.

*En resumen, el proceso de sulfatación disminuye la selectividad a uno buteno e incrementa la selectividad a trans 2-buteno, manteniendo en promedio la selectividad a cis 2-buteno.*

**Tabla 4.4 Reacción de deshidratación de sec-butanol a 150°C,  
sobre catalizadores de ZrO<sub>2</sub> sulfatados**

Catalizador.**	%Se a Buteno	% Se a Trans 2-Buteno	%Se a Cis 2-Buteno	Veloc. de Reacción 10 <sup>7</sup> mol/g cat. s
ZrO <sub>2</sub> Sulfatados				
ZrO <sub>2</sub> -pH3-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	9.0	52.4	38.5	243.17
ZrO <sub>2</sub> -S-pH3-HCl	7.3	61.2	31.4	0.36
ZrO <sub>2</sub> -S-pH5-Ac.Acético	14.5	28.5	56.9	0.60
ZrO <sub>2</sub> -S-pH9-NH <sub>4</sub> OH	15.7	46.7	37.5	0.07

\*\*Calcinados a 400°C

Gas Acarreador N<sub>2</sub>

Tem. sat. 14°C

#### **IV.Bis DESHIDRATACIÓN DE ALCOHOLES SOBRE ÓXIDOS MIXTOS**

##### **SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> y SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>**

##### **IV.Bis.1 Deshidratación de isopropanol a 150°C sobre geles de AlcSiZrO<sub>2</sub>-... AcAcSiZrO<sub>2</sub>-... y AlcSiZrO<sub>2</sub>-SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>..., AcAcSiZrO<sub>2</sub>-SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>...**

Los resultados en la reacción de deshidratación de isopropanol sobre los geles de SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> utilizando n-butóxido y acetilacetato de circonio están enumerados en la Tabla IVbis.1, en donde se observa que las muestras preparadas a partir de n-butóxido tienen baja actividad a estas condiciones de reacción, y ésta decrece conforme se incrementa el pH durante la gelificación. Un efecto inverso se observa en las muestras en donde se utilizó acetilacetato de circonio; con el incremento de pH durante la gelificación se incrementa ligeramente la actividad, la muestra AcAcSiZrO<sub>2</sub>-pH9-NH<sub>4</sub>OH presenta un decremento en la actividad, sin embargo mantienen el mismo orden de reacción (10<sup>-7</sup> mol/g x s)

Comparando ambas series de geles, los geles obtenidos a pH5 presentan una mayor constante de autodesactivación y, la mayor actividad corresponde a los geles donde fue ocupado el acetilacetato de circonio.

Cuando se utiliza el precursor de acetilacetato de circonio las velocidades de reacción de deshidratación de isopropanol se ven mejoradas notablemente. Este efecto se ve más pronunciado cuando la gelación se realiza a pH9, los geles de AlcSiZrO<sub>2</sub>-pH9-NH<sub>4</sub>OH y AcAcSiZrO<sub>2</sub>-pH9-NH<sub>4</sub>OH las diferencias son muy grandes, él primero tiene velocidades de reacciones de 4.1x10<sup>-10</sup> mol/g x s sin embargo el segundo posee tres ordenes de reacción superiores 4.2x10<sup>-7</sup> mol/g x s.

En la Tabla IVbis.1 se observa que las muestras obtenidas con n-butóxido de circonio tienen constantes de autodesactivación menores, sin embargo las muestras en donde se utilizó acetilacetato de circonio sus constantes de auto desactivación se incrementan en un orden. Es importante hacer notar que las muestras de AlcSiZrO<sub>2</sub>-pH5-Ac.Acético y AcAcSiZrO<sub>2</sub>-pH5-Ac.Acético poseen los mayores valores de constantes de autodesactivación.

**Tabla IVbis.1 Reacción de deshidratación de isopropanol a 150°C, en geles de SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>, calcinados a 400°C**

MUESTRA DE SiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub>	Área BET m <sup>2</sup> /g cat.	%Se a Propeno	%Se Éter Isopropílico	Vel. X 10 <sup>7</sup> Mol/g x s	Autodesactivación (10 <sup>2</sup> ) min <sup>-1</sup>
AlcSiZrO <sub>2</sub> -pH3-HCl	629	86.01	14.00	6.40	4.59
AlcSiZrO <sub>2</sub> -pH5-Ac.Acético.	311	100.0	-----	0.37	18.12
AlcSiZrO <sub>2</sub> -pH9-NH <sub>4</sub> OH	40	100.0	-----	0.004	4.36
AcAcSiZrO <sub>2</sub> -pH3-HCl	224	100.0	-----	1.21	16.27
AcAcSiZrO <sub>2</sub> -pH5-Ac.Acético.	237	91.91	8.09	8.35	20.37
AcAcSiZrO <sub>2</sub> -pH9-NH <sub>4</sub> OH	304	85.55	10.83	4.201	13.11

En la Tabla IVbis.2, se encuentran los resultados de deshidratación para los geles de SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> que han sido sulfatados con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> "in situ" y por impregnación.

Las muestras que han sido sulfatadas (Tabla IVbis.2) tienen alta actividad catalítica de deshidratación del isopropanol con; mayor selectividad a propeno, baja selectividad hacia el éter isopropílico, y nula selectividad hacia la reacción de deshidrogenación.

Las muestras sulfatadas "in situ" AlcSiZrO<sub>2</sub>-pH3-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y AcAcSiZrO<sub>2</sub>-pH3-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tienen actividades ligeramente superiores a las actividades del resto de los catalizadores sulfatados por impregnación con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, todos los geles adquieren el mismo orden de reacción de 10<sup>-5</sup> mol/g x cat.

En las muestras AlcSiZrO<sub>2</sub>-S-pH3-HCl posee mayor actividad cuando fue utilizado n-butóxido de circonio.

La constante de autodesactivación en los geles sulfatados obtenidos con alcóxido de circonio y acetilacetonato presentan alta estabilidad en la reacción de deshidratación del isopropanol con respecto a sus similares sin sulfatar, además de mejorar la actividad catalítica en dos órdenes de reacción.

En las muestras obtenidas con n-butóxido de circonio se observa un comportamiento con el área reportada, a mayor área mayor actividad catalítica, y las muestras en donde se utiliza acetilacetonato de circonio no tienen este comportamiento, la actividad no varía de acuerdo al área del gel. Lo anterior podría deberse a que el uso

de diferentes catalizadores de hidrólisis afecta la forma en la cual es insertado el  $ZrO_2$  en la red del gel de  $SiO_2$ , y que a pesar de que el área del gel de  $AcAcSiZrO_2-S-pH5-Ac.Acético$  es la menor de su serie posee la mejor actividad, posiblemente debido a una mejor inserción del  $ZrO_2$  en la red de  $SiO_2$ , pues también presenta mayor actividad en la muestra sin sulfatar.

En los geles sulfatados; comparando sus áreas y su actividad de las dos diferentes series  $AlcSiZrO_2-S-pH9-NH_4OH$  y  $AcAcSiZrO_2-S-pH9-NH_4OH$  con áreas 38 y 379  $m^2/g$  cat, se observa que sus actividades son del mismo orden. De aquí podríamos plantear que la actividad está determinada por la cantidad de sulfato depositado en los geles y como un factor secundario es el área de los geles. Al menos en los geles aquí estudiados.

Tabla IVbis.2, Reacción de deshidratación del isopropanol a  $150^\circ C$ , en los geles de  $SiO_2-ZrO_2-SO_4^{-2}$ , calcinados a  $400^\circ C$

MUESTRA $SiO_2-ZrO_2$	Área BET $m^2/g \times cat$	% Se a Propeno	%Se Éter Isopropilico	Vel.X $10^6$ Mol/g x s	Autodesactivació n ( $10^2$ ) $min^{-1}$
$AlcSiZrO_2-pH3-H_2SO_4$	423	95.38	4.61	2.061	1.45
$AlcSiZrO_2-S-pH3-HCl$	324	98.26	1.73	1.484	4.84
$AlcSiZrO_2-S-pH5-Ac.Acético.$	121	85.78	14.21	0.981	4.47
$AlcSiZrO_2-S-pH9-NH_4OH$	38	87.08	12.91	0.291	5.99
$AcAcSiZrO_2-H_2SO_4-pH3$	546	96.05	3.71	1.090	9.71
$AcAcSiZrO_2-S-pH3 HCl$	284	94.28	5.71	0.242	9.14
$AcAcSiZrO_2-S-pH5-Ac.Acético.$	127	92.62	7.37	1.105	8.18
$AcAcSiZrO_2-S-pH9-NH_4OH$	379	91.10	8.89	0.582	6.80

Sin embargo, en las muestras no sulfatadas (Tabla IVbis 1), se observa que la actividad si es afectada por el área, ya que los geles de  $AlcSiZrO_2-pH9-NH_4OH$  y  $AcAcSiZrO_2-pH9-NH_4OH$  que tienen áreas de 40 y 304  $m^2/g$  respectivamente, la primera tiene un orden de reacción de  $10^{-10}$  (mol/g x s) y la segunda de  $10^{-7}$  (mol/g x s), presentándose un posible efecto del área.

**IV.Bis.2 Deshidratación del sec-butanol a 150°C sobre geles de AlcSiZrO<sub>2</sub>-... AcAcSiZrO<sub>2</sub>-... y AlcSiZrO<sub>2</sub>-SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>..., AcAcSiZrO<sub>2</sub>-SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>...**

En la Tabla IVbis.3 se muestran los resultados de deshidratación de sec-butanol en los geles SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>, en donde se observa que las velocidades de reacción se encuentran en el orden 10<sup>-8</sup> mol/g x s Cuando se utiliza n-butóxido de circonio, las condiciones de acidez durante la hidrólisis afecta los resultados de velocidad específica de reacción. La velocidad disminuye al incrementar el pH de hidrólisis de la muestra, probablemente por un efecto del área.

*Tabla IVbis.3, Reacción de deshidratación del Sec-butanol a 150°C, en geles de SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>, calcinados a 400°C*

MUESTRA SiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub>	%Se de 1-Buteno	% Se de Trans 2-Buteno	% Se de Cis 2-Buteno	Vel.X 10 <sup>-8</sup> mol/gxs
AlcSiZrO <sub>2</sub> -pH3-HCl	11.75	44.33	43.91	469.93
AlcSiZrO <sub>2</sub> -pH5-Ac.Acético	12.51	45.97	41.50	4.85
AlcSiZrO <sub>2</sub> -pH9-NH <sub>4</sub> OH	13.21	43.07	43.07	5.20
AcAcSiZrO <sub>2</sub> -pH3-HCl	0.817	7.42	91.75	1.33
AcAcSiZrO <sub>2</sub> -pH5-Ac.Acético	11.39	47.81	40.78	111.29
AcAcSiZrO <sub>2</sub> -pH9-NH <sub>4</sub> OH	12.39	45.97	41.63	89.94

Cuando se utiliza como precursor el acetilacetato de circonio, el efecto del pH de hidrólisis durante la síntesis afecta las velocidades de reacción, las muestras obtenidas a pH 5 y 3 se incrementan sus velocidades notablemente, indicando una mayor acidez total de las muestras preparadas a estas condiciones, esto concuerda con los resultados de deshidratación de isopropanol, presentando un efecto del área total de los geles, ver áreas en la Tabla IVbis.1

Los resultados muestran que las selectividades no se ven afectadas debido a la modificación en los procesos de hidrólisis durante la síntesis de las muestras, se puede afirmar que los sitios son de la misma naturaleza, y en donde existe una mayor velocidad específica implica una mayor cantidad de sitios activos.

Para la primera serie en donde se utiliza n-butóxido de circonio, el gel de  $\text{AlcSiZrO}_2\text{-pH3-HCl}$  posee una alta velocidad influenciada por sus propiedades texturales del gel con áreas de  $629 \text{ m}^2/\text{g cat}$ , Tablas IVbis.1 y IVbis.3

Para los geles de  $\text{AcAcSiZrO}_2\dots$ , se observa que la mayor velocidad corresponde a las muestras de  $\text{AcAcSiZrO}_2\text{-pH5-Ac.Acético}$  y podría deberse a un efecto del ácido acético que permite una mejor distribución del  $\text{ZrO}_2$  en la red del sólido de  $\text{SiO}_2$ , originando una mayor acidez.

La Tabla IVbis.4, muestra los resultados de deshidratación del 2 butanol sobre los geles sulfatados de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ . La sulfatación en los geles en donde se ocupo alcóxido de circonio, sus velocidades específicas de reacción se incrementan en dos ordenes ( $10^{-6} \text{ mol/g x s}$ ) y se observa un ligero efecto según el catalizador de hidrólisis debido a las propiedades texturales; a medida que se incrementó el pH durante la hidrólisis, los catalizadores presentan una disminución en la velocidad específica de reacción de deshidratación.

TABLA IVbis.4, reacción de deshidratación del Sec-butanol  
a  $150^\circ\text{C}$ , en  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-SO}_4^{-2}$ , calcinados a  $400^\circ\text{C}$

MUESTRA $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$	%Se de 1-Buteno	% Se de Trans 2-Buteno	% Se de Cis 2-Buteno	Vel. $\times 10^{-6} \text{ mol/gxs}$
$\text{AlcSiZrO}_2\text{-pH3-H}_2\text{SO}_4$	8.0822	47.9326	43.9851	24.06
$\text{AlcSiZrO}_2\text{-S-pH3-HCl}$	7.9422	54.1122	37.9454	15.99
$\text{AlcSiZrO}_2\text{-S-pH5-Ac.Acético.}$	8.1235	49.5678	43.3083	11.31
$\text{AlcSiZrO}_2\text{-S-pH9-NH}_4\text{OH}$	9.4717	46.6904	43.8378	1.21
$\text{AcAcSiZrO}_2\text{-pH3-H}_2\text{SO}_4$	8.8366	54.3453	36.8180	4.09
$\text{AcAcSiZrO}_2\text{-S-pH3-HCl}$	7.9817	48.7286	43.2895	7.21
$\text{AcAcSiZrO}_2\text{-S-pH5-}$ $\text{Ac.Acético}$	8.1675	51.4536	40.0609	10.29
$\text{AcAcSiZrO}_2\text{-S-pH9-NH}_4\text{OH}$	8.2578	40.8806	50.8614	5.38

Las selectividades a 1-buteno se ve disminuida respecto a las muestras sin sulfatar, podemos considerar que el incremento de los sitios tipo Lewis por la presencia de los sulfatos, origina un decremento en las selectividades a 1-buteno, <sup>106</sup> entre 12-13%

en las muestras sin sulfatar a 7-8% en las muestras sulfatadas. También se ve incrementada la selectividad del producto trans 2-buteno que se encuentra entre 43-44% en las muestras sin sulfatar a 49-50% en las muestras sulfatadas, Tablas IVbis.3 y IVbis.4

En la misma Tabla IVbis.4, se ven los resultados de deshidratación del 2-butanol, sobre los geles  $\text{AcAcSiZrO}_2\text{-S...}$  sulfatados, los cuales tienen similar comportamiento en sus velocidades respecto a las muestras sin sulfatar, pero con un incremento en su actividad de reacción de dos ordenes ( $10^{-6}$  mol/g x s). En estos resultados se ve una disminución en la selectividad a 1-buteno y un incremento a trans 2-buteno debido al efecto de la sulfatación, ocasionado por el incremento de los sitios ácidos tipo Lewis.

#### IV.4 Conclusiones

##### Deshidratación de alcoholes en los geles de $\text{ZrO}_2$ y $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{-2}$

Todos los geles de  $\text{ZrO}_2$  tienen bajas velocidades de reacción de deshidratación de alcoholes; manteniendo ordenes de reacción de  $10^{-9}$  mol/g x s tanto en la reacción de deshidratación de isopropanol y como en la de sec-butanol, pero cuando el  $\text{ZrO}_2$  es sulfatado su velocidad de reacción se incrementa en dos ordenes de reacción ( $10^{-7}$  mol/g x s). Para las selectividades; en la reacción de deshidratación de isopropanol produce propeno, pero cuando las velocidades son grandes se presenta la producción de éter isopropílico, en consecuencia las muestras de  $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{-2}$  que tienen dos ordenes de reacción mayor producirán éter isopropílico debido a la presencia de sitios fuertemente ácidos. En la reacción de deshidratación del sec-butanol, para las muestras de  $\text{ZrO}_2$  se tienen selectividades similares a trans 2-buteno y cis 2-buteno, y mayores al tercer producto 1-buteno. Cuando el catalizador es sulfatado disminuye la selectividad a 1-buteno incrementando a trans 2-buteno debido al incremento de sitios Lewis por la sulfatación del material, manteniendo la selectividad a cis 2-buteno.

## Deshidratación de alcoholes en los geles de $\text{AlcZrSiO}_2$ ... $\text{AlcSiZrO}_2\text{-SO}_4^{-2}$ ... y $\text{AcAcZrSiO}_2$ ... y $\text{AcAcSiZrO}_2\text{-SO}_4^{-2}$ ...

Las velocidades en la reacción de deshidratación del isopropanol en los geles de  $\text{AlcZrSiO}_2$ ... se encuentran en el orden de  $10^{-7}$  mol/g x s y con el incremento del pH durante la hidrólisis disminuyen sus velocidades de reacción. Para los geles de  $\text{AcAcZrSiO}_2$ ... se mantiene el orden de reacción de  $10^{-7}$  mol/g x s, cuando los geles son sulfatados incrementan entre uno y dos ordenes su velocidad de reacción.

Se puede decir que en general los geles de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  presentan velocidades de la reacción de deshidratación de sec-butanol en el orden de  $10^{-8}$  mol/g x s tanto en los geles de  $\text{AlcZrSiO}_2$ ... como en los de  $\text{AcAcZrSiO}_2$ ..., además tienen selectividades parecidas del cis 2-buteno y trans 2-buteno superiores al 40% para cada uno, y con menor selectividad a 1-buteno. Cuando estos sistemas son sulfatados la selectividad a 1-buteno disminuye, pero la selectividad a trans 2-buteno se incrementa, manteniendo la selectividad a cis 2-buteno, otra característica importante es el incremento de velocidad de deshidratación de sec-butanol en dos ordenes de reacción, a  $10^{-6}$  mol/g x s

Las características principales entre ambos sistemas podemos resumirlas como:

- a) El proceso de sulfatación incrementa en dos ordenes la velocidad de deshidratación.
- b) El método de síntesis así como el catalizador de hidrólisis son determinantes en las propiedades catalíticas finales del gel.
- c) En los catalizadores  $\text{AlcSiZrO}_2$ ... presentan un efecto de área, sin embargo para el  $\text{AcAcSiZrO}_2$ ... no se observa dicho efecto.
- d) La incorporación del  $\text{ZrO}_2$  en la red de  $\text{SiO}_2$ , incrementa en dos ordenes la velocidad de reacción y la acidez se incrementa aún más cuando son sulfatados.
- e) El Proceso de sulfatación modifica la selectividad; en la reacción de deshidratación de isopropanol produce éter isopropílico y en la reacción de deshidratación del 2-butano incrementa la selectividad a trans 2-buteno disminuyendo la selectividad a 1-buteno, debido a la acidez Lewis ocasionada por la presencia de los sulfatos.
- f) La mayor cantidad de sitios ácidos se encuentra en los sólidos sulfatados "in situ".
- g) La mayor actividad observada corresponde al gel de  $\text{AcAcSiZrO}_2\text{-pH5-Ac.Acético}$ , probablemente debido a una mejor inserción del  $\text{ZrO}_2$  en la red de  $\text{SiO}_2$ .

# CAPITULO V

## CARACTERIZACIÓN POR ESPECTROSCOPIA INFRARROJA CON TRANSFORMADAS DE FOURIER

### V.1 Introducción

La espectroscopia Infrarroja en las últimas décadas ha tomado gran importancia para la determinación de estructuras moleculares. Esta técnica y sus aplicaciones de tipo analítico se han convertido en una herramienta muy valiosa en los laboratorios de química.

La radiación infrarroja (IR) esta delimitada a una zona de radiación electromagnética, en donde se presentan movimientos ondulatorios, formado por un campo eléctrico oscilante, perpendicular ( $90^\circ$ ) a la dirección de propagación, y un campo magnético oscilante, con la misma frecuencia y perpendicular al campo eléctrico.

La radiación infrarroja como todo tipo de radiación obedece la relación:

$$E = h\nu \quad (1)$$

$$E = hc/\lambda \quad (2)$$

En donde E es la energía de un cuanto,  $\nu$  es la frecuencia de la onda de radiación electromagnética, c es la velocidad de la luz en el vacío (m/s) y  $\lambda$  es la longitud de onda (nm).

Los sistemas microscópicos, como las moléculas o átomos, sólo pueden existir en ciertos estados energéticos, caracterizados por valores discontinuos llamados niveles energéticos. El paso entre un nivel de energía inicial ( $E_i$ ) a un nivel energético final ( $E_f$ ), dan como resultado una diferencia de energía:

Teniendo como consecuencia una emisión o una absorción de la radiación, según la relación:

$$\Delta E = E_f - E_i \quad (3)$$

Esta última relación es conocida como ecuación de *Planck-Bohr*.

Tanto la frecuencia ( $\nu$ ) y el número de onda ( $1/\lambda$ ) son directamente proporcionales a la variación de energía entre los dos niveles  $E_i$  y  $E_f$  en donde se lleva a cabo la transición, por lo tanto hablar en unidades de  $\text{cm}^{-1}$  equivale a una variación

entre dos niveles de energía de tal forma que se origina una radiación al pasar de un nivel a otro.

La región del infrarrojo se encuentra entre el número de onda desde 13,333 a 10  $\text{cm}^{-1}$ . Esta región se puede dividir en tres regiones; *Infrarrojo próximo o cercano*, *Infrarrojo medio o fundamental* e *Infrarrojo lejano*.

*Infrarrojo Próximo o Cercano*, esta región está comprendida entre 13,333-4000  $\text{cm}^{-1}$ , y comúnmente es utilizada la espectroscopia ultravioleta-visible.

*La región del Infrarrojo Medio o Fundamental*, está comprendida entre 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  o a veces conocido como infrarrojo de prismas, por la utilización de prismas de NaCl y KBr en los equipos. Esta región se caracteriza por vibraciones fundamentales moleculares por lo que se aprecian absorciones, y brindan información muy valiosa.

La región *al Infrarrojo Lejano*, comprendida entre 400 a 10  $\text{cm}^{-1}$ , en esta zona es muy aplicada la espectroscopia con transformada de Fourier. En esta región aparecen bandas de absorción debidas a la rotación de moléculas ligeras, así como a los movimientos reticulares en cristales.

Por espectroscopia infrarroja se pueden hacer estudios de las interacciones entre las moléculas sean orgánicas e inorgánicas como es el caso de los iones  $\text{SO}_4^{2-}$  que es de nuestro interés. En la presente década se han estado desarrollando un nuevo tipo de sólidos denominados superácidos, promovidos por iones sulfato. Se ha reportado que existen diversas formas químicas de introducir a los sulfatos en la superficie de los catalizadores tales como son;  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entre otros.

Diversos autores han establecido que el enlace covalente de S=O de los complejos es determinante en la generación de los sitios ácidos.

De aquí el interés de estudiar la correlación entre el método de síntesis para obtener un catalizador con determinada estructura y sus funciones catalítica; considerando las interacciones y equilibrios químicos establecidos durante la síntesis entre el soporte y el promotor.

La espectroscopia infrarroja es una herramienta útil para poder observar las especies sulfatadas que presentan alta actividad catalítica; se ha reportado que las especies activas presentan bandas de absorción alrededor de los números de onda de 1390, 1375 y 900  $\text{cm}^{-1}$ .<sup>107</sup>

También se han propuesto varias estructuras para los grupos sulfatos, en donde se busca explicar el comportamiento de los grupos S=O sobre el óxido metálico y así explicar el efecto de superácidez en los sólidos. Este interés es particularmente grande, puesto que explicaría la acidez tipo Lewis y/o Brønsted presente en este tipo de sólido. De tal manera que la forma de enlazarse del ión  $\text{SO}_4^{-2}$  modificará su acidez.

La adsorción sobre  $\text{Zr}(\text{OH})_4$  de compuestos que contienen azufre como el  $\text{SO}_2$  (150 torr) a temperatura ambiente y posteriormente evacuado a  $350^\circ\text{C}$  presenta bandas a  $1336$  y  $1148\text{ cm}^{-1}$ , asignadas a vibraciones alargamiento simétricas y antisimétricas de las especies adsorbidas de S-O acompañadas por una serie de bandas a  $1000$ - $850\text{ cm}^{-1}$ , que se han asignado a las frecuencias de alargamiento de las especies de  $\text{SO}_3^{2-}$ , un proceso de oxidación del  $\text{SO}_2$  con  $\text{O}_{2(g)}$  para obtener la muestra sulfatada es realizada a  $400^\circ\text{C}$ ; el mismo procedimiento es aplicado en muestras de  $\text{ZrO}_2$  tratadas con  $\text{H}_2\text{S}$  y  $\text{CS}_2$ , presentando también las bandas características por la presencia de los sulfatos, después del proceso de oxidación.<sup>108</sup>

Por espectroscopia infrarroja (IR) se ha establecido que las muestras de  $\text{ZrO}_2$  sulfatadas con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1N para obtener la muestra  $\text{ZrO}_2/\text{SO}_4$  se encuentran bandas características de absorción en el intervalo de  $1500$  y  $900\text{ cm}^{-1}$ .

Las bandas de absorción de  $1216$ - $1210$ ,  $1134$ - $1140$ ,  $1057$ - $1060$  y  $990\text{ cm}^{-1}$  se han asignado a sulfatos de tipo bidentados y coordinados al  $\text{Zr}^{+4}$ .<sup>109</sup> La vibración para el enlace de S-O que corresponde al sulfato adsorbido se presenta en la región de  $900$ - $1400\text{ cm}^{-1}$  soportando una especie  $\text{C}_{2v}$  con cuatro bandas que emergen desde  $\nu_1$  y que se divide en una vibración triplemente degenerada  $\nu_3$ .<sup>110-111</sup>

También se ha establecido una banda a  $1400\text{ cm}^{-1}$  más alta que el de los sulfatos metálicos y muy cerrada para ser de los sulfatos covalentes orgánicos, esta banda es considerada que es ocasionada por la adsorción de diferentes especies sulfatadas; de los iones sulfatos bidentados y coordinados al  $\text{Zr}^{+4}$ .<sup>112-113</sup>

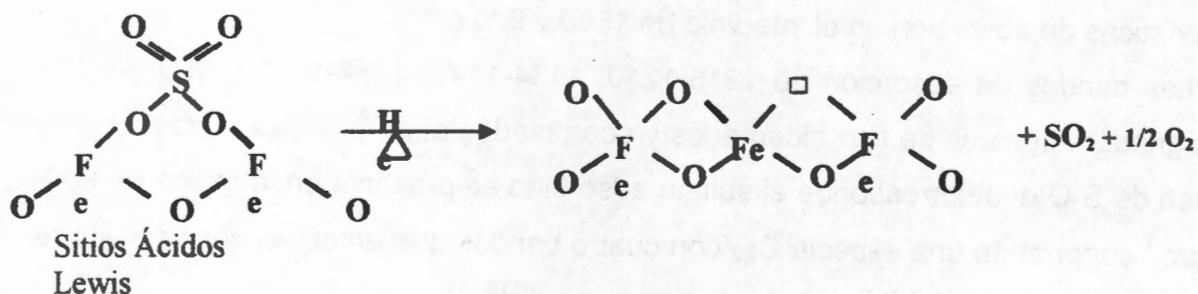
C. Morterra, y col.<sup>114</sup>, mencionan que las bandas que caracterizan a los grupos de sulfatos ( $\text{SO}_4^{-2}$ ) se presentan a números de onda menores a  $1400\text{ cm}^{-1}$  caracterizados como grupos sulforil. Las bandas con número de onda superiores a  $1400\text{ cm}^{-1}$  son consideradas como la formación de sulfatos polinucleares probablemente del

tipo de piro sulfatos ( $S_2O_7$ )<sup>2-</sup>. Las bandas en la región entre 1200 y 800  $cm^{-1}$  se consideran vibraciones para  $\nu_{S-O}$ , y por otro lado las bandas en la región a número de onda en el intervalo de 1400 a 1300  $cm^{-1}$  corresponde a  $\nu_{S=O}$ .

De aquí que la caracterización para los iones sulfatos  $\nu_{S=O} < 1400 \text{ cm}^{-1}$  que se encuentran divididos en dos familias; la primera con  $\nu_{S=O} \leq 1400 \text{ cm}^{-1}$  solo para sulfatos localizados en los defectos cristalográficos que son progresivamente eliminados con el incremento de la temperatura de precalcinación. La segunda familia, cuando  $\nu_{S=O}$  tiene valores en el intervalo de 1380-1400  $cm^{-1}$  para los sulfatos preferentemente localizados en las partes regulares o planos del cristal. Por otro lado, los sulfatos polinucleares son caracterizados en  $\nu_{S=O} > 1400 \text{ cm}^{-1}$  y se localizan en las partes de mayor regularidad en un cristal de bajo índice de planos cristalinos.

Por análisis de TPD se ha observado la descomposición de los sulfatos en las muestras de  $Fe_2O_3-SO_4^{2-}$  al ser tratadas térmicamente en flujo de He produciendo  $SO_2$  desde el intervalo de 477 y hasta 827°C.

El proceso podría quedar ilustrado por el siguiente esquema:<sup>115</sup>

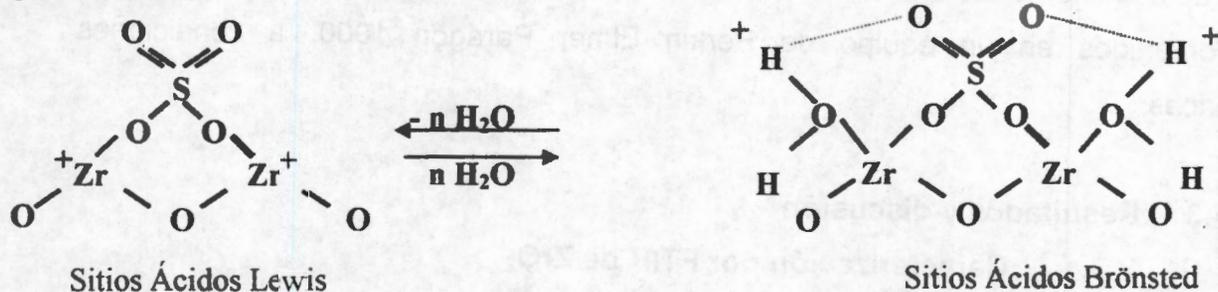


En los espectros de infrarrojo de las muestras de  $ZrO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $Bi_2O_3$ , la banda de absorción de alargamiento asimétricos de dobles enlaces de  $S=O$  se presenta en el intervalo de 1370-1410  $cm^{-1}$ .

Se ha reportado que los estados de oxidación que tienen alta actividad en las reacciones de acidez están catalizados por  $S^{+6}$ . Los catalizadores que contienen azufre en bajo estado de oxidación son inactivos.<sup>116, 117, 118</sup> En todos estos óxidos sulfatados se establece que tienen alguna característica en los espectros de infrarrojo.

Por ejemplo, el hierro sulfatado e hidratado muestra un espectro de infrarrojo único para los quelatos inorgánicos bidentados de complejos sulfatados sugiriendo que las especies con contenido de azufre con estructura similar en la superficie del óxido.

Algunas de las estructuras más probables de esta especie son propuestas en el siguiente modelo:



La fuerza de acidez en estas muestras es atribuida a la capacidad de los átomos de oxígeno de atraer densidad electrónica generando una deficiencia electrónica en los átomos de Zr generando sitios ácidos de tipo Lewis.<sup>119</sup>

Los sitios ácidos de Lewis predominan en la ausencia de vapores de agua y después de una temperatura alta de calcinación son convertidos a sitios ácidos Brønsted con la reactividad de los protones, en presencia de vapores de agua.<sup>120</sup>

La remoción del H<sub>2</sub>O da como resultado un sulfato tipo orgánico con un fuerte carácter covalente por el doble enlace S=O.

Tanabe propone que la fuerte acidez es generada por la inducción electrónica del doble enlace de S=O que incrementa la naturaleza de electrodeficiencia del átomo metálico, por el ataque del grupo sulfato; generando una fuerte acidez de tipo Lewis.<sup>121</sup>

## V.2 Desarrollo experimental

Para la obtención de los espectros de Infrarrojo con Transformadas de Fourier, las muestras tratadas térmicamente fueron mezcladas con aglutinante de KBr J.T. Baker grado analítico, que no absorbe radiación en la región de 4400 a 200  $\text{cm}^{-1}$ . La relación de aglutinante fue de 100:1 con respecto a la muestra a estudiar. Los espectros fueron obtenidos en un equipo de Perkin Elmer Paragón 1000, a condiciones atmosféricas.

## V.3 Resultados y discusión

### V.3.1 Caracterización por FTIR de $\text{ZrO}_2$

En las Figuras 5.1, se muestran los espectros de FTIR para el gel  $\text{ZrO}_2\text{-pH3-HCl}$ , en el conjunto de sus espectros calcinados de 80 a 800°C se observa que la pérdida de los grupos hidroxilos es a temperaturas menores a los 400°C.

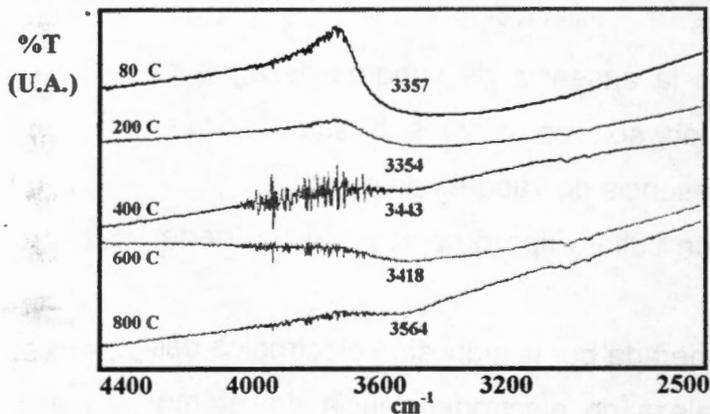


Figura 5.1.a, FTIR del gel  $\text{ZrO}_2\text{-pH3-HCl}$ , de 4400 a 2500  $\text{cm}^{-1}$

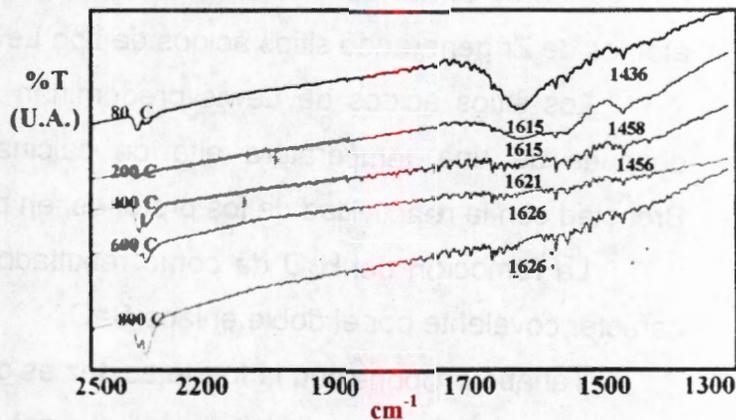


Figura 5.1, b FTIR del gel,  $\text{ZrO}_2\text{-pH3-HCl}$ , de 2500 a 1500  $\text{cm}^{-1}$

Para la Figuras 5.1, a, se observa la deshidroxilación a 200°C, y a los 400°C las bandas de vibración que corresponden a grupos hidroxilos son poco intensas lo que indica que el gel está poco hidroxilado. Estos resultados muestran un corrimiento de las bandas de los grupos hidroxilos hacia números de onda mayores con el incremento de temperatura a 800°C. Para las muestras de 80 y 200°C las bandas de 3357  $\text{cm}^{-1}$ , son debido a grupos hidroxilos del agua, etanol e hidroxilación del gel. Pero a temperaturas

superiores de 400°C las bandas corresponden a hidroxilos anclados en la superficie del gel.

La Figura 5.1, b, tiene vibraciones características a compuestos orgánicos, en el gel calcinado a 80 y 200°C, 1527 y 1436  $\text{cm}^{-1}$ . Otra banda presente en todas las muestras es a 1615  $\text{cm}^{-1}$  con un corrimiento a 1626  $\text{cm}^{-1}$  que se atribuye a las vibraciones de flexión de los grupos hidroxilos (OH) debido a la humedad y grupos hidroxilo de la superficie del sólido. Las bandas siguientes que se encuentra a 1527-1456  $\text{cm}^{-1}$  son trazas de impurezas presentes después del proceso de condensación y calcinación del gel (C=C), las vibraciones que aparecen en el número de onda de 1176 corresponderían a vibraciones de alargamiento de C-C y C-O, derivados de los solventes, productos y subproductos de reacción generados durante la síntesis del gel

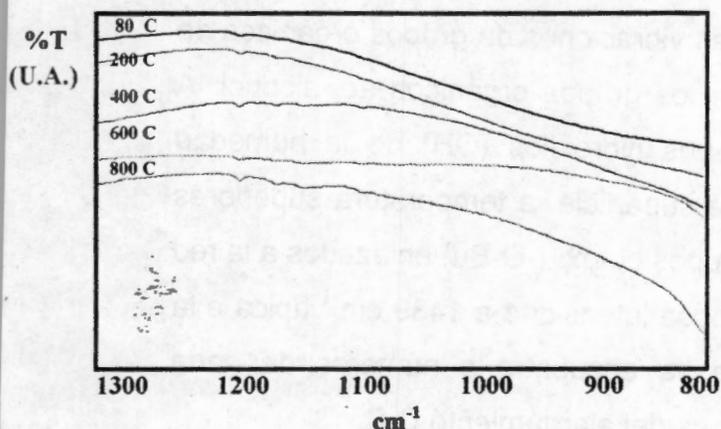


Figura 5.1, c, FTIR del gel de  $\text{ZrO}_2\text{-pH}_3\text{-HCl}$ , de 1300 a 800  $\text{cm}^{-1}$

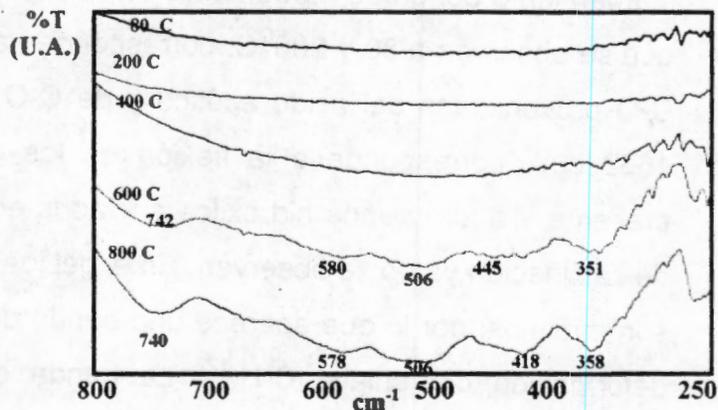


Figura 5.1, d FTIR del gel de  $\text{ZrO}_2\text{-pH}_3\text{-HCl}$ , de 800 a 250  $\text{cm}^{-1}$

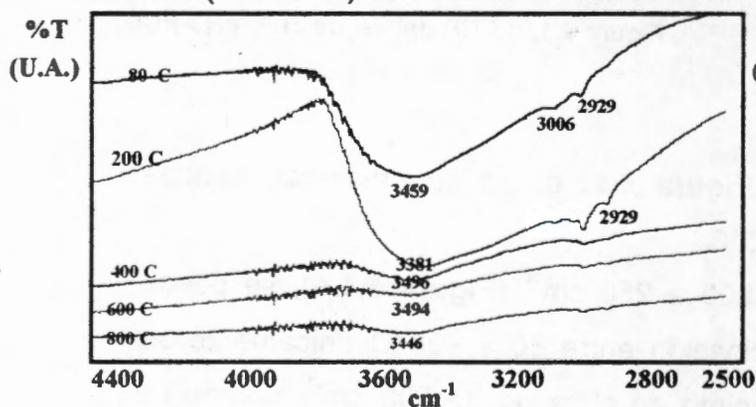
En el intervalo de 1300-800  $\text{cm}^{-1}$  (Figura 5.1, c) no se presentan bandas intensas, más que un descenso intenso a 800°C.

Finalmente, a números de onda de 800 a 250  $\text{cm}^{-1}$  (Figura 5.1.d), se puede apreciar que a temperaturas bajas de calcinación entre 80 y 400°C únicamente se presenta una banda muy ancha con un mínimo en el rango de 500  $\text{cm}^{-1}$  cuando es calcinada a 400°C, en los geles calcinados a 600 y 800°C aparecen varias vibraciones a números de onda de: 740, 580, 506, 418 y 351  $\text{cm}^{-1}$ , que corresponden a las vibraciones características del Zr-O.

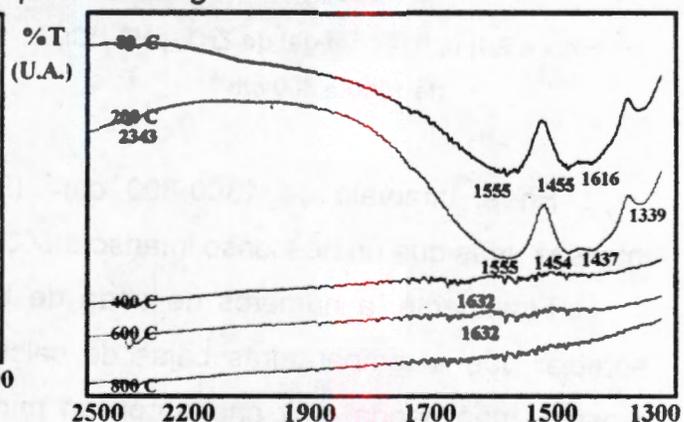
En la **Figura 5.2.a**, se presentan los FTIR del gel de **ZrO<sub>2</sub>-pH5-Ac.Acético** calcinado a 80, 200, 400 600 y 800°C, y se observa que a bajas temperaturas de tratamiento térmico las vibraciones de alargamiento de grupos hidroxilos son anchas (3444 cm<sup>-1</sup>), y con los tratamientos de 400, 600 y 800°C la banda de los grupos hidroxilos disminuyen su intensidad con un corrimiento a números de onda superior.

Entre 80 y 200°C se observan bandas a 2929 cm<sup>-1</sup> que corresponden a las vibraciones de alargamiento C-H presentes en el sólido por la presencia de trazas de ácido acético y etanol. Estas bandas no muestran corrimientos. Y su intensidad disminuye a 400°C, indicando la pérdida de las impurezas.

En la **Figura 5.2.b**. se ven cuatro señales pronunciadas a la temperatura de 80 y 200°C a 1555, 1454, 1437 y 1338 cm<sup>-1</sup>, a 1555 cm<sup>-1</sup> se atribuye a la vibración de alargamiento del grupo carbonilo (C=O). Las bandas en la región de 1454 y 1437 cm<sup>-1</sup>, que se observan a 80 y 200°C, corresponden a las vibraciones de grupos orgánicos de C-O provenientes del ácido acético y de C-O de los grupos orgánicos del alcohol. A 1632 cm<sup>-1</sup> corresponde a la flexión de los grupos hidroxilos (OH) de la humedad presente y a los grupos hidroxilos anclados en la superficie, a temperatura superiores de calcinación ya no se observan. En el gel los grupos butoxi (-O-Bu) enlazados a la red son mínimos, por lo que aparece una banda de poca intensidad a 1439 cm<sup>-1</sup> típica a la deformación del enlace C-H.<sup>122</sup> La banda que se encuentra a números de onda menores (1338cm<sup>-1</sup>) son debido a la absorción típica del alargamiento C-C.



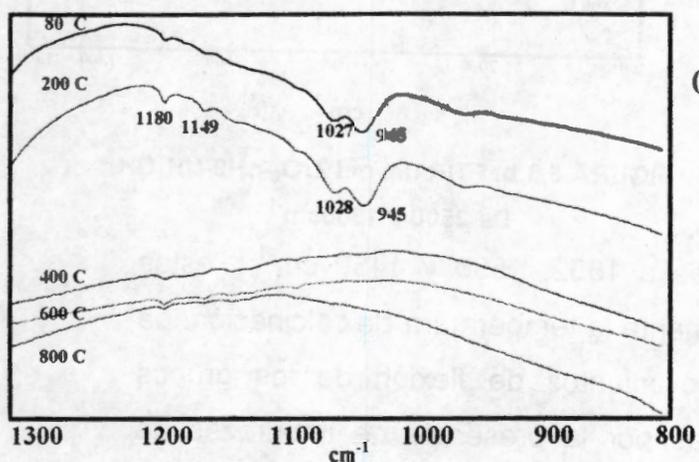
**Figura 5.2.a**, FTIR del gel de, ZrO<sub>2</sub>-pH5-Ac. Acético, de 4400 a 2500 cm<sup>-1</sup>



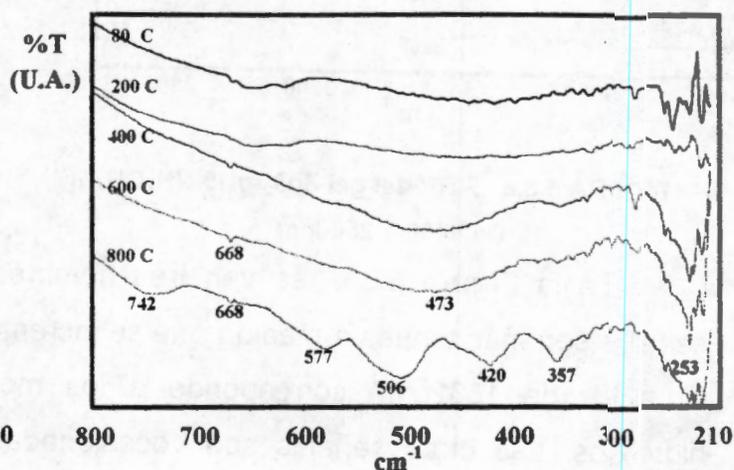
**Figura 5.2.b**, FTIR del gel de ZrO<sub>2</sub>-pH5-Ac.Acético, de 2500 a 1300 cm<sup>-1</sup>

En la **Figura 5.2.c**, se observa que existen dos bandas intensas superpuestas, la primera a  $1027\text{cm}^{-1}$  y la segunda aparece a  $945\text{cm}^{-1}$ , estas vibraciones son visibles hasta los  $200^\circ\text{C}$ . A  $400^\circ\text{C}$  ya no están presentes, por lo que se puede considerar que son vibraciones de solventes orgánicos utilizados o de los subproductos; las vibraciones de alargamiento de C-C se presentan en el intervalo de  $1300\text{-}800\text{cm}^{-1}$ .

La **Figura 5.2.d**, muestra bandas anchas en el intervalo de  $649\text{-}668\text{ cm}^{-1}$  y sólo a  $800^\circ\text{C}$  se definen seis bandas de vibración a  $742, 577, 506, 417, 420, 357\text{cm}^{-1}$ , características a la vibración del enlace Zr-O del gel.



**Figura 5.2.c**, FTIR del gel de  $\text{ZrO}_2\text{-pH5-Ac. Acético}$ , de  $1300$  a  $800\text{ cm}^{-1}$



**Figura 5.2.d**, FTIR del gel  $\text{ZrO}_2\text{-pH5-Ac. Acético}$ , de  $800$  a  $210\text{ cm}^{-1}$

Las **Figuras 5.3**, muestran los FTIR para el gel de  $\text{ZrO}_2\text{-pH9-NH}_4\text{OH}$ , calcinado a  $80, 200, 400, 600$  y  $800^\circ\text{C}$ , en el intervalo de  $4000$  a  $200\text{ cm}^{-1}$ .

La **Figura 5.3.a**, para el intervalo de  $3420\text{-}3446\text{ cm}^{-1}$  se ven las bandas de vibración de alargamiento de grupos hidroxilos, son bandas anchas que van disminuyendo su intensidad a medida que se incrementa la temperatura de los tratamientos térmicos, a los  $800^\circ\text{C}$  son de baja intensidad. Ocurre un corrimiento de  $3421$  ( $80^\circ\text{C}$ ) a  $3446\text{cm}^{-1}$  ( $800^\circ\text{C}$ ); sólo hasta los  $800^\circ\text{C}$  el gel pierde los grupos hidroxilos ( $-\text{OH}$ ).

Otra banda se ve a  $2929\text{ cm}^{-1}$ , debido a las vibraciones de alargamiento C-H presentes en el gel derivado del etanol, la intensidad de las bandas disminuye cuando se calcina a  $600^\circ\text{C}$  indicando que se pierde la especie que originó la señal.

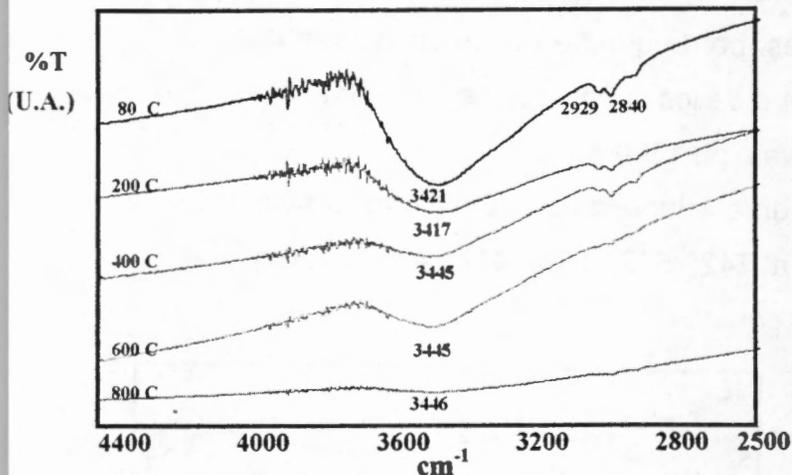


FIGURA 5.3.a, FTIR del gel ZrO<sub>2</sub>-pH9-NH<sub>4</sub>OH, De 4400 a 2500cm<sup>-1</sup>

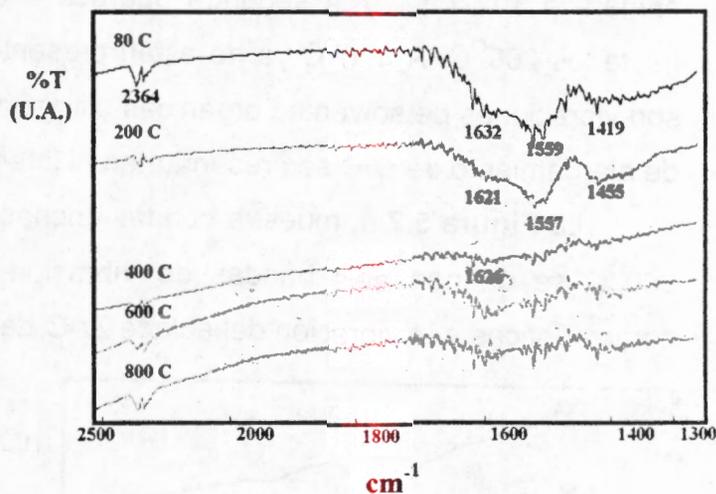


FIGURA 5.3.b, FTIR del gel ZrO<sub>2</sub>-pH9-NH<sub>4</sub>OH, De 2500 a 1300cm<sup>-1</sup>

En la Figura 5.3.b, se ven tres hombros a 1632, 1550 y 1450 cm<sup>-1</sup>; estas señales son más tenues a medida que se incrementa la temperatura de calcinación. La vibración de 1632cm<sup>-1</sup> corresponde a los movimientos de flexión de los grupos hidroxilos. Las otras señales son ocasionadas por la presencia de impurezas de carbón, solventes o subproductos de reacción (etanol, metaloxanos) ocluidos en la red del gel y que se van liberando paulatinamente con el tratamiento térmico; C=C (1680-1619 cm<sup>-1</sup>), C-O (1300-1050 cm<sup>-1</sup>), y vibraciones de flexión de CH<sub>2</sub> que se presentan entre 1500-1350 cm<sup>-1</sup>.

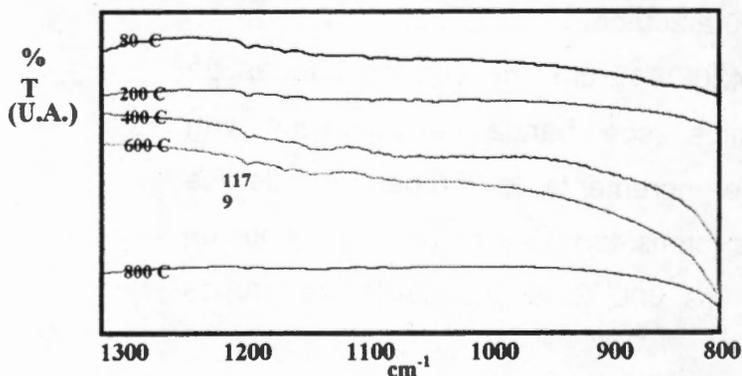


FIGURA 5.3.c, FTIR del gel ZrO<sub>2</sub>-pH9-NH<sub>4</sub>OH, De 1300 a 800cm<sup>-1</sup>

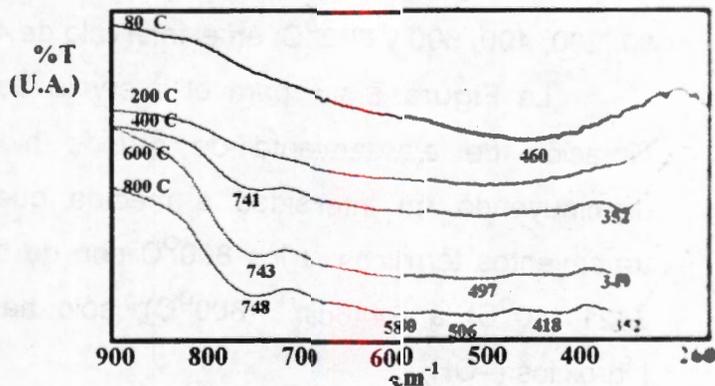


FIGURA 5.3.d, FTIR del gel ZrO<sub>2</sub>-pH9-NH<sub>4</sub>OH, De 900 a 260cm<sup>-1</sup>

La Figura 5.3.c, muestra tres pequeñas bandas que se pierden debido a tratamientos térmicos a 600 y 800°C.

Finalmente, el intervalo de 900 a 260  $\text{cm}^{-1}$  para la muestra, Figura 5.3.d, a 80 y 200°C se observa una banda muy ancha, con un mínimo a 460  $\text{cm}^{-1}$ . Cuando este gel es tratado a 400°C se ven pequeñas bandas a 741 y 352  $\text{cm}^{-1}$ . Estas bandas se intensifican en el gel calcinado a 800°C observándose seis señales; 748, 580, 506, 418 y 352  $\text{cm}^{-1}$ , características a las vibración del Zr-O.

### V.3.2 Caracterización por FTIR de $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{-2}$

#### Resultados y Discusión para los geles $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{-2}$

En las Figuras 5.4. se ven los espectros FTIR del gel  $\text{ZrO}_2\text{-pH3-H}_2\text{SO}_4$  calcinado a 80, 200, 400, 600 y 800°C.

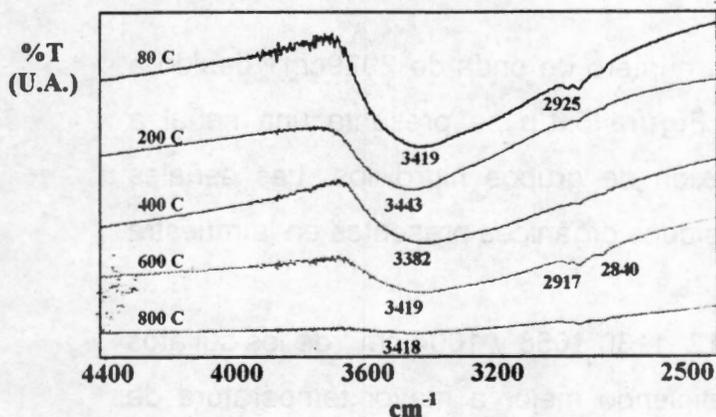


Figura 5.4, a FTIR de los catalizadores,  $\text{ZrO}_2\text{-pH3-H}_2\text{SO}_4$ , 4400 a 2500  $\text{cm}^{-1}$

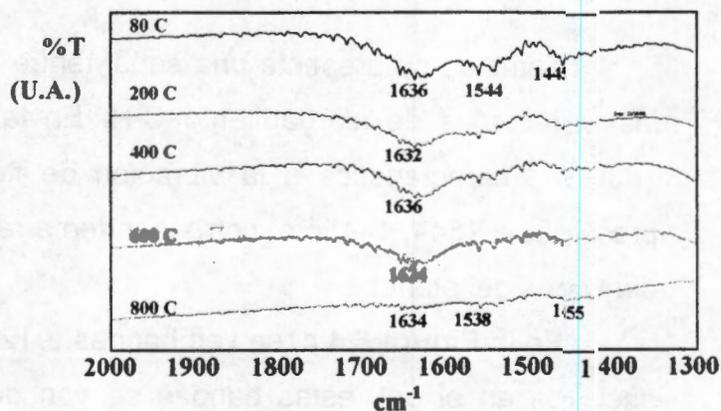


Figura 5.4, b FTIR de los catalizadores,  $\text{ZrO}_2\text{-pH3-H}_2\text{SO}_4$ , 2000 a 1300  $\text{cm}^{-1}$

En las Figuras 5.4, se ven los espectros FTIR del gel de  $\text{ZrO}_2\text{-pH3-H}_2\text{SO}_4$ , se puede ver que este gel tiene alta capacidad de retención de los grupos hidroxilos a temperaturas de calcinación mayores a 600°C. La presencia de las bandas de vibración características de los sulfatos entre 1340 y 900  $\text{cm}^{-1}$  presentan alta estabilidad hasta los 600°C. Pero a los 800°C las bandas se pierden; se puede decir que los grupos hidroxilos son estabilizados por los sulfatos anclados en la superficie del gel por el sulfato, ya que ambos coexisten simultáneamente.

La Figura 5.4.a, muestra bandas anchas e intensas a números de onda de 3419  $\text{cm}^{-1}$ . Cuando son calcinadas se presenta un corrimiento a números de onda

menores de  $3382\text{ cm}^{-1}$  ( $400^{\circ}\text{C}$ ) a  $3418\text{ cm}^{-1}$  ( $600^{\circ}\text{C}$ ), debido al ambiente que rodea a los grupos hidroxilos y coordinados al grupo sulfato.

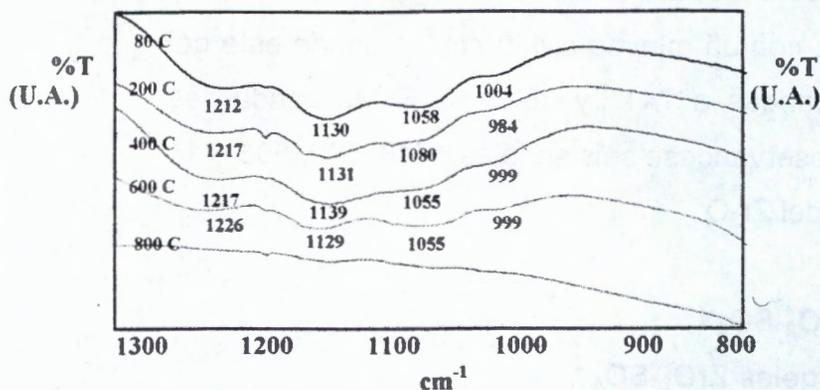


Figura 5.4.c, FTIR del gel  $\text{ZrO}_2\text{-pH}_3\text{-SO}_4^{2-}$ ,  
De  $1300$  a  $800\text{ cm}^{-1}$

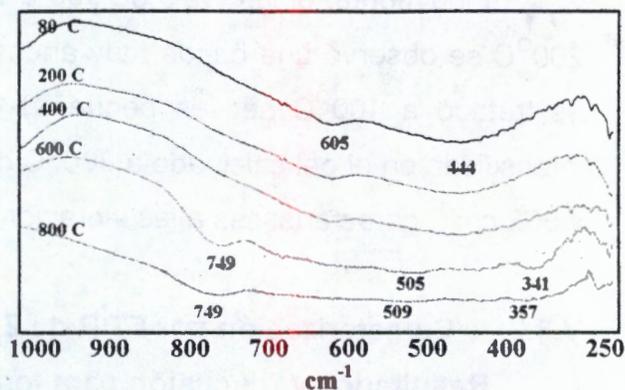


Figura 5.4.d, FTIR del gel  $\text{ZrO}_2\text{-pH}_3\text{-SO}_4^{2-}$ ,  
De  $1000$  a  $250\text{ cm}^{-1}$

También se presenta una señal tenue a número de onda de  $2929\text{ cm}^{-1}$  debido a las vibraciones de alargamiento C-H. En la Figura 5.4.b se presenta una señal a  $1636\text{ cm}^{-1}$  característica a la vibración de flexión de grupos hidroxilos. Las señales presentes a  $1544$ ,  $1445\text{ cm}^{-1}$  corresponden a residuos orgánicos presentes en la muestra derivados del etanol.

En la Figura 5.4.c, se ven bandas a  $1212$ ,  $1130$ ,  $1058$  y  $1004\text{ cm}^{-1}$  de los sulfatos anclados en el gel, estas bandas se van definiendo mejor a mayor temperatura de calcinación, sin embargo, a la temperatura de  $800^{\circ}\text{C}$  las bandas de los sulfatos se pierden.

A números de onda inferiores (Figura 5.4,d) se observan bandas anchas y poco definidas, sin embargo en el intervalo de temperatura entre  $600$  a  $800^{\circ}\text{C}$  se pueden identificar dos hombros a  $749$  y  $341\text{ cm}^{-1}$  que indican una modificación del gel, estas vibraciones son características de las vibraciones de Zr-O, pero no aparecen el resto de las bandas características.

En las Figura 5.5, se ven los espectros FTIR para el gel de  $\text{ZrO}_2\text{-S-pH}_3\text{-HCl}$  calcinado a  $80$ ,  $200$ ,  $400$ ,  $600$  y  $800^{\circ}\text{C}$ .

En las Figuras 5.5.a y 5.5.b, se observa una banda ancha a  $3383\text{ cm}^{-1}$  a  $80^{\circ}\text{C}$ , y con los tratamientos térmicos se desplaza a números de onda mayores ( $3446\text{ cm}^{-1}$ ).

Estas señales disminuyen notoriamente su intensidad con los tratamientos térmicos indicando que los grupos hidroxilos se van perdiendo.

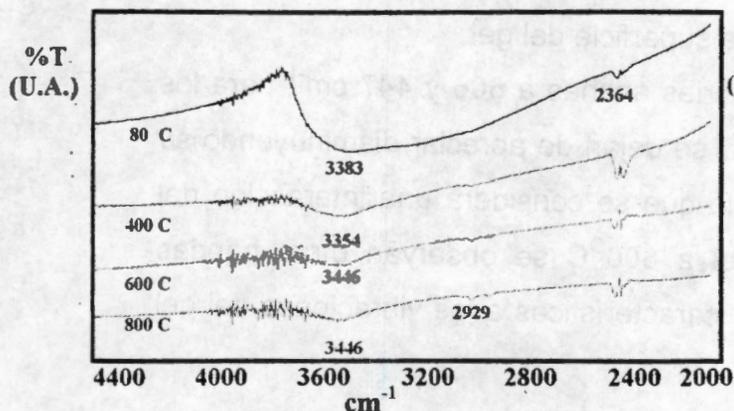


Figura 5.5.a, FTIR del gel de  $ZrO_2-S-pH3-HCl$ , De 4400 a 2000  $cm^{-1}$

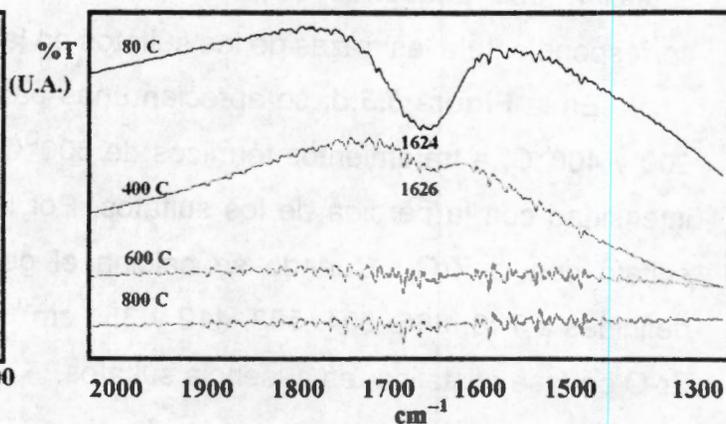


Figura 5.5.b, FTIR del gel de  $ZrO_2-S-pH3-HCl$ , De 2000 a 1300  $cm^{-1}$

La banda de flexión de los grupos hidroxilos a  $1620cm^{-1}$  también disminuye. No obstante una pequeña cantidad de grupos hidroxilos se mantienen a  $800^{\circ}C$ .

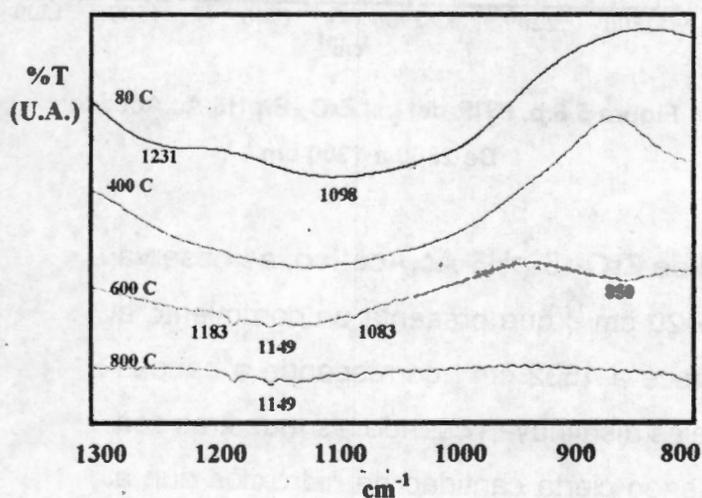


Figura 5.5.c, FTIR del gel  $ZrO_2-SO_4^{2-}-pH3-HCl$ , De 1300 a 800  $cm^{-1}$

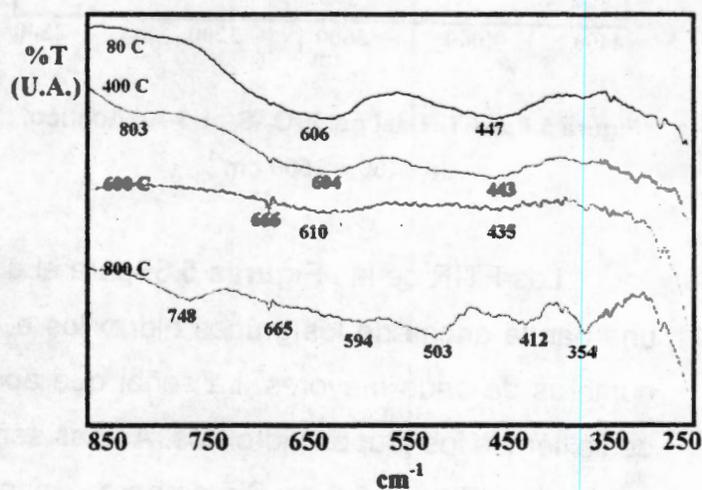


Figura 5.5.d, FTIR del gel,  $ZrO_2-SO_4^{2-}-pH3-HCl$ , De 850 a 250  $cm^{-1}$

En la Figura 5.5.c cuando se ha calcinado a 80 y  $400^{\circ}C$  se observan bandas anchas de 1300 a  $900cm^{-1}$  sin ningún mínimo definido. Este intervalo corresponde a

la zona en donde se ven las bandas de vibración de los sulfatos; al incrementar la temperatura de calcinación disminuye la intensidad de las bandas, a 800°C hacen su aparición tres pequeñas señales que se encuentran a 1183, 1149 y 1083 cm<sup>-1</sup> correspondiente a las trazas de los sulfatos en la superficie del gel.

En la Figura 5.5.d, se aprecian unas bandas anchas a 606 y 447 cm<sup>-1</sup> para los 200 y 400°C, a tratamientos térmicos de 600°C se dejan de apreciar disminuyendo su intensidad con la pérdida de los sulfatos. Por lo que se considera una interacción del sulfato con la ZrO<sub>2</sub>. Cuando se calcina el gel a 800°C se observan otras bandas definidas a 748, 665, 594, 503, 412 y 354 cm<sup>-1</sup> características a las vibraciones del gel Zr-O de fase cristalina, en ausencia sulfatos.

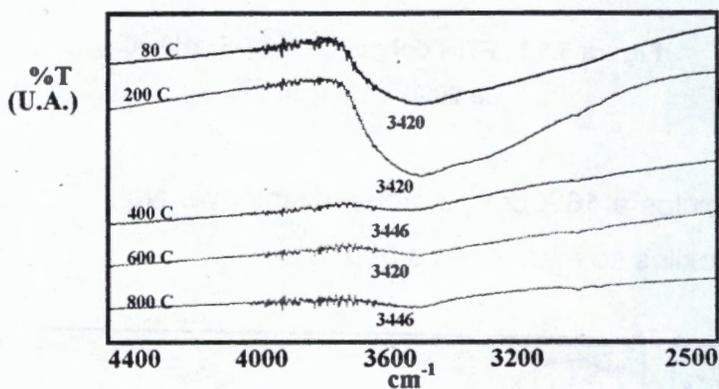


Figura 5.6.a, FTIR del gel ZrO<sub>2</sub>-S-pH5-Ac.Acético, de 4400 a 2500 cm<sup>-1</sup>

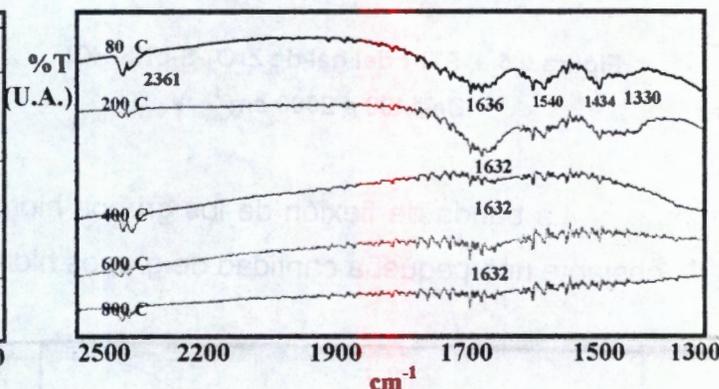


Figura 5.6.b, FTIR del gel ZrO<sub>2</sub>-S-pH5-Ac.Acético De 2500 a 1300 cm<sup>-1</sup>

Los FTIR de las Figuras 5.6, para el gel de ZrO<sub>2</sub>-S-pH5-Ac.Acético, se observa una banda ancha de los grupos hidroxilos a 3420 cm<sup>-1</sup>, que presenta un corrimiento a números de onda mayores. La señal que aparece a 1632 cm<sup>-1</sup> corresponde a bandas de flexión de los grupos hidroxilos. Ambas señales disminuyen cuando las muestras son calcinadas (Figura 5.6.a). Sin embargo, mantienen cierta cantidad de hidroxilos aún a temperaturas de 800°C.

Otras señales aparecen a menores números de onda, entre 1540-1253cm<sup>-1</sup> atribuidos a grupos orgánicos, a tratamientos térmicos superiores a 400°C estas bandas no se presentan.

Los grupos sulfatos aparecen entre  $1300$  y  $900\text{cm}^{-1}$  (Figura 5.6.c), en las muestras frescas y calcinadas se aprecian dos señales a  $1217$  y  $1105\text{cm}^{-1}$ . Sin embargo, cuando se calcina a  $400^{\circ}\text{C}$  se aprecia una banda ancha no bien definida. Sólo hasta  $600$  y  $800^{\circ}\text{C}$  de calcinación se observan tres pequeños hombros  $1183$ ,  $1149$  y  $1100\text{cm}^{-1}$  debido a las trazas de los sulfatos; disminuye también el grado de hidroxilación.

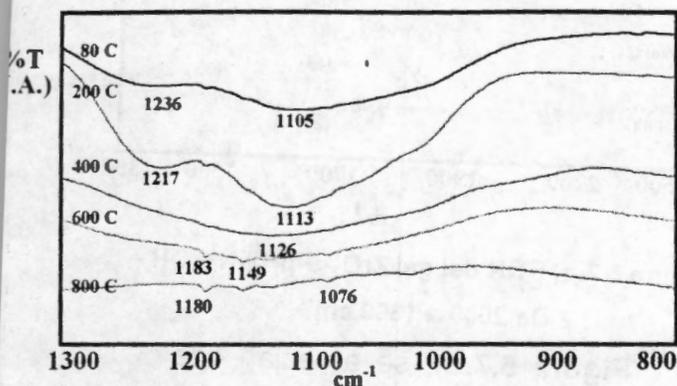


Figura 5.6.c, FTIR del gel  $\text{ZrO}_2\text{-S-pH5-Ac.Acético}$ , De  $1300$  a  $800\text{cm}^{-1}$

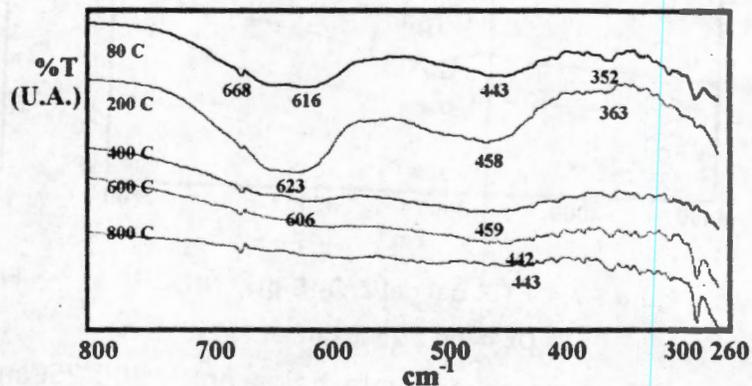


Figura 5.6.d, FTIR del gel  $\text{ZrO}_2\text{-S-pH5-Ac.Acético}$ , De  $800$  a  $260\text{cm}^{-1}$

En la Figura 5.6.d, se observan dos bandas intensas en  $620$  y  $443\text{cm}^{-1}$  debido a la interacción de los grupos sulfatos con el gel. Sin embargo, con los tratamientos térmicos se pierden, indicando la pérdida de enlaces que las originaron, después de  $400^{\circ}\text{C}$  las muestras no presentan bandas muy pronunciadas, cuando se calcinan a  $800^{\circ}\text{C}$  no se logran ver las vibraciones características del sólido  $\text{Zr-O}$  ( $594$ ,  $503$ ,  $412$ ,  $354\text{cm}^{-1}$ ) indicando que los sulfatos inhiben la obtención de las vibraciones características de un gel cristalino.

En las Figuras 5.7, se ven los espectros de FTIR para el gel de  $\text{ZrO}_2\text{-S-pH9-NH}_4\text{OH}$ . En las Figuras 5.7.a y b, a número de onda de  $3443\text{cm}^{-1}$  corresponde a las vibraciones de los grupos hidroxilos, con su vibración de flexión a  $1634\text{cm}^{-1}$  se observa una disminución de la intensidad en función de la temperatura de calcinación, manteniendo la hidroxilación. La Figura 5.7.c, las bandas de los sulfatos son anchas distinguiendo dos señales a  $1236$  y  $1125\text{cm}^{-1}$  a  $80$  y  $200^{\circ}\text{C}$ , pero a los  $400$  y  $600^{\circ}\text{C}$  no se definen con claridad las bandas de los sulfatos. Sólo a  $800^{\circ}\text{C}$  se logran identificar tres bandas tenues a  $1176$ ,  $1126$  y  $1079\text{cm}^{-1}$ , que corresponden a los sulfatos. Cabe

hacer notar que a 600°C aparece un descenso del porcentaje de transmitancia (%T) a 857 cm<sup>-1</sup> que podría deberse a la definición cristalográfica del gel debido a los tratamientos térmicos, y que se desplaza a números de onda menores de 749cm<sup>-1</sup> a los 800°C.

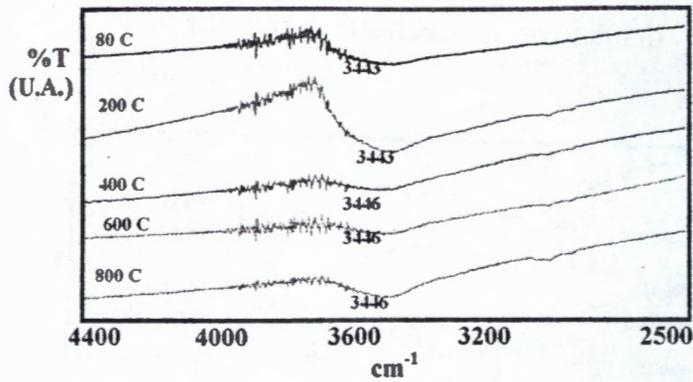


Figura 5.7.a, FTIR del gel ZrO<sub>2</sub>-S-pH9-NH<sub>4</sub>OH, De 4400 a 2500 cm<sup>-1</sup>

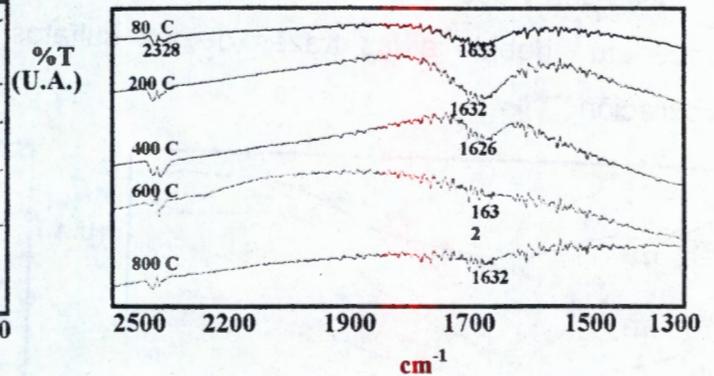


Figura 5.7.b, FTIR del gel ZrO<sub>2</sub>-S-pH9-NH<sub>4</sub>OH, De 2500 a 1300 cm<sup>-1</sup>

A números de onda bajos entre 800-250cm<sup>-1</sup> (Figura 5.7.d), se aprecian dos bandas amplias a la temperatura de 200, 400 y 600°C y a números de onda de 616 y 443cm<sup>-1</sup>, estas bandas se deben a la interacción del gel con el sulfato. A temperaturas de 800°C se presentan bandas a 749, 596 501 417 y 350 cm<sup>-1</sup> características a la vibración Zr-O, acompañado de la disminución de la intensidad de las bandas de los sulfatos, que indicarían la transición de la especie amorfa a la fase cristalina del ZrO<sub>2</sub>.

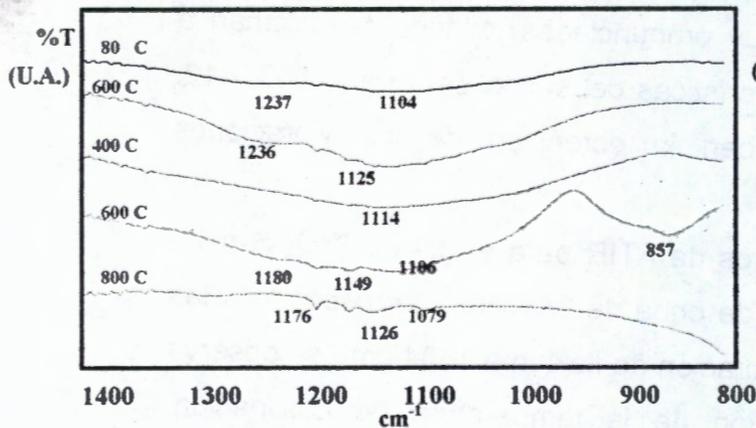


Figura 5.7.c FTIR del gel ZrO<sub>2</sub>-S-pH9-NH<sub>4</sub>OH, De 1400 a 800 cm<sup>-1</sup>

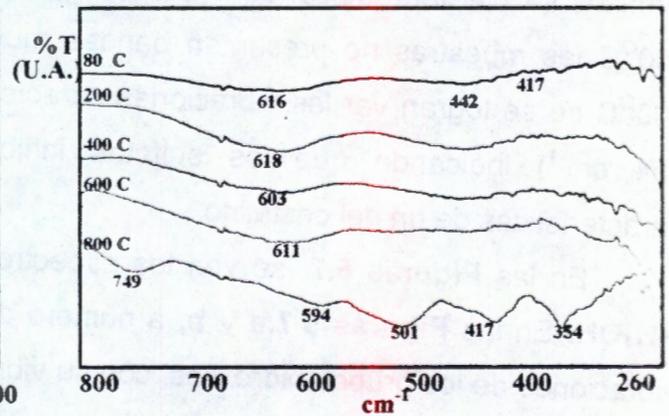


Figura 5.7, d FTIR del gel ZrO<sub>2</sub>-S-pH9-NH<sub>4</sub>OH, De 800 a 250 cm<sup>-1</sup>

V.BIS Caracterización por FTIR de  $\text{SiZrO}_2$  y  $\text{SiZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$

V.Bis.1 Caracterización por FTIR de  $\text{AlcSiZrO}_2\text{-...}$

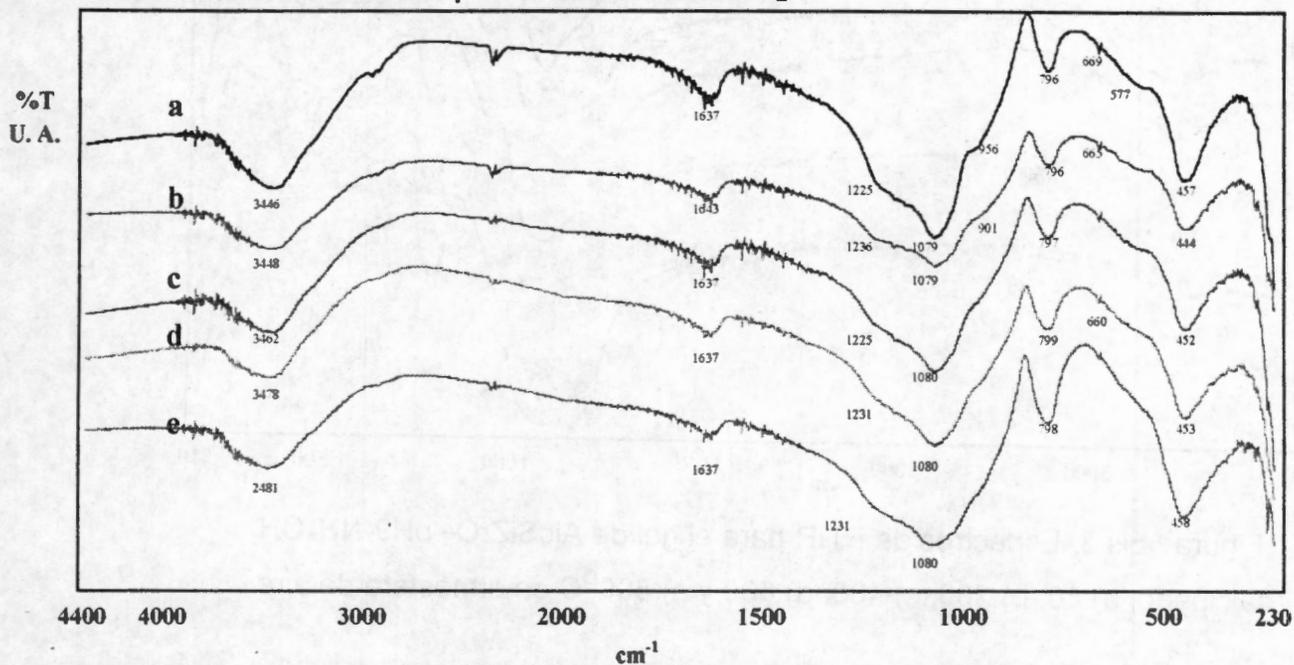


Figura 5bis.1, Espectros de FTIR para el gel de  $\text{AlcSiZrO}_2\text{-pH3-HCl}$  calcinado a; a). 80, b) 200, c) 400, d) 600 y e) 800°C.

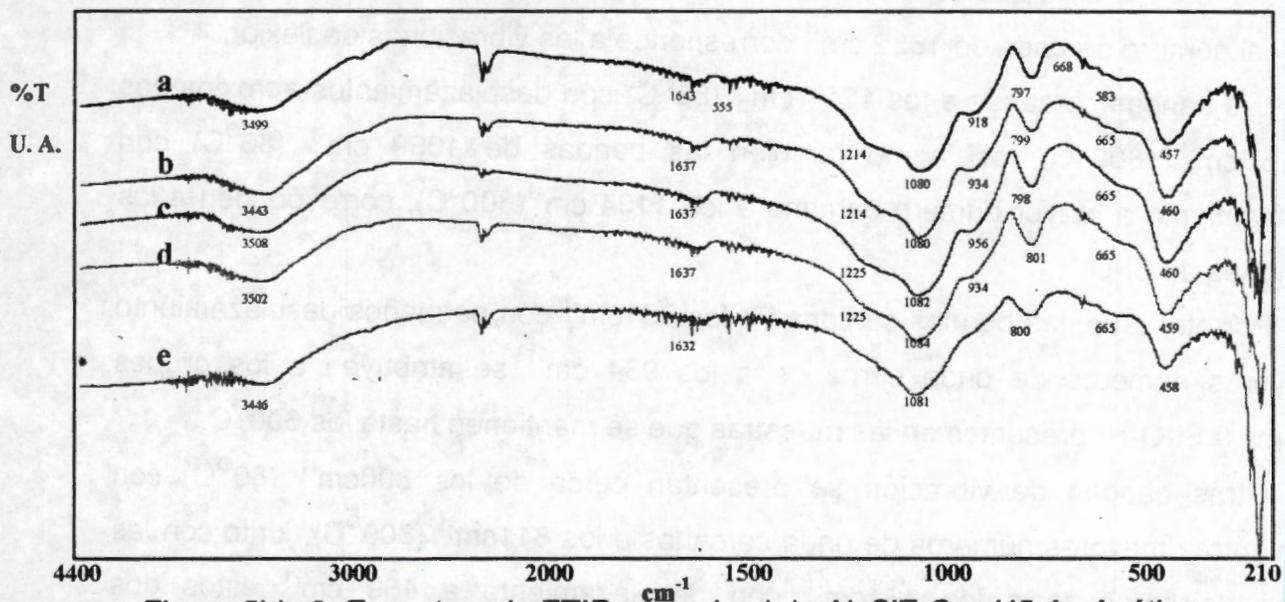


Figura 5bis.2, Espectros de FTIR para el gel de  $\text{AlcSiZrO}_2\text{-pH5-Ac. Acético}$  calcinado; a) 80, b) 200, c) 400, d) 600 y e) 800°C.

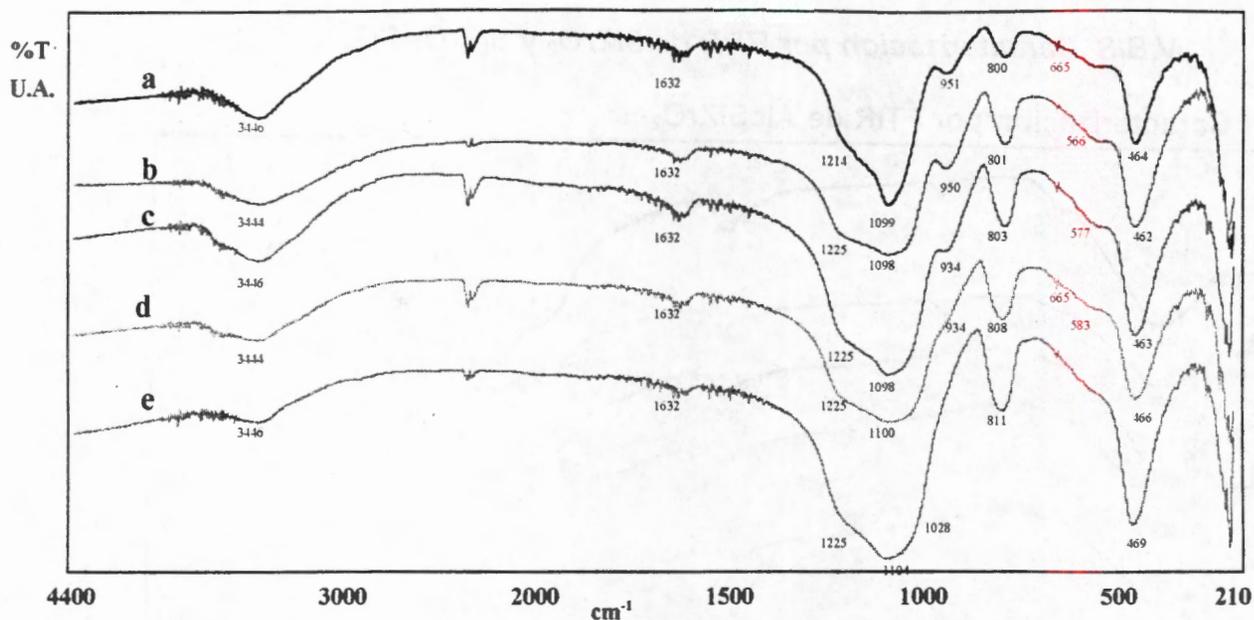


Figura 5bis.3, Espectros de FTIR para el gel de  $\text{AlcSiZrO}_2\text{-pH9-NH}_4\text{OH}$  calcinado; a) 80, b) 200, c) 400, d) 600 y e) 800°C en atmósfera de aire.

En las Figuras de FTIR 5bis.1, 5bis.2. y 5bis.3 se presentan los espectros de FTIR para los geles de  $\text{AlcSiZrO}_2\text{-pH3-HCl}$   $\text{AlcSiZrO}_2\text{-pH5-Ac.Acético}$  y  $\text{AlcZrSiO}_2\text{-pH9-NH}_4\text{OH}$ , respectivamente. En todas las figuras se muestran bandas de vibración cercano a lo  $3446\text{ cm}^{-1}$  que corresponden a las vibraciones de alargamiento de grupos  $\text{-OH}$ , y al número de onda de  $1632\text{ cm}^{-1}$  corresponde a las vibraciones de flexión.

Las bandas cercanas a los  $1214\text{ cm}^{-1}$  (80°C) con desplazamientos aproximados a  $1225\text{ cm}^{-1}$  (800°C), así como también las bandas de  $1099\text{ cm}^{-1}$  (80°C) con desplazamiento a mayor número cercano a los  $1104\text{ cm}^{-1}$  (800°C), corresponden a las vibraciones de Si-O.

Por otro lado, las bandas cercanas a los  $951\text{ cm}^{-1}$  con pequeños desplazamiento a mayores números de onda cercanos a los  $934\text{ cm}^{-1}$  se atribuyen a los grupos silanoles ( $\text{≡Si-O-H}$ ) presentes en las muestras que se mantienen hasta los 600°C.

Otras bandas de vibración se presentan cerca de los  $800\text{ cm}^{-1}$  (80°C) con corrimiento a mayores números de onda cercanos a los  $811\text{ cm}^{-1}$  (800°C), junto con las bandas de cercanas a los  $464\text{ cm}^{-1}$  con desplazamiento a  $469\text{ cm}^{-1}$  estos dos

corresponden a las vibraciones Si-O que se encuentran formando anillos. Finalmente los hombros en las cercanías de los  $570\text{ cm}^{-1}$  corresponden a la vibración Zr-O.

Hasta ahora, las muestras que han sido tratadas térmicamente se encuentran altamente hidroxiladas con corrimientos de banda entre  $1079\text{ cm}^{-1}$  a  $1100\text{ cm}^{-1}$  atribuidos a los enlaces Si-O, así como a la presencia de una banda alrededor de  $577\text{ cm}^{-1}$  que se atribuye a la vibración Zr-O.

V.Bis 2 Caracterización por FTIR de  $\text{AlcSiZrO}_2\text{-SO}_4^{-2}$

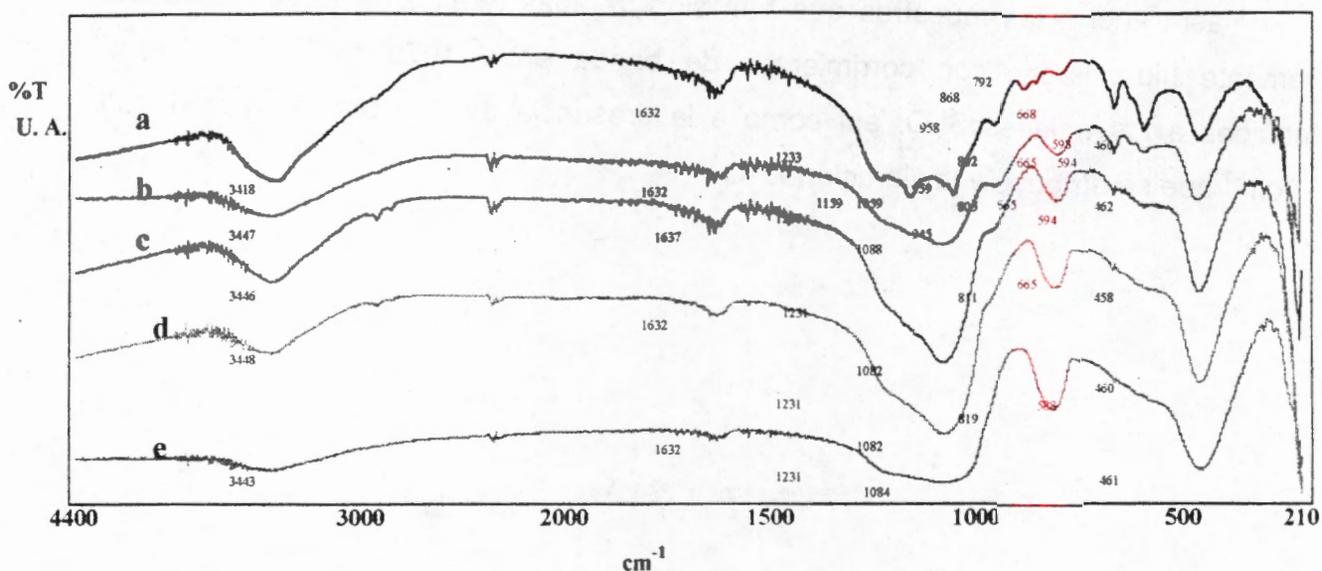


Figura 5bis.4, Espectros de FTIR para el gel de  $\text{AlcSiZrO}_2\text{-pH3-H}_2\text{SO}_4$  calcinado; a) 80, b) 200, c) 400, d) 600 y e) 800°C.

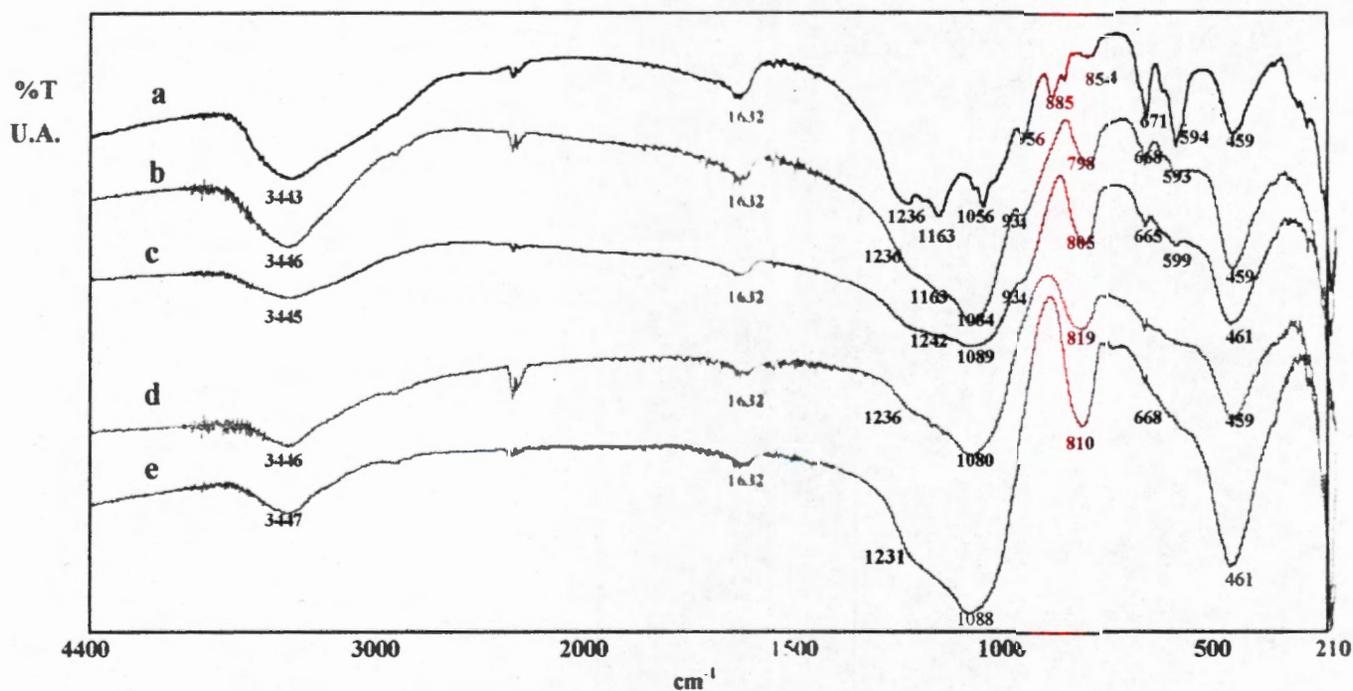


Figura 5bis.5, Espectros de FTIR para el gel de  $\text{AlcSiZrO}_2\text{-S-pH3-HCl}$  calcinado a; a) 80, b) 200, c) 400, d) 600 y e) 800°C.

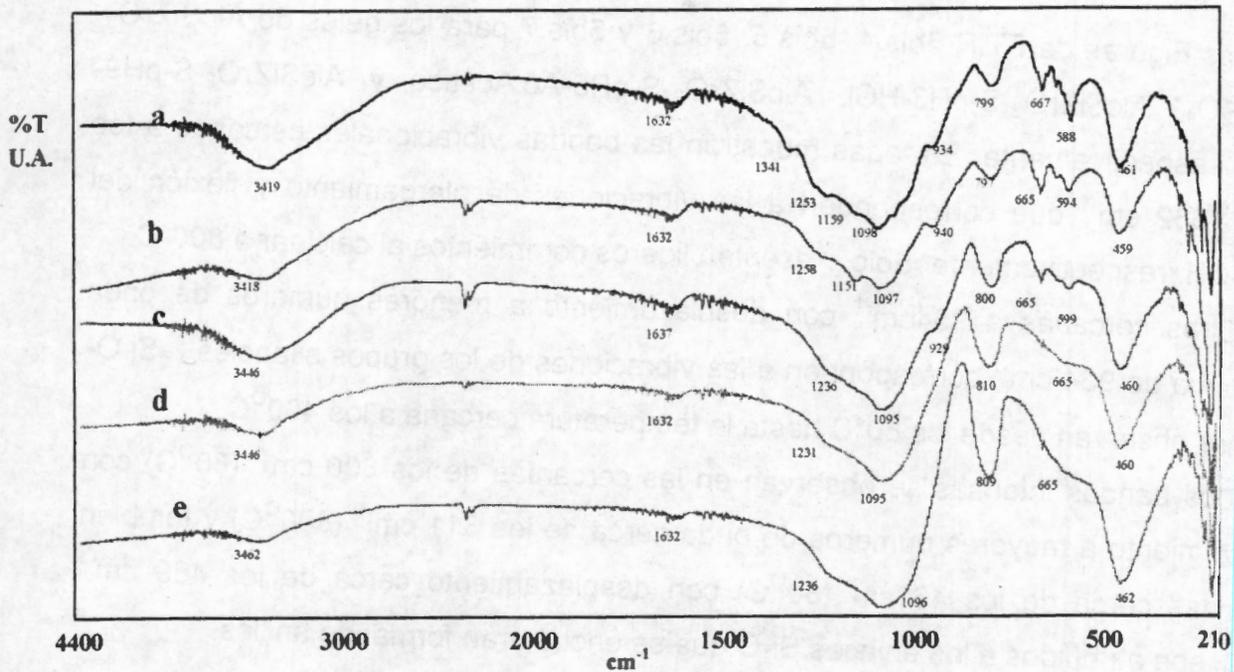


Figura 5bis.6, Espectros de FTIR para el gel de  $AlSiZrO_2-S-pH5-Ac.Acético$ , calcinado; a) 80, b) 200, c) 400, d) 600 y d) 800°C.

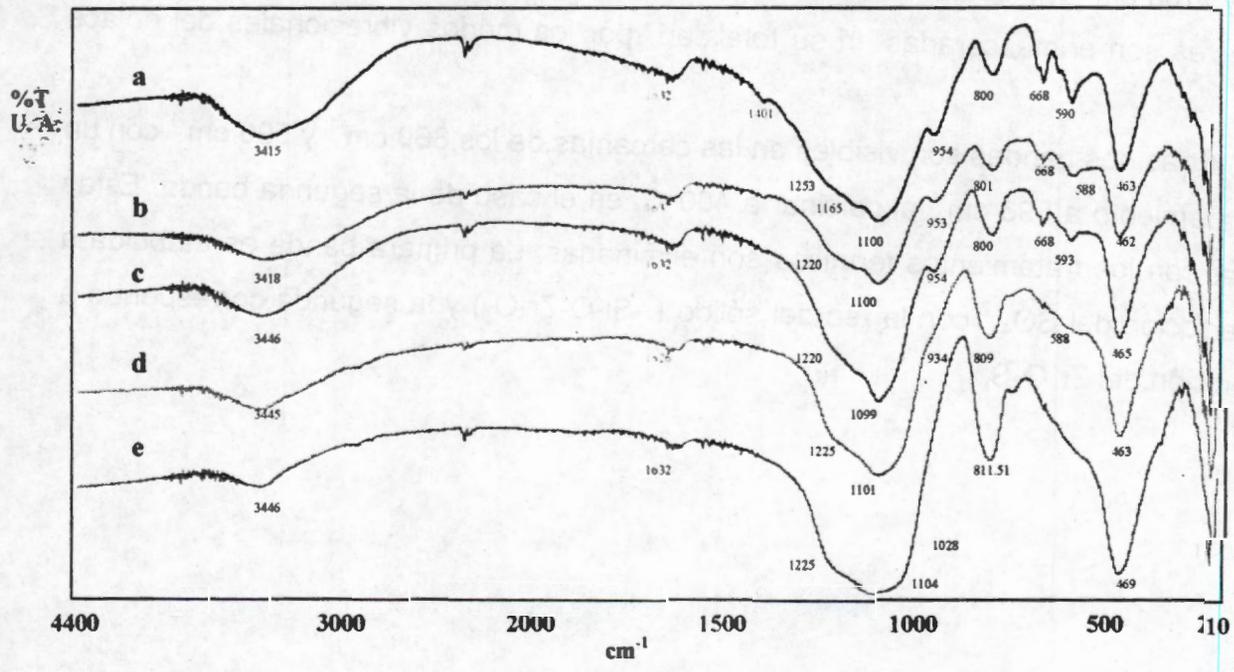


Figura 5bis.7, Espectros de FTIR para el gel de  $AlSiZrO_2-S-pH9-NH_4OH$ , calcinado; a) 80, b) 200, c) 400, d) 600 y e) 800°C.

Las Figuras de FTIR 5bis.4, 5bis.5, 5bis.6 y 5bis.7 para los geles de  $\text{AlcSiZrO}_2\text{-pH3-H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{AlcSiZrO}_2\text{-S-pH3-HCl}$ ,  $\text{AlcSiZrO}_2\text{-S-pH5-Ac.Acético}$  y  $\text{AlcSiZrO}_2\text{-S-pH9-NH}_4\text{OH}$ , respectivamente. En todas muestran las bandas vibracionales cercanas a los  $3416$  y  $1632\text{ cm}^{-1}$  que corresponden a las vibraciones de alargamiento y flexión del grupo  $\text{-OH}$ , respectivamente. Sólo presentan ligeros corrimientos al calcinar a  $800^\circ\text{C}$ .

Otras cercanas a  $954\text{cm}^{-1}$  con desplazamiento a menores números de onda están cerca de  $934\text{ cm}^{-1}$  corresponden a las vibraciones de los grupos silanoles ( $\equiv\text{Si-O-H}$ ) que se observan desde los  $80^\circ\text{C}$  hasta la temperatura cercana a los  $400^\circ\text{C}$ .

Dos bandas intensas se observan en las cercanías de los  $800\text{ cm}^{-1}$  ( $80^\circ\text{C}$ ) con desplazamiento a mayores números de onda cerca de los  $811\text{ cm}^{-1}$  ( $800^\circ\text{C}$ ) y también las bandas cerca de los  $463\text{cm}^{-1}$  ( $80^\circ\text{C}$ ) con desplazamiento cerca de los  $469\text{ cm}^{-1}$  ( $800^\circ\text{C}$ ) son atribuidos a los enlaces  $\text{Si-O}$  que se encuentran formando anillos.

En todas las muestras frescas ( $80^\circ\text{C}$ ) se observan cuatro bandas parciales que están enmascaradas por las vibraciones de los enlaces  $\text{Si-O}$  cercanas a  $1401$ ,  $1253$ ,  $1165$  y  $1100\text{ cm}^{-1}$  atribuidas a las vibraciones de los enlaces  $\text{S-O}$ , y que a temperaturas superiores son enmascaradas en su totalidad por los modos vibracionales del enlace  $\text{Si-O}$ .

Otras dos bandas son visibles en las cercanías de los  $660\text{ cm}^{-1}$  y  $590\text{ cm}^{-1}$  con un desplazamiento a  $593\text{ cm}^{-1}$  al calcinar a  $400^\circ\text{C}$ , en el caso de la segunda banda. Estas bandas con los tratamientos térmicos son eliminadas: La primera banda es atribuida a la interacción del  $\text{SO}_4^{2-}$  con la red del sólido ( $\text{-Si-O-Zr-O-}$ ) y la segunda corresponde a la vibración del  $\text{Zr-O-S}$ .

V.Bis.3 Caracterización por FTIR de AcAcSiZrO<sub>2</sub>-...

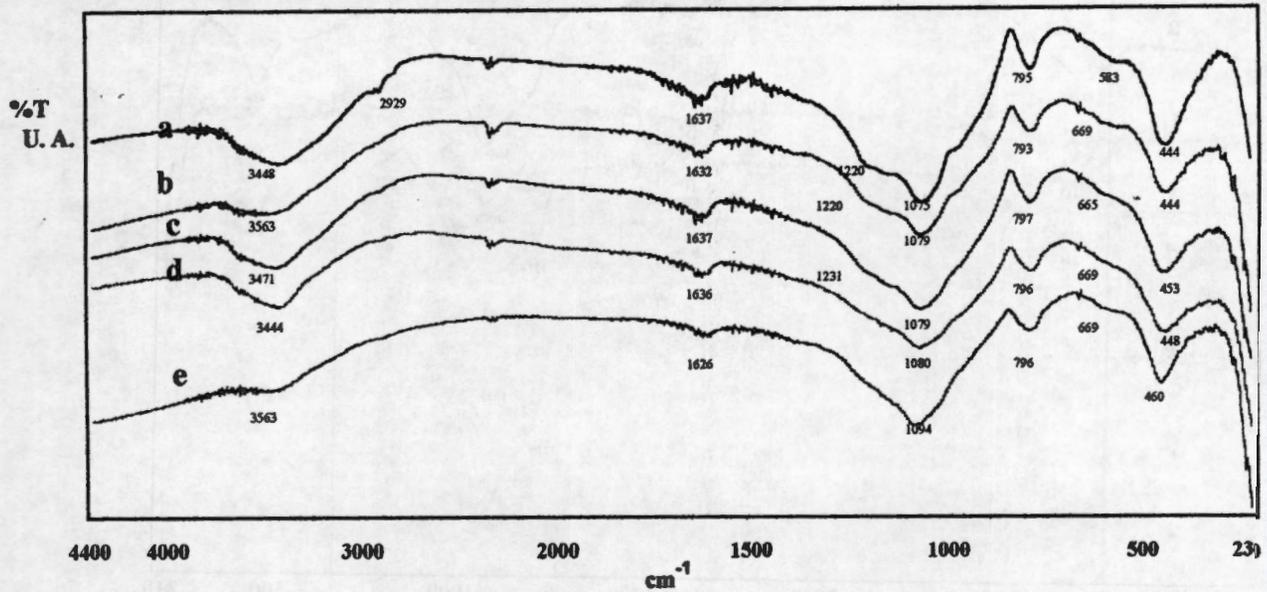


Figura 5bis.8, Espectros de FTIR para el gel de AcAcSiZrO<sub>2</sub>-pH3-HCl, calcinado; a) 80, b) 200, c) 400, d) 600 y e) 800°C.

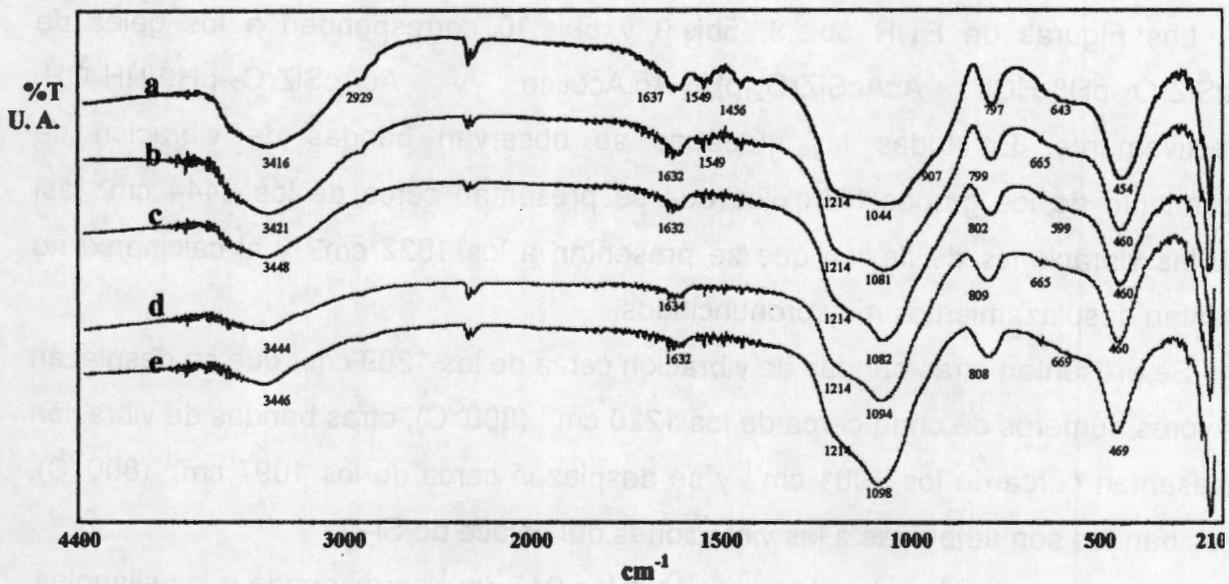


Figura 5bis.9,- Espectros de FTIR para el gel de AcAcSiZrO<sub>2</sub>-pH5-Ac. Acético, calcinado; a) 80, b) 200, c) 400, d) 600 y e) 800°C.

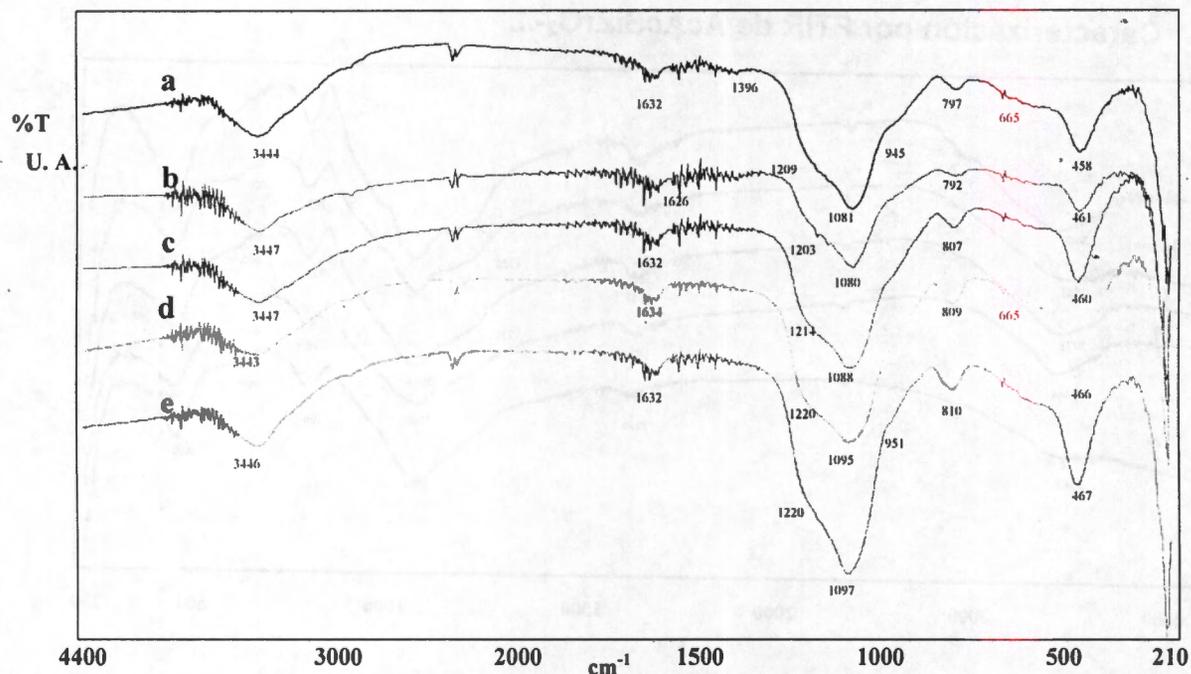


Figura 5bis.10, Espectros de FTIR para el gel de  $\text{AcAcSiZrO}_2\text{-pH9-NH}_4\text{OH}$ , calcinado a; a) 80, b) 200, c) 400, d) 600 y e)  $800^\circ\text{C}$ .

Las Figuras de FTIR 5bis.8, 5bis.9 y 5bis.10 corresponden a los geles de  $\text{AcAcSiZrO}_2\text{-pH3-HCl}$ ,  $\text{AcAcSiZrO}_2\text{-pH5-Ac.Acético}$  y  $\text{AcAcSiZrO}_2\text{-pH9-NH}_4\text{OH}$ , respectivamente. En todas las muestras se observan bandas de vibración de alargamiento de los grupos hidroxilos que se presentan cerca de los  $3444\text{ cm}^{-1}$  así como las vibraciones de flexión que se presentan a los  $1632\text{ cm}^{-1}$  y al calcinarse no presentan desplazamientos muy pronunciados.

Se presentan otras bandas de vibración cerca de los  $1209\text{ cm}^{-1}$  que se desplazan a mayores números de onda cerca de los  $1220\text{ cm}^{-1}$  ( $800^\circ\text{C}$ ), otras bandas de vibración se presentan cerca de los  $1081\text{ cm}^{-1}$  y se desplazan cerca de los  $1097\text{ cm}^{-1}$  ( $800^\circ\text{C}$ ), ambas bandas son atribuidas a las vibraciones del enlace de Si-O.

La presencia de bandas de vibración a los  $945\text{ cm}^{-1}$  corresponde a los silanoles, son bandas tenues que se mantienen hasta la temperatura de calcinación de los  $600^\circ\text{C}$ .

Las bandas cercanas a los  $797\text{ cm}^{-1}$  ( $80^\circ\text{C}$ ) que se desplazan cerca de los  $810\text{ cm}^{-1}$  ( $800^\circ\text{C}$ ), así como también las bandas cerca de los  $458\text{ cm}^{-1}$  ( $80^\circ\text{C}$ ) con desplazamiento a  $467\text{ cm}^{-1}$  ( $800^\circ\text{C}$ ) se atribuyen a enlaces Si-O, formando anillos. Finalmente, a  $599\text{ cm}^{-1}$  las señales son atribuidas a la vibración del enlace Zr-O.

V.Bis. 4 Caracterización por FTIR de  $\text{AcAcSiZrO}_2\text{-SO}_4^{-2}$

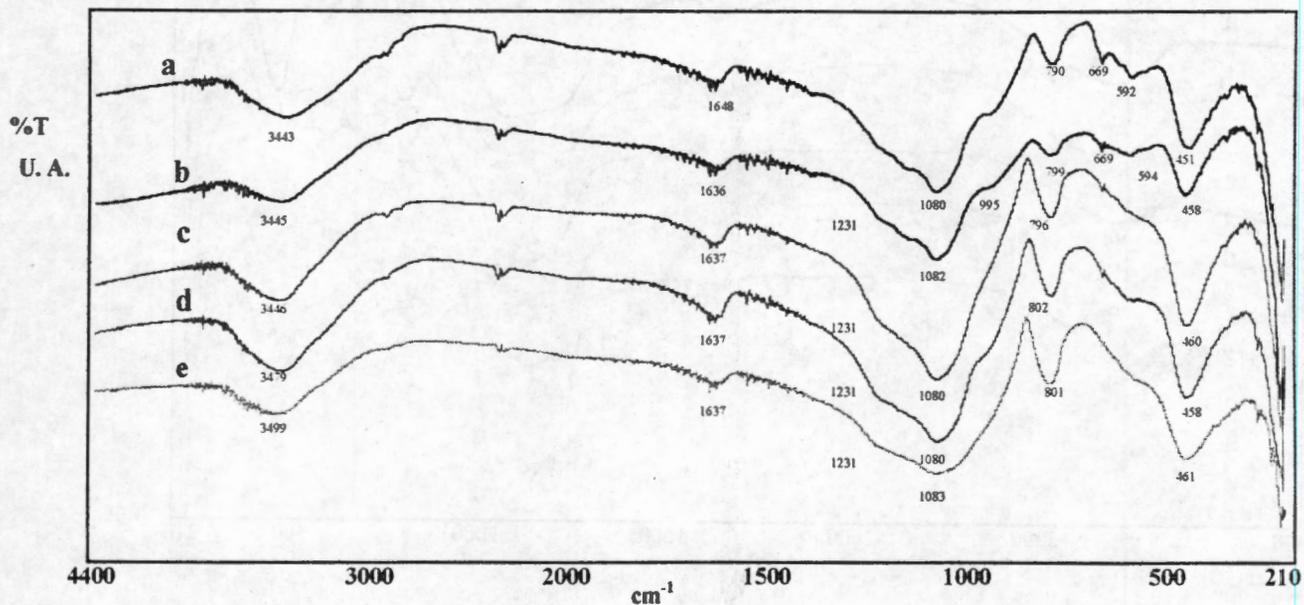


Figura 5bis.11, Espectros de FTIR para el gel de  $\text{AcAcSiZrO}_2\text{-pH3-H}_2\text{SO}_4$  calcinado; a) 80, b) 200, c) 400, d) 600 y e) 800°C.

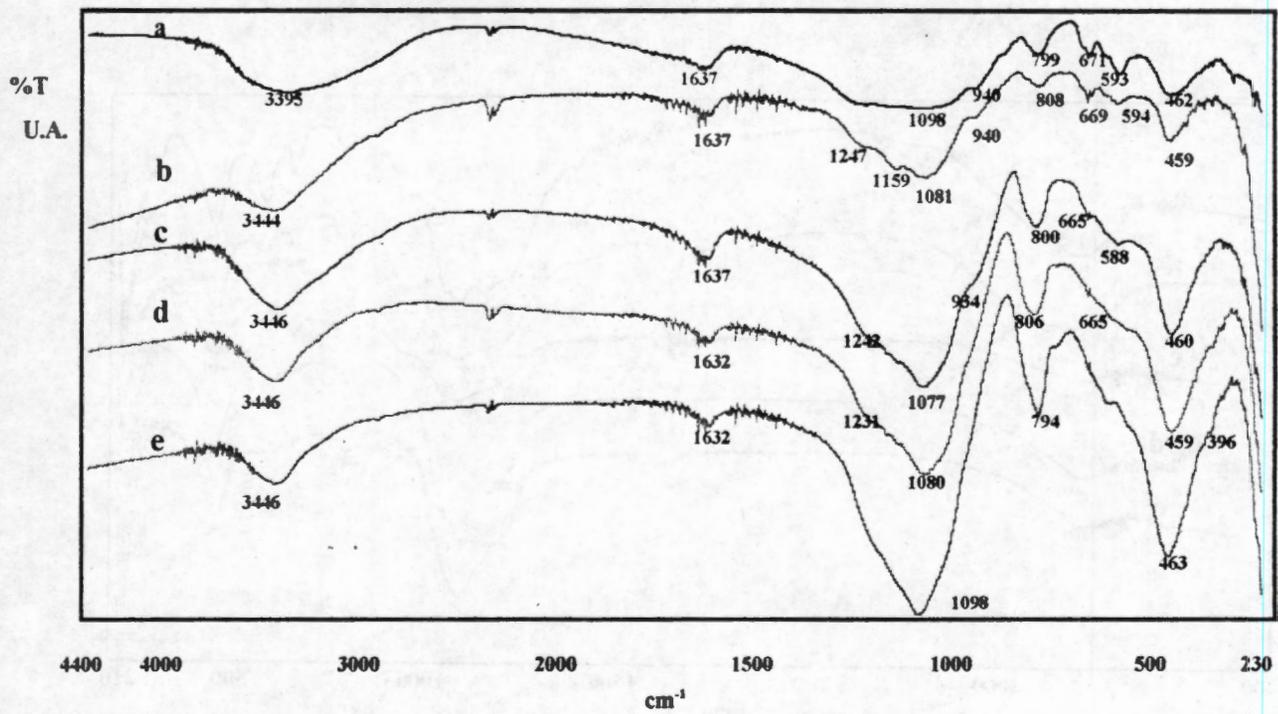


Figura 5bis.12, Espectros de FTIR para el gel de  $\text{AcAcSiZrO}_2\text{-S-pH3-HCl}$  calcinado; a) 80, b) 200, c) 400, d) 600 y e) 800°C.

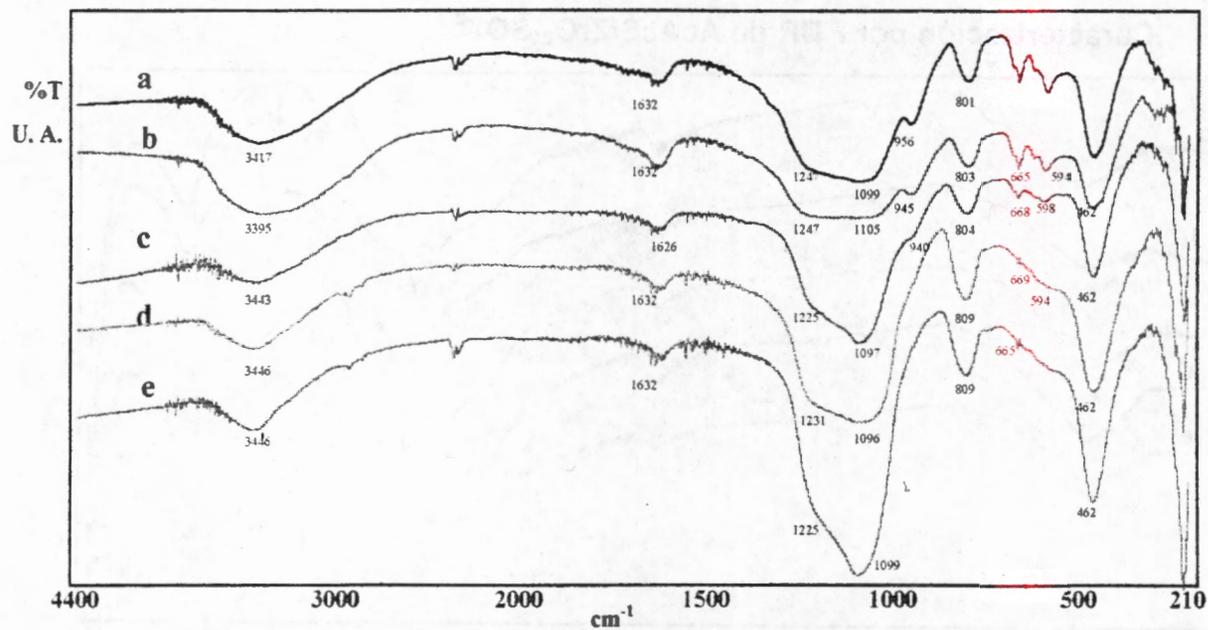


Figura 5bis.13, Espectros de FTIR para el gel de  $\text{AcAcSiZrO}_2\text{-S-pH5-Ac}$ . acético calcinado; a) 80, b) 200, c) 400, d) 600 y e) 800°C

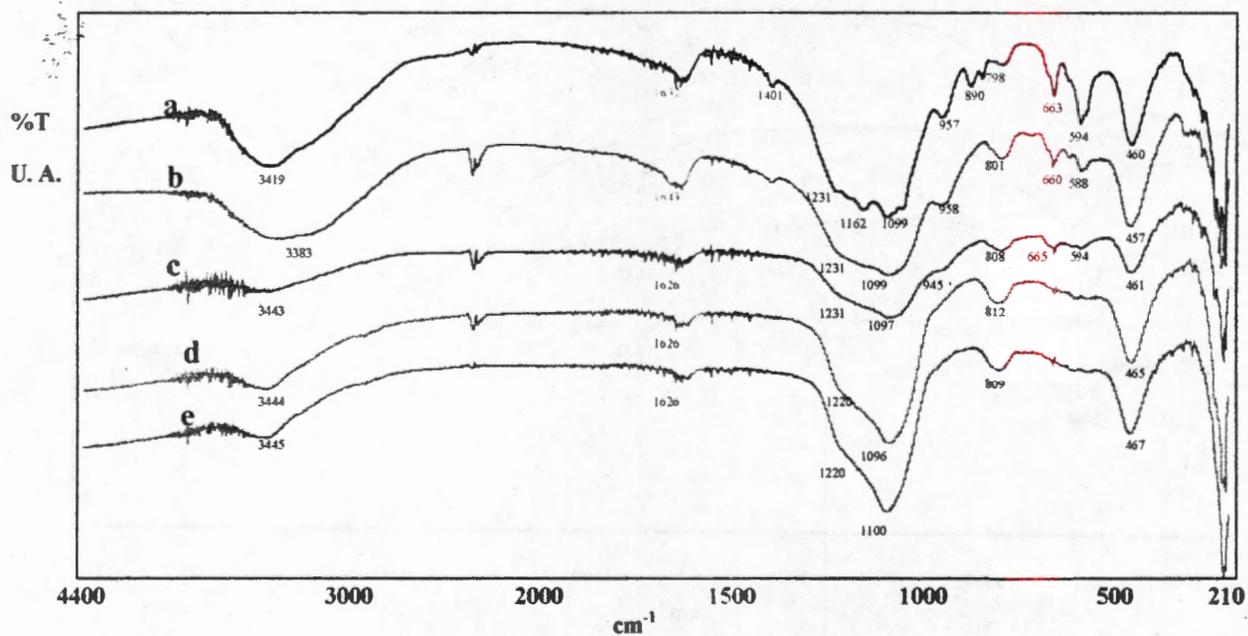


Figura 5bis.14, Espectros de FTIR para el gel de  $\text{AcAcSiZrO}_2\text{-S-pH9-NH}_4\text{OH}$ , calcinado; a) 100, b) 200, c) 400, d) 600 y e) 800°C en atmósfera de aire

En las Figuras de FTIR 5bis.11, 5bis.12, 5bis.13 y 5bis. 14 corresponden a los geles de  $\text{AcAcSiZrO}_2\text{-pH3-H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{AcAcSiZrO}_2\text{-S-pH3-HCl}$ ,  $\text{AcAcSiZrO}_2\text{-S-pH5-Ac.acético}$  y  $\text{AcAcSiZrO}_2\text{-S-pH9-NH}_4\text{OH}$ , respectivamente. Estas figuras muestran las bandas correspondientes al alargamiento de los grupos  $\text{-OH}$  que se encuentran cerca de los  $3419\text{ cm}^{-1}$  ( $80^\circ\text{C}$ ) y se desplazan a  $3445\text{ cm}^{-1}$  ( $800^\circ\text{C}$ ), las bandas que corresponden a la flexión se encuentran localizados cerca de los  $1626\text{ cm}^{-1}$ .

También se observan bandas cerca de  $1231\text{ cm}^{-1}$  ( $80^\circ\text{C}$ ) que se desplazan a  $1220\text{ cm}^{-1}$  ( $800^\circ\text{C}$ ) y la banda cerca de  $1099\text{ cm}^{-1}$  ( $80^\circ\text{C}$ ) que se desplaza a  $1110\text{ cm}^{-1}$  ( $800^\circ\text{C}$ ), estas dos bandas vibraciones son atribuidas a los enlaces Si-O.

La presencia de otras bandas cerca de los  $957\text{ cm}^{-1}$  son atribuidas a los grupos silanoles.

Las bandas cerca de  $798\text{ cm}^{-1}$  ( $80^\circ\text{C}$ ) y que se desplazan a  $809\text{ cm}^{-1}$  ( $800^\circ\text{C}$ ) y así como las bandas cerca de  $460\text{ cm}^{-1}$  que se desplazan a  $467\text{ cm}^{-1}$ , son atribuidas a los enlaces Si-O formando anillos.

Otras dos bandas bien definidas cerca de  $660\text{ cm}^{-1}$  y  $588\text{ cm}^{-1}$ , la primera corresponde a la interacción del sulfato con la red del sólido y la segunda corresponde a la vibración de Zr-O-S.

Las bandas vibracionales de los grupos  $\text{SO}_4^{2-}$  sólo son visibles en las muestras frescas cerca de los  $1231$  y  $1162\text{ cm}^{-1}$  que son los números de onda característicos a la frecuencia vibracional del S-O, estos modos vibracionales son enmascarados por la vibración del enlace Si-O.

## V.4 Conclusiones

### Geles de $ZrO_2$ y $ZrO_2-SO_4^{-2}$

- a).- Los geles obtenidos vía sol gel presentan impurezas de carbón aún calcinados a altas temperaturas.
- b).- La eliminación de los compuestos orgánicos por oxidación se logra parcialmente después de tratamientos térmicos de  $400^{\circ}C$ .
- c).- Los rearrreglos cristalográficos de los sólidos sin sulfatar se ven a número de onda menores a  $800\text{ cm}^{-1}$ , en las muestras calcinadas a partir de los  $400^{\circ}C$ .
- d).- A bajos números de onda ( $800-300\text{cm}^{-1}$ ) en los sólidos sin sulfatar (80, 200, y 400) se presenta una banda ancha sin definirse exactamente algún mínimo.
- e).- En los sólidos sulfatados se presentan bandas características para los sulfatos en la región de número de onda de 1390, 1375, y  $900\text{ cm}^{-1}$
- f).- La definición de las bandas de los sulfatos es mejor para el gel obtenido in situ.
- g).- En las muestras obtenidas por impregnación de  $H_2SO_4$  se presentan a bajos números de onda ( $900-300\text{cm}^{-1}$ ) dos bandas que se pueden atribuir a la interacción del sulfato con el sólido.
- h).- Los xerogeles de  $ZrO_2$  sulfatados no presenta señales a números de onda entre  $800$  y  $300\text{ cm}^{-1}$  en donde se esperarían las vibraciones características para el enlace de Zr-O cristalizado; por lo tanto, los sulfatos están inhibiendo la obtención de las propiedades cristalográficas del sólido a bajas temperaturas de calcinación.
- i).- Los sólidos sulfatados, son capaces de retener alta cantidad de humedad proporcional a la intensidad de las bandas de los sulfatos presentes.

### Geles de $AlcSiZrO_2...$

- a).- Los tratamientos térmicos desplazan a mayores números de onda las vibraciones del enlace Si-O.
- b).- En las vibraciones del enlace Si-O que está formando el anillo se desplaza a mayores números de onda con los tratamientos térmicos.
- c).- El desplazamiento de las bandas de vibración para los enlaces Si-O en las muestras sulfatadas se presenta a mayores números de onda, con respecto a las no sulfatadas.

d).- Los desplazamientos de las bandas de vibración de los enlaces Zr-O son más intensos en las muestras sulfatadas además de desplazarse a mayores números de onda.

e).- El modo vibracional del sólido en las muestras sin sulfatar que se encuentra a  $655\text{ cm}^{-1}$  se ve intensificado por el proceso de sulfatación, por lo que indica la interacción de la red del gel con el ion sulfato.

f).- Los geles están altamente hidroxiladas, aún después de la calcinación de  $800^{\circ}\text{C}$ .

Se ha observado que en el  $\text{SiO}_2$  puro presenta la señal de vibración del enlace Si-O a  $1100\text{ cm}^{-1}$  y cambia a frecuencias más bajas en muestras de aluminosilicatos; este valor cambia comúnmente con el contenido de impurezas del gel.<sup>123</sup> Esta banda de absorción también ha sido observada para geles de silica-circonia y se desplaza a frecuencias bajas, dependiendo del porcentaje de circonia. Con un máximo del 75 % de  $\text{ZrO}_2$  la banda es desplazada a  $1070\text{ cm}^{-1}$  y es asignada a la vibración Si-O-Zr.<sup>124</sup>

De la información anterior se deduce que dependiendo de los desplazamientos en los números de onda característica se puede tener idea de que ocurre con los sólidos mixtos de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ .

En los geles de  $\text{AlcSiZrO}_2$ ... obtenidos a diferentes pH's de hidrólisis, se observa que al incrementar el pH de hidrólisis se incrementa el número de onda  $1079\text{ cm}^{-1}$  (pH3),  $1080$  (pH5) y  $1104$  (pH 9), este mismo comportamiento se mantiene cuando son calcinadas a temperaturas superiores, por lo que podemos decir que el pH durante la hidrólisis modifica e incorpora al Zr en la red de diferente manera: La mejor incorporación se logra a pH 3 y a medida que se incrementa el pH la incorporación del Zr en la red es menos eficiente.

En los geles frescos ( $80^{\circ}\text{C}$ ), cuando son sulfatados con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2M se presentan corrimientos de banda a mayores números de onda respecto a los no sulfatados, manteniendo el comportamiento del pH de hidrólisis, esto indica que el sulfato está extrayendo al  $\text{ZrO}_2$  de la red del sólido. Otro parámetro que refuerza esta última afirmación es que el calcinar a temperaturas de  $800^{\circ}\text{C}$ , en donde los sulfatos no están presentes, el desplazamiento del número de onda es aún mayor, por lo que la incorporación del  $\text{ZrO}_2$  en la red es más deficiente.

Las bandas vibracionales asignadas a los enlaces Si-O que están formando anillos se encuentran entre la región de  $796$  y  $457\text{ cm}^{-1}$ , y también son afectadas por los catalizadores de hidrólisis y los tratamientos térmicos; los resultados muestran un desplazamiento a mayores números de onda. Estos desplazamientos pueden estar indicando una expansión de la red porosa. De hecho el proceso de sulfatación desplaza a mayores números de onda esta señal, por lo tanto el proceso de sulfatación expande aún más la red del sólido, mostrando que la calcinación también desplaza a mayores números de onda.

La vibración del enlace de Zr-O, que se presentan a  $577\text{ cm}^{-1}$  en las muestras sin sulfatar, es desplazada a mayores números de onda ( $594\text{ cm}^{-1}$ ) debido a la interacción del Zr-O con el sulfato.

La muestra sulfatada in situ, no presenta desplazamientos pronunciados en la banda vibracional de Si-O ( $1088\text{ cm}^{-1}$ ) con los tratamientos térmicos por lo que se puede considerar que la incorporación del Zr en la red de la Si-O es mejor y más estable, además no permite la migración del Zr hacia la superficie del sólido.

### Geles $\text{AcAcSiZrO}_2$ ...

En las muestras preparadas con acetilacetato de circonio la banda de vibración que corresponde a los enlaces Si-O se encuentran ubicada a  $1079\text{ cm}^{-1}$  y al variar el pH de hidrólisis no se presenta un desplazamiento pronunciado, lo que indica que la inserción del  $\text{ZrO}_2$  en la red  $\text{SiO}_2$  no es afectada por el pH de hidrólisis, con los tratamientos térmicos los desplazamientos son a números de onda de  $1098\text{ cm}^{-1}$  e indican una migración del  $\text{ZrO}_2$  fuera de la red del  $\text{SiO}_2$ .

Cuando estos mismos geles son sulfatados y tratados a  $200^\circ\text{C}$ , se presenta un ligero desplazamiento en las muestras de  $\text{AcAcSiZrO}_2\text{-S-pH5-Ac.Acético}$  y  $\text{AcAcSiZrO}_2\text{-S-pH9-NH}_4\text{OH}$  a números de onda de  $1099\text{ cm}^{-1}$  indicando una mayor migración del Zr fuera de la red, el resto mantiene el número de onda de  $1080\text{ cm}^{-1}$ . Los tratamientos térmicos en todas las muestras sulfatadas desplazan el número de onda a  $1099\text{ cm}^{-1}$  por lo que se puede afirmar de una "descirconización" de la red del  $\text{SiO}_2$ .

La muestra sulfatada in situ, prácticamente no varía su número de onda de  $1083\text{ cm}^{-1}$  con los tratamientos térmicos; se puede afirmar que este sólido presenta alta estabilidad de la  $\text{ZrO}_2$  en la red de  $\text{SiO}_2$ .

En general los números de onda asignados a los enlaces Si-O formando anillos en los números de onda de  $793$  y  $444\text{ cm}^{-1}$  a  $200^\circ\text{C}$  se desplazan a mayores números de onda con los tratamientos térmicos indicando una expansión de red del sólido. La vibración de los enlaces Zr-O en la región de  $590\text{ cm}^{-1}$  no se ven afectados en gran medida en este método de síntesis.

The present study is a continuation of the work done in the  
past few years on the subject of the effect of the  
temperature on the rate of the reaction between  
the reactants. It is found that the rate of the  
reaction increases with the increase in the  
temperature. The activation energy of the  
reaction is found to be 15.2 kJ/mol. The  
order of the reaction is found to be 1.5. The  
rate constant of the reaction is found to be  
0.002 s<sup>-1</sup> at 300 K. The Arrhenius plot of  
the reaction is shown in the figure below.

## CAPITULO VI

### ULTRAVIOLETA VISIBLE CON REFLECTANCIA DIFUSA (UV-VIS-RD)

#### VI.1 Introducción.

La espectroscopia de UV-Vis con Reflectancia Difusa (UV-Vis-RD), es una técnica empleada sobre nuevos materiales para describir los comportamientos electrónicos que se presentan en el bulk de los sólidos.

La espectroscopia de UV-Vis está basada en la incidencia de radiación electromagnética (REM) sobre el sólido desde un intervalo de longitud de onda de 190-400 nm y de 400-900nm de las zonas del espectro electromagnético de Ultravioleta y Visible, respectivamente.

Esta técnica espectroscópica se basa en el estudio de posibles transiciones de tipo electrónico que se presentan en los materiales estudiados y observados en los espectros, por el incremento repentino de la absorbancia, la presencia de un hombro, o también la presencia de un máximo de absorbancia.

Para los estudios en esta zona de la REM, nos ayudan las leyes estudiadas y descritas en varios textos: como es la ley de Beer-Lambert.

Para una radiación monocromática con intensidad  $I_0$  que pasa a través de una sustancia de longitud  $l$  en centímetros, a concentraciones de soluto en moles por litro. La transmitancia esta relacionada con la intensidad del haz al pasar a través de la muestra con el haz incidente inicial.

$$A = \epsilon bc \quad (6.1)$$

Esta expresión es una de las más simples, en donde  $A$  corresponde a la absorbancia,  $\epsilon$  corresponde a una constante de proporcionalidad conocida como Absortividad Molar o coeficiente de extinción molar,  $b$  es la longitud de la celda (cm) y  $c$  será la concentración molar de la sustancia estudiada.

Otra expresión derivada de la ley de Beer, corresponde al de transmitancia ( $T$ ):

$$T = (I/I_0) \quad (6.2)$$

$$A = \text{Log} (1/T) \quad (6.3)$$

$$A = \text{Log} (I_0/I) \quad (6.4)$$

En donde  $I_0$  y  $I$  son la intensidad inicial y final de la REM después de pasar a través de la muestra, respectivamente.<sup>125</sup>

Las expresiones anteriores son las más simples para expresar las interacciones de la REM con la materia.

Existen diferentes teorías que nos explican que ocurre a nivel molecular, debido a la excitación de los electrones a diferentes niveles energéticos, en los elementos que conforman a una molécula.

La Teoría de Orbitales Moleculares (para orbitales s y p) y la Teoría del Campo Ligando (Orbitales tipo d) explican diferentes tipos de transición electrónica dependiendo de la especie estudiada. Los diferentes fenómenos de las transiciones de los niveles energéticos se observan en la Figura 6.1.

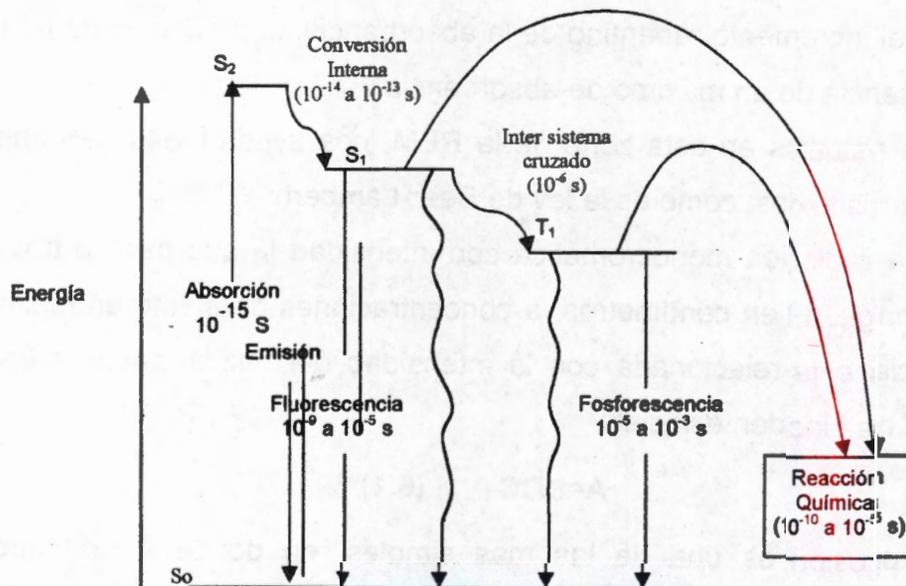
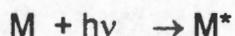


Figura 6.1, Transiciones por la absorción de la REM UV-Vis.

La especie química es excitada electrónicamente, por la absorción de  $h\nu$ , con un periodo de vida media ( $\tau$ ) de  $10^{-8}$  y  $10^{-9}$  s, y es considerada como una especie química excitada ( $M^*$ ).

El proceso de desexcitación de la especie química puede seguir dos etapas; la primera es una etapa de relajación y la otra es una etapa de relajación seguida de un cambio químico.

Los procesos que se pueden resumir como sigue:<sup>126</sup>



Etapas de excitación.



Etapas de relajación



Etapas de relajación seguido de un cambio químico

La desexcitación de  $M^*$  se puede dar por emisión de radiación fluorescente o fosforescente.

La Figura 6.1, en las conversiones internas describe los procesos intermoleculares por los cuales una molécula regresa a un estado electrónico de energía inferior sin emitir radiación. La conversión externa corresponde a la desactivación del estado electrónico excitado, y supone frecuentemente interacciones y transferencia de energía entre las moléculas excitadas y el disolvente, con otros solutos o hacia el medio circundante. Finalmente, el cruzamiento entre sistemas es cuando el espín de un electrón excitado es invertido resultando un cambio en la multiplicidad de la molécula.

La excitación por radiación UV-Vis, está restringida a moléculas con transiciones en donde estén participando fuerzas del tipo:

a).- Electrones del tipo  $\pi$ ,  $\sigma$ , y  $\eta$

b).- Electrones del tipo  $d$  y  $f$ .

c).- Procesos de transferencia de carga.

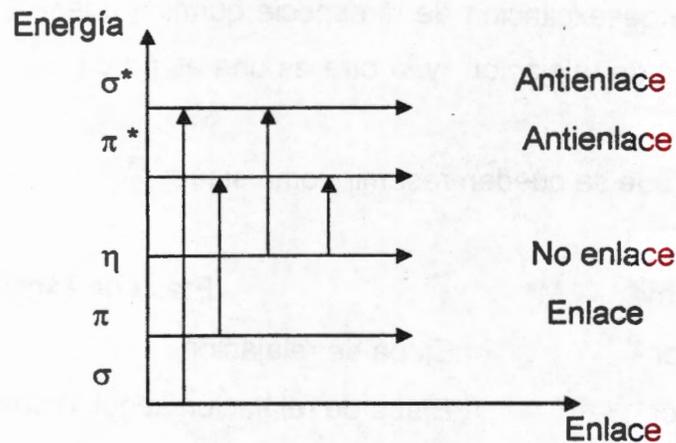
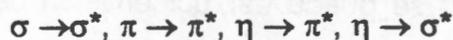


Figura 6.2.- Niveles energéticos de las transiciones posibles;



La transición del estado electrónico sigma ( $\sigma$ ) a sigma de antienlace ( $\sigma^*$ ) es de alta energía, y se presenta a longitudes de onda entre 125 nm y 135 nm.

La transición del estado electrónico  $\eta$  al estado superior sigma de antienlace ( $\sigma^*$ ) corresponde energías moderadas entre 150 y 200 nm, el mayor número de bandas de absorción se suelen presentarse a longitudes de onda de 200 nm.

Finalmente, las transiciones del estado electrónico de no enlace ( $\eta$ ) y del estado electrónico pí ( $\pi$ ), al estado final de pí de antienlace ( $\pi^*$ ); este tipo de transiciones se lleva a cabo en los intervalos de 200 a 700 nm. La transición se cumple por la presencia de grupos funcionales insaturados.

Para la absorción de especies que poseen orbitales tipo  $d$  y  $f$ , en metales de transición y lantánidos-actínidos, respectivamente. Sus bandas de adsorción son características de la especie analizada afectadas por el ligante asociado al ión metálico.

La Teoría del Campo Ligante o del Campo Cristalino, está basado en el principio de las energías de los orbitales ( $d$ ) de los iones de metales de transición y la absorción de la REM en el intervalo de UV-VIS, supone la transición de electrones del orbital  $d$  de menor energía a uno de mayor energía.

### VI.1.1 Semiconductores

Los nuevos materiales sólidos según sus propiedades para conducir la corriente eléctrica, se clasifican como; metales, semiconductores y dieléctricos.

Los metales y los dieléctricos, por su comportamiento particular, tienen características que no son de interés en el presente trabajo.

Un semiconductor tiene comportamiento de conductor, o también de aislante y con propiedades y características particulares.

Un semiconductor puede ser una sustancia cristalina o no cristalina, que tiene una estructura de banda de energía en el que la banda de estados electrónicos está completamente llena, llamada Banda de Valencia (B.V.) a la temperatura de 0 K, que se separa de otra llamada Banda de Conducción (B.C.) totalmente vacía, por medio de una región llamada energía de Banda Prohibida ( $E_g$ ), Figura 6.3.

En el cero absoluto, el semiconductor es un aislante perfecto ya que no cuenta con bandas parcialmente llenas. Sin embargo, a temperaturas altas o cuando actúan diferentes tipos de radiación electromagnética (REM) algunos electrones de la banda de valencia pueden adquirir suficiente energía aleatoria y ser excitados superando las energías de banda prohibida para convertirse en electrones de conducción.

Al excitar los electrones se forman espacios no ocupados en la banda de valencia, y estos reciben el nombre de huecos ( $h^+$ ). Los huecos tienen carga eléctrica positiva de igual magnitud que la del electrón, este fenómeno es causante de que el semiconductor tenga la capacidad de conducir la corriente eléctrica.<sup>127</sup>

La magnitud de la  $E_g$  y la densidad de electrones dentro de las bandas es lo que determina si un sólido es; metal, semiconductor o aislante. En un semiconductor, la magnitud de la  $E_g$  usualmente es menor o cercana a 3 eV y la densidad de electrones en la banda de conducción (o de huecos en la banda de valencia) es generalmente menor que  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ .

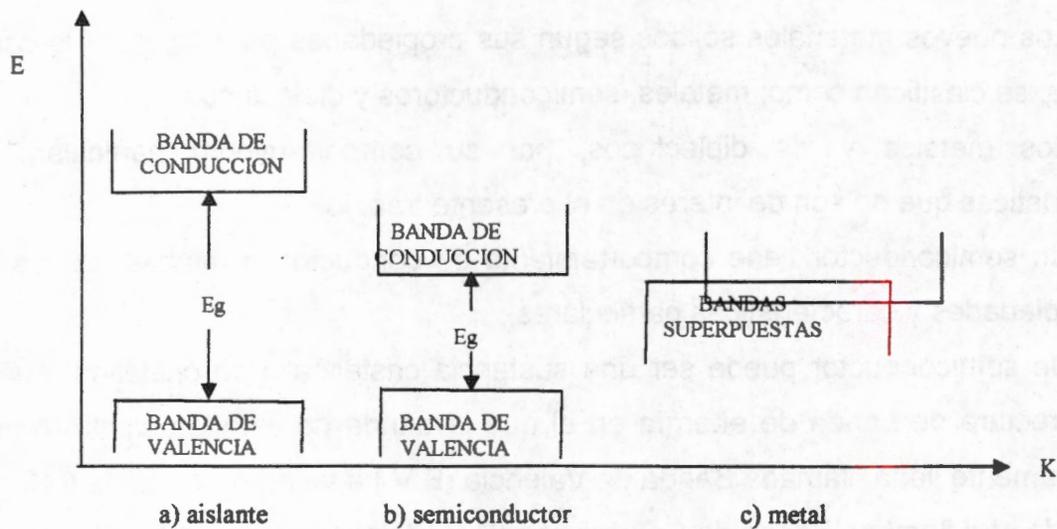


Figura 6.3.- Configuración de bandas de a) un aislante, b) un semiconductor y c) un metal

Debido al diferente comportamiento de los semiconductores **estos** se pueden clasificar en intrínsecos y extrínsecos.

Aquellos semiconductores en los cuales la conducción de la corriente eléctrica se debe exclusivamente a la formación de pares electrón - hueco o cuando la influencia de las impurezas es despreciable, reciben el nombre de semiconductores **intrínsecos**. Los semiconductores extrínsecos generan corriente eléctrica debido a la presencia de impurezas.

Tienen gran importancia los semiconductores **extrínsecos**, **estos** contienen cantidades pequeñas de impureza en el cristal suministrando electrones a la banda de conducción o capturan electrones de la banda de valencia formando **huecos**, por lo general se presentan dos tipos de impurezas:

- Impurezas donadoras, con la característica de que **estos átomos** pueden ceder electrones a la banda de conducción del semiconductor. A estos compuestos se les denominan semiconductores por exceso, o del tipo "n".
- Impurezasceptoras, que tienen la propiedad de capturar **electrones** de la banda ocupada del cristal. Los semiconductores que **contienen** este tipo de impurezas se denominan semiconductores por efecto, o del tipo "p".

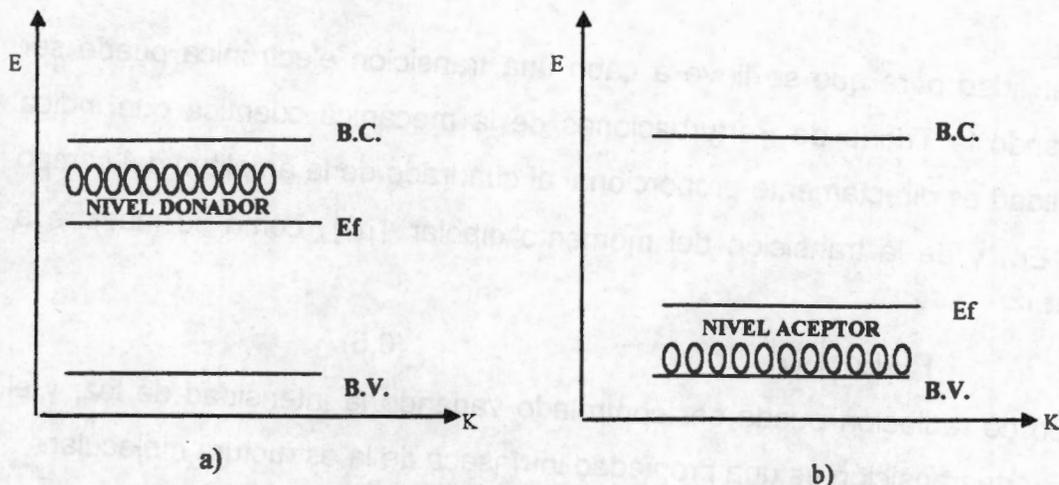


Figura 6.4 Diagrama de los niveles energéticos y de Fermi ( $E_f$ ) en semiconductores extrínsecos.

La presencia de impurezas en el semiconductor, origina que en la banda prohibida se generen niveles energéticos (Figura 6.4). En el caso de impurezas que donan electrones, los niveles energéticos están dentro de la banda de energía prohibida y cerca de la banda de conducción (BC), en este caso el Nivel de Fermi ( $E_f$ ) (que es el estado monoeléctrico real en el que termina la ocupación de los estados de energía en el cero absoluto) se desplaza hacia la banda de conducción (Figura 6.4.a).

Cuando el semiconductor tiene impurezas aceptoras, los niveles se encontrarán dentro de la banda de energía prohibida ( $E_g$ ), pero cerca de la banda de valencia (BV), en este caso el nivel de Fermi se desplaza hacia la banda de valencia (Fig 6.4 b).

### VI.1.2 Excitación Electrónica Molecular

El proceso excitación debido a una absorción de fotones de la REM por una molécula o por un material forma estados excitados altamente reactivos. La eficiencia del proceso de absorción es característica a la sustancia absorbente, el compuesto orgánico y otros factores.

La excitación electrónica de una molécula depende de las reglas de selección y principalmente del cambio del momento dipolar,  $\mu_{if}$ , cuando se efectúa una interacción con la REM que ocasiona una transición de un estado inicial "i" de menor energía o un estado final "f" de energía superior.

La probabilidad para que se lleve a cabo una transición electrónica puede ser calculada utilizando la Teoría de Perturbaciones de la mecánica cuántica que indica que; la probabilidad es directamente proporcional al cuadrado de la amplitud del campo de radiación ( $E_0$ ) y de la transición del momento dipolar  $|\mu_{if}|$ , como se muestra a continuación.<sup>128-129</sup>

$$P \propto E_0^2 |\mu_{if}| \quad (6.5)$$

El campo de radiación puede ser controlado variando la intensidad de luz, y el momento dipolar de transición es una propiedad intrínseca de la estructura molecular.

Para una transición prohibida de acuerdo a los cálculos teóricos, experimentalmente se presenta en el espectro de absorción como una banda muy débil o de baja intensidad.

La excitación de una transición débil no inducirá efectivamente a una reacción fotoquímica, debido a que son pocos los fotones que son absorbidos puede conducir a la formación de un producto (alto rendimiento cuántico). Pero las moléculas con baja intensidades de absorción no son necesariamente pobres agentes fotoquímicos: La eficiencia fotoquímica de una excitación esta determinada por cuál canal de desexcitación es dominante (Figura 6.1).

La absorción de la REM en la molécula produce la excitación del estado basal ( $S_0$ ) a uno de los estados excitados ( $S_1$  o  $S_2$ ). Durante la desexcitación, el electrón puede pasar al estado inferior y regresar al estado basal a diferentes periodos de tiempo, llevándose a cabo los fenómenos de fluorescencia o de fosforescencia o mediante la emisión de luz. También el electrón excitado se puede transferir a otra molécula orgánica o sólido, dando así capacidad para que inicie así una reacción química.

Los semiconductores poseen una región de energía vacante donde ninguno de los niveles de energía está disponible para promover la recombinación de un electrón y un hueco en el sólido. A esta región vacante se llama banda prohibida ( $E_g$ ).

Cuando el semiconductor permanece intacto y la transferencia de carga para las especies adsorbidas es continua y exotérmica, el proceso es llamado fotocatalisis. La Figura 6.5. muestra la excitación de un electrón de la banda de valencia a la banda de

conducción debido a la absorción de la REM con energía igual o más grande que la banda prohibida del semiconductor.

En la excitación, el destino del electrón y del hueco puede seguir varias rutas. La transferencia del electrón foto inducido a especies orgánicas o inorgánicas adsorbidas como resultado de la migración de electrones y huecos a la superficie del semiconductor.

El proceso de transferencia del electrón es más eficiente si las especies son preadsorbidas en la superficie.<sup>130</sup> Mientras que en la superficie el semiconductor se puede donar electrones para reducir a un aceptor de electrones (usualmente oxígeno en una solución aereada) (ruta 1); en turno, un hueco puede migrar a la superficie donde un electrón de una especie donadora puede combinarse con la superficie del hueco oxidando la especie donadora (ruta 2).

La recombinación del electrón separado y el hueco puede ocurrir en el volumen de la partícula semiconductor (ruta 3) o en la superficie (ruta 4) con la liberación de calor.

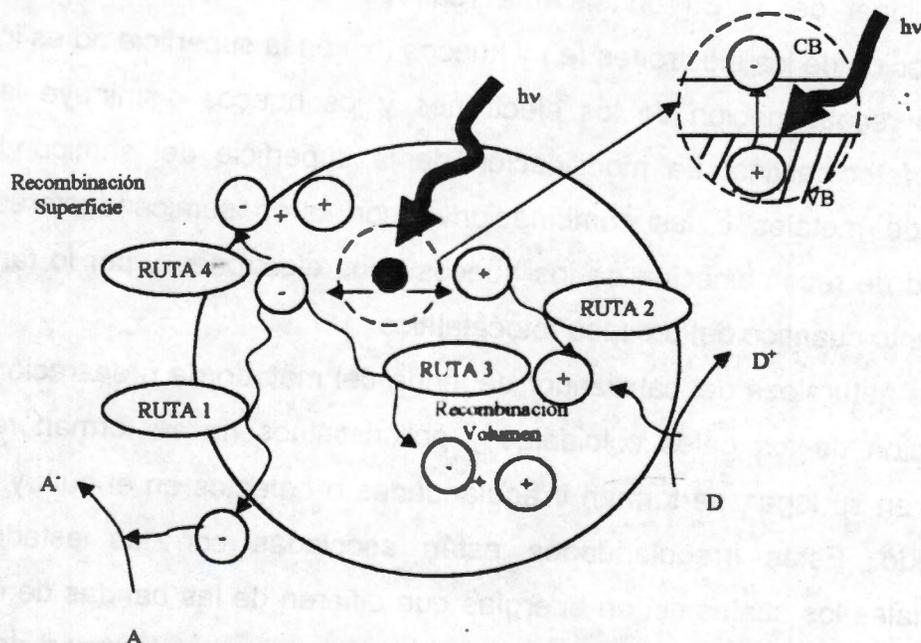


Figura 6.5 Proceso de fotoexcitación en un sólido seguido por eventos de desexcitación.

La eficiencia del proceso foto asistido es medida como el rendimiento cuántico el cual es definido como el número de eventos que ocurren por fotón absorbido. La

habilidad para medir la REM absorbida actual es muy difícil en sistemas heterogéneos debido a la dispersión de la REM por la superficie del semiconductor. Se asume usualmente que toda la REM es absorbida y que la eficiencia es tomada como un rendimiento cuántico aparente.

Para determinar la eficiencia o rendimiento cuántico, se considera la combinación de todas las probabilidades de las rutas para el electrón y el hueco. El rendimiento cuántico para un sistema ideal ( $\phi$ ), dado por la siguiente ecuación:

$$\phi = \frac{K_{CT}}{K_{CT} + K_R} \quad (6.6)$$

Donde  $\phi$  es directamente proporcional a la velocidad de los procesos de transferencia de carga ( $k_{CT}$ ) e inversamente proporcional a la suma de la velocidad de transferencia de carga ( $k_{CT}$ ) y a la velocidad de recombinación del hueco y del electrón ( $k_R$ ) (en el bulk y en la superficie).

Sin la recombinación, de los electrones y huecos el rendimiento cuántico tomaría el valor ideal de 1. En un sistema real, se lleva a cabo la recombinación y la concentración de los electrones ( $e^-$ ) y huecos ( $h^+$ ) en la superficie no es igual.<sup>131</sup>

La recombinación de los electrones y los huecos disminuye la eficiencia del proceso fotocatalítico. La modificación de la superficie del semiconductor como la adición de metales o las combinaciones con otros semiconductores disminuye la velocidad de recombinación de los huecos y los electrones y por lo tanto, aumenta el rendimiento cuántico del proceso fotocatalítico.

La naturaleza del catalizador depende del método de preparación de éste, en la preparación de los geles coloidales y policristalinos no se forman redes cristalinas ideales, en su lugar, se forman irregularidades o defectos en el bulk y en la superficie del sólido. Estas irregularidades están asociadas con los estados electrónicos superficiales los cuales tienen energías que difieren de las bandas de energía del bulk del semiconductor. Los estados electrónicos sirven como trampas de portadores de carga y ayudan a suprimir la recombinación de electrones y huecos.

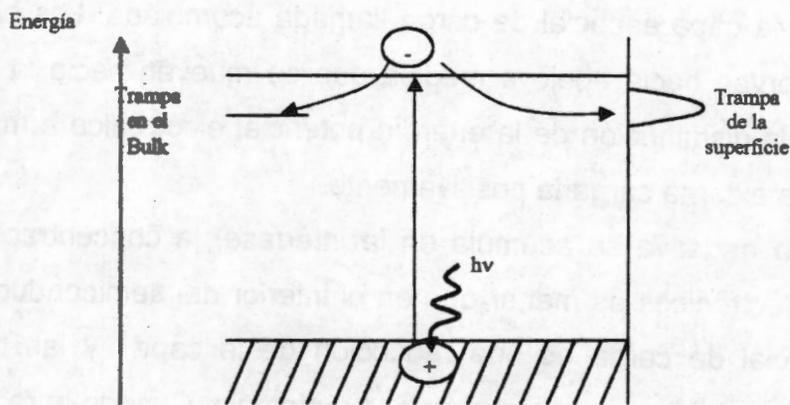


Figura 6.6 Superficie y seno trampa del acarreador de carga

La Figura 6.6, presenta los niveles de energía de las trampas en el bulk y en la superficie del semiconductor; los niveles de energía de las trampas en el bulk y en la superficie están dentro de la banda de energía prohibida del semiconductor, la población de trampas en la superficie o en el bulk dependen de la diferencia de energías entre la trampa y el fondo de la banda de conducción y de la disminución de la entropía cuando el electrón es atrapado.

### VI.1.3 Efecto del Medio en las Bandas Energéticas y formación de la Barrera de Schottky

El contacto entre un semiconductor y otra fase (gas, líquido o metal) generalmente involucra una redistribución de las cargas eléctricas y la formación de una doble capa. La transferencia de portadores de carga móviles entre el semiconductor y la fase de contacto, o el atrapamiento de los portadores de carga en los centros activos superficiales en la interfase, produce una capa espacial de carga.

La Figura 6.7 ilustra las capas espaciales de carga producidas por la movilidad de cargas a través de la interfase semiconductor solución para un semiconductor tipo "n".

La Figura 6.7, a muestra el diagrama de potencial de Flat Band en ausencia de una capa espacial de carga. El semiconductor tiene una distribución de carga uniforme.

La existencia de una carga positiva en la interfase Figura 6.7, b aumenta considerablemente la concentración de portadores electrónicos cerca de la superficie.

dentro de la región de la capa espacial de carga llamada acumulada. Las bandas del semiconductor se encorvan hacia abajo a medida que se mueven hacia la superficie como un resultado de la disminución de la energía potencial electrónica a medida que se mueve hacia la capa externa cargada positivamente.

Cuando la carga negativa se acumula en la interfase, la concentración de los portadores de carga electrónicos es menor que en el interior del semiconductor Figura 6.7, c. La capa espacial de carga es una reducción de la capa y las bandas se encorvan hacia arriba a medida que se acercan a la superficie. Cuando la reducción de la mayoría de los portadores de carga se extiende mucho a la superficie. Cuando la reducción de la mayoría de los portadores de carga se extiende mucho dentro del semiconductor, el nivel Fermi puede estar por abajo del nivel intrínseco. La región superficial del semiconductor se parece a la de un tipo "p", mientras que en el bulk muestra todavía un comportamiento tipo "n". Esta capa espacial de cargas es llamada una capa invertida Figura 6.7-d.

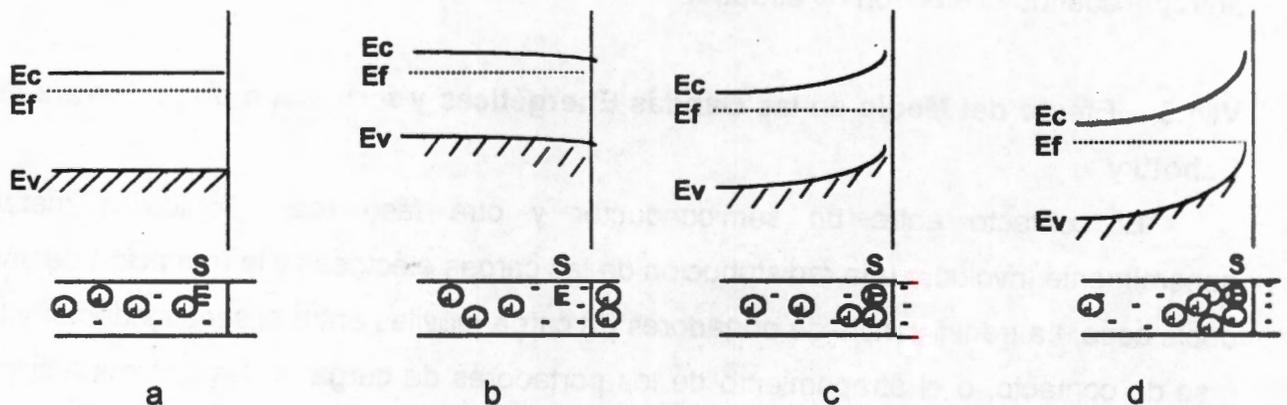


Figura 6.7 Diagrama de Flat-Band. Formación de las capas espaciales de carga y el encorvamiento de las bandas (a, b, c y d).

El sistema semiconductor - metal representa un buen ejemplo para ilustrar las capas espaciales de carga, el encorvamiento de las bandas y la formación de las barreras Schottky como lo muestra la Figura 6.8. El metal y el semiconductor tipo "n"

eléctricamente neutros y aislados, tienen diferentes posiciones de los niveles de Fermi.<sup>132</sup>

El metal tiene una función trabajo ( $\phi_s$ ). Cuando las dos sustancias se conectan eléctricamente, se presenta una migración electrónica desde el semiconductor hacia el metal hasta que los dos niveles de Fermi se alinean (ver Figura 6.4). El contacto eléctrico ha formado una capa espacial cargada.

La superficie del metal adquiere un exceso de carga negativa como resultado de la migración electrónica mientras que el semiconductor presenta un exceso de carga positiva como un resultado de la migración electrónica lejos de la región de la barrera.

Las bandas del semiconductor se encorvan hacia la superficie y se dice que la capa se reduce (depleted). La barrera formada en la interfase del metal-semiconductor es llamada Barrera de Schottky. La altura de la barrera  $\phi_b$  está dada por:

$$\phi_b = \phi_m - E_x \quad (6.7)$$

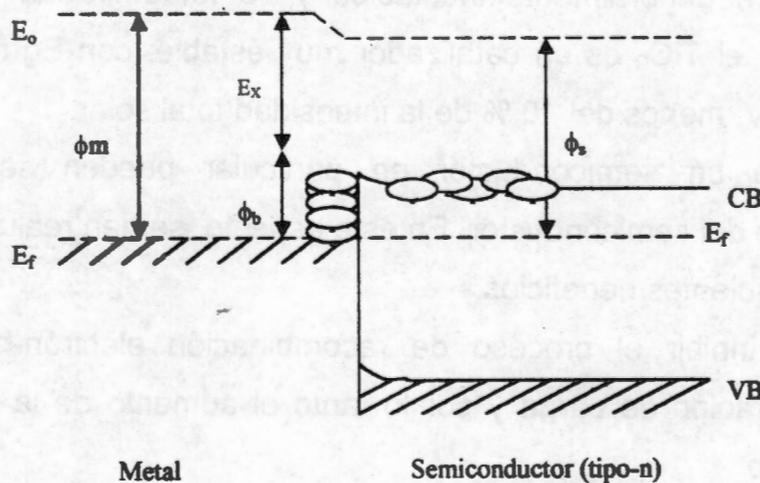


Figura 6.8 Barrera de Schottky

Donde  $E_x$  es la afinidad electrónica, medida desde el borde de la banda de conducción al nivel del vacío del semiconductor. La Figura 6.8, ilustra un contacto ideal metal-semiconductor, es decir, no existen estados superficiales en el semiconductor. La

barrera de Schottky producido en la interfase metal semiconductor, puede servir como una trampa de electrones eficiente y prevenir la recombinación electrón-hueco.

#### VI.1.4 Modificaciones de la superficie de los sólidos

Uno de los campos más activos en la catálisis heterogénea donde se usan las partículas semiconductoras, es el desarrollo de un sistema capaz de activarse con REM solar para degradar gran número de moléculas contaminantes orgánicas e inorgánicas presentes en aguas residuales.<sup>133, 134,135</sup>

La actividad de un semiconductor en particular para un propósito definido se mide por varios factores entre los que están la estabilidad del semiconductor bajo iluminación, la eficiencia del proceso fotoasistido, la selectividad de los productos y el rango de longitud de onda de respuesta. Por ejemplo, los semiconductores con valores pequeños de  $E_g$ , como el CdS, son capaces de excitarse con la REM visible del espectro solar, pero son generalmente inestables y se fotodegradan a través del tiempo.<sup>136</sup> Por otro lado, el  $TiO_2$  es un catalizador muy estable, con  $E_g$  de (3.1 eV) y activo en la región del UV: menos del 10 % de la intensidad total solar.<sup>137</sup>

Las limitaciones de un semiconductor en particular pueden ser superadas modificando la superficie del semiconductor. En este aspecto, se han realizado diversos estudios logrando los siguientes beneficios.

- 1) Se ha conseguido inhibir el proceso de recombinación electrón-hueco por el aumento de la separación de carga y por lo tanto el aumento de la eficiencia del proceso foto catalítico.
- 2) Se ha aumentado la longitud de onda de respuesta (es decir, se ha generado la excitación del semiconductor que presentan alto valor de la  $E_g$  con luz visible)
- 3) Se ha logrado mejorar la selectividad o el rendimiento de un producto en particular.

#### VI.1.5 Modificación del semiconductor con metales

La adición de metales nobles al semiconductor puede cambiar el proceso foto excitación al cambiar las propiedades superficiales del semiconductor.

El metal puede hacer más eficiente a un sistema en donde se involucre la  $E_g$ . Esta eficientización se ha visto en la fotoconversión del agua en  $H_2$  y  $O_2$  sobre el  $Pt/TiO_2$ .<sup>138</sup> La adición de un metal en la superficie del semiconductor modifica su  $E_g$ .

En la Figura 6.9, se muestra la captura del electrón en la barrera Schottky del metal en contacto con una superficie semiconductora, este esquema muestra la pequeña área de la superficie semiconductora que el metal cubre.

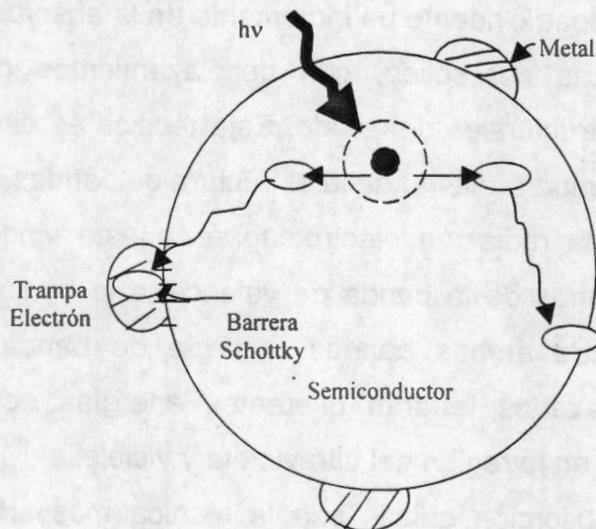


Figura 6.9 Semiconductor metálico modificado por partículas fotocatalíticas.

El beneficio de dopar a los semiconductores con metales de transición mejora la captura de los electrones e inhibe el proceso de recombinación durante el proceso de excitación.

En estudios realizados en  $TiO_2$  dopado con  $Fe^{+3}$  se observó un aumento en la intensidad de la banda asignada a  $Ti^{+3}$  durante la fotoirradiación, esto se debió a los electrones atrapados.<sup>139</sup> Sólo cierto tipo de metales de transición como el  $Fe^{+3}$  y el  $Cu^{+2}$  inhiben el proceso de recombinación.<sup>140-141</sup>

También se ha observado que a concentraciones pequeñas de metal dopante benefician la eficiencia de excitación, mientras que a concentraciones altas se obtiene un resultado inverso. Otros metales de transición como el  $Cr^{+3}$ ,<sup>142</sup> crean sitios, que aumentan la recombinación electrón-hueco. Se cree que esos metales de transición crean centros aceptores y donadores en donde ocurre una recombinación directa.

## VI.2 Desarrollo experimental

Esta técnica de caracterización por UV-Vis-RD permite realizar estudios por absorción de radiación electromagnética en el rango de longitud de onda desde 200 a 800 nm sobre los geles finamente pulverizados.

La coordinación de los metales de transición y por otro lado la forma como están coordinados entre sí determinará las posibles transiciones electrónicas que se suceden dentro del sólido, haciéndose evidente un incremento en la absorbancia e intensidad de las bandas características del sólido, con desplazamientos por la presencia de impurezas o defectos estructurales del sólido. Esta técnica es directa y quizás la más simple para evaluar el comportamiento de la estructura de bandas del sólido.

La absorción de la radiación electromagnética está vinculada con el estado energético de los electrones de la banda de valencia a la banda de conducción, así como la separación entre ambas bandas (energía de banda prohibida  $E_g$ ). Los electrones libres o enlazados tendrán diferentes energías ocasionando diferentes transiciones electrónicas en la región del ultravioleta y visible.

El espectro de absorción quizás sea la técnica más simple para evaluar la estructura de bandas de los semiconductores. Un fotón de energía conocida excita a un electrón pasándolo de un estado de baja energía o estado basal hasta un estado de alta energía. Esta absorción esta expresada en términos de la intensidad de un coeficiente de absorción  $\alpha(h\nu)$  definido como la disminución relativa de la intensidad de la luz  $I(h\nu)$ , a lo largo de la trayectoria de propagación,  $dx$ .

$$\alpha = \frac{1}{I(h\nu)} \frac{d [ I(h\nu) ]}{dx} \quad (6.8)$$

Generalmente expresada según la ecuación mediante la ley de Bouger-Lambert.

$$I_T = I_0 \exp (\alpha x) \quad (VI.8)$$

En de  $I_0$  es la intensidad del haz incidente,  $I_T$  es la intensidad del haz transmitido y  $x$  es el grosor de la muestra.

La absorción de la radiación está vinculada con la variación del estado energético de los electrones libres o enlazados con los átomos, sucediendo varias

transiciones en la región del UV y Vis del espectro electromagnético. El cálculo de la energía de banda prohibida ( $E_g$ ) en los semiconductores se debe precisamente a la absorción de radiación electromagnética a cierta longitud de onda característica del material estudiado.

En los semiconductores puede presentarse una transición indirecta la cual se lleva a cabo cuando no coincide el mínimo de la banda de conducción con el máximo de la banda de valencia presentando una energía más baja que la transición de tipo directa, en donde coincide el mínimo de la banda de conducción con el máximo de la banda de valencia. Observándose un incremento menos rápido conforme aumenta la energía del fotón incidente para una transición indirecta que para una transición directa.<sup>143</sup>

Para determinar el valor de la  $E_g$  del semiconductor se utilizan las siguientes ecuaciones:<sup>144</sup>

$$\alpha(h\nu) = A(h\nu - E_g)^{m/2} \quad (6.9)$$

$$A = \frac{q^2(2m)^{1/2}}{nch^2 m_r} \quad (6.10)$$

En donde  $h\nu$ , en la Ecuación 6.9, corresponde a la energía incidente,  $E_g$  es la energía de banda prohibida,  $m$  es el valor que depende del tipo de transición del semiconductor,  $m=1$  para una transición directa y  $m=4$  para una transición indirecta; en la Ecuación 6.10,  $q$  es la carga del electrón,  $m$  es la masa del electrón,  $n$  es el índice de refracción,  $c$  es la velocidad de la luz,  $h$  es la constante de Planck y  $m_r$  es la masa reducida.

En nuestro caso la caracterización de los sólidos fue realizado por Ultravioleta Visible por medio de un espectrofotómetro UV-Vis Varian Modelo Cary 1-3A con accesorio de Reflectancia Difusa, con esfera de integración acoplada. Con una referencia de  $\text{CaSO}_4$  al 100% de reflectividad. Las muestras son finamente pulverizadas y colocadas en porta muestras, finalmente tomada la lectura y registrado el espectro, para el cálculo de la  $E_g$ .

### VI.3 Resultados y discusión

#### VI.3.1 Espectroscopia UV-Vis en los geles $ZrO_2$ y $ZrO_2 \cdot SO_4^{-2}$

En las muestras de  $ZrO_2$ , podemos observar que las energías de banda prohibida las muestras en general presentan altas energías de banda prohibida ( $E_g$ ), mostrando que es difícil de activar en la región del Ultravioleta, y menos aún en la región del visible.

Las muestras obtenidas a pH3 y 9 tienen energías de transición grandes de 5.3 y 4.9 eV respectivamente (a  $600^\circ C$ ). Sin embargo, la muestra sintetizada a pH5 se presenta un corrimiento de las banda a 3.9 eV (a  $600^\circ C$ ), debido al efecto del catalizador de hidrólisis del ácido acético.

La Figura 6.10, muestra los espectros de UV-Vis con Reflectancia Difusa del gel de  $ZrO_2$ -pH3-HCl calcinado a 80, 200, 400, 600 y  $800^\circ C$  presentando propiedades de transferencia de carga, sus energías se encuentran más alta que las correspondientes a un semiconductor (3 eV).

Absorbancia

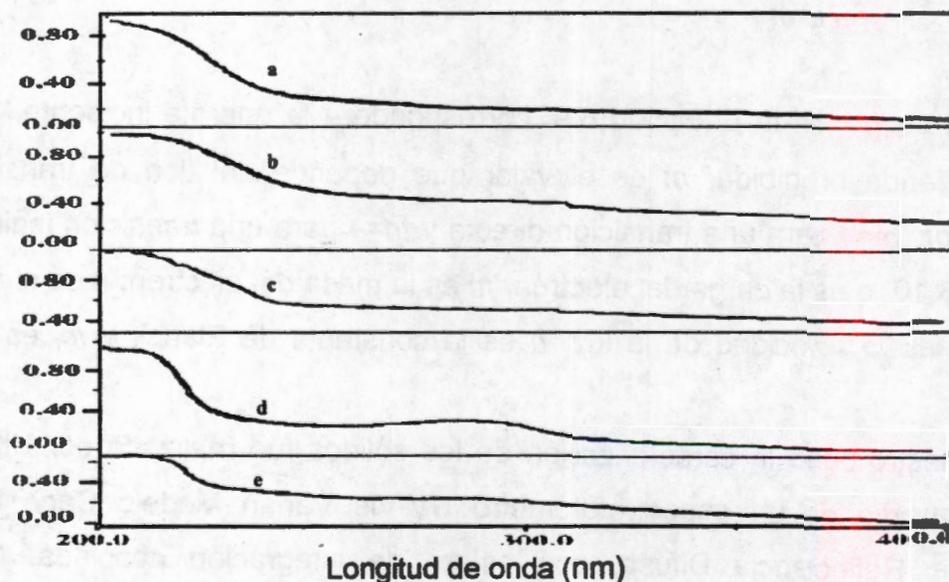


Figura 6.10.- Espectros de Ultravioleta-Visible con Reflectancia Difusa en muestras de  $ZrO_2$ -pH3-HCl calcinadas; a) 80, b) 200, c) 400, d) 600 y e)  $800^\circ C$ .

Los espectros muestran un corrimiento de la absorbancia a altas energías con el incremento de los tratamientos térmicos, la Tabla 6.1 detalla los desplazamientos de las

bandas de absorción a medida que son calcinadas las muestras. La calcinación a altas temperaturas (800°C) se favorece la obtención de un material dieléctrico.

Tabla 6.1 Absorbancia de Espectros de Ultravioleta-Visible con Reflectancia Difusa del gel  $ZrO_2$ -pH3-HCl calcinada a 200, 400, 600 y 800°C.

Temp. de Calcinación (°C)	$\lambda$ de inicio de ascenso (nm)	$\lambda$ de fin de ascenso (nm)	$\lambda$ a A=0 (nm)	Energía de banda prohibida (Eg) eV
80	235.6	215.1	250.7	4.94
200	245.4	218.1	279.2	4.43
400	243.1	219.6	276.5	4.48
600	226.5	215.1	232.5	5.32
800	225.0	215.7	240.1	5.29

En la Figura 6.11, muestra la modificación de las propiedades electrónicas del gel de  $ZrO_2$ -pH3-HCl y  $ZrO_2$ -S-pH3-HCl calcinados a 400°C. La muestra sulfatada presenta dos bandas de absorción que se desplazan a menores energías. Pero también, un pequeño hombro de absorción cerca de los 530 nm se puede decir que se están modificando las propiedades electrónicas del gel inicial, por la presencia del  $SO_4^{2-}$ .

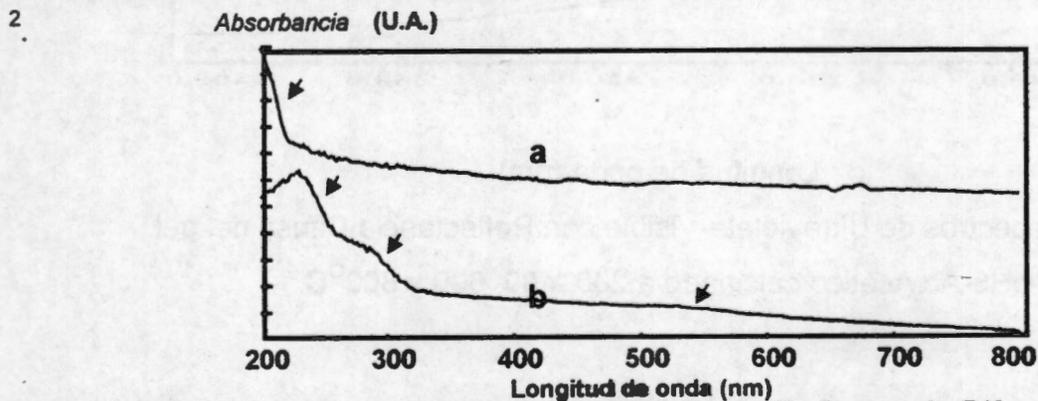


Figura 6.11.- Espectros de Ultravioleta-Visible con Reflectancia Difusa en gels de a)  $ZrO_2$ -pH3-HCl y b)  $ZrO_2$ -S-pH3-HCl calcinados a 400°C.

Según la Figura 6.12, los tratamientos térmicos sobre la muestra  $ZrO_2$ -pH5-Ac.Acético presenta un desplazamiento a menores longitudes de onda, esto implica un incremento de las energías de banda prohibida ( $E_g$ ) con los tratamientos térmicos (Tabla 6.2). A excepción de la muestra calcinada a  $600^\circ C$  que disminuye la  $E_g$  ligeramente a 3.99 eV.

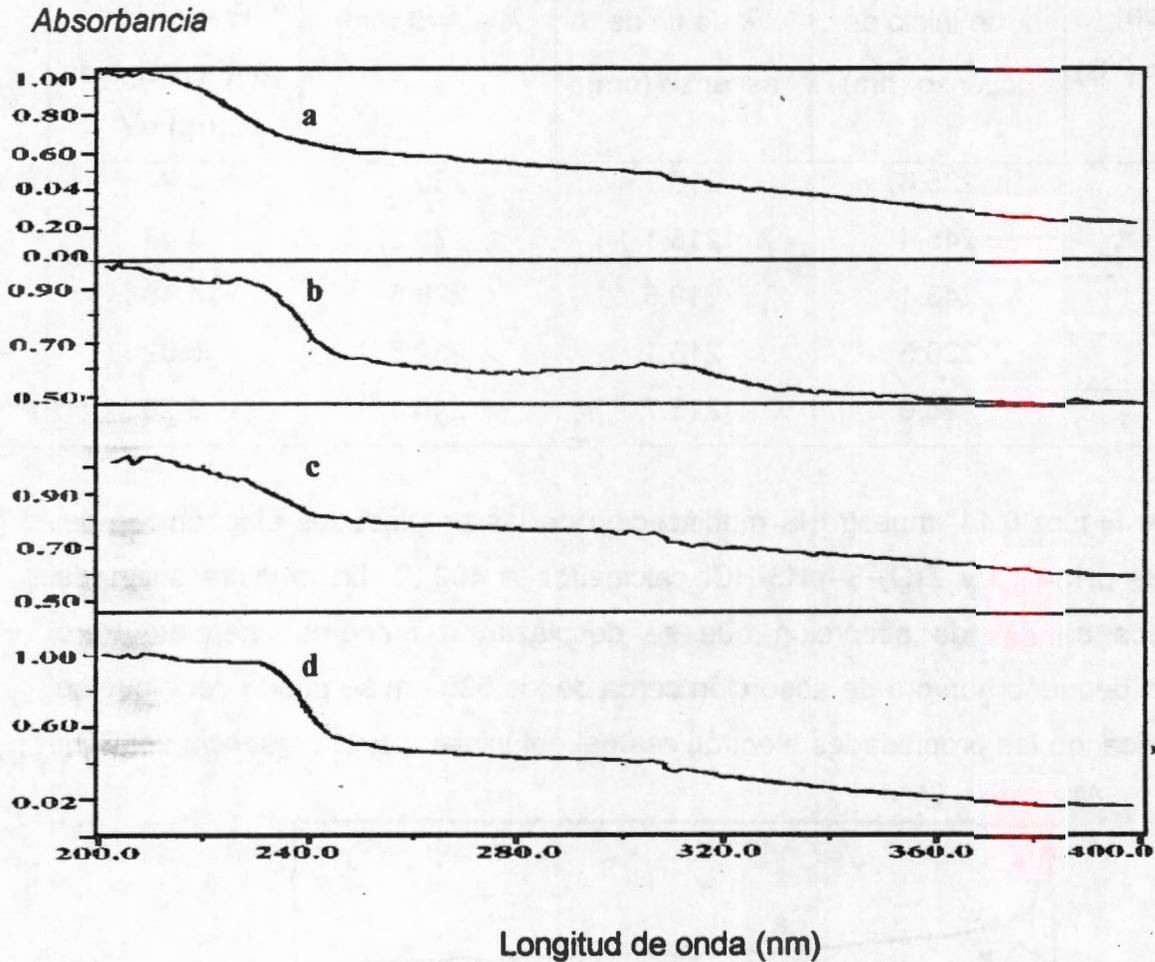


Figura 6.12.- Espectros de Ultravioleta-Visible con Reflectancia Difusa del gel  $ZrO_2$ -pH5-Ac.Acético calcinado a 200, 400, 600 y  $800^\circ C$ .

Tabla 6.2 Absorbancia de Espectros de Ultravioleta-Visible con Reflectancia Difusa del gel  $ZrO_2$ -pH5-Ac. Acético, calcinado a 200, 400, 600 y 800°C.

Temp. de Calcinación (°C)	$\lambda$ de inicio de ascenso (nm)	$\lambda$ de fin de ascenso (nm)	$\lambda$ a A=0 (nm)	Energía de banda prohibida (Eg) eV
80	-	-	-	-
200	240.0	209.9	280.0	4.42
400	245.4	225.7	276.4	4.48
600	240.0	226.8	317.1	3.99
800	244.5	232.4	260.4	4.75

En la Figura 6.13, se ven los espectros de los geles de  $ZrO_2$ -pH5-Ac.Acético y  $ZrO_2$ -S-pH5-Ac.Acético calcinados a 400°C, el gel sulfatado presentan corrimientos de las bandas a longitud de onda superiores, además se presenta un hombro a longitud de onda cercana a 530 nm atribuidos al sulfato superficial.

Absorbancia  
(U.A.)

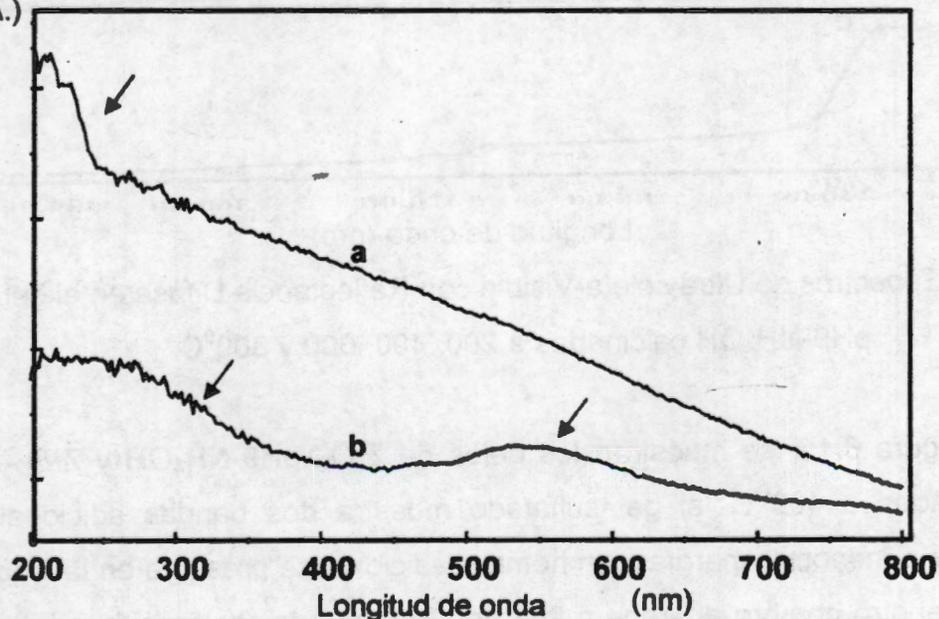


Figura 6.13.- Espectros de Ultravioleta-Visible con Reflectancia Difusa del gel  
a)  $ZrO_2$ -pH5-Ac.Acético y b)  $ZrO_2$ -S-pH5-Ac.Acético calcinado a 400°C.

En la siguiente Figura 6.14, se ven los espectros de  $ZrO_2$ -pH9- $NH_4OH$  cuando es calcinado, se presenta un corrimiento a longitud de onda menor ( $\lambda=0$ ). En la Tabla 6.3 se reportan las energías de banda prohibida ( $E_g$ ) donde se ve un desplazamiento a mayores energías ( $E_g$ ) a medida que se incrementan los tratamientos térmicos, se favorece la obtención de un material dieléctrico.

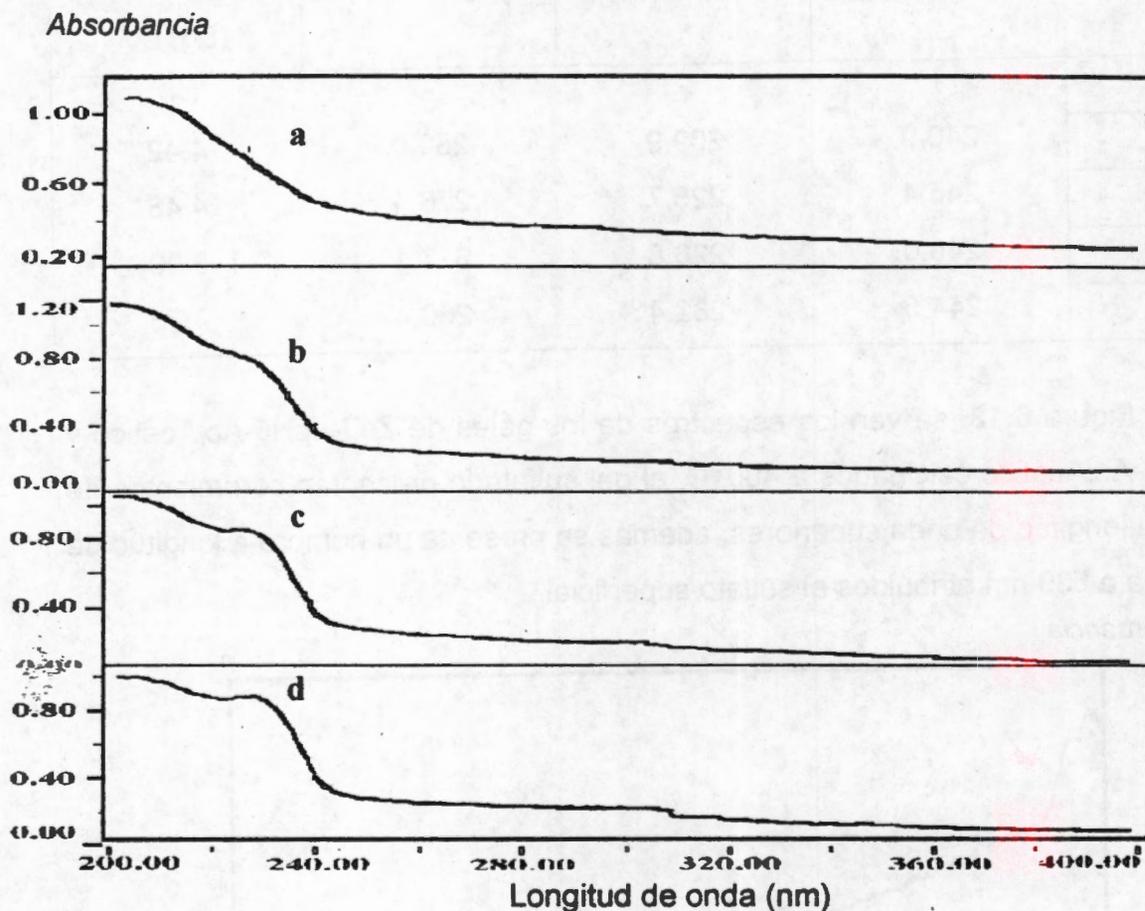


Figura 6.14.- Espectros de Ultravioleta-Visible con Reflectancia Difusa en el gel  $ZrO_2$ -pH9- $NH_4OH$  calcinadas a 200, 400, 600 y 800°C.

En la Figura 6.15, se muestran los geles de  $ZrO_2$ -pH9- $NH_4OH$  y  $ZrO_2$ -S-pH9- $NH_4OH$  calcinados a 400°C, el gel sulfatado muestra dos bandas adicionales con desplazamiento a menores energías, un hombro adicional se presenta en la longitud de onda 530 nm, el otro hombro aparece a 280 nm. Esto puede ser considerado como un efecto de la presencia del sulfato.

Tabla 6.3.-Absorbancia de Espectros de Ultravioleta-Visible con Reflectancia Difusa en la muestra de  $ZrO_2$ -pH9- $NH_4OH$ , calcinada a 200, 400, 600 y 800°C.

Temp. de Calcinación (°C)	$\lambda$ de inicio de ascenso (nm)	$\lambda$ de fin de ascenso (nm)	$\lambda$ a A=0 (nm)	Energía de banda prohibida (Eg) eV
Fresco	-	-	-	-
200	240.0	206.4	265.7	4.66
400	241.4	225.4	268.5	4.61
600	244.9	229.71	247.9	4.99
800	245.4	227.8	229.0	5.39

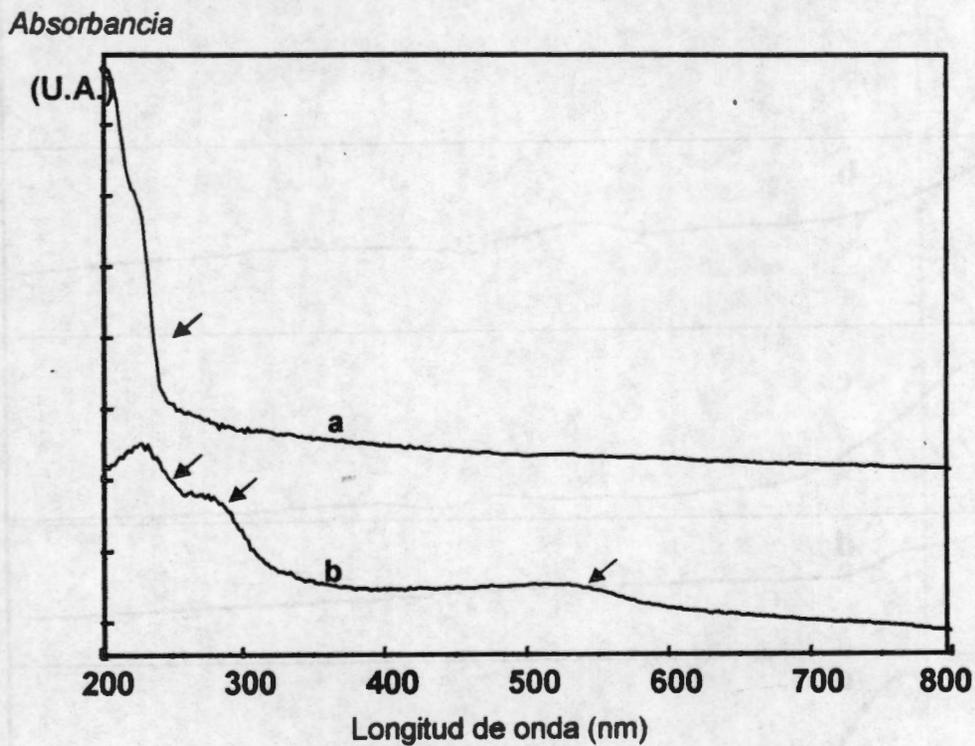


Figura 6.15.- Espectros de Ultravioleta-Visible con Reflectancia Difusa en geles de a)  $ZrO_2$ -pH9- $NH_4OH$  y b)  $ZrO_2$ -S-pH9- $NH_4OH$  calcinados a 400°C.

La Figura 6.16 mostrada más abajo, corresponde a la muestra sulfatada in situ ( $ZrO_2$ -pH3- $H_2SO_4$ ), los tratamientos térmicos provocan un desplazamiento a mayores

energías de activación (ver Tabla 6.4). En esta muestra a pesar de ser sulfatado con  $H_2SO_4$  el hombro intenso que se observa en las muestras anteriores sulfatadas por impregnación no se ve a la longitud de onda cercana a 300 nm.

Según la Figura 6.16, después del tratamiento térmico de  $600^\circ C$  se pueden observar dos hombros que se logran diferenciar entre los 200 y 240 nm, esto podría indicar que el sulfato en este sólido se encuentra inhibido para las transiciones a menores energías, razón por la cual no se presentan los hombros característicos de las muestras anteriores.

Absorbancia

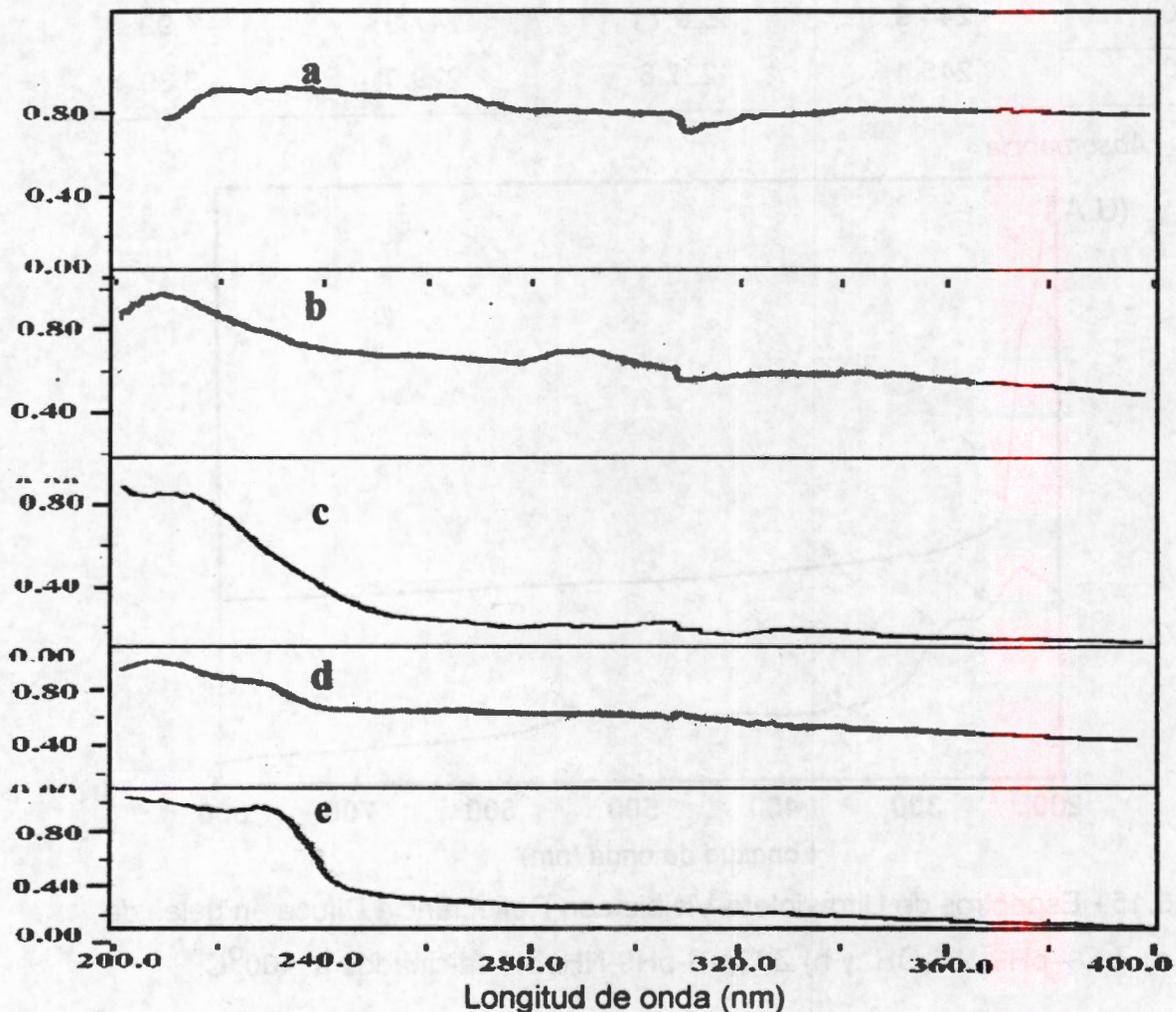


Figura 6.16.- Espectros de Ultravioleta-Visible con Reflectancia Difusa del gel de  $ZrO_2-pH_3-H_2SO_4$  calcinado a 200, 400, 600 y  $800^\circ C$ .

Tabla 6.4.-Absorbancia de Espectros de Ultravioleta-Visible con Reflectancia Difusa del gel de  $ZrO_2$ -pH3- $H_2SO_4$ , calcinada a 200, 400, 600 y 800°C.

Temp. de Calcinación (°C)	$\lambda$ de inicio de ascenso (nm)	$\lambda$ de fin de ascenso (nm)	$\lambda$ a A=0 (nm)	Energía de banda prohibida (Eg) eV
Fresco	-	-	-	-
200	229.2	213.8	295.7	4.18
400	246.1	214.5	260.3	4.75
600	243.0	229.2	247.9	4.99
800	243.5	232.8	251.7	4.92

En la Figura 6.16, se muestran los espectros de UV-Vis del  $ZrO_2$ - $SO_4^{2-}$  sulfatado "in situ"; a 200°C sólo se observa una transición electrónica a baja longitud de onda (530 nm). Sin embargo, se presenta un pequeño incremento de la absorción desde un número de onda de 350 nm. La absorción de la REM en un amplio intervalo implica que el gel no tiene propiedades electrónicas definidas del material obtenido. Este define una absorción a 400°C, y con los tratamientos térmicos se incrementa su  $E_g$ , pues hay un corrimiento hacia menor longitud de onda.

Para los catalizadores de  $ZrO_2$ -pH3-HCl y  $ZrO_2$ -S-pH3-HCl, (Figura 6.11), se observa que en la muestra sin sulfatar calcinada a 400°C presenta un incremento repentino en la absorción que se presenta a números de onda cercanos a 200°C (alta energía). Sin embargo, en la muestra sulfatada se observa un hombro a longitudes de onda entre 530 y 540 nm (de baja energía) que corresponden a transiciones electrónicas de los grupos sulfatos. A longitudes de onda entre 280-350 nm se presenta un repentino incremento de la absorbancia, que se atribuye a las transiciones sólido-sulfato y finalmente la transición a longitudes de onda menores a 250 nm son propias del material dieléctrico.

En los geles de  $ZrO$ -pH5-Ac.Acético y  $ZrO$ -S-pH5-Ac.Acético (Figura 6.13), en el espectro de UV-Vis de reflectancia difusa, se puede observar que el gel de  $ZrO_2$ -pH5-

Ac.Acético tiene un ascenso de la absorción a la longitud de onda de 250 nm, involucrando procesos de transferencia de carga. Pero cuando la muestra es sulfatada (ZrO<sub>2</sub>-S-pH5-Ac.Acético) se observan dos bandas de absorción; la primera corresponde a una transición interna en el grupo sulfato (530 nm), la segunda transición se presenta a energías superiores (350 nm) en esta muestra no se logra observar la absorción de transferencia de carga a altas energías.

El gel de ZrO<sub>2</sub>-pH9-NH<sub>4</sub>OH (Figura 6.15), tiene un valor de su E<sub>g</sub> grande (4.97 eV) que se atribuyen a la transferencia de carga, sin embargo cuando es sulfatado (ZrO<sub>2</sub>-S-pH9-NH<sub>4</sub>OH) se observa una banda de absorción a 530 nm posiblemente debido a transiciones  $\pi \rightarrow \pi^*$  del sulfato. Finalmente, se observan otras dos posibles transiciones a energías superiores (3.39 y 2.96 eV), la primera es una transferencia de carga del gel y la segunda es una transición del sulfato, se observa una banda de E<sub>g</sub> a 1.36 eV posiblemente a transiciones  $n \rightarrow \pi^*$  del sólidos Zr-O-S=O

En la Tabla 6.5, se presentan los resultados de la energía debido a las posibles transiciones que ocurren dentro del gel, extrapoladas a la absorbancia cero. En estos sólidos se observan diferentes transiciones en un mismo sólido, con excepción del sólido obtenido con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> *in situ*, las diferentes transiciones se presentan a baja energía (3 eV), y las otras a energías superiores (4 eV).

Tabla 6.5, Valores de Energía de ZrO<sub>2</sub> -SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> obtenidos a pH de pH 3, 5 y 9 impregnados con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y calcinados a 400°C por 12 horas.

CATALIZADOR DE ZrO <sub>2</sub> -SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	Energía (eV) A=0	Energía (eV) A=0
ZrO <sub>2</sub> -S-pH3-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4.9121	-
ZrO <sub>2</sub> -S-pH3-HCl	3.8390	3.06
ZrO <sub>2</sub> -S-pH5-Ac.Acético	No definió	No definió -
ZrO <sub>2</sub> -S-pH9-NH <sub>4</sub> OH	3.3915	2.9604

La presencia de la absorción a bajas energías en las muestras sulfatadas es debido a la presencia de los grupos sulfatos en el gel. Por otro lado, puede observarse que a energías superiores hay presencia de bandas cercanas; esto nos lleva a suponer que el sulfato unido en la superficie del sólido esta desplazando la E<sub>g</sub> a energías

menores, pero además está ocasionando otra transición entre el gel y los grupos sulfatos; la interacción que se presenta es de altas energías.

Por consiguiente, la interacción de transferencia de carga Zr-O del gel será de alta energía, mayor o cercana a 4 eV, también se encuentra involucrada otra transferencia de carga de energía intermedia que corresponde a la transferencia de carga entre el circonio oxígeno azufre de la interacción Zr-O-S (gel-sulfato). Finalmente a energía menor, corresponde a las transiciones dentro de los grupos sulfatos  $\text{SO}_4^{2-}$ , con transiciones de  $n \rightarrow \pi^*$  o del tipo  $\pi \rightarrow \pi^*$ .

Las posibles transiciones dentro del gel cuando son irradiados con radiación Ultravioleta queda explicado en los siguientes esquemas (Figura 6.17).

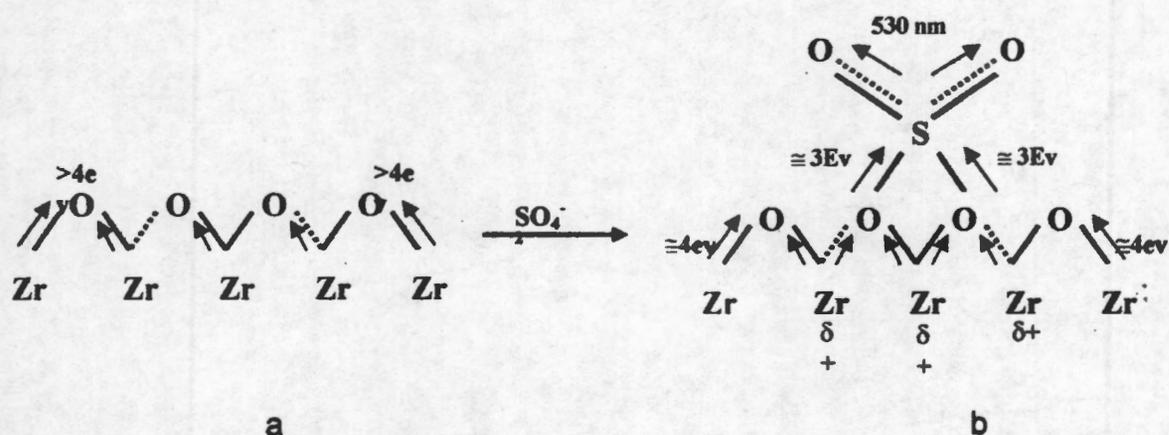


Figura 6.17, Transiciones electrónicas dentro del gel a).- Transferencia de carga del Zr hacia el O. b).- Posibles transiciones en el  $\text{ZrO}_2$  sulfatado.

## VI.Bis Caracterización por espectroscopia UV-Vis sobre $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ y $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-SO}_4^{-2}$

### VI.Bis.1 Caracterización por UV-Vis en los geles de $\text{AlcSiZrO}_2\text{-...}$ y $\text{AlcSiZrO}_2\text{-SO}_4^{-2}$

La Figura VIbis.1, corresponde a los espectros UV-Vis con Reflectancia Difusa del gel de  $\text{AlcSiZrO}_2\text{-pH3-HCl}$ , y éste no muestra alguna absorción de la REM que indiquen transiciones electrónicas del sólido. En todos los espectros se observa un incremento constante de la absorción de la REM sin que ocurra aparentemente una transición electrónica en el bulk del gel.

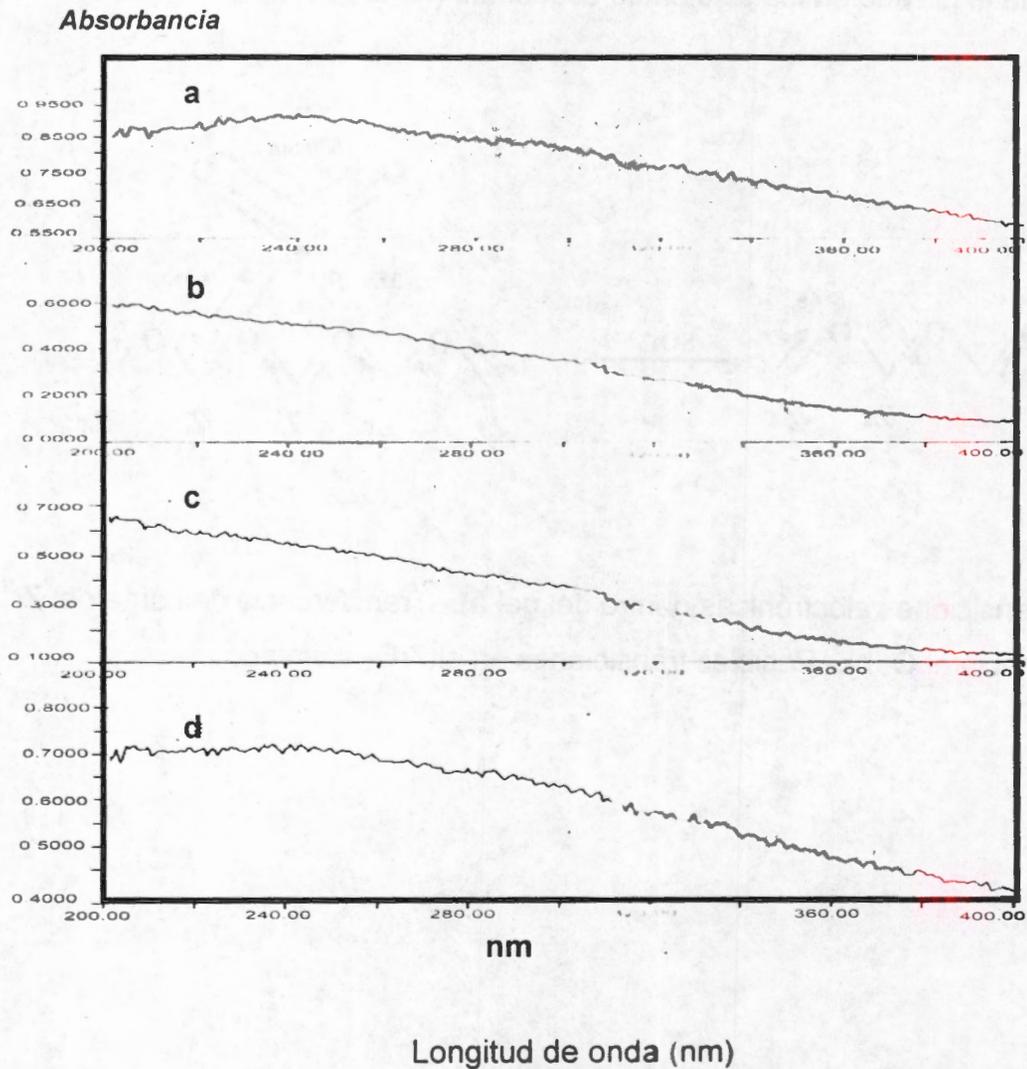
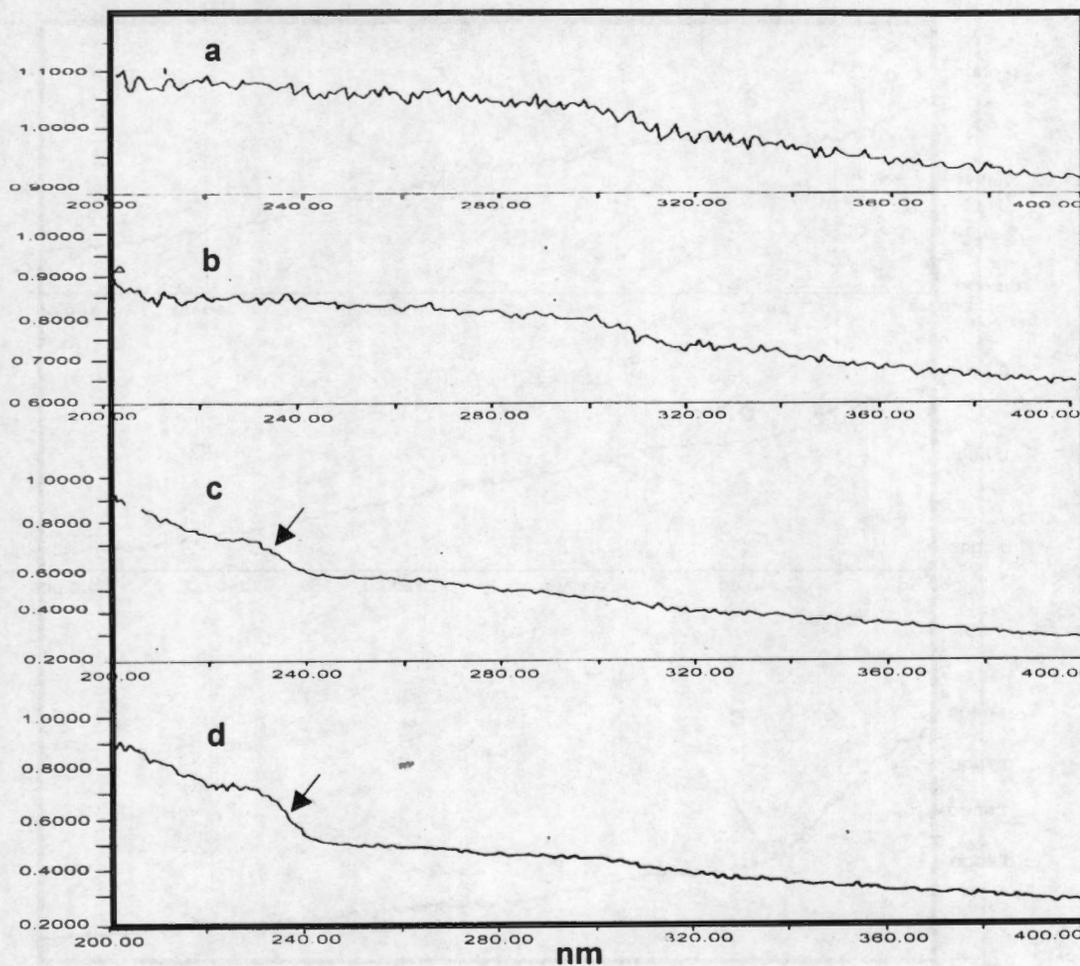


Figura VIbis.1, Espectros UV-Vis con Reflectancia Difusa del gel  $\text{AlcSiZrO}_2\text{-pH3-HCl}$  calcinado; a) 200, b) 400, c) 600 y d) 800°C.

En la Figura VIbis.2, se muestran los FTIR para el gel de  $\text{AlSiZrO}_2\text{-S-pH3-HCl}$ , muestra la absorción de la REM UV-Vis pronunciada que indican transiciones electrónicas en el gel. A tratamientos térmicos de  $600^\circ\text{C}$  se presenta una absorción a  $240\text{ nm}$  y al calcinar a  $800^\circ\text{C}$  la absorción tiene una mejor definición.

El proceso de sulfatación del gel modifica las propiedades electrónicas de este, generando absorción de la REM a  $240\text{ nm}$ .

Absorbancia



Longitud de onda (nm)

Figura VIbis.2, Espectros UV-Vis con Reflectancia Difusa del gel  $\text{AlSiZrO}_2\text{-S-pH3-HCl}$  calcinado; a)  $200^\circ\text{C}$ , b)  $400^\circ\text{C}$ , c)  $600^\circ\text{C}$  y d)  $800^\circ\text{C}$ .

En la Figura Vlbis.3, se muestran los espectros de UV-Vis de reflectancia difusa del gel  $\text{AlcSiZrO}_2\text{-pH5-Ac.Acético}$ , en esta muestra de 400 a 600°C no se observan transiciones posibles en el gel, pero al calcinarse a 800°C se presenta una absorción de la REM a 240 nm, por una transferencia de carga en el gel. A temperaturas altas de calcinación el gel presenta transiciones electrónicas en el bulk.

Absorbancia

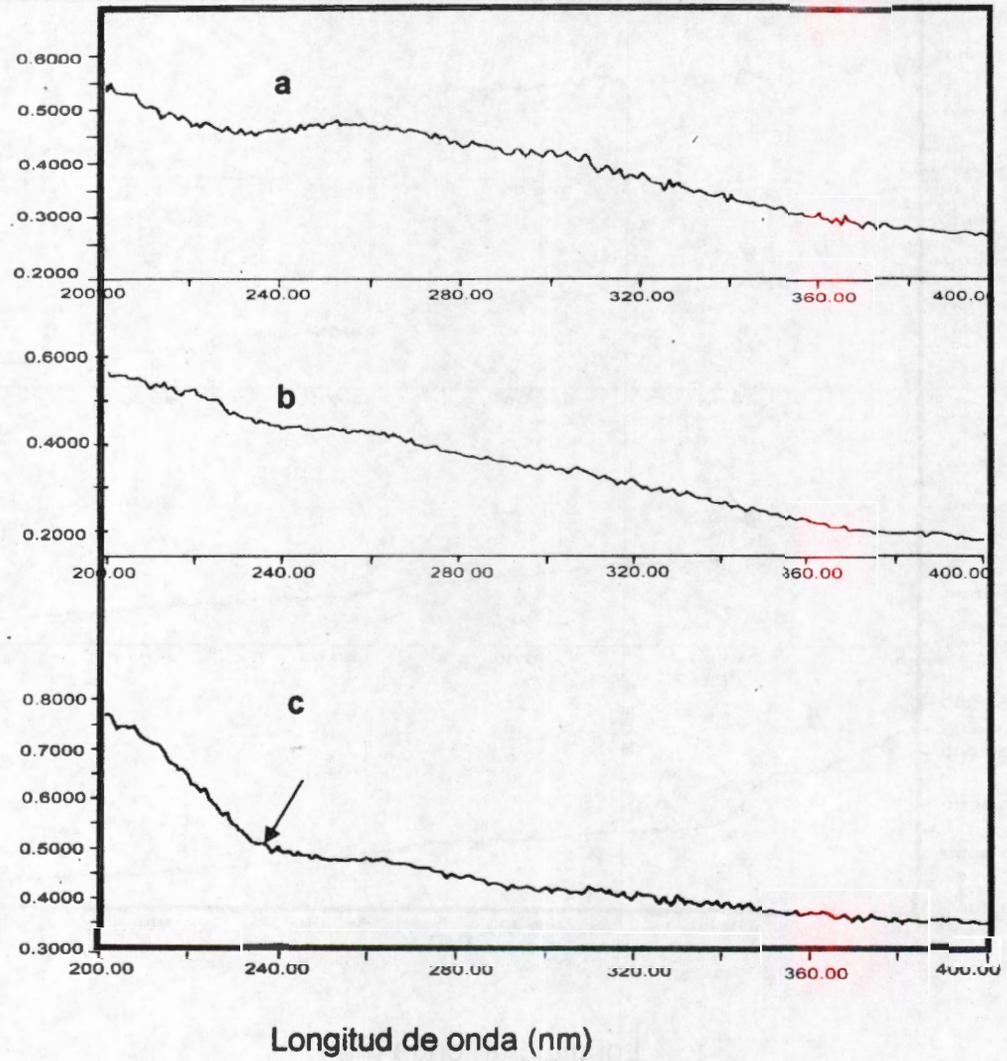


Figura Vlbis.3, Espectros UV-Vis con Reflectancia Difusa del gel  $\text{AlcSiZrO}_2\text{-pH5-Ac.Acético}$  calcinado; a) 400, b) 600, y c) 800°C.

En la Figura Vibis.4, se muestran los espectros de UV-Vis de Reflectancia Difusa del gel de  $\text{AlcSiZrO}_2\text{-S-pH5-Ac.Acético}$ , la muestra a  $200^\circ\text{C}$  no presenta transición alguna en el gel, sin embargo, al calcinarse a  $400$  y  $600^\circ\text{C}$  se presenta una absorción de la REM a longitud de onda menor de  $240\text{ nm}$ , indicando una transferencia de carga en el gel.

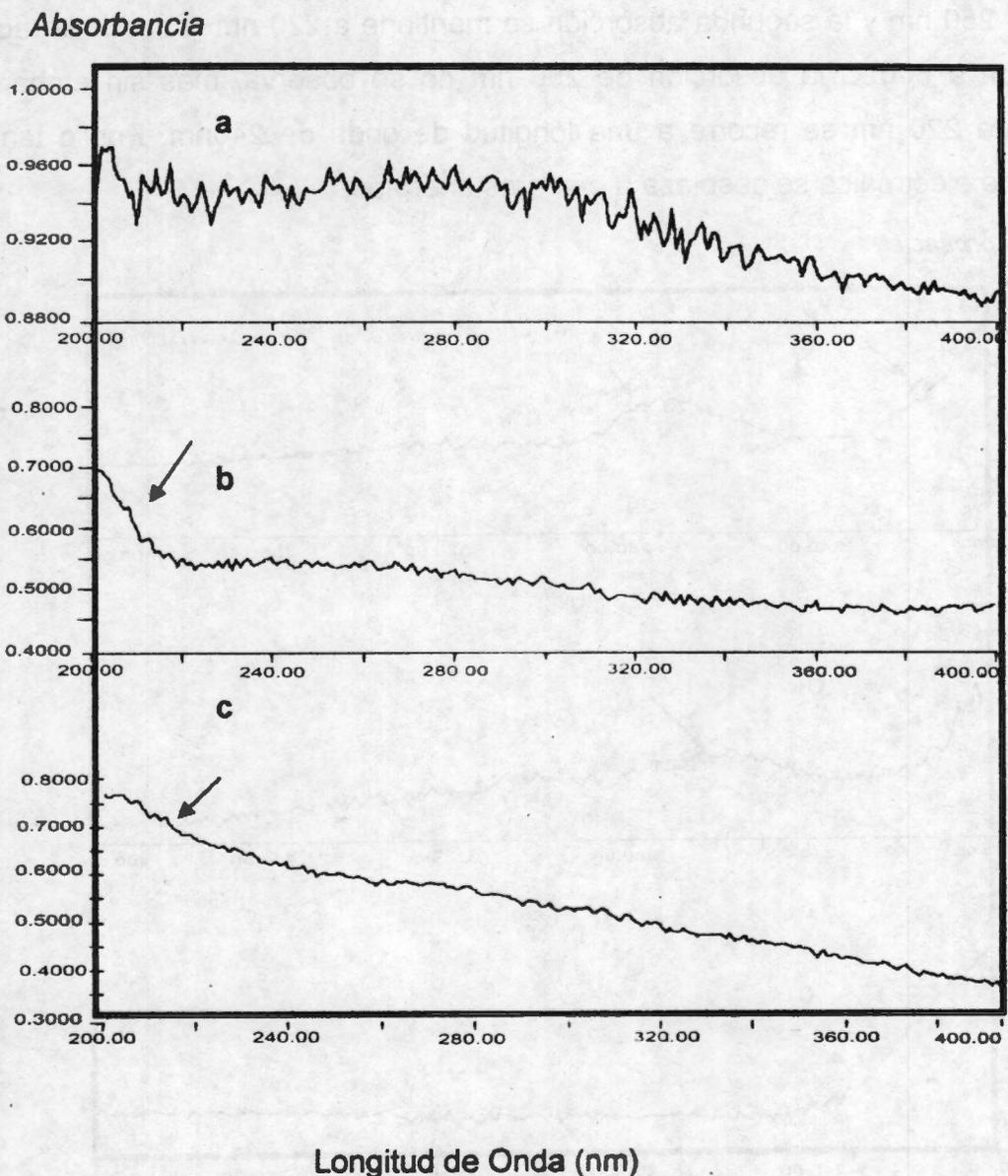


Figura Vibis.4, Espectros UV-Vis con Reflectancia Difusa del gel  $\text{AlcSiZrO}_2\text{-S-pH5-Ac.Acético}$  calcinado; a)  $200$ , b)  $400$ , y c)  $600^\circ\text{C}$ .

En la Figura Vibis.5 del gel de  $\text{AlcSiZrO}_2\text{-pH9-NH}_4\text{OH}$ , se muestran los espectros de UV-Vis de reflectancia difusa; al calcinarse a  $200^\circ\text{C}$  se ven dos hombros de absorción de la REM, el primero a longitud de onda de 255 nm y el segundo a 220 nm. Cuando la muestra es calcinada a  $400^\circ\text{C}$ , la señal de 255 nm se minimiza y se desplaza a 250 nm y la segunda absorción se mantiene a 220 nm. Cuando la muestra es calcinada a  $600^\circ\text{C}$  la absorción de 250 nm no se observa, más sin embargo la absorción de 220 nm se recorre a una longitud de onda de 240nm. Por lo tanto, la transferencia electrónica se desplaza a menores energías.

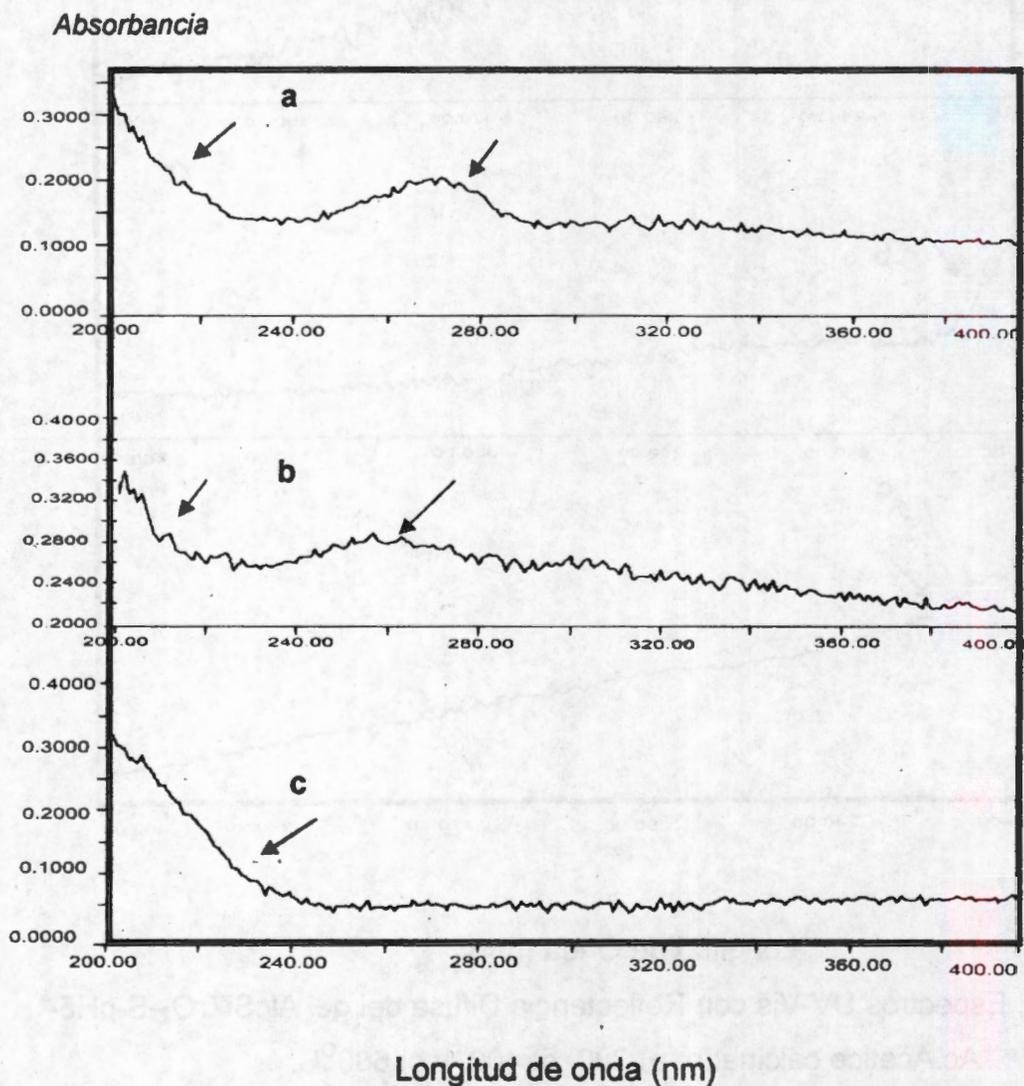


Figura Vibis.5, Espectros UV-Vis con Reflectancia Difusa en muestras de  $\text{AlcSiZrO}_2\text{-pH9-NH}_4\text{OH}$  calcinado; a) 200, b) 400 y c)  $600^\circ\text{C}$ .

La Figura VIbis.6, muestra los espectros de UV-Vis en el gel de  $\text{AlcSiZrO}_2\text{-S-pH9-NH}_4\text{OH}$  de reflectancia difusa, al calcinarse a  $200^\circ\text{C}$  no se observa algún hombro que indique absorción de la REM. Pero al calcinarse a  $400^\circ\text{C}$  se observa una absorción a la longitud de onda cercana a los 220 nm. Cuando la muestra es calcinada a  $600^\circ\text{C}$ , la señal de 220 nm se desplaza a 240 nm. Cuando la muestra es calcinada a  $800^\circ\text{C}$  la absorción a 240 nm se intensifica y se define mejor.

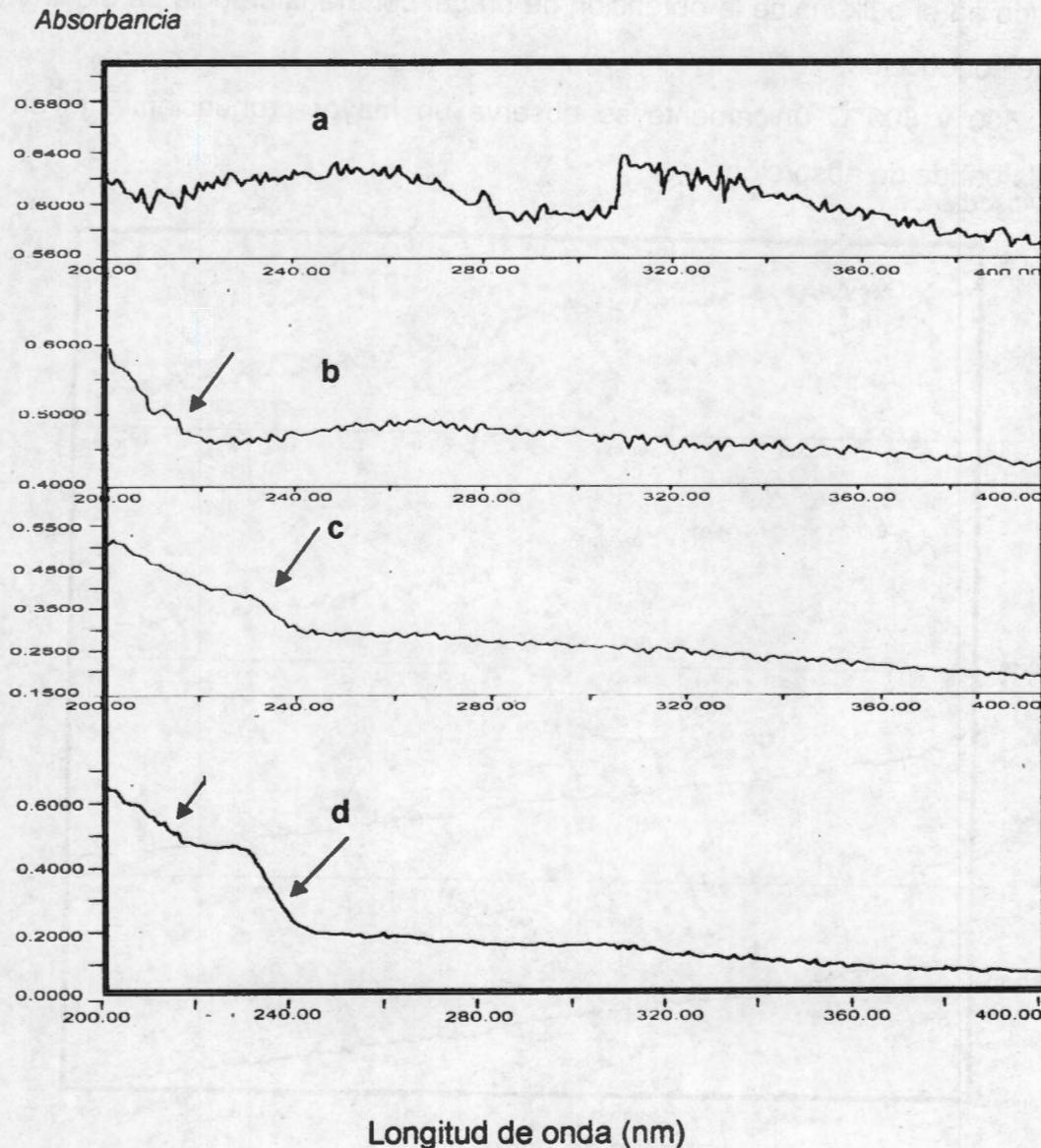


Figura VIbis.6, Espectros UV-Vis con Reflectancia Difusa del gel  $\text{AlcSiZrO}_2\text{-S-pH9-NH}_4\text{OH}$  calcinado; a)  $200^\circ\text{C}$ , b)  $400^\circ\text{C}$ , c)  $600^\circ\text{C}$  y d)  $800^\circ\text{C}$ .

La Figura Vibis.7, muestra los UV-Vis para el gel de  $\text{Alc.ZrSi-pH3-H}_2\text{SO}_4$ , cuando el gel es preparado con n-butóxido de circonio y sulfatado in situ, no muestra alguna absorción de la REM pronunciada que indique transiciones electrónicas. La falta de una absorción pronunciada en este sistema indica que el gel no presenta en este intervalo de longitud de onda transiciones electrónicas, afectado debido a la forma de síntesis. El sulfato anclado en el bulk inhibe la obtención de un gel con transferencia de electrones a la banda de conducción.

Entre 600 y 800°C únicamente se observa un mayor pronunciamiento en el ascenso de la banda de absorción.

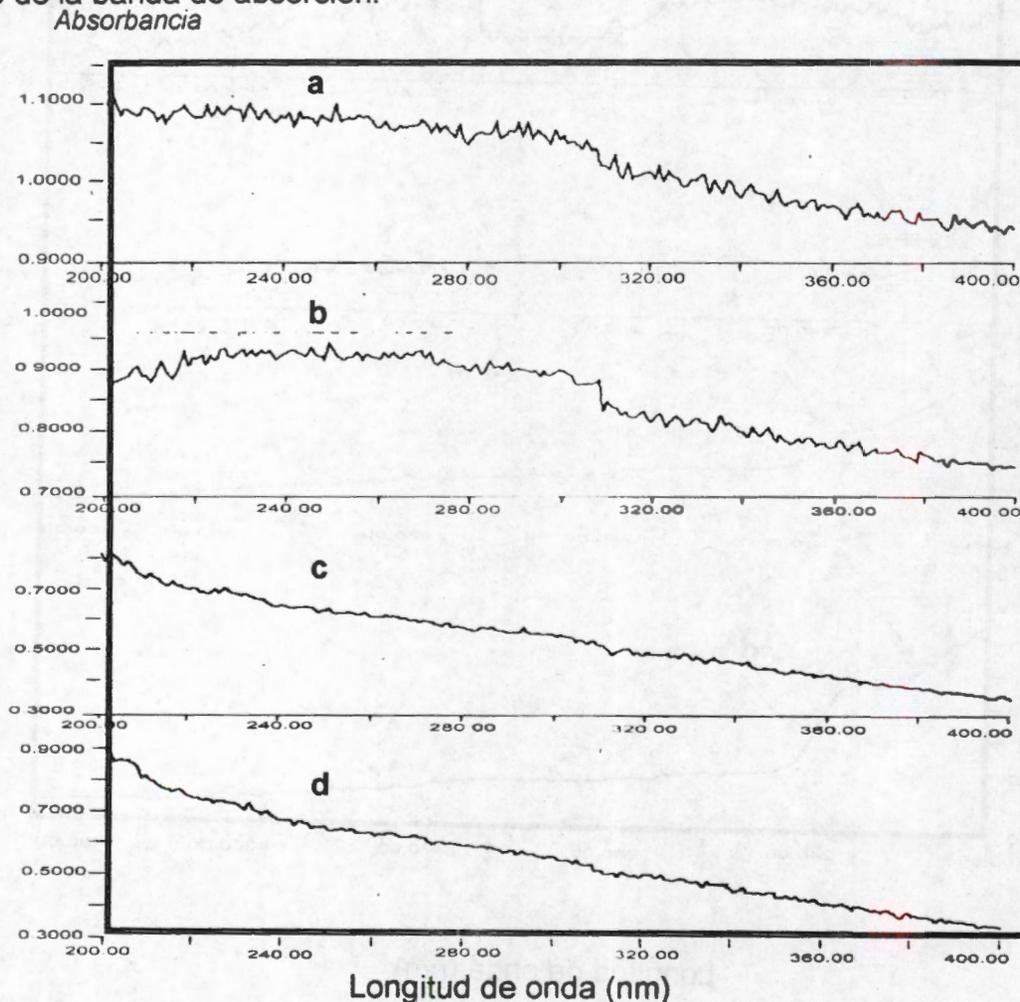


Figura Vibis.7, Espectros UV-Vis con Reflectancia Difusa del gel  $\text{AlSiZrO}_2\text{-pH3-H}_2\text{SO}_4$  calcinado; a) 200, b) 400, c) 600 y d) 800°C.

## VI.Bis.2 Caracterización por UV-Vis en los geles de $\text{AcAcSiZrO}_2$ y $\text{AcAcSiZrO}_2\text{-SO}_4^{-2}$

En la Figura VIbis.8 se muestran los espectros de UV-Vis con reflectancia difusa para el gel de  $\text{AcAcSiZrO}_2\text{-pH3-HCl}$ , no muestra alguna transición importante, los espectros a 600 y 800°C empiezan a definir alguna transición a longitudes de onda menores a 240 nm.

Estos espectros indican que el gel obtenido no presenta transición electrónica, en el intervalo de 400 a 200  $\text{cm}^{-1}$ .

Absorbancia

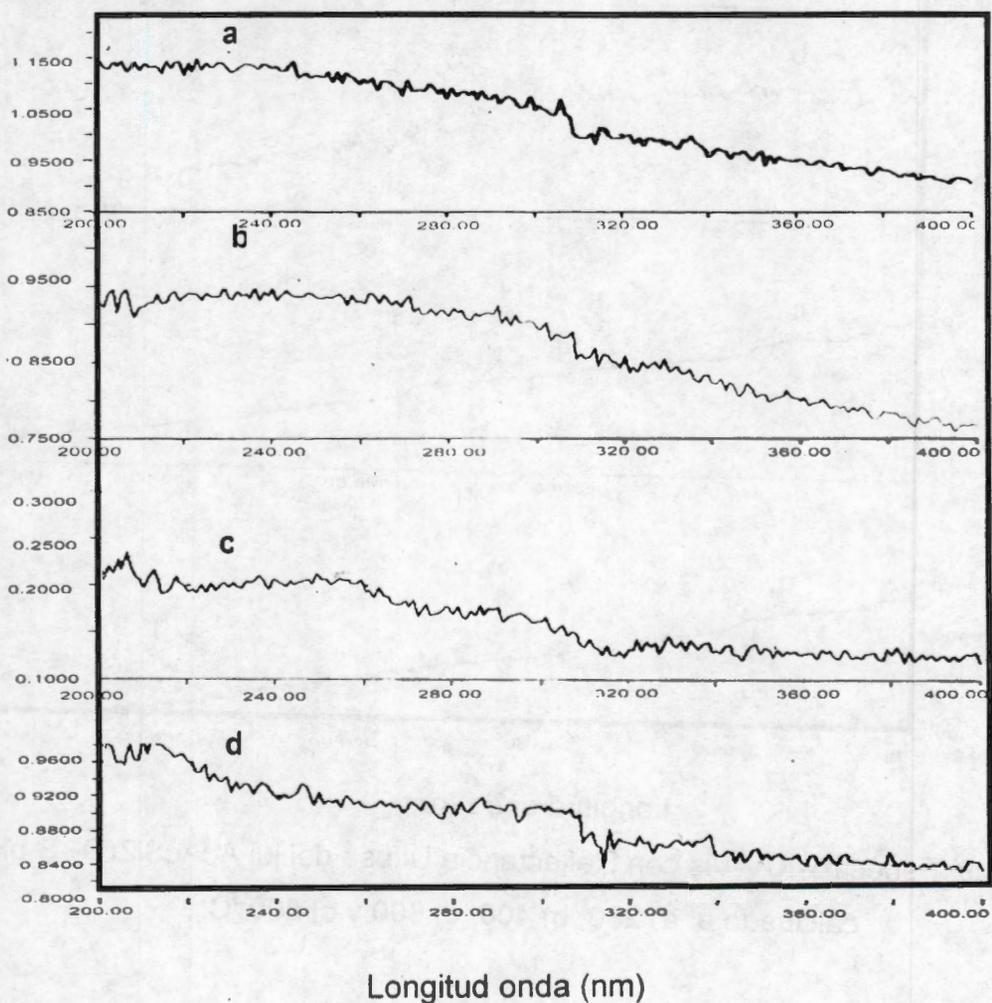


Figura VIbis.8, Espectros UV-Vis con Reflectancia Difusa en el gel de  $\text{AcAcSiZrO}_2\text{-pH3-HCl}$  calcinado; a) 200, b) 400, c) 600 y d) 800°C.

En la Figura Vibis.9 se muestran los espectros del gel de  $\text{AcAcSiZrO}_2\text{-S-pH3-HCl}$  calcinado a diferentes temperaturas, estos no muestran transiciones electrónicas pronunciadas, en la muestra calcinada a 600 y 800°C en las longitudes de onda entre 220 y 240 nm se puede observar una pendiente definida para la absorción, y esta influenciada por el sulfato en la superficie del gel, pero no existe un "salto" en la absorción de la REM.

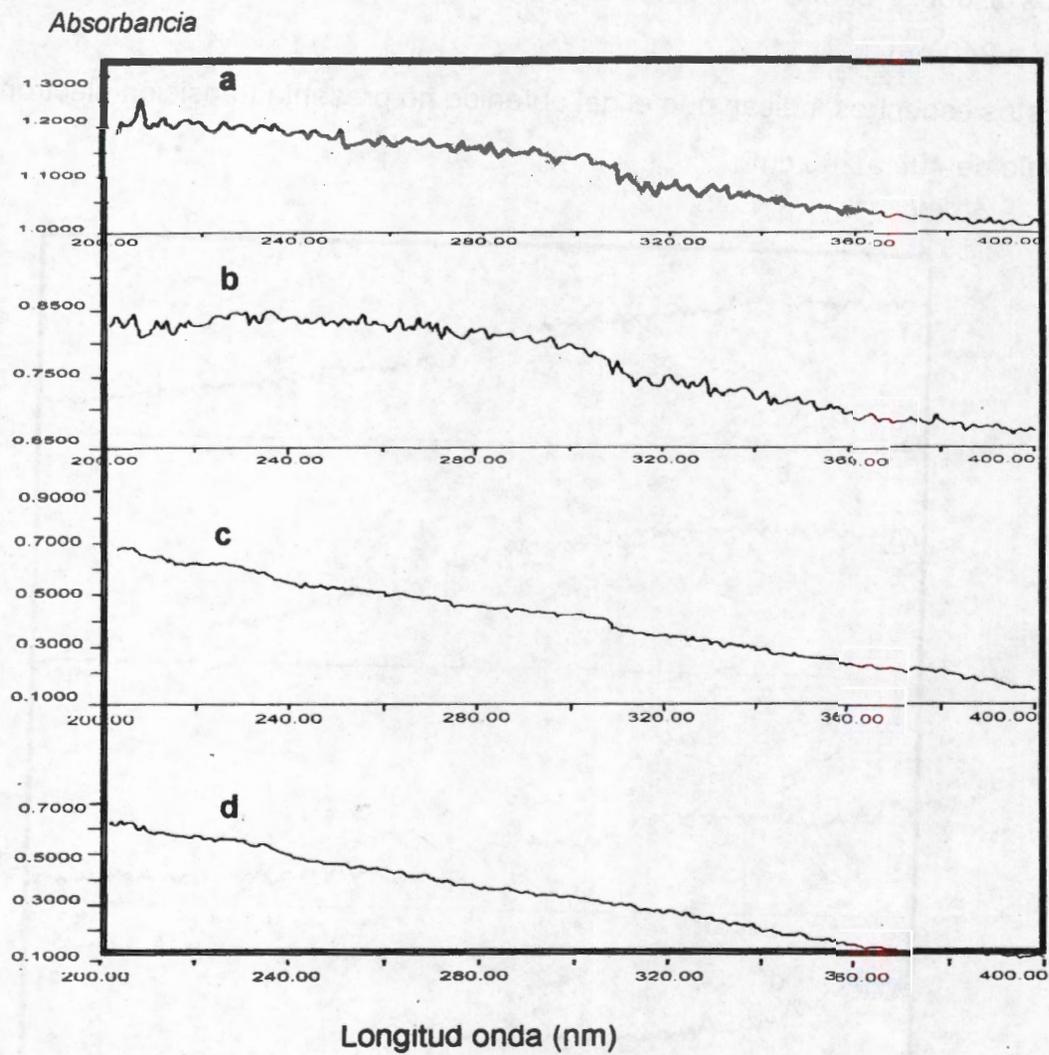


Figura Vibis.9, Espectros UV-Vis con Reflectancia Difusa del gel  $\text{AcAcSiZrO}_2\text{-S-pH3-HCl}$  calcinado a; a) 200, b) 400, c) 600 y d) 800°C.

En la Figura Vlbis.10 muestra los espectros de UV-Vis con Reflectancia Difusa para el gel de  $\text{AcAcSiZrO}_2\text{-pH5-Ac.Acético}$ , calcinado a 200, 400, 600 y 800°C. En esta muestra al inicio de los procesos térmicos (200 y 400°C) no se logran observar transiciones electrónicas importantes, solo después de calcinarse a los 600°C, se muestra que inicia una absorbancia después de los 220 nm. Cuando el gel es calcinado a 800°C se presenta un corrimiento del inicio de una transición electrónica a energías menores (240 nm). Esto indica, que a temperaturas superiores la generación de vacancias en la red de  $\text{SiO}_2$  es mayor, y esto se debe a la forma de preparación del gel cuando el pH es ajustado con ácido acético y el precursor es acetilacetato de circonio, implica una mayor generación de vacancias en el gel por una mejor inserción del  $\text{ZrO}_2$  en la red.

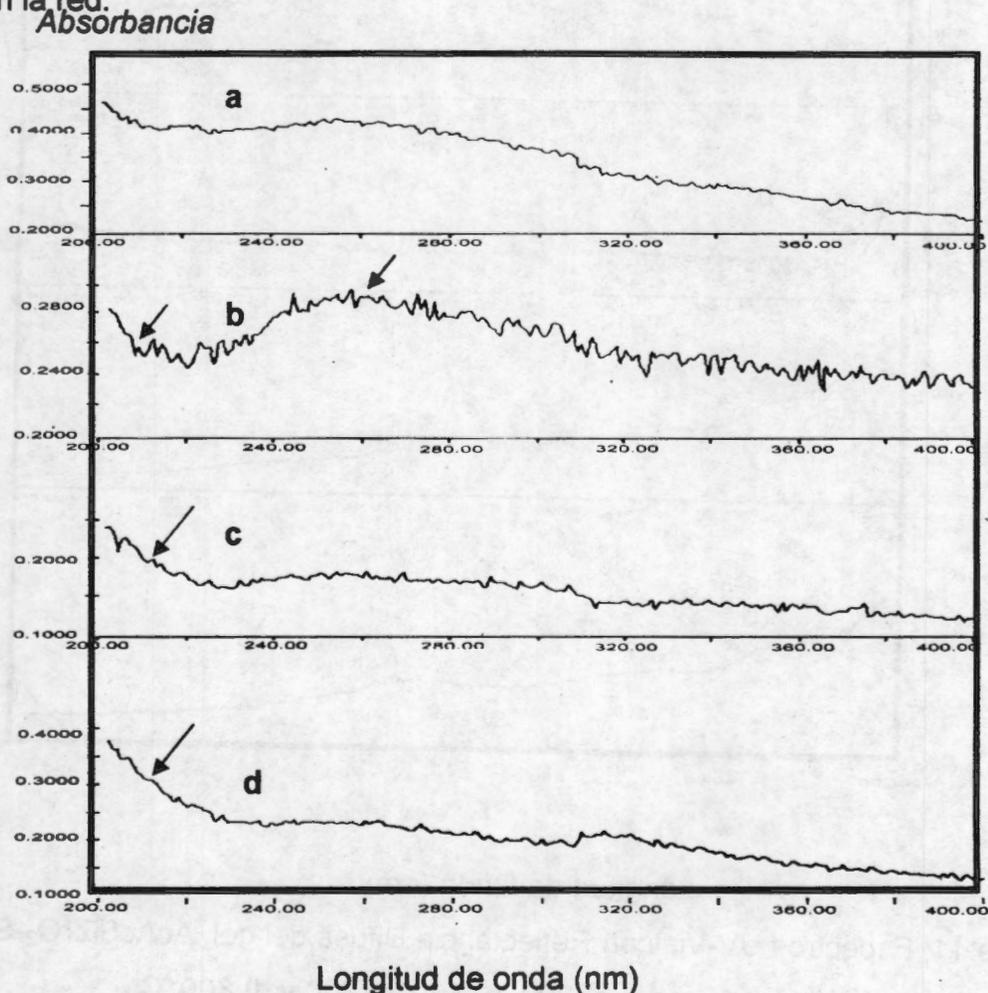


Figura Vlbis.10, Espectros UV-Vis con Reflectancia Difusa del gel  $\text{AcAcSiZrO}_2\text{-pH5-Ac.Acético}$  calcinado; a) 200, b) 400, c) 600 y d) 800°C.

En la Figura Vlbis.11 se ven los espectros UV-Vis para el gel de  $\text{AcAcSiZrO}_2\text{-S-pH5-Ac.Acético}$ , en donde se observa que la absorción se intensifica a bajas longitudes de onda, menores a 240 nm que corresponden a alta energía, y que se intensifican a medida que se incrementa la temperatura de calcinación hasta los  $800^\circ\text{C}$ . Los arreglos intrínsecos del gel por los efectos térmicos y la sulfatación afectan las propiedades electrónicas, en este gel se observa una pendiente pronunciada en la absorción de la REM.

Los tratamientos térmicos a alta temperatura generan vacancias en el gel.

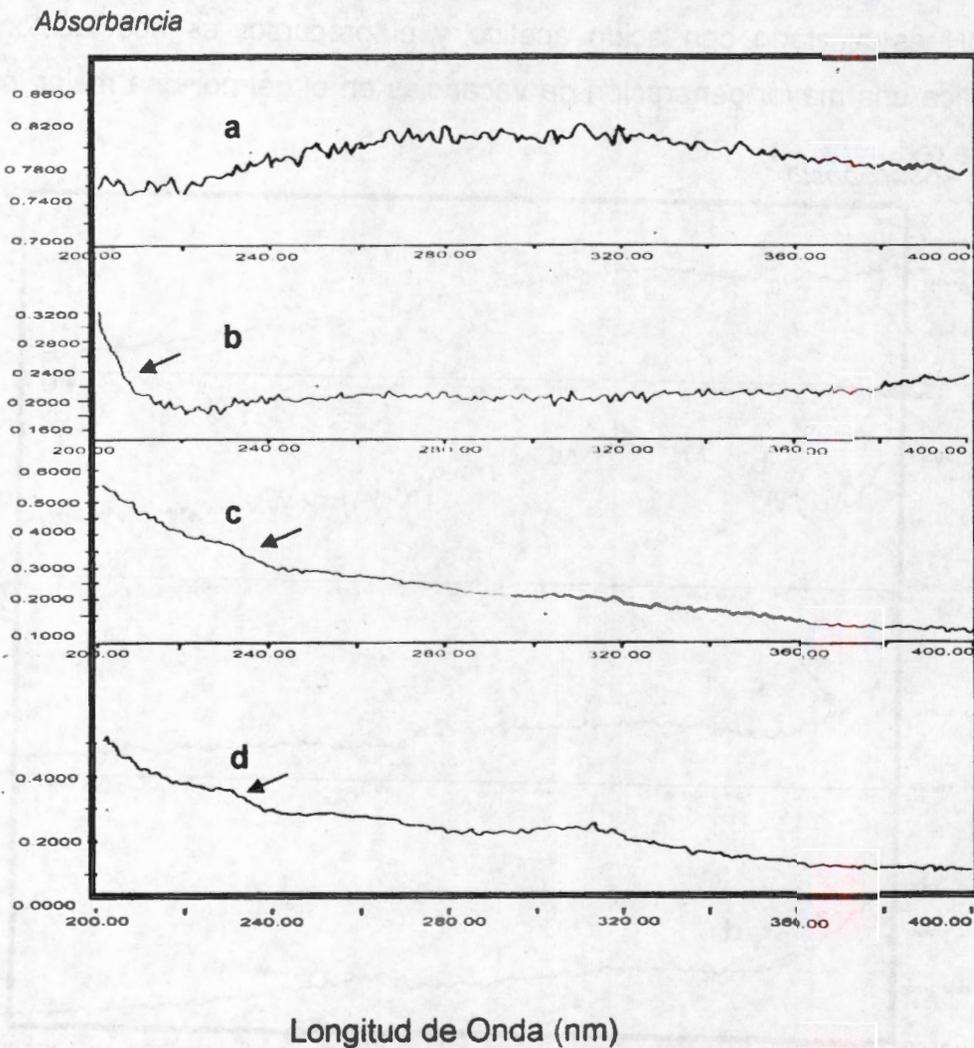


Figura Vlbis.11, Espectros UV-Vis con Reflectancia Difusa del gel  $\text{AcAcSiZrO}_2\text{-S-pH5-Ac.Acético}$  calcinado; a) 200, b) 400, c) 600 y d)  $800^\circ\text{C}$ .

En la Figura Vibis.12 se muestran los espectros UV-Vis de Reflectancia Difusa para el gel de  $\text{AcAcSiZrO}_2\text{-pH9-NH}_4\text{OH}$ , mostrando que la absorción de la REM en estas muestras se presenta en el gel calcinado a  $200^\circ\text{C}$  y conforme se incrementan la temperatura en los tratamientos térmicos se presenta un desplazamiento a menores energías cercanas a longitudes de onda de 240 nm. El incremento del tratamiento térmico ocasiona que el gel defina mejor las absorbancias, indicando que el gel presenta transiciones electrónicas a altas energías y es mejorada con el incremento de la temperatura de calcinación debido a la generación de vacancias.

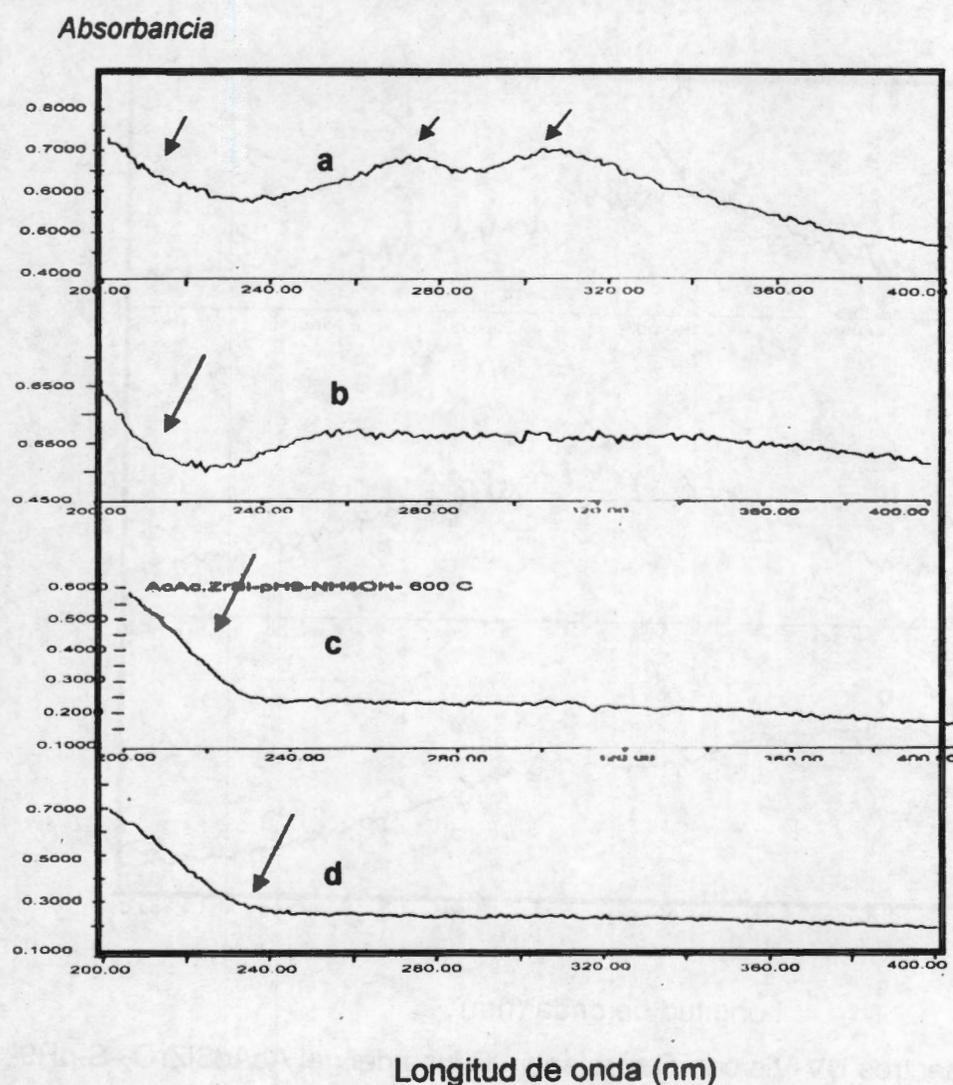


Figura Vibis.12, Espectros UV-Vis con Reflectancia Difusa del gel  $\text{AcAcSiZrO}_2\text{-pH9-NH}_4\text{OH}$  calcinado; a) 200, b) 400, c) 600 y d)  $800^\circ\text{C}$ .

En la Figura Vibis.13, se observan los espectros de UV-Vis del  $\text{AcAcSiZrO}_2\text{-S-pH9-NH}_4\text{OH}$ , en donde se observa a  $200^\circ\text{C}$  un hombro intenso con un máximo a 260 nm, debido a la interacción del sulfato con el gel.

A números de onda menores a 220 nm se observa una absorción de la REM que se atribuye a una transferencia de carga del gel.

En el gel sin sulfatar la absorción de la REM se define mejor, por lo tanto podemos considerar que el proceso de sulfatación del gel afectó las transiciones electrónicas y las energías de absorción del gel.

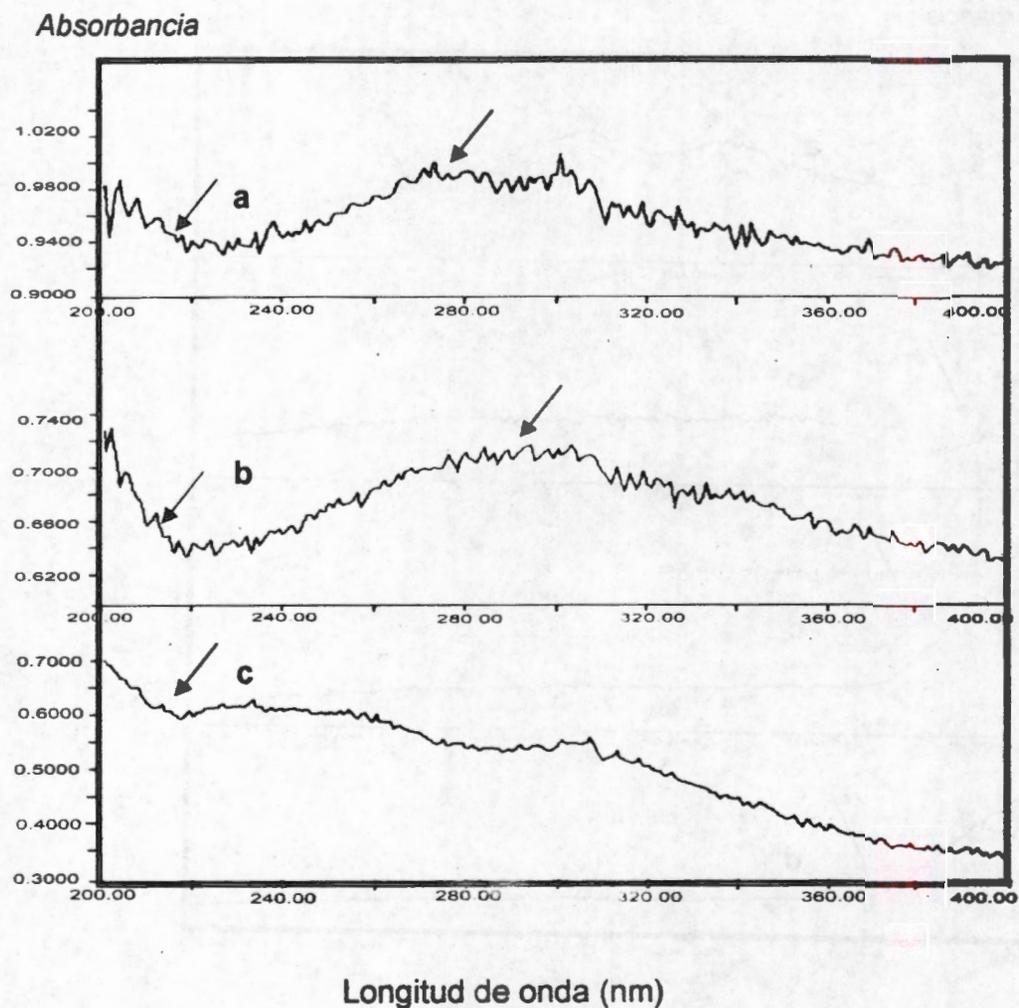


Figura Vibis.13, Espectros UV-Vis con Reflectancia Difusa del gel  $\text{AcAcSiZrO}_2\text{-S-pH9-NH}_4\text{OH}$  calcinado; a)  $200^\circ\text{C}$ , b)  $400^\circ\text{C}$ , c)  $600^\circ\text{C}$ .

En la Figura Vibis.14 muestra los espectros de UV-Vis con Reflectancia Difusa para el gel de  $\text{AcAcSiZrO}_2\text{-pH3-H}_2\text{SO}_4$  calcinada a 200, 400, 600 y 800°C. En estas muestras al inicio de la calcinación los espectros no se encuentra definidos. Sin embargo cuando el gel es calcinado a 600 y 800°C los espectros muestran un incremento de la absorción a longitudes de onda menores a 240 nm, definiendo mejor la absorbancia en la muestra calcinada a 800°C. Este efecto es ocasionado por la pérdida de los sulfatos a altas temperaturas que genera vacancias durante la oxidación de sulfatos a  $\text{SO}_2$ .

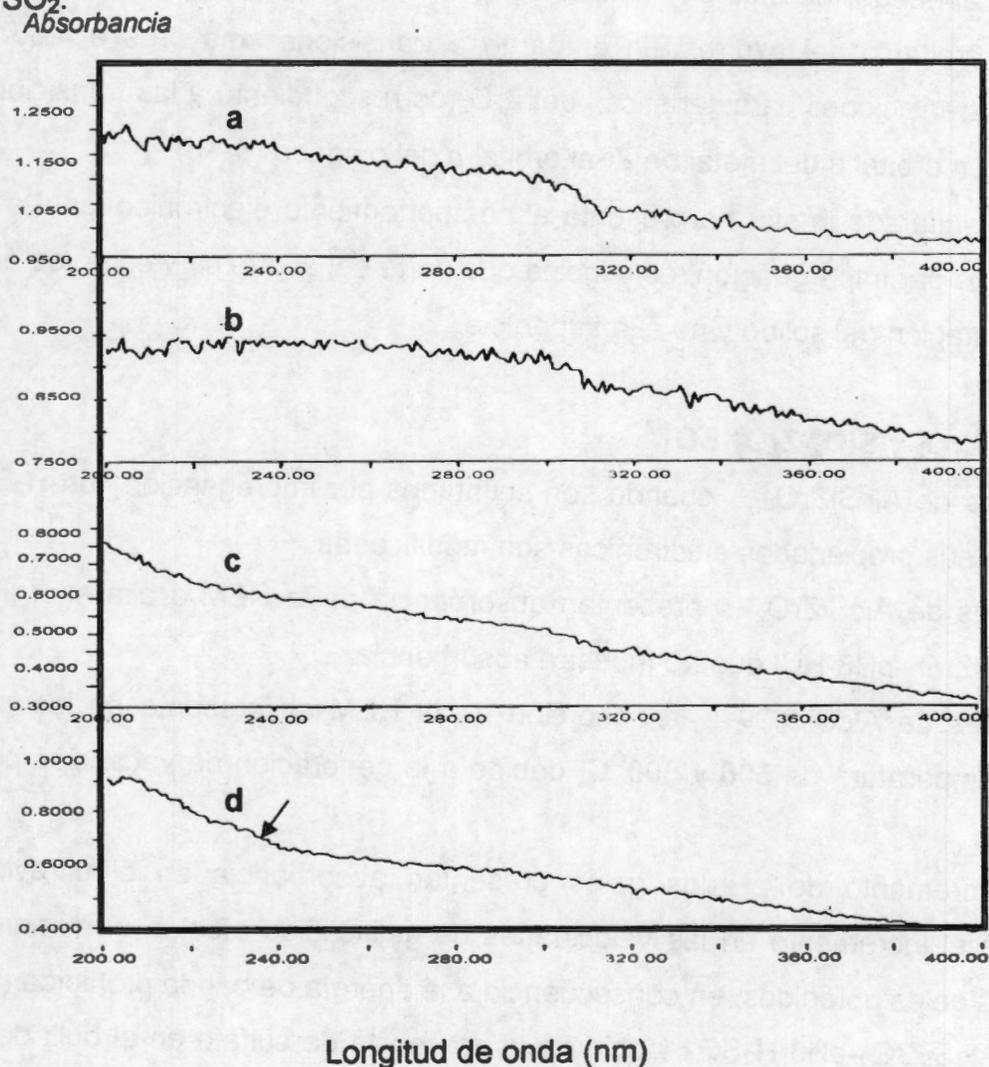


Figura Vibis.14, Espectros UV-Vis con Reflectancia Difusa del gel  $\text{AcAcSiZrO}_2\text{-pH3-H}_2\text{SO}_4$  calcinado; a) 200, b) 400, c) 600 y c) 800°C.

## VI.5. Conclusiones

### Geles de $ZrO_2$ y $ZrO_2-SO_4^{-2}$

El proceso de sulfatación por impregnación de  $H_2SO_4$  sobre los geles de  $ZrO_2$ , alteró su comportamiento electrónico.

Las transiciones a baja energía (530 nm) corresponden a transiciones de tipo  $n \rightarrow \pi^*$  y  $\pi \rightarrow \pi^*$  de los sulfatos presentes en las muestras, las bandas pequeñas que se logran ver a  $E_g$  alrededor de 3.00 eV son de transferencia de carga de los orbitales p del oxígeno al orbital p del azufre. Sin embargo a transiciones mayores a 4.00 eV corresponden a transiciones características del  $ZrO_2$  correspondiente a las transiciones electrónicas de un orbital d del metal de Zr al orbital p del oxígeno ( $d \rightarrow p$ ).

El sólido sulfatado in situ no presenta el comportamiento electrónico igual a los sólidos sulfatados por impregnación, esto indica que parte del azufre se va a la red en el proceso de sulfatación del sólido y no a la superficie.

### Geles de $SiO_2-ZrO_2$ y $SiO_2-ZrO_2-SO_4^{-2}$

- a).- En los geles de  $AlcSiZrO_2$ -... cuando son sulfatados por impregnación con  $H_2SO_4$ ,  $AlcZrSiO_2-S$ ..., sus propiedades electrónicas son modificadas.
- b).- En los geles de  $AlcSiZrO_2$ -... presentan absorbancia de la REM a alta energía, a excepción  $AlcSiZrO_2-pH3-HCl$  que no muestra absorbancia.
- c).- En los geles de  $AlcSiZrO_2$ -... la absorción de la REM se presenta en los geles calcinados a temperatura de 600 y 800°C, debido a la generación de vacancias por el efecto térmico.
- d).- Con el incremento de pH los geles presentan absorbancia en el ultravioleta probablemente el incremento en las velocidades de gelificación afectan el número de defectos en los geles obtenidos, en consecuencia a la energía de banda prohibida ( $E_g$ ).
- f).- En el gel  $AlcSiZrO_2-pH3-H_2SO_4$ , debido a la presencia de sulfato en el bulk del gel inhibe los procesos de transferencia electrónica del gel, aún a altas temperaturas de calcinación.
- g).- En los geles de  $AcAcSiZrO_2$ ..., presenta el mismo efecto que los geles anteriores, con el incremento de pH los geles presentan absorbancia a 240 nm.

h).- Los geles de  $\text{AcAcSiZrO}_2$ ..., obtenidos a pH3 no presentan absorbancia alguna aún los calcinados a  $800^\circ\text{C}$ .

i).- El proceso de sulfatación de  $\text{AcAcSiZrO}_2$ ..., por impregnación de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  modifica las propiedades electrónicas de los geles a alta energía.

196

## CAPITULO VII

### ESTUDIOS POR DIFRACCIÓN DE RAYOS-X

#### VII.1 Introducción

Los estudios de difracción de Rayos-X (RX), permiten determinar parámetros muy importantes como es la cristalinidad de un sólido y las posibles fases cristalinas que lo componen, además de la fase de agregación y el tamaño de las partículas.

Los RX son un tipo de radiación electromagnética (REM) que se encuentra ubicada entre los valores de longitud de onda ( $\lambda$ ) de 0.1 a 100 Å.

La radiación X se produce bombardeando por lo general un trozo de metal con electrones de alta energía, emitiendo radiación del tipo X. La presencia de una diferencia de potencial viene dado por el potencial entre el filamento que emite los electrones (cátodo), y el metal que sirve de blanco (ánodo).

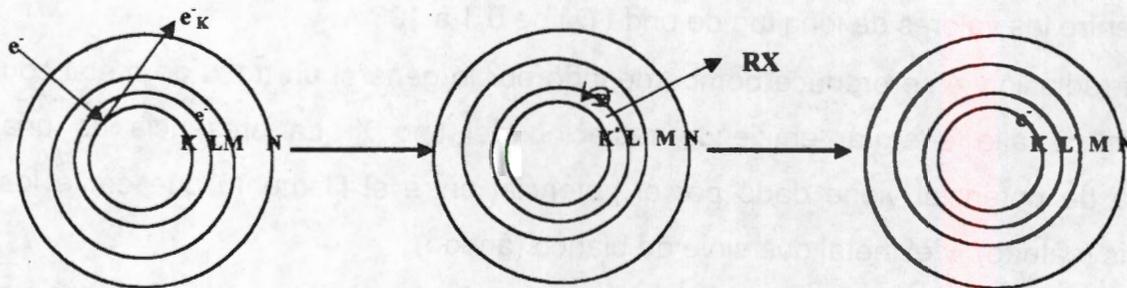
La energía transportada por unidad llega al orden de Kw., y sólo una parte de esta energía es transformada en radiación X, disipándose el resto de la energía en forma de calor en el ánodo, por lo que es preciso enfriar al ánodo con una corriente de agua para evitar el deterioro del metal. El espectro de RX emitido es característico al metal utilizado.

La obtención de RX puede ser por:

- 1.- Bombardeo con electrones de alta energía sobre un metal, obteniéndose REM de varias longitudes de onda.
- 2.- Bombardeo de átomos con electrones con energía discreta. Obteniéndose una radiación característica.
- 3.- Excitación de átomos con RX, obtención de una REM característica.

La radiación generada según el punto 2, es ocupada para generar la difracción y el caso 3, sirve de base para estudios de fluorescencia. La radiación característica se debe a un rearrreglo de los electrones en los orbitales del ánodo; reordenamiento que es necesario después del proceso de excitación.

La alta energía de los electrones con la que son bombardeados los átomos del metal ocasionan que electrones de los niveles internos (K) de los átomos sean expulsados quedando esta capa excitada con una deficiencia electrónica ( $K^*$ ), la transferencia de electrones de un nivel externo (L) a ( $K^*$ ) ocasiona que se presente un nivel excitado del nivel menos interno ( $L^*$ ), el proceso de transferencia de los electrones de L a  $K^*$  lleva consigo una emisión de radiación K, y un estado final del nivel más interno de K y  $F^*$  para el menos interno. El exceso de radiación estará dado por  $(K^* - L^*)$ .



**Figura 7.1.- Fenómeno de excitación y transferencia electrónica para la producción de RX**

El haz incidente de RX al interactuar con algún material se tendrá un haz transmitido que emerge en la misma dirección pudiendo suceder los fenómenos siguientes:

- Desviación de los fotones sin pérdida de energía o con pérdida parcial de energía.
- Los fotones son absorbidos por el material, efecto fotoeléctrico. Con la subsecuente emisión de electrones o emisión de RX de fluorescencia.

El haz incidente por consiguiente puede ser; dispersado como radiación coherente ( $\lambda = \lambda_0$ ) o radiación incoherente ( $\lambda > \lambda_0$ ), o transmitido cuando  $I < I_0$  a  $\lambda_0$  y finalmente el haz absorbido.

Bragg W.L. hace una propuesta para explicar los ángulos observados en los haces difractados, la difracción se presenta cuando las reflexiones debidas a los planos

paralelos interfieren de una forma aditiva. La siguiente Figura (7.2) ilustra la difracción de RX.

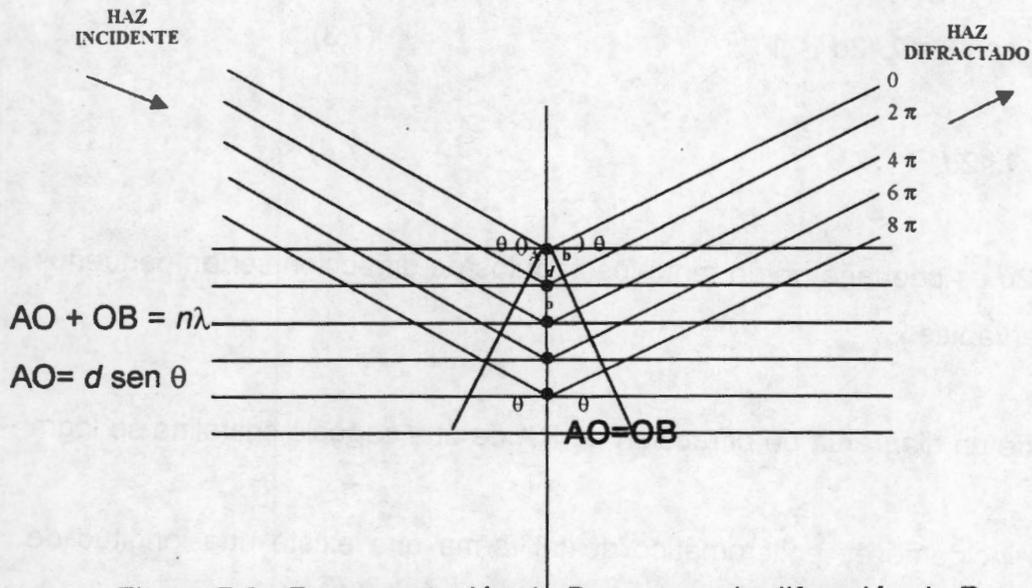


Figura 7.2. Representación de Bragg para la difracción de Rayos X, para un sistema en particular (hkl)

Los máximos de difracción sólo se encuentran para las direcciones de incidencia y reflexión tales que las reflexiones de los planos adyacentes de sistema interfieran de una forma constructiva con una diferencia de fase de  $2\pi n$  radianes,  $n$  es un número entero.

La diferencia de trayectoria para reflexiones sucesivas es de  $2d \sin \theta$  en donde  $d$  es el esparcimiento entre planos atómicos adyacentes,  $\theta$  corresponde al ángulo de incidencia. Los haces fuertemente difractados que son propagados fuera del cristal deben cumplir la ley de Bragg.

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (7.1)$$

Algunas consideraciones que tienen que hacerse son las siguientes:

- El haz reflejado es el resultado de las reflexiones de todos los planos paralelos, y para algunos valores de  $\theta$ .
- La ley de Bragg es consecuencia de la periodicidad de forma tal que:

$$2 d \operatorname{sen} \theta = \lambda \Rightarrow \operatorname{sen} \theta = \lambda / 2d \quad (7.2)$$

Sí

$$\operatorname{sen} \theta = \lambda / 2d < 1 \quad (7.3)$$

Por lo tanto:

$$\lambda < 2d \quad (7.4)$$

Cuando  $\lambda / 2d$  es pequeño por lo tanto los ángulos de difracción serían pequeños y difícilmente observables.

c).- La obtención de un diagrama de difracción de RX de una especie cristalina se logra de dos formas;

1).- El haz incidente es policromático de tal forma que existe una longitud de onda que cumple con la relación de Bragg, para un plano reticular de la muestra.

2).- Cuando se trabaja con un haz monocromático, el cristal debe estar girando para lograr que los distintos planos logren el ángulo de reflexión con el haz incidente.

d).- La intensidad del haz difractado es función de:

Intensidad y longitud de onda del haz incidente.

Estructura del cristal, arreglo de los átomos en la celda unitaria.

El volumen de los cristales que difracten.

El ángulo de difracción.

Absorción de los Rayos X por el cristal.

El arreglo experimental utilizado.

e) Refinamiento por el método de Rietveld

El método de Rietveld es un método de refinamiento a partir de un modelo patrón de difracción de rayos-x y de neutrones, en donde es considerada la estructura cristalina, el arreglo del sólido desde el punto de vista experimental, el background y algunos parámetros que caracterizan cada una de las partes.

Todos estos parámetros son refinados usando la técnica de minimización por mínimos cuadrados, como son; parámetros de celda, posiciones de los átomos, factores de temperatura asociados con la vibración de los átomos, promedio del microestiramiento, concentraciones de fase, ocupación del átomo obtenido mediante el cálculo de las deficiencias catiónicas o aniónicas.

Los sólidos con tamaño de cristal de nanómetros dan picos de difracción amplios, además que el estiramiento produce un ensanchamiento del pico provocando traslape de los mismos.

Algunos programas de cómputo son utilizados para el refinamiento de la estructura cristalina, la técnica de Rietveld incorpora el cálculo del tamaño promedio del cristal y el estiramiento. Por lo tanto, este programa permite refinar las estructuras cristalinas de las nanofases, así como en muestras cristalinas con tamaño de cristal de algunos micrómetros.

Los datos experimentales que son obtenidos deben estar en forma digitalizada con valores numéricos de intensidad  $y_i$ , para cada incremento  $i$ , en el patrón de difracción. Dependiendo del método, los incrementos pueden ser en el ángulo de difracción ( $2\theta$ ) o algún parámetro de energía como la velocidad del tiempo del neutrón o la longitud de onda para los rayos-x obtenidos a partir de un detector dispersivo. El mejor caso de ajuste buscado es el mejor ajuste simultáneo de todos los valores de  $y_i$ .

El ajuste de datos experimentales de difracción de rayos-x o de neutrones es realizado principalmente por el método de mínimos cuadrados y el refinamiento de Rietveld.

El método de nuestro interés es el método de refinamiento de Rietveld; en este método las observaciones son un arreglo de datos del número de fotones o neutrones contados en un punto del patrón de difracción de rayos-x o neutrones de una muestra en forma de polvo. Este método está basado en siguiente ecuación:

$$M(S_i, \chi) = b(S_i, \chi_b) + \sum_{k=1}^{K_2} I_k(\chi_s) \phi(S_i - S_k, \chi_b) \quad (7.5)$$

En donde  $\chi_b$ ,  $\chi_a$  y  $\chi_p$  son los parámetros de base, estructura y de la forma del pico respectivamente;  $S_i = 2 \sin \theta_i / \lambda_i$ . El ángulo de difracción  $\theta$  y la energía de difracción  $\lambda$  son variables experimentales que pueden ser controladas.

El término  $b(S_i, \chi_b)$  es una función base,  $I_k(\chi_s)$  es una intensidad integrada de la  $k$ -ésima reflexión de Bragg;  $\phi(S_i - S_k, \chi_b)$  es la función normalizada de la forma del pico o perfil, así que la suma en todo el intervalo del pico es 1 y la suma sobre todas las reflexiones que pueden contribuir a la intensidad  $S_i$ . La contribución de Rietveld fue que sí se conoce  $\phi$ , la contribución de los picos que están traslapados no se pierden completamente a menos que esos picos se traslapen totalmente.

El Background es una función de suavización que varía muy poco con  $S$  en el patrón de difracción. Sin embargo pueden contener patrones de difracción de fases cristalinas conocidas, la parte del suavizado puede representarse por un polinomio o una o una suma de polinomios en donde cada término contiene un factor de escala. La fase cristalina como impureza es mejor representada por un patrón de difracción medido a partir de una muestra pura que contiene la fase, o calculada a partir de su estructura como si esta fuera medida bajo las condiciones en que se realiza el experimento, multiplicado por el factor de escala.

La forma de los picos obtenidos durante la recolección de los datos con las diferentes técnicas experimentales se ajustan a una ecuación matemática y debido a que estas son el resultado de un número de contribuciones diferentes y la deconvolución de múltiples funciones estas pueden ser de forma Gaussianas, Lorentzianas, de Pearson VII y de Voig.<sup>145</sup>

### ***Estudios de DRX sobre ZrO<sub>2</sub>***

Se han hecho estudios cristalográficos sobre el ZrO<sub>2</sub> obtenido por cloruros de circonilo (ZrOCl<sub>2</sub>), cuando las muestras son calcinadas a una temperatura de 550°C durante un tiempo de 12 horas, los sólidos tienen propiedades cristalográficas de una mezcla de la fase tetragonal y monoclinica (15/85). Cuando estos mismos sólidos de ZrO<sub>2</sub> fueron dopados con varias impurezas (V, K, Y y P) se encontró una relación

similar de fase tetragonal/monoclínica (15-12/85-88), pero con la presencia de vanadio la relación tetragonal/monoclínica quedó 52/48, favoreciendo más a la fase tetragonal.<sup>146</sup>

En estudios posteriores se pudo observar un cambio en la morfología o cristalinidad del  $ZrV_2O_7$  con el incremento de vanadia, desfavoreciendo la cantidad en volumen de circonia con fase tetragonal a medida que se incrementa la concentración de vanadia.<sup>147</sup>

Otros estudios sobre  $ZrO_2$  obtenido a partir de hidróxidos y calcinado a  $400^\circ C$  se ha encontrado que presenta un estado amorfo. Pero cuando es calcinada a  $450^\circ C$  se presenta una fase tetragonal, y entre  $600$  y  $700^\circ C$  presenta una mezcla de fases tetragonal y monoclínica. Finalmente al calcinar a  $800^\circ C$  la principal fase cristalina es la monoclínica.<sup>148</sup> Estos mismos autores hallaron que al sulfatar al  $ZrO_2$  con  $H_2SO_4$  el sólido obtenido es amorfo hasta la temperatura de los  $600^\circ C$ , pasando del estado amorfo al estado tetragonal a  $650^\circ C$ , entre  $700$  y  $800^\circ C$  se tendrá una mezcla de fase tetragonal y monoclínica, finalmente a  $900^\circ C$  es obtenida la fase monoclínica. Por lo que la presencia de  $SO_4^{2-}$  ocasiona que la obtención de las fases cristalinas se presenten a temperaturas superiores a los  $600^\circ C$ .

La circonia a temperatura ambiente se encuentra como fase tetragonal metaestable o una mezcla de fases monoclínica y tetragonal. Se ha observado que la transformación de la fase metaestable tetragonal a la fase monoclínica se lleva a cabo alrededor de los  $650-700^\circ C$ .

En otros estudios se ha observado que cuando la circonia posee diferentes fases cristalinas, sólo la fase tetragonal se obtiene después de sulfatarse y calcinarse. De aquí que se proponga que los iones como impurezas de  $SO_4^{2-}$  favorezcan la obtención de la fase tetragonal, y sólo la obtención de la fase monoclínica sea obtenida a temperaturas superiores de calcinación.<sup>149</sup>

A temperaturas cercanas a los  $120^\circ C$  se ha podido determinar que la  $ZrO_2$  tiene propiedades amorfas y solo después de la temperatura de calcinación de  $500^\circ C$  se presentan propiedades cristalinas con una mezcla de fases tetragonal y monoclínica incrementando la cantidad de la fase monoclínica a medida que se incrementa la temperatura. Estos mismos sólidos cuando son sulfatados y calcinados, la fase

tetraédrica se presenta a los 610°C y aun a los 800°C no se presenta la fase monoclinica, por lo que concluyen que los iones sulfato retarda la cristalización de la  $ZrO_2$ .<sup>150</sup>

La obtención de circonia a partir de cloruros o nitratos pasa por una fase intermedia de los compuestos, que son los hidróxidos de circonio y se ha encontrado que las unidades base del hidróxido de circonio está en forma de un ion tetramérico.  $[ZrO(OH)_2 \cdot 4H_2O]_4^{+8}$ , posiblemente esto influya en la obtención del tipo de cristalinidad de  $ZrO_2$ .<sup>151</sup>

En catalizadores de  $ZrO_2$  obtenidos a partir de n-propóxido de circonio a medida que se realizan las calcinaciones en aire por tres horas a 550°C los sólidos presentan una mezcla de fases cristalográficas, principalmente monoclinica y algo de la fase tetragonal.<sup>152</sup>

La obtención de  $ZrO_2$  vía hidróxidos, estudiados por difracción de rayos-X y se encontró que es un sólido amorfo. Sólo con una digestión en KOH y NaOH se obtiene un hidróxido de tipo cristalino. Cuando el hidróxido es sometido a digestión en KOH se obtiene una mezcla de fases tetragonal (75-85%) y el resto monoclinica. Por otro lado cuando la muestra es digerida en presencia de NaOH se obtiene sólo la fase tetragonal, concluyendo que los diferentes álcalis influyen en la cristalinidad.<sup>153</sup>

En otros estudios de difracción de rayos-X en función de la temperatura de calcinación en el  $ZrO_2$  sulfatado, nos dice que la intensidad de  $2\theta = 30.240^\circ$  es característica de la fase tetragonal y la intensidad a  $2\theta = 28.15^\circ$  corresponde a la fase monoclinica, por lo que la fase tetragonal a la temperatura de los 600°C es la de mayor abundancia en la muestra, y a medida que se incrementa la temperatura de calcinación se presenta un descenso de la abundancia de la fase tetragonal y un incremento de la presencia de la fase monoclinica, a 900°C sólo se tiene la presencia de la fase monoclinica.<sup>154</sup>

Para el  $ZrO_2$  obtenido por medio de spray en un nebulizador con tamaño de gota menor a 10  $\mu m$  utilizando el precursor de  $ZrO(NO_3)_2$ , se encontró que la fase cristalina obtenida es del tipo tetragonal.<sup>155</sup>

En estudios recientes Alexander F. Bedilo y col.<sup>156</sup> obtienen  $ZrO_2$  a partir de  $Zr(NO_3)_2$ . Los resultados muestran una circonia con fase tetragonal, a  $500^\circ C$  se presenta una mezcla de fase tetragonal y monoclinica. La introducción de especies  $SO_4^{2-}$  estabilizan la fase metaestable tetragonal a temperaturas superiores a los  $700^\circ C$ , el promedio de los cristalitos es de  $95\text{\AA}$ .

Otros estudios realizados de RX sobre muestras de  $ZrO_2$  obtenidas a partir de  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  a diferente pH de síntesis, en muestras calcinadas a diferentes temperaturas y obtenidas a pH 6 cuando es calcinada  $350^\circ C$  tiene una fase tetragonal sin embargo al calcinarse a  $450^\circ C$  se presenta una mezcla de fases; la fase tetragonal es de mayor proporción seguida de la fase monoclinica. Cuando el sólido es obtenido a pH 12 y calcinado a  $450^\circ C$  se presenta la fase tetragonal, y la mezcla de fases tetragonal y monoclinica se presenta hasta la temperatura de los  $650^\circ C$ . Por lo que el incremento de pH de síntesis ocasiona un desplazamiento en la temperatura de calcinación para obtener la fase monoclinica.<sup>157</sup>

A diferencia de los autores anteriores, S. Narayanan y col.<sup>158</sup> obtuvieron  $ZrO_2$  a partir de la hidrólisis de  $ZrOCl_2$ , para los sólidos estabilizados a  $110^\circ C$  tienen un sólido amorfo, y al calcinarse a  $350^\circ C$  obtienen la forma cristalina de tipo cúbica con trazas del tipo monoclinica, con el incremento de la temperatura aumenta la fase monoclinica disminuyendo la fase cúbica a la temperatura de  $500^\circ C$ . Cuando esta muestra es sulfatada la fase cúbica aparece a los  $350^\circ C$ , el paso de la fase cúbica a la monoclinica solo se lleva a  $550^\circ C$ .

Anteriormente, T. Yamaguchi and K. Tanabe<sup>159</sup>, precipitaron una solución acuosa conteniendo  $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$  con amonio al 28% ó urea al 10%, los sólidos obtenidos se impregnaron con  $H_2SO_4$  y  $(NH_3)_2SO_4$ . Los resultados de XRD mostraron que los sólidos obtenidos sin sulfatar y calcinados a  $350^\circ C$  tiene características monoclinicas, aún después de calcinarse  $800^\circ C$ . Sin embargo cuando el sólido es sulfatado, independientemente del método de impregnación, presenta un estado amorfo, al tratamientos entre  $500-650^\circ C$  la fase cristalina corresponde al tipo tetragonal y sólo después de los  $800^\circ C$  se presenta una mezcla de fases cristalina de tetragonal y monoclinica.

*En esta parte del trabajo la técnica de Rietveld permitirá hacer ajustes a los espectros de rayos-x, para caracterizar muestras que se encuentran en forma de polvos, como es el caso nuestro. Esta técnica ha sido propuesta sobre la base de un modelo de un patrón de difracción de rayos-x y de neutrones, considerando la estructura cristalina, el arreglo del sólido desde el punto de vista experimental y el background. Los parámetros pueden ser refinados utilizando la técnica de minimización por mínimos cuadrados, los parámetros que pueden ser refinados son los siguientes:*

- Parámetros de celda.*
- Posiciones de átomos*
- Los factores de temperatura asociados con la vibración de los átomos*
- Promedio del microestiramiento*
- Concentraciones de fase*
- Ocupación del átomo, la cual se obtiene mediante el cálculo de la deficiencia catiónica o aniónica.*

## VII.2 Desarrollo experimental

El desarrollo experimental para la caracterización cristalina de las nanofases fue realizado por medio de una Difracción de R-X de polvos, y utilizando el método de refinamiento de Rietveld. Los patrones de difracción de R-X fueron determinados con radiación  $\text{CuK}_\alpha$ .

## VII.3 Resultados y discusión

### VII.3.1 Difracción de rayos-X sobre los geles de $\text{ZrO}_2$ y $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{-2}$

En la circonia sulfatada los iones sulfatos interactúan fuertemente con la matriz de circonia. La presencia de defectos se ven favorecidas en este tipo de óxidos con características nanocristalinos.

Utilizando la técnica sol-gel se han obtenido óxidos con características de nanofases, se ha encontrado que los catalizadores de hidrólisis y la temperatura de calcinación son determinantes en la obtención del tamaño de cristal así como la morfología y la deficiencia catiónica de la nanofase.<sup>160-161</sup>

Las muestras calcinadas a  $200^\circ\text{C}$  en lo general fueron amorfas. Un pico ancho corresponde a la fase amorfa que tiene alguna posición con respecto al pico principal de la circonia tetragonal(T), esto sugiere que el orden local en ambas fases fueron las mismas. También cuando las muestras son calcinadas entre  $300$  y  $350^\circ\text{C}$  son amorfas.

En general, las muestras presentan dos fases cristalinas (Figuras 7.3, 7.4, 7.5 y 7.6). Una fase tetragonal (T) con espacio grupal  $P4_2/nm$  cm, esta nanoestructura tiene tamaños de cristal que varía entre  $4$  y  $34$  nm, y la otra monoclinica (M).

Las Tablas 7.1 y 7.2 resumen los resultados experimentales de las difracciones de los Rayos-x para las diferentes muestras.

Tabla 7.1, *Circonia no sulfatada*, fases de composición y promedios del tamaño de cristal como una función del catalizador de hidrólisis y la temperatura.

Catalizador Hidrólisis	Temp de Calcinación °C	Tetragonal (wt%)	Monoclínica (wt%)	Tamaño de cristal*, Tetragonal (nm)	Tamaño de cristal*, Monoclínica (nm)
HCl	400	78(5)	22(4)	17(1)	4.1(2)
	600	35(1)	65(2)	24(1)	21(1)
	800	13(2)	87(3)	31(3)	31.1(8)
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	400	100	-	12.5(6)	
	600	90(1)	8.6(2)	22.0(5)	12.8(1)
	800	17(2)	82(3)	22(3)	29(1)
NH <sub>4</sub> OH	400	70(5)	30(6)	8.4(3)	5.8(5)
	600	45(2)	55(1)	20.7(8)	22(1)
	800	11.7(7)	88.3(7)	32(3)	34(1)

\* diámetro del cristal en nm

Tabla 7.2, *Circonia sulfatada*, fases de composición y promedios del tamaño de cristal como una función del catalizador de hidrólisis y la temperatura.

Catalizador Hidrólisis	Temp de Calcinación °C	Tetragonal (wt%)	Monoclínica (wt%)	Tamaño de cristal, Tetragonal (nm)	Tamaño de cristal Monoclínica (nm)
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	600	85(3)	15(3)	12.4(4)	12(2)
	800	9(2)	91(4)	21.9(8)	27.8(8)
HCl	600	-	-	-	-
	800	3.0(6)	97(3)	24(9)	30.3(8)
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	600	91(3)	8.7(2)	15.3(4)	10(1)
	800	66(2)	34(4)	28.4(1)	32(2)
NH <sub>4</sub> OH	600	-	-	-	-
	800	3.7(6)	96(3)	24(7)	29.5(7)

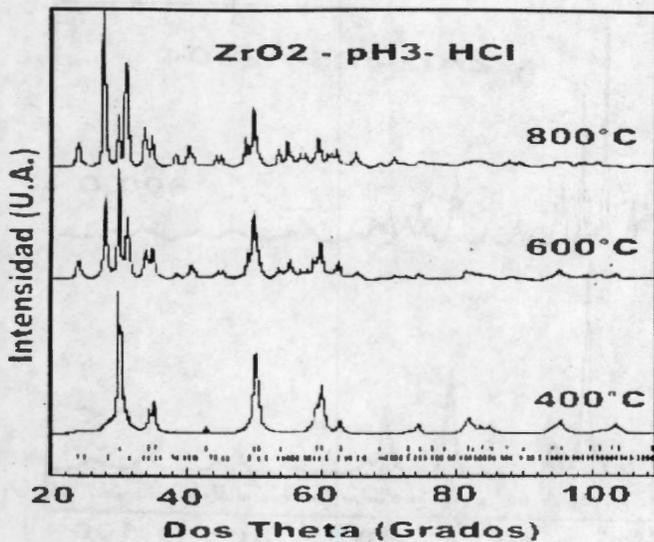


Figura 7.3.- Difractogramas de rayos-x, para el gel de ZrO<sub>2</sub>-pH3-HCl calcinado a 400, 600 y 800°C.

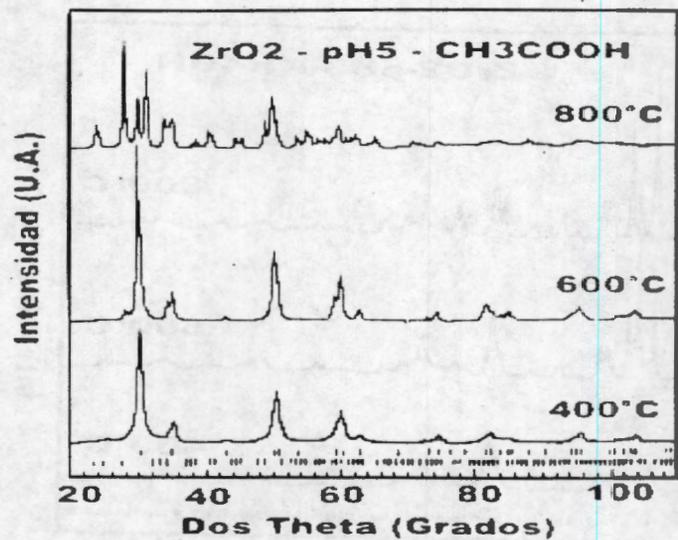


Figura 7.4.- Difractogramas de rayos-x, para el gel de ZrO<sub>2</sub>-pH5-Ac.Acético calcinado a 400, 600 y 800°C.

En la Figura 7.3, se muestran los difractogramas de rayos-x para el gel ZrO<sub>2</sub>-pH3-HCl calcinado a 400, 600 y 800°C, el gel calcinado a 400°C presenta propiedades cristalográficas predominantemente tetragonal (78%), y al incrementar la temperatura de calcinación a 600°C existe una mezcla de fases tetragonal(35%) y monoclinica, (65%). Finalmente a 800°C, la fase principal es la monoclinica (87%). El incremento de los tratamientos provoca un incremento en el tamaño del cristal tanto tetragonal como monoclinico, de 17 a 31 nm en los geles calcinados a 400 y 800°C, respectivamente.

En la Figura 7.4, se muestran los difractogramas de rayos-x para el gel ZrO<sub>2</sub>-pH5-Ac.Acético calcinado a 400, 600 y 800°C. los resultados muestran que el gel obtenido a pH5 posee alta estabilidad de la fase tetragonal del 100 al 90%, calcinado a 400 y 600°C. Cuando es calcinado a 800°C el mayor porcentaje de la fase corresponde a la monoclinica (82%) y el resto a la fase tetragonal. El incremento de la temperatura provoca crecimiento del cristal de 12 a 29nm.

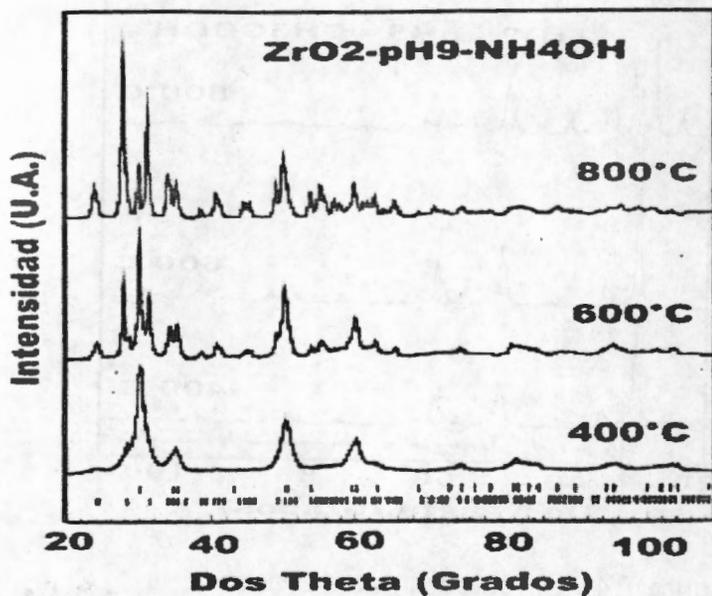


Figura 7.5.- Difractogramas de rayos-x, para el gel de ZrO<sub>2</sub>-pH9-NH<sub>4</sub>OH calcinado a 400, 600 y 800°C.

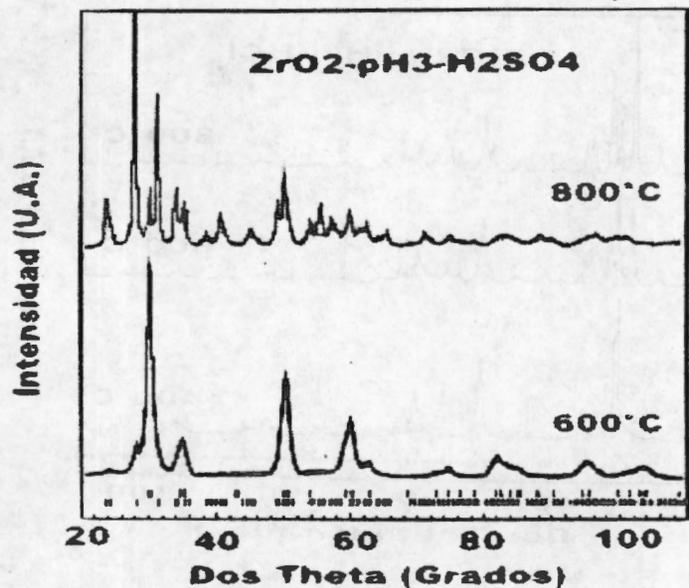


Figura 7.6.- Difractogramas de rayos-x, para el gel de ZrO<sub>2</sub>-pH3-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> calcinado a 600 y 800°C.

En la Figura 7.5, se muestran los difractogramas de rayos-x para el gel ZrO<sub>2</sub>-pH9-NH<sub>4</sub>OH calcinado a 400, 600 y 800°C, los resultados muestran que el gel calcinado a 400°C la fase predominante es la tetragonal (70%) y el resto monoclinica, cuando es calcinado a 600°C se presenta una mezcla de fases de la fase tetragonal y monoclinica, 45 y 55% respectivamente. Finalmente al calcinar a 800°C la fase predominante es la monoclinica (88%) y el resto tetragonal, este incremento de temperatura provoca un crecimiento del cristal, de 8.4 nm (400°C) a 32 nm para la fase tetragonal y de 5.8 nm (400°C) a 34 nm para la fase monoclinica.

En la Figura 7.6, se muestran los difractogramas de rayos-x para el gel ZrO<sub>2</sub>-pH3-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> calcinado a 600 y 800°C, los resultados muestran que el gel obtiene la fase cristalina hasta una temperatura de calcinación de los 600°C, la fase predominante es la tetragonal y sólo después de calcinarse a 800°C es obtenida una mezcla de fases, en donde predomina la fase monoclinica.

### Circonias Sulfatadas

Para las circonias obtenidas con diferentes catalizadores de hidrólisis HCl, Ac.Acético y  $\text{NH}_4\text{OH}$  que han sido sulfatadas con  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , ninguna logra cristalizar a temperatura inferior a los  $600^\circ\text{C}$ . Estos resultados difieren con los resultados obtenidos en las muestras de  $\text{ZrO}_2$  sin sulfatar, en donde la cristalización ocurre entre  $300$  y  $350^\circ\text{C}$ .

La muestra preparada con ácido acético y sulfatada (Figura 7.7) estabiliza la estructura tetragonal (91%) a  $600^\circ\text{C}$ . Sin embargo, cuando la muestra es calcinada a  $800^\circ\text{C}$  la concentración de la fase tetragonal desciende al 66%. Comparando con la muestra similar, a las mismas condiciones, pero sin sulfatar fue sólo del 17% de la fase tetragonal.

Según la Tabla 7.1 las muestras sin sulfatar calcinadas a  $600^\circ\text{C}$  preparadas con HCl y  $\text{NH}_4\text{OH}$  como catalizadores de hidrólisis, tienen diferentes fases de óxidos de circonio predominando la fase monoclinica y cuando son calcinadas a  $800^\circ\text{C}$  predomina la fase monoclinica. Pero cuando son sulfatados, el circonio, el oxígeno y el azufre reaccionan entre sí para producir una nueva fase amorfa estable hasta los  $600^\circ\text{C}$  y sólo al ser calcinada a  $800^\circ\text{C}$  se transforma esta interacción Zr-O-S para obtener ambas fases de circonia, tetragonal (3%) y monoclinica (97%). Esta transformación está relacionada con una menor masa entre  $600$  y  $800^\circ\text{C}$ , debido a la eliminación de  $\text{SO}_4^{-2}$  después de los  $600^\circ\text{C}$ .

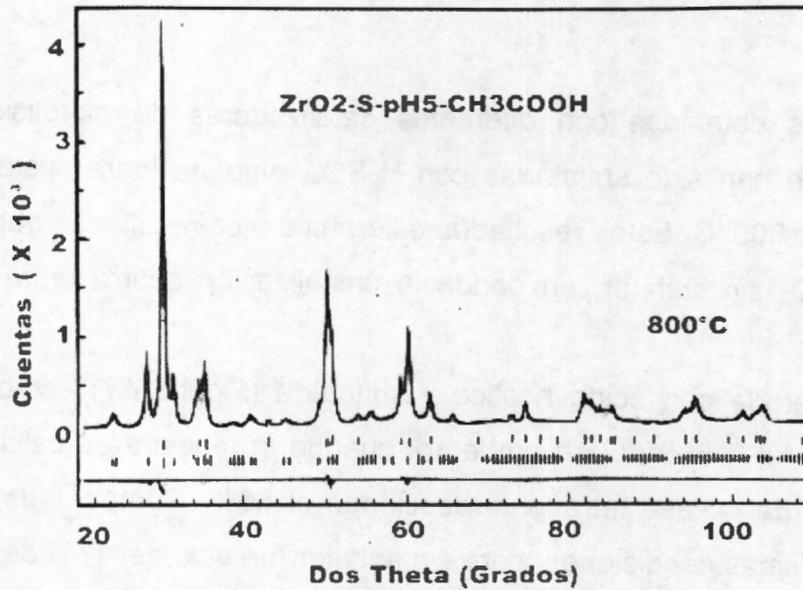


Figura 7.7 Difractograma de rayos-x para la muestra de  $ZrO_2-S-pH5-CH_3COOH$ , calcinada a  $800^\circ C$ .

### VII.3.2 Difracción de rayos -x sobre $SiO_2-ZrO_2$ a pH3

La Figura 7.8, muestra el difractograma para la muestra de  $AlcSiZrO_2-pH3-HCl$  (a), calcinada en aire a  $800^\circ C$  por 12 horas, mostrando que a estas condiciones son totalmente amorfas. Las muestras sulfatadas  $AlcSiZrO_2-S-pH3-HCl$  (b), también, muestran difractogramas de sólidos amorfos.

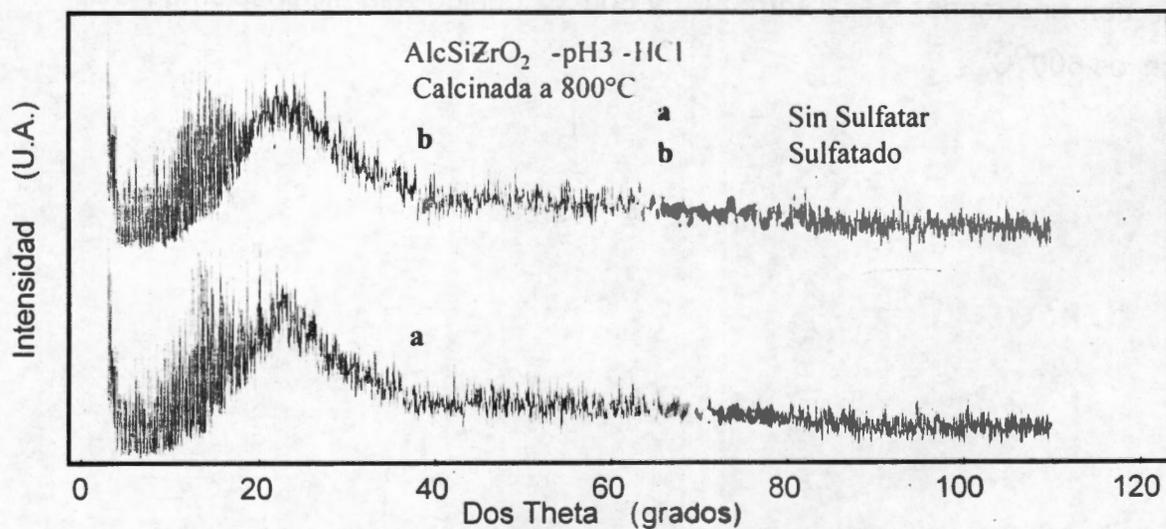


Figura 7.8 Difracción de R-X para las muestras de a)  $AlcSiZrO_2-pH3-HCl$  y b)  $AlcSiZrO_2-S-pH3-HCl$ , calcinadas a  $800^\circ C$ .

La Figura 7.9, muestra los difractogramas de RX para  $\text{AcAcSiZrO}_2\text{-pH3-HCl}$  (a), y de  $\text{AcAcSiZrO}_2\text{-S-pH3-HCl}$  (b), ambos difractogramas corresponden a muestras amorfas

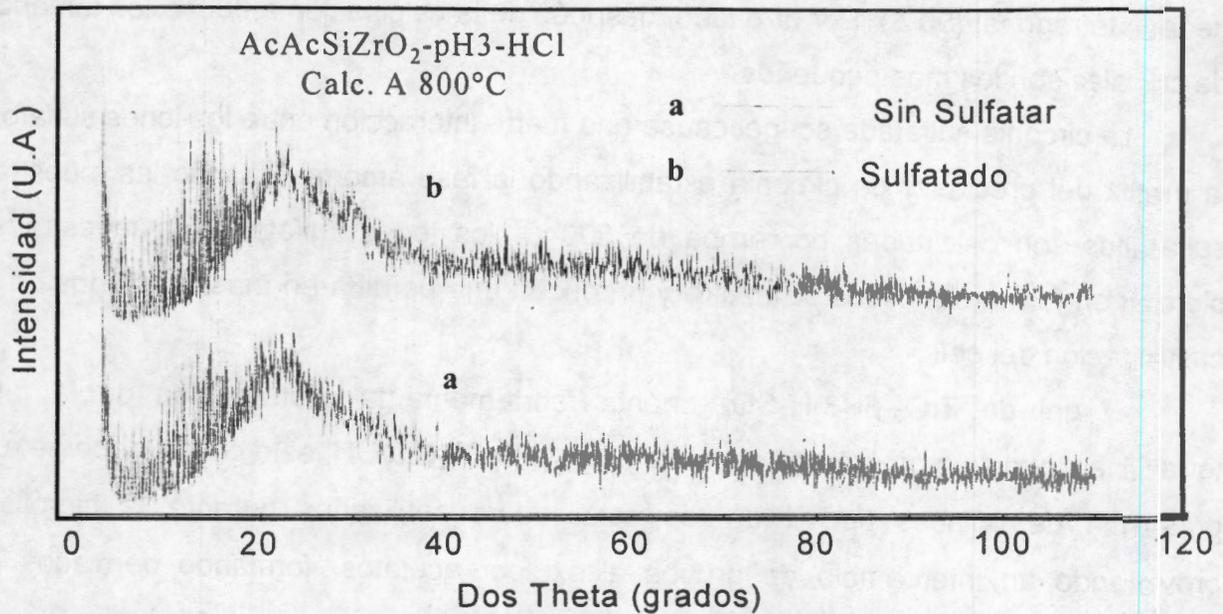


Figura 7.9 Difracción de R-X para las muestras de  $\text{AcAcSiZrO}_2\text{-pH3-HCl}$  y  $\text{AcAcSiZrO}_2\text{-S-pH3-HCl}$ , calcinadas a  $800^\circ\text{C}$ .

Las muestras de las Figuras 7.8 y 7.9 son amorfas, debido a que el  $\text{ZrO}_2$  se encuentra altamente disperso en la red del  $\text{SiO}_2$  evitando la formación de cristalitas de  $\text{ZrO}_2$ .

Los resultados concuerdan con J.Campaniello y col.<sup>162</sup> quienes han postulado un diagrama de la formación de las fases cristalinas en los sistemas  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  al 25, 50 y 75 mol de  $\text{ZrO}_2$ , encontrando que a menor contenido de  $\text{ZrO}_2$  el gel amorfo cristaliza a una temperatura de los  $1000^\circ\text{C}$  hacia la fase tetragonal; a un mayor contenido mol de  $\text{ZrO}_2$  las fases cristalinas están presentes a una temperatura de calcinación de  $800^\circ\text{C}$ .

#### VII.4 Conclusiones

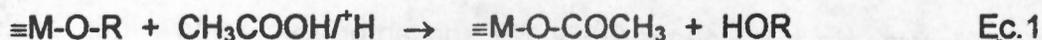
Los geles de circonia calcinadas a temperaturas menores a los  $300^\circ\text{C}$  son muestras amorfas en el orden local. La fase amorfa cristaliza en las nanofases tetragonal y monoclinica. En general los cristales de la fase monoclinica tienen un

mayor tamaño. Calcinando las muestras a altas temperaturas se transforma la fase tetragonal a monoclinica.

La circonia obtenida a pH5 orienta a la obtención de la fase tetragonal en el gel calcinado a 400°C, y aún cuando es calcinado a 600°C es alto su porcentaje a circonia de fase tetragonal (90%). Por otro lado, después de la calcinación a 800°C los tamaños de cristales son los más pequeños.

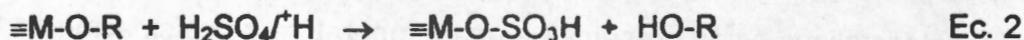
La circonia sulfatada sol-gel causa una fuerte interacción entre los iones sulfato y la matriz del precursor de circonia estabilizando la fase amorfa. Cuando las muestras sulfatadas son calcinadas por arriba de 500°C, los iones sulfato de la muestra se pierden en forma de óxidos de azufre y producen una pérdida en masa seguidos de la cristalización del gel.

El gel de  $ZrO_2$ -pH3- $H_2SO_4$  orienta fuertemente la cristalización de la fase tetragonal, lo mismo ocurre con el gel de  $ZrO_2$ -pH5- $CH_3COOH$ ; esto podría deberse a la presencia de enlaces tipo  $\pi$  de los catalizadores utilizados durante la hidrólisis, provocando un intercambio de grupos alcoxi por acetatos, formando derivados de acetato tipo metálico (de Zr) es decir;

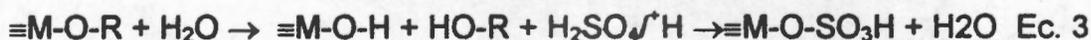


Esto explicaría porque los soles tienen mayores tiempos de gelificación durante el proceso de síntesis.

La presencia de  $H_2SO_4$  durante la gelificación, y la posible sustitución de una especie del radical alcóxido por un grupo sulfato provoca probablemente la orientación del gel para la obtención de la fase cristalina tetragonal durante su calcinación, es decir;



ó también podría ser el siguiente equilibrio:



Experimentalmente es más probable el tercer equilibrio (Ec3), puesto que la reacción no se inicia hasta que se adiciona  $H_2O$ , y sin ésta no se inicia la hidrólisis.

Sin embargo, con los catalizador de hidrólisis HCl ó NH<sub>4</sub>OH, se presenta una sustitución de los radicales alcoxi (R-O<sup>-</sup>) por grupos hidroxí (OH), esto implica la ausencia de grupos de gran tamaño que causen algún efecto estérico y de orientación cristalográfico, como consecuencia es obtenida una mezcla cristalina de estructuras tetragonal y monoclinica. La alta selectividad estructural se logra sólo hasta una temperatura de calcinación de los 800°C, obteniendo la estructura monoclinica.

## Conclusiones Generales

En este trabajo, se ha demostrado que durante la síntesis de los materiales utilizando el método sol-gel, los catalizadores de hidrólisis tienen un efecto sobre el gel final que se obtiene, además de modificar la velocidad de gelación. Por otro lado, el n-butóxido de circonio presenta una mayor velocidad de condensación, y el TEOS presenta una mayor velocidad de hidrólisis. Estos cambios en las velocidades de gelación afectaron las propiedades texturales y estructurales de los materiales obtenidos.

En los estudios de TGA-DSC para las muestras de  $ZrO_2$ ; se observó la pérdida de solventes a bajas temperaturas y una fuerte deshidroxilación cercana a los  $300^\circ C$ , seguida de la obtención de la fase cristalina tetragonal y corroborado por DRX. En los mismos geles sulfatados ( $ZrO_2-S-...$ ) se retienen las características amorfas cerca de los  $600^\circ C$ , la deshidroxilación seguida de la pérdida de los grupos sulfatos provoca la obtención de la fase cristalina tetragonal, principalmente. Los sistemas de  $SiZrO_2-...$  no muestran señales exotérmicas que indiquen la formación de fases cristalinas, esto es comprobado por DRX. En estos mismos sistemas sulfatados ( $SiZrO_2-S-...$ ) se observan pérdidas en masa a temperaturas inferiores a los  $600^\circ C$  debido a la pérdida parcial de los sulfatos. Por DRX se determinó que los geles de  $ZrO_2$  obtenidos son amorfos, y en función de los tratamientos térmicos evolucionan a la fase tetragonal, coexistiendo con la fase monoclinica a la temperatura de calcinación de  $400^\circ C$ , pasando casi en su totalidad a la fase monoclinica a  $800^\circ C$ . En el caso de las circonias sulfatadas la presencia de los sulfatos inhibe la cristalización y sólo hasta que se pierde por el efecto

térmico se obtienen las fases cristalinas; con mayor porcentaje la fase tetragonal del  $ZrO_2$  a  $600^\circ C$ , y que evoluciona a la fase monoclinica al calcinarse a  $800^\circ C$ .

Las áreas obtenidas para el  $ZrO_2$  son bajas y mejoran ligeramente al aumentar la temperatura de calcinación entre  $400$  y  $600^\circ C$ , con el proceso de sulfatación son modificadas las propiedades texturales de los geles (áreas, isothermas, diámetro de poro). En los sistemas  $AlcZrSiO_2$ ... se obtienen grandes áreas que son afectadas por el pH de la hidrólisis durante la síntesis: el incremento de pH durante la hidrólisis conduce a una disminución en el área. Para los sistemas  $AcAcSiZrO_2$ ... se observa un efecto inverso. En ambos sistemas a pH3 son obtenidos materiales microporosos cuando son calcinados a  $200^\circ C$ , pero con el incremento de temperatura durante el proceso de calcinación evolucionan a materiales mesoporosos con isoterma de tipo IV; en los sistemas  $AcAcSiZrO_2-S$ ... se incrementan sus capacidades de adsorción y en los sistemas  $AlcSiZrO_2-S$ ... son modificadas sus morfologías obteniendo lazos de histéresis más amplios.

En la reacción de deshidratación de isopropanol, a  $150^\circ C$ , los geles de  $ZrO_2$  calcinados a  $400^\circ C$  presentan baja actividad ( $10^{-9}$  mol/g) y sólo sitios de tipo ácido, las mismas muestras al ser sulfatadas por impregnación de  $H_2SO_4$  se incrementa en dos órdenes la velocidad de reacción y tres para el caso de las sulfatadas "in situ". En los sistemas  $AlcSiZrO_2$ ... la velocidad se ve influenciada por el área, a menor área menor velocidad. Sin embargo en los sistemas  $AcAcSiZrO_2$ ... no se observa una influencia del área en las velocidades de reacción, cuando estos geles han sido sulfatados se observa un incremento de dos ordenes en las velocidades de reacción manteniendo una velocidad en función recíproca con el área. Durante la reacción de deshidratación

del 2-butanol, en los geles sulfatados muestran una disminución de la selectividad a 1-buteno entre el 8 y 9%, incrementando la selectividad a trans 2-buteno, esto quedaría explicado por el incremento de los sitios tipo Lewis ocasionado por la presencia de los iones sulfato. Ahora el sistema  $ZrO_2$  y  $SiZrO_2$ ... tienen orden de reacción de  $10^{-9}$  y  $10^{-7}$  mol/g respectivamente, y cuando son sulfatados se incrementan los ordenes de reacción a  $10^{-6}$  y  $10^{-5}$  mol/g respectivamente. Esto es una mejoría notable en la acidez en los sistemas mixtos. Los sistemas obtenidos "in situ" superan en velocidad a los sistemas impregnados con  $H_2SO_4$ , en un orden de reacción.

En los estudios de FTIR se observó la presencia de residuos orgánicos a  $200^\circ C$ . Además existe la presencia de bandas que evolucionan con los tratamientos térmicos en la región entre  $1000$  y  $200\text{ cm}^{-1}$  y probablemente se deba a la obtención de las fases cristalinas en el  $ZrO_2$ . Cuando el  $ZrO_2$  es sulfatado se observan bandas de flexión y alargamiento de grupos hidroxilos en muestras calcinadas entre  $200$  y  $600^\circ C$ , esto indica que los grupos hidroxilos ( $-OH$ ) son coordinados fuertemente por los sulfatos presentes en el sólido. La presencia de bandas bien definidas en las muestras sulfatadas "in situ" ( $1390$ ,  $1375$ ,  $900\text{ cm}^{-1}$ ) indica que el sulfato está anclado en la red y en las muestras obtenidas por impregnación sólo se encuentra en la superficie ya que sólo se observan hombros amplios no definidos. Por otro lado, para los sistemas  $SiZrO_2$ ... se observó que el incremento térmico, el pH y el proceso de sulfatación provoca un desplazamiento de las vibraciones Si-O a mayores números de onda, y un mayor desplazamiento se observa en las muestras sulfatadas esto indicaría una separación del  $ZrO_2$  de la red de  $SiO_2$  por efecto del sulfato, esto también explicaría porque las vibraciones Zr-O se observan mejor en las muestras sulfatadas. Las banda a

665  $\text{cm}^{-1}$  en las muestras sulfatadas de  $\text{SiZrO}_2$ -... son las vibraciones que son asignadas a vibraciones de los posibles enlaces Si-S-Zr-O los cuales se pierden cuando se calcina a 400°C. Sin embargo estas vibraciones no están presentes en los sistemas Zr-O-S-.... Los sistemas  $\text{SiZrO}_2$ -... sulfatados "in situ" no modifican sus números de onda vibracional cercanos a 1088  $\text{cm}^{-1}$  que corresponde al enlace de Si-O indicando que la incorporación del  $\text{ZrO}_2$  a la red de  $\text{SiO}_2$  es mejor y más estable, frente a los cambios térmicos.

Los estudios de UV-Vis demostraron que el  $\text{ZrO}_2$  posee un comportamiento dieléctrico, cuando los materiales son calcinados a altas temperaturas presentan absorción de radiación UV causada por los defectos originados por la deshidroxilación térmica del gel, generando deficiencias de carga. Los sistemas  $\text{SiZrO}_2$ -... muestran un mayor comportamiento dieléctrico mostrando una pequeña absorción en la región de alta energía del ultravioleta.

## Líneas Futuras de Investigación

Sobre las posibles directrices futuras de la investigación en este tema y en base a los estudios presentados en esta tesis sobre los materiales  $\text{ZrO}_2$  y  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ , se pueden enumerar como sigue:

- a.- Dopar al  $\text{ZrO}_2$  con diferente concentración de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , durante el proceso de gelificación, para saber en que momento se encuentra una máxima acidez, y como se van afectar las propiedades texturales y estructurales en el  $\text{ZrO}_2$ .
- b.- Sintetizar  $\text{ZrO}_2$  vía sol-gel, y calcinar parte del gel a la temperatura de 300, 400, 600 y 800°C. El gel estabilizado a diferentes temperaturas doparlo con  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , con el fin de realizar estudios sobre la retención o modificación de las posibles estructuras, ocasionado por la inserción de los iones  $\text{SO}_4^{2-}$ .
- c.- Probar diferentes precursores del catalizador de hidrólisis; considerando a los ácidos orgánicos para comprobar y/o rechazar la hipótesis del efecto estérico sobre la orientación en las propiedades cristalográficas en el  $\text{ZrO}_2$ .
- d.- Dopar los sistemas  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ , a diferentes concentraciones de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , para estudiar la posibilidad de obtener una máxima acidez del material.
- e.- Obtener materiales al 10, 20, 30, 40 y 50% en  $\text{ZrO}_2$ , buscando obtener  $\text{ZrO}_2$  superficial, y hacer un estudio de sulfatación con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a diferentes concentraciones. Además como son afectadas sus propiedades texturales y cristalográficas al sulfatarse.
- f.- Realizar estudios termogravimétricos TPR y TPO, para saber a que temperaturas se reduce y se oxida el  $\text{SO}_4^{2-}$ , así como hacer un estudio por medio de estas técnicas sobre las posibles diferencias en los métodos de sulfatación.

## Bibliografía

- <sup>1</sup> K. Tanabe, M. Misono, Y. Ono, H. Hattori, **New Metal Solid Acids and Bases**, ELSEVIER, 1989, pp 109.
- <sup>2</sup> F. Perdomo L., P. De Lima-Neto, M.A. Aegerter, L.A. Avaca, **J. Sol Gel Sci. And Tech**, 15, 87-91(1999)
- <sup>3</sup> R. Gómez, T. López, X. Bokhimi, E. Muñoz, J.L. Boldu and O. Novaro, **J. Sol-Gel Sci. Tech** 11, 309 (1998)
- <sup>4</sup> P. Chigna, G. Spinelo, U. Anselmi-Tamburini, F. Maglio, M. Dapiaggio, G. Spina and L. Gianchi, **J. Am. Chem. Soc.** 121, 301-307(1999)
- <sup>5</sup> W.S. Epling and G.B. Hoflund, **J. Catal.** 182, 5-12 (1999)
- <sup>6</sup> K. Eguchi, T. Kondo, T. Hayashi, H. Arai, **Appl. Catal. B: Environmental** 16, 67-77(1998)
- <sup>7</sup> A.F. Bedilo, V.I. Kim, and A.M. Volodin, **J. Catal.** 176, 294-304 (1998)
- <sup>8</sup> A.N.J. Van Keulen, K. Seshan, J.H.B.J. Hoebink and J.R.H. Ross, **J. Catal.** 166, 306-314(1997)
- <sup>9</sup> M. Daturi, C. Binet, S. Bernal, J.A. Pérez-Omil and J. C. Lavalle, **J. Chem. Soc. Faraday Trans.** 94(8), 1143-1147(1998)
- <sup>10</sup> R.A. Marr, D.R. Baker, A.J. Vreugdenhil, A.E. Williams-Jones, **J. Non-Crys. Solids.** 243, 175-184 (1998)
- <sup>11</sup> H.K. Mishra, K.M. Parida, **Appl. Catal. A: General** 184, 219-229 (1999)
- <sup>12</sup> G.K. Chuah et al, **Appl. Catal. A: General** 145, 267-284
- <sup>13</sup> G.K. Chuan, S. Jaenicke, **Appl. Catal. A: General** 163, 261-273(1997)
- <sup>14</sup> G.K. Chuah, S. Jaenicke, and B.K. Pong, **J. Catal.** 175, 80-92 (1998)
- <sup>15</sup> A.S. Ivanova, G.M. Alikina, L.P. Solovyova, V.P. Ivanov, S.N. Trukhan and V.A. Sadykov, **React. Kinet. Catal. Lett** 59, No 1, 125-133(1996)
- <sup>16</sup> C.-K. Loong, P. Thiyagarajan, J.W. Richardson Jr, M. Ozawa and Suzuki, **J. Catal.** 171, 498-505(1997)
- <sup>17</sup> J. Xiao, J. Xu, Y. Wu, Z. Gao, **Appl. Catal. A: General** 181, 313-322(1999)
- <sup>18</sup> M. Hino, K. Arata, **Catal. Lett.** 34, 125 (1996)
- <sup>19</sup> M. Hino, K. Arata, **J. Chem. Común**, 1259 (1988)
- <sup>20</sup> M. Hino, K. Arata, **Appl. Catal. A: General** 169, 151-155(1998)
- <sup>21</sup> V.I. Parvulescu, H. Bonnemann, V. Parvulescu, U. Endruschat, A. Rufinska, Ch. W. Lehmann, B. Tesch, G. Poncelet, **Appl. Catal. A. General** 214, 273-287(2001)
- <sup>22</sup> D.F. Stec, R.S. Maxwell and H. Cho, **J. Catal.** 176, 14-24(1998)
- <sup>23</sup> W. Stichert and F. Schuth, **J. Catal.** 174, 242-245(1998)
- <sup>24</sup> M.A. Risch, E.E. Wolf, **Appl. Catal. A: General** 172, L1-L5 (1998)
- <sup>25</sup> M.T. Tran, N.S. Gnep, G. Szabo, M. Guisnet, **Appl. Catalysis A: General** 171, 207-217 (1998)
- <sup>26</sup> B.-Q. Xu, and W.M.H. Sachtler, **J. Catal.** 167, 224-233(1997)
- <sup>27</sup> J. Mrowiec-Bialon, L. Pajak, M. Marczewki, A. Lachowki and A.B. Jarzebski, **Polish J. Chem.**, 73, 805-811(1999)
- <sup>28</sup> A.F. Bedilo and K. Klabunde, **J. Catal.**, 176, 448-458(1998)
- <sup>29</sup> C. Stocker, A. Baiker, **J. Non-Crys. Solids** 223, 165-178 (1998)
- <sup>30</sup> R. Gómez T. López, K. Bokhimi, E. Muñoz, J.L. Boldú and O. Novaro, **J. of Sol Gel Sci. And Tech.** 111, 309-319(1998)
- <sup>31</sup> D.A. Ward and E.I. Ko, **J. Catal.** 157, 321-333(1995)
- <sup>32</sup> X. Bokhimi, A. Morales, O. Novaro, M. Portilla, T. López, F. Tzompantzi and Gómez, **J. Solid. State Chem.** 135, 28-35(1998)
- <sup>33</sup> H. Armendariz, B. Coq, D. Tichit, R. Dutartre and F. Figueras, **J. Catal.** 173, 345-354(1998).
- <sup>34</sup> O. Stachs, TH. Gerber. and V. Petrov, **J. Sol Gel Sci. And Technology** 15, 23-30 (1999)
- <sup>35</sup> J. Mrowiec-Bialon Ob. Cit.
- <sup>36</sup> H. Hirashima, C. Kojima, K. Kohama, H. Imai, V. Balek, H. Hamada, M. Inaba, **J. Non-Cryst. Solids** 225, 153-156(1998)
- <sup>37</sup> M. Nogami, **J. Non-Cryst. Solids** 178, 320-326(1994)
- <sup>38</sup> T. López, J. Navarrete, R. Gómez, O. Novaro, F. Figueras and Armendariz, **Appl. Catal. A** 125, 217(1995)
- <sup>39</sup> R. Gómez, F. Tzompantzi, T. López and O. Novaro, **React. Kinet. Catal. Lett**, 53, No 2, 245-251 (1994)
- <sup>40</sup> L.M. Eshelman, A.M. de Jong and J.W. Niemantsverdriet, **Catal. Lett.** 10, 201-210(1991)
- <sup>41</sup> J.B. Miller, S.E. Rankin and E.I. Ko, **J. Catal.** 148, 673-682(1994)
- <sup>42</sup> M. Nogami, **J. Non-Crystalline Solids** 178, 320-326 (1994)
- <sup>43</sup> S. Damiyanova, P. Grange and B. Delmon, **J. Catal.** 168, 421-430(1997)

- <sup>44</sup> X.Que, Y.Z.Hou, Y.L.Lam, Y.C.Chan, S.D.Cheng, Z.Sun and C.H.Kam, *J. Sol-Gel Sci. and Tech.* 18, 77-83(2000).
- <sup>45</sup> T.Blasco, A. Corma, M.T.Navarr and J. Pérez-Pariente, *J. Catal.* 156, 65(1995)
- <sup>46</sup> S. Gontier and Toel, A: *Appl. catal* 143, 125 (1996)
- <sup>47</sup> C. Palazzi, L.Oliva, M.Signoreto and Strukul, *J. Catal.* 194, 286-293(2000)
- <sup>48</sup> L.C. Klein *Ann. Rev. Mater. Sci.*, 15,227 (1985)
- <sup>49</sup> C.J.Brinker and G.W.Scherer, *Sol-gel Science*, Academic Press, New York 1990.
- <sup>50</sup> C.J.Brinker and G.W.Scherer (Ob.Cit)
- <sup>51</sup> J. Mrowiec-Bialon, L. Pajak, A.I. Lachowski and Malinoswki, *J. Langmuir*, 13, 6310 (1997)
- <sup>52</sup> G.M.Pajonk, *Appl. Catal.*, 72., 217(1991)
- <sup>53</sup> M. Schneider and A. Baiker, *Catal. Rev. Sci.Eng.* 37., 515(1995)
- <sup>54</sup> J. Mrowiec-Bialon, L.Pajak, M.Marczewski, A.Lachowski and A.B.Jarzebski Polishi, *J. Chem.*,73, 805-811(1999).
- <sup>55</sup> H. Hiroshima, Ch Kojima, K.Kohama, Hiroaki Imai, V.Balek, H.Hamada, M. Inaba, *J. of Non-Crystal. Solids* 225 (1998) 153-156.
- <sup>56</sup> C. Stöcker, A. Baiker, *Non-Crystalline Solids.*, 223, (1998) 165-178
- <sup>57</sup> C. Stöcker, A. Baiker., Ob. Cit.
- <sup>58</sup> D.C. Bradley, R.C. Mehrotra and D.P.Gaur; *Metal Alkoxides*, Academic Press, New York (1978)
- <sup>59</sup> D.R. Ulrich, *J. Non-Cryst. Solids.*, 100, (1988) 176
- <sup>60</sup> M. Hino, S. Kobayashi, and K. Arata, *J. Am. Chem. Soc.* 101, 6439 (1979).
- <sup>61</sup> K. Tanabe, H. Hattori, T Yamaguchi, *Crit. Rev. Surf. Chem.* 1, 1 (1990).
- <sup>62</sup> K. Tanabe, H. Hattori, T. Yamaguchi, *Crit. Rev. Surf. Chem.* 1, 1 (1990).
- <sup>62</sup> C. Morterra, G. Cerrato, Emanuel and V. Bolis, *J. Catal.* 142, 349(1993).
- <sup>63</sup> F.R. Chem, G. Coudurier, J.-F Joly and J.C. Vedrine, *J. Catal.* 143, 616(1993).
- <sup>64</sup> R.A. Comelli, C.R.Vera and J.M. Parera, J.M, *J. Catal.*, 151, 96(1995).
- <sup>65</sup> D.A.Ward and E.I. Ko, *J. Catal.*, 157, 321-333(1995).
- <sup>66</sup> *Recommendations for Nomenclature of Thermal Analysis* (London:IUPAC), (1972).
- <sup>67</sup> E. Iglesia S.L., Soled and G.M.Kramer, *J. Catal.*,144, 238-253(1993)
- <sup>68</sup> D.A.Ward and E.I.Ko, *J. Catal.* 157, 321-333 (1995).
- <sup>69</sup> J.R.Sohn and H.W.Kim, *J. Mol. Catal.*, 52, 361-374(1989).
- <sup>70</sup> C.Morterra, G. Cerrato, D.Di Ciero, M. Signoreto, F.Pinna and Strukul, *J. Catal.* 165, 172-183(1997).
- <sup>71</sup> T.López, M.Asomoza, and R. Gómez., *Thermochemica Acta.*, 223., 233-240(1993).
- <sup>72</sup> S.J.Gregg and K.S.W.Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic Press., Second Edition
- <sup>73</sup> S.J.Gregg and K.S.W.Sing, pp249, Ob.cit.
- <sup>74</sup> R.M. Barrer, *J. Colloid Interface Sci*, 21, 415(1966).
- <sup>75</sup> S.J.Gregg y K.S.Singg, pp. 287. Ob.cit.
- <sup>76</sup> S. J.Gregg y., K. S. W. Sing, Ob.cit.
- <sup>77</sup> D.H. Everet, M.B.E., *Colloid Science, The Chemical Society Burlington House, London. V1, Adlar & Son Ltd*, 1973.
- <sup>78</sup> S. J. Gregg and K.S.W Sing, Appendix, Ob.cit.
- <sup>79</sup> J.C. Arnell and H.L. Mc Delmott H. L, in " *Proceedings of the second international congress on surface activity*", II P 113. Butterworths, London (1975)
- <sup>80</sup> *J. Materials Science Letters* 12, 995-997 (1993)
- <sup>81</sup> C.P. Bezoukhanova, Y.A. Kalvachev, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 36(1), 125-143(1994)
- <sup>82</sup> J.P.Damon, J.M.Bonnier and B.Delmon, *J.Colloid and Inter. Sci.*, V 55, No 2, May(1976)
- <sup>83</sup> B.H. Davis and W.S. Brey, Jr, *J. Catal.* No 1, 81-92(1972)
- <sup>84</sup> B.H. Davis, *J.Org.Chem.*, 31, 1240(1972)
- <sup>85</sup> A. Corma, V. Fornes and F.Rey, *J. Catal.* 148. 205-112(1994)
- <sup>86</sup> A. Gervasini and A.Auroux, *J. Catal.*, 131, 190-198(1991),
- <sup>87</sup> A.Gil, P.Ruiz, B.Delmon, *J. Catal.* No 159, 496-499(1996)
- <sup>88</sup> P.Berteau and Van Gysel, *Appl. Catal.* 70, 307-323(1991)
- <sup>89</sup> R.W. Martman and L.J. vande Griend, *J. Catal.* 20, 238(1971).
- <sup>90</sup> E. Besoain, *Mineralogía de Arcillas de Suelos*, Instituto Interamericano de Cooperación para la Agricultura, San José de Costa Rica, 1985, pp 332)

- 91 K. Tanabe, *New Solid Acids and Bases*, Elsevier., Amsterdam, oxford, New York, Tokio, 52 (1989)
- 92 E. Iglesia, L. Soledad and G.M.Kramer, *J. of Catal.* 144, 238-253(1993),
- 93 A.M.Yousset, L.B.Khalil and B.S.Girgis, *Appl. Catal. A: General* 81, 1-13(1992).
- 94 Ai M.,*Bull. Chem.Soc.*, JPN, 49, 1328(1976)
- 95 Ai M. and Ikawa T, *J. Catal.*40, 203(1975)
- 96 H.O.T.Hayakawa, M.Shimizu and K.Takeira, *Appl. Catal.*77, 133-140(1991)
- 97 B. Delmon and J.T. Yates, *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, 1989, 79-86
- 98 A.M. Armendia V. Borau. C. Jiménez, J. M. Marinas Porras and F.J. Urbano, *J. Catal.* 1996, 161, 829-838.
- 99 H. Knozinger, B. Horst and K. Kochloefl, *J. Catal.* 1972, 24, 57-68
- 100 E.C. Decanio, V. Nero, and W.J. Bruno, *J. Catal.* 1992, 135, 449-457
- 101 L.A.Boot, A.J.van Dillen, J.W.Geus and F.R. van Burent, *J. Catal.*, 163, 195-203(1996)
- 102 S. Fuentes, F. Figueras, R. Gómez, *J. Catal.* 68, 415(1981).
- 103 S. Khang and O. Levespiel, *Ind. Eng. Chem. Fund.* 12, 185(1973)
- 104 T. López, P.Bosch, M.Asomoza and R.Gómez, *J. Catal.* 133, 247-259(1992)
- 105 T. López, A.López-Gaona, and R.Gómez., *Langmuir*, Vol.6, No8, 1990.
- 106 M.-T. Tran, N.S.Gnep, G.Szabo, M.Guisnet., *Appl. Catal. A: General* 171, 207-217(1998)
- 107 C. Morterra, G.Serrato, S.Di Ciero, M. Signoretto, F. Pinna and G.Strukul, *J. Catal.*, 165, 172-183 (1997).
- 108 J.R. Sohn and H.W.Kim, *J. Mol. Catal.* 52, 361-374(1989).
- 109 K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 3er edtn. Wiley, New York, 1978, p. 241.
- 110 R.A. Marcus and J.M. Fresco, *J. Chem. Phys.*, 27(1957)564.
- 111 R.L. Parfitt and R. St.C. Smart, *J.Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, 73(1977)796.
- 112 N.B Colthop, L.H.Daly and S.E. Wilberdey, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, Academic Press, New York, 1964.
- 113 J.R. Sohn and H.W.Kim., Ob. Cit.
- 114 C. Morterra, G.Cerrato and V. Bolis, *Catal. Today.*, 17, 505-515(1993).
- 115 J.S. Lee and D.S. Park, *J. Catal.* 120, 46 (1989).
- 116 J.R. Sohn and H.W.Kim, *J.Mol.Catal.* 52, 361, (1989).
- 117 T.Jin., M. Machida, T.Yamaguchi, and K. Tanabe, *Inorg. Chem.*, 23, 4396 (1984)
- 118 T.Yamaguchi, T.Jin, and K. Tanabe, *J. Phys. Chem*, 90, 3148 (1986).
- 119 T.Jin, T. Yamaguchi and K. Tanabe, *J. Phys. Chem*, 90, 4794 (1986).
- 120 K. Arata, *Advances in Catalysis.*, D.D.Eley H. Pines and P B. Weisz, Eds., Vol.38, p. 165., Academic,Press, New York, 1990
- 121 K. Tanabe, H.Hattori and T. Yamaguchi, *Crit. Rev. Surf. Chem.*, 1, 1(1989).
- 122 Cruz Isidoro, Tesis maestria, UAM-I pp. 8 (1993).
- 123 E. Flaningen, in J.A.Rabo (editor), *Zeolite Chemistry and Catalysis*, ACS Monograph 171, Am. Chem. Soc. Washington D.C. 1976.
- 124 H.J.M. Bosman, E.C. Kruissink, J.Van Der Spoel and F.Van der Brink, *J. Catal.* 148 (1994) 660.
- 125 A.B.P. Lever, *Inorganic Electronic Spectroscopy*, Second Edition, Elsevier, 1984, pp.161.
- 126 M. Schiavello, editor, *Photocatalysis and Environment Trends and Aplications.*, Kluwer Academic Publishers, (Series C: Mathematocal and Physical Sciences- Vol 237) 1988),.pp 230.
- 127 Jean-Daniel Chatelain, *VII Dispositifs a Semiconducteur*, Ed. Georgi, 1987.
- 128 W.S. Struve, *Fundamentals of Molecular Spectroscopy*, Wiley, New York, 1989.
- 129 P.W. Atkins, *Molecular Quantum Mechanics*, 2<sup>nd</sup> Ed, Oxford University Press, Oxford. 1983.
- 130 W.S.Struve, Ob. Cit.
- 131 H.Gerischer, D.F.Ollis and H.Al-Exabi, In *Photocatalytic Treatment of Water and Air*, Ed. Elsevier, Amsterdam, 1993.
- 132 E.H.Rhoderick and R.H.Williams, *Metal-Semiconductor* , 2<sup>nd</sup>, Ed. Oxford University Press, New York, 1988.
- 133 R.W. Matthews , *Mat.Res.* 25, 1169-1176 (1987)
- 134 D.F.Ollis, *Enviroment Sci. Technol.* 19, 480, (1985)
- 135 A. Sclafani, M.N. Mozzanega and P.Pichat, *J. Photochem. Photobiol. A:Chem*, 59, 181 (1991)
- 136 A.Henglein, *J. Phys. Chem.*, 86, 2291 (1982)
- 137 J.D. Jackson, *Classical Electrodynamics*; Wiley & Sons, New York, 1975.
- 138 S. Sato and J.White, *J.Chem. Phys. Lett.* 72, 83 (1980)

- <sup>139</sup> M.Grätzel and R.F.Howe, **J. Phys. Chem.** 94, 2566 (1990)
- <sup>140</sup> E.C. Butler and A.P.Davis, **J. Photochem. Photobiol., Chem.**, 70, 273 (1993).
- <sup>141</sup> M. Fujihira, Y.Satoh and T.Osa, **Bull. Chem. Soc. Jpn.**, 55, 666 (1982).
- <sup>142</sup> J.M. Herman, J. Disdier and P. Pichat, **Chem. Phys. Lett.**, 108, 618 (1984).
- <sup>143</sup> N.S. Lewis and M.L. Rosenbluth, **Photocatalysis, Fundamentals and Applications**, N. Serpone and E.Pelizzetti Editors, Chapter 3, Wiley and Sons (1994).
- <sup>144</sup> J.L.Pankove, **Optical Processes in Semiconductors**, Dover Publications (1971)
- <sup>145</sup> The Rietveld Method, Edit by R.A. Young **IUCr Monographs on Crystallography No 5**, International Union of Crystallography, Oxford Science Publications, 1993.
- <sup>146</sup> A. Benedetti. A.Carimati. S.Marengo. S.Martinengo. F.Pinna. R.Tessari. G.Strukul. T.Zerlia and L.Zanderighi, **J. Catal.** 122, 330-345(1990)
- <sup>147</sup> M. Sanati, A.Andersson, L.R.Wallenberg, B.Rebenstorf, **Appl. Catal.** 106, 51-72(1993)
- <sup>148</sup> J.R. Sohn and H.J.Jang, **J. Mol. Catal.**, 64, 349-360(1991).
- <sup>149</sup> R.A. Comelli, C.R. Vera and J.M. Parera, **J.Catal** 151, 96(1995).
- <sup>150</sup> S.Chokkaram, R.Srinivasan, D.R.Milburn and B.H.Davis, **J. Colloid and Interface Science**, 165, 160-168(1994)
- <sup>151</sup> A.Clearfield, **Inorganic Ion Exchanges** CRC Press. 1982
- <sup>152</sup> F. Lóny, J. Valyon, J. Engelhardt and F. Mizukami, **J. Catal.** 160, 279-289(1996)
- <sup>153</sup> G.K. Chuah, S.Jaenicke and B.K. Pong, **J. Catal** 175, 80-92(1998).
- <sup>154</sup> F.R. Cheng, G. Coudurier, J.-F.Joly, and J.C.Vedrine, **J. Catal.** 143, 616-626(1993).
- <sup>155</sup> T. Ono, M. Kagawa, Y.Syono, **J. Material Science**, 20, 2483-2487(1985).
- <sup>156</sup> A. F.Bedilo, B. I.Kim and A. M. Volodin, **J. Catal.** 176, 294-304(1998).
- <sup>157</sup> D.Tichit, D. El Alami, F. Figueras, **Appl. Catal. A:General** 145, 195-210(1996)
- <sup>158</sup> S. Narayanan, M.S.Krishnan, V.Vishwanathan, **J. Materials Science**, 30, 5355-6358(1995).
- <sup>159</sup> T.Yamaguchi and K. Tanabe, **Mat. Chem. and Phys.**, 16, 67-77 (1986).
- <sup>160</sup> Bokhimi, A. Morales, T. López and R. Gómez, **J. Sol. State Chem.** 115, 411(1995)
- <sup>161</sup> Bokhimi, A. Morales, O. Novaro, T. López, E. Sánchez, and R. Gómez, **J. Mater. Res.** 10, 2788(1995).
- <sup>162</sup> J. Campaniello, E.M.Robinovich, P. Berther, A. Revcolevschi and Nonna A. Kopylov, **Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 180.** 541-546(1990), **Materials Research Society.**