



Casa abierta al tiempo

**UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA**

PROPIEDADES ESTRUCTURALES, TEXTURALES Y  
ACIDO-BASE DE OXIDOS METALICOS  
MIXTOS DE  $Al_2O_3-TiO_2$

TESIS QUE PRESENTA

J. ASCENCION MONTOYA DE LA FUENTE

PARA LA OBTENCION DEL GRADO DE

DOCTOR EN CIENCIAS

Mayo 1996

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA  
DIVISION DE CIENCIAS BASICAS E INGENIERIA

**UNIDAD IZTAPALAPA**

Av. Michoacán y La Purísima, Col. Vicentina, Iztapalapa, D.F. 09340, Tel.: 724-46-00 Telefax: (5) 686-89-99

Telex: UAMME 176496

---

## DEDICATORIA:

Muy especialmente dedico ésta tesis a mis padres Pedro Montoya Macías y Petra de la Fuente quienes me forjaron y a quienes debo todo lo que soy.

A MI ESPOSA Margarita González y mis hijos Rafel, Oscar Daniel y Ricardo, por su apoyo, motivación, paciencia e inmenso amor y cariño.

A mis hermanos: Pedro, Jacobo, Jorge y Etelvina.

A Mis Suegros Oscar M González, Mercedes Brambila y Silvia Cuevas , y cuñados Silvia, Oscar y Claudia.

---

---

## AGRADECIMIENTOS:

Quiero hacer patente mi agradecimiento a:

La Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapala por todo el apoyo que me brindo siempre para realizar este trabajo.

Al Dr. Tomás Viveros por toda su ayuda incondicional, sus enseñanzas y su amistad desde que ingrese al Doctorado.

Al Instituto Mexicano del Petróleo por las facilidades que me brindó para realizar la parte experimental de esta tesis. Muy especialmente al Dr. Issac Shifter y al Dr. José Manuel Domínguez.

A todos mis compañeros del IMP por su ayuda y apoyo, especialmente al M. en C. Paz del Angel Vicente, al M. en C. Juan Navarrete y al M. en C. Pedro Salas Castillo y a todos aquellos que me brindaron su tiempo, sus conocimientos, sus comentarios y sus aportaciones para enriquecer este trabajo.

---

---

**PROPIEDADES ESTRUCTURALES, TEXTURALES Y  
ACIDO-BASE DE OXIDOS METALICOS MIXTOS DE  
Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>**

**INDICE**

|  | <b><u>Pagina</u></b> |
|--|----------------------|
| <b>CAPITULO I</b>  |                      |
| <b>1.-INTRODUCCION</b>   | 1                    |
| 1.1.- Objetivos  | 4                    |
| <b>CAPITULO II</b>   |                      |
| <b>2.- ASPECTOS FUNDAMENTALES Y ANTECEDENTES</b>                                   | 6                    |
| 2.1.- Alúmina  | 6                    |
| 2.1.1.- Métodos de síntesis  | 6                    |
| 2.1.2.- Hidróxidos de aluminio   | 7                    |
| 2.1.3.- Oxidos de transición y transformaciones de fases                           | 8                    |
| 2.1.4.- Propiedades superficiales  | 9                    |
| 2.2.- Titania  | 13                   |
| 2.2.1.- Métodos de síntesis  | 15                   |
| 2.2.2.- Hidróxidos   | 17                   |
| 2.2.3.- Oxidos de transición y transformaciones de fases                           | 17                   |
| 2.2.4.- Propiedades superficiales  | 18                   |
| 2.3.- Alúmina-Titania  | 20                   |
| 2.3.1.- Soluciones sólidas   | 20                   |
| 2.3.2.- Termodinámica del sistema Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> | 21                   |
| 2.3.3.- Métodos de síntesis  | 23                   |
| <i>Formación de compósitos</i>   | 23                   |
| <i>Coprecipitación</i>   | 24                   |
| <i>Proceso sol-gel</i>   | 24                   |
| 2.3.4.- Interés cerámico   | 25                   |
| 2.3.5.- Interés como soporte catalítico  | 25                   |
| 2.4.- Proceso Sol-Gel  | 29                   |
| 2.4.1.- Química de la solución de los alcóxidos metálicos                          | 31                   |
| 2.4.2.- Mecanismo de hidrólisis y condensación                                     | 31                   |

|   | <b><u>Pagina</u></b> |
|---|----------------------|
| 2.4.3.- Papel del catalizador   | 33                   |
| 2.4.4.- Estructura de los condensados   | 34                   |
| 2.4.5.- Modificación química  | 34                   |
| 2.4.6.- Moldeado  | 35                   |
| 2.4.7.- Gelación  | 35                   |
| 2.4.8.- Añejamiento   | 35                   |
| 2.4.8.- Secado  | 35                   |
| 2.4.9.- Estabilización química, calcinación   | 36                   |
| <b>2.5.- Método de precipitación</b>  | <b>36</b>            |
| 2.5.1.- Química de la solución de los precursores inorgánicos   | 36                   |
| <i>Hidrólisis de los cationes metálicos</i>   | 37                   |
| 2.5.2.- Precipitación controlada  | 39                   |
| <i>Mecanismo de Condensación</i>  | 39                   |
| <i>Olación</i>  | 40                   |
| <i>Oxolación</i>  | 41                   |
| 2.5.3.- Aglomeración y Gelación   | 41                   |
| 2.5.4.- Filtrado y lavado   | 42                   |
| 2.5.5.- Secado  | 42                   |
| 2.5.6.- Calcinación   | 43                   |
| <b>2.6.- Preparación de óxidos multicomponentes</b>   | <b>43</b>            |
| <br>  |                      |
| <b>CAPITULO III</b>   |                      |
| <b>3.-SECCION EXPERIMENTAL</b>  | <b>45</b>            |
| <b>3.1.- Síntesis</b>   | <b>45</b>            |
| 3.1.1.- Síntesis del TiO <sub>2</sub> por el método sol-gel   | 45                   |
| 3.1.2.- Síntesis del sistema Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> , por la ruta inorgánica de coprecipitación | 48                   |
| 3.1.3.- Síntesis del sistema Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> , por la ruta de alcóxidos, método sol-gel  | 51                   |
| <b>3.2.- Caracterización</b>  | <b>54</b>            |
| 3.2.1.- Análisis térmico  | 54                   |
| 3.2.2.- Difracción de rayos x   | 54                   |
| <i>Difracción de rayos x, DRX</i>   | 54                   |
| <i>Función de distribución radial, FDR</i>  | 54                   |
| <i>Termodifracción de rayos x, TDRX</i>   | 55                   |
| 3.2.3.- Adsorción de nitrógeno  | 56                   |
| 3.2.4.- Termodesorción de piridina por IR   | 56                   |
| 3.2.5.- Isotermas de adsorción de cloro   | 57                   |
| 3.2.6.- Microscopía electrónica   | 57                   |
| 3.2.7.- Termodesorción de amoníaco y CO <sub>2</sub>  | 58                   |
| 3.2.8.- Evaluación catalítica   | 59                   |
| <i>Deshidratación de isopropanol</i>  | 59                   |

|   | <u>Página</u> |
|---|---------------|
| 3.3.- Estrategia de investigación   | 60            |
| <b>CAPITULO IV</b>  |               |
| <b>4.- SINTESIS Y CARACTERIZACION DEL SISTEMA TiO<sub>2</sub> VIA SOL-GEL</b> | <b>61</b>     |
| 4.1.- Síntesis  | 62            |
| 4.1.1.- <i>Formación del gel, efecto del ácido</i>                            | 62            |
| <i>Efecto del tipo de alcohol y dilución</i>                                  | 62            |
| <i>Efecto de la temperatura</i>   | 64            |
| 4.1.2.- <i>Hidrólisis sin ácido</i>   | 64            |
| 4.2.- Comportamiento Térmico  | 64            |
| 4.3.- Propiedades estructurales   | 67            |
| Geles   | 69            |
| <i>Efecto de la dilución y la temperatura</i>                                 | 69            |
| <i>Efecto del tipo de alcohol</i>   | 71            |
| Precipitados  | 71            |
| Geles calcinados a 500°C  | 71            |
| <i>Efecto de la dilución y la temperatura</i>                                 | 71            |
| <i>Efecto del tipo de alcohol</i>   | 73            |
| Precipitados calcinados a 500°C   | 72            |
| 4.3.1.- Evolución de fases y transición anatasa-rutilo                        | 73            |
| <i>Distribución de tamaño de cristal de la anatasa</i>                        | 77            |
| 4.3.2.- Microestructura   | 77            |
| <i>Estructura de la anatasa</i>   | 79            |
| <i>Microestructura de polvos secos</i>  | 82            |
| <i>Precipitados, síntesis sin ácido</i>                                       | 82            |
| <i>Geles, síntesis con ácido</i>  | 82            |
| <i>Efecto de la temperatura</i>   | 84            |
| <i>Microestructura de polvos calcinados a 500°C</i>                           | 84            |
| <i>Efecto del tipo de alcohol</i>   | 84            |
| 4.4.- Características superficiales   | 86            |
| <i>Polvos secos</i>   | 86            |
| <i>Efecto del tipo de alcohol, dilución y temperatura</i>                     | 86            |
| <i>Polvos calcinados a 500°C</i>  | 87            |
| 4.5.- Morfología  | 90            |
| Precipitados  | 90            |
| Geles   | 90            |

|  | <u>Página</u> |
|--|---------------|
| <b>4.6.- Discusión</b>   | 97            |
| 4.6.1.- Síntesis sin ácido, efecto de la modificación del radical alquilo sobre la morfología  | 98            |
| 4.6.2.-Formación de geles poliméricos: efecto del ácido, radical alquilo, dilución y temperatura sobre el tiempo de gelación y la morfo. | 100           |
| <i>Efecto del ácido</i>  | 100           |
| <i>Efecto del radical alquilo</i>  | 101           |
| <i>Efecto de la dilución sobre el tiempo de gelación</i>   | 102           |
| <i>Efecto de la relación molar agua/alcóxido</i>   | 103           |
| <i>Efecto de la temperatura</i>  | 103           |
| <i>Efecto sobre la morfología</i>  | 104           |
| 4.6.3.- Degradación térmica de los precipitados y geles  | 105           |
| 4.6.4.- Efecto de las condiciones de síntesis sobre la estructura del TiO <sub>2</sub>   | 107           |
| <i>Efecto del tipo de radical, dilución y temperatura</i>  | 107           |
| <i>Efecto de las condiciones de síntesis sobre la cristalización por calcinación</i>   | 108           |
| <i>Geles</i>   | 108           |
| <i>Efecto del tipo de radical, dilución y temperatura</i>  | 108           |
| <i>Precipitados</i>  | 109           |
| 4.6.5.- Efecto sobre la transición anatasa-rutilo  | 110           |
| 4.6.6.- Características superficiales  | 111           |
| <i>Efecto del tipo de radical, dilución y temperatura</i>  | 111           |
| <i>Geles</i>   | 111           |
| <i>Precipitados</i>  | 112           |
| <i>Polvos calcinados a 500°C</i>   | 113           |
| <b>4.7.- Conclusiones</b>  | 115           |

## CAPITULO V

### 5.- SINTESIS, CARACTERIZACION ESTRUCTURAL, TEXTURAL Y ACIDO-BASE DEL SISTEMA Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>, RUTA SOL-GEL.

|  |     |
|--|-----|
| <b>5.1.- Propiedades de hidróxidos</b>           | 118 |
| 5.1.1.- Síntesis                                 | 119 |
| 5.1.2.- Descomposición térmica de los hidróxidos | 120 |
| 5.1.3.- Estructura de los hidróxidos             | 122 |
| 5.1.4.- Morfología                               | 126 |
| <i>Microscopía electrónica de barrido</i>        | 126 |
| <i>Microscopía electrónica de transmisión</i>    | 130 |

|  | <u>Pagina</u> |
|--|---------------|
| 5.2.- Propiedades estructurales de los óxidos  | 130           |
| 5.2.1.- Identificación de fases  | 133           |
| 5.2.2.- Estructura a corto alcance   | 135           |
| 5.2.3.- Morfología e identificación de fases   | 139           |
| <i>Muestras calcinadas a 500°C</i>   | 139           |
| <i>Muestras calcinadas a 700°C</i>   | 145           |
| <i>Muestras calcinadas a 900°C</i>   | 145           |
| 5.3.- Propiedades superficiales de los óxidos  | 152           |
| 5.3.1.- Area específica y porosidad  | 153           |
| 5.3.2.- Naturaleza química de la superficie  | 155           |
| <i>Fijación de cloro</i>   | 155           |
| <i>Acidez</i>  | 157           |
| <i>Termodesorción de Piridina</i>  | 157           |
| <i>Termodesorción de Amoniac y CO<sub>2</sub></i>  | 161           |
| 5.4.- Propiedades catalíticas  | 165           |
| 5.4.1.- Deshidratación de isopropanol  | 165           |
| 5.5.- Discusión  | 171           |
| 5.5.1.- Síntesis   | 171           |
| 5.5.2.- Propiedades de los hidróxidos metálicos  | 174           |
| <i>Efecto de la incorporación del TiO<sub>2</sub></i>  | 175           |
| 5.5.3.- Propiedades de óxidos  | 176           |
| <i>Relación entre el área específica superficial, morfología y estructura</i>                    | 176           |
| <i>Propiedades químicas superficiales de los óxidos de transición</i>                            | 182           |
| <i>La fijación de cloro a partir de CCl<sub>4</sub></i>  | 183           |
| <i>Acidez superficial</i>  | 185           |
| <i>IR-termodesorción de piridina</i>   | 185           |
| <i>Propiedades ácido-base por TPD de NH<sub>3</sub> y CO<sub>2</sub></i>                         | 189           |
| 5.5.4.- Propiedades catalíticas  | 191           |
| <i>Mecanismos de reacción en la deshidratación de alcoholes</i>                                  | 191           |
| <i>Reactividad de los óxidos simples y mixtos de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub></i> | 192           |
| <i>La reactividad en función de la masa de catalizador</i>                                       | 193           |
| <i>La reactividad en función de la superficie específica</i>                                     | 193           |
| <i>Efecto de compensación, parámetros de Arrhenius A y E</i>                                     | 194           |
| <i>Explicaciones teóricas del efecto de compensación</i>   | 194           |
| <i>El efecto de compensación en el sistema Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub></i>       | 195           |
| 5.6.- Conclusiones   | 200           |

## CAPITULO VI

6.- SINTESIS, CARACTERIZACION ESTRUCTURAL, TEXTURAL Y ACIDO-BASE DEL SISTEMA  $Al_2O_3-TiO_2$ , RUTA DE PRECIPITACION

|  |     |
|--|-----|
| 6.1.- Propiedades de hidróxidos                          | 204 |
| 6.1.1.- Síntesis   | 204 |
| 6.1.2.- Comportamiento térmico                           | 205 |
| 6.1.3.- Estructura                                       | 205 |
| <i>Identificación de fases</i>                           | 208 |
| <i>Parámetros de red</i>                                 | 210 |
| <i>Hipótesis</i>   | 210 |
| <i>Microestructura</i>                                   | 211 |
| <i>Estructura del <math>Al(OH)_3</math>, Bayerita</i>    | 211 |
| <i>Función de distribución radial</i>                    | 214 |
| <i>Hidróxidos de aluminio</i>                            | 214 |
| <i>Hidróxidos mixtos, efecto del <math>TiO_2</math></i>  | 216 |
| 6.1.4.- Morfología                                       | 217 |
| <i>Microscopía electrónica de barrido</i>                | 217 |
| <i>Microscopía electrónica de transmisión</i>            | 217 |
| 6.2.- Propiedades estructurales de los óxidos            | 222 |
| 6.2.1.- Identificación de fases                          | 222 |
| <i>Oxidos calcinados a 500°C</i>                         | 222 |
| <i>Oxidos calcinados a 700°C</i>                         | 224 |
| <i>Oxidos calcinados a 900°C</i>                         | 224 |
| 6.2.2.- Estructura a corto alcance                       | 227 |
| <i>Alúmina</i>   | 227 |
| <i><math>Al_2O_3-TiO_2</math></i>                        | 227 |
| 6.2.3.- Morfología                                       | 232 |
| <i>Muestras calcinadas a 500°C</i>                       | 233 |
| <i>Alúmina</i>   | 233 |
| <i><math>Al_2O_3-TiO_2</math></i>                        | 233 |
| <i>Muestras calcinadas a 900°C</i>                       | 239 |
| <i>Alúmina</i>   | 239 |
| <i><math>Al_2O_3-TiO_2</math></i>                        | 239 |
| 6.3.- Propiedades superficiales de los óxidos            | 240 |
| 6.3.1.- Area específica y porosidad                      | 245 |
| 6.3.2.- Estructura y naturaleza química de la superficie | 247 |
| <i>Fijación de cloro a partir de <math>CCl_4</math></i>  | 247 |
| 6.3.3.- Acidez superficial                               | 249 |

|  | <u>Página</u> |
|--|---------------|
| <i>IR-Termodesorción de piridina</i>   | 249           |
| <i>Termodesorción de NH<sub>3</sub></i>  | 251           |
| <i>Termodesorción de CO<sub>2</sub></i>  | 253           |
| <b>6.4.- Propiedades catalíticas</b>   | <b>256</b>    |
| <i>Deshidratación de isopropanol</i>   | 256           |
| <b>6.5.- Discusión</b>   | <b>261</b>    |
| <b>6.5.1.- Síntesis</b>  | <b>261</b>    |
| <i>Hidróxido de aluminio</i>   | 261           |
| <i>Hidróxidos mixtos</i>   | 261           |
| <b>6.5.2.- Efecto del TiO<sub>2</sub> sobre las propiedades del hidróxido de aluminio</b>  | <b>263</b>    |
| <i>Modelo TS del sistema Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub></i>                   | 265           |
| <b>6.5.3.- Propiedades de óxidos</b>   | <b>265</b>    |
| <i>Formación de las alúminas de transición a partir de la bayerita</i>                     | 265           |
| <i>Efecto del TiO<sub>2</sub>, su estado y dispersión</i>                                  | 266           |
| <i>Modelo TS en el sistema Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub></i>                 | 273           |
| <b>6.5.4.- Propiedades químicas superficiales de los óxidos</b>                            | <b>273</b>    |
| <i>Fijación de cloro a partir de CCl<sub>4</sub></i>                                       | 273           |
| <i>Acidez superficial</i>  | 275           |
| <i>IR-termodesorción de piridina</i>   | 275           |
| <i>Acidez total por TPR de NH<sub>4</sub> y basicidad total por TPR de CO<sub>2</sub></i>  | 277           |
| <b>6.5.5.- Propiedades catalíticas</b>   | <b>278</b>    |
| <i>Mecanismos y selectividades de reacción en la deshidratación de alcoholes</i>           | 280           |
| <i>Influencia del orden estructural sobre la reactividad</i>                               | 281           |
| <i>Influencia del área superficial sobre la reactividad</i>                                | 283           |
| <i>Influencia de la acidez-basicidad sobre la actividad catalítica</i>                     | 286           |
| <i>La formación del DIPEéter (DIPE)</i>  | 288           |
| <i>Efecto de compensación, parámetros de Arrhenius A y E</i>                               | 290           |
| <i>El efecto de compensación en el sistema Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub></i> | 291           |
| <b>6.6.- Conclusiones</b>  | <b>295</b>    |
| <b>BIBLIOGRAFIA</b>  | <b>300</b>    |

## RESUMEN

Se sintetizaron óxidos metálicos mixtos de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  con tres diferentes composiciones, 6%, 14% y 44% en peso de  $\text{TiO}_2$  así como los óxidos puros de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2$ , mediante los métodos de sol-gel y coprecipitación. Los parámetros de síntesis inherentes a cada método se mantuvieron constantes excepto el contenido de  $\text{Ti}^{4+}$ . Los hidróxidos metálicos obtenidos se calcinaron a  $500^\circ\text{C}$ ,  $700^\circ\text{C}$  y  $900^\circ\text{C}$  para transformarlos en sus correspondientes óxidos metálicos. Se investigó el estado y dispersión del  $\text{Ti}^{4+}$ , así como sus efectos sobre las propiedades térmicas, estructura y microestructura, el área superficial y la morfología en los hidróxidos y óxidos en función de la concentración, el método de síntesis y la temperatura de calcinación, utilizando diversas técnicas de caracterización tales como DTA-TGA, DRX, MET-MEB y Adsorción de  $\text{N}_2$ . Las propiedades ácido-base en los óxidos calcinados a  $500^\circ\text{C}$  se midieron mediante las técnicas directas de fijación de Cl, IR-termodesorción de piridina y TP- $\text{NH}_3/\text{CO}_2$ , y se correlacionan con la actividad en de deshidratación de isopropanol a diferentes temperaturas (técnica indirecta).

Se encontró que los hidróxidos de aluminio y mixtos preparados por sol-gel fueron polvos nanométricos con estructura porosa abierta y microcristalinos, siendo la microestructura del tipo boehmita ( $\gamma\text{-AlOOH}$ ) y el orden estructural a corto alcance fue inversamente proporcional al contenido de  $\text{Ti}^{4+}$ . El  $\text{Ti}^{4+}$  se incorpora en la microestructura de la boehmita para concentraciones  $\leq 14\%$  en peso de  $\text{TiO}_2$ , por encima de esta concentración el  $\text{Ti}^{4+}$  se acomoda en la superficie llegando a formar enlaces  $\text{Ti-O-Ti}$  del tipo de la anatasa. En contraste los hidróxidos de aluminio y mixtos obtenidos por coprecipitación resultaron cristalinos con estructura tipo bayerita ( $\alpha\text{-Al(OH)}_3$ ) con una morfología lamelar, tanto la cristalinidad como el tamaño de las lamelas fueron inversamente proporcionales a la concentración de  $\text{Ti}^{4+}$ . En este caso el  $\text{Ti}^{4+}$  se encontró altamente disperso sobre la superficie de los cristales de la bayerita para todas las concentraciones.

Los óxidos provenientes de hidróxidos de coprecipitación fueron mucho más cristalinos que sus correspondientes obtenidos por sol-gel. En los óxidos sol-gel  $\text{Ti}^{4+}$  se mantuvo en la estructura hasta los  $700^\circ\text{C}$  y por encima de esta temperatura el  $\text{TiO}_2$  se segrega y cristaliza en la fase rutilo y la alúmina se transforma en corindón, siendo la temperatura de cristalización en ambos casos inversamente proporcional a la concentración de  $\text{Ti}^{4+}$ , mientras que en el sistema de coprecipitación el  $\text{TiO}_2$  forma cristalitas de la fase anatasa altamente dispersos y se transforma en rutilo a  $800^\circ\text{C}$ , esta transformación promueve la cristalización de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . En ambos sistemas en  $500^\circ\text{C}$ , al aumentar la concentración de  $\text{Ti}^{4+}$  el orden estructural disminuye y el área superficial se incrementa, pero al aumentar la temperatura de calcinación el orden estructural aumenta y el área superficial disminuye.

En los óxidos calcinados a  $500^\circ\text{C}$  de los sistemas sol gel y coprecipitación se identificaron solamente sitios ácidos tipo Lewis débiles y fuertes. Los óxidos de coprecipitación resultaron más ácidos que sus correspondientes de sol-gel. Los óxidos mixtos presentan una densidad de sitios ácidos por unidad de área menor que los óxidos puros pero presentan sitios de mayor fuerza. El  $\text{Ti}^{4+}$  genera nuevos sitios básicos y de mayor fuerza. La rapidez específica ( $-r_A = \text{mol}/\text{m}^2\cdot\text{s}$ ) de los óxidos mixtos en la deshidratación de isopropanol es menor que la que muestran los óxidos puros. Se encontró el efecto de compensación, esto es, una relación lineal entre  $A$  (factor pre-exponencial) y la energía de activación aparente,  $E_a$ , calculados en los óxidos simples y mixtos de ambos sistemas.

Adicionalmente, en  $\text{TiO}_2$  puro se encontró que la estructura, tamaño y forma de partícula y la textura pueden ser controlados mediante la modificación controlada de los parámetros de síntesis internos y externos del método sol-gel.

*CAPITULO I*

*INTRODUCCIÓN*

## 1.- INTRODUCCIÓN

Los óxidos metálicos simples o mixtos como son las alúminas (principalmente las formas de transición  $\gamma$  y  $\eta$ ), la sílica, los alúmino-silicatos, los silico-aluminatos (zeolitas), etc., son materiales sólidos que han jugado un papel sumamente importante en el desarrollo de la catálisis heterogénea dentro de la industria química, formando parte de prácticamente todos los catalizadores industriales.

En el ámbito de la refinación del petróleo, las regulaciones ambientales demandan combustibles con bajos contenidos de azufre (diesel < 0.05%, gasolina < 0.015% en peso), nitrógeno y aromáticos (< 20% en volumen, FIA). Al mismo tiempo se ha incrementado la disponibilidad de crudos pesados con altos contenidos de azufre, nitrógeno, metales (Ni y V) y con bajo contenido de productos destilables (1,2). Esto ha atraído el interés tanto científico como tecnológico para desarrollar nuevos catalizadores para los procesos catalíticos ya existentes, tales como el hidrotratamiento (HDT), la desintegración catalítica (FCC), reformación catalítica y la isomerización. Una segunda estrategia consiste en el desarrollo de nuevos procesos catalíticos, la cual requiere también de nuevos catalizadores. Es claro que la segunda opción requiere de una elevada inversión económica.

De igual manera, en el medio científico ha tomado un gran auge el tratamiento de aguas residuales contaminadas por la industria química mediante procesos fotocatalíticos. También es de interés reducir los  $SO_x$ ,  $NO_x$ , los compuestos orgánicos volátiles y los hidrocarburos no quemados en las emisiones de combustión en fuentes fijas y móviles. Nuevamente, la aplicación de estos procesos catalíticos a nivel comercial depende en gran medida del desarrollo de nuevos catalizadores.

Tradicionalmente y en general, los catalizadores industriales se han diseñado en base a: 1) la variación de la distribución de tamaño de poro del soporte, así como de la modificación de la forma macroscópica, extrudados cilíndrico, pastillas, esferas, etc.. de diferentes tamaños que reduzcan la caída de presión y la formación de finos en el reactor, y 2) la variación en el tipo (estado y naturaleza), la concentración y la dispersión de las fases activas y promotoras (fases activas y promotoras = metales, óxidos metálicos, sulfuros metálicos, etc.), dependiendo específicamente de la aplicación.

Se ha reconocido que en los catalizadores soportados, el soporte (óxido metálico simple o mixto) no es solamente un portador inerte sobre el cual se dispersa el componente activo y que incrementa la estabilidad térmica del catalizador, sino que además las propiedades

electrónicas intrínsecas de la superficie del soporte determinan la extensión de las interacciones metal-soporte y, éstas a su vez, determinan el grado de dispersión de la fase activa sobre la superficie del material y, consecuentemente, se modifica la actividad catalítica intrínseca de los sitios, contribuyendo así a la actividad catalítica del catalizador (2-9).

De esta manera, en la actualidad se está prestando gran atención, no solamente a la naturaleza y estado de la fase activa, sino también, y simultáneamente al desarrollo de nuevos soportes diseñados, que presenten propiedades fisicoquímicas superiores a los soportes tradicionales, y que además por sí solos sean catalíticamente activos.

La aplicación de los óxidos metálicos como soportes, adsorbentes y catalizadores se debe a su capacidad de presentar una gran diversidad de: A) propiedades estructurales (polimorfismo), las cuales generalmente son dependientes de la temperatura, tiempo y atmósfera del tratamiento térmico. B) estabilidad térmica, las diferentes estructuras atómicas van desde el estado microcristalino, fases cristalinas estables solamente en un cierto rango de temperatura (fases de transición), hasta alcanzar las fases cristalinas termodinámicamente más estables (cerámicos). C) textura, durante este proceso de reordenamiento estructural, el tamaño y forma de partícula, la fracción de espacios vacíos y el área superficial se modifican. D) propiedades ácido-base y catalíticas, se generan debido a que los cambios estructurales de volumen repercuten sobre la estructura atómica de la superficie creando defectos.

Las propiedades físicas y en especial las propiedades ácido-básicas (el tipo, número y fuerza de los sitios) de los óxidos metálicos simples pueden ser promovidas aplicando métodos avanzados de síntesis, incorporando un segundo óxido metálico (óxidos metálicos mixtos de diferentes concentraciones) y sometiénolos a diferentes tratamientos térmicos. Adicionalmente, en la actualidad se puede aprovechar la disponibilidad del gran número y diversidad de técnicas de caracterización de alto nivel.

Las alúminas  $\gamma$  y  $\eta$  siguen siendo los soportes tradicionales por excelencia en catalizadores de HDT (independientemente del tipo de hidrotreatmento), reformación, isomerización, etc. . Esto es porque la alúmina presenta una relativa facilidad para modificar su textura, resistencia térmica a las condiciones de reacción, estabilización de las fases metálicas alta dispersión, extrusión y bajo costo (2). Adicionalmente, sus propiedades ácido-base juegan un papel central en las aplicaciones prácticas, siendo catalíticamente activas en reacciones que demandan sitios ácido-base, tales como la isomerización de olefinas y la deshidratación de alcoholes. La cantidad y fuerza de los sitios ácido-base se ven afectadas por la presencia de algunos cationes y aniones. A pesar de ello, la correlación entre la actividad catalítica y la

estructura superficial ácido-base, en función del método de preparación, tratamiento térmico, área superficial y grado de cristalinidad, sigue siendo un tema importante en investigación.

El  $\text{TiO}_2$  por ser un óxido de transición (cuenta con orbitales d) presenta un gran potencial desde el punto de vista de actividad catalítica, en un sin número de reacciones, pero presenta ciertas desventajas respecto de la alúmina, tales como: menor estabilidad térmica, desarrolla una área superficial baja, menor extrudabilidad, y los extrudados presentan una baja resistencia a la abrasión, de tal manera que difícilmente el  $\text{TiO}_2$  solo, formará parte de un catalizador. Esto es debido principalmente a que el  $\text{TiO}_2$  cristaliza en anatasa a baja temperatura y posteriormente en rutilo e incluso puede cristalizar directamente en rutilo, y la cristalización está acompañada del proceso de sinterización. Sin embargo, el  $\text{TiO}_2$  por sí solo requiere de una especial atención, debido a que presenta propiedades químicas superficiales excepcionales que lo hace diferente de los soportes convencionales tales como el  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y el  $\text{SiO}_2$ .

En el sistema de óxidos mixtos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$  se ha tratado de englobar y promover las propiedades que muestra el  $\text{TiO}_2$  como soporte de catalizadores de HDT, de óxidos metálicos (oxidación parcial) y de metales nobles, superando al mismo tiempo sus desventajas, antes mencionadas, incorporándolo sobre un soporte de área superficial grande y alta estabilidad térmica, como la alúmina (2).

En catalizadores de HDT los óxidos binarios de  $\text{TiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (soportes de  $\text{MoO}_3$ ) han mostrado que pueden incrementar la actividad inicial de hidrodesulfuración (HDS) de tiofeno respecto de la alúmina (20,21). Por otro lado, cuando se soporta un metal noble como Pt, Ir sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$  se observa el fenómeno SMSI, al igual que en la titania pura (22,23) y la fuerza de este fenómeno se incrementa con el aumento en el contenido de titania.

Se ha encontrado que la incorporación de  $\text{TiO}_2$  en alúmina incrementa su acidez y fuerza, siendo dependientes de la concentración y el método de preparación (16,17,20).

Sin embargo, los óxidos mixtos plantean la problemática de como lograr la mayor homogeneidad (dispersión) entre los óxidos. Por lo que, estos sistemas se han preparado mediante diversas técnicas químicas en fase líquida, y se pueden agrupar como: a) alúminas modificadas con  $\text{TiO}_2$  (11-15) b) óxidos mixtos (13,16-19), y c) la mezcla física de geles de alúmina y titania (11). Pero estas metodologías de síntesis generan grandes discrepancias en cuanto a la dispersión del  $\text{TiO}_2$  y su estado.

El método de coprecipitación permite obtener una mayor dispersión de la titania sobre la alúmina. Sin embargo, las investigaciones preliminares en este método plantean una serie de interrogantes que deben ser contestadas para entender, controlar y manipular los parámetros inherentes al método y de esta manera poder llegar a diseñar soportes con propiedades adecuadas a los requerimientos de aplicación. Algunas de las interrogantes son: 1) cuál es la influencia de los reactivos precursores sobre las propiedades estructurales y ácido-base, 2) porqué el área superficial se incrementa con el contenido de titania, 3) cuál es la influencia de la cristalinidad sobre las propiedades ácido-base, 4) si se forma un óxido mixto cuál es su estabilidad térmica, etc..

En el sentido de obtener materiales multicomponentes homogéneos, tal es el caso del sistema  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , en comparación con los métodos tradicionales, el proceso sol-gel ofrece un gran potencial para ser utilizado en la obtención de este tipo de soportes. Este método ha recibido una gran atención tanto científica como tecnológica en la última década (24). Esto ha sido porque presenta la posibilidad de proceder en la síntesis desde un precursor molecular hasta el producto (óxidos metálicos; vidrios, fases de transición y cerámicos), permitiendo un mejor control de todo el proceso y de las propiedades de los materiales "hechos a la medida", tales como tamaño y forma de las partículas, porosidad, área superficial, estructura, etc.

A partir de lo anterior, podemos establecer que, el sistema de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  presenta un gran interés tanto desde el punto de vista de la aplicación industrial como científico. Sin embargo, resulta evidente que para que los óxidos mixtos de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  sean una alternativa real es necesario investigar sistemáticamente las propiedades texturales, estructurales y ácido-básicas, en función del método de síntesis, el contenido de titania y el tratamiento térmico.

Por otro lado, y a pesar del gran número de investigaciones de que ha sido objeto el  $\text{TiO}_2$  debido a su alto valor como cerámico y como soporte catalítico, aún sigue siendo tema de interés científico y sin duda una línea de investigación abierta donde se puede contribuir radica en incrementar sus propiedades texturales, las cuales están estrechamente ligadas a sus propiedades estructurales y especialmente a la transición anatasa-rutilo, mediante técnicas novedosas de síntesis como el sol-gel, porque se pueden preparar materiales de alta pureza, controlar el tamaño y forma de partícula y lograr áreas superficiales inusualmente altas con una estrecha distribución de tamaño de poro.

## **1.1.- Objetivos**

Dado el alto interés científico y tecnológico de la titania y del sistema alúmina-titania, y con la intención de contribuir: a) al entendimiento de la relación entre: la química de los métodos de síntesis, (la morfología, estructura y superficie de los hidróxidos, estructura, propiedades texturales y propiedades ácido-base) y su participación en la actividad catalítica, b) en el desarrollo de soportes novedosos con propiedades superiores a los tradicionales, c) al desarrollo de nuevas metodologías de síntesis para óxidos metálicos, d) generar nuevas líneas de investigación.

Así, en este trabajo se plantearon los siguientes objetivos:

### **1.1.1.- Sistema TiO<sub>2</sub>.**

Obtener polvos de TiO<sub>2</sub> con diferentes propiedades morfológicas, texturales y estructurales tales como tamaño y forma de partícula, tamaño de cristal, área superficial, distribución de tamaño y volumen de poro, en función de la modificación de los parámetros del proceso sol-gel.

### **1.1.2.- Sistema Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>.**

Sintetizar óxidos mixtos de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> con diferentes composiciones así como los óxidos puros, en condiciones comparables, mediante los métodos de precipitación y sol-gel, para estudiar sistemáticamente el efecto del método de síntesis y del contenido titania sobre: a) morfología, estructura, textura y superficie de los geles y posteriormente los óxidos de transición, b) el estado, localización y dispersión del TiO<sub>2</sub>, c) la formación de óxidos mixtos y su estabilidad térmica, y d) las propiedades ácido-base de los óxidos de transición medidas por técnicas directas y su correlación con la actividad catalítica en la deshidratación de alcoholes en función del orden estructural y superficial.

CAPITULO II

ASPECTOS FUNDAMENTALES Y  
ANTECEDENTES

---

## **2.- ASPECTOS FUNDAMENTALES Y ANTECEDENTES.**

Con el fin de enmarcar y centrar el tema de investigación del presente trabajo se revisaran, a) algunos antecedentes bibliográficos de los óxidos puros de aluminio y titanio así como de los óxidos mixtos, y b) conceptos fundamentales, generales y particulares inherentes al sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ .

### **2.1.- Alúmina, $\text{Al}_2\text{O}_3$ .**

Si bien, no es la intención hacer una revisión exhaustiva acerca de la alúmina, tal vez uno de los temas más extensos y por lo tanto complicados de abordar por la cantidad de información existente, sí es importante para este trabajo hacer mención de algunos aspectos. La alúmina de manera genérica, es un material que a más de 100 años de iniciada su producción se siguen encontrando nuevas aplicaciones como por ejemplo, en cerámicas avanzadas, la manufactura de circuitos integrados así como en sistemas de compósitos, etc.. Wefers et al publicaron (25) una muy amplia y completa revisión acerca de las propiedades físicas, químicas, estructurales, superficiales y texturales de los hidróxidos de aluminio y de las fases de transición, así como de los diversos métodos de preparación.

#### **2.1.1.- Métodos de síntesis.**

La mayor parte de la producción de óxido de aluminio y aluminio metálico proviene del proceso Bayer (25). Este proceso de manera general consiste en la digestión hidrotérmica de Bauxita, cristalización del trihidróxido de aluminio (gibbsita, ó mejor conocido como el hidrato Bayer) a partir de una solución supersaturada de aluminato de sodio. A partir del trihidróxido se derivan una serie de procedimientos para preparar alúminas para ser usadas como soportes catalíticos y se pueden mencionar como:

- 1) Calcinación instantánea ó repentina.
- 2) Ataque ácido, formación de la sal de aluminio y precipitación.
- 3) Ataque básico, formación del aluminato y precipitación.
- 4) Hidrólisis de un alcóxido.

Las formas más puras de la alúmina se derivan del aluminio metálico, disolviéndolo en ácido para formar la sal y posteriormente hidrolizar y formar un sol y finalmente el gel de alúmina

(proceso UOP), o disolviéndolo en un alcohol para formar un alcóxido, hidrolizarlo y formar el gel de alumina (procesos CONOCO y CONDEA) (26).

Una vez formado el hidróxido de aluminio, y dado que es altamente plástico, se le da una forma física específica y se transforma por tratamiento térmico en el óxido de aluminio ó alúmina.

Sin embargo, en el campo de la investigación y búsqueda de nuevos materiales se han desarrollado metodologías de síntesis que permiten manipular a nivel molecular las propiedades de estos materiales. Así vemos que, a partir de que Yoldas en 1970 (27,28) encontró posible formar monolitos transparentes con geles de alúmina, preparados mediante la hidrólisis y condensación de los alcóxidos de aluminio, se ha generado un gran interés en el proceso sol-gel, que continúa hasta nuestros días.

Un método alternativo que presenta también un gran potencial, por la facilidad de manipulación de sus parámetros, es el llamado de precipitación, que involucra la solución de una sal en agua, formación de precipitado mediante neutralización con una base, manteniendo el pH fijo ó variable, añejamiento, filtración, lavados, secado y calcinación (29).

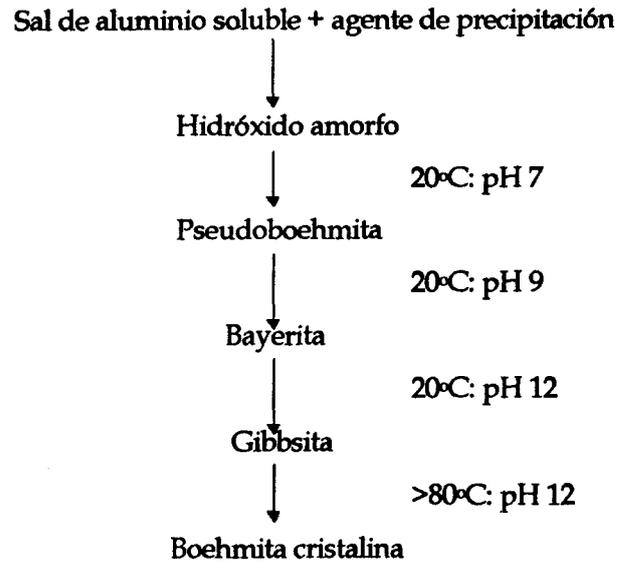
Estos métodos permiten preparar las formas sintéticas de la alúmina con una alta pureza y además controlar las propiedades tales como tamaño de partícula, porosidad y área superficial, etc., deseables en un soporte catalítico. Adicionalmente permiten adicionar uno ó más cationes con una alta homogeneidad.

### **2.1.2.- Hidróxidos de aluminio.**

Los hidróxidos de aluminio, son los precursores del  $Al_2O_3$ , y han sido también muy estudiados, una razón importante es que las propiedades de las alúminas anhidras dependen fuertemente de la estructura y la textura de los hidróxidos precursores; además la forma de los cristales ó hábitat de los hidróxidos se mantiene en los óxidos de transición y la  $\alpha-Al_2O_3$  (25).

Los hidróxidos de aluminio que pueden formarse, dependiendo de las condiciones del método de síntesis son: a) los oxihidróxidos ( $AlOOH$ ), los cuales pueden ser boehmita de diferentes tamaños de cristal y el  $\alpha-AlOOH$  diáspora, b) los trihidróxidos,  $Al(OH)_3$ , forman los compuestos conocidos como, bayerita ( $\alpha-Al(OH)_3$ ), gibbsita ( $\gamma-Al(OH)_3$ ) y nordstrandita ( $Al(OH)_3$ ).

La relación que existe entre estas fases durante el proceso de síntesis podría ilustrarse de manera muy general, mediante la secuencia del esquema siguiente (32):



### 2.1.3.- Oxidos de transición y transformaciones de fases.

La deshidratación parcial de los trihidróxidos y oxihidróxidos de aluminio, genera compuestos con una fórmula estequiométrica general  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  donde  $0 < x < 1$ , los cuales están generalmente muy pobremente cristalizados. Estos compuestos son ampliamente utilizados como soportes catalíticos, catalizadores y adsorbentes. Existen seis formas principales de las alúminas de transición, y se designan como ji, kappa, eta, teta, delta, y gama, pero la falta de orden estructural hace difícil distinguir entre ellas mediante las técnicas de difracción de rayos x y microscopía electrónica. La naturaleza de las fases de transición obtenidas por calcinación dependen del hidróxido de partida y las condiciones de calcinación. Existen diversas secuencias durante la deshidratación, figura 2.1, pero todas ellas conducen a la formación de la fase termodinámicamente más estable la fase alfa ó corindón (25).

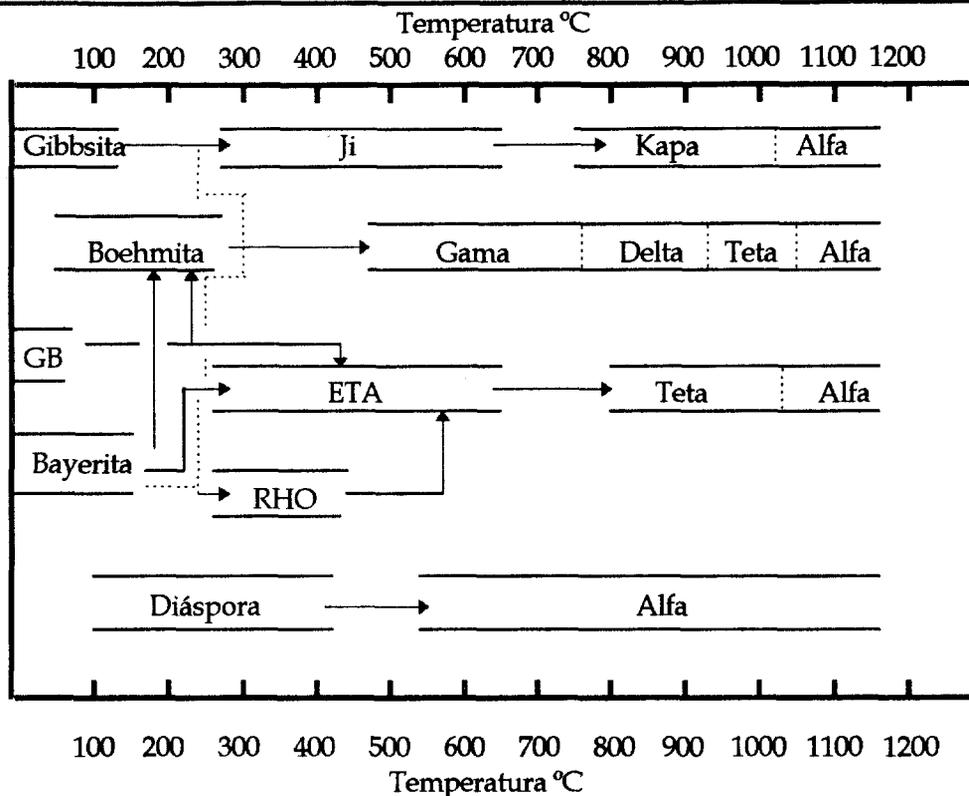


FIGURA 2.1.- Secuencia de transformaciones de trihidróxidos, oxihidróxidos y óxidos de aluminio, en función de la temperatura de calcinación. GB= Boehmita gelatinosa.

#### 2.1.4.- Propiedades superficiales.

##### *Propiedades texturales*

La textura de la alúmina depende de diversos factores, entendiéndose como textura el área superficial, tamaño de partícula, distribución de tamaño y forma de poros, y finalmente el volumen de poro. El primer factor tiene que ver con la temperatura a la que cada fase se forma, de esta manera propiedades texturales tales como el área superficial y la porosidad disminuyen a medida que aumenta la temperatura de formación, así por ejemplo el área superficial de la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (forma de baja temperatura) puede llegar hasta  $500 \text{ m}^2/\text{gr}$  en contraste para la  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  es de  $2 \text{ m}^2/\text{gr}$ . Adicionalmente, como regla general el área superficial aumenta a medida que se incrementa la porosidad, pero la resistencia mecánica disminuye.

La naturaleza y origen de los poros en las alúminas de transición, es función de la fase y cristalinidad de los hidróxidos, y se generan durante los procesos de secado y calcinación.

Adicionalmente, el tamaño y la forma de las partículas y la manera en que se aglomeran, afectan la porosidad. Es de esperarse que partículas con una irregularidad de forma se aglomeren dejando una considerable fracción de espacios vacíos (poros). Pero, si están presentes partículas pequeñas, éstas se acomodaran en los espacios vacíos, reduciendo la porosidad. Si solamente existen partículas pequeñas, formarían un empaquetamiento compacto.

Por lo tanto, los factores importantes en el control de la porosidad, son la porosidad inherente de las partículas así como su tamaño y forma, su grado de aglomeración y la estructura de los aglomerados (33).

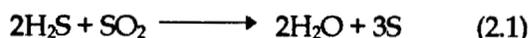
De lo anterior se desprende que, el grado de porosidad de las alúminas depende de los poros "pequeños" (<50 nm, microporos-mesoporos) y los poros "grandes" (>50nm, macoporos). El control de poros pequeños está relacionado con el control del tamaño de partícula/aglomerado y su forma. Esto está directamente relacionado con el método y condiciones de síntesis, y en algunos casos el uso de aditivos que promuevan tamaño y forma más homogénea de los poros. Solamente este tópico ha generado un gran volumen de patentes y artículos científicos, y aún continúa abierto.

La ausencia o presencia de poros grandes en extrudados, esferas, etc., puede tener un gran efecto sobre la transferencia de masa en los sistemas, y sobre la resistencia mecánica. El volumen de macroporos está dictado por las especificaciones de la resistencia mecánica. El control de volumen y tamaño de poro se logra durante la formación de los extrudados.

### *Propiedades químicas superficiales*

Las propiedades químicas superficiales especiales que manifiestan las alúminas de transición, generadas por su alto grado de distorsión estructural y estequiométrica, su razonable estabilidad térmica, así como el amplio rango de áreas superficiales y porosidad que desarrollan y su bajo costo, ha hecho de las alúminas uno de los materiales más utilizados en procesos de separación y en catálisis, especialmente las formas  $\gamma$  y  $\eta$ , como soporte de metales nobles tales como Pt-Re, Pt-Sn (catalizadores de reformación), Pt/ $\eta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (promovido con Cl, en el proceso de isomerización), y especialmente  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ha sido el soporte en todas las generaciones de catalizadores de óxidos metálicos, CoO-MoO<sub>3</sub>, NiO-MoO<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub>-MoO<sub>3</sub>, etc., en catalizadores de Hidrotratamiento (2).

Asimismo, la  $\text{Al}_2\text{O}_3$  es activa por sí misma, por lo que es un catalizador efectivo en reacciones de isomerización, deshidratación, y deshidrogenación. La aplicación comercialmente más significativa de la alúmina activa con propiedades texturales especiales, es en la remoción de ácido sulfídrico de las corrientes de gas, de acuerdo con la reacción de Claus:



Estos catalizadores a base de alúminas de transición, se preparan a partir de gibbsita natural, y poseen altas áreas específicas superficiales (100-300  $\text{m}^2/\text{gr}$ ), alto volumen de poro, una distribución de tamaño de poro bimodal, y estructura cúbica distorsionada tipo espinela.

La  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  presenta una menor acidez superficial que la  $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$  sin embargo es térmicamente más estable. Estas propiedades, además de la necesidad de materiales de alta pureza, han motivado un gran número de investigaciones con la idea de controlarlas y mejorarlas.

De esta manera, las alúminas de transición presentan la capacidad de catalizar ciertas reacciones químicas y quimosorber una variedad de moléculas y de especies iónicas. Esta reactividad se desarrolla con cambios en la estequiometría, textura, y estructura que ocurren en los procesos de deshidroxilación. La  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  cristalina y completamente deshidroxilada no es activa, tampoco lo son los trihidroxidos y oxihidróxidos perfectamente ordenados. La actividad catalítica está directamente relacionada con los defectos estructurales de las formas de transición. Esta correlación ha sido objeto de numerosas investigaciones, de donde destaca el modelo propuesto por Peri (34) en 1965 para la deshidroxilación progresiva de la superficie de un plano (100) de una estructura cúbica, usando el método de montecarlo. El modelo demostró que se mantiene la estructura planar de oxígenos/hidroxilos hasta que dos tercios de los hidroxilos se han removido. Para la deshidratación adicional se requiere de la migración de protones ó iones hidroxilo. Posteriormente, Knotzinger et. al. (35) refinaron el modelo de Peri, incluyendo los planos (111) y (110). Relacionaron las cargas netas de los cinco tipos de OH superficiales, considerando que los aluminios a los que estaban enlazados se encontraban en coordinación tetraédrica y octaédrica, por lo que los planos (100), (110) y (111) presentan distinto tipo y número de estos cinco sitios ácidos. Aún se requiere una gran cantidad de trabajo antes de que se alcance un entendimiento de la correlación entre composición, propiedades electrónicas, configuración geométrica, y la reactividad química de las superficies ordenadas a corto alcance que desarrollan las alúminas de transición.

En catalizadores de hidrotratamiento la  $\gamma$ -alúmina sigue siendo el soporte de la fase activa Co-Mo o Ni-Mo, usado independientemente del tipo de hidrotratamiento. Pero estos catalizadores presentan limitaciones debido a que la alúmina presenta una alta reactividad con el Co y el Ni y forma aluminatos catalíticamente inactivos (7), y el  $\text{MoO}_3$  tiende a formar grandes cristales sobre la alúmina, lo que conduce a incrementar el contenido de metal para obtener una actividad aceptable, pero los grandes cristales del  $\text{MoO}_3$  son altamente formadores de coque, lo que reduce la vida del catalizador.

En el sentido de investigar la naturaleza de los sitios ácidos y básicos que se generan sobre la superficie de las alúminas de transición durante el proceso de deshidroxilación de los hidróxidos de aluminio y éstas alúminas modificadas con cationes y aniones, se ha realizado mucho trabajo para correlacionar las mediciones "directas" de acidez y basicidad mediante las técnicas de TPD de  $\text{NH}_3$  y  $\text{CO}_2$ , IR-termodesorción de piridina y pirrol, con la deshidratación de alcoholes, isopropanol, butanol y 4-metil-pentan-2-ol (36-45).

De estos trabajos se puede destacar que:

- a) Los sitios ácidos son del tipo Lewis y en cuanto a su fuerza es una mezcla de sitios débiles y fuertes. No se ha detectado la presencia de sitios ácidos Bronsted.
- b) El grado de acidez (número de sitios) depende fuertemente de la cristalinidad de la alúmina. Una mayor cristalinidad genera una mayor acidez.
- c) La descomposición de los alcoholes sobre las alúminas conduce a la formación de una olefina (deshidratación), de una acetona (deshidrogenación) o de un éter (deshidratación).
- d) La deshidratación de los alcoholes sobre la alúmina conduce a la formación de una olefina o un éter. Los alcoholes lineales  $\text{C}_1\text{-C}_4$  y el benzil alcohol forman preferentemente el éter, y los alcoholes ramificados y el ciclohexanol son formadores de la olefina.
- e) La formación del éter se lleva a cabo mediante la etapa de formación de un alcóxido superficial; el alcohol se adsorbe directamente sobre un  $\text{Al}^{3+}$ , mientras que la formación de la olefina procede a través del mecanismo E2. Este mecanismo requiere de la acción concertada de sitios ácidos y básicos, y dependiendo de la temperatura el mecanismo procede a través de la acción concertada del mecanismo del ion carbonio E1.
- f) Se ha encontrado una dependencia entre la acidez y basicidad de la superficie de la alúmina y su actividad catalítica en la deshidratación del 1-butanol. Las propiedades ácido-base de la alúmina se modifican por la introducción de  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , F.

g) Puesto que la deshidratación requiere de sitios ácidos más débiles que los que se requieren para catalizar la isomerización esquelética, es de esperarse que la deshidratación del alcohol esté muy relacionada con el número total de sitios activos.

Otra propiedad de la  $Al_2O_3$ , pero no menos importante, es su capacidad para formar solución sólida, con un gran número de óxidos metálicos, tales como el  $MgAl_2O_4$  espinela y corindón, espinela de  $ZnAl_2O_4$ , espinela inversa de  $NiAl_2O_4$  etc., la familia aluminosilicatos amorfos, cristalinos, arcillas y las zeolitas. Con otro tipo de óxidos metálicos forma solución sólida del tipo intersticial, por lo que la solubilidad es limitada, como lo son  $La_2O_3$  (46), el cual incrementa la estabilidad térmica. Por otro lado, el  $ZrO_2$  y el  $TiO_2$  incrementan el área superficial, propiedades ácidas y básicas superficiales, y la estabilidad térmica (47,48).

## 2.2.- Titania.

Además de los usos tradicionales del  $TiO_2$  (pigmentos, abrasivos, etc.), a partir de los trabajos de Tauster (32,33) se ha encontrado que el  $TiO_2$  puede ser usado como soporte de catalizadores, y estos catalizadores a base de  $TiO_2$  rápidamente se han convertido de interés tanto industrial como de investigación en catálisis.

El  $TiO_2$ , por ser uno de los óxidos del metal de transición  $Ti^{4+}$ , presenta propiedades químicas superficiales excepcionales basadas en: los electrones  $d$  del catión de transición  $Ti^{4+}$ , su alta resistencia al ataque de óxidos de azufre y su reducibilidad (óxido no estequiométrico) por lo que tiene la facilidad de intercambio de electrones (semiconductor tipo n).

De esta manera los catalizadores actuales en el proceso SCR (reducción catalítica selectiva) para la reducción de  $NO_x$  con  $NH_3$  en fuentes de combustión fijas, son a base de  $TiO_2$  y óxidos de vanadio-tungsteno (molibdeno) (49). Cuando se soportan metales del grupo VIII sobre óxidos tales como,  $TiO_2$ ,  $V_2O_5$ ,  $Ta_2O_5$  y  $Nb_2O_5$ , aparece el fenómeno denominado interacción fuerte metal-soporte o SMSI (de las siglas del inglés) (22,23). Otras aplicaciones de los catalizadores base- $TiO_2$  son; la oxidación parcial para la producción de ácidos orgánicos ( $V_2O_5$ - $TiO_2$ ) (49), metanación (Ru, Ni/ $TiO_2$ , efecto SMSI) (49), isomerización ( $SiO_2$ - $TiO_2$ ) (50), fotocatalisis (Pt- $TiO_2$ ) (51) y oxidación de CO (Au/ $TiO_2$ ) (52). En todos estos estudios se ha utilizado el  $TiO_2$  en las fases anatasa o rutilo con un tamaño de cristal muy grande y por lo tanto una área superficial baja ( $\approx 50$  m<sup>2</sup>/gr) y prácticamente no porosa.

En los procesos de hidrot ratamiento el  $\text{TiO}_2$  como soporte alternativo a la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , ha mostrado un comportamiento excepcional, un mayor potencial en la actividad en las reacciones de hidrodesulfuración (HDS), hidrodesintegración (HCG), hidrogenación (HYD), hidrogenitrogenación (HDN) e hidrodemetalización (HDM), con un costo semejante en la preparación del catalizador. Sin embargo presenta ciertas desventajas en comparación con la alúmina como son; menor área superficial, mayor costo por unidad de volumen, menor facilidad de formación, menor resistencia mecánica, menor regenerabilidad (2).

En el área de protección ambiental, se ha encontrado que la acción fotocatalítica de un semiconductor proporciona un nuevo método para tratar las aguas residuales, entre los semiconductores estudiados hasta ahora el  $\text{TiO}_2$  ha sido el mejor catalizador. En este sentido se ha estudiado la degradación de  $\text{C}_2\text{HCl}_3$ ,  $\text{CHCl}_2\text{COOH}$  y fenol sobre  $\text{TiO}_2$  con diferentes formas cristalinas y cristalinidades, encontrando que la actividad catalítica es dependiente del contenido de anatasa en el rutilo así como del tamaño de cristal de las fases y la mayor actividad se mostró cuando se soportó platino sobre el rutilo (51). Esta acción fotocatalítica del  $\text{TiO}_2$  es producida por la habilidad de fotoproducir un electrón y un agujero positivo, y el electrón reduce al oxígeno disuelto en la solución. Mientras que el agujero positivo oxida el compuesto orgánico ó reacciona con el OH para formar el radical OH. Recientemente, esta propiedad de reducibilidad que es también aprovechada en electrónica, se ha estudiado mediante la técnica de espectroscopia de retrodispersión de Rutherford (RBS) (53). Los catalizadores de  $\text{Au/TiO}_2$  han mostrado una actividad superior a los de  $\text{Au/SiO}_2$ , en la oxidación de CO a baja temperatura (52). Una aplicación industrial del  $\text{TiO}_2$  en fase anatasa, es como catalizador de alta área superficial ( $120 \text{ m}^2/\text{gr}$ -200  $\text{m}^2/\text{gr}$ ), en el proceso Claus (La Roche, catalizador S-701).

Por otro lado, hay una gran motivación alrededor del potencial técnico que ofrecen los materiales cerámicos llamados materiales nanocristalinos, debido a que desarrollan propiedades físicas sorprendentes. En este sentido desde que se pudieron preparar placas delgadas de  $\text{TiO}_2$  con estructura nanocristalina, las cuales se deforman plásticamente a temperaturas menores de  $180^\circ\text{C}$ , y este comportamiento ha abierto el camino para un nuevo procesamiento cerámico y nuevas técnicas de síntesis (114).

---

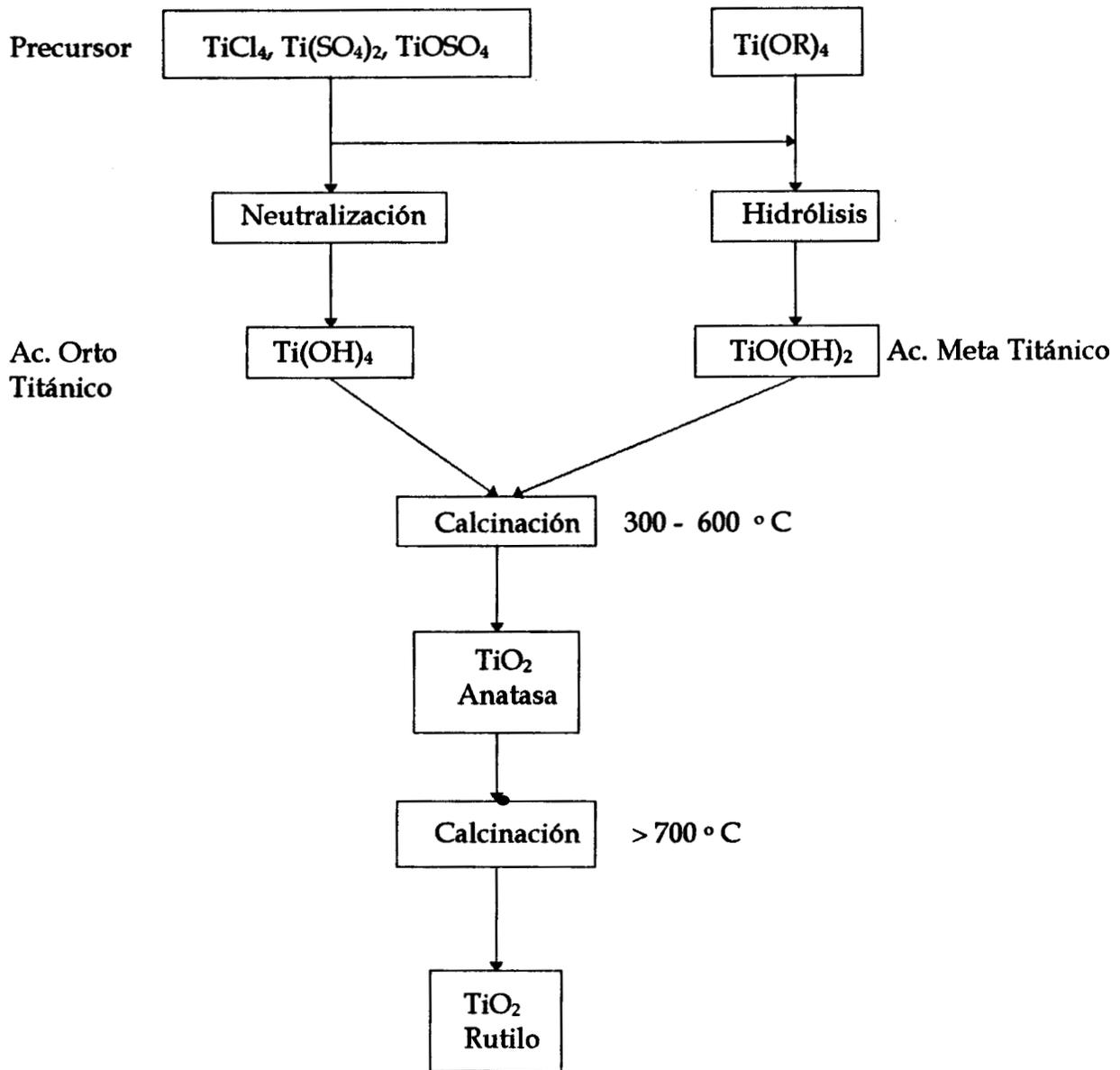
Adicionalmente, las propiedades ácidas de los catalizadores a base de  $\text{TiO}_2$  pueden ser modificadas, mediante la adición de un segundo óxido para formar óxidos binarios, tal es el caso de los sistemas  $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ ,  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  y  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  (49).

De lo anterior, resulta evidente el gran interés científico y tecnológico que ofrece el  $\text{TiO}_2$  debido a sus inusuales propiedades estructurales y superficiales. El método tradicional por el cual se ha obtenido el  $\text{TiO}_2$  es por la hidrólisis del  $\text{TiCl}_4$  en solución acuosa amoniacal. Sin embargo la necesidad de controlar las características del  $\text{TiO}_2$  ha motivado que un gran número de grupos de investigación estén interesados en novedosos métodos de síntesis. Uno de estos métodos es el sol-gel (54,55,24,56), el cual se ha utilizado para obtener materiales específicos, con altas áreas superficiales, alta pureza, y distribuciones estrechas de tamaño de partícula y tamaño de poro.

### 2.2.1.- Métodos de síntesis.

Los procedimientos químicos generales en la preparación del  $\text{TiO}_2$  puro, partiendo de varios precursores se ejemplifican en la figura 2.2. Partiendo de tetracloruro de titanio y precipitando con una base (neutralización), se obtiene un compuesto  $\text{Ti}(\text{OH})_4$  conocido como ácido ortotitánico, el cual se lava y se seca a  $110^\circ\text{C}$  y posteriormente se calcina. La hidrólisis de los precursores genera un  $\text{TiO}(\text{OH})_2$  conocido como ácido metatitánico. Sin embargo, debe quedar claro que estos procedimientos, en realidad son mucho más complejos de lo que aparecen en el diagrama, por ejemplo, la hidrólisis del  $\text{TiCl}_4$  en presencia de  $\text{HCl}$  ó  $\text{HNO}_3$  lleva a la precipitación directa de rutilo, mientras que  $\text{H}_2\text{SO}_4$  promueve la cristalización de anatasa (56). La anatasa se obtiene por la calcinación de los ácidos titánicos a  $300\text{-}600^\circ\text{C}$  y se convierte en rutilo arriba de los  $700^\circ\text{C}$ , acompañada de un drástico decaimiento del área superficial y el volumen de poro. En la producción comercial de  $\text{TiO}_2$  rutilo, el ácido metatitánico se prepara en presencia de rutilo (sembrado) con el fin de bajar la temperatura de transición anatasa-rutilo.

Otra manera de obtener el  $\text{TiO}_2$ , pero con propiedades de polvos superfinos para preparar cerámicas de alto rendimiento (tamaño de grano de  $0.2\text{-}1$  micrón), es la técnica conocida como *hidrólisis de flama*, ó proceso AEROSIL (114), en el cual se oxidan los compuestos volatilizables  $\text{TiCl}_4$  ó  $\text{SiCl}_4$  en una flama de hidrógeno-oxígeno. Las ventajas del método son: se obtienen compuestos



**Figura 2.2. Preparación del  $\text{TiO}_2$**   
de una alta pureza, la flexibilidad del método, y la posibilidad de sintetizar óxidos mixtos homogéneos.

### 2.2.2.- Hidróxidos.

Si bien, como ya se mencionó anteriormente, la alúmina forma hidróxidos con estructura cristalina y propiedades de un compuesto, no hay evidencia en la literatura de que el  $\text{TiO}_2$  forme hidróxidos reales.

Generalmente, los geles amorfos obtenidos por precipitación de una sal o un alcóxido se denominan ácidos titánicos  $\text{Ti}(\text{OH})_4$  y  $\text{TiO}(\text{OH})_2$  respectivamente (49), y posteriormente se transforman en  $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , sin especificar si el agua está física ó químicamente adsorbida. Adicionalmente, como ya se mencionó, es posible precipitar directamente el  $\text{TiO}_2$  en sus fases anatasa y rutilo (56).

Por el método sol-gel (57), partiendo de  $\text{Ti}(\text{OR})_4$  se obtienen geles amorfos con distintas características de rigidez, encogimiento etc., sin embargo tampoco en estos casos se menciona que estos geles sean verdaderos hidróxidos.

### 2.2.3.- Óxidos de transición y transformaciones de fases.

Las fases polimórficas del óxido de titanio estequiométrico ( $\text{TiO}_2$ ) son la anatasa (tetragonal,  $I4_1/am\bar{d}$ ), bruquita (ortorrómbica,  $Pcab$ ) y rutilo (tetragonal,  $P4_2/mnm$ ). Siendo esta última la de menor energía libre por lo que es la termodinámicamente más estable, mientras que anatasa y bruquita son metaestables a todas temperaturas y se transforman irreversible y exotérmicamente en rutilo en el rango de  $500^\circ\text{C}$  a  $900^\circ\text{C}$  (58), dependiendo del método de preparación y la concentración de impurezas. A presión atmosférica la transformación es tiempo y temperatura dependiente. Todas las formas cristalinas del  $\text{TiO}_2$  ocurren en la naturaleza como minerales, mientras que por métodos de síntesis generalmente se produce anatasa a baja temperatura (57), si bien es posible preparar rutilo a temperatura ambiente (56).

La superficie preferencialmente expuesta en la anatasa es el plano (001) y para el rutilo es el plano (110). Los cationes  $\text{Ti}^{4+}$  están coordinados octahédricamente en ambas estructuras.

La transformación de fase anatasa-rutilo ha sido estudiada por diversos investigadores (58,59). La temperatura a la cual ocurren estas transformaciones depende de la atmósfera en la cual se realice la reacción (60), y varias características del polvo de anatasa, tales como el contenido de impurezas, tamaño de partícula y área superficial. La revisión de la literatura muestra que las transformaciones de fase de polvos de anatasa preparados a partir de diferentes sales ó por

diferentes tratamientos térmicos ocurre a diferentes temperaturas. Por ejemplo Rao (61), encontró que la temperatura de transición sucede entre 400°C y 1000°C. Las impurezas que aceleran la transformación incluyen a los cationes alcalinos, metales de transición, Sb, y el cloro, mientras impurezas tales como el  $\text{SO}_4^{2-}$  inhiben la transformación (60).

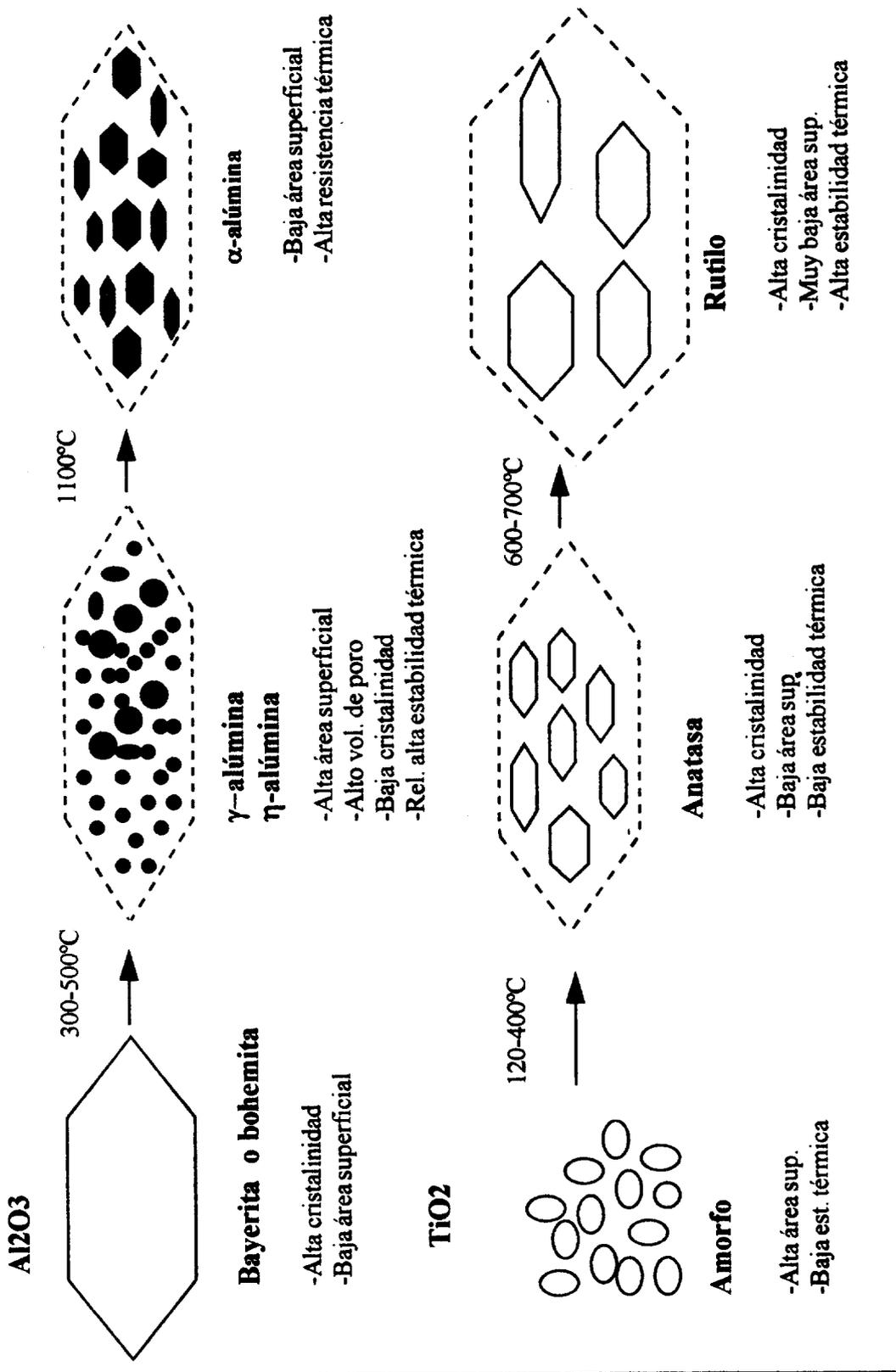
#### **2.2.4.- Propiedades superficiales.**

Los óxidos de titanio pueden ser no estequiométricos,  $\text{TiO}_x$  (donde x va de 0 a 2). El  $\text{TiO}_2$  en sus formas más comunes anatasa y rutilo, presenta estructuras tetragonales ordenadas donde el  $\text{Ti}^{4+}$  está rodeado por 6 oxígenos en simetría octaédrica, con densidades de 3.925 gr/cm<sup>3</sup> y 4.252 gr/cm<sup>3</sup> respectivamente.

El  $\text{TiO}_2$  en estado amorfo cristaliza en anatasa y posteriormente en rutilo, acompañado por un rápido crecimiento de cristal. Esto hace que de manera natural el  $\text{TiO}_2$  desarrolle áreas superficiales muy bajas. Sobre la superficie, que incluye las caras, aristas y esquinas, de los cristales de  $\text{TiO}_2$ , existen cationes con una coordinación insaturada, lo cual provoca una capacidad para disociar moléculas de agua y creación de grupos hidroxilo superficiales que van a saturar a los cationes  $\text{Ti}^{4+}$  superficiales insaturados. Esto es, presenta propiedades superficiales muy interesantes para catálisis, y al igual que las alúminas de transición, es anfótero es decir tiene sitios tanto ácidos como básicos tipo Lewis, sitios que son comparables en número y fuerza con los de la alúmina (49). Sin embargo los grupos OH están uniformemente distribuidos sobre la superficie de la titania y en columnas paralelas sobre la alúmina (2). Se debe tener en cuenta que las propiedades superficiales de la titania (anatasa) dependen fuertemente de la presencia de impurezas. La anatasa pura muestra solamente acidez tipo Lewis, mientras que la anatasa sulfatada presenta sitios ácidos fuertes tipo Bronsted (48), e incluso ha sido considerado con posibilidades de generar superacidez en sistemas de óxidos mixtos  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  (2).

De una manera esquemática se pueden resumir las principales diferencias en cuanto a la estructura y textura que desarrollan la alúmina y la titania en función de la temperatura de calcinación.

# Diferencias en la evolución estructural y textural entre alúmina y titanio



## 2.3.- Alúmina-Titania.

### 2.3.1.- Soluciones sólidas.

Tanto las transformaciones polimórficas de óxidos metálicos puros, por ejem.  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , etc., como la formación de soluciones sólidas, por ejem.  $\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$ ,  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , etc., están regidas por sus energías libres de formación. De esta manera, en un sistema que presente una serie de posibles fases, la forma polimórfica de menor energía libre será la más estable, mientras que las restantes tenderán a transformarse en ella. La energía libre de cada fase esta dada por la relación:

$$G = E + p\nu - TS \quad (2.2)$$

donde  $G$  es la energía libre de formación, determinada por la energía estructural ó energía interna  $E$ ,  $p$  es la presión,  $\nu$  es el volumen, el término  $E + p\nu$  es la entalpía del sistema,  $T$  es la temperatura absoluta,  $S$  es la entropía de la forma cristalina particular, y el término  $-TS$  representa el intercambio de calor entre el sistema y sus alrededores cuando el proceso es isotérmico y reversible. En este caso el término  $p\nu$  se puede ignorar. En el cero absoluto la energía libre esta dada únicamente por la energía interna. Sin embargo, a medida que la temperatura se incrementa, el término  $TS$  se incrementa rápidamente (ec. 2.2). A una temperatura suficientemente alta, se puede alcanzar un mínimo en energía libre de alguna otra forma polimórfica con alta entropía, a pesar de su alta energía interna. Un ejemplo típico de transformaciones polimórficas en óxidos simples, es la  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , donde la fase termodinámicamente más estable a todas las temperaturas es la  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  hexagonal, sin embargo bajo ciertas circunstancias puede adoptar un gran número de formas cristalinas antes de llegar a la  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Por lo que es posible obtener directamente la  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  calentando el precursor  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -diaspora. Inclusive usando un sistema  $\text{AlOOH-H}_2\text{O}$  a presión y temperatura es posible crecer cristales de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (25).

En el caso de la formación de soluciones sólidas, donde un material cristaliza en presencia de otro tipo de átomos (como puede ser el caso de la  $\text{Al}_2\text{O}_3$  que cristaliza en presencia de átomos de  $\text{Ti}^{4+}$ ), éstos serán completamente expulsados, a una determinada temperatura, por el cristal si ellos incrementan apreciablemente la energía interna del cristal. En el caso en que los átomos externos se incorporen ordenadamente en el cristal huésped, de tal manera que la energía interna disminuya, se formará una nueva fase cristalina. En la situación intermedia, donde los átomos externos se acomodan dentro de la estructura cristalina, se forman las soluciones sólidas sustitucionales o

intersticiales. Cuando esto ocurre, el tamaño de la celda unitaria cambia con la composición siguiendo la ley de Vegard, y es dependiente además del tamaño del catión incorporado (62). La solución sólida será estable cuando el cristal mezclado tenga la menor energía estructural, cumpliendo con la ecuación (2.2), en el caso contrario cuando la adición del catión foráneo incrementa la energía estructural resultaran dos estructuras cristalinas.

### 2.3.2.- Termodinámica del sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ .

Desde el punto de vista termodinámico, en el sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ , el  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y el  $\text{TiO}_2$  reaccionan solamente a alta temperatura (por encima de los  $1350^\circ\text{C}$ ), en una atmósfera oxidante y en una concentración equimolar, para formar la solución sólida  $\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$ , es decir es una reacción típica de estado sólido, donde dos fases se encuentran en contacto, separadas por una interface (frontera de grano), y para que se realice la transformación se debe de establecer un proceso de difusión entre los granos, según la reacción:



Los diagramas de fases de este sistema han sido reportados por Wartenburg y Reusch (63) en 1932, Bunting (64) en 1933, Lang (65) y más recientemente Goldberg (66).

De ellos destaca el hecho de que la temperatura de formación del  $\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$  encontrada por Goldberg fue a partir de los  $1200^\circ\text{C}$ , aproximadamente  $300^\circ\text{C}$  menos que la determinada en los diagramas de fases previos. Esto se debió a que utilizó el método químico de coprecipitación de los respectivos cloruros, para lograr una mezcla más íntima entre la  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y el  $\text{TiO}_2$  a partir de los hidróxidos mixtos de aluminio y titanio, y como consecuencia a temperaturas elevadas un menor tamaño de cristal de la  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  y el  $\text{TiO}_2$ -rutilo.

Se ha encontrado que a pesar de utilizar métodos químicos para preparar hidróxidos mixtos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2$ , al tratarlos térmicamente existe un rango de temperatura en el cual el  $\text{TiO}_2$  es soluble en la  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . La solubilidad depende de la relación atómica  $\text{Al}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$  y del método de preparación, sin embargo el  $\text{Ti}^{4+}$  se acomoda en la  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de tal manera que la energía interna se incrementa (ec. 2.2), pero el término TS (al incrementar la temperatura de calcinación) no lo hace en la misma medida que su energía interna, por lo que la energía libre de formación se incrementa y como consecuencia a cierta temperatura se segregan la  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y el  $\text{TiO}_2$ . Estos a su vez dependiendo también de su energía libre, de acuerdo a la ec. (2.2), pasaran por sus respectivas fases de transición

hasta alcanzar las fases termodinámicamente más estables, las cuales finalmente reaccionan a alta temperatura para formar el  $\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$  (ec. 2.3), según la reacción:



A partir de las ec. (2.3) y (2.4) y de los diagramas de fases se pueden establecer dos diferentes regiones referentes a la composición, una cuando la  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  está en exceso al final de la reacción se obtendrá  $\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$  más  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  y en la segunda que es el caso inverso los productos serán  $\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$  más  $\text{TiO}_2$  (rutilo).

Si analizamos una parte del sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ , bajo los criterios teóricos de formación de soluciones sólidas (62), cuando la  $\text{Al}_2\text{O}_3$  está en exceso y hasta la relación equimolar  $\text{Al/Ti}=2$  (la mitad del diagrama de fases) y en el intervalo de temperatura donde el  $\text{TiO}_2$  es soluble en la  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , encontramos que;

a) la relación de radios iónicos  $\text{Ti}^{4+}/\text{Al}^{3+}=0.68/0.5=1.36$ , siendo este valor mayor al límite del 15% de la regla de Hume-Rothery (62).

b) similitud de sistemas cristalográficos: ambos óxidos el  $\text{TiO}_2$  y la  $\text{Al}_2\text{O}_3$  son polimórficos, las fases cristalográficas del  $\text{TiO}_2$  anatasa y el rutilo ambas presentan un sistema cristalográfico tetragonal y la bruquita es ortorrómbica. La  $\text{Al}_2\text{O}_3$  presenta un gran número de formas cristalográficas (polimorfismo), pero la termodinámicamente estable es la  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  y es hexagonal.

c) en cuanto a las coordinaciones, en el  $\text{Al}^{3+}$  son 4 y 6 (tetraedral y octaedral) y el  $\text{Ti}^{4+}$  presenta principalmente la valencia 6 (octaedral), de esta manera existe afinidad en este punto.

d) la electronegatividad es de 1.5 para ambos.

Para que exista solución sólida se deben cumplir los cuatro requisitos, por lo que, la solución sólida entre la  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y el  $\text{TiO}_2$  es limitada. En la otra parte del sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ , donde el  $\text{TiO}_2$  es el de mayor concentración, la  $\text{Al}_2\text{O}_3$  es prácticamente insoluble en el  $\text{TiO}_2$  (67), menos del 1%, por lo que a baja temperatura se segregan la  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y el  $\text{TiO}_2$  y a partir de ahí se comportan como óxidos simples y reaccionan por encima de los  $1350^\circ\text{C}$ , según la reacción (2.3).

### 2.3.3.- Métodos de síntesis.

La intención de las metodologías que han sido utilizadas en la preparación del sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ , es alcanzar la incorporación perfecta del  $\text{TiO}_2$  en la matriz de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Este es uno de los principales retos en cualquier sistema de óxidos mixtos, y hasta la fecha siguen apareciendo nuevas y más sofisticadas metodologías. El grado de sofisticación y condiciones que demandan los métodos de ultra alta pureza, en principio, se justifican según el uso final del óxido (114). Aquí mencionaremos exclusivamente los métodos utilizados en la preparación de óxidos mixtos aplicables como soportes catalíticos.

#### *Formación de compósitos*

En la preparación de compósitos (en este trabajo el término compósito estará referido al recubrimiento de las partículas de un óxido o hidróxido con una solución precursora de un segundo óxido), se ha empleado el método de impregnación, donde se parte de un óxido ó hidróxido ya sea de la  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ó del  $\text{TiO}_2$ , con un tamaño de partícula definido y se recubre por impregnaciones sucesivas con un precursor del segundo óxido, que puede ser una sal ó un alcóxido. En esta metodología el pH, precursor, concentración de la solución, etc., son parámetros que determinan el grado de recubrimiento y la interacción entre los óxidos. Posteriormente, los óxidos recubiertos se calcinan a la temperatura deseada.

Esta metodología ha sido usada con gran éxito, inicialmente en el campo de las cerámicas, en la preparación de compósitos en forma de polvos no aglomerados monodispersos de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ , para obtener finalmente titanato de aluminio ó bien compuesto de corindón-rutilo bajo condiciones controladas de sinterización (68,69).

Para aprovechar las propiedades químicas del  $\text{TiO}_2$  como soporte de catalizadores de HDT, el  $\text{TiO}_2$  se ha incorporado en un soporte de área superficial grande y alta estabilidad térmica, como la alúmina. Estos sistemas se han preparado mediante diversas técnicas para modificar las alúminas con diferentes contenidos de  $\text{TiO}_2$  mediante: la impregnación de pseudo-boehmita,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  o  $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$  con  $\text{TiCl}_4$  (precipitado con  $\text{NH}_4\text{OH}$ ),  $\text{TiCl}_4/\text{n-heptano}$ ,  $\text{Ti}(\text{OPri})_4$ ,  $\text{Ti}(\text{OPri})_4/\text{tolueno}$ ,  $\text{n-hexano}$ ,  $\text{iPrOH}$ , para obtener diferentes composiciones de  $\text{TiO}_2$  (11,13-15), por el método de injerto (grafting) ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  con una corriente gaseosa de  $\text{TiCl}_4$  en nitrógeno) (12,13), y la mezcla física de geles de alúmina y titania (11).

La deficiencia de esta metodología, es que la titania no se incorpora en la matriz de alúmina, y comúnmente la impregnación genera un compuesto de alúmina-titania con un contenido más bajo de lo que se planeó obtener. Por consecuencia cuando se quieren preparar compósitos de alto contenido de  $\text{TiO}_2$ , se requiere usar soluciones de alta concentración del precursor de Ti, pero aún así existe incertidumbre de la cantidad de  $\text{TiO}_2$  que se está incorporando.

### *Coprecipitación.*

La técnica de coprecipitación ha sido utilizada en la preparación del sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  para ser utilizado como soporte catalítico. Uno de los primeros trabajos que reporta el uso del método de coprecipitación, partiendo de  $\text{TiCl}_4$  y  $\text{AlCl}_3$  en solución acuosa y como agente precipitante hidróxido de amonio a pH variable, es el de Shibata et al. (16). Posteriormente, Rodenas et al. (17) prepararon por coprecipitación una serie de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  de diferentes composiciones, partiendo de  $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$  y  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , precipitando en un caso con hidróxido de amonio y en otro con urea, a pH variable.

Recientemente, apareció una patente que reporta la preparación de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  con concentraciones de  $\text{TiO}_2$  que van de 0.5% a 50% en peso, utilizando el método de coprecipitación partiendo de una base de aluminato de sodio ó de potasio y precipitando instantáneamente con una solución acuosa (la cual es ácida) de cualquiera de las sales de titanio,  $\text{TiCl}_4$ , oxocloruro de Ti ó un oxisulfuro de Ti (19).

### *Proceso sol-gel.*

Los óxidos mixtos de alúmina-titania han sido preparados por el proceso sol-gel, partiendo de diversos alcóxidos de aluminio y titanio, así como diversas modificaciones de los parámetros de síntesis (68-70). Estos trabajos han estado dirigidos a obtener polvos homogéneos de tamaño de grano pequeño y alto poder de sinterización para preparar el titanato de aluminio a menor temperatura y lograr la reducción en el tamaño de grano y mejorar las propiedades mecánicas. En esta dirección, Bonhomme et al. (71) prepararon el  $\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$  metaestable a  $800^\circ\text{C}$ , usando en la síntesis ácido acético como catalizador. La fase metaestable se descompuso en  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2$  rutilo por encima de los  $800^\circ\text{C}$ .

### 2.3.4.- Interés cerámico

Si bien, no es el propósito de este trabajo, vale la pena mencionar el gran interés que existe actualmente en la preparación del  $\beta$ - $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ , a partir de la relación equimolar de la  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y la  $\text{TiO}_2$ . Esto es debido a que el  $\beta$ - $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  presenta propiedades térmicas estructurales extraordinarias, tal como una alta temperatura de fusión, alta resistencia al choque térmico y un bajo coeficiente de expansión térmico, lo que lo hace un excelente candidato para ser usado como cerámica fina en la fabricación de microcomponentes electrónicos, ingeniería automotriz, refractarios, etc. (72-74).

### 2.3.5.- Interés como soporte catalítico.

Es bien conocido que el desempeño de un catalizador se evalúa en términos de la actividad, selectividad y vida. Sin embargo, es importante no solamente seleccionar materiales que presenten las propiedades catalíticas deseadas, sino también preparar catalizadores con la textura y estabilidad deseada, mediante la selección correcta del soporte.

En este sentido, el sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$  se ha preparado con la idea de combinar y de aprovechar las propiedades estructurales, texturales y superficiales de ambos óxidos, y adicionalmente las propiedades que pudiesen resultar de la interacción sinérgica entre ambas fases.

En este trabajo denominaremos fases de transición del sistema de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$ , a aquellas formas ó fases ya sea microcristalinas ó cristalinas obtenidas por calcinación de los hidróxidos (geles) simples ó mixtos de aluminio y titanio, hasta antes de que se formen las fases termodinámicamente estables,  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2$ -rutilo.

En la búsqueda de catalizadores de hidrot ratamiento con mayor reactividad, se han evaluado soportes alternativos a la  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , como ya se mencionó anteriormente, el  $\text{TiO}_2$  ha mostrado ser un buen candidato, pero presenta la desventaja de desarrollar áreas superficiales muy bajas en comparación con la  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (2). Por lo que, con la idea de aprovechar las propiedades tanto de la alúmina como de la titania, se han preparado los óxidos mixtos de alúmina-titania.

El primer tipo de compuestos del sistema de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$  son los compósitos, los cuales al ser calcinados por encima de  $500^\circ\text{C}$  siempre se obtiene la forma espínela desordenada de la  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  y el  $\text{TiO}_2$  cristaliza en anatasa (68-70). La temperatura de cristalización de la anatasa disminuye a medida que aumenta el contenido de  $\text{TiO}_2$  (69), y un efecto similar se observó para la transformación

anatasa-rutilo. Este comportamiento se atribuyó a que las variaciones de la energía superficial modifican la energía total de formación del sistema durante la transformación de fase. En cuanto a la transformación  $\gamma \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , se observa un comportamiento inverso, a medida que aumenta el contenido de alúmina aumenta la temperatura de nucleación de la  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

En cuanto a la dispersión, estado y propiedades superficiales del  $\text{TiO}_2$ , se han encontrado grandes diferencias dependiendo del método de síntesis. En los métodos de impregnación e injerto se ha encontrado una dispersión máxima de  $\text{TiO}_2$  sobre la alúmina en concentraciones máximas desde 8% (15) hasta 14.5% (12) en peso y por encima de estas el  $\text{TiO}_2$  se segrega formando anatasa. Se ha propuesto que por debajo de estas concentraciones el  $\text{TiO}_2$  está disperso sobre la superficie de la alúmina formando una monocapa, la cual recubre solamente el 42% y 72% de la superficie de la alúmina para las concentraciones de 8 y 14.5%, respectivamente. De esto destacan dos aspectos; a) que la diferencia del valor de la monocapa es de  $\approx 42\%$  (de error) y se debe al método de preparación, y b) que el grado de recubrimiento está muy por debajo del 100%. Las propiedades ácidas de la alúmina modificada con diferentes cantidades de titania no se modifican cuando se incorpora mediante impregnación, en contraste por el método de injerto el número total de sitios ácidos disminuye pero se crean nuevos sitios de mayor fuerza (12).

Se ha encontrado que la incorporación de titanio (de 1% a 40%) en esferas de alúmina, compósitos, usadas como soportes de catalizadores de HDS, incrementa la resistencia a la abrasión (7). Sin embargo, no se dan detalles acerca de la estructura y propiedades superficiales de los substratos de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ , pero se menciona que se forma anatasa en los sólidos calcinados, lo que sugiere que no se formaron óxidos mixtos.

Por otro lado, se ha estudiado el comportamiento del sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  como soporte de metales nobles tales como el platino e iridio (13,14,75), evidenciándose la interacción fuerte metal soporte (SMSI). El soporte se preparó, en el caso de iridio, mediante la técnica de formación de compósitos (14). Se encontró que, la disolución de  $\text{Al}^{3+}$  en la solución ácida de impregnación y la formación de una capa de  $\text{TiO}_x$  que ocurre en el medio ambiente de reducción, afecta la estructura y actividad de estos catalizadores. Esto resulta en un incremento en la cantidad de hidrógeno consumido durante la reducción.

La preparación de óxidos mixtos titania-alúmina por el método de coprecipitación a pH variable a partir de sulfatos (17), mostró que en las muestras precipitadas con hidróxido de amonio

la composición atómica de volumen fue la misma que en superficie, mientras que en las muestras precipitadas con urea hubo un enriquecimiento de aluminio en la superficie. En cuanto a la estructura de las muestras calcinadas, las  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  con exceso de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  resultaron amorfas, sin embargo en las muestras de exceso de  $\text{TiO}_2$ , además del material amorfo se pudieron apreciar las reflexiones anchas de anatasa. El estado amorfo de las muestras anteriores fue atribuido a la formación de un real óxido mixto complejo no identificado mediante rayos x. Se encontró una acidez máxima en la composición  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ :1/9 (relación molar) preparada con amonía, mientras que en la muestra de la misma composición pero preparada con urea no se identificaron sitios ácidos, lo que se consideró difícil de interpretar en términos de contenido de  $\text{TiO}_2$ . En la isomerización del 1-buteno, los óxidos mixtos mostraron una mayor actividad que los óxidos individuales, encontrando la máxima actividad en la composición 1/9 (urea y amonía).

En cuanto a la evolución de las fases cristalográficas en el sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ , preparado por el método de precipitación, ya sea partiendo de alcóxidos (composición equimolar) (70) o por la precipitación de aluminato con una sal de Ti (56) (varias composiciones), se obtiene el mismo diagrama de transformaciones: el  $\text{TiO}_2$  amorfo cristaliza en anatasa y posteriormente en rutilo, y la alúmina sigue la secuencia de transformaciones que se presenta en la figura 2.1.

Zhaobin et al. (9), estudiaron el efecto del método de preparación sobre la morfología y propiedades del  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Prepararon muestras de alúmina-titania de varias composiciones mediante los siguientes métodos: precipitación de  $\text{TiO}_2$  sobre alúmina, impregnación de alúmina con isopropóxido de Ti, y el injerto (grafting) o sembrado por la reacción de  $\text{TiCl}_4$  con un grupo hidroxilo de la  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . El área superficial en las muestras preparadas por impregnación e injerto, disminuyó a medida que el contenido de  $\text{TiO}_2$  se incrementó. Sin embargo, en las muestras obtenidas por precipitación, la  $S_{\text{BET}}$  se incrementó (por arriba de los  $223 \text{ m}^2/\text{g}$ ) para la muestra de 14.5% en peso, respecto de la alúmina pura ( $200 \text{ m}^2/\text{gr}$ ) y para concentraciones mayores de  $\text{TiO}_2$  decreció ligeramente. Por DRX se encontró el  $\text{TiO}_2$  en la fase anatasa en las muestras de contenidos de  $\text{TiO}_2$  14.5% y 7.8% en peso obtenidas por los tres métodos. Cuando las muestras fueron calcinadas a  $700^\circ\text{C}$  se encontró que los picos de anatasa se incrementaron considerablemente, y no se detectó la fase rutilo. Concluyeron que, el método de preparación influye fuertemente en el estado de dispersión de la  $\text{TiO}_2$  sobre la  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . La técnica de injerto generó la mejor distribución de  $\text{TiO}_2$  sobre la superficie de la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , se obtuvo también una dispersión homogénea de  $\text{TiO}_2$

también por el método de impregnación, pero el método de precipitación causó que el  $\text{TiO}_2$  ocupara menos del 50% de la superficie de la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Las propiedades superficiales de la  $\text{Al}_2\text{O}_3$  modificada con  $\text{TiO}_2$  por impregnación y precipitación no se modifican grandemente, por el contrario, para las muestras por injerto las propiedades ácidas superficiales de la alúmina fueron modificadas, la cantidad de amoníaco desorbido decrece en  $\approx 40\%$  respecto de la alúmina pura y la temperatura del pico de desorción se incrementa, porque el titanio se ancló directamente sobre los grupos hidroxilo de la alúmina.

Cuando se ha usado el método sol-gel para preparar la  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  (22,24), la calcinación de los geles amorfos, produce óxidos de transición amorfos: el  $\text{TiO}_2$  amorfo cristaliza en rutilo directamente a  $715^\circ\text{C}$  y la alúmina amorfa cristaliza en  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  a  $910^\circ\text{C}$ . Esto se hizo exclusivamente para la composición equimolar de alúmina-titania.

En este sentido, en la región de baja temperatura donde es posible formar una solución sólida entre la  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y el  $\text{TiO}_2$ , usando un método químico apropiado, es importante investigar la manera de preparar hidróxidos mixtos de Al-Ti haciendo uso de diferentes métodos de síntesis, y después de calcinar los hidróxidos, determinar la modificación de las propiedades estructurales y superficiales de la alúmina de transición debidas a la incorporación del  $\text{TiO}_2$  en distintas concentraciones, asimismo el efecto del método de preparación. Estos óxidos mixtos de transición con propiedades especiales, presentan un potencial importante como soportes en la preparación de catalizadores. En este sentido, resulta necesario investigar el efecto de los parámetros de síntesis sobre las propiedades estructurales y superficiales del  $\text{TiO}_2$ , con el fin de optimizar la incorporación del Ti en la estructura de la  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y obtener un real óxido metálico mixto.

En la dirección de usar las alúminas modificadas con  $\text{TiO}_2$  como soporte de catalizadores de hidrodesulfuración se soportó molibdeno sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ , y se investigó el estado de dispersión del molibdeno así como la actividad catalítica de los catalizadores (18,20,21). Se encontró que el tipo de especies  $\text{Mo}^{6+}$  dependen de la cobertura de titania sobre la alúmina (20), y que la titania promueve la reducción del molibdeno a un estado de valencia mucho más bajo y al mismo tiempo inhibe la formación de  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ , favoreciéndose la dispersión del  $\text{MoO}_3$  al aumentar el contenido de  $\text{TiO}_2$ , este comportamiento también se ha observado al soportar  $\text{Co}_2\text{O}_3$  (15). Las mediciones de la actividad del catalizador en la hidrodesulfuración (HDS) de tiofeno, indicaron que los soportes de alúmina modificada con titania pueden mejorar la actividad primaria de la HDS de los

catalizadores, pero decae rápidamente con el tiempo de reacción (20,21). Cuando el recubrimiento de  $\text{TiO}_2$  sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  es mayor a la monocapa, el  $\text{MoO}_3$  se reduce a estados de oxidación más bajos, lo que coincide con lo reportado para la titania pura (10). Por otro lado, se encontró una relación muy cercana entre la variación de las propiedades ácidas de los soportes de  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  (diferentes concentraciones de titania) preparados por precipitación, y la actividad catalítica en la hidrodesulfuración de tiofeno de los catalizadores preparados con estos soportes (18). La actividad en HDS se incrementó al aumentar el contenido de titania

## **2.4.- Proceso Sol-Gel.**

Los orígenes del método sol-gel se remontan hasta mediados del siglo pasado, cuando Ebelman y Graham encontraron que la hidrólisis del tetraetil ortosilicato (TEOS), bajo condiciones ácidas producía  $\text{SiO}_2$  en forma de material "tipo-vidrio" (76). Más tarde entre 1950 y 1960, Roy y colaboradores obtuvieron geles de una alta homogeneidad química para sintetizar un gran número de óxidos cerámicos de composiciones novedosas, involucrando Al, Si, Ti, Zr, etc., que no podían ser obtenidas por los métodos cerámicos tradicionales.

La motivación para usar el procesamiento sol-gel es primero la potencialmente alta pureza, partículas de tamaño pequeño y homogéneo y la baja temperatura de procesamiento asociada con los materiales obtenidos, comparado con los métodos cerámicos tradicionales de polvos. La meta del procesamiento sol-gel y el procesamiento ultraestructural, es en general controlar las superficies e interfaces de los materiales desde las etapas iniciales de la producción. La aplicación del concepto de manipulación molecular de los procesos de producción de cerámicas, vidrios, compósitos y soportes catalíticos requiere de una aplicación de conceptos químicos sin precedente. Otra ventaja que ofrece el método, es la obtención de sistemas multicomponentes homogéneos mediante la mezcla de las soluciones de los precursores moleculares correspondientes.

En general, la manera para hacer materiales por el método sol-gel consiste de las etapas: hidrólisis (formación del sol) de un alcóxido metálico mediante la adición de agua o una solución de agua/alcohol obteniéndose especies MOH sumamente reactivas y la condensación de estas especies mediante los mecanismos en competencia de alcoxlación, oxolación y olación (formación del gel), seguido por el añejamiento y secado de los geles a temperatura ambiente, y finalmente su tratamiento térmico.

---

Los *soles* son dispersiones de partículas coloidales en un medio diferente al de las partículas (sólido-líquido, sólido-gas y líquido-gas). Un *coloide* es una suspensión donde el tamaño de partícula de la fase dispersa está entre 1 a 1000 nm y se mantiene mediante fuerzas electrostáticas y de van der Waals. Un *gel* es una estructura interconectada y rígida, con poros de dimensiones submicrométricas y cadenas poliméricas, en las cuales la longitud promedio es más grande que 1 micrón. El *punto de gelación* es el tiempo (ó grado de reacción) en el cual se forma el último enlace que completa esta molécula gigante. En general, los geles se pueden clasificar como geles poliméricos y geles particulados (77). Si bien, esta clasificación puede ser ambigua, se puede decir que en el gel polimérico está covalentemente unido, formando una maraña de cadenas; en contraste los geles particulados están estabilizados por fuerzas semejantes de repulsión superficiales de las partículas impartida por electrolitos tales como HNO<sub>3</sub>, HCl, NH<sub>4</sub> OH, etc. (77).

Cuando el líquido del poro es removido como fase gas de la estructura sólida interconectada del gel bajo condiciones hipercríticas, la estructura no se colapsa y se produce un *aerogel* de baja densidad. Cuando el líquido de los poros es eliminado a presión atmosférica por evaporación térmica (llamada *secado*), ocurre un encogimiento y el material es llamado *xerogel*. Un gel se define como *secado* cuando el agua físicamente adsorbida se ha eliminado completamente. Esto ocurre normalmente entre 100°C y 180°C, resultando en un *gel estabilizado*. Un gel secado aún contiene una alta concentración de hidroxilos quimisorbidos en la superficie de los poros.

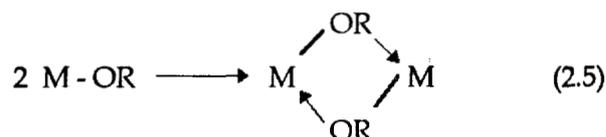
El tratamiento térmico de un gel a alta temperatura reduce substancialmente el número de poros, esto es llamado *densificación*.

#### 2.4.1.- Química de la solución de los alcóxidos metálicos.

Los alcóxidos metálicos son miembros de la familia de los compuestos metalorgánicos, los cuales tienen un ligando enlazado a un átomo de un metal ó metaloide (78). El tetraetóxido de silicio (TEOS), Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>, es el alcóxido más ampliamente estudiado.

En general, los alcóxidos de metales son muy reactivos debido a la presencia de grupos OR altamente electronegativos (donores-p fuertes) que estabilizan al metal en su estado de oxidación más alto y hace al metal muy susceptible al ataque nucleofílico, cuyas propiedades fisicoquímicas han sido reportadas por Bradley (78). Sin embargo, los alcóxidos de metales de transición (Ti, V, Zr etc.) y metales del grupo IIIB (B y Al) se distinguen de los alcóxidos de Silicio: a) por su mayor

reactividad que resulta de la baja electronegatividad de los metales y la habilidad que muestran para adoptar diversos estados de coordinación; por lo que la expansión de la esfera de coordinación sucede espontáneamente durante la reacción de hidrólisis con agua u otro agente nucleofílico, vía olación, oxolación ó puenteo alcoxi. Los alcóxidos de metales de transición se disuelven en solventes no polares, siempre formando oligómeros vía puentes alcoxi, un mecanismo  $A_N$  similar a la olación:



En solventes polares tales como el alcohol, puede ocurrir tanto el puenteo alcoxi como la asociación mediante el alcohol; b) debido a la alta reactividad de los alcóxidos de metales de transición hace que su procesamiento se lleve a cabo en un estricto control de humedad y condiciones de hidrólisis, para poder obtener geles homogéneos en lugar de precipitados; c) la alta rapidez de la cinética de las reacciones nucleofílicas, la cual ha dado origen a estudios fundamentales de la hidrólisis y condensación de los alcóxidos de metales de transición.

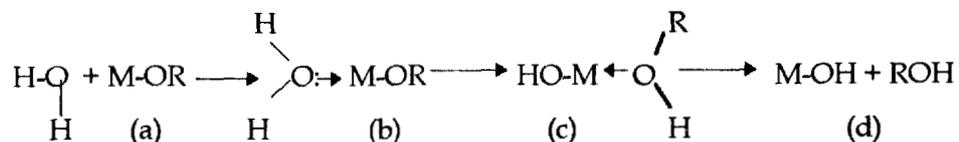
#### 2.4.2.- Mecanismo de hidrólisis y condensación.

Los alcóxidos metálicos son extremadamente reactivos con el agua lo que lleva a formar hidróxidos u oxido hidróxidos metálicos. La reacción completa se puede escribir:



Pero esta reacción está formada por dos procesos químicos denominados, hidrólisis y condensación, los cuales están involucrados en la formación de la estructura del óxido metálico. Para los metales de coordinación saturada, la hidrólisis puede ocurrir vía un mecanismo de sustitución nucleofílica ( $S_N$ ), el cual involucra la adición nucleofílica ( $A_N$ ) etapas (a) y (b), seguida por la transferencia de un protón a partir de la molécula que ataca a un alcóxido ó ligando-hidroxi dentro del estado de transición (c) y la eliminación de las especies protonadas como alcohol, como se muestra en la ec 2.6:

Hidrólisis (Ec. 2.6)



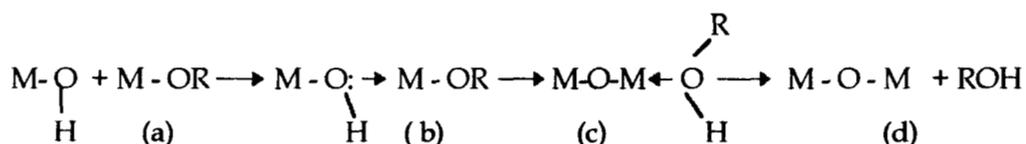
La distribución de carga gobierna la termodinámica de esta reacción, la cual estará favorecida cuando:

a) El carácter nucleofílico de la molécula entrante y el carácter electrofílico del átomo metálico sea fuerte:  $\delta(O) \ll 0$  y  $\delta(M) \gg 0$ .

b) La facilidad del grupo saliente sea alta:  $\delta(\text{ROH}) \gg 0$ .

La condensación es también un proceso complejo y puede ocurrir tan pronto se formen los grupos hidroxilo (MOH). Dependiendo de las condiciones experimentales se han propuesto tres mecanismos competitivos, alcoxolación, oxolación y olación.

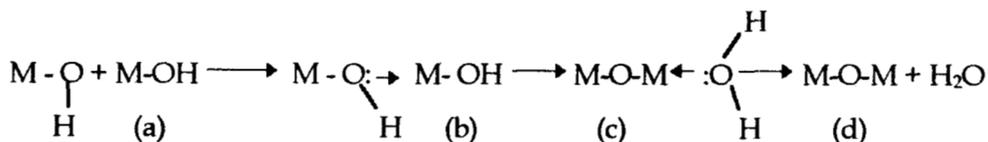
a) Alcoxolación: es la reacción por la cual se realiza el puenteo oxo a través de la eliminación de una molécula de alcohol:



#### Alcoxolación (Ec. 2.7)

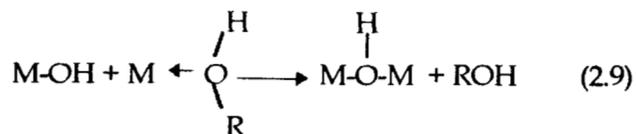
El mecanismo es básicamente el mismo de la hidrólisis, por lo que la termodinámica y la cinética de esta reacción está gobernada por los mismos parámetros de la hidrólisis.

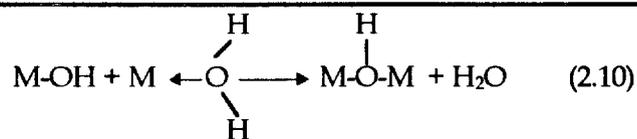
b) Oxolación: sigue el mismo mecanismo que la alcoxolación, pero el grupo R de la especie saliente es el protón y el grupo saliente es una molécula de agua:



#### Oxolación (Ec. 2.8)

c) Olación: cuando  $N-Z > 0$  (N es el número de coordinación del catión M, y Z es el estado de oxidación del catión), la condensación puede ocurrir por olación:





La termodinámica de la hidrólisis, alcoxolación y oxolación están gobernados por la fuerza del nucleofílico entrante, la electrofilicidad del metal y la carga parcial y estabilidad del grupo saliente.

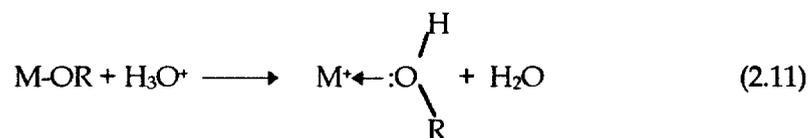
Es importante resaltar en este punto que, estas cuatro reacciones (hidrólisis, alcoxolación, oxolación y olación) y su relativa contribución van a afectar directamente sobre la estructura, textura y morfología de los óxidos resultantes. Estas contribuciones se pueden optimizar mediante un control y ajuste de las condiciones experimentales las cuales han sido clasificadas como (24):

- a) Internas: naturaleza del átomo metálico y de los radicales alquil, y estructura molecular del precursor.
- b) Externas: relación de hidrólisis (h=agua/alcóxido), catalizador, dilución, tipo de solvente, y temperatura.

No es nuestra intención hacer una descripción exhaustiva de cada parámetro, para ello se recomienda consultar las referencias (24,55,78, 79,80).

### 2.4.3.- Papel del catalizador.

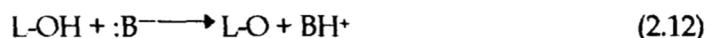
Los catalizadores ácidos o bases pueden influir en las velocidades tanto de la hidrólisis como de la condensación y en la estructura del producto condensado. Los ácidos sirven para protonar a los grupos alcoxi cargados negativamente, promoviendo la cinética de la reacción mediante la producción de buenos grupos salientes,



eliminando el requisito para la transferencia del protón dentro del estado de transición. Cuando se agrega suficiente agua la hidrólisis tiende a completarse. La facilidad relativa de protonación de los diferentes ligandos alcóxido pueden influir en la ruta de la reacción de condensación (24). La condensación catalizada por un ácido es dirigida preferencialmente hacia la finalización en lugar de mitades de cadenas, resultando en polímeros más extendidos y mucho menos ramificados. Esta

tendencia es consistente con la observación de que los catalizadores ácidos combinados con una baja relación molar agua/alcóxido, siempre resulta en geles monolíticos. Altas concentraciones de ácido ( $H^+/M \rightarrow 1$ ) retarda severamente la cinética de condensación (57).

En condiciones alcalinas se producen nucleofilicos fuertes vía la deprotonación del ligando hidroxilo:



Donde  $L=M$  ó  $H$  y  $B=OH^-$  ó  $NH_3$ . La cinética de condensación es sistemáticamente promovida bajo las condiciones básicas. Así, la condensación básica debe conducir a cadenas ramificadas en lugar de grandes cadenas lineales, produciendo especies más compactas altamente ramificadas

#### 2.4.4.- Estructura de los condensados.

La estructura de los productos condensados depende de las velocidades relativas de las cuatro reacciones: hidrólisis, oxolación, alcoxolación y olación. La contribución de cada una de estas reacciones depende tanto de los parámetros internos tales como, naturaleza del metal y grupos alquilo, como de los parámetros externos tales como, relación molar agua/alcóxido, el catalizador, concentración, solvente y la temperatura. Desafortunadamente, debido a la rápida cinética de las reacciones de hidrólisis y condensación, hay muy poca información disponible relacionada con la evolución progresiva de la estructura en los sistemas de óxidos de transición.

#### 2.4.5.- Modificación química.

La modificación química de los alcóxidos metálicos con alcoholes, cloruros, ácidos ó bases, ligandos quelantes, etc., es una práctica común para alterar las velocidades de hidrólisis y condensación, y controlar la ruta de condensación del polímero (24). En la mayoría de los casos, la modificación ocurre por una reacción  $S_N$  entre el agente nucleofílico (XOH) y el alcóxido metálico para producir una nueva especie precursora:



El comportamiento del nuevo precursor en la hidrólisis y condensación, va a depender de la estabilidad de los ligandos modificados.

#### **2.4.6.- Moldeado.**

Una vez que se ha realizado la mezcla de los reactivos, y puesto que el sol es un líquido de baja viscosidad, se puede vaciar a un molde, esto se realizará solamente en los casos en donde el interés sea obtener monolitos. El molde se debe seleccionar de tal manera que el gel no se adhiera.

#### **2.4.7.- Gelación.**

Con el tiempo las partículas coloidales crecen uniéndose entre si, formando una red estructural tridimensional, el sol se convierte en gel cuando éste puede soportar un esfuerzo elásticamente. Esto se define como punto de gelación o tiempo de gelación  $t_g$ . No hay una energía de activación que pueda ser medida, por lo que no se puede medir con precisión el punto en que el sol cambia de un fluido viscoso a un gel elástico (76). Las características físicas del gel dependen grandemente del tamaño de las partículas y la extensión de la interconexión de las cadenas previo a la gelación. En la gelación, la viscosidad se incrementa grandemente.

#### **2.4.8.- Añejamiento.**

El añejamiento del gel, consiste en mantener el gel por un período de tiempo, desde horas hasta días, completamente inmerso en líquido. Durante el añejamiento, la policondensación continúa, y esta es una etapa clave para algunos sistemas, donde dependiendo del tipo de líquido la estructura inicial de gel puede ser manejada ó modificada por una reprecipitación, como es el caso de la preparación del trihidróxido de aluminio en su fase bayerita (81), adicionalmente el estado de agregación de las partículas se puede manipular para obtener una textura deseada.

#### **2.4.8.- Secado.**

Durante el secado el líquido se remueve de la estructura porosa interconectada. Durante el proceso se desarrollan grandes esfuerzos capilares en los poros menores a 20 nm. Estos esfuerzos son la causa de la fractura del gel, a menos que el proceso de secado sea controlado y se disminuya la energía superficial de líquido, mediante la adición de surfactantes, o mediante la destilación supercrítica, o con la obtención de tamaño de poros monodispersos mediante el control de velocidades de las reacciones de hidrólisis y condensación.

---

#### **2.4.9.- Estabilización química, calcinación.**

La eliminación de los grupos OH ó deshidroxilación de la estructura porosa, se realiza mediante un proceso térmico. Es claro que el proceso de deshidroxilación estará acompañado por el proceso de sinterización ó reducción parcial de la estructura porosa, esto depende de la naturaleza del sistema, llegando al extremo de estar acompañado de la reacción de cristalización, como es el caso del  $TiO_2$ . El proceso final será la densificación del sistema, esto se realizará generalmente por encima de los  $1000^\circ C$ .

#### **2.5.- Método de precipitación.**

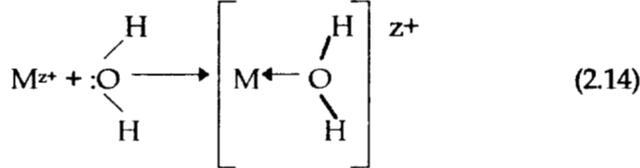
En el método químico conocido genéricamente como de precipitación, se parte de un precursor inorgánico, específicamente la sal del metal, ésta reacciona con el agua y se hidroliza, el hidróxido metálico insoluble precipita al incrementar el pH mediante la adición controlada de una solución básica de hidróxidos de sodio, potasio, ó amonio, carbonatos y bicarbonatos. El hidrogel formado se lava y se seca transformándose en un xerogel, el cual se deshidroxila y posteriormente se calcina. Las etapas generales de la preparación se presentan en la figura 2.3 (26).

##### **2.5.1.- Química de la solución de los precursores inorgánicos.**

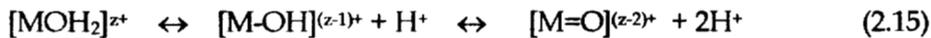
El primer paso es preparar una solución (agua es el solvente más adecuado) de una sal del metal,  $M_nX_m$  seleccionada, la cual se convierte en el óxido  $M_xO_y$ . La solubilidad de la sal debe ser suficiente para dar volúmenes convenientes a las temperaturas seleccionadas. La selección del anión está basada sobre diversos factores, tales como solubilidad, impurezas, disponibilidad, costo y problemas posteriores. La química acuosa de las sales inorgánicas es muy complicada debido a que ocurren las reacciones de hidrólisis, mediante las cuales los iones se convierten en nuevas especies iónicas ó precipitados. Estas reacciones involucran al catión, el anión ó a ambos (24).

**Hidrólisis de los cationes metálicos.**

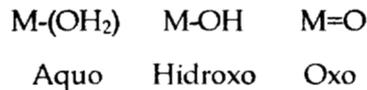
Cuando el catión metálico,  $M^{z+}$ , se disuelve en agua pura, siempre introducido como sal, se solvata rodeándose con las moléculas de agua según:



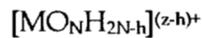
Para los cationes de metales de transición, la transferencia de carga ocurre del orbital lleno de enlace  $3a_1$  (simetría de orbitales de enlace) de la molécula del agua hacia los orbitales  $d$  vacíos del metal de transición (24). Esto causa que la carga parcial sobre el hidrógeno se incremente, haciendo más ácidas las moléculas de agua, esto depende de la naturaleza del metal, de tal forma que la hidrólisis del  $\text{SnCl}_4$  libera  $\text{H}^+$  turnando la solución extremadamente ácida. Así se establece el equilibrio:



Esta ecuación da los tres tipos de ligandos presentes en medio ácido:



Si ahora  $N$  es el número de moléculas de agua covalentemente enlazadas al catión  $M^{z+}$  (número de coordinación). La fórmula general de cualquier precursor inorgánico se puede escribir:



" $h$ " se define como la relación molar de hidrólisis. Cuando  $h=0$ , el precursor es un ión-aquo  $[\text{MO}_N\text{H}_{2N}]^{z+}$ , mientras que para  $h=2N$ , el precursor es un ion-oxi,  $[\text{MO}_N]^{(2N+z)}$ , si  $0 < h < 2N$ , el precursor puede ser un complejo oxo-hidroxo,  $[\text{MO}_x(\text{OH})_{N-x}]^{(N+x-z)}$  ( $h > N$ ); un complejo aquo-hidroxo,  $[\text{M}(\text{OH}_2)_{N-x}]^{(z-x)+}$  ( $h < N$ ); o complejo hidroxo,  $[\text{M}(\text{OH})_N]^{(N-z)}$  ( $h=N$ ).

Livage (24), desarrolló un modelo de carga-parcial para calcular la magnitud de transferencia de carga entre los ligandos oxo, hidroxo, ó aquo y el metal  $M^{z+}$ , obteniendo el diagrama de pH-carga. Bajo condiciones ácidas, la hidrólisis es espontanea:



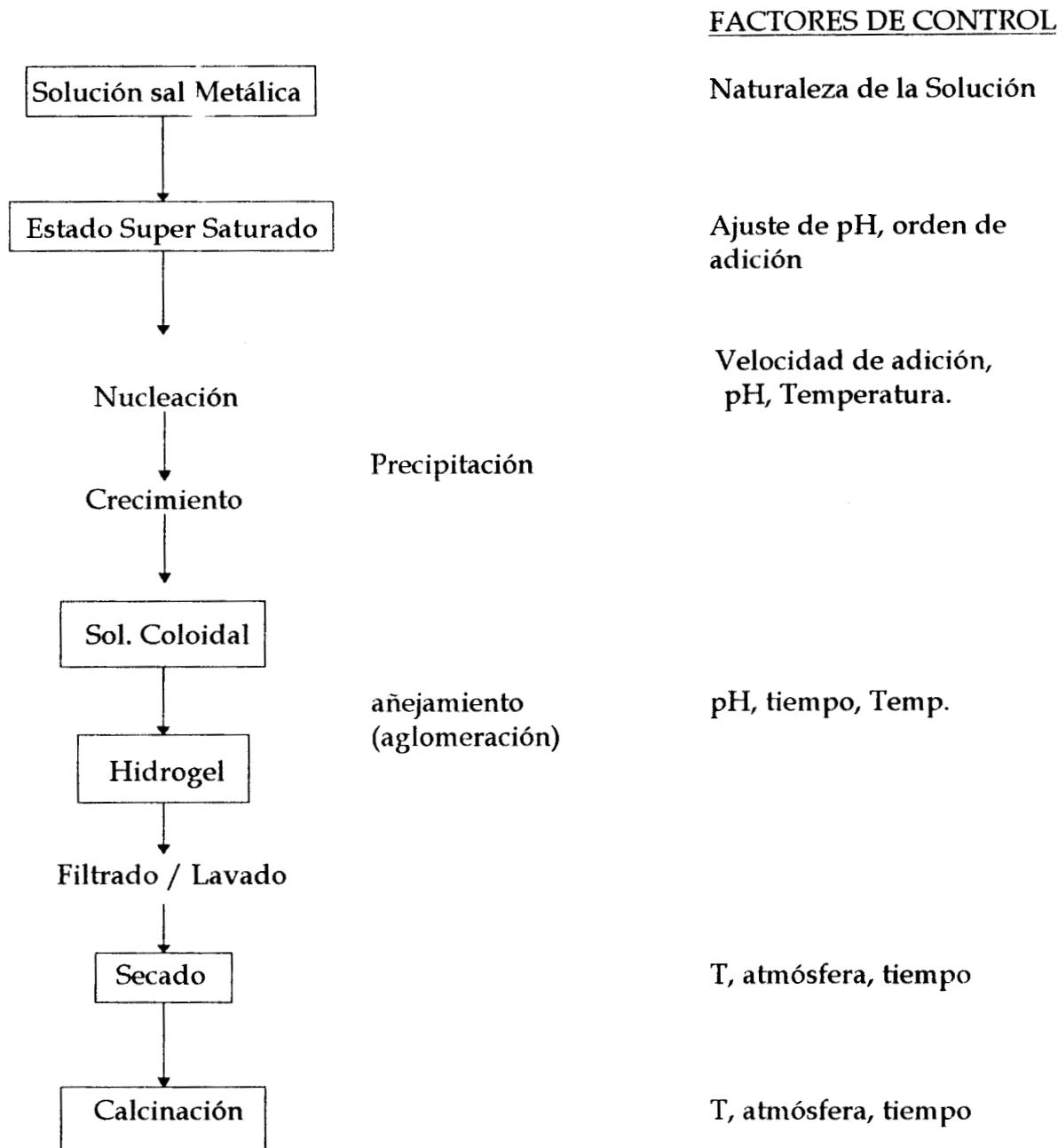


Fig. 2.3. Etapas generales del Método de Precipitación

La reacción procede tanto como  $d(\text{OH}) > 0$  en el precursor  $[\text{MO}_N\text{H}_{2N-p}]^{(z-p)+}$ , de acuerdo con el modelo de carga parcial,

$$p = 1.45z - 0.45N - 1.07(2.71 - X^{\circ}_M)/(X^{\circ}_M)^{1/2} \quad (2.17)$$

La relación (2.17) muestra que el número de protones  $p$  removidos durante la hidrólisis espontánea depende directamente de la carga del metal  $z$ , el número de coordinación  $N$ , y la electronegatividad del metal  $X^{\circ}_M$ . Los dos últimos parámetros dependen del tamaño del catión.

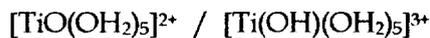
Si se aplica la ecuación (2.17) se generan tres posibles casos:

1)  $p < 0$ , ( $2N - p > 2N$ ) : el precursor  $[\text{M}(\text{OH}_2)_N]^{z+}$  no muestra comportamiento ácido. Para iniciar la hidrólisis es necesario añadir una base (OH). Este es el caso de los cationes  $\text{Ag}^+$  y  $\text{Mn}^{2+}$ .

2)  $p > 2N$ , ( $2N - p < 2N$ ) : el precursor  $[\text{MO}_N]^{(2N-z)-}$  no presenta ningún comportamiento básico y no puede ser protonado por  $\text{H}_3\text{O}^+$  en solución acuosa. Un ejemplo típico es el  $\text{RuO}_4$ .

3)  $0 < p < 2N$ , ( $0 < 2N - p < 2N$ ) : bajo condiciones ácidas, dos especies están en equilibrio  $h = E(p)$  y  $h = E(p+1)$ , donde  $E(p)$  indica la parte total de  $p$ . Ejemplos típicos son el Mn (VII), Cr(VI), V(V), Ti(IV) y Fe(III).

Para el caso del titanio,  $z = +4$ ,  $N = 6$ ,  $X^{\circ}_M = 1.32$ , aplicando la ec (2.17),  $p = 1.725$  y por lo tanto  $2N - p = 10.2$ , así que se espera que se formen las especies:



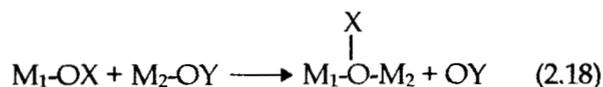
### 2.5.2.- Precipitación controlada.

El objetivo de este paso es precipitar un sol. Las partículas de un sol son difíciles de filtrar, y no son visibles excepto con un microscopio. Estas son el principio del proceso que conduzca a la formación de una estructura porosa en el catalizador. Si la precipitación es muy vigorosa, entonces se formarían partículas masivas carentes de las propiedades necesarias para un catalizador de alta área superficial.

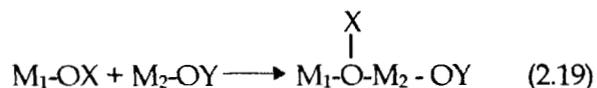
La precipitación ocurre en tres etapas: supersaturación, nucleación y crecimiento.

### Mecanismo de Condensación.

La condensación puede proceder por cualquiera de los dos mecanismos de nucleofílicos, dependiendo de la coordinación del metal. Cuando la coordinación preferencial del metal se satisface, la condensación procede mediante la sustitución nucleofílica ( $S_N$ ):



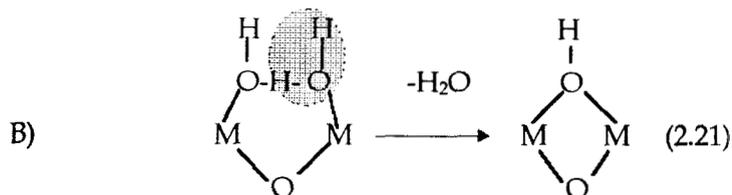
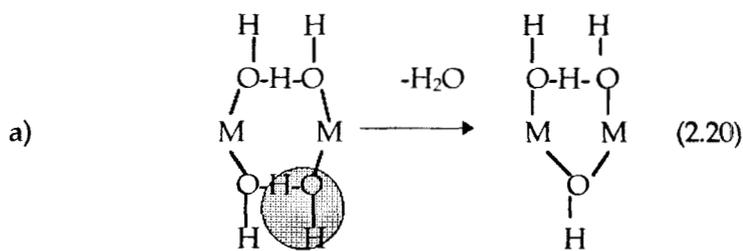
Cuando la coordinación preferencial no se satisface, puede ocurrir la adición nucleofílica ( $A_N$ ):



La condensación ocurre tan pronto como un OH este presente en la esfera de coordinación de M. Esto se realiza por la adición de una base ó un agente oxidante hacia los iones-aquo o por la adición de un ácido ó un agente reductor hacia los iones-oxi.

### Olación.

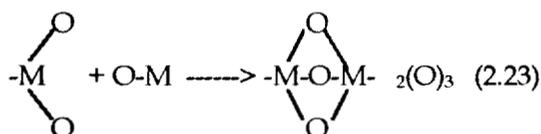
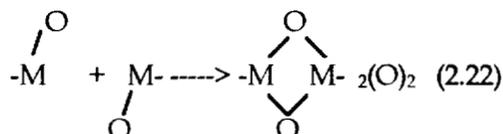
La *olación* es un proceso de condensación, en el cual se forman *puentes hidroxilo* entre dos centros (metales). Para los precursores coordinativamente saturados hidroxido-aquo, la olación ocurre por el mecanismo  $S_N$ , donde el OH es el nucleofílico y el  $H_2O$  es el grupo saliente:



Dependiendo del poder nucleofílico del precursor, la condensación en ciertos regímenes de pH está limitado a dímeros ( $Mn^{2+}$ ,  $VO^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Ti^{4+}$ ,  $Cu^{2+}$ ) ó tetrameros ( $Zr^{4+}$ ,  $Hf^{4+}$ ,  $Co^{3+}$ ).

**Oxolación.**

La *oxolación* es una reacción de condensación en la cual se forma *un puente oxo (-O-)* entre dos centros (metales). Cuando un metal esta coordinativamente insaturado, ocurre la oxolación por la adición nucleofílica ( $A_N$ ):

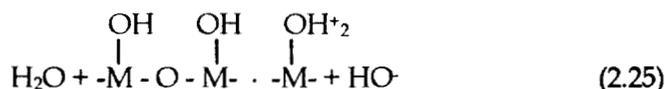
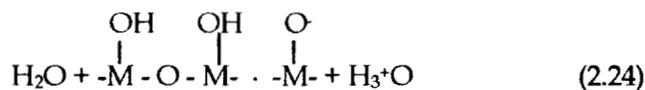


Donde  ${}_2(\text{O})_2$  y  ${}_2(\text{O})_3$  representan el mecanismo de adición mediante puenteo de -O- por ejes y caras respectivamente. Comparado con la olación, la oxolación ocurre sobre un amplio rango de pH.

**2.5.3.- Aglomeración y Gelación.**

Los soles tienen altas energías superficiales las cuales minimiza el sistema a través del crecimiento de partícula ó aglomeración. Se forman tres tipos de aglomerados, hidrogeles, floculados y precipitados másicos. Los hidrogeles son los más importantes en catálisis.

Los hidrogeles tienen una estructura tridimensional de enlaces que se pueden modificar, figura 2.2. Donde pequeñas partículas se colocan ordenadamente a largo alcance mediante enlaces de hidrógeno vía moléculas de agua intersticiales. Se obtiene un orden más homogéneo en geles derivados de soles con una distribución estrecha de tamaño de partícula. Sin embargo estas partículas son móviles y altamente inestables, por lo que crecen a través de un proceso de colisión y coalecencia. Para estudiar los factores que determinan este crecimiento, es necesario examinar la naturaleza de la interacción entre estos hidróxidos y las moléculas de agua (26),



La superficie puede estar cargada positiva o negativamente, dependiendo del pH. En condiciones de soluciones de bajo pH, el equilibrio se desplaza hacia superficies positivas. A medida que el pH se incrementa la superficie se convierte en menos positiva y finalmente negativa. Sin embargo, la carga efectiva sobre la superficie se neutraliza parcialmente mediante las cargas opuestas en la solución, las cuales provienen de la base usada para la precipitación ó por los electrolitos usados en el añejamiento. El resultado es una carga efectiva, llamada el potencial zeta. Tanto la carga original como las cargas opuestas de neutralización responden a los cambios de pH.

El potencial zeta determina la velocidad de gelación. Si la carga es alta, las partículas se repelen evitando el contacto. Si la carga es baja, entonces el movimiento térmico lleva a la colisión y a la coalecencia. Las velocidades de gelación más altas se encuentran en el punto isoeléctrico, donde el potencial zeta es cero.

#### **2.5.4.- Filtrado y lavado.**

El orden de las etapas de lavado y filtrado, puede ser invertido, pero el método que consume más tiempo es el de lavado por decantación. El tiempo se puede optimizar, si se realiza primeramente el filtrado y posteriormente el filtrado se lava con cantidades sucesivas de agua hasta un nivel satisfactorio de impurezas. Se debe tener cuidado de no lavar en exceso porque el gel se puede peptizar (aumentar el potencial zeta) y pasar a través del papel filtro.

#### **2.5.5.- Secado.**

El secado es necesario para eliminar la gran cantidad de agua que contiene el hidrogel. Es de esperarse que suceda algún colapso de la estructura, por lo que se debe tener especial cuidado en el control del proceso de secado, si lo que se pretende es un sólido altamente poroso.

Inicialmente, el secado ocurre mediante la evaporación de la humedad exterior de la superficie del hidrogel. La velocidad de pérdida de agua es constante y la transferencia de masa está controlada por la temperatura, humedad relativa, velocidad de flujo del aire sobre la superficie, y el tamaño del filtrado. Este proceso continúa hasta que el contenido de humedad es de aproximadamente el 50%. La masa del filtrado comienza ahora a encogerse hasta que casi toda el agua exterior desaparece. El material es llamado ahora xerogel.

Si se continua la pérdida de humedad, la velocidad disminuye, y la evaporación ahora estará controlada por las fuerzas capilares. El punto de saturación decrece a medida que los poros son más pequeños y la evaporación se hace más pequeña. Si la evaporación se bloquea en los poros pequeños, se incrementa la presión interna y la estructura se colapsa, con una pérdida de volumen de poro y área superficial. Además, se deben de evitar los grandes gradientes de temperatura.

#### **2.5.6.- Calcinación.**

La calcinación es el tratamiento térmico posterior al secado, donde ocurren varios procesos: (1) eliminación del agua químicamente enlazada, transformación del hidróxido a óxido, (2) cambios en el volumen de poro y distribución de tamaño de poro, (3) transformaciones de fase, y (4) estabilización de propiedades mecánicas.

#### **2.6.- Preparación de óxidos multicomponentes.**

Resulta necesario mencionar las estrategias de síntesis empleadas en la preparación de geles multicomponentes, debido a que en el presente trabajo son enfrentamos a la problemática de preparar geles mixtos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2$ .

Una de las técnicas más utilizadas es la formación de geles mixtos a partir de la coprecipitación en medio acuoso de soluciones conteniendo sales de dos ó más metales, en la estequiometría deseada. Se debe tener especial cuidado en la sección del pH de precipitación para evitar la precipitación preferencial de uno de los componentes.

En los métodos donde se parte de alcóxidos, hay dos estrategias generales: 1) hidrólisis de alcóxidos-mezclados y 2) adición secuencial de alcóxidos a precursores parcialmente hidrolizados. El primer método fue inventado por Dislich (82), quien preparó un vidrio (a base de Si) con ocho componentes. La idea es formar un complejo mediante la alcoholación que contenga todos los metales en la estequiometría adecuada. La hidrólisis convierte al complejo en un hidróxido y posteriormente en un óxido que es homogéneo a nivel atómico. Si bien, es improbable que se formen especies oligoméricas de ocho miembros y que además hidrolicen como una sola unidad, si es posible formar alcóxidos dobles tales como  $\text{MgAl}_2(\text{OR})_8$  (78) e incluso se han aislado tri-alcóxidos. Sin embargo, se ha puesto muy poca atención a los mecanismos de hidrólisis de los alcóxidos metálicos mixtos, por lo que se requiere mucho trabajo en este campo para poder sostener

o refutar la formación de hidróxidos mixtos los cuales, teóricamente se dice, que mantienen la misma estructura de los alcóxidos mixtos precursores.

El segundo procedimiento, fue inventado por Thomas (83) y popularizado por Yoldas (27,28), y consiste en adiciones secuenciales de diferentes alcóxidos sobre precursores parcialmente hidrolizados. En este método los alcóxidos se adicionan en orden inverso respecto de su reactividad y se realiza el paso de la hidrólisis parcial después de cada adición. La idea es que el nuevo alcóxido adicionado no hidrolizado, se condensará sobre las especies poliméricas formadas por la hidrólisis previa (heterocondensación) en lugar de condensar consigo mismo (homocondensación).



*CAPITULO III*

*SECCION EXPERIMENTAL*



---

### 3.- SECCION EXPERIMENTAL

En este capítulo se hará una descripción de: a) los procedimientos seguidos en la preparación del  $\text{TiO}_2$  y de los óxidos metálicos mixtos de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ , b) las técnicas de caracterización físicas y químicas, así como la evaluación catalítica, que fueron utilizados.

#### 3.1.- SINTESIS

Las dos diferentes metodologías seguidas en la síntesis de los óxidos metálicos simples y mixtos, éstos últimos con distintas relaciones atómicas Al/Ti, fueron la designada como ruta inorgánica o precipitación a pH constante y la ruta de hidrólisis a temperatura ambiente de alcóxidos metálicos o método sol-gel.

##### 3.1.1.- SINTESIS DEL $\text{TiO}_2$ POR EL METODO SOL-GEL.

Las síntesis se realizaron en un sistema de reflujo hecho de vidrio, el cual permite controlar las variables de síntesis tales como temperatura, velocidad de agitación, velocidad de adición de reactivos y aislamiento del medio ambiente. Los parámetros de síntesis utilizados en cada una de las diferentes síntesis se encuentran resumidos en la tabla 3.1. Tomando en cuenta la manera de adición de los reactivos, se realizaron dos tipos de síntesis.

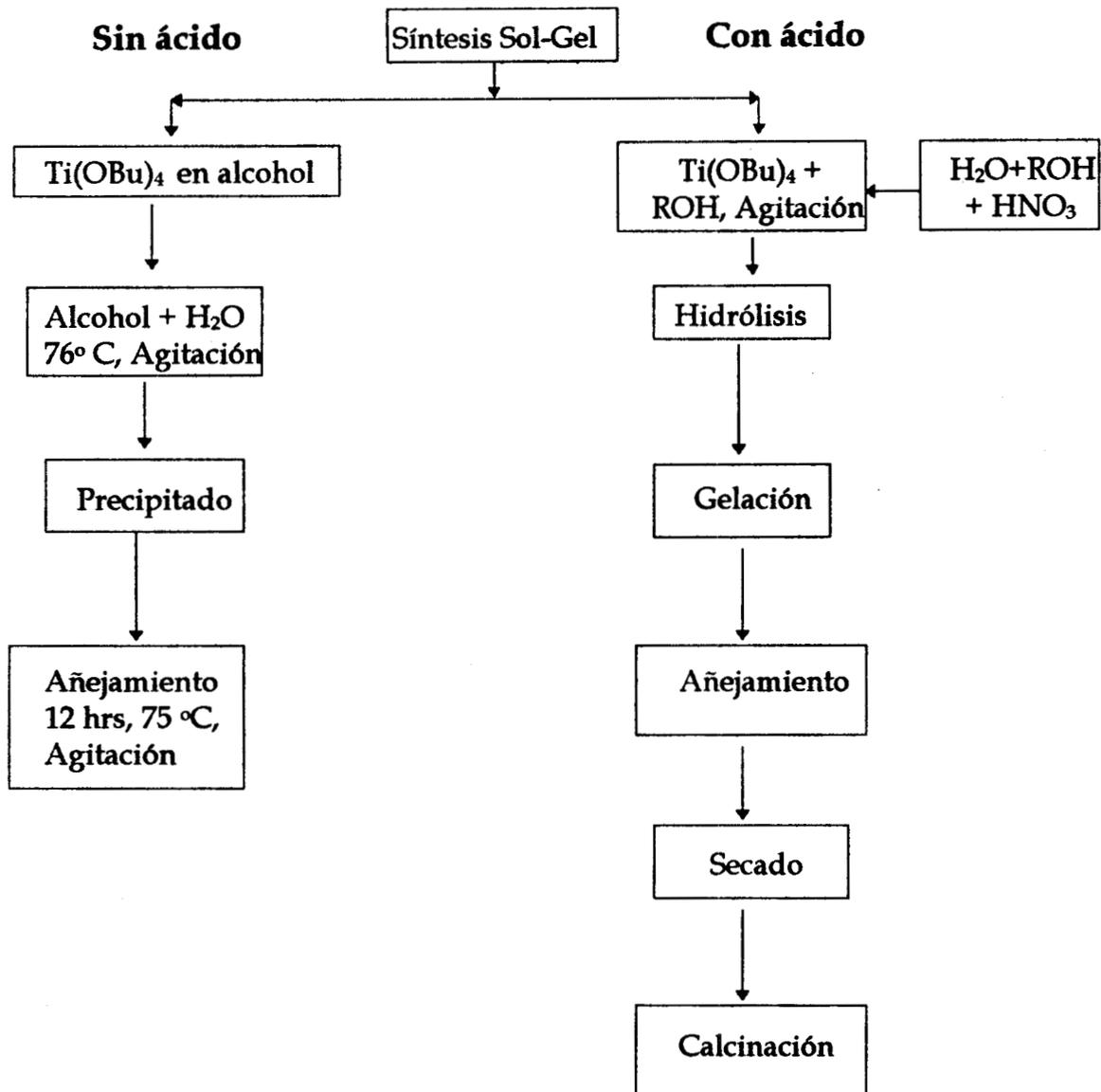
a) En la primera etapa de la síntesis, el alcohol se colocó en el reactor en la cantidad y tipo que se muestra en la tabla 3.1 e inmediatamente se inició la agitación vigorosa, en seguida se incorporó el tetrabutoóxido de titanio y esta solución alcohólica se reflujo durante una hora. La hidrólisis se realizó agregando gota a gota, en un caso una mezcla agua-alcohol (síntesis sin ácido) y en el otro una mezcla de agua, ácido y el alcohol correspondiente (síntesis con ácido), en algunos casos a temperatura ambiente por lo que la solución se enfrió después del reflujo, y en otros a la temperatura de reflujo. Después de que el agua fue agregada las soluciones gelaron en diferentes tiempos dependiendo de cada tipo de síntesis. La agitación se suspendió justo en el punto de gelación y el gel se mantuvo en añejamiento estático, inmerso en el líquido madre, en algunos casos a temperatura de reacción y en otros a la temperatura ambiente durante 24 horas. El líquido residual se eliminó por destilación.

b) En el segundo tipo de síntesis seguido exclusivamente para la muestra TE1 (tabla 3.1) el orden de adición de los reactivos se invirtió con respecto al procedimiento a), es decir, en el reactor se colocó la solución de agua y alcohol etílico en agitación vigorosa a una temperatura de 75°C, cabe recalcar que en este caso no se usó ácido. A esta solución se le adicionó gota a gota la solución de  $Ti(OBu)_4$  diluido en etanol, por lo que la hidrólisis se llevó a cabo en exceso de agua. Se obtuvo un precipitado blanco, el cual se mantuvo en agitación y reflujo durante 12 horas. El líquido residual se eliminó por destilación.

Tabla 3.1.- Parámetros de síntesis sol-gel del  $TiO_2$ .

| Muestras | Solvente    | Temp.(°C) | Relaciones Molares |                       |                      |
|----------|-------------|-----------|--------------------|-----------------------|----------------------|
|          |             |           | ROH/OBu*           | H <sub>2</sub> O/OBu* | H <sup>+</sup> /OBu* |
| TIP1     | Isopropanol | 25        | 8.3                | 8.9                   | --                   |
| TIP2     | Isopropanol | 25        | 20.0               | 20.0                  | 0.2                  |
| TIP3     | Isopropanol | 75        | 65.1               | 20.0                  | 0.2                  |
| TIP4     | Isopropanol | 25        | 65.1               | 20.0                  | 0.2                  |
| TE1      | Etanol      | 75        | 5.5                | 8.9                   | --                   |
| TE2      | Etanol      | 75        | 27.3               | 8.9                   | 0.2                  |
| TE3      | Etanol      | 25        | 85.3               | 20.0                  | 0.2                  |
| TB1      | n-Butanol   | 75        | 17.0               | 9.0                   | 0.2                  |
| TB2      | n-Butanol   | 25        | 17.0               | 20.0                  | 0.2                  |
| TB3      | n-Butanol   | 25        | 42.0               | 20.0                  | 0.2                  |

\*OBu =  $Ti(OBu^n)_4$

Fig. 3.1. Síntesis Sol-Gel del  $\text{TiO}_2$

Después de eliminado el líquido residual, todos los policondensados se secaron en una estufa de vacío a 80°C. La calcinación se realizó en flujo de aire de 40 ml/min, a una velocidad de calentamiento de 3°C/min de temperatura ambiente a 100°C, esta temperatura permaneció fija por 30 min, luego se elevó a 300°C a la misma velocidad de calentamiento y se mantuvo por 1 h, finalmente se alcanzó la temperatura de 500°C y permaneció ahí durante 2 h.

En la figura 3.1 se presentan de manera general los procedimientos seguidos en la preparación del TiO<sub>2</sub> por el método sol-gel.

### 3.1.2.- SINTESIS DEL SISTEMA Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>, POR LA RUTA INORGANICA

#### DE COPRECIPITACION.

Mediante la ruta inorgánica o precipitación a pH constante se sintetizaron una serie de óxidos metálicos mixtos con relaciones atómicas Al/Ti, reportadas en la tabla 3.2.

Los fundamentos del método de precipitación se mencionan en la sección 2.5, sin embargo es importante mencionar que se incorporaron algunas modificaciones, la más importante es que la precipitación se realiza a pH constante, esto se hizo porque, para promover que las reacciones de precipitación de cada catión se realicen simultáneamente y así promover una mayor homogeneidad en este multicomponente. Por lo que, la solución que contiene a los cationes se adiciona lentamente (gota a gota) al medio precipitante, en esta forma se asegura un exceso de agente precipitante, el pH se mantiene constante mediante una adición continua de una base.

En este trabajo, la síntesis de los óxidos metálicos mixtos de aluminio y titanio, así como los óxidos metálicos puros se llevó a cabo de la siguiente manera: Para la preparación de la solución que contenía a los reactivos a precipitar, se partió de TiCl<sub>3</sub> y Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> reactivos Aldrich. En un matraz de 200 ml se colocaron 150 ml de agua, se ajustó el pH a 1.8 adicionando ácido clorhídrico y se mantuvo en agitación, posteriormente se agregaron cuidadosamente los reactivos TiCl<sub>3</sub> y

Tabla 3.2.- Parámetros de síntesis del método de precipitación

| MUESTRA | REL. MOL<br>Al/Ti | % PESO<br>Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> | pH | TEMP.<br>(°C) |
|---------|-------------------|--|----|---------------|
| PA      | –                 | 100 - 0  | 10 | 25            |
| PAT25   | 25                | 94 - 6   | 10 | 25            |
| PAT10   | 10                | 86 - 14  | 10 | 25            |
| PAT2    | 2                 | 56 - 44  | 10 | 25            |
| PT      | 0                 | 0 - 100  | 10 | 25            |

Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (según la composición de acuerdo con la tabla 3.2), evitando que la solución fuese de color violeta, porque este color indica que en la solución existen especies [Ti(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup>, donde el Ti<sup>3+</sup> posee una configuración electrónica d<sup>1</sup>. Por la absorción de fotones se promueve el electrón de los tres orbitales degenerados t<sub>2g</sub> hacia los dos orbitales degenerados e<sub>g</sub>:



Por lo que, se dejó en agitación hasta que su color cambió de azul-violeta a incoloro, lo cual fue un indicativo de que el Ti<sup>+3</sup> se oxidó a Ti<sup>+4</sup>.

Una vez preparada la solución, ésta se aforó a 200 ml de tal manera que las soluciones fueron de aproximadamente 0.5 M. Por otro lado en un reactor de cuatro bocas cerrado perfectamente y con agitación mecánica vigorosa, se colocaron 200 ml de agua bidestilada a una temperatura de 25 °C, el pH se ajustó a 10 adicionando NH<sub>4</sub>OH al 20 % en volumen. La solución de los reactivos se colocó en un adicionador conectado a una de las bocas del reactor, posteriormente se inició la adición de los reactivos gota a gota y al mismo tiempo se inició la adición de NH<sub>4</sub>OH controlando la velocidad de adición de tal manera que el pH se mantuviera constante. Esto se continuó hasta que los reactivos se consumieron (3 horas). El precipitado formado, el cual presentó aspecto de gel, se mantuvo en agitación durante 2 horas, posteriormente el precipitado se añejó

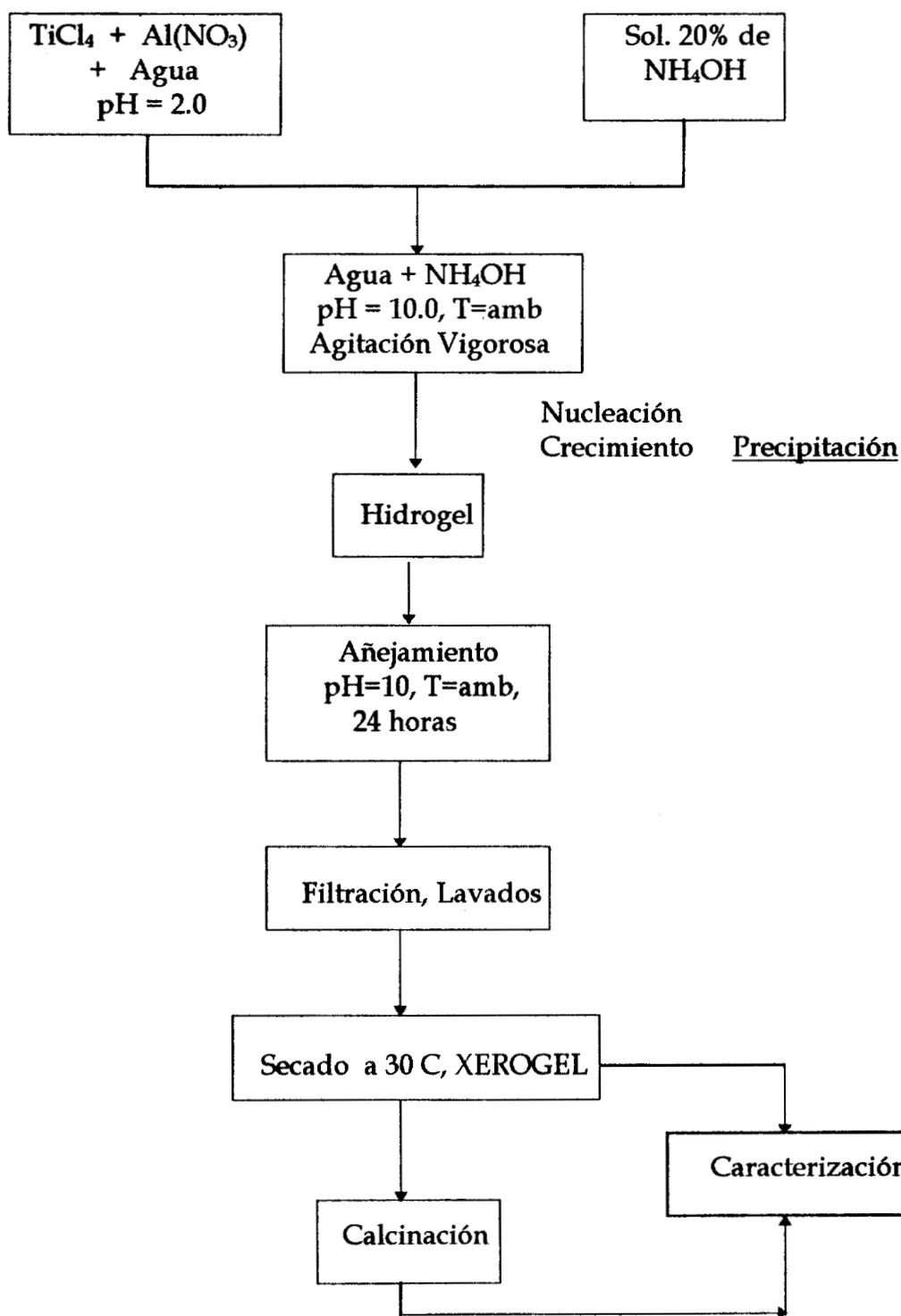


Fig. 3.2. Coprecipitación a pH Constante.

durante 24 horas, en el líquido madre, en régimen estático. Después del añejamiento, el líquido sobrenadante se eliminó por filtración, y el precipitado se lavó con agua desmineralizada hasta la eliminación de cloruros. El gel se secó en estufa de vacío a una temperatura de 80°C. Este procedimiento se simplifica en el diagrama de bloques que se presenta en la figura 3.2. Los trihidróxidos simples y mixtos de Al y Ti secos, se calcinaron siguiendo el procedimiento descrito para las muestras de TiO<sub>2</sub> sección 3.1.1..

### 3.1.3.- SINTESIS DEL SISTEMA Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>, POR LA RUTA DE ALCOXIDOS, METODO SOL-GEL.

El procedimiento seguido en la síntesis de los óxidos metálicos mixtos y óxidos puros de Al y Ti, mediante la ruta de hidrólisis de los respectivos alcóxidos, en las relaciones atómicas Al/Ti y los nombres que se especifican en la tabla 3.3, se describe a continuación: en un reactor de vidrio cerrado y con agitación mecánica, previamente descrito, se colocaron 300 ml de alcohol isopropílico, se inició la agitación vigorosa así como un flujo de nitrógeno para mantener una atmósfera inerte. Por separado, el tri-isopropóxido de Al y el tetra-sec-butóxido de Ti (en la cantidad adecuada para cada experimento) se diluyeron en alcohol isopropílico, cuidando de que no se formara precipitado. Posteriormente, los alcóxidos se agregaron al reactor, primero el alcóxido de Al y luego el de Ti. La solución alcohólica de los alcóxidos se dejó agitando durante 2 horas. En todos los experimentos, se completó el volumen de alcohol para tener la relación molar isopropanol/alcóxidos de 75. En un adicionador, por separado, se hizo una mezcla de agua, isopropanol y ácido nítrico (relación molar agua/alcóxido=20 y 2 % de ácido nítrico, para todos los experimentos). Después de la agitación de los reactivos, se inició la hidrólisis, dejando caer la mezcla de agua, alcohol y ácido gota a gota. Este paso se realizó en 2 horas. Todas las muestras se dejaron añejando en régimen estático durante 24 horas, inmersos en el líquido madre.

El secado de las muestras se realizó eliminando el exceso de alcohol y agua mediante su arrastre por una corriente de aire, la cual se hizo pasar por encima de las muestras, esto se realizó a temperatura ambiente, la mezcla de alcohol y agua se recuperó en una trampa enfriada por hielo. Este proceso fue lento, para evitar que la estructura porosa de los sólidos colapsara, por efecto de la drástica salida del solvente de los poros.

La calcinación de los oxihidróxidos simples y mixtos de Al y Ti, se llevó a cabo según el procedimiento descrito en la sección 3.1.1.. En la figura 3.3, se representa esquemáticamente el procedimiento simplificado del método sol-gel.

Tabla 3.3.- Parámetros de síntesis sol-gel.

| Muestra | Solvente   | T °C | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> | Relaciones molares |                      |                     |
|---------|------------|------|--|--------------------|----------------------|---------------------|
|         |            |      | % Peso   | ROH/OBu            | H <sub>2</sub> O/OBu | H <sup>+</sup> /OBu |
| SA      | i-Propanol | 25   | 100 - 0  | 75                 | 20.0                 | 0.2                 |
| SAT25   | i-Propanol | 25   | 94 - 6   | 75                 | 20.0                 | 0.2                 |
| SAT10   | i-Propanol | 25   | 86 - 14  | 75                 | 20.0                 | 0.2                 |
| SAT2    | i-Propanol | 25   | 56 - 44  | 75                 | 20.0                 | 0.2                 |
| TS      | i-Propanol | 25   | 0 - 100  | 75                 | 20.0                 | 0.2                 |

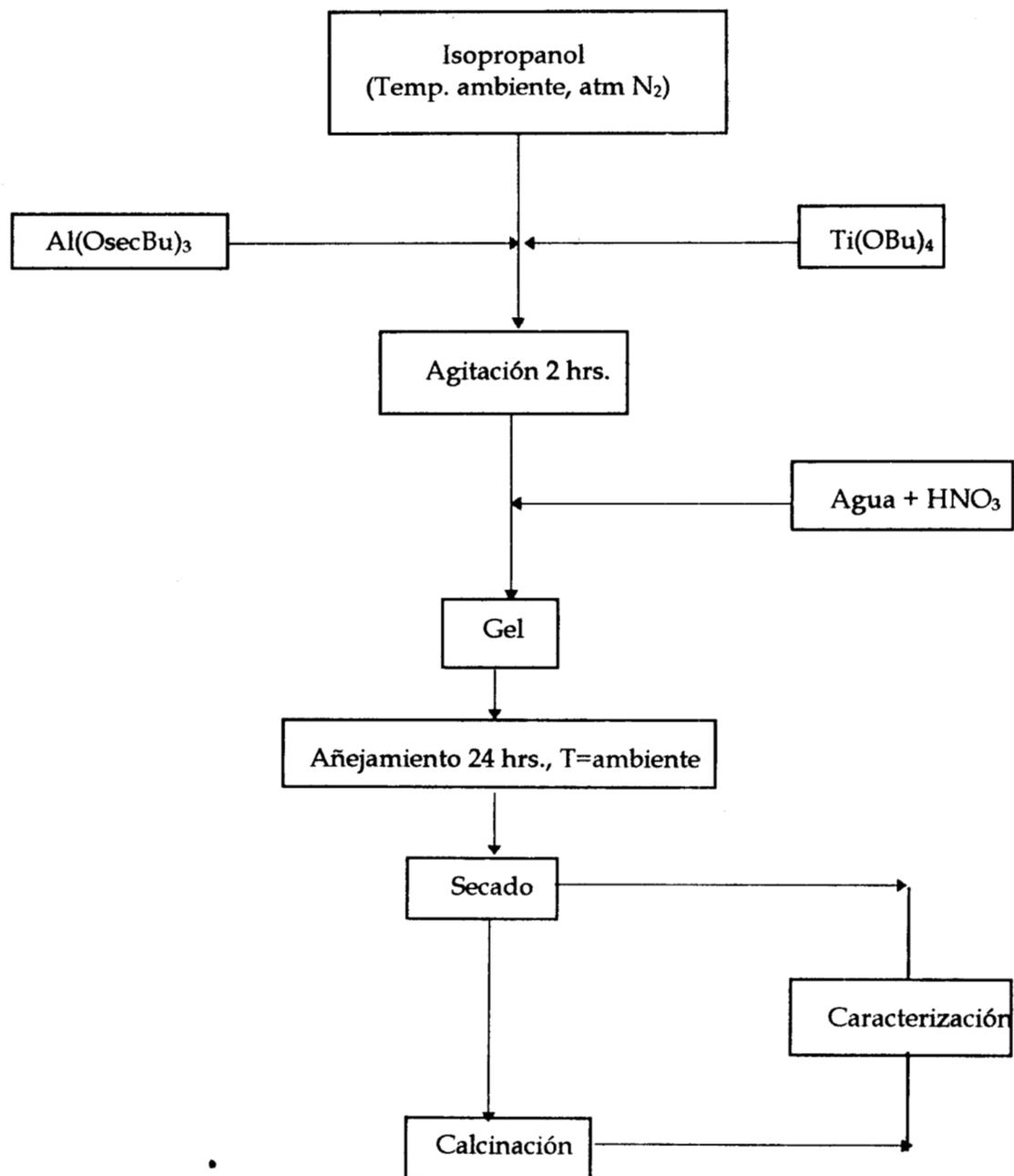


Fig. 3.3. Síntesis Sol-Gel de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>.

## 3.2.- CARACTERIZACION

En esta sección se hará la breve descripción de los equipos y procedimientos utilizados para la caracterización fisicoquímica y evaluación catalítica de los óxidos metálicos simples y mixtos.

### 3.2.1.- Análisis térmico.

El análisis térmico gravimétrico (TGA) se realizó en un equipo Perkin Elmer 1700 con flujo de aire de 20 ml/min y con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. El análisis térmico diferencial (DTA) se realizó en un equipo Perkin Elmer DTA 1700, con flujo de aire de 20 ml/min y una velocidad de calentamiento de 10°C/min, el calentamiento se hizo desde temperatura ambiente hasta 900°C, usando la  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como muestra de referencia. En ambos casos se uso una muestra de 10 mg

### 3.2.2.- Difracción de rayos x.

#### Difracción de rayos x, DRX

La difracción de rayos x normal, es decir para hacer identificación de fases y determinación de parámetros de celda, se realizó en un equipo D-500 Siemens automatizado mediante el sistema DIFRACC/AT, con tubo de Cu y monocromador de haz secundario para obtener una radiación  $K\alpha_1=1.5426 \text{ \AA}$ , por software se eliminó la contribución de  $K\alpha_2$  Para el caso de la determinación de los parámetros de red se utilizó grafito como estándar interno, los picos de difracción se midieron a una velocidad angular de 0.5 grados/min.

#### Función de distribución radial, FDR.

Si bien un gran número de sólidos naturales y sintéticos son cristalinos, existen sólidos muy importantes en los campos de materiales y catalizadores, los cuales no tienen la periodicidad estructural característica del estado cristalino. Estos sólidos son llamados "amorfos", pero resulta más adecuado el término microcristalino y en algunos casos extremos no-cristalino, porque muchos de los sólidos llamados amorfos tienen una estructura ordenada a corto alcance. El estado cristalino produce líneas de difracción de rayos x, características de cada material, a medida que el tamaño de

cristal disminuye y las líneas de difracción se ensanchan hasta llegar a bandas muy anchas, características de los sólidos microcristalinos. Estas bandas anchas aparecen en la región donde aparecerían las líneas de difracción más intensas si ese sólido fuera cristalino.

A partir del análisis de Fourier del patrón de rayos x, es posible calcular la distribución promedio de átomos vecinos en un sólido microcristalino, esto es conocido como función de distribución radial (FDR).

Para calcular la función de distribución radial fue necesario obtener los patrones de difracción de los sólidos, en un difractómetro PW127 Phillips con tubo de Mo y monocromador de haz secundario para garantizar una radiación  $K_{\alpha 1}=0.7093 \text{ \AA}$ . Los patrones de difracción se midieron en un rango  $2\theta$  de 4.0 grados a 120 grados, para obtener un valor grande del parámetro angular S ( $S=4\pi\text{Sen}\theta/\lambda$ , donde  $\lambda$  es la longitud de onda). El patrón de difracción digitalizado se alimentó al programa de computo FDR (84) para obtener así la función de distribución radial a partir de evaluación numérica de la transformada de Fourier, los detalles del método numérico los dan Klug y Alexander (85).

### **Termodifracción de rayos x, TDRX.**

Los estudios de transformaciones de fase en función de la temperatura ó termodifracción in situ, se realizaron en una cámara de alta temperatura de difracción de rayos x HDK 2.3, con límites de control de temperatura entre 50°C y 2400°C, la cual esta montada en un difractómetro Siemens D-500. La preparación y montaje de la muestra así como la realización del experimento se describen a continuación: Las muestras, se mezclaron con una pequeña cantidad de pegamento comercial (por ejemplo UHU, el cual se descompone a 300°C) y acetona, la pasta así formada se colocó uniformemente sobre el portamuestras (hecho de Pt-Rh), el cual esta colocado entre dos postes fijos a la tapa de la cámara HDK. El portamuestras funciona al mismo tiempo como elemento calefactor, lo que garantiza el menor gradiente de temperatura entre el portamuestras y la muestra. La tapa de la HDK se coloca en la cámara y se atornilla. Se enciende la bomba de vacío, se espera hasta alcanzar un vacío dentro de la cámara de  $4 \times 10^{-1}$  mbars, el cual se mantendrá durante todo el experimento. En estas condiciones se mide el primer difractograma, inmediatamente después se inicia la primera rampa de calentamiento con una velocidad de 0.5°/seg y la temperatura se lleva hasta 100°C. A

partir de esta temperatura la velocidad de calentamiento se disminuyó a 0.17°/seg y los difractogramas se midieron a intervalos de 100°C hasta alcanzar 1000°C. Durante la medición de los difractogramas la temperatura se mantuvo constante. El promedio de la velocidad de calentamiento fue de 5.0°C/min.

### 3.2.3.- Adsorción de nitrógeno.

Las isotermas de adsorción de nitrógeno a 75K se midieron en un equipo Accusorb 2100 E, a partir de las cuales se calculó el área superficial BET, la distribución de volumen de poro y el volumen total de poro. Antes de realizar la fisisorción de nitrógeno, las muestras fueron pretratadas para eliminarles los compuestos volátiles adsorbidos en la superficie. Los hidróxidos se evacuaron a 120°C en vacío de  $10^{-4}$  mmHg durante 12 horas. Los óxidos que previamente fueron calcinados se evacuaron a 120°C en vacío de  $10^{-4}$  durante 6 horas.

### 3.2.4.- Termodesorción de piridina por IR.

Para determinar el tipo y fuerza de los sitios ácidos presentes en la superficie de los óxidos metálicos simples y mixtos sintetizados, se midieron los espectros de infrarrojo de la piridina adsorbida en la superficie de los sólidos con un equipo Nicolet 170-sx, el cual cuenta con una celda de cuarzo conectada a un sistema de vacío especialmente diseñada para realizar insitu la desgasificación de la muestra, la adsorción de piridina y monitorear la termodesorción de la piridina. Las muestras se compactaron hasta formar un disco transparente al haz infrarrojo, el disco se introdujo dentro de la celda y se desgasificó a 500°C durante dos horas. La muestra se enfrió a la temperatura ambiente y se realizó adsorción de piridina hasta la saturación, el exceso de piridina se eliminó mediante el sistema de vacío. Los espectros de infrarrojo se midieron de temperatura ambiente hasta 500°C, a intervalos de 100°C.

### 3.2.5.- Isotermas de adsorción de cloro.

La adsorción de cloro, el cual es una base débil, se realizó para determinar el número de sitios ácidos tipo Lewis y Bronsted. El  $\text{CCl}_4$  se uso como fuente de  $\text{Cl}^-$  y la adsorción se llevó acabo en un módulo de análisis térmico gravimétrico-7 Perkin Elmer. Antes de hacer la adsorción del cloro la muestra se trató con un flujo de nitrógeno a  $500^\circ\text{C}$  durante 2 horas, después se redujo la temperatura a  $200^\circ\text{C}$  y entonces se hizo pasar una corriente de  $\text{CCl}_4/\text{N}_2$  a través de la muestra durante aproximadamente 3 horas, hasta obtener un peso constante.

### 3.2.6.- Microscopía electrónica.

La Microscopía electrónica de barrido (MEB) y la Microscopía electrónica de transmisión (MET) de campo claro, se utilizaron para estudiar la morfología y estado de agregación de las muestras en forma de polvos a escala micro, además se aprovechó la MET para identificar mediante patrones de difracción de área selecta la formación de los cristales de las fases  $\text{TiO}_2$  anatasa o rutilo y las diferentes formas de la  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , a temperaturas y concentraciones a las cuales no pueden ser detectadas por la técnica de difracción de rayos x. La TEM se llevó a cabo en un microscopio electrónico JEOL 100 CX, equipado con una unidad STEM y sistema Tracor 5500, la cual permite determinar la composición elemental de la muestra mediante el análisis de los rayos x emitidos por los elementos que componen a la muestra. La MEB se llevo a cabo en un microscopio electrónico, JEOL JSM-85.

La preparación de las muestras antes de ser observadas por MET consiste en molerlas finamente, posteriormente suspender el polvo en alcohol isopropílico, se introduce la suspensión en una cuba ultrasónica, y finalmente se vierten gotas de la suspensión sobre la rejilla de cobre (previamente recubierta con una película de colodión y carbón amorfo evaporado) y se seca en una lámpara de luz infrarroja.

La preparación de la muestra para MEB, se hace depositando simplemente el polvo sobre un portamuestras de carbón, para evitar interferencias por acumulación de estática.

### 3.2.7.- Termodesorción de amoníaco y CO<sub>2</sub>.

Los experimentos de termodesorción de amoníaco (TPD-A) y termodesorción de CO<sub>2</sub>, para evaluar la acidez y basicidad superficial de los polvos, se realizó en un equipo Altamira AMI-3. Todos los gases usados son Linde UHP (Ultra alta pureza), y la mezcla de calibración es grado patrón.

Para el experimento se cargan 100 mg de muestra en el reactor de cuarzo, se fija en el equipo y se coloca dentro del horno. Se inicia el pretratamiento de la muestra, pasado un flujo de He de 30 cc/min a temperatura de 30°C durante 1/2 hora, en seguida se eleva la temperatura hasta 500°C a una velocidad de 20°C/min, donde permanece 20 min, posteriormente se enfría la muestra a 30°C con una velocidad de 40°C/min, el flujo de He se mantuvo durante todo el pretratamiento. A esta temperatura se hace la adsorción de CO<sub>2</sub>, pasando una corriente de CO<sub>2</sub> de 30 cc/min durante 30 min. Para eliminar el CO<sub>2</sub> fisisorbido se pasa un flujo de He de 30 cc/min durante 30 min. Se inicia la termodesorción siguiendo una rampa de temperatura con una velocidad de 10°C/min hasta una temperatura final de 700°C, donde permanece durante 20 min. Durante la desorción automáticamente se realizan tres pulsos de calibración.

Sin desmontar la muestra, el reactor se enfría a temperatura de 30°C, se hace pasar un flujo de He de 30 cc/min durante 1/2 hora, se eleva la temperatura hasta 500°C con una velocidad de 16°C/min y permanece ahí por 20 min, luego se baja la temperatura a 200°C con una velocidad de 40°C/min. Se inicia la adsorción de NH<sub>3</sub> haciendo pasar un flujo de 30 cc/min de una mezcla 20% NH<sub>3</sub>/He durante 20 min. Para eliminar el exceso de NH<sub>3</sub>, se hace pasar un flujo de He de 30 cc/min durante 20 min. La desorción se realiza siguiendo una rampa de temperatura con una velocidad de 10°C/min parando en 700°C, donde permanece durante 20 min. Durante la desorción se realizan 3 pulsos de calibración.

### 3.2.8.- Evaluación catalítica.

El comportamiento catalítico de los óxidos metálicos simples ó mixtos, se evaluaron en una reacción química de las llamadas prueba, en las cuales se utilizan moléculas como sondas para determinar el comportamiento de las propiedades superficiales que no pueden ser medidas mediante otras técnicas de caracterización.

#### Deshidratación de isopropanol.

La deshidratación de isopropanol se ha reportado como una reacción sensible a los sitios ácidos o básicos superficiales (36,86). La reacción se realizó en un sistema de micro-reacción, operado en régimen diferencial, en flujo continuo a presión atmosférica. Se usaron 100 mg de muestra, la cual se pretrató a 200°C con flujo de He durante 1 hora. El isopropanol se alimentó al sistema de reacción, mediante el paso de He a través de un saturador a una temperatura de 40°C, lo que generó una relación molar He/isopropanol=5. Con el fin de calcular la energía de activación, la reacción se realizó a varias temperaturas, 200°C, 220°C, 240°C y 260°C, sin desmontar la muestra, es decir la temperatura se elevó después de tomar los datos de conversión. Los datos de conversión se tomaron a 30 min de reacción para cada temperatura.

Además de la comparación de reactividades de los catalizadores en este rango de temperatura, se puede calcular la energía de activación,  $E_a$ . Sin embargo, se debe tener en cuenta que el aumento en la temperatura influye sobre la cinética de una reacción catalítica de una manera compleja. La elevación de la temperatura:

- a) Acelera las reacciones superficiales: Adsorción, desorción y reacción entre adsorbatos.
- b) Disminuye la concentración superficial en el equilibrio de las especies quimisorbidas ya que la quimisorción es exotérmica.
- c) Permite en ciertos caso acceder a un dominio de temperatura donde el mecanismo cambia (nueva reacción, ó tipo de quimisorción, etc.).
- d) Modifica a menudo las propiedades del catalizador, mediante coalecencia.
- e) En el caso de superficies energéticamente heterogéneas, sitios ácido-base de diferente fuerza, el mecanismo puede cambiar.
- f) Se presentan efectos compensatorios en los parámetros de Arrhenius, A y E.

### 3.3.- Estrategia de investigación.

Para cumplir con los objetivos planteados en el presente trabajo, se estructuró la metodología de investigación en una serie de etapas, las cuales se presentan en la figura 3.4.

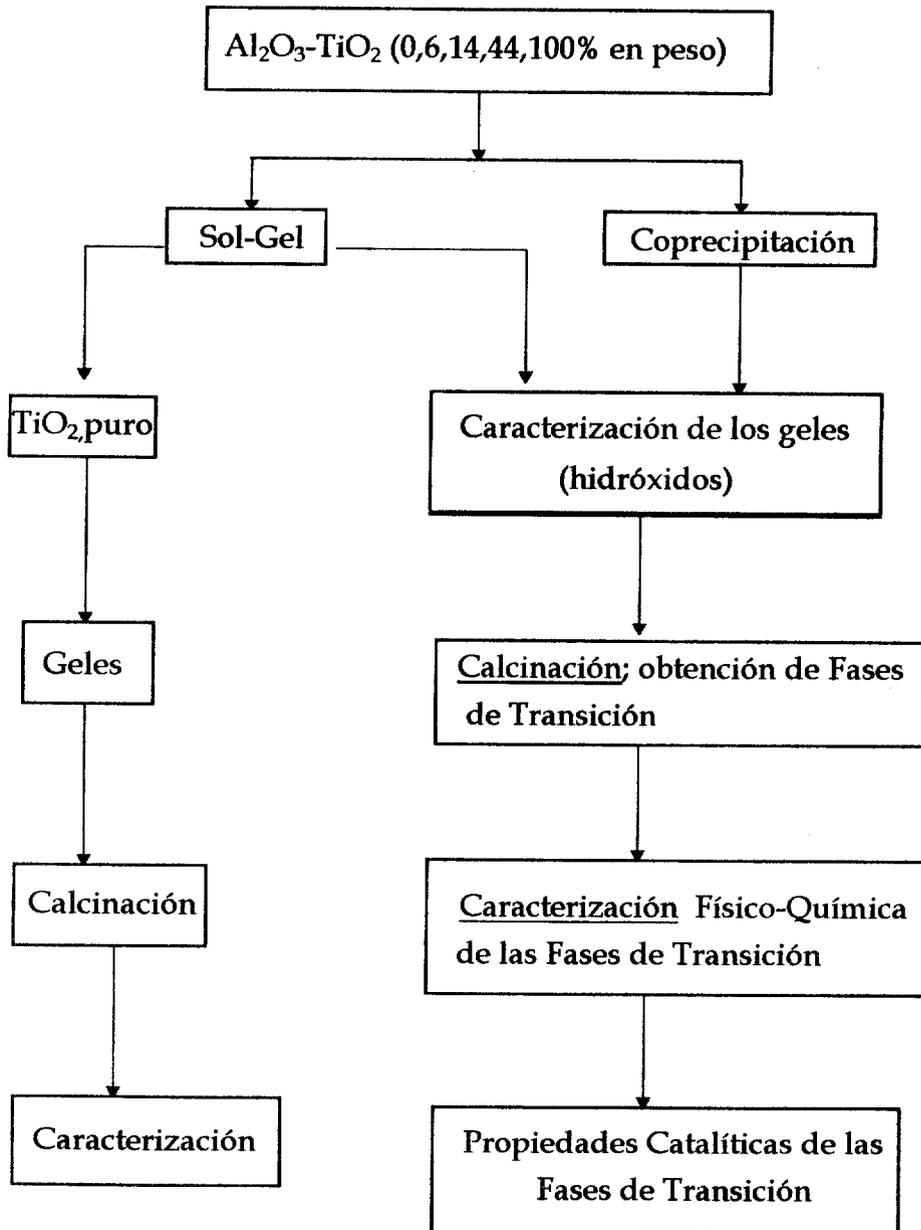


Fig. 3.4.- Estrategia de Investigación

**CAPITULO IV**

**SINTESIS Y CARACTERIZACION DEL  
SISTEMA TiO<sub>2</sub> VIA SOL-GEL**



---

#### 4.- SINTESIS Y CARACTERIZACION DEL SISTEMA TiO<sub>2</sub> VIA SOL-GEL.

El grado de dispersión del TiO<sub>2</sub> en la Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, como se mencionó anteriormente, depende en gran medida de la naturaleza del TiO<sub>2</sub>, sin embargo es posible mediante métodos químicos obtener materiales altamente dispersos, adicionalmente la baja área superficial que desarrolla el TiO<sub>2</sub> es una limitante en su aplicación en catálisis, por lo que resulta relevante el estudio de los parámetros de síntesis internos y externos del método sol-gel y su influencia sobre las propiedades tanto estructurales como superficiales sobre el TiO<sub>2</sub> de manera individual.

Es bien conocido que los alcóxidos de titanio, al igual que todos los alcóxidos de metales de transición (como se mencionó en la sección 2.4.1), reaccionan vigorosamente con el agua, produciendo un hidróxido metálico, representado por la reacción:



En realidad, esta reacción de hidrólisis de los alcóxidos de titanio es mucho más compleja de lo que expresa la reacción 4.1. La hidrólisis produce policondensados con una composición química que depende de su tamaño físico y morfología polimérica. Esto es porque durante la policondensación hidrolítica, se forma una red inorgánica mediante una cadena de reacciones de hidrólisis y polimerización:



La red del óxido se extiende tanto como las condiciones de la hidrólisis lo permitan. En los enlaces terminales podrán estar grupos tanto OH como OR, lo que hace que la composición del condensado final depende del tamaño y morfología del polímero. Adicionalmente, se ha encontrado (57) que ciertos parámetros de síntesis durante la condensación hidrolítica determinan el tamaño molecular promedio, así como su distribución. Variando estos parámetros, los cuales pueden ser, relación agua/alcóxido, dilución, medio de hidrólisis, catalizador, temperatura de reacción, y grupos alquilo en el alcóxido, es posible modificar la cinética de las reacciones que forman la estructura molecular del condensado final.

En este trabajo se investigaron los efectos de partir de un solo tipo de alcóxido (TiOBu<sup>n</sup>)<sub>4</sub>, modificar sus parámetros internos y así su reactividad mediante la reacción de alcoholación de isopropanol, etanol y n-butanol, así como las variables externas inherentes al método de síntesis sol-

---

gel, tales como las relaciones molares alcohol/alcóxido y agua/alcóxido, adición y concentración de ácido, temperatura de reacción, manera de adición de los reactivos y temperatura de calcinación de los geles, sobre las propiedades estructurales y morfológicas de los geles y posteriormente del TiO<sub>2</sub>.

#### 4.1.- Síntesis.

##### 4.1.1.- Formación del gel, efecto del ácido.

Se encontró que la adición de ácido, parámetro externo, es una condición necesaria para que la solución de Ti(OBu<sup>n</sup>)<sub>4</sub> en cualquiera de los tres alcoholes isopropanol, etanol y n-butanol, al ser hidrolizada con agua conduce a la formación de un sol y posteriormente se forme un gel, es decir se cumple estrictamente con las especificaciones del método sol-gel mencionadas en la sección 2.4, en este caso se usó ácido nítrico (la relación [HNO<sub>3</sub>]/[Ti(OBu<sup>n</sup>)<sub>4</sub>] se mantuvo fija en todas las síntesis donde se usó), coincidiendo con lo reportado por Yoldas (57). El ácido nítrico actúa como catalizador de la reacción de hidrólisis, promueve la protonación de los grupos alcoxi generando mejores grupos salientes según la reacción 2.11. Adicionalmente, afecta la reacción de condensación, retardándola. Es importante mencionar que en todas las síntesis se usó un exceso de agua, es decir *h* (parámetro externo) fue mucho mayor que el estequiométrico. La variación de los parámetros de síntesis tanto internos como externos inherentes al método sol-gel afecta las propiedades del sol, gel y del polvo de TiO<sub>2</sub> (24,80).

##### *Efecto del tipo de alcohol y dilución*

La modificación de algunas propiedades del gel, como lo son el tiempo de gelación, *t<sub>g</sub>* (medido en minutos) y su rigidez (cualitativa) serán analizadas en función de la variación del tipo de alcohol (parámetro interno) y la dilución (parámetro externo).

En las síntesis donde se usó alcohol isopropílico, TIP2 y TIP4, con baja y alta dilución respectivamente manteniendo la temperatura fija en 25°C, el tiempo de formación del gel ó punto de gelación, después de haberse realizado la hidrólisis, fue de aproximadamente 4 minutos en ambos casos, por lo que no hubo un efecto considerable de la dilución. En ambos casos los geles fueron de muy baja rigidez y casi inmediatamente después de haberse formado se inició el proceso de encogimiento del gel con la expulsión de líquido sobrenadante.

En las síntesis con etanol TE2 y TE3, de mediana ( $\text{ROH}/\text{Ti}(\text{OBu}^n)_4 = 27.3$ ) y alta ( $\text{ROH}/\text{Ti}(\text{OBu}^n)_4 = 65.1$ ) dilución, respectivamente, el tiempo de gelación fue de 3 minutos y 2 horas respectivamente, es importante mencionar que la temperatura de reacción no fue la misma, por lo que puede ser que en este caso el efecto de la dilución no sea tan claro. Para determinar el efecto de la dilución se realizó una síntesis con los parámetros de TE2 pero la reacción de hidrólisis se realizó a temperatura ambiente (no se reporta en la tabla 3.1) obteniéndose un tiempo de gelación de  $\approx 10$  min. Por lo que se observa que hay efecto importante de la dilución. En general estos geles fueron mucho más rígidos que los obtenidos con isopropanol.

En el caso donde se usó n-butanol como solvente, el radical alquilo es el mismo del  $\text{Ti}(\text{OBu}^n)_4$ , y el tiempo de gelación fue de  $\approx 6$  min en la síntesis TB2 ( $\text{ROH}/\text{Ti}(\text{OBu}^n)_4 = 27.3$ ) pero cuando se aumentó la dilución, TB3 ( $\text{ROH}/\text{Ti}(\text{OBu}^n)_4 = 42.0$ ), el tiempo de gelación se incrementó hasta  $\approx 1.3$  horas. En este caso también se aprecia un efecto notable de la dilución. El gel TB2 es más rígido que los obtenidos con etanol y el gel de mayor rigidez fue el TB3.

De las observaciones anteriores, se puede establecer en general, que el tiempo de gelación del  $\text{Ti}(\text{OBu})$  en función del parámetro interno, tipo de solvente es:

etanol > n-butanol >> isopropanol.

en general se puede establecer un orden cualitativo en cuanto a la rigidez de los geles en función del tipo de alcohol:

n-butanol > etanol > isopropanol.

En las síntesis con alcoholes primarios, etanol y n-butanol, el tiempo de gelación aumentó a medida que aumenta la dilución, la cual esta representada por la relación molar alcohol/alcóxido (tabla 3.1). Sin embargo, cuando se usó el alcohol secundario isopropanol, el tiempo de gelación no se modificó por efecto de la dilución ó de temperatura.

Los geles, en todos los casos cuando se usaron alcoholes primarios, fueron transparentes y de gran rigidez ocupando todo el volumen, es decir no hubo alcohol residual. Los geles más rígidos se obtuvieron cuando se usó n-butanol como solvente, especialmente cuando se usó una alta dilución, muestra TB3. En contraste, los geles obtenidos con isopropanol fueron suaves y rápidamente se encogieron liberando líquido sobrenadante.

En la etapa de añejamiento, a medida que avanza la reacción de policondensación, se va conformando una red tridimensional, y como consecuencia el gel se va encogiendo liberando de la

microestructura alcohol y el exceso de agua. En general, el encogimiento fue más pronunciado en los geles sintetizados con alcohol etílico, y el menor se observó en los geles sintetizados con n-butanol y en particular el gel TB3 después de 3 días de añejamiento no se encogió.

### ***Efecto de la temperatura***

Podemos decir, que en las preparaciones donde se realizó la hidrólisis a una alta temperatura (tabla 2.1), ésta tuvo un efecto notable sobre los parámetros cualitativos, tales como la formación, aspecto y rigidez de los geles, y sobre el tiempo de gelación cuando se usaron alcoholes primarios, específicamente las síntesis, TE2 (tg=3 min) y TE3 (tg=2.17h), y en la síntesis TB1 (tg=3min) y TB2 (tg=6 min). En contraste, en las síntesis con isopropanol el tg=4 min no se modificó por efecto de la temperatura. Adicionalmente, se observó que en las síntesis que se realizaron a alta temperatura, TIP3, TE2 y TB1, los geles presentaron un encogimiento mayor durante la etapa de añejamiento.

#### **4.1.2.- Hidrólisis sin ácido.**

En contraste, en las dos síntesis donde no se usó ácido, TIP1 y TE1, y a pesar de que se usó diferente tipo de alcohol como solvente del Ti(OBu)<sub>4</sub> (baja dilución, tabla 3.1) modo de adición, y temperatura de reacción, al hidrolizar solamente con agua, en ambos casos no se formó gel, en su lugar y tan pronto se inició la hidrólisis, esto es desde el primer contacto entre el agua y el alcóxido, se formó un precipitado blanco.

### **4.2.- Comportamiento Térmico.**

Las diagramas típicos de pérdida de peso de las muestras en función de la temperatura (análisis térmico gravimétrico) en atmósfera de aire están representados por espectros de TGA que se encuentran en la figura 4.1. A partir de las curvas de TGA, se observa que existen dos principales zonas de pérdida de peso en todas las muestras independientemente de los parámetros de síntesis. La primera región que va de 70°C a 200°C, representa la eliminación de agua y alcohol adsorbidos físicamente en el sólido, lo que significa una pérdida de peso de aproximadamente el 70% de la pérdida de peso total. En la segunda zona que va de 260°C a 460°C se quema el material orgánico residual, con una pérdida de peso de aproximadamente del 30%, con respecto a la pérdida de peso

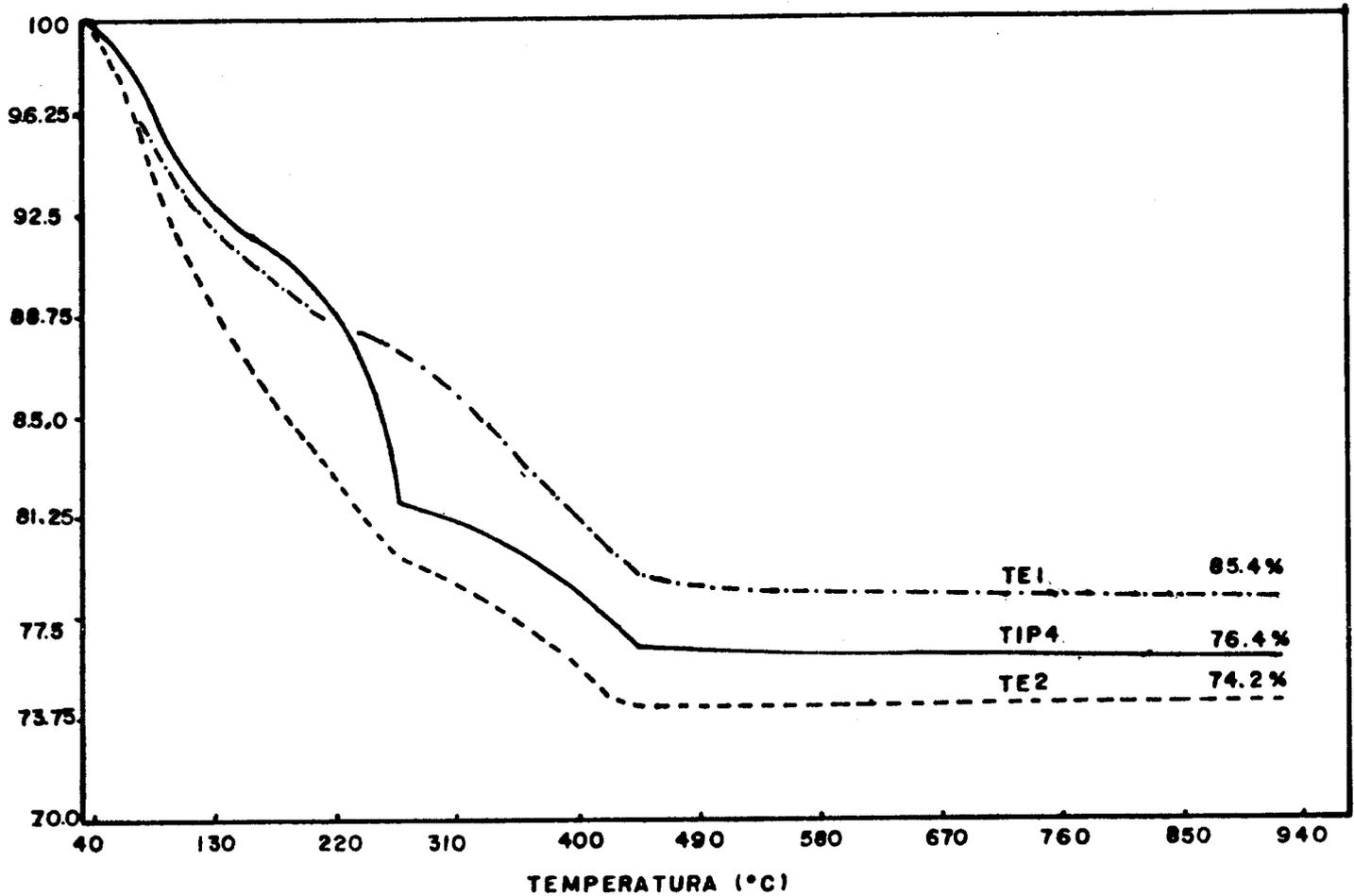


Figura 4.1.- Análisis térmico gravimétrico (TGA) típico de los geles secos, representado por las muestras TE1, TIP4 y TE2.

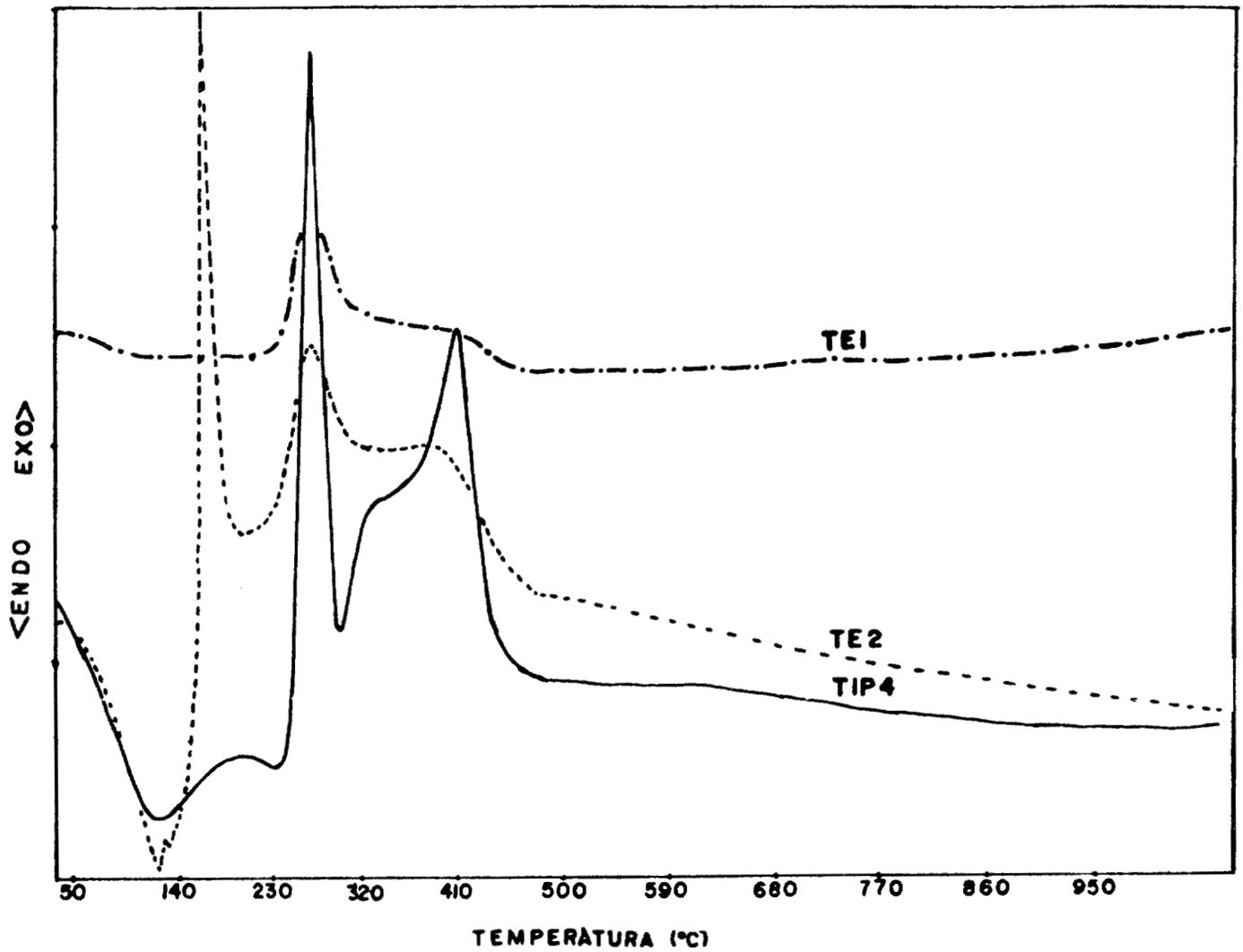


Figura 4.2.- Análisis térmico diferencial (DTA), típico de los geles secos, representado por las muestras TE1, TE2 y TIP4.

total. A partir de los 500°C los sólidos prácticamente ya no perdieron peso, lo que sugiere que los hidróxidos de titanio se han transformado en TiO<sub>2</sub>.

Los cambios endotérmicos y exotérmicos que sufren los geles en función de la temperatura se encuentran representados en la figura 4.2. Las curvas de DTA que se presentan en la figura 4.2, corresponden a los TGA de la figura 4.1. Se puede observar, que la eliminación de agua y alcohol adsorbidos físicamente en la superficie de los hidróxidos se realiza mediante un proceso endotérmico entre los 50°C y 200°C. El pico exotérmico común a todas las muestras, que aparece entre los 240-300°C representa la oxidación completa de la materia orgánica residual (87), se puede observar que la intensidad de este pico es diferente para cada muestra, lo que sugiere que la cantidad de materia orgánica residual no es la misma. El siguiente pico exotérmico aparece aproximadamente a los 400°C y su intensidad es diferente para cada muestra. Dado que este proceso exotérmico aparece en una temperatura donde el proceso de pérdida de peso aún no termina, figura 4.1, existen dos posibilidades: una, que corresponda a la oxidación de un cierto tipo de materia orgánica de energía de activación diferente a la referente al pico de 240-300°C y la segunda es que corresponda a la cristalización de TiO<sub>2</sub> en la fase cristalográfica de transición anatasa ó directamente en rutilo. La intensidad de los picos es mucho mas notable en los geles TIP1 y TIP4, y en las muestras restantes este pico exotérmico es menos intenso.

### 4.3.- Propiedades estructurales.

Algunos difractogramas de rayos x de los geles secos se muestran en la figura 4.3, mientras que los correspondientes a las muestras calcinadas a 500°C se encuentran en la figura 4.4. En ambas figuras, los difractogramas se comparan con el patrón de difracción de rayos x de la anatasa estándar, tarjeta ASTM 21-1272.

En la tabla 4.1, se reportan las fases identificadas por rayos x, y dado que la fase anatasa presentó efecto de tamaño de cristal, se calculó el diámetro promedio de cristal, D, utilizando el ancho a media altura de la reflexión principal (101). Asimismo, se calculó la cristalinidad relativa, la cual se obtiene tomando como base la intensidad de la reflexión (101) de una anatasa de alta cristalinidad y sin efecto de tamaño de cristal, como 100% cristalina, y las intensidades de las muestras problema se dividieron entre la intensidad de la anatasa 100% cristalina.

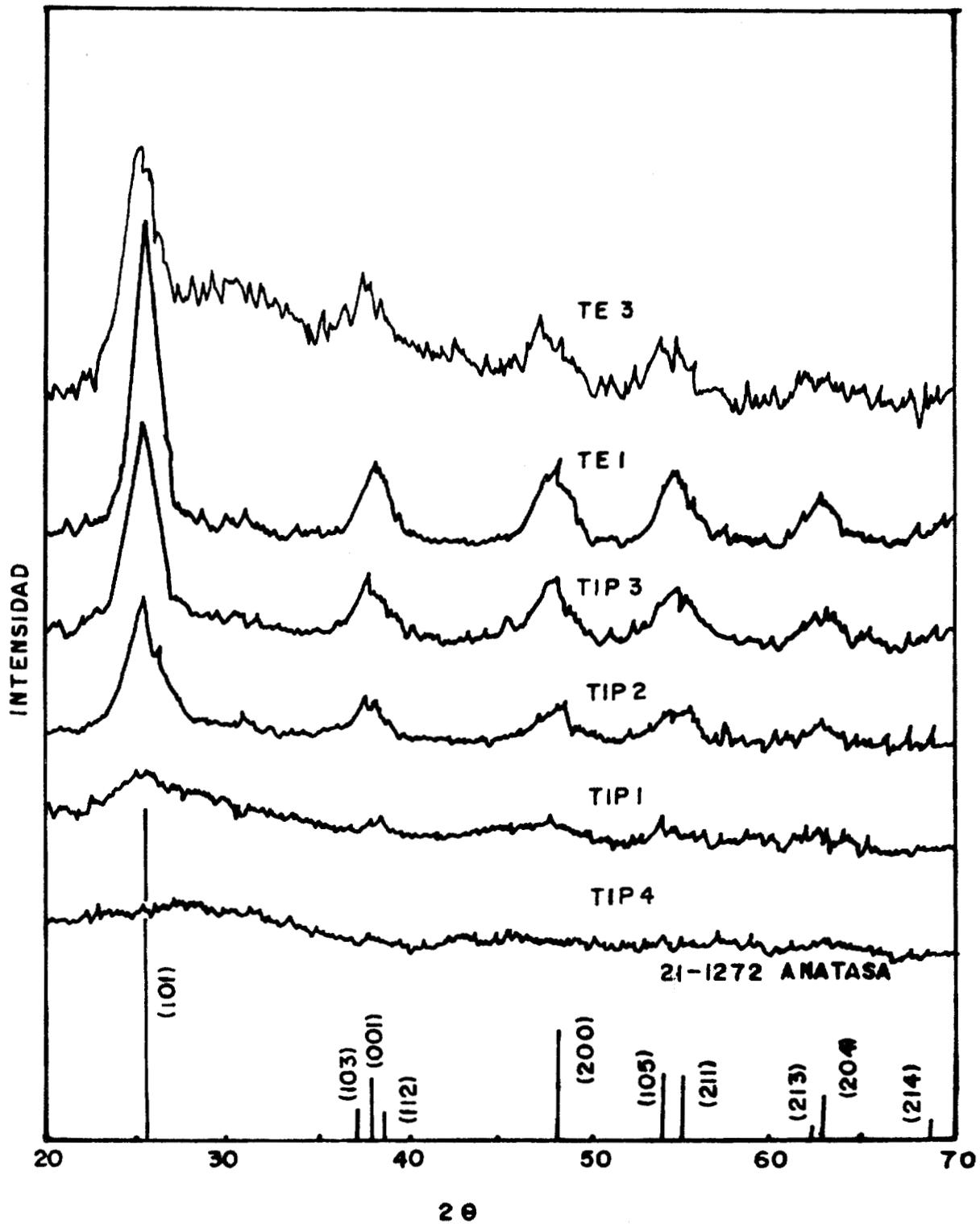


Figura 4.3.- Patrones de difracción de rayos x de los geles secos, comparados con el patrón de la anatasa tarjeta 21-1272.

---

**Geles**
***Efecto de la dilución y la temperatura.***

Se observa que en los geles (figura 4.3) sintetizados con Pr<sup>i</sup>OH como solvente TIP2 y TIP4, en los cuales la única diferencia en la síntesis fue la dilución, en la TIP2 (baja dilución) aparece la fase anatasa en forma de pequeños cristales, con tamaño de cristal promedio (D) calculado de  $\approx 40\text{\AA}$  (tabla 4.1), en cambio el gel TIP4 (alta dilución) no presenta picos de difracción por lo que se puede decir que es amorfo ó microcristalino. En contraste el gel TIP3, el cual se sintetizó bajo las condiciones de TIP4 con la diferencia de que el proceso se llevo a cabo a 75°C, presenta la fase anatasa con efecto de tamaño de cristal, el cual se calculó en  $\approx 50\text{\AA}$  y es superior al mostrado por la TIP2.

En los geles sintetizados con etanol, TE2 y TE3 de baja y alta dilución respectivamente, se encuentra que en ambos está presente la fase anatasa con efecto de tamaño de cristal, el cual se calculó en  $\approx 60\text{\AA}$  (% cristalinidad de 8) y  $50\text{\AA}$  (% cristalinidad de 6) respectivamente. En el gel TE3 además de la fase anatasa se aprecia la presencia de la fase rutilo. Es importante señalar que el mayor tamaño de cristal y cristalinidad de la fase anatasa en el gel TE2, se puede deber a que esta síntesis se realizó a 70°C.

Los geles obtenidos con n-butanol, TB1, TB2 y TB3, presentan la fase anatasa con efecto de tamaño de cristal. En los geles donde la diferencia es la dilución, TB2 (baja) y TB3 (alta), el tamaño de cristal aumenta al incrementarse la dilución de  $\approx 50\text{\AA}$  (% cristalinidad de 8) a  $\approx 70\text{\AA}$  (% cristalinidad de 12) respectivamente. Sin embargo, al incrementar la temperatura de reacción, síntesis TB1 (baja dilución), el tamaño de cristal crece hasta  $\approx 70\text{\AA}$  (% cristalinidad de 11) respecto del gel TB2. Todos estos resultados están resumidos en la tabla 4.1.

***Efecto del tipo de alcohol***

Si ahora comparamos de manera global tanto el tamaño de cristal como la cristalinidad en función del tipo de alcohol, *parámetro interno*, en general se puede establecer un orden de cristalinidades relativas la cual será:



Esto sugiere que el tipo de radical alquilo del alcohol afecta la reacción de condensación, siendo más favorable un radical alquilo lineal (butilo o etilo) para que durante el proceso de

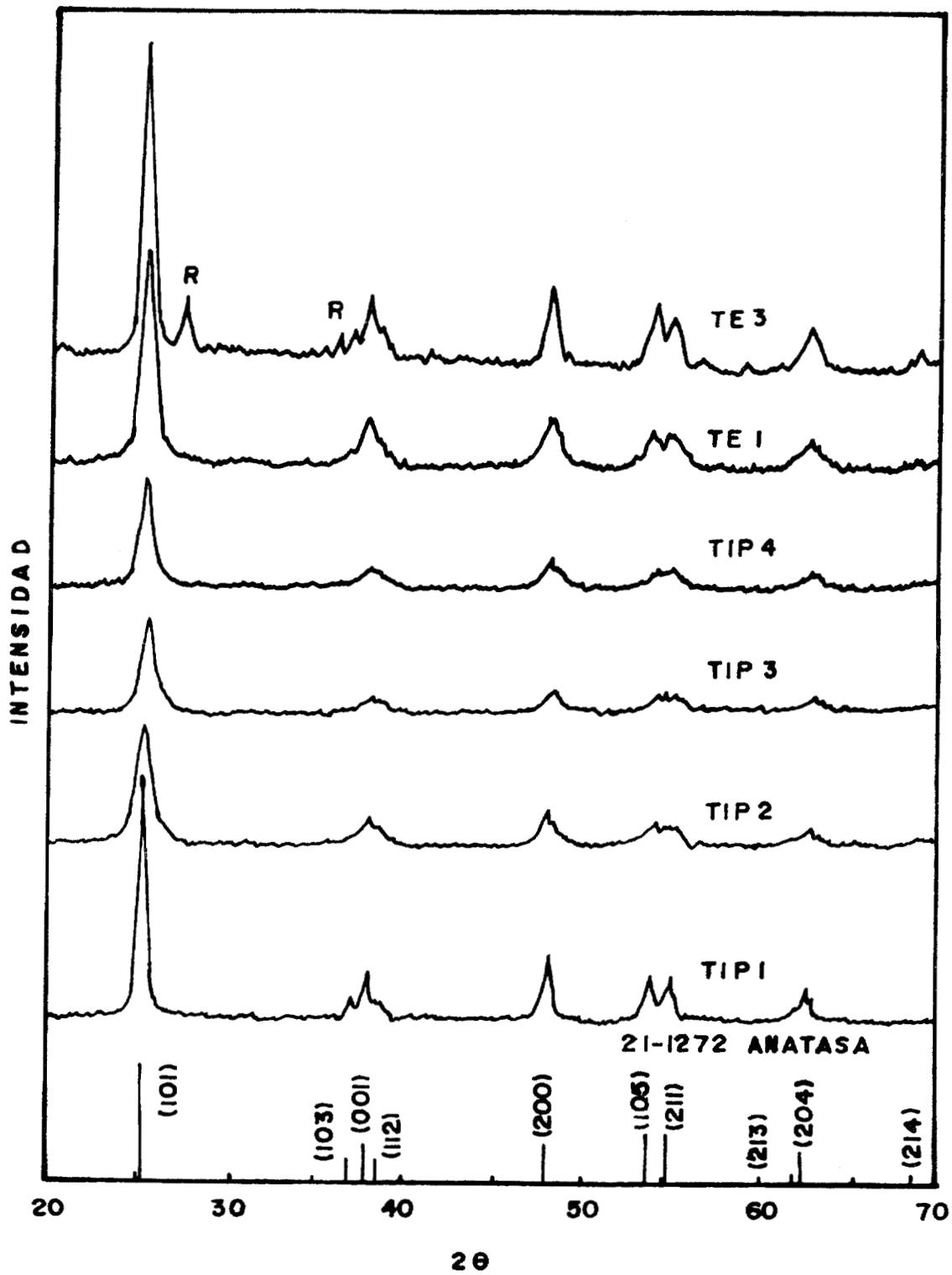


Figura 4.4.- Patrones de difracción de rayos x de los geles calcinados a 500°C, en todos esta presente la fase anatasa del TiO<sub>2</sub>, pero en la muestra TE3 aparece adicionalmente la fase rutilo, representada con "R".

---

condensación se ordene la estructura Ti-O-Ti en anatasa, esto está de acuerdo con lo reportado previamente por Livage et al. (24).

Adicionalmente, un parámetro muy importante sobre el tamaño de cristal de anatasa es la temperatura. Así, una elevada temperatura de reacción, con o sin adición de ácido, suministra mayor energía al sistema lo que favorece la formación de cristales más grandes de anatasa y mejor formados. Resulta interesante el hecho de que en la muestra TE1, donde se usó alta dilución y temperatura ambiente, su patrón de difracción muestra la presencia de la fase rutilo con un tamaño de cristal muy pequeño (de acuerdo con la figura 4.3 y la tabla 4.1).

### *Precipitados*

Es este caso denominaremos como precipitados a TIP1 y TE1, productos de las síntesis realizadas sin ácido como catalizador. El precipitado TIP1 no presentó líneas de difracción, por lo que se puede considerar como amorfo o microcristalino. En contraste el precipitado TE1, preparado a 75°C, presentó la fase anatasa con efecto de tamaño de cristal, el cual se calculó en  $\approx 70\text{\AA}$ , resultando el de mayor tamaño de cristal respecto de los óxidos sintetizados con etanol.

### *Geles calcinados a 500°C*

#### *Efecto de la dilución y la temperatura.*

En los tres geles sintetizados con isopropanol, TIP2, TIP3 y TIP4, calcinados a 500°C se identificó la fase anatasa con efecto de tamaño de cristal, el cual fue muy semejante en las tres muestras y del orden de  $\approx 120\text{\AA}$  y de igual manera en la cristalinidad  $\approx 20\%$ . No es notable el efecto de la dilución y la temperatura. En el caso del gel TIP4 amorfo al ser calcinado cristaliza en anatasa (tabla 4.1).

La diferencia en el tamaño de cristal de la anatasa presente en los geles TE2 y TE3 calcinados es muy notable. En la muestra TE2 el tamaño de cristal es de  $\approx 181\text{\AA}$  mientras que para TE3 es de  $\approx 307\text{\AA}$ , adicionalmente en ésta última está presente la fase rutilo de alta temperatura.

Los geles TB2 y TB3 calcinados presentan solamente la fase anatasa, la cual aumenta su tamaño de cristal al aumentar la dilución, de  $\approx 255\text{\AA}$  a  $\approx 300\text{\AA}$  respectivamente. El gel TB1 calcinado (baja dilución y alta temperatura de síntesis), al igual que en los geles secos, presenta un tamaño

Tabla 4.1.- Fases identificadas por difracción de rayos x, en muestras secas y calcinadas así como el diámetro promedio de cristal de la anatasa (101) y la cristaleinidad relativa.

| MUESTRAS | SECA S  |       |              | CALCINADAS |        |              |
|----------|---------|-------|--------------|------------|--------|--------------|
|          | Fases   | D (Å) | %Cristalini. | Fases      | D (Å)  | %Cristalini. |
| ANATASA  | Anatasa | ---   | 100          | Anatasa    | ---    | 100          |
| TIP1     | Amorfa  | ---   | ---          | Anatasa    | 310    | 44           |
| TIP2     | Anatasa | 40    | 5            | Anatasa    | 117    | 20           |
| TIP3     | Anatasa | 50    | 7            | Anatasa    | 115    | 16           |
| TIP4     | Amorfa  | ---   | ---          | Anatasa    | 120    | 19           |
| TE1      | Anatasa | 70    | 9            | Anatasa    | 130    | 26           |
| TE2      | Anatasa | 60    | 8            | Anatasa    | 181    | 21           |
| TE3      | * A - R | 50    | 6            | A - R      | 307 A* | 38           |
| TB1      | Anatasa | 70    | 11           | A - R      | 309 A  | 31           |
| TB2      | Anatasa | 50    | 8            | Anatasa    | 255    | 21           |
| TB3      | Anatasa | 70    | 12           | Anatasa    | 300    | 35           |

\* A = Anatasa y R = Rutilo.

de cristal muy semejante al mostrado por TB3 y es de  $\approx 309\text{Å}$ , pero además de la fase anatasa se encuentra la fase rutilo de alta temperatura.

#### *Efecto del tipo de alcohol*

De igual manera que en los geles secos, al comparar de manera global tanto el tamaño de cristal como la cristalinidad en función del tipo de alcohol, el orden de cristalinidades relativas se mantiene en los geles calcinados quedando como:

$$n\text{-butanol} \cong \text{etanol} > \text{isopropanol}$$

#### *Precipitados calcinados a 500°C*

El precipitado TIP1 amorfo al calcinarlo a 500°C cristaliza en la fase anatasa, la cual presenta la mayor cristalinidad (44%) y un tamaño de cristal grande de  $\approx 310\text{Å}$  comparable al

obtenido en TE3, TB1 y TB4. Si comparamos las muestra TIP1 y TIP4 calcinadas tomando como base que ambas son amorfas antes de calcinarse, encontramos que TIP1 es dos veces más cristalina que TIP4, lo que sugiere que el mecanismo de cristalización del TiO<sub>2</sub> amorfo en anatasa se ve afectado por las diferentes condiciones de síntesis.

Por otro lado, si bien el precipitado TE1 es el que presenta la mayor cristalinidad respecto de TE2 y TE3, al ser calcinado éste comportamiento se invierte de tal forma que TE1 calcinado presenta el menor tamaño de cristal.

#### 4.3.1.- Evolución de fases y transición anatasa-rutilo.

La evolución cristalográfica de la fase anatasa microcristalina (geles secos) y su cristalización, así como la transición anatasa-rutilo en función de la temperatura, se siguió por termodifracción, en flujo de aire (no medido). Solamente, se presenta la termodifracción de una muestra sintetizada con cada tipo de alcohol.

En la figura 4.5, se presentan los patrones de difracción de la muestra TIP1 obtenidos cada 100°C durante la termodifracción. A temperatura ambiente la muestra es amorfa y permanece así hasta los 400°C. El TiO<sub>2</sub>-amorfo cristaliza en anatasa (se marcan sus reflexiones con una "A", las restantes reflexiones provienen del portamuestras de Pt-Rh y se marcan con una "P") entre 400°C y 500°C. A partir de esta temperatura y hasta 800°C, aumenta el tamaño de cristal de la anatasa pero no se observa la transición anatasa-rutilo. Este comportamiento contrasta con la evolución cristalográfica de la muestra TE3, figura 4.6, donde el tamaño de cristal de la anatasa prácticamente no aumenta hasta los 400°C, pero en 500°C se inician dos procesos en competencia: uno es el crecimiento del tamaño de cristal de la anatasa y en el segundo la anatasa se transforma en rutilo. La transformación de anatasa en rutilo prácticamente termina en 700°C.

En la muestra TB1, figura 4.7, al igual que en la muestra TE3 también se observan los dos procesos, el crecimiento de cristal y la transición anatasa-rutilo, pero en este caso el proceso se retarda en ≈100°C, por lo que se inicia entre 500°C y 600°C. La velocidad de la transición anatasa-rutilo es menor que en el caso de TE3, esto se puede decir porque en TB1 a 700°C todavía queda una proporción importante de anatasa.

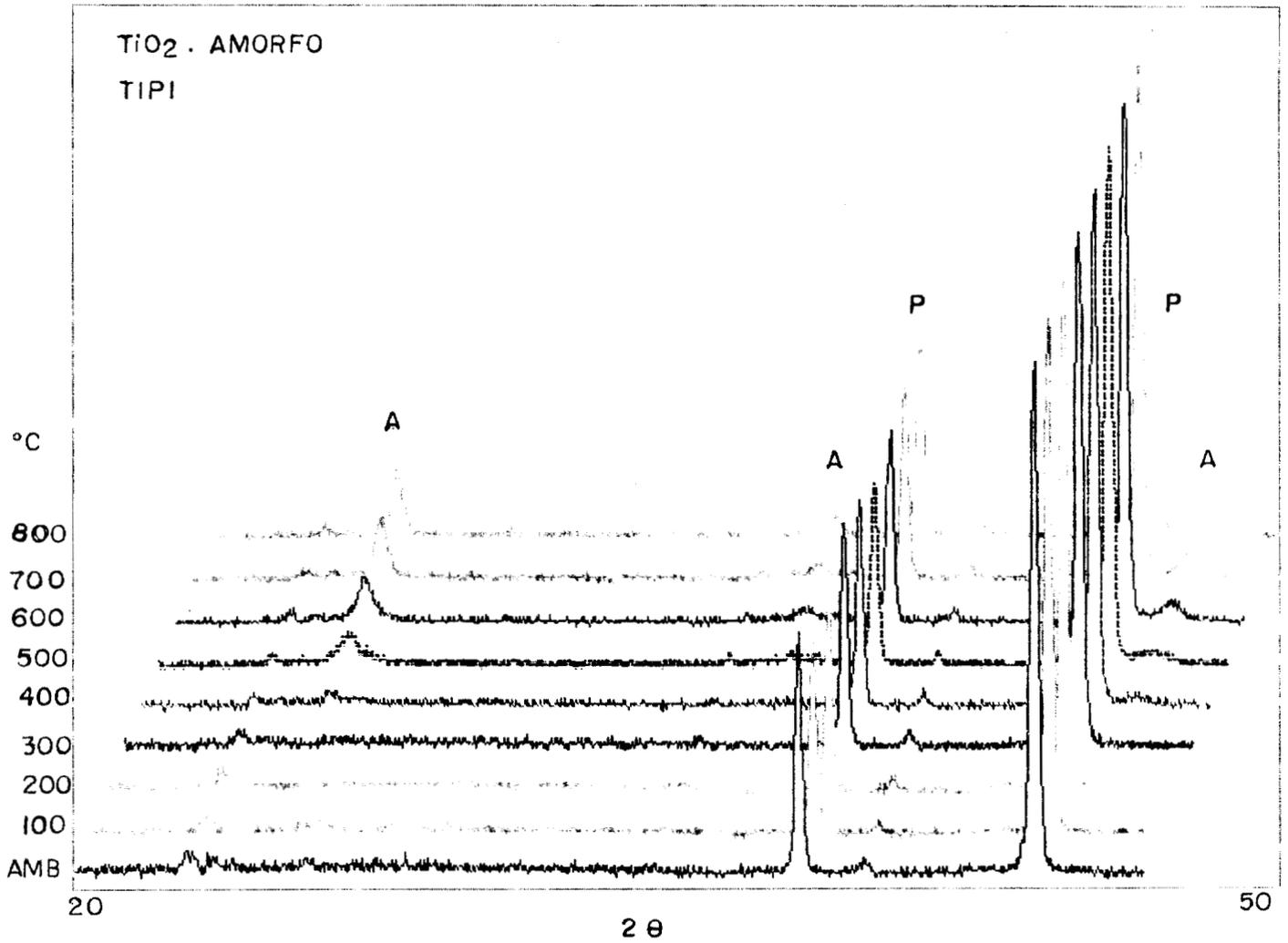


Figura 4.5.- Cristalización de la fase anatasa en función de la temperatura en un gel amorfo TIPI, seguida por termodifracción de rayos x en atmósfera de aire.

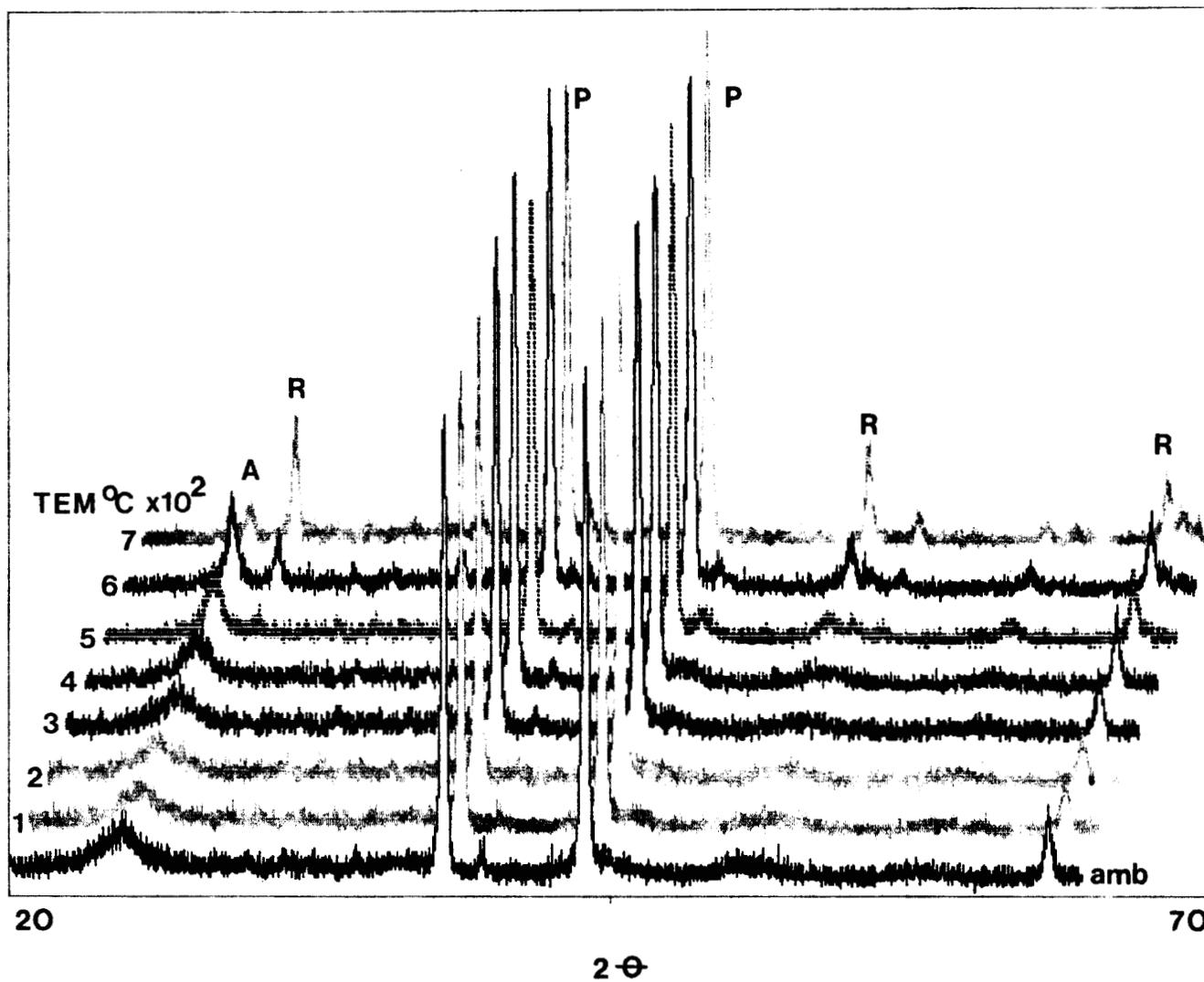


Figura 4.6.- Transición anatasa-rutilo seguida por termodifracción en el gel TE3.  
A=Anatasa, R=Rutilo, P=Portamuestras.

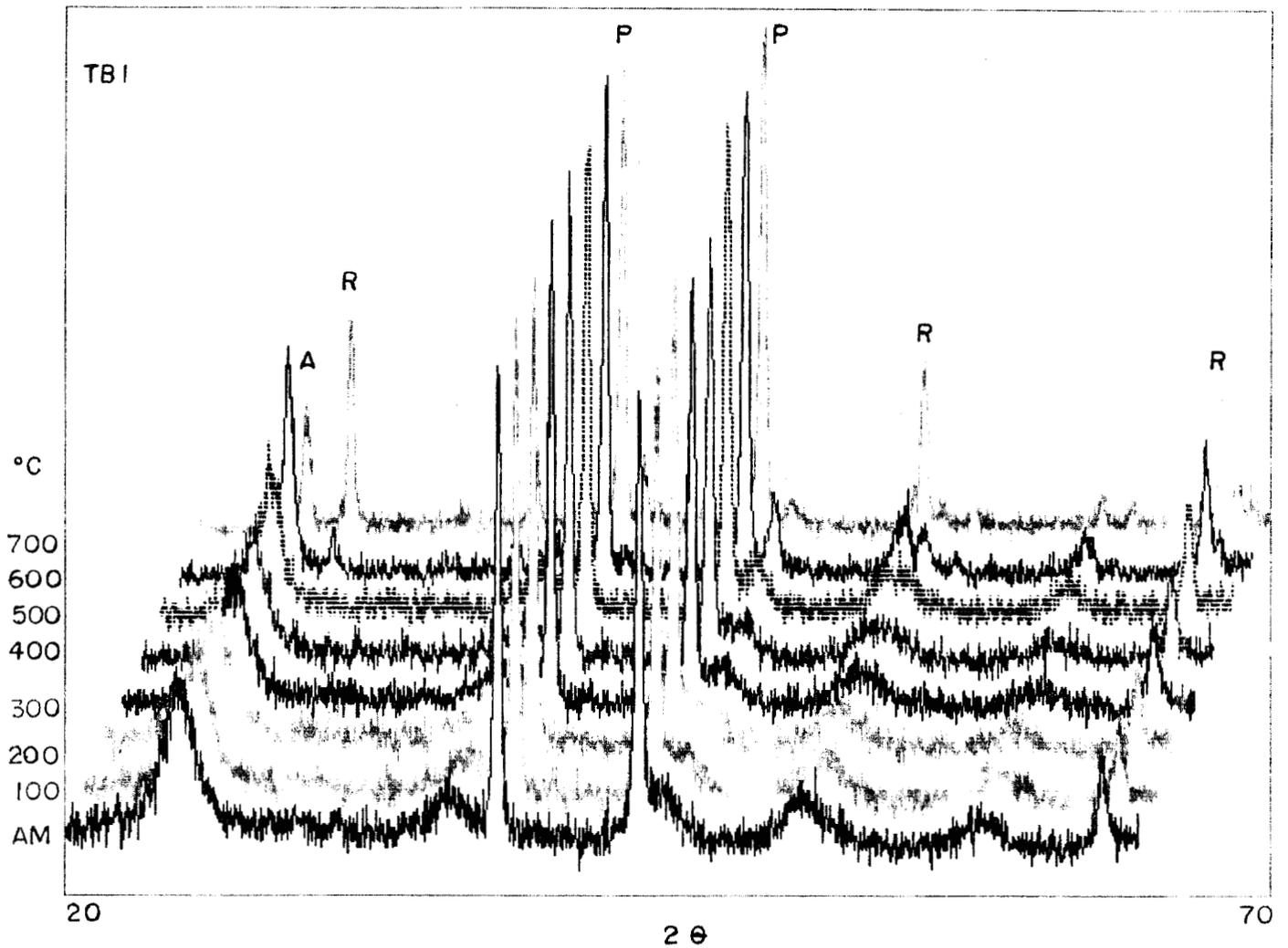


Figura 4.7.- Transición anatasa-rutilo en función de la temperatura, partiendo de geles secos, representada por la muestra TB1, la cual contiene cristales de anatasa con un diámetro promedio de 60Å. Los picos marcados con una P provienen del portamuestras (Pt-Rh), A=anatasa, R=rutilo.

---

Es importante hacer notar que la transición anatasa-rutilo no puede ser detectada por la técnica de DTA. Adicionalmente, los resultados de termodifracción revelan que el pico altamente exotérmico que aparece en el DTA de la muestra TIP1 en  $\approx 400^{\circ}\text{C}$  corresponde a la cristalización del TiO<sub>2</sub>-amorfo en la fase anatasa.

Es claro que la temperatura de transición anatasa-rutilo se ve afectada por los parámetros de síntesis, dado que en las muestras TE3 la transición ocurre entre  $400^{\circ}\text{C}$  y  $500^{\circ}\text{C}$ , y en TB1 se retarda ocurriendo entre  $500^{\circ}\text{C}$  y  $600^{\circ}\text{C}$ , pero además el mecanismo parece ser diferente. En contraste, cuando se parte de un gel amorfo la evolución de las fases en función de la temperatura es diferente, el TiO<sub>2</sub>-amorfo cristaliza en anatasa y la transición anatasa-rutilo no se observa por debajo de los  $800^{\circ}\text{C}$ .

#### *Distribución de tamaño de cristal de la anatasa.*

La evolución típica del tamaño de cristal de la anatasa microcristalina, representada por la muestra TE1 seca, en función de la temperatura se muestra en la figura 4.8. Se presenta también la distribución de tamaño de cristal de la muestra TIP4 calcinada a  $500^{\circ}\text{C}$ , la cual proviene de una muestra amorfa. En la muestra TE1 seca la distribución de tamaño de cristal es bimodal, el principal tamaño de cristal está en  $\approx 17 \text{ \AA}$  y una pequeña fracción en  $\approx 77 \text{ \AA}$ . Esta muestra al ser calcinada a  $500^{\circ}\text{C}$  el tamaño de cristal se incrementa hasta  $\approx 97 \text{ \AA}$  y también aparece una fracción muy pequeña de  $\approx 200 \text{ \AA}$ . En contraste en la muestra TIP1 calcinada a  $500^{\circ}\text{C}$ , el proceso de cristalización TiO<sub>2</sub>-amorfo  $\rightarrow$  anatasa genera una distribución de tamaño de cristal bimodal claramente superior que en la muestra TE1/ $500^{\circ}\text{C}$ , con máximos en  $\approx 112 \text{ \AA}$  y  $\approx 216 \text{ \AA}$ . Para la medición de las distribuciones de tamaño de cristal se usó el perfil izquierdo de la reflexión (101) de la fase anatasa, el cual se alimentó al programa de cómputo de R. D. Benotto (88).

#### **4.3.2.- Microestructura**

Por medio de la función de distribución radial (FDR) obtenida a partir de un patrón de difracción experimental, se puede estudiar la micro estructura de sólidos micro cristalinos, como es el TiO<sub>2</sub>.

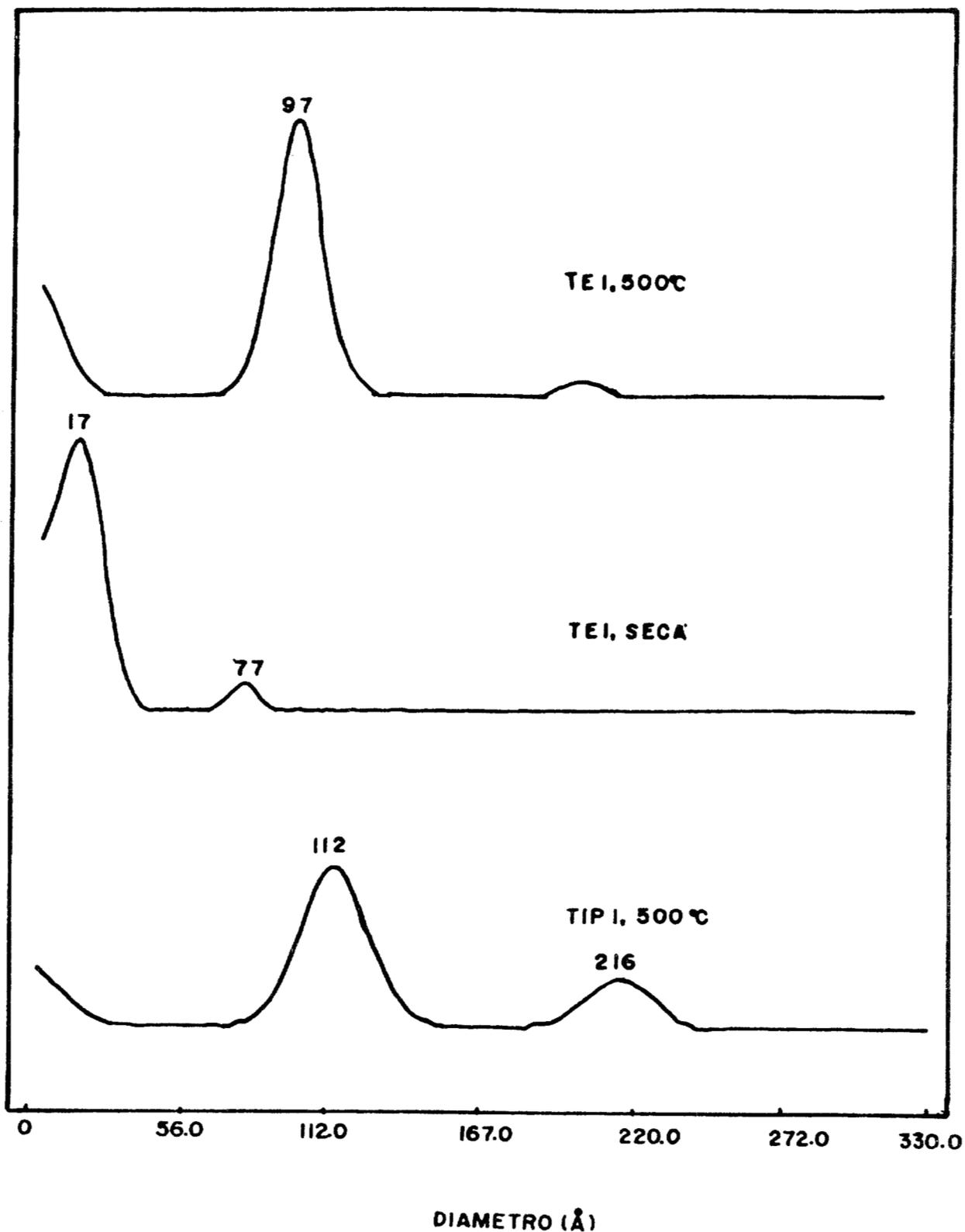


Figura 4.8.- Distribución de tamaño de cristal de la fase anatasa (TiO<sub>2</sub>), calculada usando la reflexión (101), en los geles TE1/seco, TE1/500°C y TIP4/500°C (su precursor fue amorfo)

---

### *Estructura de la anatasa*

Para hacer la interpretación de la FDR es necesario primeramente, construir la celda unitaria a partir de los datos cristalográficos de la fase anatasa del TiO<sub>2</sub> (tarjeta JCPDS 21-1272), tales como, simetría tetragonal, grupo espacial I4<sub>1</sub>/amd ( $D_{4h}^{19}$ , el octaedro está distorsionado a lo largo de la pirámide) (No. 141) con las opciones Ti 8(c) y O 16(h), parámetros de red  $a_o=3.776$  Å y  $c_o=9.486$  Å, de donde se midieron todas las longitudes de enlace Ti-Ti, Ti-O y O-O existentes en la celda y que se reportan en la tabla 4.2. La estructura de la anatasa se puede representar (solamente) con el motivo repeticional TiO<sub>6</sub>, en simetría octaédrica distorsionada, compartiendo cuatro ejes. Las longitudes de enlace a primeros vecinos se tomaron del motivo repeticional Ti-O<sub>6</sub> en simetría octaédrica distorsionada (figura 4.9), a partir del cual y con las operaciones de simetría del grupo se puede construir la celda.

Se puede apreciar que en el motivo repeticional, aparecen dos longitudes de enlace Ti-O=1.93 Å (cuatro enlaces) y Ti-O=1.99 Å (dos enlaces), esto es debido a la distorsión, la cual a su vez genera cuatro distintas longitudes de enlace O-O, O1-O2= 3.79 Å (equivalente al los parámetros de celda  $a_o=b_o$ ), O1-O3= 2.78 Å, O1-O5= 2.48 Å y O1-O6= 3.03 Å. Como segundos vecinos, aparecen cuatro Ti<sup>4+</sup> rodeando al motivo TiO<sub>6</sub>, los cuales están compartiendo los pares de oxígenos O1-O5, O5-O2, O3-O6 y O6-O4 (ejes del octaedro compartidos). Las distancias Ti-Ti valen 3.03 Å y 3.79 Å.

Se calculó la FDR de una anatasa altamente cristalina con el fin de comparar las distancias interatómicas experimentales obtenidas por la FDR con las distancias interatómicas teóricas (tabla 4.2). Dado que la anatasa tiene una estructura atómica de baja simetría (tetragonal) se obtiene un gran número de distancias interatómicas Ti-O, Ti-Ti, y O-O en una celda unitaria, por lo que se observa que hay distancias interatómicas que no se pueden resolver en la FDR. Sin embargo, las distancias resueltas son muy importantes y suficientes, porque permiten detectar cambios en la estructura. La distancia Ti-O = 1.93 Å representa a los cuatro enlaces Ti-O producto de la distorsión del motivo repeticional, y como consecuencia aparecen las distancias O1-O6= 3.08 Å y O1-O2= 3.79 Å (figura 4.9). Esta última representa además los parámetros de red  $a_o=b_o$ , por lo que cualquier distorsión en el motivo repeticional puede ser detectado.

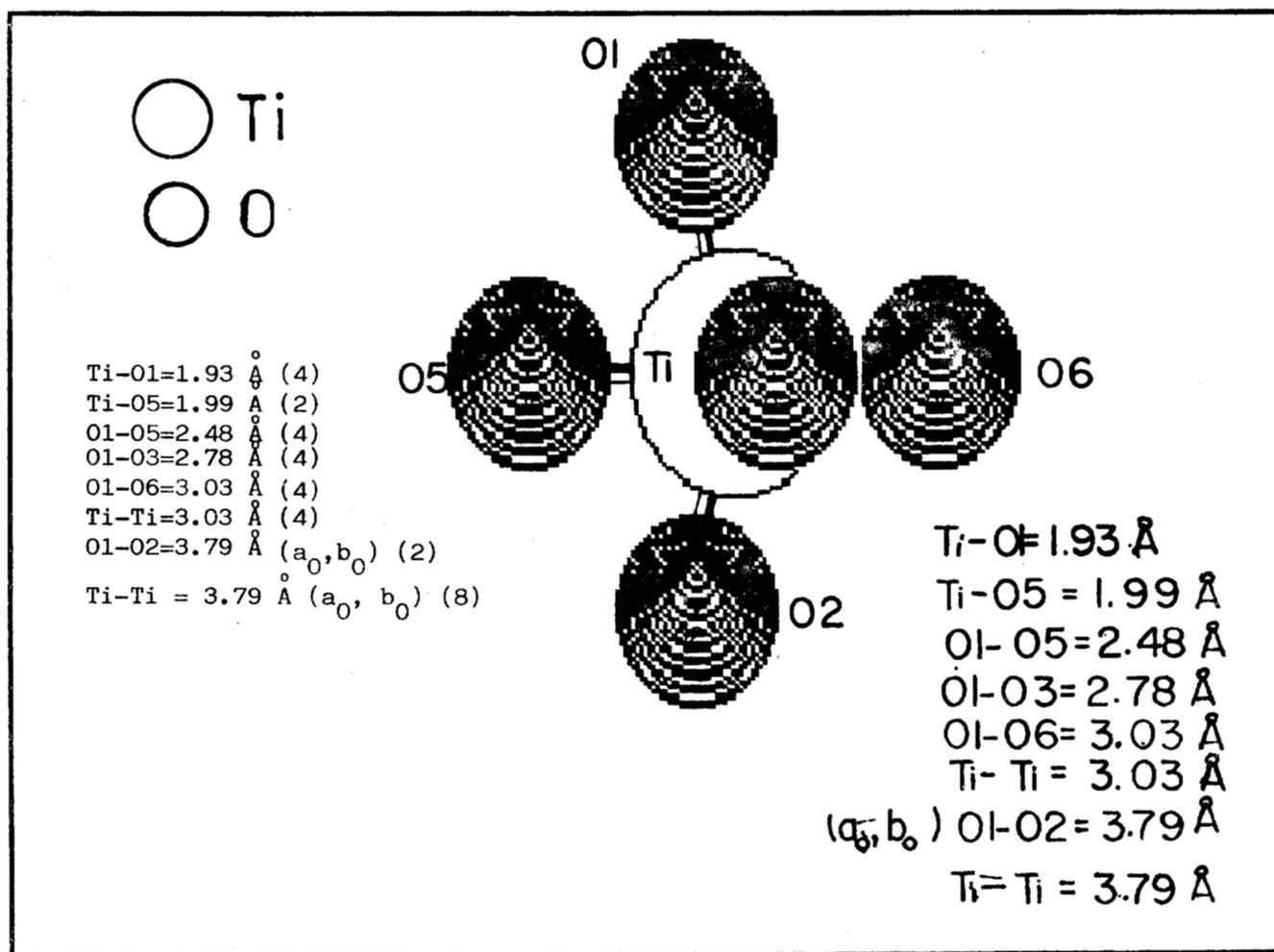


Figura 4.9.- Longitudes de enlace Ti-O, Ti-Ti y O-O, presentes en el motivo repeticional TiO<sub>6</sub> en simetría octaédrica, característico de la estructura tetragonal de la anatasa.

Tabla 4.2.- Longitudes de enlace medidas en la estructura anatasa (una celda unitaria), comparadas con las medidas por FDR de una anatasa de alta cristalinidad.

| LONG. IDEALES (Å) | LONG. POR FDR (Å) | ENLACES                                       |
|-------------------|-------------------|---|
| 1.93              | 1.93              | Ti-O ( octaedro)                              |
| 1.99              | ---               | Ti-O (octaedro)                               |
| 2.48              | ---               | O-O   |
| 2.78              | ---               | O-O   |
| 3.03              | 3.08              | O-O, Ti-Ti                                    |
| 3.66              | ---               | O-O   |
| 3.78              | 3.79              | O-O, Ti-Ti (a <sub>0</sub> , b <sub>0</sub> ) |
| 3.83              | ---               | Ti-O  |
| 3.98              | ---               | O-O   |
| 4.24              | 4.28              | Ti-O  |
| 4.27              | ---               | O-O, Ti-O                                     |
| 4.52              | ---               | Ti-O  |
| 4.75              | 4.83              | Ti-O  |
| 4.84              | ---               | O-O   |
| 5.26              | ---               | O-O   |
| 5.34              | ---               | O-O   |
| 5.44              | 5.51              | O-O   |
| 5.7               | ---               | O-O   |
| 6.07              | 6.17              | Ti-O  |
| 6.63              | ---               | O-O   |
| 6.64              | 6.64              | Ti-O  |
| 6.67              | ---               | O-O   |
| 7.25              | ---               | Ti-O  |
| 7.36              | ---               | O-O   |
| 7.49              | ---               | Ti-O  |
| 7.69              | ---               | O-O   |
| 8.27              | 8.31              | O-O   |
| 8.39              | ---               | Ti-O  |
| 9.2               | ---               | Ti-O  |
| 9.3               | 9.38              | Ti-O  |
| 9.49              | ---               | Ti-O  |

---

**Microestructura de polvos secos**

Las funciones de distribución radial (FDR) representativas de las muestras secas se reportan en la figura 4.10, y se comparan directamente con la anatasa denominada estándar. Las longitudes de enlace correspondientes al motivo repeticional, figura 4.9, aparecen definidas en mayor o menor grado dependiendo del orden atómico de los cristales de anatasa, pero es claro que en todas existe un orden atómico correspondiente a la estructura anatasa.

***Precipitados, síntesis sin ácido.***

La microestructura del precipitado TIP1 está representada por su FDR, la cual muestra que el pico en 1.93 Å y que está asociado a la longitud de enlace Ti-O (ver fig. 4.9) está acompañado por otro muy cercano en  $\approx 2.3$  Å el cual puede corresponder a la longitud de enlace O1-O5 del motivo repeticional, lo que significaría que hay una distorsión diferente en el Ti-O<sub>6</sub>, esta distorsión debe provocar que la distancia O1-O6 = 3.03 Å (en el motivo repeticional) se incremente, lo que se observa claramente en la FDR como un corrimiento en la posición del pico (correspondiente a esta distancia) hasta 3.3 Å. La intensidad de los picos disminuye a medida que se incrementa el valor de  $r$  (Å), esto se debe a que el orden en el ensamblaje atómico es solamente a corto alcance.

En contraste las distancias interatómicas presentes en la FDR del precipitado TE1, al compararla con la FDR de la anatasa estándar, muestran que: a) las distancias interatómicas Ti-O, O-O en el motivo repeticional TiO<sub>6</sub> (figura 4.9) corresponden a las observadas en la estructura anatasa, b) hay defectos en el orden estructural a segundos y terceros vecinos, esto se manifiesta por la baja intensidad de los picos que parecen en 4.22 Å, 4.83 Å, 6.17 Å y 6.64 Å, c) se pierde el orden estructural a largo alcance.

***Geles, síntesis con ácido.***

El orden estructural a corto alcance o microestructura en los geles sintetizados con isopropanol, TIP2 y TIP4, es claramente diferente. Mientras que las longitudes de enlace Ti-O y O-O del motivo repeticional en TIP2 corresponden al representativo del arreglo tipo anatasa pero con defectos en el arreglo atómico a segundos y terceros vecinos, en TIP4 el orden estructural se reduce a primeros y segundos vecinos, presentándose distorsiones tanto en el motivo repeticional respecto del característico de la anatasa, éste comportamiento es semejante al observado en el precipitado TIP1.

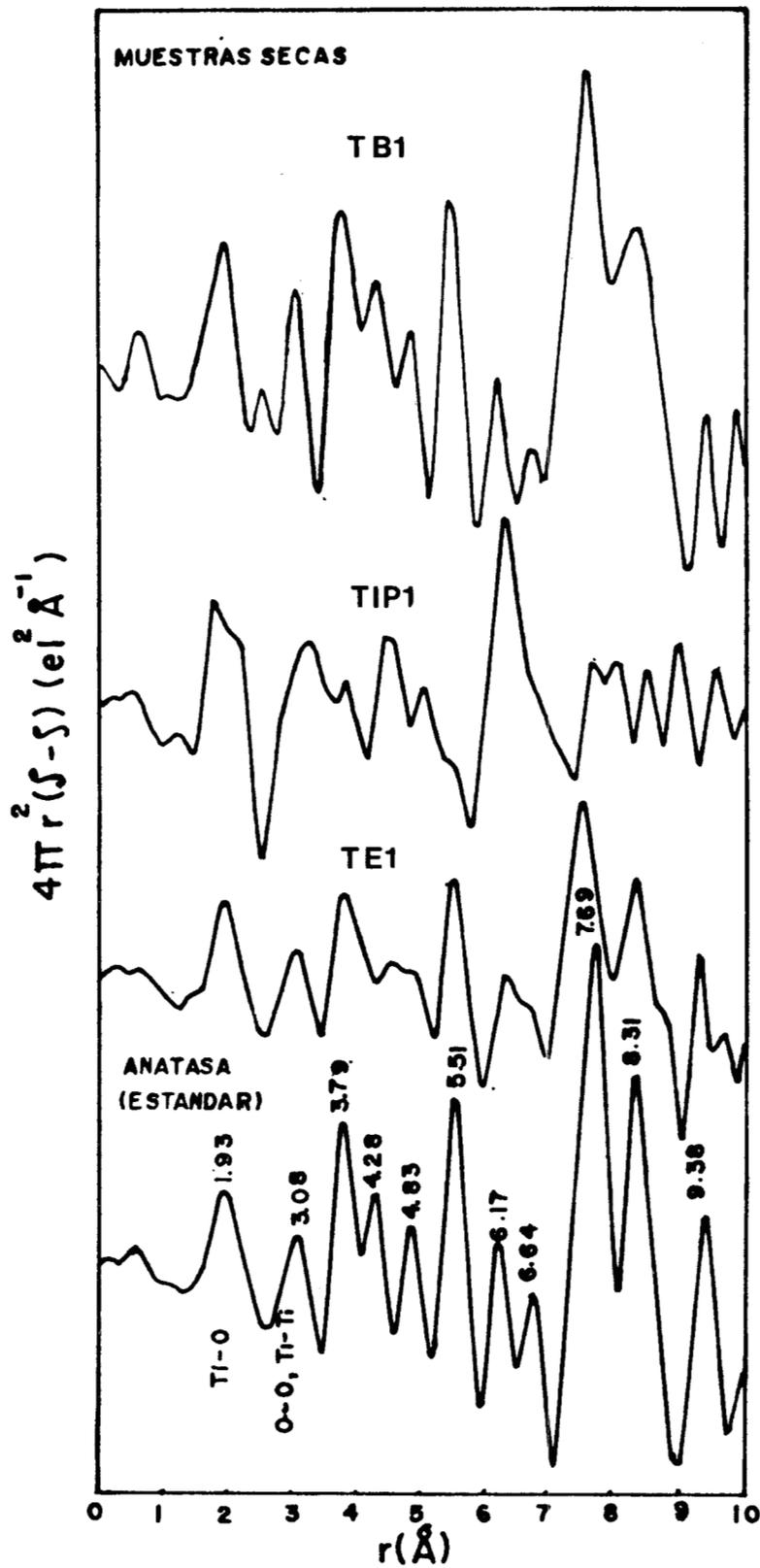


Figura 4.10.- Función de distribución radial (FDR) de geles de TiO<sub>2</sub> comparadas con la FDR de una anatasa de alta cristalinidad.

El orden estructural tipo anatasa se incrementa considerablemente en el gel TIP2, pero aún persisten defectos en el ensamblaje atómico a partir de los segundos vecinos.

En los geles TE2 y TE3, el orden atómico estructural es semejante y del tipo anatasa (no se muestran en la fig. 4.10), si bien los picos en la FDR de TE2 son más intensos, esto es, la estructura tipo anatasa está mejor definida, pero en ambos geles, se aprecian defectos estructurales. Sin embargo, en el gel TE3, además se aprecian distancias interatómicas correspondientes al arreglo tipo rutilo.

Finalmente, el mayor ordenamiento estructural tipo anatasa es el mostrado por los tres geles preparados con n-butanol, TB1, TB2 y TB3. Entre los geles TB2 y TB3, en los cuales el parámetro modificado fue la dilución, hay diferencias en el ordenamiento atómico, mientras que TB3 presenta una FDR muy semejante a TB1 y ésta a su vez muy cercana a la estructura anatasa estándar, en TB2 se aprecian diferencias en cuanto a las intensidades de algunos picos correspondientes a longitudes de enlace Ti-O, Ti-Ti y O-O de terceros vecinos.

Como era de esperarse, en general el orden microestructural en función del tipo de alcohol utilizado en la síntesis, es el siguiente:

n-butanol > etanol >> isopropanol

#### *Efecto de la temperatura.*

A partir de la comparación entre la FDR de los geles, TIP3, TE2 y TB1, donde la temperatura de reacción fue de 75°C, y sus respectivos geles donde las reacciones se llevaron a cabo a 25°C, TIP4, TE3 y TB2, se puede observar que el orden microestructural es mayor en los geles sintetizados a mayor temperatura.

#### *Microestructura de polvos calcinados a 500°C*

##### *Efecto del tipo de alcohol.*

Las FDR de los geles obtenidos a partir de la modificación del radical alquilo, TIP1, TE1 y TB1, y calcinados a 500°C se presentan en la figura 4.11. Dado que todos los geles calcinados a esta temperatura han cristalizado en anatasa, y aunque su patrón de difracción está bien definido el efecto de tamaño de cristal aún es evidente. Así pues, en la figura 4.11 solamente se presentan las FDR representativas de cada serie de geles preparados con diferente alcohol. La FDR de la muestra TIP1, la cual proviene de un precipitado amorfo, presenta las distancias características del

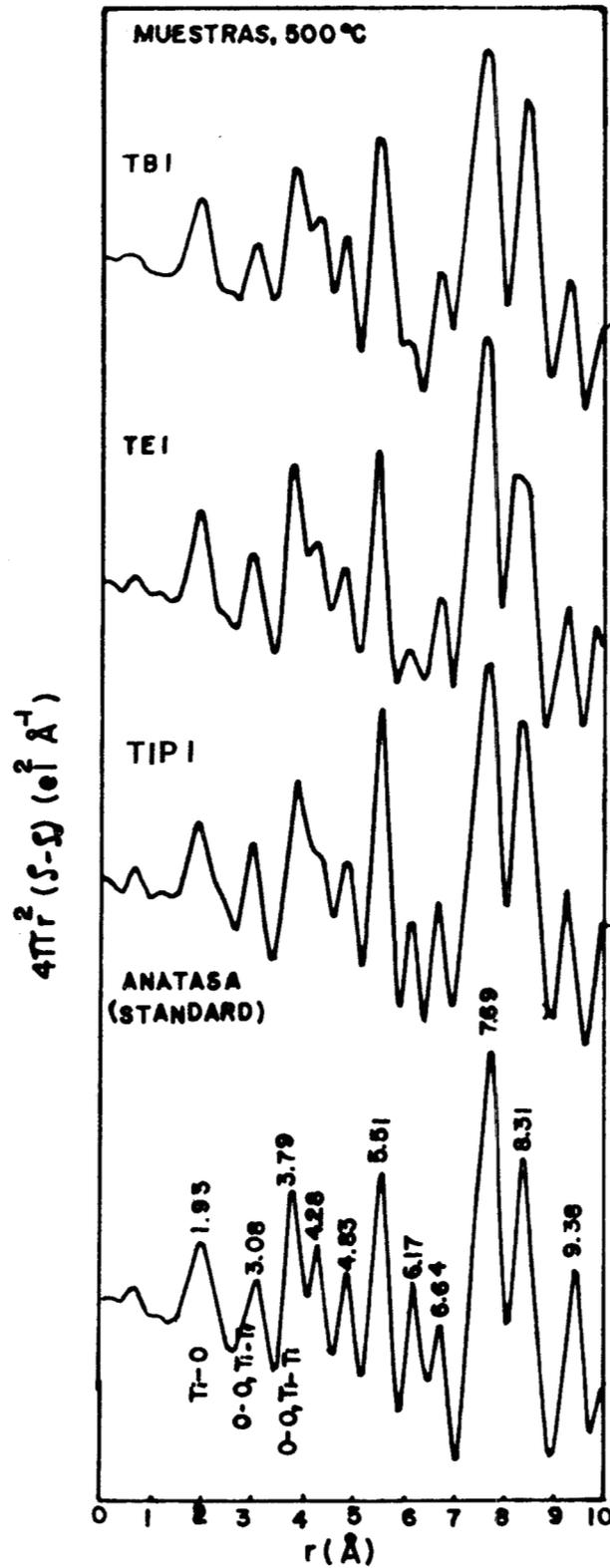


Figura 4.11.- Función de distribución radial de geles calcinados a 500°C , comparadas con la FDR de una estructura anatasa altamente cristalina.

motivo repeticional Ti-O= 1.95 Å y O-O= 3.08 Å, además está claramente definida la longitud de enlace O-O= 3.79 Å correspondiente a los parámetros de red  $a_0$  y  $b_0$  de la celda unitaria de la anatasa, y la relación de intensidades de estas longitudes de enlace coinciden con la observada en la anatasa estándar. Sin embargo, se observan algunas diferencias: una es que la longitud de enlace de 4.28 correspondiente a enlaces Ti-O y O-O de segundos vecinos, no está claramente definida, y la segunda es que la relación de intensidades de las longitudes de enlace Ti-O y O-O de 6.17 Å y 6.64 Å (correspondientes a terceros vecinos) está invertida. Estos defectos se acentúan en las tres muestras TIP2, TIP3 y TIP4 (no se presentan sus FDR).

Los óxidos de titanio, TE1, TE2 presentan el mismo tipo de defectos en el orden atómico de la anatasa observado en los óxidos preparados con isopropanol. El mayor orden estructural se obtiene en la muestra TE3.

El orden estructural de la anatasa en los óxidos TB1, TB2 y TB3 es muy semejante, si bien también están presentes los defectos antes mencionados.

#### 4.4.- Características superficiales.

El área superficial y la distribución de tamaño de poro son propiedades fuertemente afectadas por las condiciones de síntesis. Las áreas superficiales BET de las muestras secas y calcinadas se encuentran en la tabla 4.3. En el análisis de las áreas superficiales incluiremos a los precipitados TIP1 y TE1 dentro de sus respectivas series, según el tipo de alcohol.

##### *Polvos secos*

##### *Efecto del tipo de alcohol, dilución y temperatura.*

Las áreas superficiales obtenidas en los geles secos cubren un amplio rango, van desde 92 hasta 646 m<sup>2</sup>/g. En los geles TIP2 y TIP4 donde la diferencia de síntesis es la dilución, el área superficial se incrementa de 518 m<sup>2</sup>/g a 647 m<sup>2</sup>/g, respectivamente. Al incrementar la temperatura de síntesis, gel TIP3, el área superficial disminuye a 362 m<sup>2</sup>/gr. El precipitado TIP1 presenta una área superficial de 476 m<sup>2</sup>/g, ésta es menor que en los geles TIP2 y TIP4.

Tanto el precipitado TE1 como los geles TE2 y TE3, presentan áreas superficiales muy inferiores a las desarrolladas por las síntesis con isopropanol. En este caso la menor área superficial se obtiene cuando la síntesis se realizó a alta dilución y a temperatura ambiente, gel TE3, contrariamente a lo encontrado es las síntesis de isopropanol. Si bien, el precipitado TE1 y el gel

TE2 se sintetizaron bajo condiciones muy distintas sus áreas superficiales son muy semejantes, 221 m<sup>2</sup>/g y 209 m<sup>2</sup>/g respectivamente.

Cuando se usó n-butanol como solvente, de nuevo una alta temperatura de reacción genera una área superficial baja (muestra TB1), y al disminuir a temperatura ambiente el área se incrementó al doble (TB2), sin embargo, al aumentar la relación alcohol/alcóxido y mantener la temperatura ambiente, en lugar de incrementarse el área superficial como cuando se usó isopropanol, su valor disminuyó (muestra TB3). Este efecto puede ocurrir debido al intercambio de radicales entre el alcóxido y el solvente, la diferencia en tamaño del etanol, butanol y el isopropanol, y sobre el tipo de solvente si es lineal o ramificado. Las bajas áreas superficiales de las muestras sintetizadas con etanol y n-butanol como solventes se correlacionan con la observación de que el grado de encogimiento de estos geles fue el más pronunciado, como se mencionó previamente.

La distribución de tamaño de poro de las muestras secas se muestra en la figura 4.12. La titania preparada con isopropanol como solvente, muestra distribuciones de tamaño de poro muy estrechas, con un tamaño de poro promedio de 30 Å. En el caso de los sólidos preparados con etanol, la muestra obtenida sin ácido mostró una distribución bimodal, mientras que en la que se preparó con ácido y alta dilución se aprecian solamente macroporos.

#### *Polvos calcinados a 500°C.*

En general, después del tratamiento térmico de los geles a 500°C, gran parte de la estructura porosa se colapsa lo que se refleja en un pronunciado decaimiento en las áreas superficiales, esto se reporta en la tabla 4.3. Se observa que hay una relación entre el tamaño de cristal de la anatasa y el área superficial, a mayor tamaño de cristal menor área superficial, acentuándose este comportamiento cuando además de la anatasa está presente la fase rutilo de mayor temperatura.

Esto se aprecia en los óxidos, TIP2, TIP3 y TIP4, los cuales presentan un tamaño de cristal muy semejante ( $\approx 120$  Å) y por lo tanto desarrollan áreas superficiales también muy semejantes, y al incrementarse el tamaño de cristal hasta  $\approx 310$  Å, en el caso del óxido TIP1, el área superficial disminuye hasta 15 m<sup>2</sup>/gr. Si comparamos los óxidos TIP1 y TIP4, tomando como base que ambos provienen de sólidos amorfos y que en ambos sucedió el proceso de cristalización amorfo-anatasa, es evidente que tanto la cinética de cristalización como el proceso de sinterización se llevan a cabo de diferente manera.

De igual manera en los óxidos TE1, TE2 y TE3, a medida que el tamaño de cristal aumenta de  $\approx 120$  Å en TE1 hasta  $\approx 307$  Å (más la fase rutilo) en TE3, el área superficial disminuye de  $106 \text{ m}^2/\text{g}$  a  $9 \text{ m}^2/\text{g}$ , respectivamente.

En el óxido TB1 donde están presentes tanto la anatasa como el rutilo, y que es comparable en este sentido con TE3, se encuentra la menor área superficial de  $4 \text{ m}^2/\text{g}$ . En TB2 disminuye el tamaño de cristal a  $\approx 255$  Å y se incrementa el área superficial ( $66 \text{ m}^2/\text{g}$ ) respecto de TB1. En TB3 se incrementa el tamaño de cristal a  $\approx 300$  Å y el área superficial disminuye hasta  $11 \text{ m}^2/\text{g}$ .

En base a los resultados anteriores podemos establecer en general que, el área superficial de los óxidos depende, en las síntesis con ácido, en gran medida del tipo de radical, según:

isopropilo > etilo  $\cong$  n-butilo

Tabla 4.3.- Areas superficiales de las muestras secadas y calcinadas medidas mediante adsorción de N<sub>2</sub> a 75 K.

| MUESTRAS | AREA SUPERFICIAL (m <sup>2</sup> /g) |                    |
|----------|--------------------------------------|--------------------|
|          | SECADAS (80°C)                       | CALCINADAS (500°C) |
| TIP1     | 471                                  | 15                 |
| TIP2     | 518                                  | 113                |
| TIP3     | 362                                  | 113                |
| TIP4     | 647                                  | 87                 |
| TE1      | 221                                  | 106                |
| TE2      | 209                                  | 47                 |
| TE3      | 93                                   | 9                  |
| TB1      | 141                                  | 4                  |
| TB2      | 280                                  | 66                 |
| TB3      | 202                                  | 11                 |

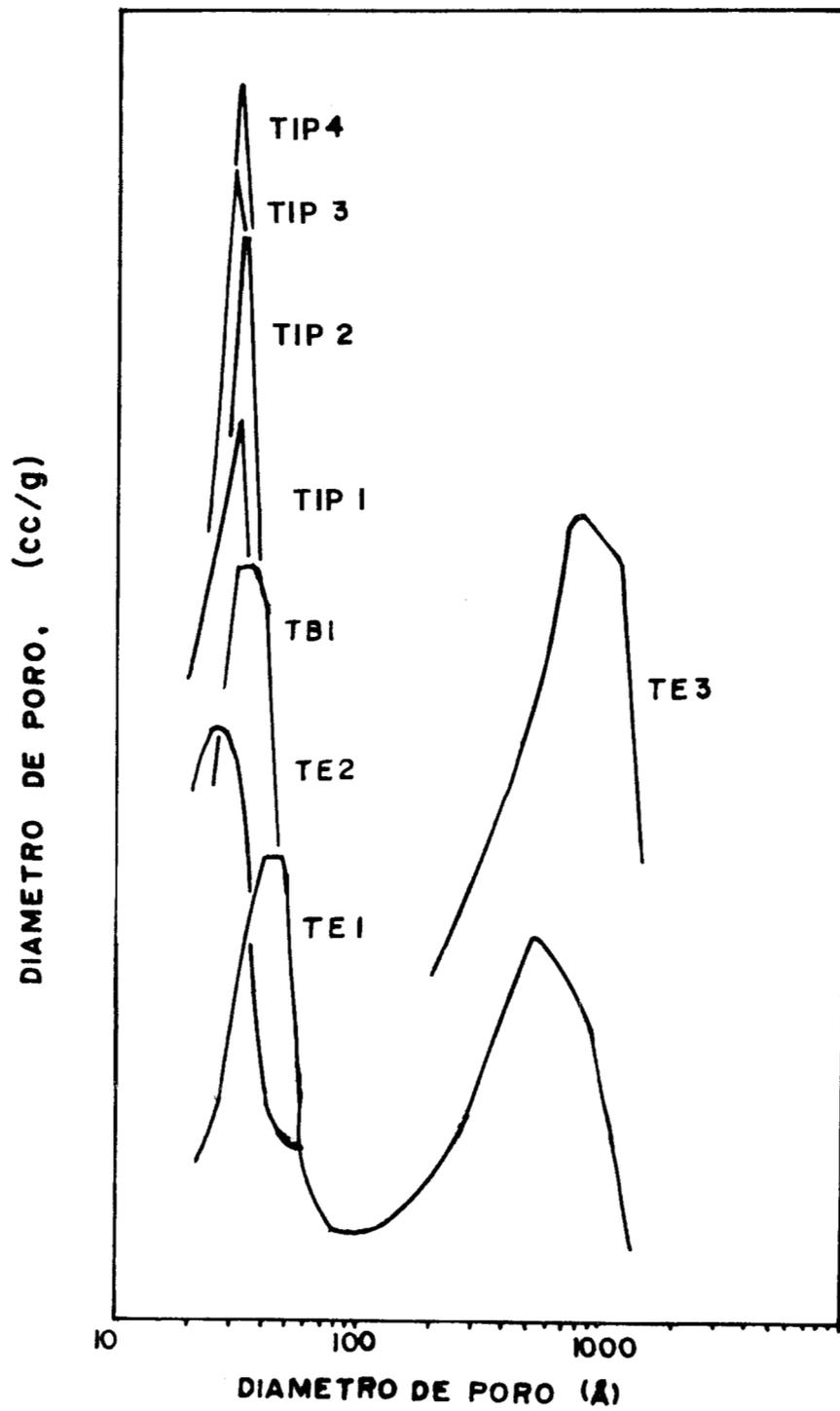


Figura 4.12.- Distribución de diámetro de poro, medidos por adsorción de nitrógeno, de geles secos.

---

#### 4.5.- Morfología.

La morfología de grano y estado de agregación de los polvos de titania se estudió con microscopía electrónica de barrido (MEB) y microscopía de transmisión (MET). Estos son parámetros importantes que se correlacionan con las propiedades estructurales y de textura de los sólidos.

##### *Precipitados*

Por MET se observa que el precipitado seco TIP1 presenta una distribución de tamaño de grano muy estrecha (fig. 4.13 A). Los granos son de forma irregular no facetada, de tamaño promedio de 2.5 micrones, y son de aspecto denso, éstas “esferas” son tan densas que no pueden ser atravesadas por el haz de electrones, sin embargo se encuentra que hay una cantidad de material poroso y amorfo alrededor de ellas (figura 4.13 A) de tamaño de partícula de  $\approx 10$  nm, de este material proviene un patrón de anillos muy difusos que coinciden con la fase anatasa. En la muestra TIP1 calcinada a 500°C se mantiene el mismo tipo de partícula, de aspecto aún más denso y se aprecia que se ha iniciado el proceso de sinterización de los granos, formandose grandes agregados, figura 4.13 B (MEB).

En contraste con esta morfología, el precipitado TE1 (figura 4.14 A) presenta grandes agregados no facetados de forma y tamaño muy heterogénea de aspecto poroso, esto fue observado por MEB. Sin embargo la morfología observada por MET (figura 4.14 B) muestra que los grandes conglomerados observados por MEB están formado por partículas de forma y tamaño regular de  $\approx 10$  nm, compuestas por anatasa policristalina, la cual genera patrones de difracción de anillos. Cabe mencionar que esta muestra no pasó por gel al igual que TIP1, pero el tamaño y forma de las partículas es muy distinto.

##### *Geles*

La morfología típica de un gel polimérico observada por MET se aprecia en la figura 15 A, correspondiente al gel TIP3/seco. Se encuentran grandes agregados de tamaño y forma irregular no facetados, pero además hay agregados de forma más regular. Todos ellos están formados por partículas del orden de 10-40 nm interconectadas entre sí formando una red y dejando espacios vacíos de  $\approx 30-40$  Å. El patrón de difracción de este material es de anillos y corresponde a la fase anatasa. En contraste en el gel TIP4/seco (figura 15 B) se encuentran solamente grandes agregados de tamaño y forma muy irregular no facetados, el tamaño promedio es de  $\approx 1$  micron. Estos

conglomerados están formados por partículas de  $\approx 4$  nm interconectadas entre si dejando espacios vacíos de  $\approx 30$  Å. Este material no difracta por lo que se puede decir que es amorfo.

En la figura 4.16 A, se presenta la morfología típica de los geles observada por MEB, y que en este caso corresponde a la muestra TE2/seca, la cual formó un gel transparente y rígido. Se observan grandes agregados de tamaño y forma irregular representativos de geles que han sido triturados. El tamaño de los agregados es muy heterogéneo y algunos parecen estar formados por placas, pero son de aspecto poroso. La morfología de TE2 observada por MET muestra que los grandes agregados están formados por partículas de tamaño muy regular y del orden de 5 nm. De igual manera que en los geles sintetizados con isopropanol, las partículas forman una red tridimensional dejando espacios vacíos del orden de 30 Å.

La misma morfología y distribución de tamaño de la muestra TE2, se presentó en los agregados de la muestras sintetizadas con n-butanol, a pesar de que las condiciones de síntesis fueron diferentes, pero ambas formaron gel. En la figura 4.17, se presenta la amplificación (por MEB) de un aglomerado individual de la muestra TB1, se observa una textura porosa y parece estar formada por un apilamiento de placas.

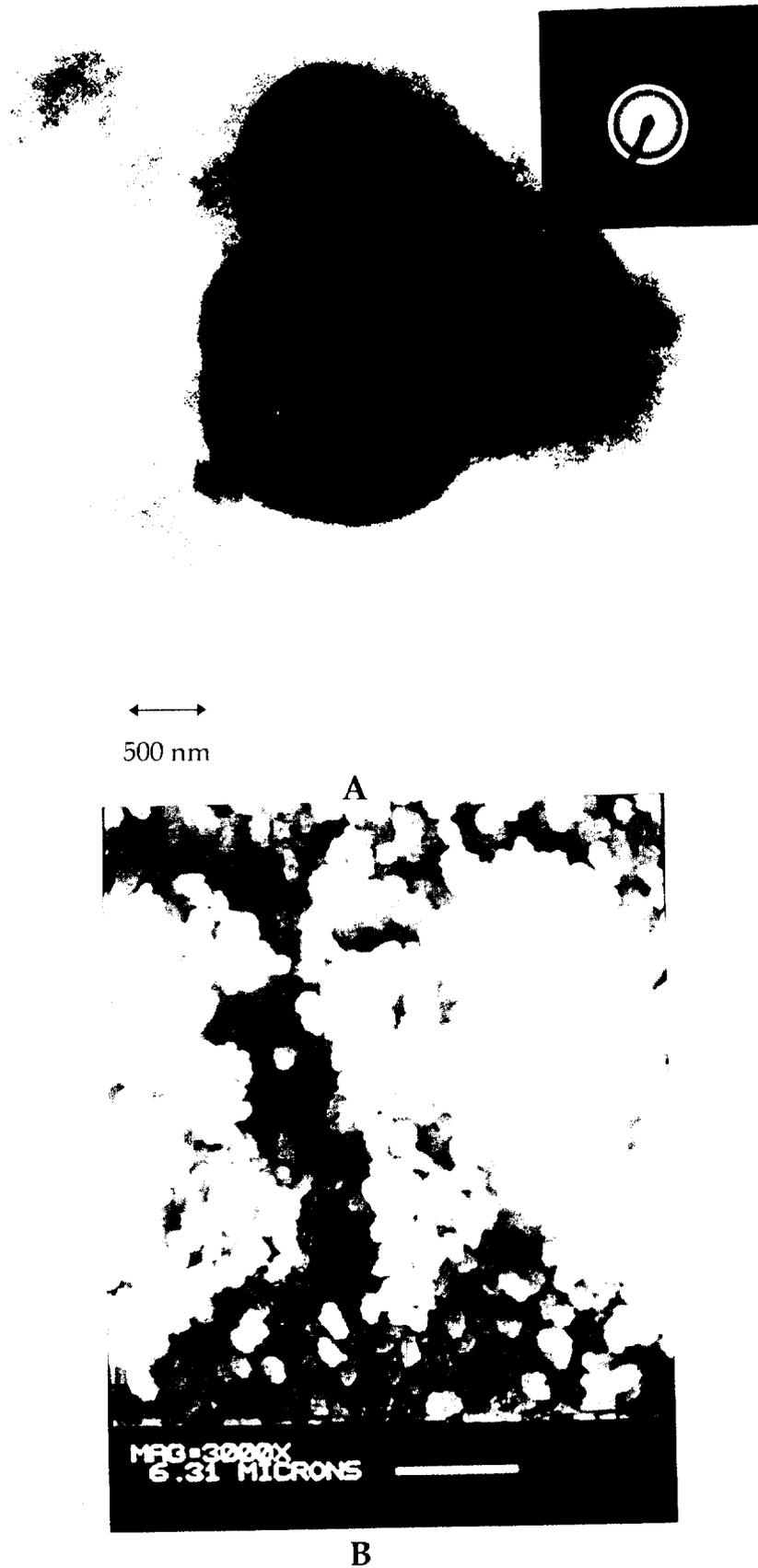
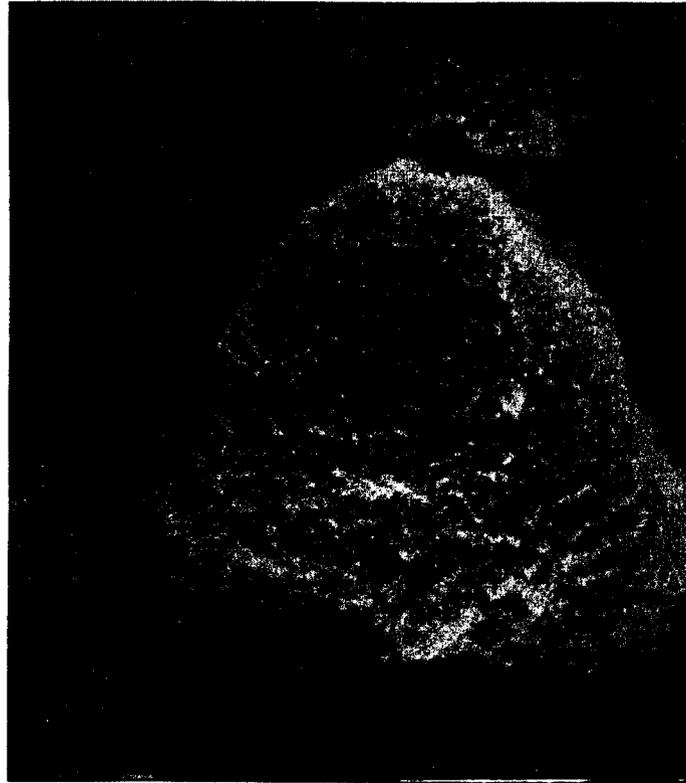


Figura 4.13.- Morfología y estado de agregación por: A) MET del precipitado TIP1/seco y patrón de difracción, y B) MEB del precipitado TIP1 calcinado a 500°C.



A



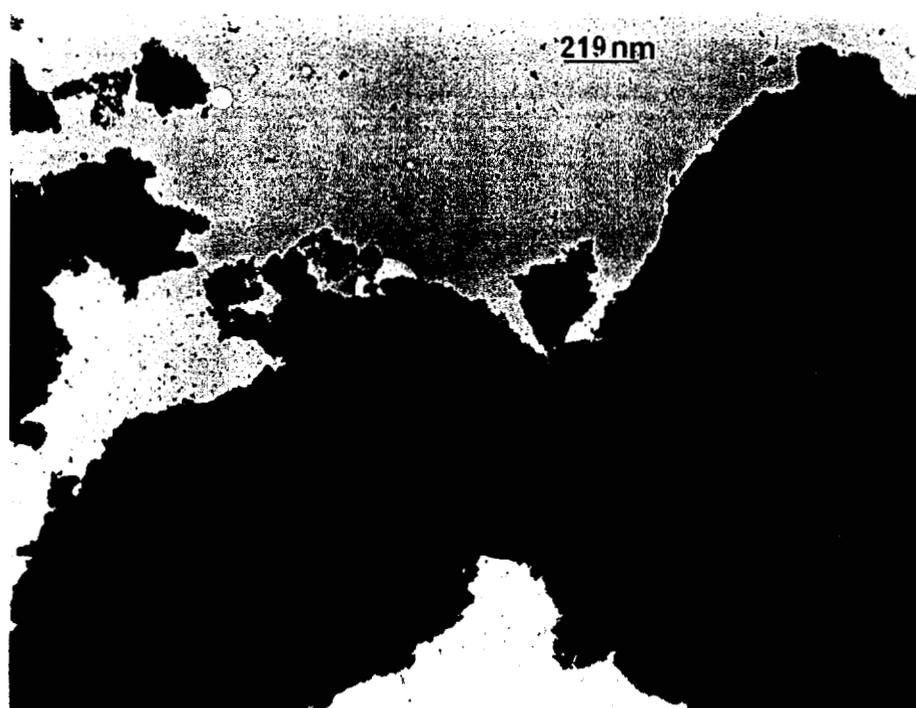
140 nm

B

Figura 4.14.- Morfología y estado de agregación del precipitado TE1 A) conglomerados observados por MEB y B) partículas regulares (MET) y patrón de difracción correspondiente a la fase anatasa de la titania.



A

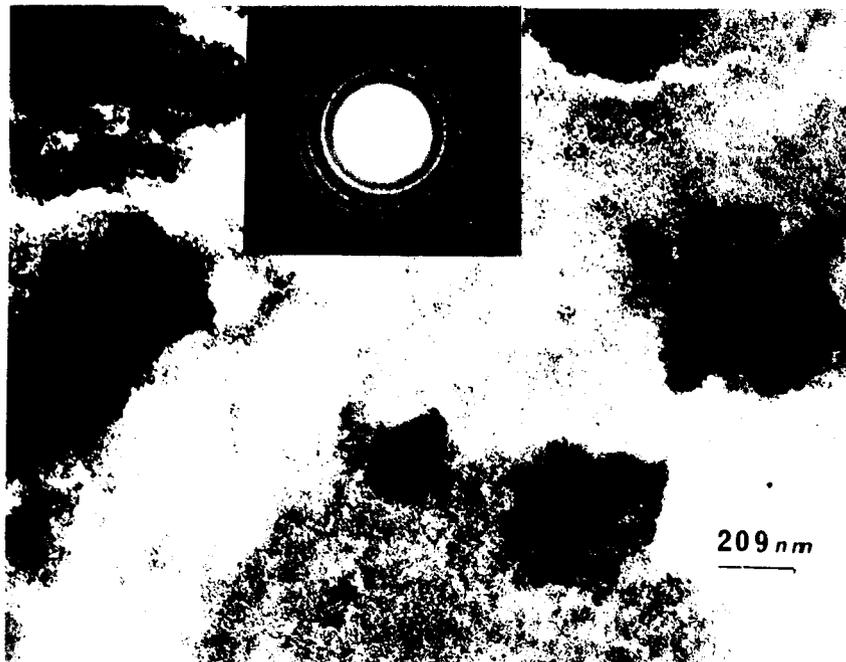


B

Figura 4.15.- Morfología típica observada por MET de geles polimericos, partículas nanométricas interconectadas en A) gel TIP3 /seco y B) gel TIP4/seco.



A



B

Figura 4.16.- Morfología característica de geles poliméricos observada en TE2 mediante A) MEB, conglomerados angulados y B) MEB, partículas nanométricas  $\approx 5$  nm y patrón de difracción de la anatasa.



Figura 4.17.- Morfología típica mostrada por MEB, de los aglomerados encontrados en la muestra TB1.

---

#### 4.6.- Discusión.

Los alcóxidos metálicos,  $M(OR)_z$ , son altamente susceptibles al ataque nucleofílico de compuestos  $XOH$ , cuando;  $X=H$  (protón) la reacción es una hidrólisis,  $X=M$  (catión metálico) es la reacción de condensación y  $X=R'$  (radical alquilo diferente al del alcóxido) la reacción de modificación química del alcóxido (80). Los detalles de estas reacciones se encuentran en la sección 2.4.2.

La cinética de estas reacciones depende tanto de la naturaleza del catión metálico como del radical alquilo en el alcóxido, y a su vez ellos influyen fuertemente sobre las propiedades de los geles y posteriormente de los óxidos (24,56). Estos se conocen como parámetros internos en el proceso sol-gel. La velocidad de hidrólisis disminuye con el aumento en el tamaño de la cadena del radical alquilo y el impedimento estérico, esto se ha observado en alcóxidos de silicio y pareciera ser extensivo a los alcóxidos de metales de transición. Sin embargo, en los butóxidos de titanio isoméricos, el orden de la velocidad de hidrólisis es terciario > secundario > primario, este comportamiento es el inverso de los alcóxidos de silicio. En los n-alcóxidos de titanio los cálculos de distribución de carga parcial muestran que la velocidad de hidrólisis disminuye a medida que aumenta el tamaño de la cadena del radical alquilo (24).

Así, los metales de transición en comparación con el silicio, presentan una baja electronegatividad (menor carácter electrofílico) y una habilidad para adoptar diversas coordinaciones, lo que hace que los alcóxidos de metales de transición sean más reactivos en las reacciones de hidrólisis, condensación y modificación química (24).

Las diferentes reactividades que muestran los alcóxidos de metales de transición con orbitales d (Ti, Zr) en las reacciones de hidrólisis y condensación, depende en gran medida de su estructura molecular. Esto se debe en gran parte, al hecho de que cuando en los alcóxidos metálicos  $M(OR)_n$  hay especies monoméricas  $M(OR)_4$  la esfera de coordinación de  $M^{z+}$  no está completa (el estado de oxidación  $Z$  es menor que su número de coordinación  $N$ ), lo que provoca una expansión de la esfera de coordinación via el enlace pi (115), conduciendo a la formación de complejos por oligomerización y posteriormente la complejidad de estas especies va a afectar la velocidad de la hidrólisis, facilitando o dificultando el ataque nucleofílico de  $OH_2$ . La extensión y complejidad de las especies oligoméricas dependen además del tamaño y forma del grupo alcoxi (24). Para los alcóxidos de titanio ( $Z=4$ , y  $N=6$ ), como regla general, con grupos alcoxi primarios forma trímeros

con los Ti<sup>4+</sup> rodeados por cinco ligados, mientras que aquellos que tienen grupos alcoxi secundarios o terciarios permanecen monoméricos con el Ti<sup>4+</sup> en coordinación cuatro, siendo mucho más reactivas (susceptibles al ataque nucleofílico) las especies monoméricas que las poliméricas (56). Por lo que, en las especies monoméricas, M(OR)<sub>4</sub>, de coordinación cuatro presentes en Ti(OPr)<sub>4</sub>, tan pronto un grupo Ti(OPr)<sub>4</sub> es hidrolizado ocurre la condensación (56). Por lo que la hidrólisis y la condensación se realizan simultáneamente (84).

Otra manera complementaria de describir la química del proceso completo (hidrólisis y condensación) es mediante el modelo de carga parcial, el cual está basado en el conocimiento de la distribución de carga  $\delta_i$  en cada átomo  $X_i$ , de una molécula dada (80).

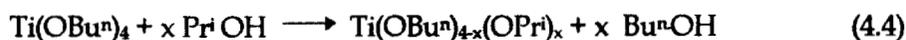
Livage (56) ha usado éstos razonamientos como una explicación parcial, de la diferente morfología de las partículas obtenidas por Barringer et. al (54) mediante la hidrólisis controlada de Ti(OPr)<sub>4</sub> diluido en iPrOH y Ti(OEt)<sub>4</sub> diluido en EtOH, mientras que mediante el Ti(OEt)<sub>4</sub> se obtienen partículas esféricas monodispersas de TiO<sub>2</sub> el Ti(OPr)<sub>4</sub> produce partículas polidispersas de forma irregular.

#### 4.6.1.- Síntesis sin ácido, efecto de la modificación del radical alquilo sobre la morfología.

La modificación del tipo de radical por alcoholación afecta las reacciones de hidrólisis y condensación, y de igual manera la morfología, lo que se confirma con las diferentes morfologías encontradas en las síntesis con etanol TE1 y con isopropanol TIP1 (fig. 13 y 14 respectivamente). Estos resultados son comparables con lo encontrado por Barringer (54) y Livage (56) partiendo de alcóxidos de diferente radical.

Además, éstos resultados muestran la versatilidad de los alcóxidos en la preparación de materiales porque si se parte de un alcóxido metálico se puede aprovechar una de sus características de que sus propiedades químicas pueden ser modificadas mediante la reacción de alcoholación, esto sucede cuando los alcóxido se disuelven en alcoholes con diferente radical alquilo (78).

De esta forma, cuando el Ti(OBu<sup>n</sup>)<sub>4</sub> se disuelve en isopropanol, se forman especies Ti(OBu<sup>n</sup>)<sub>4-x</sub>(OPr)<sub>x</sub> según la reacción:



donde  $x$  va de 0 a 4. Si  $x$  tiende a ser 4 en la reacción 4.4, y como la hidrólisis de un alcóxido depende fuertemente de la cadena del radical alquilo (78), se formarían especies monoméricas  $Ti(OPr^i)_4$  las cuales son más fáciles de hidrolizar (24) que las especies  $Ti(OBu^n)_4$ , una vez que algunos grupos se eliminan, inmediatamente se inicia la condensación muy probablemente mediante el proceso de olación, ya que este es mucho más rápido que la alcoxlación y oxolación, los cuales implican la transferencia del protón como etapa limitante. Esto conduce a un rápido proceso de nucleación y crecimiento de partículas y como consecuencia, la precipitación es instantánea de un polvo polidisperso (figura 4.13) de tamaño de agregado del orden de 2.5 micras y amorfo. Esta morfología es muy semejante a la obtenida por la hidrólisis controlada del  $Ti(OPr^i)_4$  diluido en  $Pr^iOH$  (56). Por otro lado, si  $x$  es  $> 0$  pero  $< 4$  se formarían especies del tipo  $Ti(OBu^n)_{4-x}(OPr^i)_x$  en las cuales durante la hidrólisis nuevamente los grupos  $(HOPr^i)$  son mejores grupos salientes que  $(HOBu^n)$ , por lo que tan pronto se elimina un grupo  $(HOPr^i)$  se inicia la condensación mediante olación, sugiriendo el comportamiento descrito anteriormente.

El hecho de que el polvo sea amorfo, se puede deber a la combinación de factores tales como: la hidrólisis y la condensación de las especies monoméricas suceden simultáneamente y ambas son muy rápidas y del mismo orden de magnitud (24), por lo que se generan especies intermedias  $Ti(OH)_x(OR)$ , las cuales no favorecen la formación de núcleos con enlaces Ti-O-Ti con un ordenamiento inicial del tipo anatasa o rutilo, posteriormente durante el avance de las reacciones de hidrólisis-condensación, el tamaño de los núcleos se incrementa hasta que precipitan, pero el ordenamiento atómico no cambia incluso después del añejamiento.

Tomando en cuenta los razonamientos anteriores, sería de esperarse que en la síntesis TE1, donde se utilizó etanol como solvente se formen especies  $Ti(OBu^n)_{4-x}(OEt)_x$ , de manera análoga a la reacción (4.4), si bien  $x$  debe ser muy cercana a 4 (78). En este caso dichas especies formarían estructuras complejas del tipo polimérico a través de puentes etoxi (enlace pi). Si bien las distribuciones de carga muestran que el grupo  $(OEt)$  es más fácilmente hidrolizable ( $\delta(OEt) = -0.16$ ) que  $(OBu^n)$  ( $\delta(OBu^n) = -0.15$ ) (24), el grupo  $(OEt)$  es mucho menos reactivo hacia la hidrólisis que el grupo  $(OPr^i)$ , pero en ambos el proceso de condensación es muy rápido. De esta manera, la velocidad de hidrólisis de  $Ti(OEt)_4$  es más baja que la velocidad de condensación (exceso de agua y sin ácido), por lo que se obtiene un precipitado de  $TiO_2$  formado por agregados monodisperso del

orden de 10 nm (figura 14 B) y con estructura tipo anatasa de tamaño de cristal del orden de  $D=70\text{\AA}$ . Este tipo de partícula es menos regular que las obtenidas por Barringer (54) mediante la hidrólisis del  $\text{Ti}(\text{OEt})_4$  diluido en etanol a una temperatura de  $25^\circ\text{C}$ , pero en este caso el polvo fue amorfo. Cabe mencionar que Barringer utilizó como variable de control de la velocidad de hidrólisis una relación molar agua/alcóxido ligeramente mayor a 3, en contraste en nuestro caso se utilizó un relación molar agua /alcóxido de 8.9.

El orden estructural tipo anatasa se pudo haber favorecido por que las reacciones de hidrólisis y condensación se realizaron a una temperatura de  $75^\circ\text{C}$ , este incremento de energía permite romper los enlaces oligoméricos ( $\cong 110\text{ kJ/mol}$ ) (56), favoreciendo la velocidad de hidrólisis e igualmente la velocidad de condensación, aparentemente la reacción de condensación ocurre por olación (ec. 2.9 y 2.10) y permite el ordenamiento -Ti-O-Ti- tipo anatasa. Otro factor que pudo haber favorecido la formación de la anatasa fue que el precipitado se añejo en el líquido madre a  $75^\circ\text{C}$  durante 24 horas y se secó a  $120^\circ\text{C}$  en aire.

#### ***4.6.2.- Formación de geles poliméricos: efecto del ácido, radical alquilo, dilución y temperatura sobre el tiempo de gelación y la morfología.***

##### ***Efecto del ácido***

Al diluir el  $\text{Ti}(\text{OBu}^n)_4$  en diferentes alcoholes se modifica la reactividad química, como ya se mencionó anteriormente, en este caso el  $\text{Ti}(\text{OBu}^n)_4$  se diluyó en isopropanol, etanol y n-butanol en las proporciones que se encuentran en la tabla 3.1. La adición de 0.2 moles de  $\text{HNO}_3/\text{mol}$   $\text{Ti}(\text{OBu}^n)_4$  en la solución agua-alcohol utilizada en la hidrólisis de las diferentes soluciones alcohólicas del  $\text{Ti}(\text{OBu}^n)_4$  (tabla 3.1), evita que se formen precipitados y en su lugar se promueve la formación de geles poliméricos, esto es independiente del tipo de radical alquilo, dilución (en el rango en que se estudió, tabla 3.1) y la temperatura de reacción. Yoldas (57) observó un comportamiento semejante en la hidrólisis de  $\text{Ti}(\text{OEt})_4$  diluido en etanol, y encontró que concentraciones de ácido/alcóxido mayores a 0.3 y menores de 0.2 provoca que el gel se opaque después de varios días o meses.

La adición de ácidos ó bases durante el proceso sol-gel, se considera una variable externa, y se usan como catalizadores para promover el desacoplamiento de las reacciones de hidrólisis y condensación, según se ha mencionado en la sección 2.4.3. La velocidad de hidrólisis se incrementa

bajo condiciones ácidas mientras que la condensación procede más rápido en condiciones básicas (24). Cuando la velocidad de hidrólisis es mucho más rápida que la condensación se obtiene un gel polimérico (24,80).

En el proceso de añejamiento el pH y el tipo de ácido, junto con otros parámetros como la concentración de agua y la dilución, juegan un papel muy importante sobre la modificación de la morfología y la cristalización del TiO<sub>2</sub>, así Livage et. al (56) encontró la fase rutilo del TiO<sub>2</sub> en un gel obtenido en condiciones ácidas (HCl, pH=1.5) con exceso de agua.

### *Efecto del radical alquilo*

Si bien el punto de gelación es fácil de observar cualitativamente, resulta extremadamente difícil de medir analíticamente (76). El tiempo de gelación  $t_g$  es un parámetro que se ha usado para correlacionar lo que sucede a escala molecular. Sánchez et. al (80) han usado los conceptos desarrollados para sistemas poliméricos orgánicos por Stockmayer (89), quien mostró que el  $t_g$  depende de la concentración inicial  $c_0$ , la funcionalidad  $f$  y la constante de velocidad de polimerización bimolecular  $k$ , según la ecuación:

$$t_g = [c_0 k (f^2 - 2f)]^{-1} \quad (4.5)$$

Cuando se usa un alcóxido,  $k$  se convierte en la constante de velocidad,  $f$  es la funcionalidad aparente (es el número de grupos OR que se pueden remover durante la hidrólisis). La ecuación 4.5 solamente es válida cuando la velocidad de hidrólisis es mucho más grande que la velocidad de condensación. Sin embargo, para describir el proceso de gelación existen otras teorías alternativas, como son: la teoría clásica de la gelación, la teoría de percolación y la teoría de fractales (76).

Si bien en todas las síntesis se obtuvieron geles, tanto los tiempos de gelación como la rigidez se modificaron por efecto de sustitución del radical alquilo mediante la reacción de alcoholación y la dilución. El tiempo de gelación del Ti(OBu)<sub>4</sub> en función del tipo de solvente (parámetro interno) bajo condiciones de síntesis semejantes es:

etanol    n-butanol    isopropanol

Esta relación muestra que el orden de reactividades de los alcóxidos en función del tipo de radical (secundario    primario) no se modifica en presencia de H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> respecto de las síntesis sin ácido. La distribución de carga parcial y el impedimento estérico indican que el grupo (OEt) es más reactivo que el grupo (OBu) (24). Sin embargo, se encuentra el comportamiento inverso,

lo que sugiere que la estructura polimérica del Ti(OEt)<sub>4</sub> es la propiedad más importante en la reacción de condensación.

Si se toma en cuenta que la adición del ácido acelera la reacción de hidrólisis mediante la protonación del intermediario H<sub>2</sub>O-M-OR (ec. 2.11b) es de esperarse que la reacción de condensación ocurra entre las especies hidrolizadas que se formaron muy rápidamente M(OH)<sub>x</sub>(OR)<sub>z-x</sub> (24). Es muy probable que la reacción de condensación se lleve a cabo mediante las reacciones de alcoxlación y oxolación, porque en ambas se evita la reacción limitante de protonación. La distribución de carga parcial en diferentes sitios de un polímero oxo muestra que preferencialmente se forman grupos OH al final de las cadenas (24), y dependiendo de la extensión de esta reacción y de la forma en que se interconecten las cadenas determinará la rigidez del gel, en general se puede establecer un orden cualitativo en cuanto a la rigidez de los geles en función del tipo de alcohol:

n-butanol    etanol    isopropanol

***efecto de la dilución sobre el tiempo de gelación***

Se ha propuesto (57,90) que la dilución puede ayudar a separar las reacciones de hidrólisis y condensación, siempre y cuando esté acompañada de relaciones molares altas de ácido/alcóxido y agua/alcóxido. Otro efecto de la dilución es prevenir el crecimiento de tamaño de partícula mediante el proceso de agregación.

Este comportamiento se encontró tanto en las síntesis con etanol como en las de n-butanol. En el caso del etanol, para determinar el efecto de la dilución se realizó una síntesis adicional con los parámetros de TE2 ( $t_g=3$  min) pero la reacción se realizó a temperatura ambiente (no se reporta en la tabla 3.1), y ésta geló en  $\approx 10$  min. En la síntesis con n-butanol, el tiempo de gelación aumentó de aproximadamente 6 minutos a 1.3 horas, síntesis TB2 y TB3 respectivamente, donde se aumentó la dilución (disminución en la concentración  $c_0$ ), esto es, disminuyó notablemente la constante de condensación

Sin embargo, cuando se usó isopropanol como solvente, síntesis TIP2 y TIP4, el tiempo de gelación en las dos muestras fue de aproximadamente 4 minutos, prácticamente no apreció modificación por efecto la variación de la dilución. Esto puede deberse a que, si se aplica la ecuación 4.5 con una  $f=2.42$  (propuesta por Sánchez (80)) se obtiene un valor muy grande de  $k=0.0213 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ , por lo que un cambio en la concentración  $c_0$  es muy difícil de apreciar en  $t_g$ . Estos geles fueron de una consistencia ó rigidez muy suave.

Adicionalmente, el tipo de alcohol como medio donde se lleva a cabo la reacción de hidrólisis y condensación también influye en la velocidad de difusión de las moléculas. La

---

condensación de alcóxidos de titanio realizada en alcoholes con radical pequeño produce geles de alto contenido de óxido, lo que refleja un alto grado de polimerización (57).

#### *Efecto de la relación molar agua/alcóxido.*

Si bien no es el propósito de este trabajo realizar un estudio sistemático del efecto de la relación de hidrólisis ( $h$ ) (en las síntesis se usó una  $n$  alta de 8 y 20), es importante mencionar que la relación de hidrólisis es uno de los parámetros externos más importantes y que la condensación se puede ajustar mediante un cuidadoso control de  $h$  (24). Yoldas (57) menciona que una relación agua/alcóxido de titanio menor a 1.7 no deposita una capa fina y clara. En contraste una relación mucho mayor a 2, la solución forma un gel transparente en horas o días, dependiendo de la dilución, en presencia de ácido.

La relación de hidrólisis  $h$  también afecta la reacción de condensación después de que sucede la gelación, debido a que la reacción de condensación no termina con la gelación sino que ésta continúa cuando el gel se mantiene inmerso en el líquido madre, manifestándose como un encogimiento del gel, como resultado de la formación de puentes de oxígeno mediante las reacciones de alcoxolación (ec. 2.7) y oxolación (ec. 2.8), y éste proceso se ve acelerado por la adición o por exceso de agua. Otro efecto importante del exceso del agua se manifiesta en el gel tornándolo con el tiempo de transparente hacia un color blanco, esto podría deberse a que se promueve la reacción de olación, este efecto es mas pronunciado en los geles sintetizados con isopropanol, y en menor intensidad en los geles preparados con etanol y n-butanol.

#### *Efecto de la temperatura.*

El incremento en la temperatura generalmente activa las reacciones de hidrólisis y condensación (24). Por lo que, al aumentar la temperatura en sistemas poco reactivos como el Si(OR)<sub>4</sub> se disminuye el tiempo de la transición sol-gel. En contraste, en los alcóxidos de metales de transición, los cuales son altamente reactivos, se debe bajar la temperatura para disminuir la velocidad de las reacciones de hidrólisis y condensación.

De esta manera, se encontró que el incremento de la temperatura de reacción disminuye el tiempo de gelación en las síntesis de diferente alcohol, TE2 y TB1, respecto de sus correspondientes síntesis a temperatura ambiente. El  $t_g$  fue muy semejante en las tres síntesis, por lo que no influyó el tipo de radical alquilo. Estos geles fueron los más transparentes y rígidos, lo que sugiere que el aumento en la temperatura también incrementa el proceso de protonación favoreciéndose la condensación mediante las reacciones de alcoxolación y

oxolación. La rapidez del proceso de condensación se hace evidente porque éstos geles de alta temperatura se encogen rápidamente.

Otro efecto de la temperatura que no se debe dejar de mencionar, es que durante los procesos de añejamiento a alta temperatura (en las síntesis de alta temperatura), la eliminación del alcohol por destilación y secado a 120°C, se favorece la cristalización de las pequeñas partículas de TiO<sub>2</sub> formadas en el momento de la gelación, las cuales en ese paso del proceso son amorfas en todas las síntesis incluyendo las que se realizaron a alta temperatura.

### *Efecto sobre la morfología.*

Todos los parámetros de síntesis que se han discutido influyen sobre la morfología de los precipitados y geles. Sin duda el mayor contraste de tamaño, forma y estado de agregación se encuentra entre precipitados y geles, y esta directamente relacionado con el efecto del ácido.

Mientras que los precipitados forman partículas muy grandes, en los geles el tamaño de partícula es del orden de 5 nm, y se unen de tal forma que dejan espacios vacíos o poros de tamaño regular y del orden de 3-5 nm (fig. 4.15). Estos poros, en geles antes de ser secados, están llenos de líquido y los grandes aglomerados de tamaño de  $\approx$  20 micras de aspecto anguloso observados por MEB (por ej. la fig. 16 A) se forman durante el encogimiento y fracturamiento del gel a medida que el líquido se va eliminando.

Si comparamos la morfología de los geles sintetizados con isopropanol, encontramos que el tamaño de partícula es mayor en el gel TIP3 que en TIP4, además en TIP3 se encuentran algunos conglomerados en los cuales los bordes tienden a ser facetados (fig. 15 A) lo que indica que las partículas, las cuales están compuestas de pequeños cristales de anatasa, actúan como núcleos en la cristalización primaria y se ha iniciado el proceso de sinterización para formar grandes agregados policristalinos, esto es debido a que la cristalización se lleva a cabo por el mecanismo de recristalización secundaria o anormal, donde algunos granos crecen a expensas de los pequeños (62).

Los geles sintetizados con etanol y n-butanol presentaron una morfología muy semejante en cuanto al tamaño y forma de las partículas, las cuales son menores que en los geles de isopropanol. Estos presentan la particularidad de que al ser observadas por MET, además de los grandes aglomerados descritos en TE2, los cristalitos de manera individual se depositan en toda la rejilla (usada como portamuestras) formando una película delgada, éste tipo de morfología no ha sido reportado en la literatura.

#### 4.6.3.- Degradación térmica de los precipitados y geles

Si la reacción de hidrólisis del Ti(OR)<sub>4</sub> fuese completa, y si se considera que se forma como producto el Ti(OH)<sub>4</sub> monomérico, según la reacción 4.1. La transformación del Ti(OH)<sub>4</sub> en TiO<sub>2</sub>, implicaría obtener  $80/116=70\%$  en peso de TiO<sub>2</sub> y por lo tanto una pérdida de peso del 30%.

Si se considera la pérdida de peso (seguida por TGA), combinada con la cantidad de energía liberada en estos procesos (seguida por DTA) y la estructura de los agregados de TiO<sub>2</sub> (seguida por DRX), se puede establecer el grado de avance de la reacción de condensación en cada una de las síntesis.

Es importante notar que por DTA en ninguno de los casos se observó la transición anatasa-rutilo, la cual ha sido motivo de un gran número de trabajos de investigación y una gran controversia en cuanto a la temperatura de transición y la energía que requiere el proceso, por ejemplo, Czanderna (58) reportado que la transición ocurre entre 610°C y 730°C con una energía de activación de 100 kcal/mol, esto fue observado y estudiado por difracción de rayos x.

Tomando en cuenta que ninguno de los sólidos perdió más de 30% de peso total, en la cual además incluye la pérdida de agua y alcohol fisisorbidos y la oxidación de los radicales R residuales químicamente unidos al sólido, tabla 4.4, se puede decir que las especies Ti(OH)<sub>n</sub> se forman solamente durante la hidrólisis, y que la reacción de condensación procede mediante la formación de especies -Ti-O-Ti- con estructura tridimensional tipo anatasa, rutilo o ambas (por ejemplo en la síntesis TE3), con diferentes tamaños de cristal que dependen de las condiciones de síntesis, y que inclusive se presenta en las muestras TIP1, TIP4 (amorfos) como se demuestra por FDR. Sin embargo, es importante mencionar, que el tipo de radical R, la dilución y el ácido influyen en la manera en que crecen las especies -Ti-O-Ti-, obteniéndose las partículas anteriormente descritas, e inclusive formando fibras cuando se usa un agente quelante (acetilacetato) para reducir la funcionalidad del titanio (55).

Cuando la temperatura de reacción es alta, durante la reacción de condensación, se favorece la formación de especies Ti-O-Ti con una menor cantidad de grupos R, esto se puede decir porque las menores pérdidas de peso se registraron en las muestras que se obtuvieron a alta temperatura, TIP3 y TE1, aunque en la muestra TB1 la pérdida de peso es considerablemente mayor. Este mismo comportamiento se observa cuando se usa una alta dilución con etanol, se obtienen cristales de anatasa y rutilo, la muestra no es porosa, por lo que solamente contiene agua y alcohol fisisorbidos.

Al medir la altura de los dos picos exotérmicos en los termogramas DTA (quemado de la materia orgánica residual y cristalización del TiO<sub>2</sub> amorfo en anatasa respectivamente), tabla 4.4, se observa en términos generales, considerando el pico correspondiente a la combustión de materia orgánica entre 240°C y 300°C, que las muestras sintetizadas con isopropanol contienen la mayor cantidad de materia orgánica. Esto parece estar relacionado con el hecho de que al contener una mayor cantidad de radicales alquilo R, éstos evitan que se formen grandes cristales de anatasa, y como consecuencia son los geles con menor cristalinidad (tabla 4.1), e incluso llegando al extremo de obtener sólidos amorfos (TIP1 y TIP4). Como era de esperarse, los picos más intensos correspondientes a la cristalización del TiO<sub>2</sub> en anatasa que ocurre en  $\approx 400^\circ\text{C}$ , fueron los de las muestras amorfas, TIP1 y TIP4, adicionalmente en las muestras TIP2 y TIP3 la intensidad del pico demuestra que además de la anatasa identificada por rayos x, existe una cantidad considerable de material amorfo. En este sentido, las muestras sintetizadas con etanol y n-butanol contienen la menor cantidad de TiO<sub>2</sub> amorfo.

Tabla 4.4.- Resultados de pérdida de peso total (TGA) e intensidad de los picos de los procesos endotérmicos y exotérmicos (DTA).

| MUESTRA | PERDIDA DE PESO<br>TOTAL (%) | INTENSIDAD DE PICOS DTA (grados) |           |                             |
|---------|------------------------------|----------------------------------|-----------|-----------------------------|
|         |                              | 70-200 °C                        | 240-300°C | $\approx 400^\circ\text{C}$ |
| TPI1    | 28.4                         | -0.72                            | 5.44      | 2.56                        |
| TIP2    | 23.2                         | -0.94                            | 3.42      | 1.11                        |
| TIP3    | 15.4                         | -1.07                            | 6.54      | 1.67                        |
| TIP4    | 23.6                         | -1.09                            | 5.42      | 3.02                        |
| TE1     | 14.6                         | ---                              | 1.58      | 0.58                        |
| TE2     | 25.8                         | -2.68                            | 4.66      | 1.71                        |
| TE3     | 27.0                         | -1.37                            | ---       | 0.35                        |
| TB1     | 22.6                         | -0.72                            | 3.3       | 1.50                        |
| TB2     | ---                          | ---                              | ---       | ---                         |
| TB3     | ---                          | ---                              | ---       | ---                         |

---

Para el caso específico de la muestra TE2, se observó un pico exotérmico muy intenso a 170°C, el cual fue asociado a la eliminación y quemado del etanol. Este comportamiento es exclusivo del conjunto de condiciones de preparación usadas para esta muestra: alta temperatura, baja relación agua/alcóxido y una relativamente baja relación alcohol/alcóxido.

#### ***4.6.4.- Efecto de las condiciones de síntesis sobre la estructura del TiO<sub>2</sub>***

Como ya se mencionó anteriormente, en todas las síntesis incluyendo con o sin ácido en el momento de precipitar o de gelar (con ácido) las partículas de TiO<sub>2</sub> son amorfas. Si consideramos como añejamiento, proceso durante el cual aún continúa la reacción de condensación, cualquier otro tratamiento posterior al momento de la precipitación o gelación, la estructura del TiO<sub>2</sub> se va modificar dependiendo de las condiciones de añejamiento tales como; el tiempo, la temperatura, dilución y pH.

##### ***Efecto del tipo de radical, dilución y temperatura***

Después del añejamiento y la eliminación del solvente mediante destilación, y el secado de los geles a 120°C, una fracción de TiO<sub>2</sub> ha cristalizado en anatasa, excepto en las síntesis TIP1 y TIP4, si bien en TIP4 se encuentra que hay núcleos de anatasa, y en el caso particular del TE3 además de la anatasa se forma rutilo. Si comparamos el tamaño de cristal de anatasa en los geles secos de acuerdo con el tipo de radical del alcohol utilizado en la síntesis encontramos que el radical alquilo secundario dificulta el ordenamiento estructural a largo alcance de los enlaces Ti-O-Ti, lo que se inicia desde el comienzo de la condensación. En contraste, este proceso de ordenamiento es más fácil cuando los radicales son primarios, en este caso el etilo y el n-butilo.

El ordenamiento atómico se hace evidente mediante la función de distribución radial de los geles sin calcinar, en los cuales se aprecia un orden característico de la anatasa en las muestras sintetizadas con un alcohol primario, en contraste las muestras sintetizadas con el alcohol secundario presentan un orden a corto alcance y especialmente en las síntesis TIP1 y TIP4 donde se observa que el octaedro TiO<sub>6</sub> presenta distancias interatómicas diferentes a las que se encuentran cuando éste es el motivo repeticional de la estructura anatasa. Una contribución adicional y de igual manera importante de la FDR, es que permite observar que los cristales de anatasa encontrados en las muestras presentan defectos en el ordenamiento atómico a corto alcance.

Se sabe que los alcóxidos de titanio con grupos alcoxi primarios son capaces de formar, en solución, trímeros con los titanios rodeados por cinco ligados (55,56) e incluso especies poliméricas de mayor tamaño. Estas especies hidrolizan en una alta dilución, ordenadamente y promueven la condensación de las especies TiO<sub>6</sub> para que se unan ordenadamente y crezcan cadenas Ti-O-Ti de la forma "trans" características de la estructura rutilo, la cual para formarse requiere de que una especie TiO<sub>6</sub> coordine a su alrededor a 10 especies TiO<sub>6</sub> (60).

En el caso donde se realiza la hidrólisis y la condensación de especies monoméricas o diméricas, no se forma la estructura "trans", en su lugar se promueve el crecimiento de cadenas "cis" características de la estructura anatasa, donde cada especie TiO<sub>6</sub> requiere de coordinar solamente a 4 especies TiO<sub>6</sub> (figura 4.9). Esta parece ser la explicación de porque se forma preferentemente la fase anatasa sobre la fase rutilo, siendo que termodinámicamente es más estable el rutilo.

El efecto quelante, también se ha observado en la síntesis del TiO<sub>2</sub>, mediante la hidrólisis del TiCl<sub>4</sub> en presencia de ácidos, mientras que en presencia de HCl ó HNO<sub>3</sub> el precipitado presenta la estructura "trans" rutilo, en presencia de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> se obtiene la estructura "cis" antasa (56).

Es importante destacar que las pequeñas partículas de TiO<sub>2</sub> formadas por precipitación o por sol-gel son altamente sensibles a las condiciones de síntesis, de tal forma que a temperaturas inusualmente bajas (añejamiento y secado) ocurre la cristalización.

### *Efecto de las condiciones de síntesis sobre la cristalización por calcinación.*

#### *Geles*

#### *Efecto del tipo de radical, dilución y temperatura.*

Las principales características de un óxido en polvo tales como el tamaño de partícula, área superficial, morfología y las fases cristalinas, preparados via hidrólisis y condensación de alcóxidos metálicos dependen fuertemente del tipo de radical alquilo (24). Adicionalmente, Yoldas (90,57) encontró que la dilución o separación molecular afecta la velocidad de densificación y la cristalización del TiO<sub>2</sub>, de esta manera cuando se parte de Ti(OEt)<sub>4</sub> sin diluir y diluido en etanol e hidrolizados con agua (sin ácido) se obtienen precipitados inicialmente amorfos. Estos polvos tienden a cristalizar en anatasa a temperaturas tan bajas como de 150°C a 190°C, posteriormente la anatasa se convierte en rutilo. La temperatura de la transición anatasa-rutilo también se ve afectada por la dilución. De esta manera al calcinar los polvos a

500°C encontró que; a) en óxido que proviene del alcóxido sin diluir se obtiene anatasa con efecto de tamaño de cristal, b) en contraste el TiO<sub>2</sub> del alcóxido diluido se encuentra en las fase antasa y rutilo.

En nuestros resultados de cristalinidad y tamaño de cristal de la fase anatasa en los geles calcinados a 500°C, se encuentra que en los polvos que provienen de la síntesis con isopropanol, la anatasa presenta el menor tamaño de cristal y cristalinidad, en comparación con la anatasa encontrada en las síntesis de etanol y n-butanol. Esto sugiere que el radical alquilo influye fuertemente sobre el tamaño de cristal y la cristalinidad de la anatasa, y está de acuerdo con lo propuesto por Livage (24).

Alternativamente, si tomamos en cuenta que el TiO<sub>2</sub> cristaliza mediante el proceso de recristalización secundaria, y en este mecanismo para que el tamaño de cristal crezca se requiere de que las partículas en el material estén muy cercanas, y contrariamente los geles presentan una estructura muy porosa de partículas nanométricas. De esta manera, para que el tamaño de cristal crezca se requiere de que se lleve a cabo la sinterización, de esta manera los geles que presentan una área superficial grande al ser calcinados presentan el menor tamaño de cristal y la menor cristalinidad y viceversa. Esto se hace más evidente en los geles TE3 y TB1 (tabla 4.1) los cuales presentan la menor área superficial (93 y 141 m<sup>2</sup>/gr, respectivamente) y después de calcinados son los más cristalinos e inclusive la temperatura de la transición anatasa-rutilo se reduce. De esta manera los parámetros de dilución y la temperatura de reacción quedan englobados en estos conceptos.

En general, el orden comparativo de cristalinidad de la fase anatasa identificada fue el mismo que en los geles secos.

### ***Precipitados***

Resulta importante resaltar el hecho de que la mayor cristalinidad (44%) y por lo tanto el mayor tamaño promedio de cristal, se obtuvo en la muestra TIP1. Si tomamos en cuenta que este precipitado presentó una área superficial alta (471 m<sup>2</sup>/gr), esto pareciera contradecir los razonamientos anteriores. Sin embargo, en este caso el estado de agregación es diferente al que presentan los geles. Los grandes agregados (2.5 micras) (figura 4.13 A) están formados por partículas nanométricas amorfas, y este tipo de agregados es altamente sinterizable (54,56), de tal forma

---

que los procesos de cristalización y sinterización se llevan a cabo simultáneamente, lo que favorece el mecanismo de recristalización secundaria.

En el caso del precipitado TE1, la morfología muestra que está formado por partículas de tamaño y forma regular del orden de 10 nm, pero al igual que en los geles están interconectadas entre sí formando estructura porosa, por lo que dificulta la difusión de material necesario para la recristalización.

#### 4.5.5.- Efecto sobre la transición anatasa-rutilo

Un fenómeno de gran importancia y por lo tanto que ha sido motivo de un gran número de investigaciones es la transición anatasa-rutilo (58,59-61).

Parámetros tales como, el tamaño de partícula, área superficial y atmósfera de calcinación, se han reportado que influyen sobre la transición anatasa-rutilo (60), partiendo siempre de anatasa de alta cristalinidad.

Sin embargo, parámetros tales como el orden atómico inicial, el contenido de radicales R "contaminantes", no ha sido explorado claramente, si bien Barringer (54), demostró que el estado de agregación monodisperso de polvos de TiO<sub>2</sub> preparados por la ruta sol-gel, es determinante en las propiedades de sinterización.

El papel de las impurezas y la atmósfera de calcinación sobre la transición de fase ha sido explicada en términos del tipo de defectos que se forman en la anatasa. Se ha propuesto que estos defectos pueden ser cationes de titanio ó vacancias de oxígeno. El titanio intersticial inhibe la transición dificultando la difusión, mientras que las vacancias de oxígeno la promueven, porque la transformación anatasa rutilo involucran la ruptura de dos de los seis enlaces Ti-O "trans", para formar los nuevos enlaces Ti-O "cis".

En este trabajo, para estudiar el efecto de la estructura inicial del gel sobre la transición anatasa-rutilo, la atmósfera de calcinación fue la misma (en aire) en las tres diferentes muestras, TIP1, TE3 y TB1, sintetizadas bajo diferentes condiciones. En el caso de la muestra TIP1, la cual contiene una gran cantidad de grupos R residuales, el TiO<sub>2</sub> amorfo cristaliza en anatasa a 500°C, con la temperatura aumenta el tamaño de cristal, pero no se observa la transición anatasa-rutilo, esto se puede deber a que durante la cristalización queden cationes Ti<sup>4+</sup> intersticiales, que retardan la transición. Sin embargo, por FDR no se pudieron determinar estas posiciones catiónicas. En

contraste cuando se parte de una anatasa con un  $D=50\text{\AA}$ , TE3, y con trazas de rutilo, prácticamente libre de materia orgánica, la anatasa casi no incrementa su tamaño de cristal y la transición ocurre a  $500^{\circ}\text{C}$ , y rápidamente se incrementa la cristalinidad del rutilo, a  $700^{\circ}\text{C}$  prácticamente desaparece la anatasa. La transición, se retrasa  $100^{\circ}\text{C}$  cuando se parte de una anatasa con  $D=70\text{\AA}$ , muestra TB1, en este caso la anatasa aumenta su cristalinidad antes de que se transforme en rutilo, aparentemente se necesita una energía de activación mayor. Sin embargo, la cristalinidad del rutilo se incrementa más rápidamente que en el caso de TE3, esto sugiere que el mecanismo de cristalización es diferente.

Si tomamos en cuenta que la morfología de TIP1 es muy diferente de TE3 y TB1 (figuras 4.13, 4.17), pero la morfología de estas últimas es semejante, podremos decir que la morfología es un parámetro que influye fuertemente sobre el mecanismo de transición anatasa-rutilo, y como la morfología depende de las condiciones de síntesis, por tanto la transición anatasa-rutilo se ve afectada por las condiciones de síntesis, esto está de acuerdo con lo reportado (57,60), si bien, y como ya se mencionó anteriormente, esta transición es mucho más compleja de lo que parece.

#### 4.6.6.- Características superficiales.

##### *Efecto del tipo de radical, dilución y temperatura.*

##### *Geles*

La modificación de molecular del  $\text{Ti}(\text{OBU}^n)_4$  y por lo tanto su reactividad, repercute fuertemente y de manera congruente, sobre parámetros del proceso sol-gel tales como el tiempo de gelación, tamaño y forma de las partículas, esto ya fue discutido anteriormente, pero adicionalmente y como consecuencia se ven afectadas las propiedades texturales: área superficial, distribución y tamaño de poro. De tal manera que es posible controlar estas propiedades escogiendo los parámetros adecuados, siendo el orden de área superficial, en función del tipo alcohol:

Secundario > Primario

Esto está relacionado con el tamaño de cristal que se obtenga, y de como se aglomeran para formar los grandes agregados observados por MEB. Los resultados sugieren que el mayor impedimento estérico, que presenta el isopropanol en comparación con el n-butanol y el etanol, evita que las partículas amorfas (TIP4) y los pequeños cristales (TIP2, TIP3) se aglomeren densamente.

El aumento en la dilución favorece la separación molecular durante la hidrólisis y la condensación y genera una estructura porosa, este efecto se observa en la figura 4.18, geles TIP2 y TIP4. En contraste en las síntesis con n-butanol, y etanol con alta dilución favorecen un mayor tamaño de cristal y un acomodo tal que no quedan espacios vacíos ó poros (figura 4.18 B y C).

La temperatura de reacción favorece la formación de agregados densos, esto se observa en los casos donde se usó isopropanol y n-butanol. Sin embargo, cuando se usa etanol, no es claro el efecto de la temperatura porque se obtiene una área mayor cuando la reacción se efectúa a alta temperatura y es independiente de si forma o no gel (TE1 y TE2). Esto, se aprecia claramente al graficar los resultados de área superficial para cada alcohol en función de la dilución y la temperatura de reacción, figuras 4.18 A, B y C.

Si consideramos que la morfología de todos los geles es muy semejante; partículas nanométricas (3-10 nm) de forma regular que están unidas tridimensionalmente, y en esta manera de unirse dejan espacios vacíos o poros de tamaño regular (3-4 nm) (fig. 4.12), el área superficial en principio debería ser muy semejante. Sin embargo, si hacemos un análisis considerando que las partículas son esféricas, duras y no hay interacción entre ellas, y calculamos el diámetro de partícula usando el área superficial medida y la densidad (2.9-3.2 g/cm<sup>3</sup>) relacionados como:

$$D = 6 / (\text{área superficial})(\text{densidad})$$

Encontramos que en el rango de áreas superficiales que fueron medidas, 93-647 m<sup>2</sup>/g (TE3 y TIP4 respectivamente), se obtienen diámetros de partícula entre 21 nm a 3.0 nm los cuales están muy relacionados con los observados en los geles, por lo que se puede decir que un aumento en el tamaño de partícula del orden de unos cuantos nanómetros afecta drásticamente el área superficial. Adicionalmente, de éste análisis se desprende que los grandes conglomerados que aparecen por MET presentan una porosidad abierta.

### *Precipitados*

En el caso de los precipitados TIP1 y TE1, sus morfologías difieren notablemente en comparación con las morfologías de los geles, no solamente en el tamaño de partícula sino también en el estado de agregación (figuras 4.13 y 4.14). Si seguimos el procedimiento anterior para calcular el diámetro esférico de las partículas en función del área superficial, encontramos que; a) el área superficial de TIP1 de 476 m<sup>2</sup>/gr debería ser generada por un tamaño de partícula de 3.6 nm, sin

---

embargo los aglomerados densos observados por MEB y MET son del orden de 3.5 micras (100 veces más grandes), lo que indica que éstos aglomerados contienen una porosidad abierta, b) en contraste el tamaño de partícula calculada en base a su área superficial 221 m<sup>2</sup>/gr, resulta de  $\approx$  9.0 nm, lo que corresponde al tamaño de partícula de  $\approx$  10 nm medido por MET (fig. 4.14). En este sentido Barringer (54) encontró que las partículas monodispersas de TiO<sub>2</sub> provenientes de la hidrólisis de Ti(OEt)<sub>4</sub> presentan una porosidad abierta.

El área superficial de TIP1 es menor que en los geles TIP2 y TIP4 pero mayor que la del gel de alta temperatura TIP3. En contraste y a pesar de que el tamaño de partícula es mucho mayor en TE1 que en los geles, el TE1 presenta una mayor área superficial, lo que se debe a que en los geles una gran fracción de las partículas nanométricas y regulares se comportan como esferas libres y se acomodan en una forma densa dejando muy poco espacio vacío, esto se observa por MET. Esto mismo sucede en los geles sintetizados con n-butanol.

#### *Polvos calcinados a 500°C*

Sin embargo, como ya se ha mencionado antes, el TiO<sub>2</sub>-anatasa es una fase de transición, y con la temperatura se transforma en rutilo, lo que trae como consecuencia inevitable una pérdida de área y porosidad, pero las propiedades mostradas por los geles secos repercuten sobre la textura de tal manera que aún a 500°C algunas muestras presentan áreas superficiales de más de 100 m<sup>2</sup>/gr. Un tamaño de partícula regular y amorfa, muestra TIP1, es altamente sinterizable (91) por lo que al calcinarla, el área superficial disminuye hasta 15 m<sup>2</sup>/gr.

Resulta interesante el hecho de que, partiendo de un solo alcóxido de titanio en este caso el Ti(OBu<sup>n</sup>)<sub>4</sub>, se puedan manipular los parámetros de síntesis internos y externos, tales como tipo de alcohol para promover la reacción de alcoholación y modificar la reactividad del alcóxido, dilución para promover la separación molecular, adición de ácido para acelerar la reacción de hidrólisis y separarla de la reacción de condensación, y la cantidad de agua para completar la hidrólisis, modifiquen la formación del gel, tiempo de gelación, morfología y estructura cristalina y textura tanto de los condensados como de los geles calcinados a 500°C.

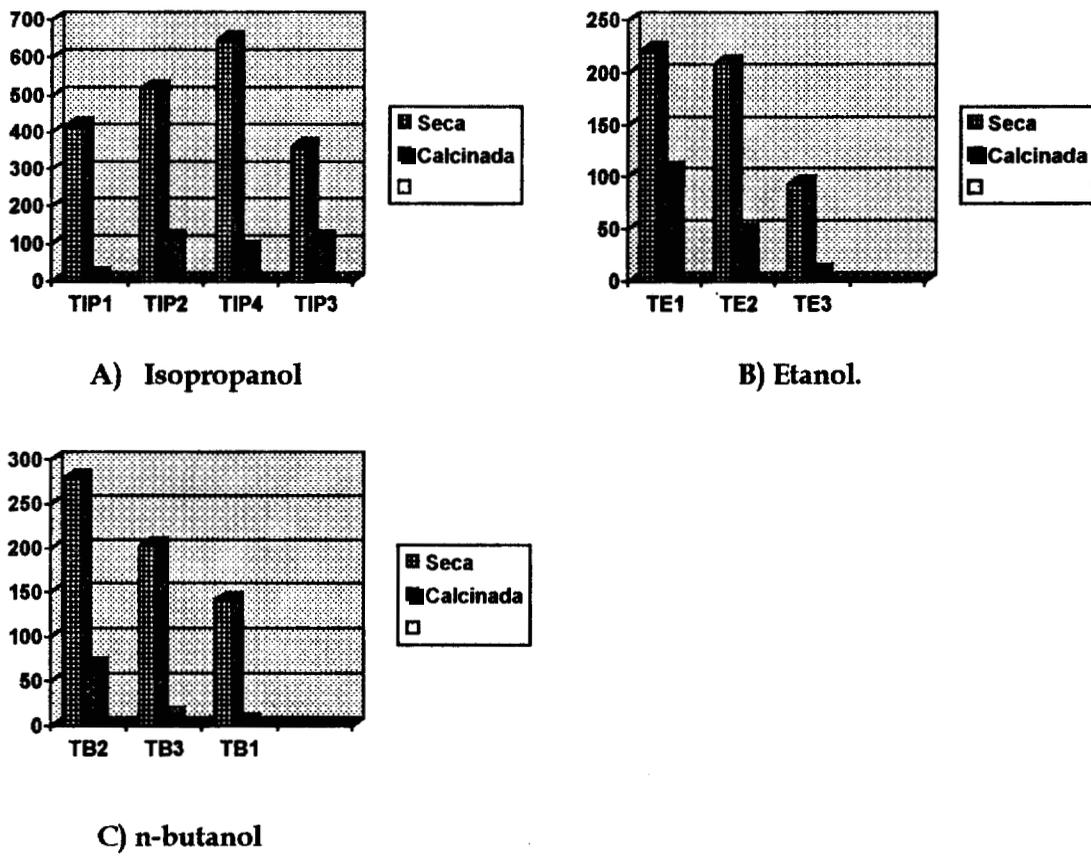


Figura 4.18.- Efecto de la dilución y la temperatura, para cada tipo de alcohol, sobre el área superficial (m<sup>2</sup>/gr), de geles secos y calcinados.

---

#### 4.7.- Conclusiones.

4.7.1.- El TiO<sub>2</sub> ha sido preparado por el método sol-gel. Con una variación en la reactividad del Ti(OBu<sup>n</sup>)<sub>4</sub>, y los parámetros del proceso sol-gel, es posible producir sólidos con características, estructurales y superficiales, las cuales se pueden modificar, en principio para ser aprovechadas según el uso del material.

##### *Precipitados*

4.7.2.- La hidrólisis del Ti(OBu<sup>n</sup>)<sub>4</sub> con una alta relación molar de hidrólisis *h*, diluido en etanol o isopropanol a temperatura ambiente o alta temperatura, produce un precipitado blanco. La reactividad de alcóxido se modifica según el tipo de alcohol usado como diluyente y esto influye directamente sobre la morfología, tamaño de partícula y estado de agregación en el precipitado. Mientras que la hidrólisis en isopropanol produce partículas de tamaño y forma irregular del orden de micras, la síntesis con etanol produce partículas de tamaño y forma regular del orden de 10 nm. Los precipitados obtenidos con isopropanol son amorfos y generan una área superficial dos veces más grande que los precipitados preparados con etanol los cuales presentan la fase anatasa.

4.7.3.- La calcinación de los precipitados a 500°C; a) el de isopropanol sinteriza y cristaliza en anatasa reduciéndose drásticamente el área superficial, b) en contraste en el precipitado de etanol el área superficial se reduce solamente a la mitad.

##### *Geles*

4.7.4.- La etapa limitante en la hidrólisis es la transferencia del protón, por lo que la adición de un ácido (HNO<sub>3</sub>) acelera la velocidad de hidrólisis y la separa de la reacción de condensación permitiendo la formación de un sol y posteriormente de un gel. La formación del gel es independiente del tipo de alcohol que se use, dilución y temperatura.

4.7.5.- Al diluir el Ti(OBu<sup>n</sup>)<sub>4</sub> en un alcohol no pariente, en este caso etanol e isopropanol, sucede la reacción de alcoholación y la reactividad del alcóxido se modifica respecto de cuando se usa el n-butanol, esto se refleja como un efecto sobre el tiempo de gelación y la rigidez del gel como sigue:

---

|                     |           |           |             |
|---------------------|-----------|-----------|-------------|
| tiempo de gelación; | etanol    | n-butanol | isopropanol |
| rigidez             | n-butanol | etanol    | isopropanol |

4.7.6.- El tiempo de gelación y la rigidez no se modifican por efecto de la dilución y la temperatura de reacción cuando se usa isopropanol. En contraste cuando se usan alcoholes lineales, etanol y n-butanol al aumentar la dilución aumenta el tiempo de gelación y este disminuye al aumentar la temperatura de reacción.

4.7.7.- La morfología en todos los geles es muy semejante; son partículas nanométricas que están unidas entre si formando una red tridimensional dejando espacios vacíos o poros del orden de nanómetros. La diferencia entre los geles radica en el tamaño de partícula, la cual depende del tipo de alcohol usado como diluyente, la dilución y temperatura de reacción.

4.7.8.- Todos los geles son amorfos después de la gelación, pero este tipo de partículas son altamente inestables, por lo que durante el añejamiento y después de secar las muestras a 80°C se obtuvo la anatasa microcristalina y con defectos estructurales y en un caso la anatasa junto con el rutilo.

4.7.9.- El área superficial de los geles esta directamente relacionada con el tamaño de partícula, de acuerdo con el tipo de alcohol utilizado el orden de área superficial desarrollada queda como:

$$\text{isopropanol} > \text{etanol} \cong \text{n-butanol}$$

De manera individual, en las síntesis con isopropanol el aumento en la dilución aumenta el área superficial, pero en las síntesis con los alcoholes primarios, etanol y n-butanol, el área superficial disminuye. El aumento en la temperatura de reacción aumenta el tamaño de partícula y disminuye el área superficial en los tres casos.

4.7.10.- La calcinación de los geles a 500°C, promueve la cristalización de la antasa y en algunos casos del rutilo, el crecimiento de cristal y el proceso de sinterización, lo que repercute en el crecimiento del tamaño de partícula y en un colapsamiento de gran parte de la estructura porosa, como consecuencia en un decaimiento en el área superficial y volumen de poro, pero aún así estas

áreas son inusualmente altas. La anatasa y el rutilo obtenidos a esta temperatura aún presentan un efecto de tamaño de cristal y son estructuralmente defectuosos. El tamaño de cristal se ve fuertemente afectado por la morfología del precursor y esta a su vez por las condiciones de síntesis.

4.7.11.- Adicionalmente, la temperatura y la velocidad de la transición anatasa-rutilo se ve afectadas fuertemente por las propiedades del precursor. Así, la transición se inicia alrededor de los 500°C para el caso donde se usó etanol a alta dilución, y a los 600°C en el resto de los casos y además la velocidad de transición es más lenta. El TiO<sub>2</sub> amorfo cristaliza en anatasa durante la calcinación y la transición anatasa-rutilo aparece a una temperatura mayor.

4.7.12.- A la luz de estos resultados, las condiciones del proceso sol-gel más favorables, en el sentido de obtener sólidos con propiedades texturales interesantes para su uso como soportes en catálisis, son las que se usaron en la síntesis TIP4.



*CAPITULO V*

*SINTESIS, CARACTERIZACION  
ESTRUCTURAL, TEXTURAL Y  
ACIDO-BASE DEL SISTEMA  
Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>, RUTA SOL-GEL*



---

**5.- SINTESIS, CARACTERIZACION ESTRUCTURAL, TEXTURAL Y ACIDO-BASE DEL SISTEMA Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>, RUTA SOL-GEL.**

En esta sección se estudian las modificaciones estructurales, texturales y superficiales que sufren los geles de alúmina, en su estructura boehmita microcristalina, y posteriormente las formas de transición de la Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> así como su estabilidad térmica, debido a la adición del catión Ti<sup>4+</sup>, como función de la concentración de Ti<sup>4+</sup>, condiciones de preparación sol-gel y la temperatura de calcinación. Se hará referencia a las propiedades de los geles de alúmina, alúminas de transición y titania, por ser los compuestos o materiales puros y perfectamente caracterizados.

**5.1.- PROPIEDADES DE HIDROXIDOS SIMPLES Y MIXTOS.**

Los hidróxidos de aluminio que pueden formarse, dependiendo de las condiciones del método de síntesis son: a) los oxihidróxidos, los cuales pueden ser boehmita ( $\gamma$ -AlOOH) de diferentes tamaños de cristal (cristalinidad) y la  $\alpha$ -AlOOH diáspora, b) los trihidróxidos, Al(OH)<sub>3</sub>, forman los compuestos conocidos como, bayerita ( $\alpha$ -Al(OH)<sub>3</sub>), gibsita ( $\gamma$ -Al(OH)<sub>3</sub>) y nordstrandita (Al(OH)<sub>3</sub>).

Dependiendo del método de preparación, el sólido puede estar presente como partículas discretas en el rango de unos cuantos nanómetros hasta micrómetros, o puede estar formando redes tridimensionales poliméricas en los cuales los bordes de los sólidos están unidos por enlaces químicos.

Uno de los primeros reportes de la preparación de geles de alúmina a partir de alcóxidos de aluminio fue realizado por Adkins (92). Después, Harris y Sing (93), Torkar y Egghart (94), son algunos de los que han investigado las propiedades físicas y químicas de los geles preparados por este método. Recientemente el número de publicaciones relacionadas con la descripción y los factores que afectan los pasos involucrados en el método sol-gel ha aumentado notablemente, de ellas destaca la revisión realizada por L.L. Hench (76), además de los trabajos de Yoldas (79,90). Sin embargo, en las publicaciones relacionadas con la síntesis del sistema Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> (68,95,96) no se dan detalles del estado y características de los geles formados.

**5.1.1.- Síntesis.**

Bajo las condiciones de síntesis descritas en la sección 3.1.3, la solución transparente de tri-sec-butóxido de aluminio en isopropanol, muestra SA, se hidroliza al contacto con la mezcla de agua, HNO<sub>3</sub> e isopropanol, el tamaño del polímero -Al-O-Al- crece rápidamente, aumentando la rigidez y la gelación ocurrió casi instantáneamente, así los procesos de hidrólisis y gelación se realizan casi simultáneamente, produciendo un oxihidróxido de aluminio, AlOOH (90). Es de esperarse que la formación del sol sea a través de partículas de tamaño y forma regular, las cuales al unirse en la etapas de gelación y añejamiento, ofrezca una distribución de tamaño de poro grande, esto se ha encontrado en el estudio de la formación de monolitos de sílice con y sin aditivos químicos (97).

Así, el aspecto del gel de alúmina obtenido, muestra SA, fue muy diferente a los geles de TiO<sub>2</sub>. El gel ocupó todo el volumen del líquido, y dado que se mantuvo la agitación, el gel se fue rompiendo hasta que después de 2 horas estuvo formado por pequeños trozos de gel transparente y de mucho menor rigidez que los de TiO<sub>2</sub>.

Los geles mixtos SAT25, SAT10 y SAT2 se formaron usando, soluciones transparentes de la mezcla de los alcóxidos, Al(OBu<sup>s</sup>)<sub>3</sub> y Ti(OBu<sup>n</sup>)<sub>4</sub> en isopropanol. Al agregar la mezcla de agua, HNO<sub>3</sub> e isopropanol a la solución de alcóxidos, el tiempo de gelación aumentó al aumentar la concentración del Ti(OBu<sup>n</sup>)<sub>4</sub>, sin embargo fue un tiempo muy pequeño (del orden de segundos) en comparación con los geles de TiO<sub>2</sub> puros, lo que coincide con lo reportado por Brugger (68), y se puede deber a que la velocidad de hidrólisis del Ti(OBu<sup>n</sup>)<sub>4</sub> es menor que la de Al(OBu<sup>s</sup>)<sub>3</sub>. El aspecto de los geles fue semejante al de la alúmina pura, aparentemente el contenido de titanio en el rango que se estudió (tabla 3.3) no tuvo un efecto notable en cuanto a la apariencia. Durante el período de añejamiento (24 horas, en los líquidos madre) en ninguno de los geles se observó encogimiento o precipitación. A medida que el solvente se fue eliminando, mediante el paso de una corriente de aire a temperatura ambiente, en todos los casos los geles continuaron ocupando todo el volumen, pero al final, en lugar de formar monolitos se fracturaron obteniéndose sólidos formados por trozos de tamaño y forma irregular, de textura suave y aspecto poroso, lo cual está relacionado con el mecanismo de condensación mencionado anteriormente.

### 5.1.2.- Descomposición térmica de los hidróxidos.

Las curvas de pérdida de peso en función de la temperatura (TGA), de los geles secos de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> (muestras SAT25, SAT10 y SAT2), se comparan en la figura 5.1. Se observa que en todos los casos la zona principal de pérdida de peso está en el rango de 60°C-500°C, a partir de este punto prácticamente ya no pierden peso. La pérdida de peso total disminuye a medida que se incrementa el contenido de titanio, si bien la pérdida de peso total de la alúmina pura SA (de 47.6% en peso) es muy grande en comparación con una boehmita cristalina. Si consideramos la reacción



la relación molar de pérdida de peso Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O, para la boehmita cristalina debe ser uno, sin embargo en la boehmita gelatinosa esta relación se eleva hasta 1.3-1.8 (98). En los geles Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> esta relación se incrementa hasta aproximadamente 3.6. Si tomamos en cuenta que en la boehmita gelatinosa el tamaño de cristal es muy pequeño, podríamos decir que en los geles de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> los cristales son igualmente muy pequeños.

La mayor pérdida de peso, aproximadamente el 70% del total, ocurre en la región entre 60°C-200°C, este proceso se ha asignado (68,95,96) a la eliminación del agua y el alcohol residuales fisisorbidos, este es un proceso endotérmico como lo muestra la figura 5.2, donde se reportan los termogramas DTA. La oxidación de la materia orgánica residual ocurre por encima de los 220°C y es la segunda zona de pérdida de peso de aproximadamente el 30%. Este proceso no se lleva a cabo de la misma manera en las tres muestras, en la SAT25 sucede en un solo paso, SAT10 en dos pasos y en la SAT2 en tres pasos, lo que sugiere que este proceso se hace más tortuoso a medida que se incrementa el contenido de titanio, esto se aprecia claramente en la derivada de los TGA's. Este es un proceso exotérmico y aparece como un pico positivo en los DTA's, figura 5.2. Sin embargo en esta región, además, debe de continuar el proceso de deshidroxilación, pero ahora estructural, el cual se enmascara en el DTA porque la oxidación de la materia orgánica es energéticamente mayor. Se ha reportado que el proceso de deshidroxilación de la boehmita (99) se ve afectado por el tamaño de cristal, mientras que la boehmita cristalina presenta solamente un fuerte efecto endotérmico alrededor de 550°C, en la boehmita gelatinosa ó poco cristalina el proceso de deshidroxilación sucede a menor temperatura (alrededor de 500°C) y el pico endotérmico es más ancho, y adicionalmente aparece un proceso de deshidroxilación endotérmico muy pronunciado en ≈ 200°C. Esto sugiere que a medida que el tamaño de cristal disminuye el proceso de deshidroxilación se facilita. La fisisorción de H<sub>2</sub>O aumenta para compensar el desequilibrio superficial propiciado por

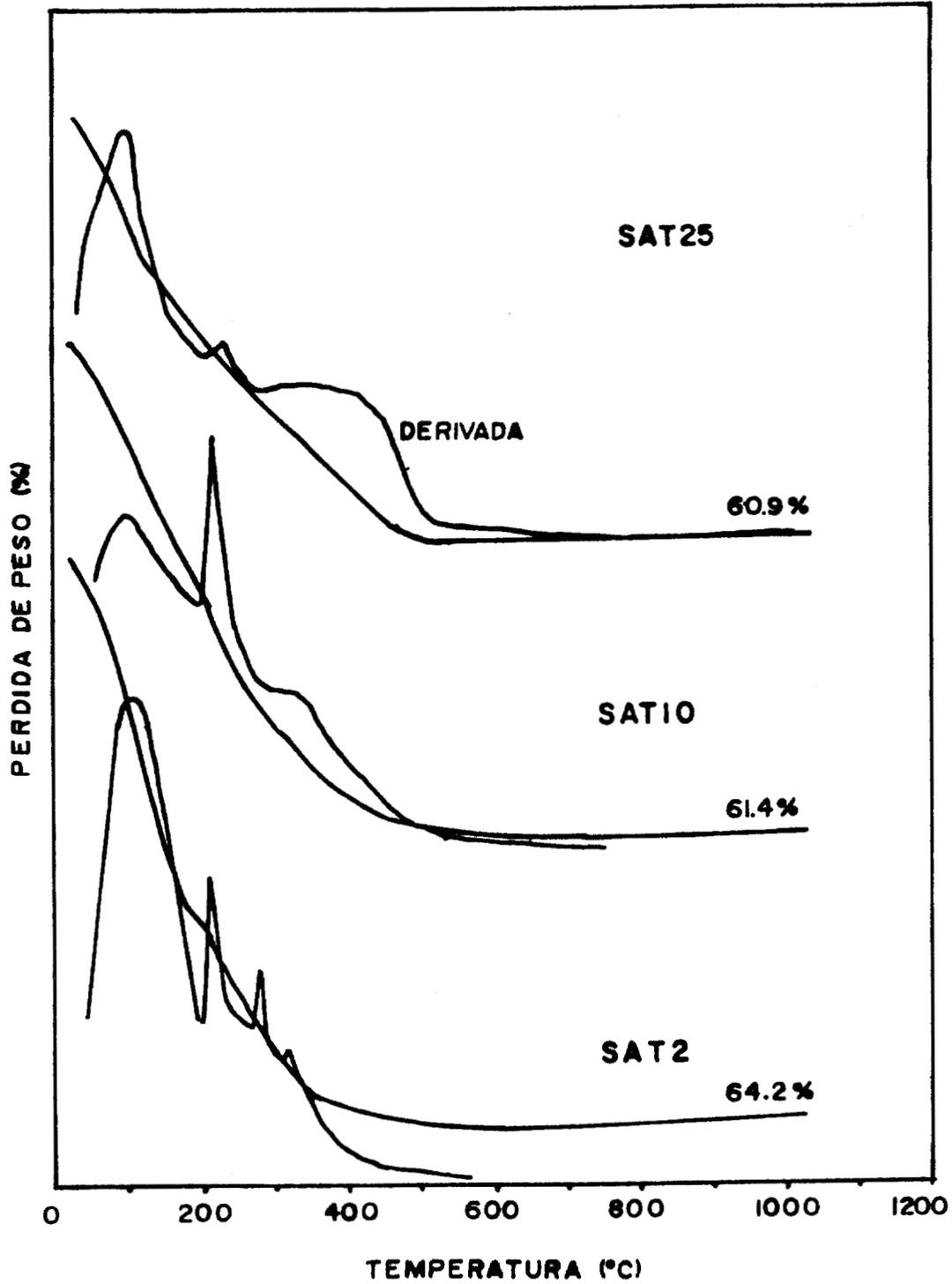


FIGURA 5.1. Análisis térmico gravimétrico (% de pérdida de peso) y su derivada de oxihidróxidos obtenidos por Sol-Gel.

el efecto de tamaño de cristal, incrementándose la endoterma de baja temperatura.

En la región donde las muestras prácticamente ya no pierden peso, por encima de los 600°C, la muestra SAT10 presenta un pico exotérmico de cristalización en 840°C. En la muestra SAT2 aparecen dos picos exotérmicos de cristalización en 782°C y 981°C. Estos picos no se observan en las muestras SAT25 y SA, puesto que la cristalización de la  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a partir de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pura, se lleva a cabo alrededor de los 1200°C.

### 5.1.3.- Estructura de los hidróxidos.

Después de secarse los geles, según el procedimiento antes descrito, sus patrones de difracción de rayos x no mostraron reflexiones sino bandas muy anchas, esto es característico del estado microcristalino (no se presentan los patrones de difracción). Así pues, los geles presentan un arreglo atómico tridimensional carente de un ordenamiento atómico a largo alcance, característicos del estado vítreo (62). Pero, los resultados de DTA sugieren que ese ordenamiento atómico a corto alcance Al-OH-Al, puede ser del tipo de la boehmita (AlOOH), por lo que la técnica de FDR resulta adecuada para estudiar la estructura y además tratar de saber si el titanio ocupa vacancias octaédricas dentro del ordenamiento del oxihidróxido. Este comportamiento es bien sabido que sucede en los vidrios de sílice, donde los cationes ocupan intersticios cargados negativamente para neutralizarlos, lo que da una mayor resistencia al material, por ejemplo los silicatos de Na, sin embargo la solución del Na en la sílice es limitada (62).

Cabe aclarar que por la técnica de rayos x no es posible detectar el H<sup>+</sup>, y en el caso de compuestos que contienen grupos OH, como es el caso de los hidróxidos metálicos M(OH)<sub>z</sub>, la solamente aparecerán las posiciones de los oxígenos y los cationes, representándose la estructura como MO<sub>z</sub>.

Para hacer la identificación de las distancias interatómicas que se obtienen en la FDR, es necesario partir de un ordenamiento atómico modelo, que en este caso es la estructura ideal de la boehmita. La boehmita ( $\gamma$ -AlOOH) presenta una estructura ortorrómbica (100) con grupo espacial Cmc<sub>2</sub>m (31) y parámetros de celda de  $a_0=2.868$ ,  $b_0=12.2336$  y  $c_0=3.6923$  Å, donde el Al<sup>3+</sup> coordina octaédricamente a 3 OH<sup>-</sup> y 3 O<sup>2-</sup>, este octaedro se une a otro octaedro similar por una arista, y estos octaedros a su vez forman dobles laminas en las cuales los iones de oxígeno están en un empaquetamiento compacto. Los iones hidroxilo de una doble capa están localizados sobre las depresiones entre los iones hidroxilo (OH<sup>-</sup>) de las láminas adyacentes. Las dobles láminas están

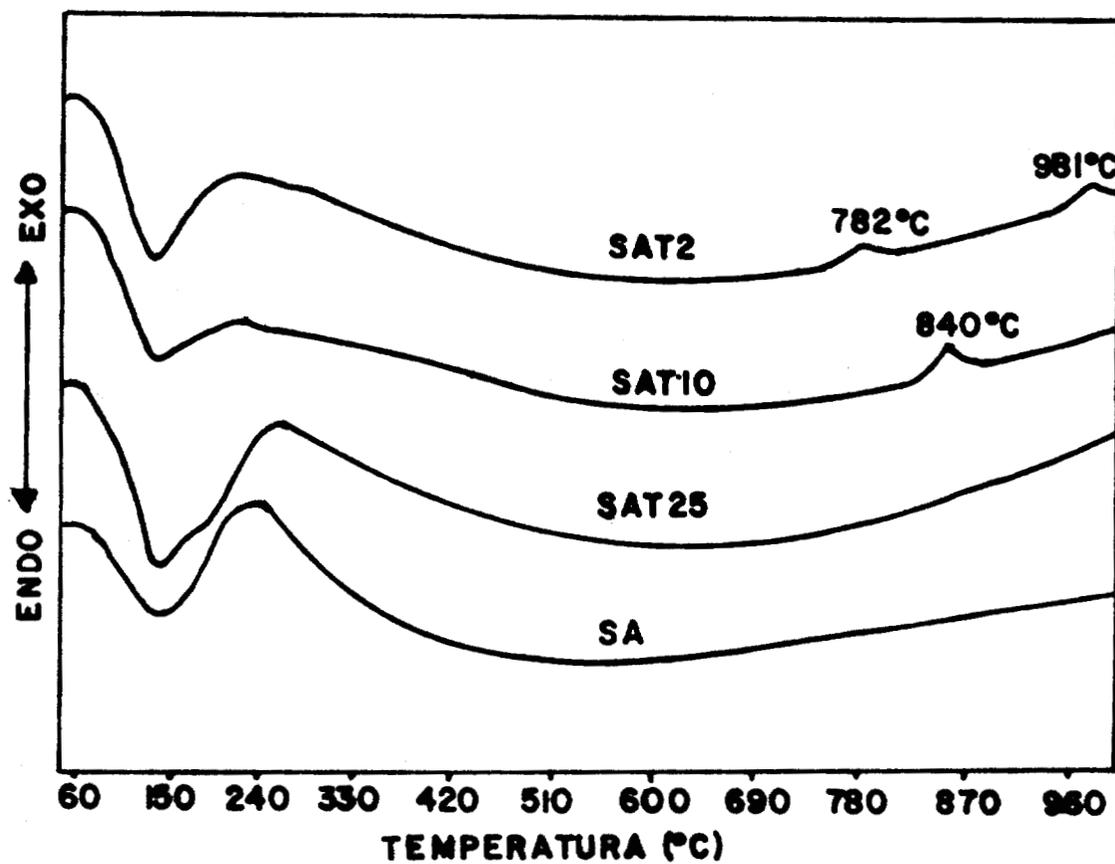


FIGURA 5.2. Análisis térmico diferencial de oxihidróxidos preparados por el método Sol-Gel.

unidas por enlaces de puentes de hidrógeno. A partir del refinamiento de la estructura de la boehmita (31) se promediaron las longitudes de enlace, obteniéndose, la distancias promedio del octaedro básico de Al-O<sub>6</sub>; Al-O=1.906 Å y O-O, O-OH=2.729Å, esta distancia también corresponde a los segundos vecinos Al-Al y O-O, adicionalmente corresponde a la distancia interlamina.

Las FDR's de los oxihidróxidos se presentan en la figura 5.3, en la cual se incluyen la FDR de una boehmita de alta cristalinidad y una que presenta efecto de tamaño de cristal (pseudo boehmita). En la FDR de la boehmita cristalina (figura 5.3 A) aparecen las distancias interatómicas Al-O= 2.02Å y O-O= 2.78 Å (octaedro), Al-Al, O-O =2.78Å (segundos vecinos), las restantes longitudes de enlace corresponden a Al-Al, Al-O y O-O de terceros vecinos. El aumento en la intensidad de los picos a distancias mayores, indica que el orden atómico es a largo alcance, cabe recordar que el área bajo la curva es proporcional al número de enlaces en el ensamblaje atómico. Estas longitudes de enlace coinciden con las obtenidas a partir del modelo ideal de la boehmita, pero los valores de las longitudes de enlace son mayores, esto se debe a que hay agua y radicales ocluidos, distorsionando la estructura, y por FDR se miden los valores promedio, por lo que el máximo del pico puede ser afectado.

La FDR de la boehmita microcristalina (figura 5.3 B) muestra que las distancias interatómicas se relajan hacia valores mayores, adicionalmente la intensidad de las distancias 6.04 Å, 7.86Å disminuye en comparación con la boehmita cristalina, lo cual era de esperarse dado que el orden a largo alcance se afecta. La FDR de la muestra SA/SECA (figura 5.3 C), presenta una intensidad tres veces menor que la boehmita cristalina, por lo que es mucho menos ordenada, si bien la posición de los picos y la relación de intensidades en la FDR es parecida a la FDR de la boehmita lo que prueba que los arreglos atómicos son semejantes, sin embargo la intensidad de las longitudes de enlace de los terceros vecinos disminuye, indicando que el orden se pierde a largo alcance. El primer pico cuyo máximo se encuentra en 1.96 Å, se asigna al enlace Al-O, correspondiente al Al-(O)<sub>6</sub> en simetría octaédrica.. La segunda distancia de 2.92 Å, corresponde a los enlaces O-O (en el octaedro) y Al-Al de los dos octaedros Al-O<sub>6</sub> que comparten una arista. Los picos restantes corresponden a longitudes de enlace Al-O y Al-Al de segundos y terceros vecinos, característicos del ensamblaje. Sin embargo, este ordenamiento no es suficientemente extendido o las partículas son muy pequeñas, de modo que no se producen picos de difracción. La adición de 6% de TiO<sub>2</sub>, muestra SAT25 (figura 5.3 D), no modifica el ordenamiento atómico y las distancias en la FDR son las mismas, pero la intensidad de los picos 4.54 Å, 6.06 Å y 7.04 Å disminuye, lo que

# F D R

## BOEHMITA CRISTALINA

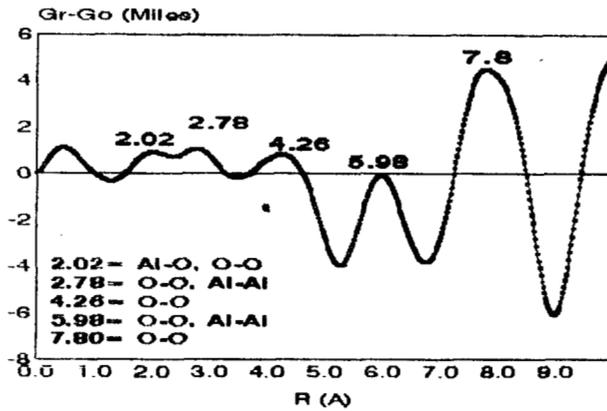


FIGURA A

## BOEHMITA GELATINOSA

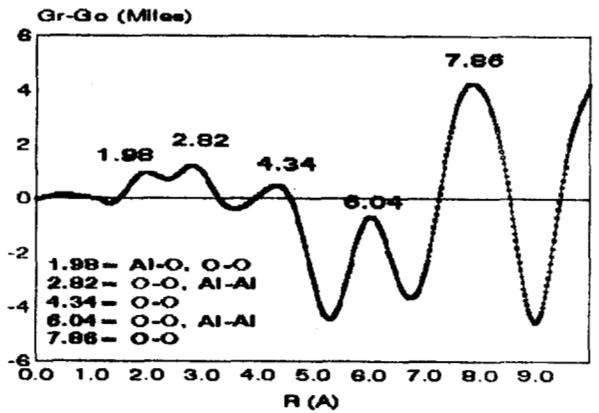


FIGURA B

## SA/SECA

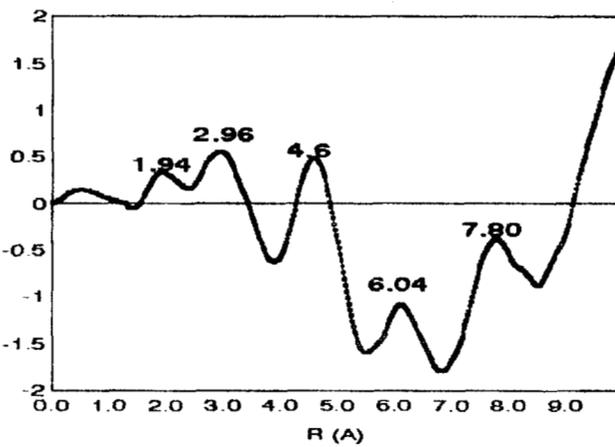


FIGURA C

## SAT25/SECA

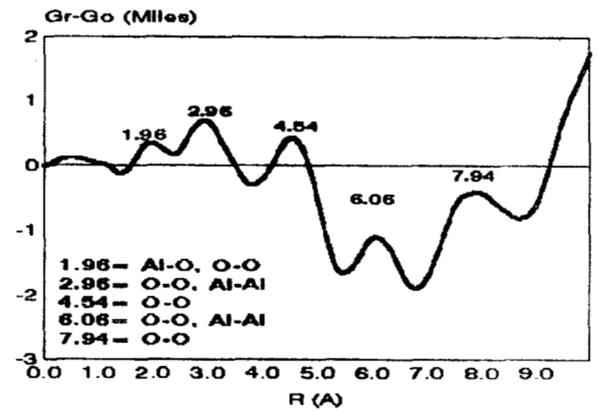


FIGURA D

## SAT10/SECA

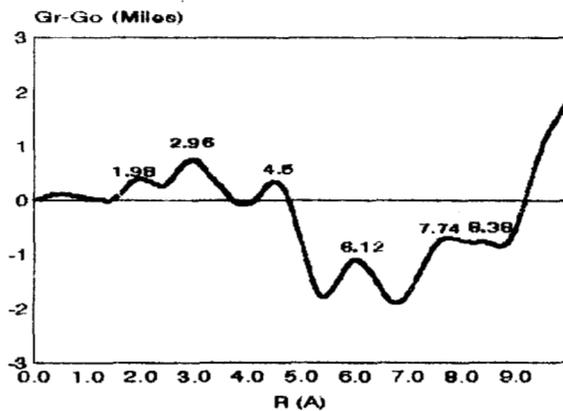


FIGURA E

## SAT2/SECA

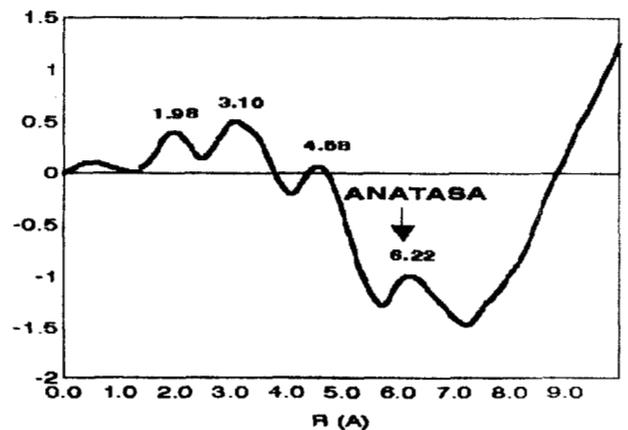


FIGURA F

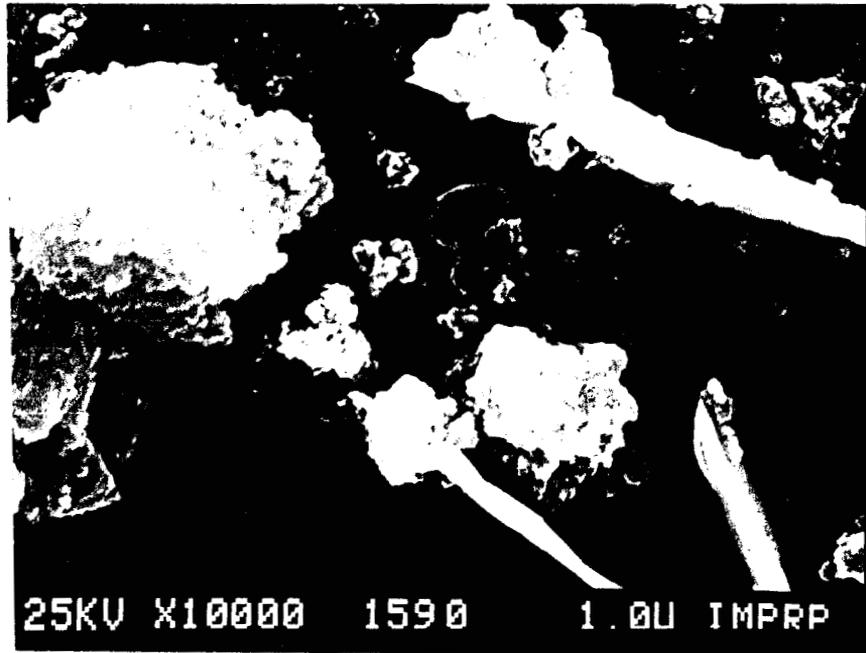
Fig.5.3.- Microestructura de los geles microcristalinos (sol-gel), comparada con una boehmita cristalina y una boehmita con efecto de tamaño de cristal

indica que el Ti<sup>4+</sup> afecta la estructura AlOOH, impidiendo el crecimiento de los microcristales. Esto se comprueba en las muestras SAT10 y SAT2, figuras 5.3 E y F respectivamente, donde la intensidad de los picos correspondientes a longitudes de enlace de segundos y terceros vecinos disminuye con el aumento en el contenido de Ti<sup>4+</sup>, al grado que en la SAT2 desaparece la distancia de 7.94 Å. En SAT2 la distancias de 3.10 Å y 6.22 Å son características de la fase anatasa del TiO<sub>2</sub>. Aparentemente, el Ti<sup>4+</sup> se incorpora en la estructura de AlOOH solamente hasta la concentración de 14% y el resto se acomoda en la superficie formando pequeños cristales de < 50 Å de la fase anatasa. Sin embargo, para que el se incorpore a la estructura deben cumplirse algunas condiciones, tales como: el sistema debe suministrar suficiente energía para vencer la barrera de potencial que implica la difusión del Ti<sup>4+</sup> en el AlOOH y poder ocupar las vacancias. Al ocupar el Ti<sup>4+</sup> un sitio octaédrico vacante, los tres OH<sup>-</sup> disponibles deben perder el protón, para enlazarse al Ti<sup>4+</sup> en simetría C<sub>3</sub> (el oxígeno está coordinado por dos aluminios y un titanio, característico del Ti<sup>4+</sup> debido a su estado de oxidación 4+), pero esto trae como consecuencia que los oxígeno presenten una carga residual de -1/3, que en todo caso podría fijar a un protón pero mediante un enlace muy débil.

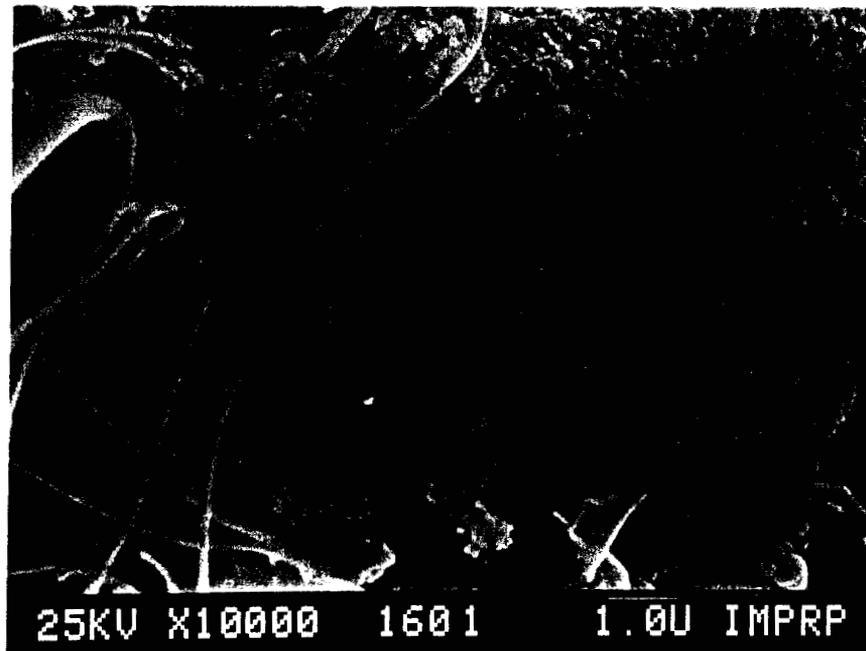
#### 5.1.4.- Morfología.

##### *Microscopía electrónica de barrido*

La morfología de los geles SA, SAT25, SAT10 y SAT2 se estudió por MEB y por MET. La morfología observada por SEM en los geles secos SA, SAT25, SAT10 y SAT2 se describe a continuación; la morfología típica de los geles SA y SAT25 se muestra en la figura 5.4(A y B respectivamente), de donde se observa que la morfología de la muestra SA (figura 5.4A) es heterogénea y esta formada por grandes agregados de pequeñas partículas de forma irregular y de aspecto poroso, se encuentra además otro tipo de partículas de aspecto más denso y en forma de aguja. La muestra SAT25 es igualmente heterogénea, pero las partículas son de aspecto más poroso, con la particularidad que de ellas crecen fibras, figura 5.4 B. En la figura 5.5 A, muestra SAT10, se observan partículas irregulares porosas, pero de aspecto diferente a las anteriores. Finalmente, en la muestra SAT2 las partículas son claramente diferentes, de forma irregular y tamaño heterogeneo, hay grandes agregados en forma de plaquetas, una especie de fibras laminares y partículas pequeñas, todas ellas de aspecto poroso (figura 5.5 B). La morfología de los agregados, es el resultado de la manera en que se formaron el sol y el gel, debido a las condiciones de síntesis.

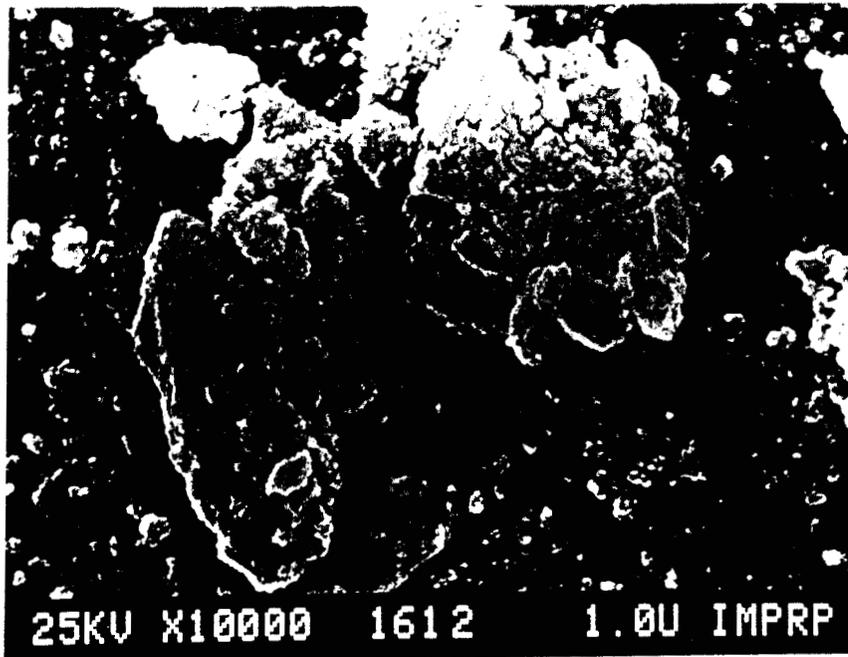


A

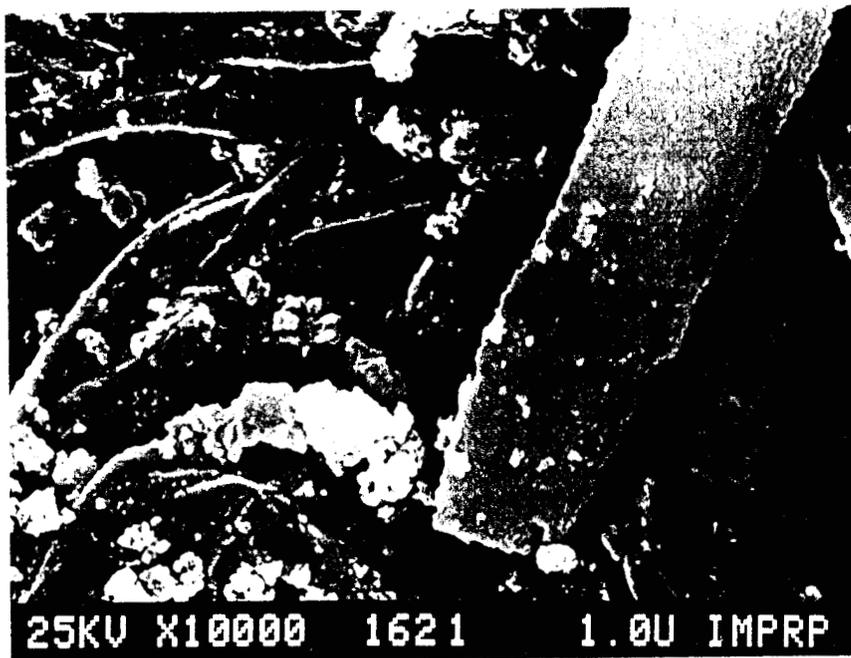


B

FIGURA 5.4. Imágenes por SEM (morfología típica), de los geles A) SA y B) SAT25.

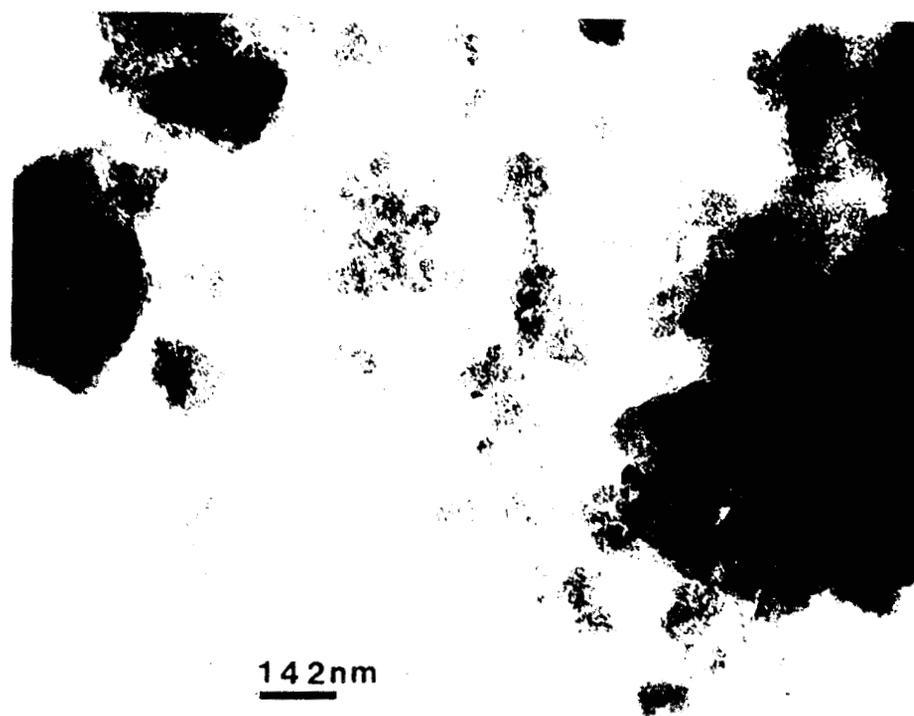


A

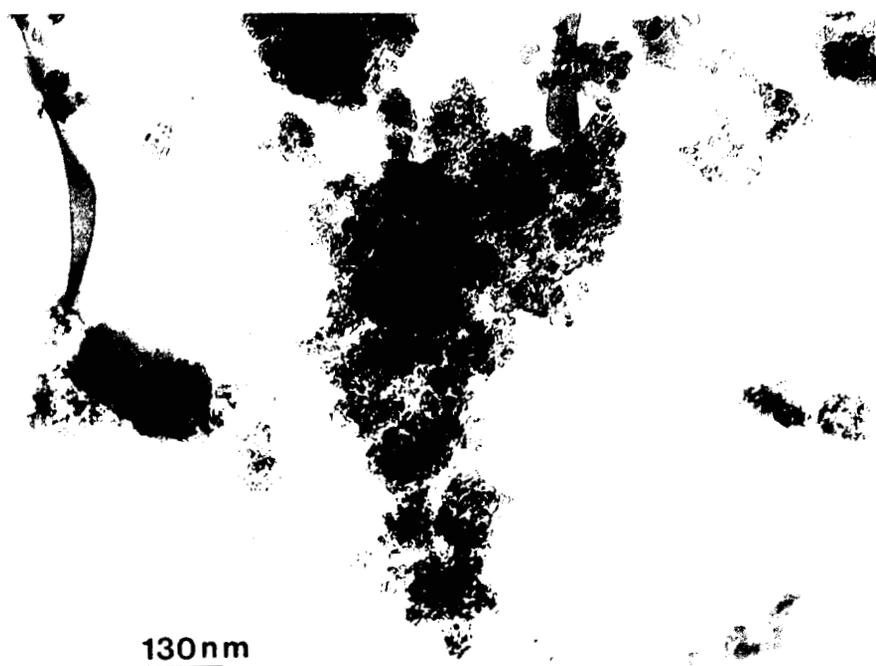


B

FIGURA 5.5. Imágenes por SEM (morfología típica del estado de agregación), de los geles A) SAT10 y B) SAT2.



A



B

FIGURA 5.6.- Imágenes de MET correspondientes a dos zonas típicas del gel (oxihidróxido microcristalino, no difracta) SA/Seco.

### ***Microscopía electrónica de transmisión***

En la preparación de la muestra para MET, los grandes aglomerados descritos anteriormente, al molerlos y suspenderlos en alcohol isopropílico se separan en sus aglomerados individuales. La microscopía electrónica de transmisión permite observar la morfología de las partículas y los aglomerados individuales, que forman a los grandes conglomerados que fueron observados por MEB. La morfología de la muestra SA/seca, se representa con dos zonas típicas, figura 5.6 A y B. En la zona A se observa que el tamaño y forma de las partículas y aglomerados es muy heterogénea, hay grandes aglomerados de bordes irregulares característicos del estado microcristalino, pero la mayor parte de la muestra está formada de pequeños aglomerados los cuales están compuestos por partículas del orden de 2 nm. La zona B presenta otro tipo de aglomerado altamente poroso, el tamaño de partícula es de  $\approx 2-3$  nm. Es notable el hecho de que estos aglomerados sean altamente porosos a pesar de ser oxihidróxidos, y contrasta con la baja o casi nula porosidad que presenta la boehmita altamente cristalina, la cual fue también observada, y está compuesta por grandes cristales planos no porosos, resultando similares a las reportadas por Wefers (25). La muestra no difractó, lo que revela que las partículas son microcristalinas. Se presenta solamente la muestra SA/seca, porque como se verá más adelante esta morfología no se modifica por el proceso de deshidroxilación. Asimismo, el resto de los oxihidróxidos mixtos presentan las mismas características. ¡Error! Marcador no definido.

## **5.2.- PROPIEDADES ESTRUCTURALES DE OXIDOS**

En esta sección se estudia la estructura de las fases de transición de los óxidos metálicos mixtos de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>, como resultado de la salida de los grupos OH<sup>-</sup> en función de la temperatura de calcinación. De aquí en adelante a los nombres de las muestras se les agregará la temperatura a la que fueron calcinadas.

La secuencia de las transformaciones de los hidróxidos y óxido hidróxido de aluminio en óxidos de transición y llegando hasta la fase termodinámicamente estable  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, en función de la temperatura de calcinación se encuentra representada en la figura 2.1 (25).

Los geles microcristalinos u oxihidróxidos SA, SAT25, SAT10 y SAT2 se calcinaron a tres diferentes temperaturas (500°C, 700°C y 900°C), según se describe en la sección 3.1.1.

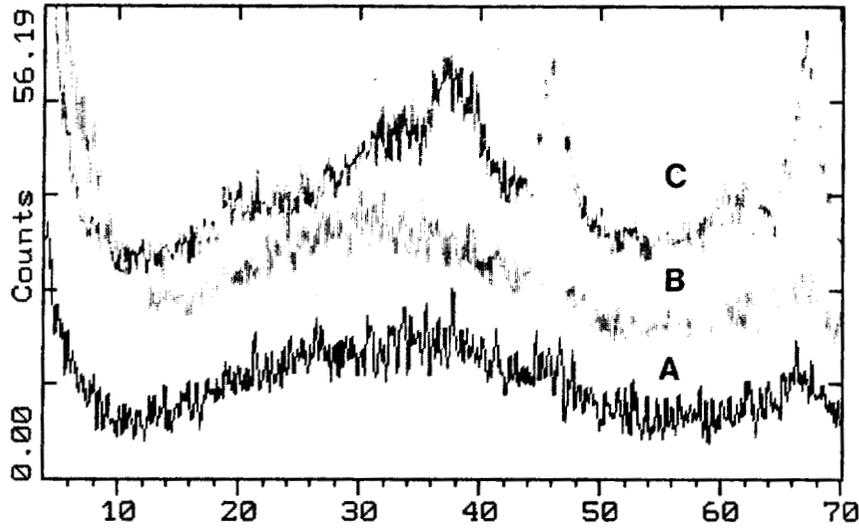


FIGURA 5.7.- Evolución estructural del gel de alúmina SA en función de la temperatura de calcinación, seguida por DRX. A) SA/500, B) SA/700 y C) SA/900.

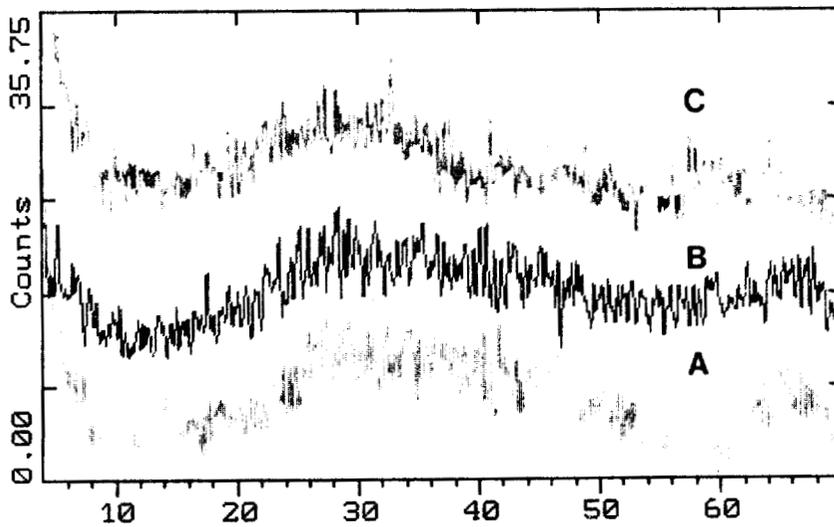


FIGURA 5.8.- Estructura microcristalina (DRX) de óxidos mixtos de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> obtenidos por sol-gel y calcinados a 500°C. A) SAT25/500, B) SAT10/500 y C) SAT2/500.

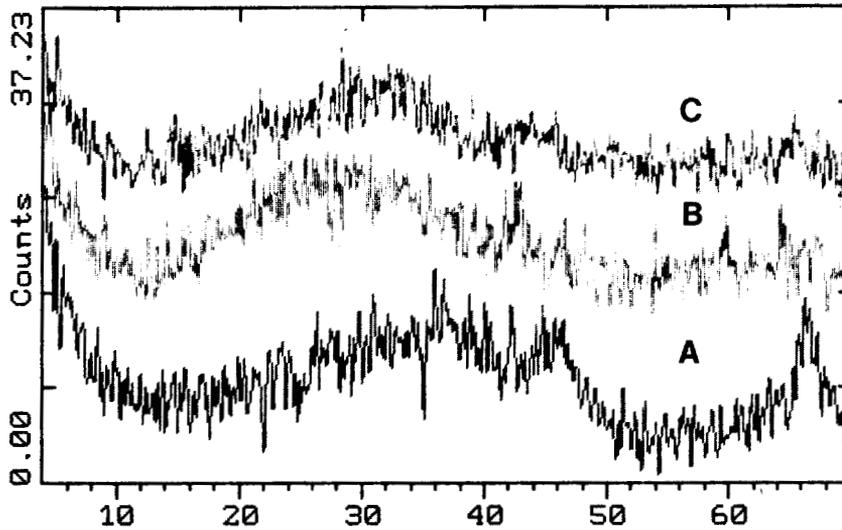


FIGURA 5.9.- Estructura microcristalina (DRX) de óxidos mixtos de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> obtenidos por sol-gel y calcinados a 700°C. A) SAT25/700, B) SAT10/700 y C) SAT2/700.

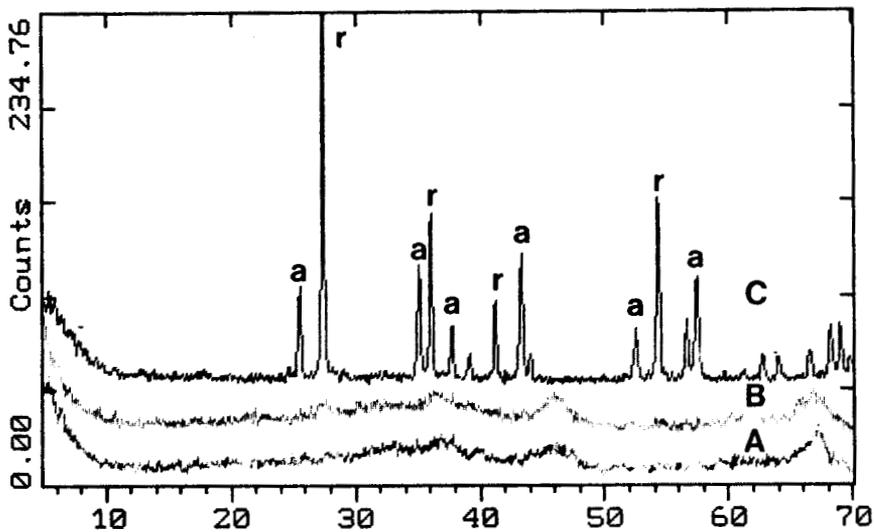


FIGURA 5.10.- Patrones de difracción de rayos x de óxidos mixtos de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> obtenidos por sol-gel y calcinados a 900°C. A) SAT25/900, B) SAT10/900 y C) SAT2/900. a = α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y r = TiO<sub>2</sub> en la fase rutilo.

### 5.2.1.- Identificación de fases.

Los patrones de difracción de rayos x de las muestras SA/500 y SA/700, producen bandas muy anchas, típicas del estado microcristalino en la región donde deben de aparecer las principales reflexiones de la estructura pseudo-espínela ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, tarjeta 10-425); estructura que aparece a los 900°C (figura 5.7). Esto sugiere que los microcristales en las muestras SA/500 y SA700 son del tipo espínela. La formación de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a 900°C a partir de un gel amorfo es inusual, y no está reportada en el diagrama de transformación de la alúmina que se indica en la figura 2.1.

Los polvos de óxidos mixtos calcinados a 500°C, SAT25/500, SAT10/500 y SAT2/500, son microcristalinos como se muestra en la figura 5.8 y permanecen así hasta los 700°C (figura 5.9). Sin embargo, el patrón de difracción de la muestra SAT25/500 presenta las bandas anchas características de la SA/500, por lo que la microestructura es semejante, pero conforme aumenta el contenido de titanio estas bandas tienden a desaparecer y, el orden estructural se pierde a medida que aumenta el contenido de TiO<sub>2</sub>. Este comportamiento se repite en las muestras calcinadas a 700°C (figura 5.9). El estado amorfo o microcristalino de los Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> calcinados a 500°C y 700°C se ha atribuido a la formación una solución sólida o un óxido mixto real (68,95,19).

Los patrones de difracción de las muestras calcinadas a 900°C se presentan en la figura 5.10. En la muestra SAT25/900 solamente se identifica la forma pseudo-espínela desordenada y microcristalina, pero en la SAT10/900 además de la espínela desordenada y microcristalina, se alcanza a apreciar un pequeño pico ancho que se puede asignar a la fase rutilo. En contraste, en la muestra de alto contenido de TiO<sub>2</sub>, SAT2/900, aparecen las fases cristalinas  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y rutilo (TiO<sub>2</sub>), las cuales han cristalizado completamente. Esta muestra también se calcinó a 800°C y se encontró solamente la fase rutilo con diámetro promedio de cristal de aproximadamente 200 Å.

### 5.2.2.- Estructura a corto alcance.

El estado microcristalino de las fases de transición de la Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y los Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> calcinados, se estudió por medio de la función de distribución radial electrónica (FDR). En las figuras 5.11 A, B y C se presentan las FDR's de las fases de transición de la alúmina pura SA/500, SA/700 y SA/900 respectivamente. En la FDR de las muestras SA/500 y SA/700 (figura 5.11 A y B) la intensidad de los picos disminuye conforme R (Å) aumenta, lo que revela que el orden atómico en las partículas es solamente a terceros vecinos, pero la posición de los picos (distancias interatómicas más probables), son característicos de un arreglo estructural tipo espínela. La distancia interatómica de 1.84 Å,

# F D R

SA/500

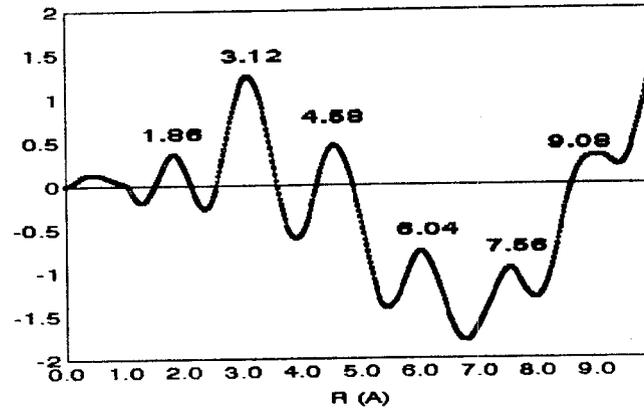


FIGURA A

SA/700

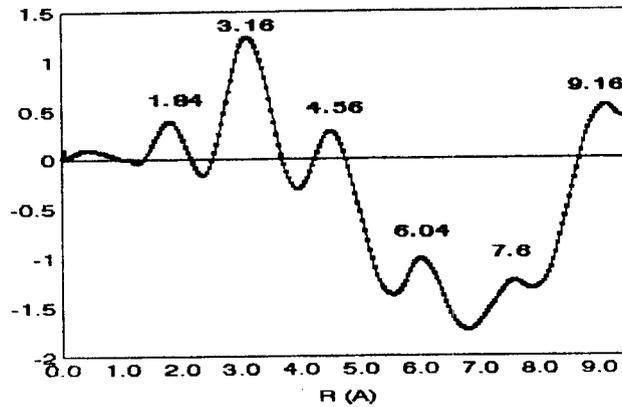


FIGURA B

SA/900

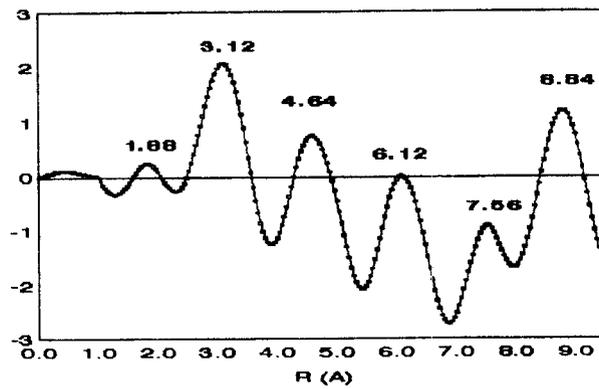


FIGURA C

Fig. 5.11.- Evolución de la microestructura de la alúmina en función de la temperatura de calcinación.

incluye las distancias Al-O=1.645 Å (en simetría tetraédrica) y Al-O=1.91 Å (en simetría octaédrica). En la segunda distancia de 3.16 Å se encuentran las dos distancias interatómicas O-O y Al-Al de segundos vecinos y la distancia de 4.56 Å corresponde a otra distancia O-O de terceros vecinos. Cabe mencionar que estas longitudes de enlace se determinaron a partir de arreglo atómico ideal tipo espinela. El ordenamiento atómico con la temperatura de la muestra SA/900 se hace evidente en la figura 5.11 C, donde se aprecia que la intensidad de los picos correspondientes a segundos y terceros vecinos se incrementa, con respecto a la muestra de 700°C. Las posiciones de estos picos se corren hacia valores de distancias interatómicas relacionadas a la estructura espinela.

Al igual que en la alúmina, en los óxidos mixtos calcinados a 500°C, 700°C y 900°C se calculó la FDR. La evolución de la microestructura en la muestra SAT25 en función de la temperatura, se presenta en las figuras 5.12 A, B, C. Se observa que a 500°C (figura 5.12 A) el orden atómico es a corto alcance y es semejante al que presenta la SA/500, por lo que también es del tipo espinela. Pero a 700°C (figura 5.12 B) la intensidad de los picos correspondientes a distancias interatómicas de segundos, terceros y cuartos vecinos se incrementa, por lo que el ordenamiento estructural es claramente mayor que el presentado por SA/700, lo que parece ser un efecto del Ti<sup>4+</sup>. A 900°C la FDR de SAT25/900 y SA/900 es prácticamente la misma, por lo que la estructura es semejante (figura 5.12 C). En ninguna de las tres FDR se detecta la presencia del Ti<sup>4+</sup>, mediante la contribución de las distancias interatómicas características del TiO<sub>2</sub> en su fase anatasa o rutilo. Esto se puede atribuir a que el Ti<sup>4+</sup> ocupa sitios octaédricos vacantes en los microcristales de alúmina pseudo-espinela, sin alterar el ordenamiento, o bien a que la cantidad de 6% peso de TiO<sub>2</sub> no es suficiente para ser detectada por DRX.

El incremento en el contenido de TiO<sub>2</sub> a 14 % en peso, hace que disminuya el ordenamiento atómico a 500°C con respecto a sus correspondientes SA/500 y SAT25/500, esto se aprecia en la figura 5.13 A por la disminución de la intensidad de los picos en 4.52 Å, 6.08 Å y 7.52 Å. El orden atómico a 700°C se incrementa ligeramente, esto se refleja en el aumento de la intensidad de los picos antes mencionados (figura 5.13 B). Sin embargo, es notorio que a partir de 700°C el proceso de ordenamiento atómico se acelera, de tal manera que a 900°C se obtiene el mayor orden estructural respecto de sus correspondientes SA/900 y SAT25/900 (figura 5.13 C).

Al comparar las FDR's de la muestras estequiométricas SAT2/500 y SAT2/700, figuras 5.14 A y B respectivamente, con las FDR's de sus correspondientes SA, SAT25 y SAT10 de la misma

# FDR

SAT25/500

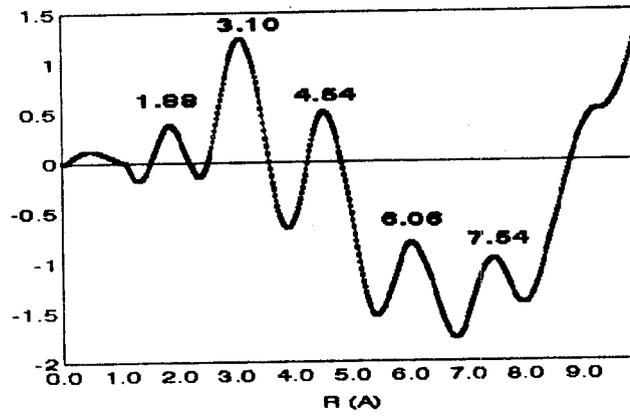


FIGURA A

SAT25/700

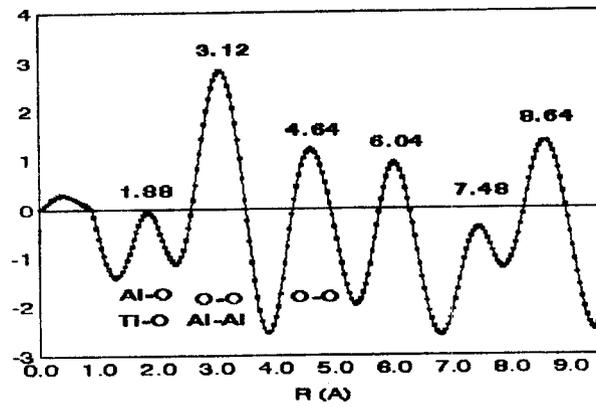


FIGURA B

SAT25/900

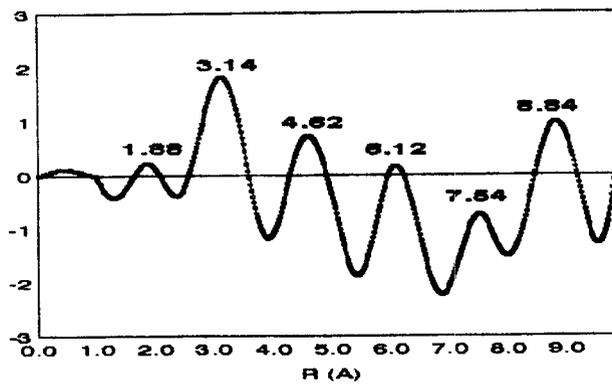


FIGURA C

Fig. 5.12. Evolución de la microestructura de la alúmin-titania (SAT25)

# F D R

SAT10/500

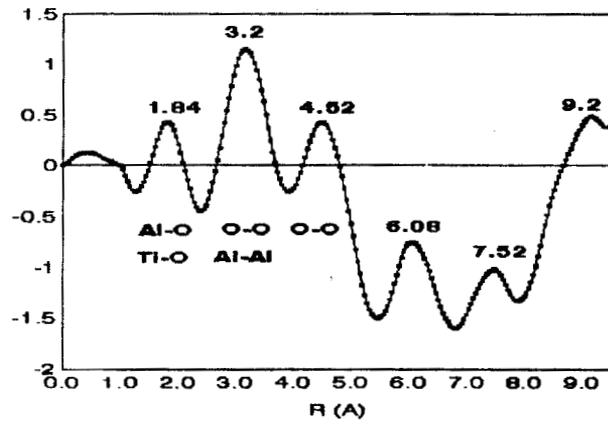


FIGURA A

SAT10/700

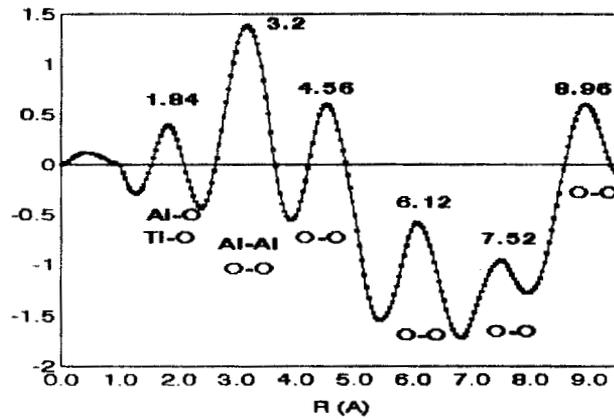


FIGURA B

SAT10/900

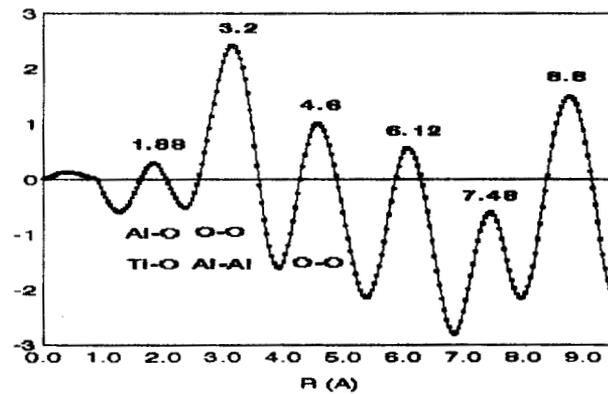


FIGURA C

Fig. 5.13. Evolución de la microestructura de la alúmina-titania (SAT10)

# F D R

SAT2/500

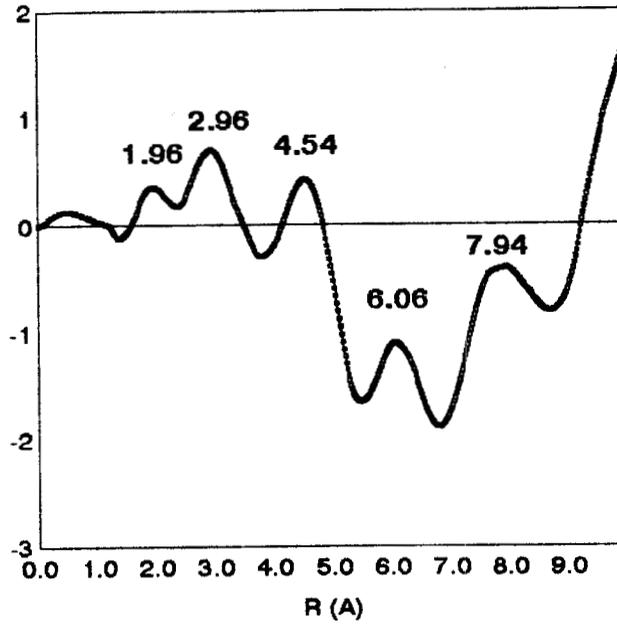


FIGURA A

SAT2/700

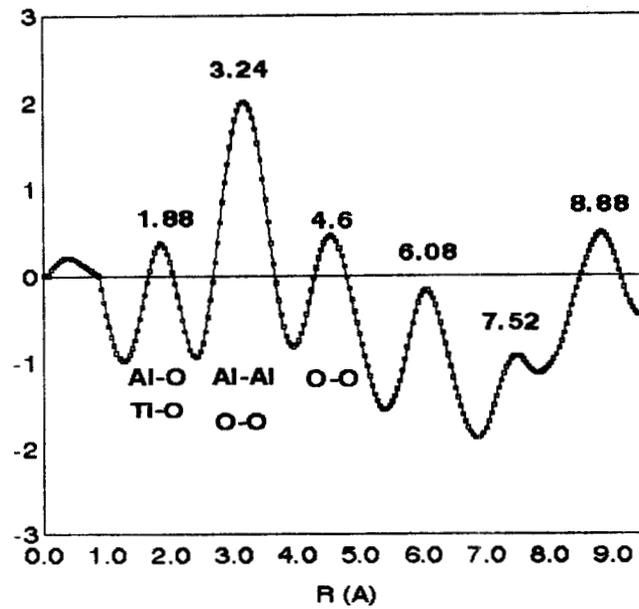


FIGURA B

Fig. 5.14. Evolución de la microestructura de la alúmina-titania (SAT2)

temperatura de calcinación, se puede deducir que la SAT2/500 presenta el menor orden estructural. Sin embargo, en la muestra calcinada a 700°C, figura 5.14 B, se observa que presenta el mayor orden estructural. Esto indica que el proceso de ordenamiento se ha iniciado. Cabe mencionar que no fue necesario calcular la FDR de la muestra SAT2/900, dado que en esta muestra se identificaron las fases puras de TiO<sub>2</sub>-rutilo y  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### 5.2.3.- Morfología e identificación de fases.

El estado de agregación, forma y tamaño de las partículas en los óxidos metálicos, cuya microestructura se estudió anteriormente, se estudió por microscopía electrónica de transmisión (MET), asimismo se obtuvieron los patrones de difracción electrónica de área selecta.

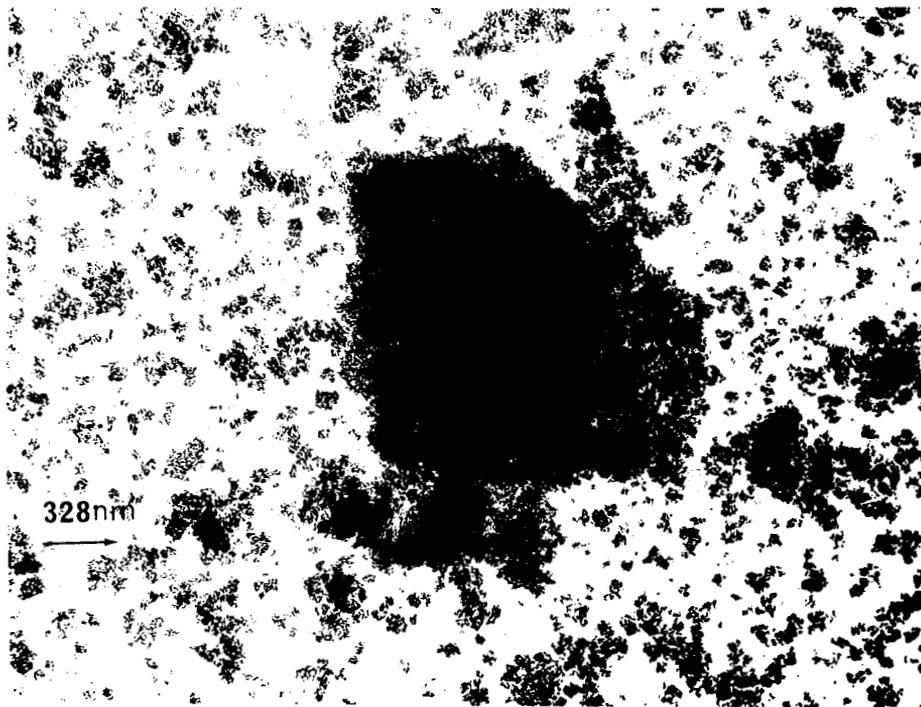
#### *Muestras calcinadas a 500°C.*

Las figuras 5.15 A y B corresponden a dos zonas representativas de la morfología de la muestra SA/500°C. La figura 5.15 A, muestra que el sólido está compuesto por nanopartículas del orden de 2-10 nm y, uniniéndose entre sí formando cadenas lineales y ramificadas las cuales a su vez, se interconectan, dejando espacios vacíos o poros de  $\approx$  2 nm (diámetro de poro), formándose así agregados o conglomerados porosos de tamaño y forma irregular no facetados, que van desde  $\approx$  30 nm hasta 1500 nm, es claro que predominan los agregados pequeños.

En este punto es importante destacar la terminología que se usará en adelante; se denomina como *partícula* a las unidades individuales sólidas del orden de nanómetros, y estas partículas al unirse entre ellas forman *aglomerados* ó *conglomerados*.

Las partículas en la muestra SA/500 no generaron patrones de difracción, lo que anteriormente fue observado por DRX, cabe mencionar que los patrones de DRX representan el promedio de la muestra, mientras que la difracción de electrones se obtiene de una pequeña zona selecta. Una amplificación mayor de los aglomerados típicos encontrados, se presenta en la figura 5.15 B, donde se observa y se puede medir más claramente tanto el tamaño de las partículas individuales como el tipo de agregados que forma, anteriormente descritos, pero adicionalmente se muestran agregados que no son porosos. Este estado de agregación es producto de las condiciones de síntesis: medio ácido, añejamiento en el líquido madre y a temperatura ambiente.

El estado de agregación representativo de la muestra SAT25/500 se presenta en las figuras 5.16 A y B. Se observan agregados compuestos de partículas de tamaño y forma regular de < 5 nm,



A



B

FIGURA 5.15. Imágenes de MET de dos zonas típicas A y B, de la muestra SA/500. La alúmina sigue siendo microcristalina y no genera patrón de difracción

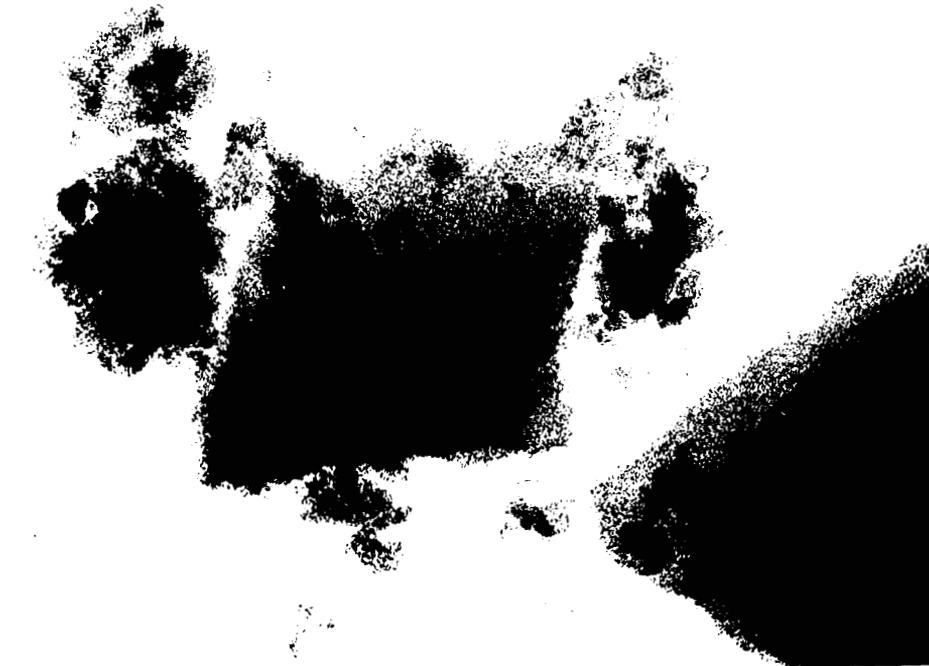
las cuales dejan espacios vacíos del orden de 2 nm, lo que se aprecia mas claramente en la figura 5.16 B. Estos agregados presentan una morfología del tipo de placa (figura 5.16 A), con bordes irregulares, lo que es una característica de un sólido no cristalino, esto se demostró al no generar un patrón de difracción de electrones, pero algunos aglomerados ya presentan bordes regulares. El tamaño de promedio de los agregados se estimó en aproximadamente 0.6-1.0 micrones. El estado de agregación, tamaño y forma de los aglomerados es claramente diferente respecto de la muestra SA/500, a pesar de que las condiciones de síntesis fueron las mismas.

En la muestra SAT10/500 se encontraron aglomerados facetados (de  $\approx 1000$  nm), precursores característicos de cristales (figura 5.17 A), compuesto de partículas del mismo tipo que en SAT25/500, pero en este caso las partículas están aglomeradas más densamente, por lo que existen menos espacios vacíos. Adicionalmente, existen aglomerados de aproximadamente 1 micrón, de forma irregular, porosos, los cuales estan formados por partículas claramente mayores que las observadas en SAT25/500, aproximadamente entre 2-4 nm, las cuales se unen entre sí generando poros de forma irregular del orden de 10-15 nm, figura 5.17 B. Si bien estos aglomerados no presentan patrones de difracción de electrones, por FDR se encontró que presentan un orden a corto alcance, menor que en SAT25/500, el estado de agregación de las partículas es más denso para esta concentración de TiO<sub>2</sub> (14 % peso).

Sin embargo, para la concentración de 44% peso de TiO<sub>2</sub>, SAT2/500, se presenta el menor orden estructural, y adicionalmente el estado de agregación de las partículas se ve claramente afectado (menos de 3 nm) en los aglomerados dejando una gran fracción de espacios vacíos ó poros formando plaquetas delgadas de forma y bordes irregulares no facetadas, esto se observa en las figuras 5.18 A y B.

#### *Muestras calcinadas a 700°C*

El estado de agregación típico de los polvos sol-gel calcinados a 700°C, se representa por la muestra SAT2/700, figura 5.19, donde se aprecia el mismo tipo de partículas que en la SAT2/500, pero el aspecto de aglomerado es un poco más denso apreciandose ya una cierta regularidad en algunos de los bordes, lo que indica que se ha iniciado el proceso de sinterización, y dado que estructuralmente son desordenados, como ya se mostró por DRX y FDR, el proceso de cristalización se inicia posterior al de sinterización. Adicionalmente, se encontraron conglomerados porosos, no facetados de morfología irregular, los cuales no presentan patrones de difracción electrónica de área selecta, lo que revela que el material continúa siendo amorfo.

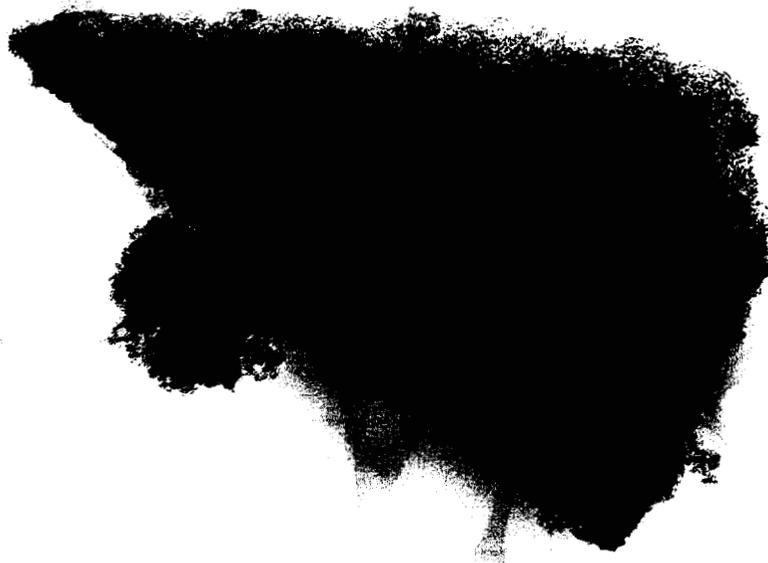


A



B

FIGURA 5.16.- Imágenes de MET de dos zonas típicas A y B, de la muestra SAT25/500. No genera patrón de difracción.



A



B

FIGURA 5.17. Imágenes de MET de dos zonas típicas A y B, de la muestra SAT10/500. No genera patrón de difracción.



A



B

FIGURA 5.18. Imágenes de MET de dos zonas típicas A y B, de la muestra SAT2/500. No presenta patrones de difracción.

---

**Muestras calcinadas a 900°C.**

La morfología de los óxidos calcinados a 900°C, SA/900, SAT25/900, SAT10/900 y SAT2/900, se presenta en las figuras 5.20, 5.21, 5.22 y 5.23 respectivamente. La muestra SA/900 está formada de conglomerados (figura 5.20), tipo placa de aproximadamente 950 nm, porosos de forma irregular no facetada del tipo de agregados encontrados en todas las muestras calcinadas a 700°C. Este estado de agregación contrasta con el mostrado por SA/500, además el tamaño de partícula creció hasta aproximadamente 10-20 nm, estas partículas al unirse entre ellas dejan poros de forma irregular de más de 10 nm de diámetro, y en el crecimiento de partícula se pierde una fracción de área superficial. Es claro que los pequeños conglomerados encontrados en SA/500, se han sinterizado formando conglomerados más densos. Los patrones de difracción de anillos que se presentan, se identificaron como  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (tarjeta 10-425), lo que resulta interesante a 900°C, y que no esté contaminada con las fases de mayor temperatura  $\delta$  ó  $\theta$ .

En la muestra SAT25/900 se observan dos tipos de agregados, ambos muy grandes (aproximadamente 1 micrón y semejantes a los de su precursor SAT25/500), uno de forma irregular facetada (se inicia la formación de un cristal), compuesto de partículas de aproximadamente 80 Å dejando espacios vacíos entre ellas (poros) (figura 5.21 A), y el otro de forma irregular no facetado y compuesto de partículas de mayor tamaño (>10 nm) pero mucho más separadas entre ellas (figura 5.21 B) dejando espacios vacíos de mayor tamaño (>10 nm), por lo que el sólido es de textura bimodal. Los patrones de difracción de electrones provenientes de estos agregados, son anillos (material policristalino) que coinciden con los patrones tanto de  $\delta$  como de  $\theta$  alúmina., esto es, a esta temperatura la alúmina es una mezcla de las dos fases. Los puntos que aparecen en algunos patrones corresponden a la fase rutilo del TiO<sub>2</sub>. Además, en la superficie de la Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se encontraron cristales perfectamente formados de TiO<sub>2</sub>-rutilo, de tamaño entre 53 nm (figura 5.21 A) y 130 nm, estos se distinguen de los conglomerados antes descritos, por ser más densos y presentan una forma geométrica hexagonal con bordes facetados. Cabe recalcar, que la fase rutilo no pudo ser identificado por difracción de rayos x, porque se conjugan varios factores, uno es que el contenido de rutilo es bajo (insuficiente incluso para detectar el calor que desprende al cristalizar, por DTA) y está en el límite de detección de la técnica; otro problema adicional es que el compuesto de mayor concentración es microcristalino desordenado y su patrón de difracción genera un fondo muy alto que enmascara las reflexiones de rutilo. La figura 5.21 B, es la amplificación de una zona del conglomerado de la figura 5.21A, y se hizo para mostrar el reticulado que forman las nanopartículas.

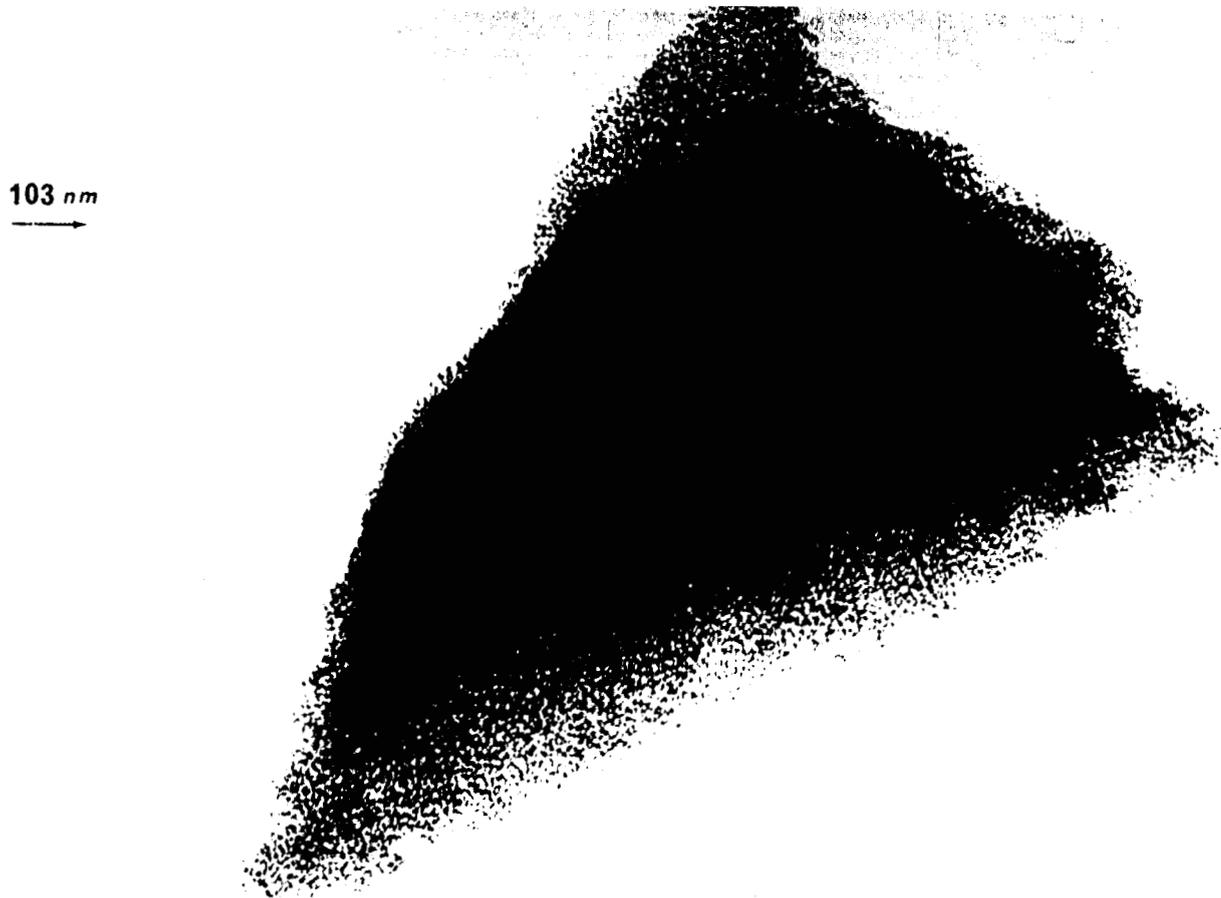


FIGURA 5.19.- Micrografía (MET) que muestra la morfología de un aglomerado típico de la muestra SAT2/700, y es representativo de la morfología de los polvos sol-gel calcinados a 700 °C, los cuales siguen siendo microcristalinos, no difractan.



FIGURA 5.20.- Micrografía (MET) que muestra la morfología de un aglomerado típico de la muestra SA/900. Su patrón de difracción, muestra que corresponde a la forma policristalina  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Este reticulado es representativo del que presentan todas las muestras, incluso a temperaturas de calcinación altas, si bien el tamaño de partícula y de los conglomerados han crecido.

La morfología de la muestra SAT10/900, figuras 5.22 A y B, es diferente respecto de SAT25/900, una gran fracción de las partículas de SAT10/500 coalescen generando partículas de mayor tamaño ( $\approx$  6-10 nm) y de forma irregular, se aprecia que todavía queda un fracción de espacios vacíos. Sin embargo, la mayor parte de la muestra esta formada por grandes aglomerados no porosos. Los patrones de difracción que provienen de estos aglomerados son de anillos, indicando que la muestra es policristalina, y corresponden a la mezcla de las formas de alta temperatura  $\delta$  y  $\theta$  de la alúmina. Adicionalmente se encuentran grandes cristales de TiO<sub>2</sub>-rutilo (tarjeta 21-1276) libres, de  $\approx$  300 nm de largo por 170 nm de ancho (figura 5.22 A). Estos cristales contribuyen con puntos al patrón de anillos, esto se observa claramente en el patrón de la figura 5.22A.

En la muestra de mayor contenido de TiO<sub>2</sub>, SAT2/900, se aprecian claramente dos fases cristalinas separadas. La primera fase cristalina se presenta en la figura 5.23 A, y corresponde al TiO<sub>2</sub>-rutilo, el cual a esta temperatura ya ha pasado por el proceso de segregación, nucleación y cristalización primaria, y en esta temperatura se encuentra en la etapa de crecimiento de grano. El crecimiento de grano se está llevando a cabo mediante el proceso de recristalización secundaria ó anormal, que consiste en el crecimiento exagerado de algunos granos los cuales siguen creciendo a expensas de cristales pequeños (62), por lo que existe una amplia distribución de tamaño de cristal (mayores de 50 nm), esto se observa claramente en la figura 5.23 A. Los patrones de difracción representados por el patrón que se presenta en la figura 5.23 B, es clásico de una muestra policristalina pero con cristales perfectamente definidos y orientados al azar. Proviene de ambas fases rutilo (figura 5.23 A) y  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (figura 5.23 B). Además se aprecia como en algunas fronteras de grano se ha iniciado la difusión del material y este proceso se suspendió al enfriar la muestra. La forma en que están creciendo los granos de rutilo es la observada en la transición anatasa-rutilo en el TiO<sub>2</sub> puro, es decir a partir de la cristalización de rutilo ya no hay interacción con la  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y el crecimiento de grano de rutilo se acelera, lo mismo sucede con la  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, de tal manera que a la temperatura de reacción entre ellos, el tamaño de grano es muy grande, perdiéndose de esta manera la ventaja ó el potencial del método sol-gel, de obtener polvos con nanopartículas, este resultado coincide con lo reportado previamente por Woignier (95). La segunda fase cristalina que

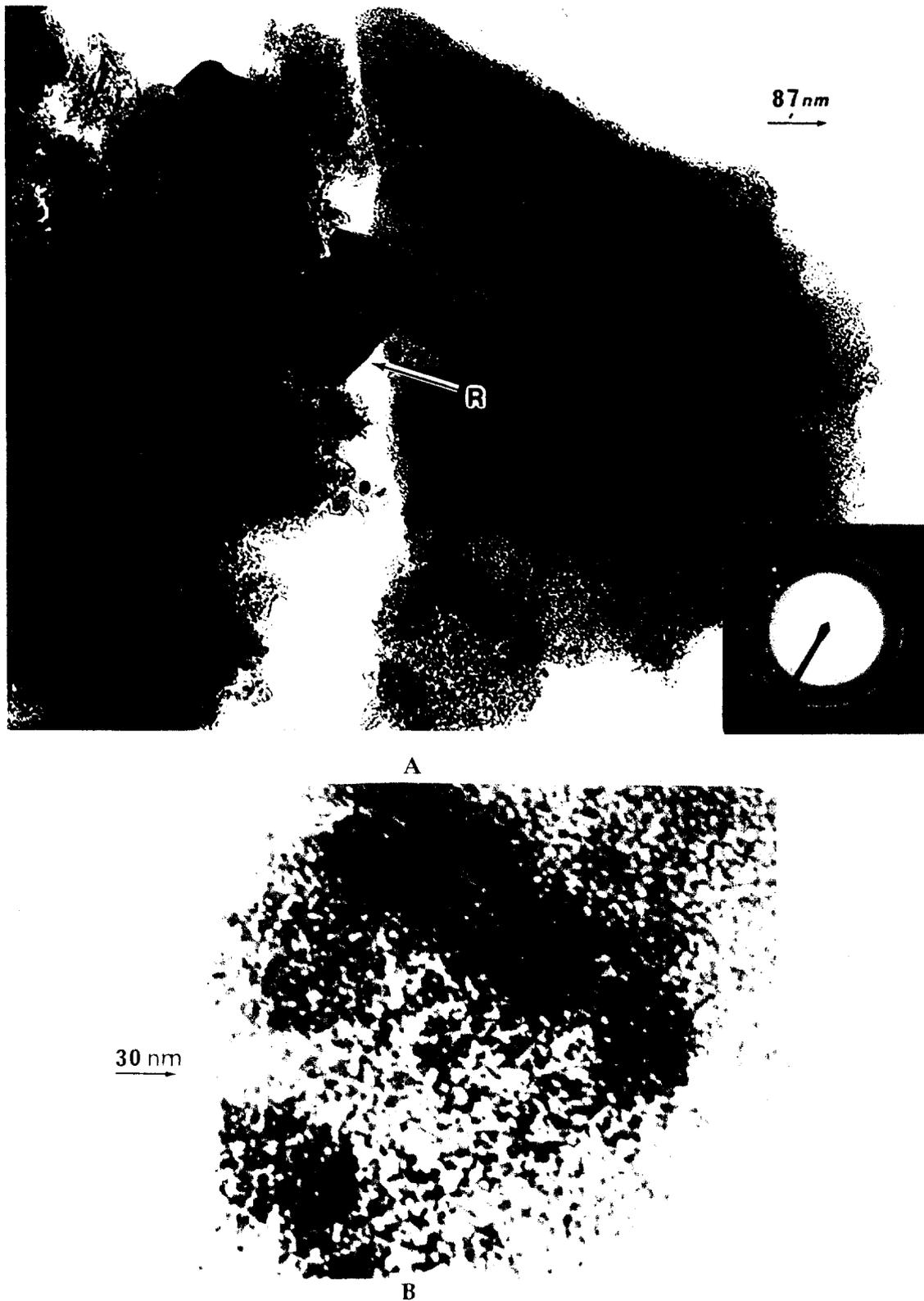


FIGURA 5.21.- Estado de agregación por MET de SAT25/900, A) Aglomerados porosos y policristalinos (patrón de difracción de anillos) de las formas  $\delta$  y  $\theta$ -alúmina, más cristales de rutilo, y B) Manera en que se interconectan las partículas para generar un aglomerado poroso.

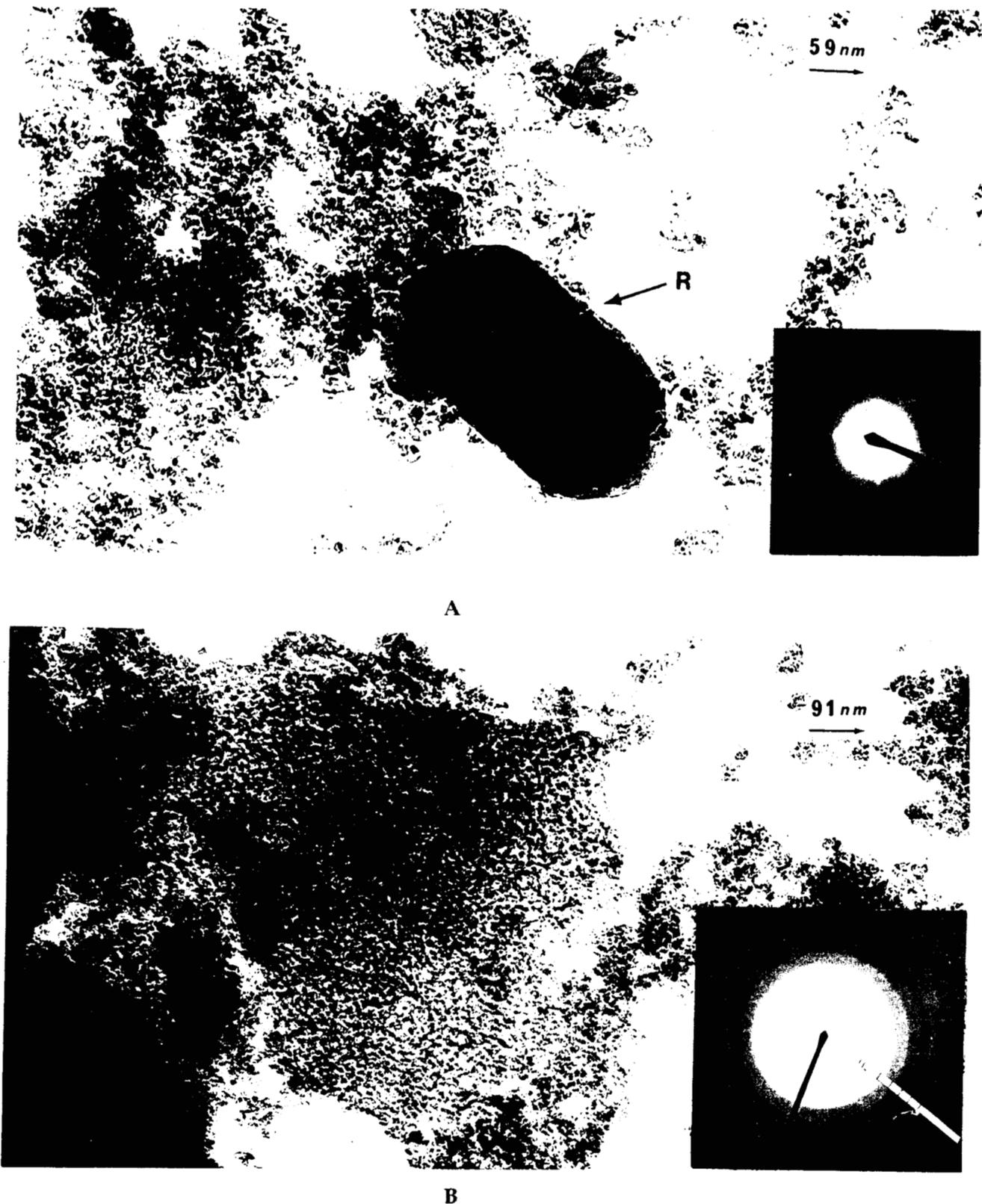
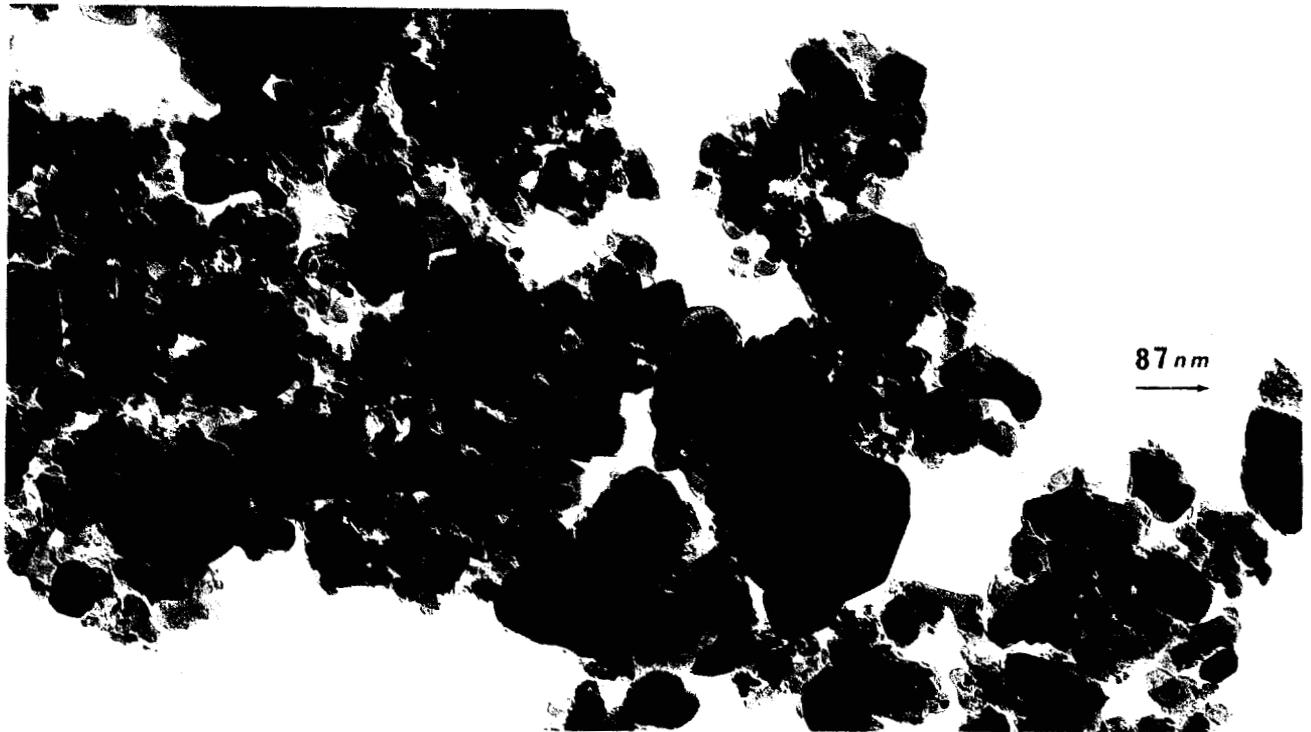
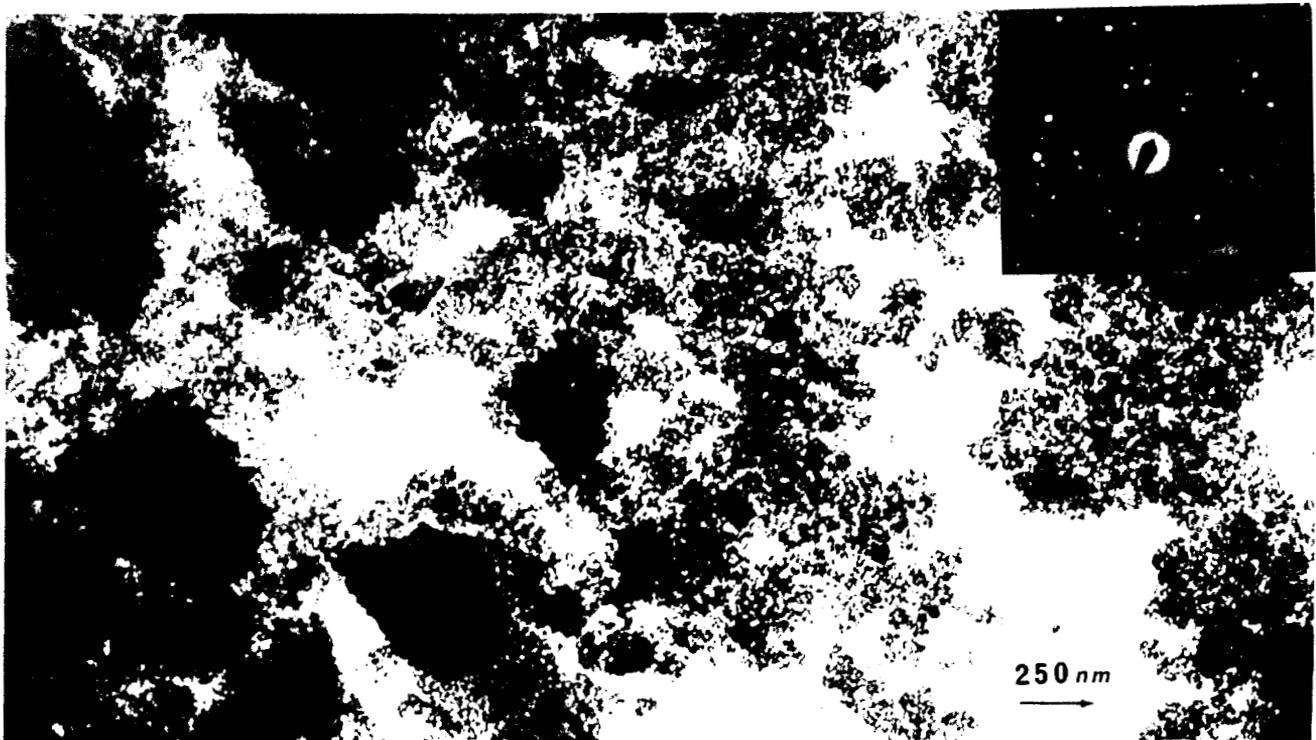


FIGURA 5.22. Estado de agregación por MET de SAT10/900, A) Aglomerados porosos de la mezcla de  $\delta$  y  $\theta$ -alúmina y un cristal de rutilo (su patrón de difracción de puntos), B) Aglomerados típicos de la mezcla de  $\delta$  y  $\theta$ -alúmina, patrón de anillos



A



B

FIGURA 5.23.- Estado de agregación por MET de SAT2/900, A) Conglomerado de cristales de rutilo, B) Conglomerados de cristales de  $\alpha$ -alúmina porosos y no porosos, el patrón de difracción corresponde a ambas fases, rutilo y  $\alpha$ -alúmina..

se presenta en la figura 5.23 B, es notable el hecho de que su morfología sigue siendo la observada en la SAT10/900, con la diferencia de que las partículas han sinterizado de tal manera que ahora son del orden de 25 nm ó más, y han cristalizado en  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, pero no están facetadas, contrastando con la forma de los cristales de rutilo. En el estado de agregación de la  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, aún se observan macroporos, esto coincide con lo reportado para la  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pura (25). El crecimiento de grano y la sinterización, van retrasados con respecto al de rutilo, pero se está llevando a cabo mediante el proceso de recristalización secundaria, como si fuese una fase aislada lo que implica que el rutilo no está afectando su crecimiento.

### 5.3.- PROPIEDADES SUPERFICIALES DE LOS ÓXIDOS.

La evolución del área específica superficial y la porosidad interna en el curso de la descomposición térmica de los hidróxidos de aluminio ha recibido una gran atención, al igual que los cambios estructurales. En cuanto al mecanismo de deshidroxilación, Feitknecht (101) consideró la difusión de protones como el paso inicial. Freund (102) señaló que la disociación térmica del hidroxilo no es la fuente de protones, según la reacción:



La vibración lineal del OH ocurre cerca de 3700 cm<sup>-1</sup>, el equivalente térmico como temperatura de excitación es de  $\approx 5500\text{K}$  para este estado de vibración. Esta es alrededor de un orden de magnitud más grande que la temperatura máxima de deshidroxilación para Al(OH)<sub>3</sub>. Freund asume que en el rango de temperatura en el cual ocurre la deshidroxilación, los niveles de energía de los estados protonados simples y dobles del ion OH son suficientemente anchos, y traslapan suficientemente, para permitir el intercambio de protón entre los OH adyacentes mediante un proceso de tunelamiento inelástico. Las moléculas de H<sub>2</sub>O formadas mediante este mecanismo difunden hacia afuera de la celda mediante vacancias aniónicas, Freund argumenta que la deshidroxilación completa del hidróxido de aluminio no es posible a temperaturas bajas y moderadas y que la velocidad de descomposición debe bajar después de que dos tercios de los iones OH han sido removidos. Rouquerol et al. (91) también propusieron la eliminación de agua via "un proceso por pasos". Ellos consideran "canales estructurales" en la celda de la gibsite, lo que se origina por la superposición de los hidroxilos octaédricos vacantes en la dirección del eje-c. A altas velocidades de descomposición los planos (001) entre las dos capas de octaedros son también sitios preferenciales para la eliminación del agua.

Es importante decir que las propiedades de textura, área superficial, diámetro de poro y porosidad, se midieron en los óxidos de transición a las temperaturas de 500°C, 700°C y 900°C. Sin embargo, la acidez (medida por IR-termodesorción de piridina, cloración y TPD-NH<sub>4</sub>), la basicidad (medida por TPR-CO<sub>2</sub>) y la actividad catalítica en la deshidratación de isopropanol, se evaluaron solamente en los óxidos de transición calcinados a 500°C.

### **5.3.1.- Area específica y porosidad.**

El área superficial que desarrollan los geles SA, SAT25, SAT10 y SAT2, en función de la temperatura de calcinación, se presenta en la figura 5.24. Se observa que el área superficial, en los óxidos calcinados a 500°C, respecto de la alúmina pura, SA/500, aumenta ligeramente con el contenido de 6% peso de TiO<sub>2</sub> (SAT25/500), pero en la composición de 14 % peso (SAT10/500) disminuye. En contraste la muestra estequiométrica, SAT2/500, desarrolla la mayor área. Aparentemente, el incremento en el área superficial se debe a que al incorporarse el TiO<sub>2</sub> en el gel de alúmina, evita que se formen grandes lamelas y en su lugar se produzca una textura, compuesta de agregados reticulados desordenados no facetados, altamente porosos y estructuralmente amorfos, como se mostró en la figura 5.18. Sin embargo, este tipo de texturas son térmicamente inestables debido a que la energía superficial de las nanopartículas partículas es muy alta y rápidamente empiezan a sinterizar perdiendo microporosidad y generando meso y macro porosidad, por lo tanto el área superficial disminuye. Esto se observa en las muestras calcinadas a 700°C, donde la muestra que porcentualmente pierde más área es la de mayor contenido de TiO<sub>2</sub>, la SAT2/700 con 33%, y la pérdida de área disminuye a medida que disminuye el contenido de titanio, las que menos pierden son la SAT25/700, SAT10/700 y SA/700.

Este comportamiento se acentúa, cuando la temperatura de calcinación se incrementa a 900°C. En esta temperatura el área superficial es inversamente proporcional al contenido de titanio, pero, el área superficial de SA/900 y SAT25/900 prácticamente no cambia. Esto está relacionado directamente con su estado de agregación, el cual fue muy semejante, y cabe resaltar que la porosidad de SAT25/900 es generada por la alúmina, dado que el TiO<sub>2</sub> se ha segregado y cristalizado en rutilo, lo cual se repite en SAT10/900 y SAT2/900.

## SUPERFICIE ESPECIFICA (BET)

### ADSORCION DE N<sub>2</sub>

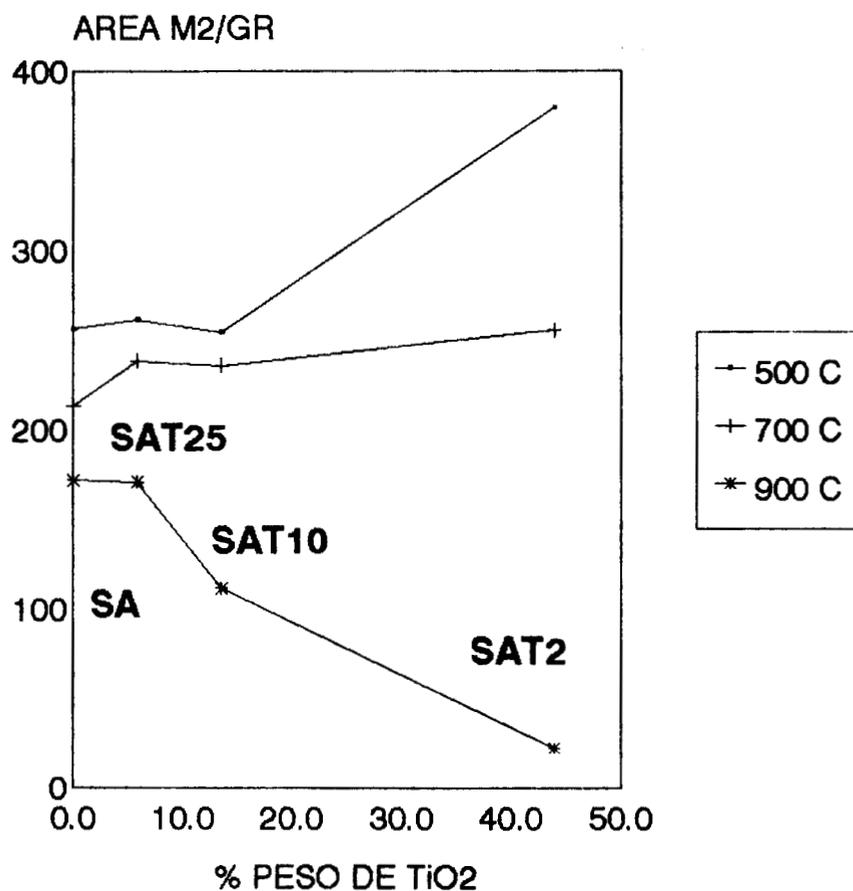


FIGURA 5.24.- Area superficial, medida por BET, desarrollada por la alúmina (SA) y los óxidos mixtos de alúmina-titania (sol-gel), en función del contenido de titanio y la temperatura de calcinación.

### 5.3.2.- Naturaleza química de la superficie.

#### *Fijación de cloro.*

En este trabajo, por el tipo de muestras y el pretratamiento al que fueron sometidas las, es de esperarse que los sitios ácidos sean preferentemente sitios tipo Lewis. Las isotermas de fijación de cloro de las muestras SAT25/500, SAT10/500 y SAT2/500 se presentan en la figura 5.25. La forma de las isotermas es básicamente la misma, por lo que, se puede inferir que la cinética de la reacción del CCl<sub>4</sub> sobre la superficie de los óxidos mixtos es semejante. Sin embargo, el aumento total de peso a 170 minutos, donde se supone que se alcanzó el equilibrio, se debe a la cantidad de cloro retenido. Se observa un aumento en la cantidad de cloro retenido a medida que el contenido de TiO<sub>2</sub> se incrementa. Así, en la muestra SAT25/500 el aumento de peso es de un 3.8%, y se incrementa a 5.7% en la SAT10/500 y finalmente la mayor retención de cloro (7.096%) se registra en la muestra de mayor contenido de TiO<sub>2</sub>, SAT2/500.

Con el aumento de peso por fijación de cloro y considerando que en la reacción de cloración se fijan 4 átomos de cloro y se eliminan dos átomos de oxígeno, el factor estequiométrico queda como:

$$4 \text{ Cl-fijados/Cl fijado - Oxígeno removido} = 1.3$$

Usando este factor estequiométrico se calcula el número de miligramos de Cl por gramo de muestra, posteriormente se incorpora el valor del área superficial y se determina el número de átomos de cloro fijados por unidad de área (m<sup>2</sup> y Å<sup>2</sup>). Los resultados se presentan en la tabla 5.1, la cantidad de cloro retenida por gramo aumenta rápidamente con el contenido de TiO<sub>2</sub>, pero el número de átomos de Cl fijados por unidad de área no se incrementa con la misma intensidad con el contenido de titanio, de 3.212 at-Cl/100 Å<sup>2</sup> (SAT25/500) a 4.135 at-Cl/100 Å<sup>2</sup> (SAT2/500). Este comportamiento sugiere que, el efecto de la incorporación del titanio en la alúmina parece estar más relacionado con la generación de sitios superficiales para la fijación de cloro, que en el aumento en el área superficial.

## ISOTERMA DE CLORACION TEMP. 200 C

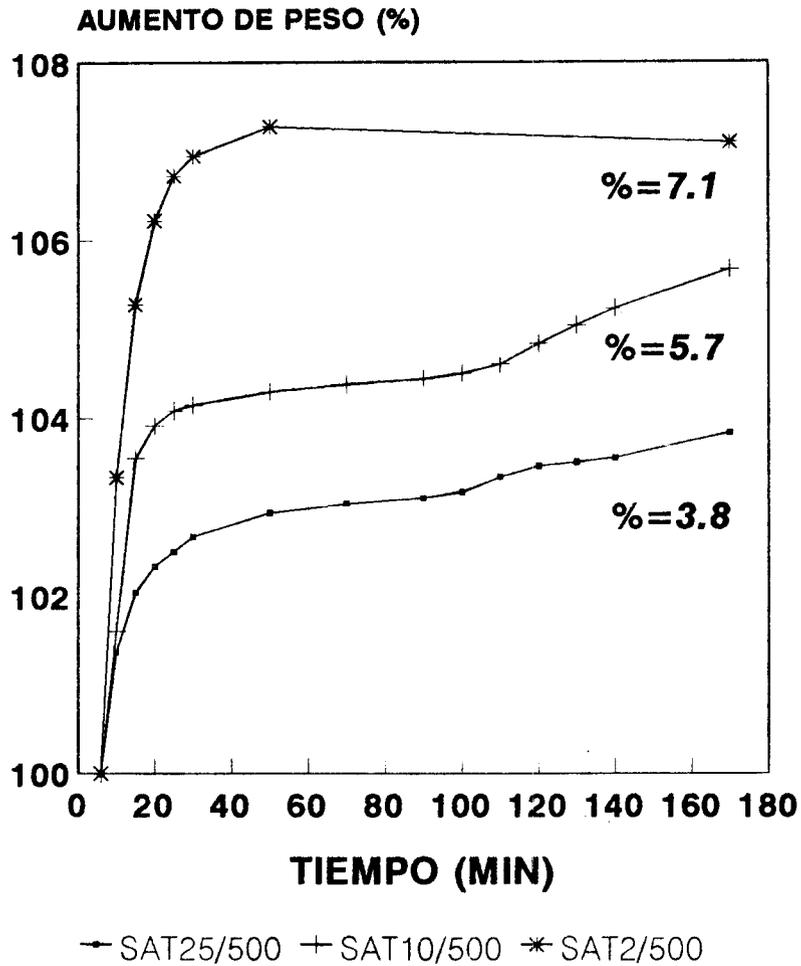


FIGURA 5.25.- Isotermas de cloración realizadas a 200°C en óxidos mixtos de alúmina-titania (sol-gel) calcinados a 500°C

TABLA 5.1.- Cloro fijado a 200°C en las muestras sintetizadas por sol-gel a temperatura ambiente.

| Muestra   | TiO <sub>2</sub> % peso | Area (m <sup>2</sup> /g) | mg-Cl/g | at-Cl/m <sup>2</sup> | at-Cl/100 Å <sup>2</sup> |
|-----------|-------------------------|--------------------------|---------|----------------------|--------------------------|
| SA/500    | 0                       | 257.0                    | 17.8    | 0.067                | 1.11                     |
| SAT25/500 | 6.0                     | 262.0                    | 49.4    | 0.19                 | 3.21                     |
| SAT10/500 | 14.0                    | 250.0                    | 74.1    | 0.28                 | 4.76                     |
| SAT2/500  | 44.0                    | 380.0                    | 92.25   | 0.24                 | 4.13                     |
| ST/500    | 100                     | 87.0                     | 24.6    | 0.28                 | 4.77                     |

### Acidez superficial

#### Termodesorción de Piridina.

La piridina es una base más fuerte que el Cl<sup>-</sup> pero menos que el NH<sub>3</sub>. Además de la piridina se han usado otras moléculas prueba en la medición de acidez via TPD (termodesorción programada). La molécula exacta usada como adsorbato para caracterizar la acidez de un sólido via TPD, depende fuertemente de la fuerza ácida del sólido que será examinado y del tamaño de la molécula prueba. Una complicación adicional en el estudio de materiales con una gran fuerza ácida, es que la molécula prueba puede reaccionar con el material dando una variedad de productos. En la tabla 5.2 se lista un número de bases prueba las cuales pueden ser adecuadas para realizar TPD.

El tamaño de la molécula de piridina es muy grande en comparación con el Cl<sup>-</sup> y el NH<sub>3</sub>. Una sola molécula puede ocupar varios sitios ácidos al adsorberse, si bien no se puede considerar como una medida absoluta de acidez, presenta la ventaja de que se adsorbe o se coordina de diferente manera en los sitios ácidos Bronsted que en los tipo Lewis, por lo que absorbe diferente longitud de onda en el infrarrojo, permitiendo distinguir entre el tipo de sitios ácidos. La fuerza de estos sitios ácidos se evalúa midiendo la cantidad de piridina que permanece adsorbida en el sólido en función de la temperatura (103,104).

Tabla 5.2.- Algunas moléculas "bases" prueba, para la medición de la acidez (105).

|             |                 |                                   |
|-------------|-----------------|-----------------------------------|
| Base fuerte | NH <sub>3</sub> | Mide todos los sitios             |
| ↓           | Piridina        | ↓                                 |
|             | Butilamina      |                                   |
|             | Metilfosfinas   |                                   |
|             | Agua            |                                   |
|             | Alcoholes       |                                   |
|             | Fenoles         |                                   |
|             | Alquenos        |                                   |
| ↓           | Alcanos         | ↓                                 |
| Base débil  |                 | Medición de sitios ácidos Fuertes |

Los espectros de IR de la piridina adsorbida sobre la superficie de SA/500 y ST/500 (TiO<sub>2</sub>, TIP4 calcinado a 500°C), a temperatura ambiente, 100°C, 200°C, 300°C, 400°C y 500°C se encuentran graficados en la figura 5.26 A y B, respectivamente. Se observa que en SA/500, figura 5.26 A, están presentes tres bandas en 1443, 1487 y 1591 cm<sup>-1</sup> pertenecientes a la vibración C=C del anillo aromático de la piridina. Estas bandas son características de la piridina enlazada con sitios ácidos tipo Lewis; además se observan trazas de la banda de alrededor de 1540 cm<sup>-1</sup> la cual es característica de sitios ácidos Bronsted. La cantidad de piridina que permanece adsorbida por encima de los 200°C se reduce notablemente, por lo que la gran mayoría de sitios ácidos Lewis están por debajo de los 200°C. Pero, aún a 500°C existen sitios ácidos Lewis y las trazas de la banda de 1540 cm<sup>-1</sup> está presente. En ST/500 se detectan las mismas bandas de vibración de la piridina, ligeramente corridas como se puede ver en la figura 5.26 B, por lo que existen solamente sitios ácidos tipo Lewis. Dado que a 500°C todavía está presente una gran cantidad de piridina, estos sitios se pueden clasificar como fuertes. Resulta notable el hecho de que el TiO<sub>2</sub> quimisorba mucha más piridina que SA/500, esto se nota porque la escala de la gráfica 5.26 B está al doble de la 5.26 A.

El comportamiento de la termodesorción de piridina en las muestras SAT25/500, SAT10/500 y SAT2/500 se presenta en las figuras 5.27A, B y C, respectivamente. La intensidad y posición de las bandas de absorción correspondientes a la piridina fijada en sitios Lewis de la muestra SAT25 (figura 5.27 A), es muy semejante a lo observado en la SA/500, por lo que se puede decir que la naturaleza y cantidad de sitios es del mismo orden. De manera global la muestra SAT10/500, figura 5.27, es la que adsorbe la mayor cantidad de piridina, es decir es la más ácida.

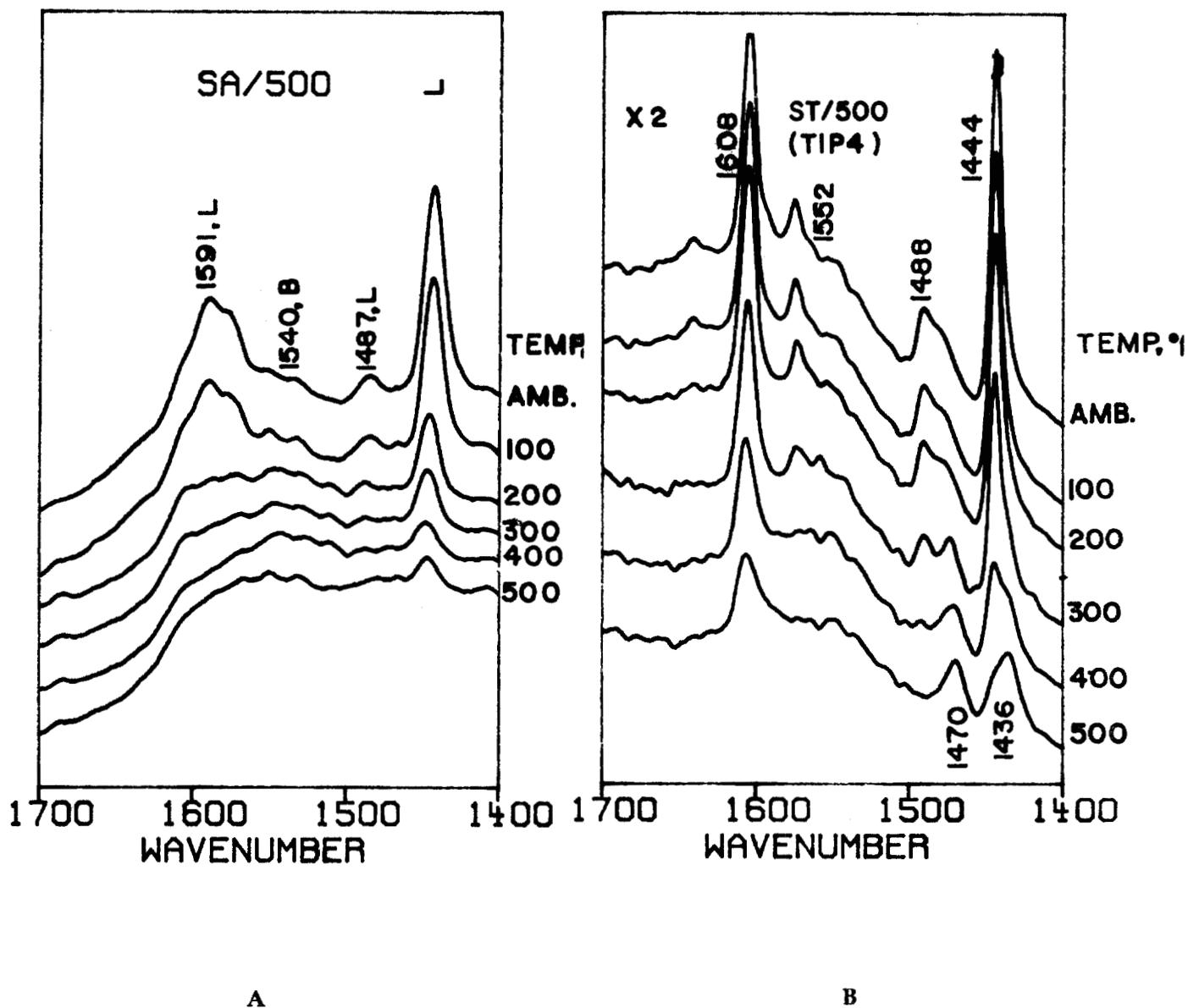


FIGURA 5.26.- Espectros de IR en la termodesorción de piridina, A) Alúmina pura calcinada a 500°C (SA/500), B) TiO<sub>2</sub>-anatasa calcinada a 500°C (ST/500).

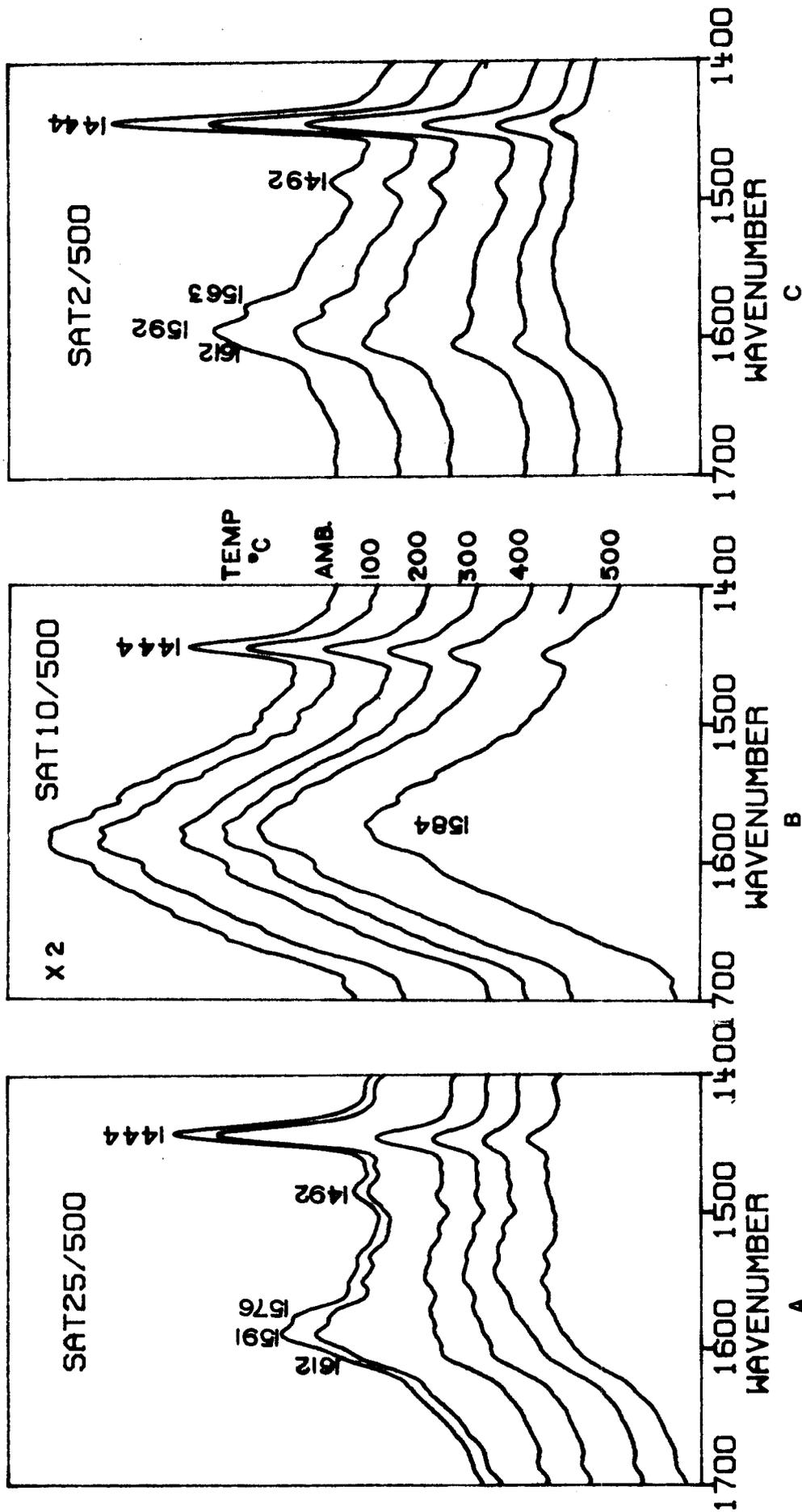


FIGURA 5.27.- Espectros de IR de la piridina que permanece adsorbida durante su evacuación a diferentes temperaturas sobre: A) SAT25/500, B) SAT10/500 y C) SAT2/500.

Además presenta un gran número de sitios ácidos fuertes, dado que a 500°C casi toda la piridina permanece adsorbida. Resulta interesante el hecho de que las bandas 1487, 1591 y 1540 cm<sup>-1</sup>, las cuales parecen perfectamente definidas en las muestras restantes, en esta muestra estén convolucionadas, esto puede deberse a la manera de como estén enlazadas las moléculas de piridina al sólido y al efecto térmico, el cual se manifiesta como corrimiento en la posición de las bandas. Cabe aclarar que las gráficas están a la misma escala de tal manera que puedan compararse directamente excepto la gráfica de SAT10, en la cual fue necesario duplicar la escala porque adsorbió más piridina que las muestras restantes. La gráfica 5.27 C muestra claramente como SAT2/500 adsorbe menos piridina que la SAT10/500 pero es mayor que las SAT25/500 y SA/500, las bandas están bien definidas especialmente la banda de 1443 cm<sup>-1</sup>. En la temperatura de 500°C aún están presentes las bandas 1443 cm<sup>-1</sup> y 1591 cm<sup>-1</sup>, lo que indica que hay sitios ácidos Lewis fuertes.

#### *Termodesorción de Amoniac y CO<sub>2</sub>.*

Otra medida del número total de sitios ácidos (débiles y fuertes) así como la fuerza de estos sitios se realiza mediante la termodesorción de amoniaco, el cual es una base más fuerte que la piridina. Además, se titularon el número total sitios básicos así como su fuerza haciendo uso de la molécula sonda CO<sub>2</sub>. La acidez total se reporta como el número de milimoles totales de amoniaco desorbidas por encima de 200°C (para evitar la fisorción). La fuerza ácida de los sitios se relaciona con la temperatura en la cual un pico de desorción de NH<sub>3</sub> pasa por un máximo, esto es, a esta temperatura se suministra la energía necesaria para romper el enlace que forma el NH<sub>3</sub> con el sitio ácido del soporte. Mientras que el área bajo la curva, está relacionada con el número de sitios, de ese valor de fuerza ácida.

La basicidad total es el número de milimoles de CO<sub>2</sub> desorbidas por encima de la temperatura ambiente, la fuerza de los sitios se relaciona con la desorción de CO<sub>2</sub> en función de la temperatura. En la tabla 5.3 se reportan los valores de acidez total, basicidad total, y la relación de ellos. En las figuras 5.28 y 5.29 se presentan los espectros completos de desorción de NH<sub>3</sub> y CO<sub>2</sub> respectivamente, como función de la temperatura (están graficados a la misma escala por lo que las intensidades de desorción se pueden comparar directamente).

En la SA/500 están balanceados el número de sitios ácidos y básicos, dado que la relación es 0.94, tabla 5.2. En su espectro de TPD-NH<sub>3</sub> se encuentra un ligero máximo en 300°C, se puede

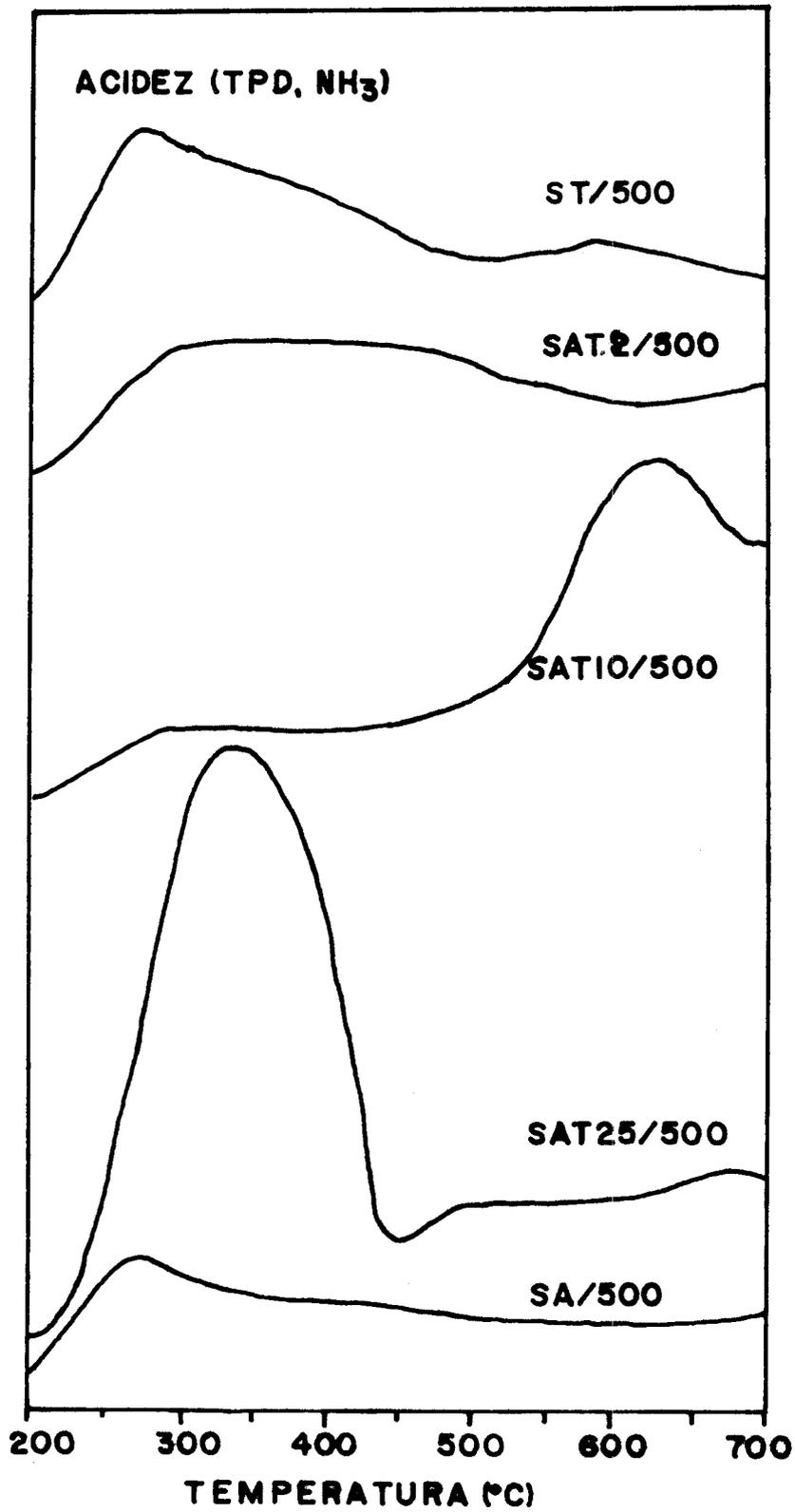


FIGURA 5.28.- Espectros de termodesorción programada de amoníaco (TPD), de las muestras SA/500, SAT25/500, SAT10/500, SAT2/500 y ST/500.

atribuir a sitios ácidos débiles, sin embargo el amoniaco se desorbe gradualmente hasta los 700°C, lo que indica que hay una distribución muy amplia de sitios con fuerza muy semejante (figura 5.28). La termodesorción de CO<sub>2</sub> (figura 5.29) muestra un máximo a 100°C, lo que se puede relacionar con sitios básicos débiles, a partir de este punto el CO<sub>2</sub> se desorbe en la misma forma que lo hizo el amoniaco, si bien a 600°C aparece un ligero máximo. Por lo que la fuerza de los sitios ácidos y básicos es semejantes.

La muestra SAT25/500 presenta el valor máximo de acidez total y la basicidad disminuye con respecto a la SA/500, así mismo la relación ácido/base = 1.76 es el valor máximo obtenido. Pero la fuerza de estos sitios ácidos es débil, como lo demuestra el espectro de termodesorción en el cual se aprecia que prácticamente todo el amoniaco se desorbe entre 200°C y 400°C (figura 4.5.28). El espectro de termodesorción de CO<sub>2</sub> (figura 5.29), muestra que la fuerza de los sitios básicos está en el mismo rango que los sitios ácidos.

La mayor acidez que se observó por termodesorción de piridina fue en la muestra SAT10/500. En contraste, la acidez total medida por termodesorción de NH<sub>3</sub> indica que es menor que en la muestra SAT25/500 así como también la basicidad total, si bien la relación ácido/base = 1.74 esta muy cercana. Sin embargo, a diferencia de la SAT25/500, en la muestra SAT10/500 los sitios ácidos son fuertes (fig. 5.28), de hecho es la única muestra que presenta sitios fuertes, en contraste sus sitios básicos son débiles, si bien en su espectro se aprecia que a los 600°C se inicia un nuevo pico de desorción (fig. 5.29).

La menor acidez total la presenta la muestra SAT2/500, en la cual se obtiene la mayor basicidad total, por lo tanto el valor menor en la relación ácido/base=0.55. Además, estos sitios ácidos son principalmente débiles al igual que los sitios básicos.

Resulta interesante el hecho que el TiO<sub>2</sub>-anatasa (sol-gel, ST/500, TIP4), en comparación con la alúmina (SA/500), presenta una acidez y basicidad mayor, pero la relación ácido/base es menor. Por lo que resulta evidente que los valores de acidez y basicidad totales, así como la fuerza ácida y básica de los sitios, presentes en los óxidos mixtos Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>, no son lineales con el contenido de TiO<sub>2</sub>. Esto, es una evidencia de que estos óxidos están formando, a esta temperatura, un real óxido metálico mixto, y que no son pequeños cristales de TiO<sub>2</sub>, invisibles a los rayos x, altamente dispersos en una matriz de alúmina como se ha reportado (19).

La tendencia de la acidez total de los óxidos mixtos indica que, ésta disminuye cuando se incrementa el contenido de TiO<sub>2</sub>, pero si comparamos la acidez total respecto de la acidez de la

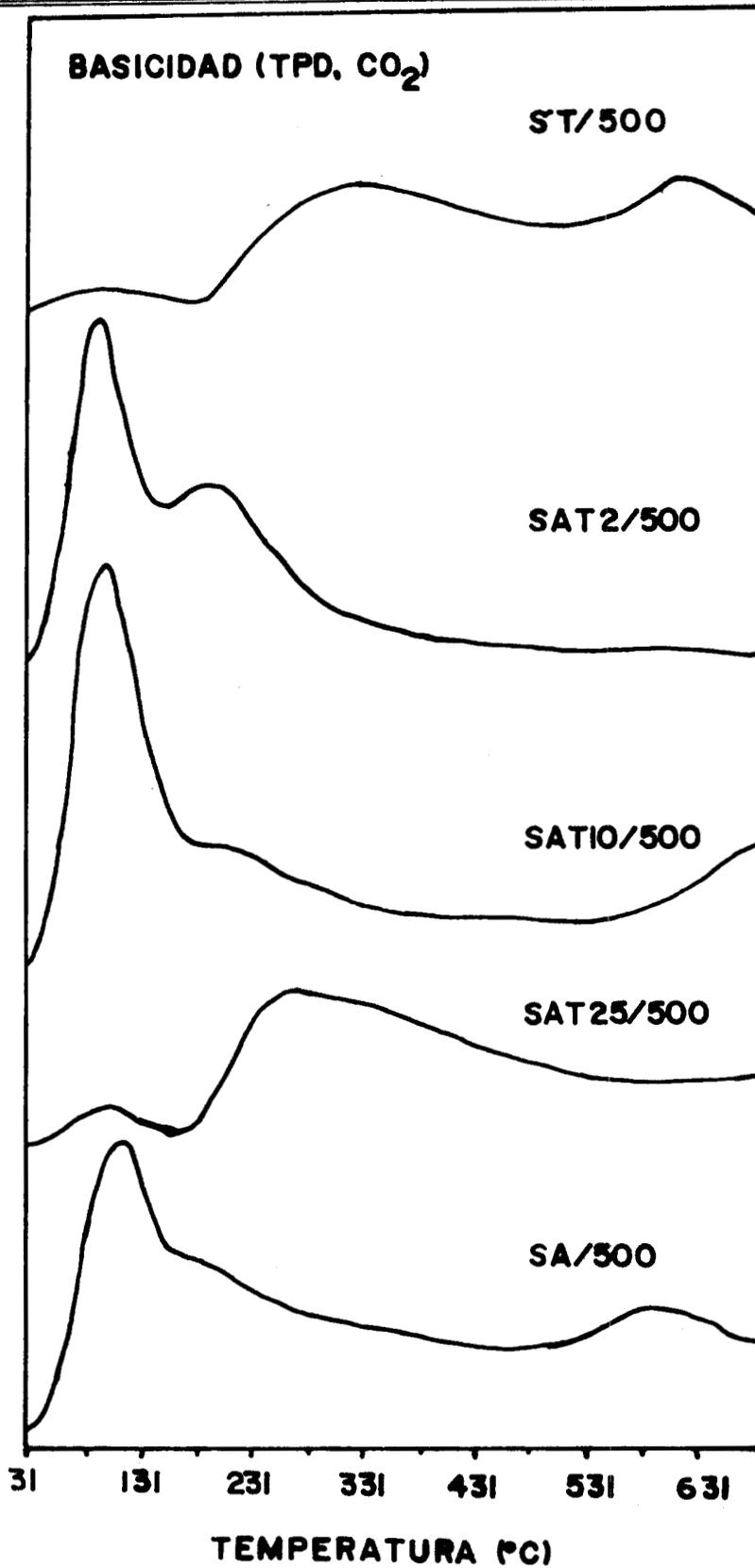


FIGURA 5.29.- Espectros de la termodesorción programada de CO<sub>2</sub> (basicidad), de las muestras SA/500, SAT25/500, SAT10/500, SAT2/500 y ST/500.

alúmina pura, SA/500, encontramos que la acidez se incrementa casi en un 100% al agregarle una cantidad igual a 6% de TiO<sub>2</sub> y aún la muestra SAT10/500 presenta una acidez mayor que SA/500, pero en el óxidos de mayor contenido de TiO<sub>2</sub> la acidez es menor que en la alúmina. La basicidad total se comporta diferente, al adicionar 6% (SAT25/500) y 14% (SAT10) disminuye respecto de la alúmina pura, pero en la muestra de mayor contenido de TiO<sub>2</sub> (SAT2/500) se incrementa con respecto a la SAT10/500.

Tabla 5.3.- Relación de acidez/basicidad total, medidas por termodesorción de amoniaco y CO<sub>2</sub> respectivamente.

| MUESTRA   | ACIDEZ TOTAL |                   | BASICIDAD TOTAL |                   | RELACIÓN |
|-----------|--------------|-------------------|-----------------|-------------------|----------|
|           | mmoles/g     | mm/m <sup>2</sup> | mmoles/g        | mm/m <sup>2</sup> |          |
| SA/500    | 530.76       | 2.065             | 565.85          | 2.2               | 0.94     |
| SAT25/500 | 922.36       | 3.52              | 522.5           | 1.99              | 1.76     |
| SAT10/500 | 838.25       | 3.353             | 480.59          | 1.92              | 1.74     |
| SAT2/500  | 476.3        | 1.253             | 869.33          | 2.29              | 0.55     |
| ST/500    | 753.77       | 8.66              | 841.73          | 9.67              | 0.89     |

#### 5.4.- PROPIEDADES CATALITICAS.

La reacción de deshidratación de isopropanol requiere de sitios menos ácidos que los que se requieren para catalizar las reacciones de isomerización esquelética de alquenos y alcanos (ver tabla 5.2), por lo que se puede esperar que la actividad de la deshidratación de isopropanol esté más relacionada con el número total de sitios ácidos.

##### 5.4.1.- Deshidratación de isopropanol.

La reactividad de los óxidos puros, SA/500 y ST/500, y óxidos mixtos SAT25/500, SAT10/500 y SAT2/500, en la descomposición de isopropanol, se reporta en forma de rapidez específica,  $-r_A$  (moles/gr.seg), figura 5.30, de la formación de propileno en función de la temperatura de reacción. En la figura 5.31 se gráfica la  $(-r_A)$  dividida por el área específica (moles/m<sup>2</sup>.s) en

función de la temperatura de reacción. Finalmente se calculó la constante de velocidad  $k$  (lt/gcat.s) considerando que, la reacción de deshidratación es de primer orden en el rango de temperatura estudiado y, se gráfica en forma de Arrhenius, figura 5.32, se observa que en todas las muestras en el rango de temperatura se sigue la ley de Arrhenius, de tal manera que de la pendiente se calcula la energía de activación, como sigue:

$$k = A \exp (-E/RT) \quad (5.3)$$

de donde, a partir de la gráfica 5.32:

$$E_a = \text{Pendiente (R)} ; \text{Cal/mol}$$

No se observó desactivación en ninguno de los óxidos (catalizadores). En todos los casos se obtuvo propileno como único producto de reacción, por lo que todos óxidos favorecieron la reacción de deshidratación de isopropanol.

La temperatura de inicio de la reacción de deshidratación del isopropanol fue a 200°C, en esta temperatura todos los catalizadores mostraron una conversión muy baja, la cual se incrementó con el aumento en la temperatura de reacción, como se observa en las figuras 5.30 y 31, siguiendo un comportamiento de Arrhenius, lo que se comprueba en la figura 5.32. La mayor reactividad en términos de moles de propileno convertido por gramo de catalizador por segundo, figura 5.30, corresponde a la alúmina pura, SA/500, seguida por la titania ST/500, mientras que la reactividad de los óxidos mixtos está por debajo de los óxidos puros. En contraste, al expresar la rapidez específica de reacción ( $-r_A$ ) en moles de propileno formado por unidad de área por segundo (moles/m<sup>2</sup>.s), la titania ST/500 presenta una reactividad por unidad de área muy superior, en todas las temperaturas, sobre el resto de los óxidos, esto es porque tiene una superficie muy baja pero un alto número de sitios reactivos superficiales, de los cuales participan solamente una pequeña fracción a 200°C, pero a medida que aumenta la temperatura se incrementa la participación de sitios lo que se refleja en un gran aumento en la reactividad. La alúmina le sigue en cuanto a reactividad, pero en la temperatura de 533K es claramente más baja  $\approx 4.5$  veces menos, además el aumento en la temperatura no incrementa en gran medida la rapidez específica. La reactividad de los óxidos mixtos nuevamente es menor que la de los óxidos puros y, la manera en que  $-r_A$  se incrementa, en los tres óxidos, se asemeja al comportamiento de la alúmina.

A partir de la gráfica de Arrhenius, figura 5.32, se destacan tres aspectos; el primero es que el mecanismo de reacción no cambia en el intervalo de temperatura que se trabajó, a pesar de las altas conversiones a 533K. El segundo aspecto, esta relacionado con el orden de reacción, como ya

se mencionó, para calcular K se consideró la ecuación de diseño de un reactor tubular continuo de flujo de pistón en régimen estacionario, y dado que las temperaturas de reacción son suficientemente altas es de esperarse que la superficie del catalizador no esté completamente cubierta y el orden de la reacción sea igual a uno. Estas suposiciones representan suficientemente bien lo observado experimentalmente, dado que en todos los casos la constante de velocidad se modifica con la temperatura según la ley de Arrhenius. Por último, y no menos importante es el hecho de que el orden de reactividades relativas de las muestras se modifica con el incremento en la temperatura de reacción, lo que se observa en la gráfica 5.32 como un cruce entre las líneas, este es un comportamiento típico del efecto de compensación, donde al modificarse uno de los parámetros de Arrhenius A o E, se compensa al modificarse el otro.

Las energías de activación se calcularon según la ecuación (5.3), y van de 22.7 a 35.2 Kcal/mol (muestras SAT10/500 y SA/500, respectivamente).

## RAPIDEZ ESPECIFICA DE REACCION

### DESCOMPOSICION DE 2-PROPANOL

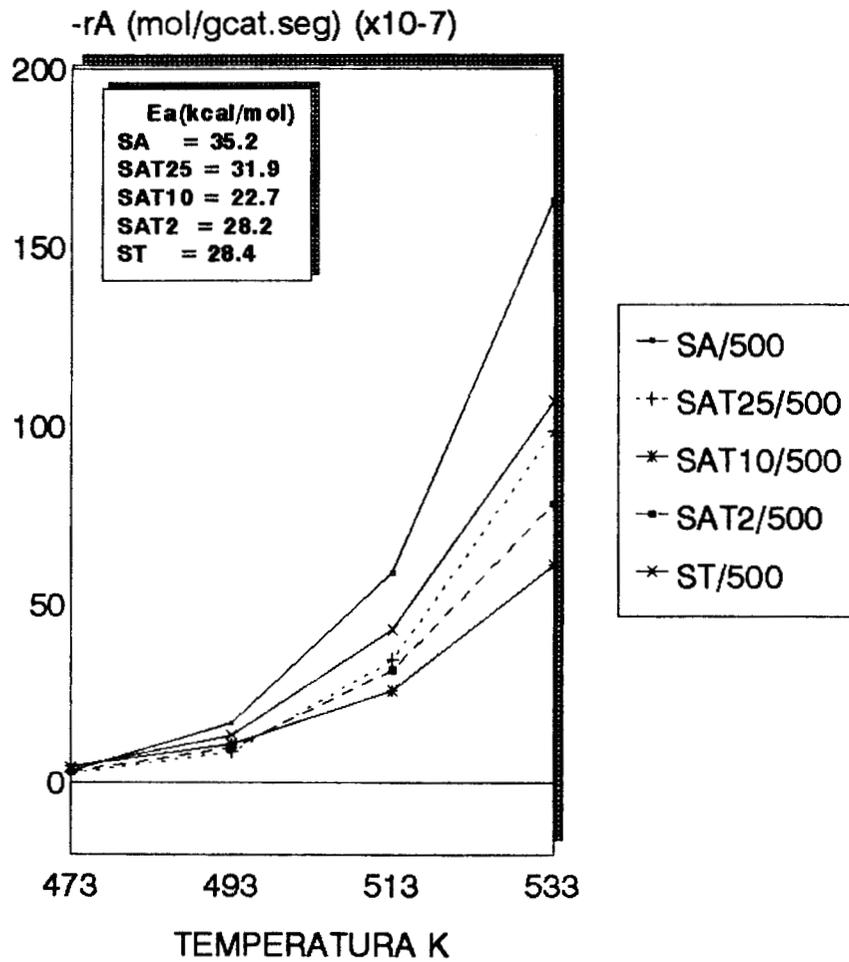


FIGURA 5.30.- Rapidez específica de la reacción de descomposición de 2-propanol en función de la temperatura medida sobre las muestras SA/500, SAT25/500, SAT10/500, SAT2/500 y ST/500, bajo las mismas condiciones de reacción.

## RAPIDEZ ESPECIFICA DE REACCION

### DESCOMPOSICION DE 2-PROPANOL

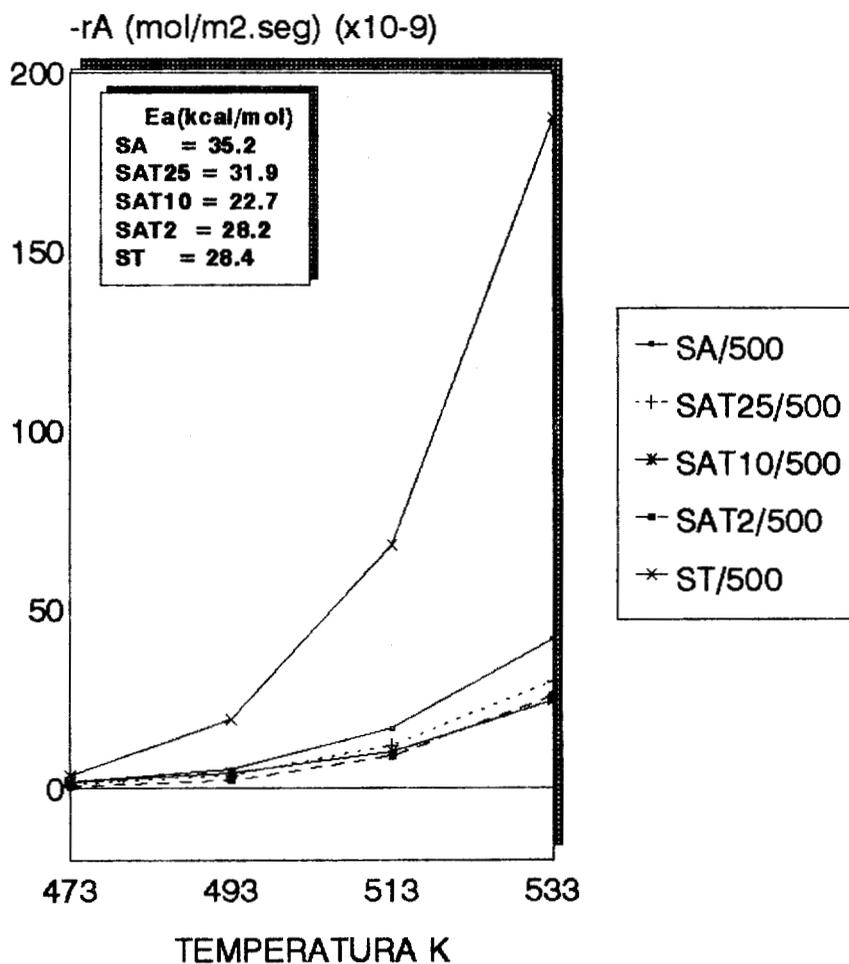


FIGURA 5.31.- Rapidez específica intrínseca (en función del área superficial) de la reacción de descomposición de 2-propanol en función de la temperatura medida sobre las muestras SA/500, SAT25/500, SAT10/500, SAT2/500 y ST/500, bajo las mismas condiciones de reacción.

## ENERGIA DE ACTIVACION DESCOMPOSICION DE 2-PROPANOL

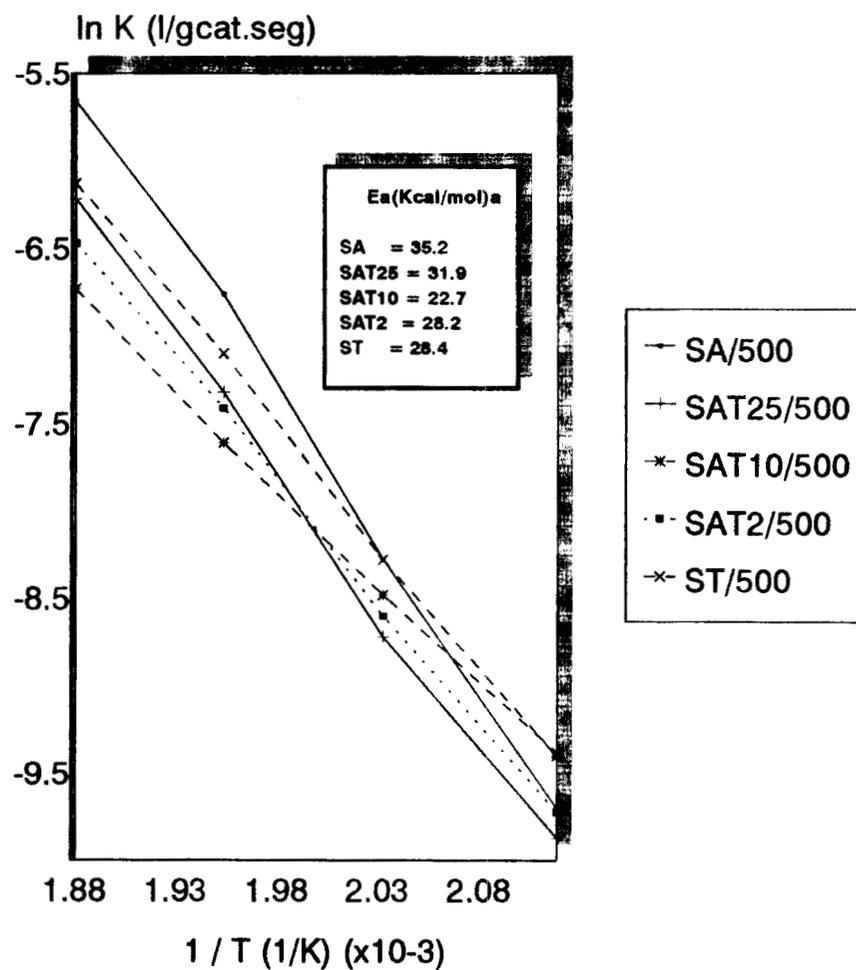


FIGURA 5.32.- Actividad catalítica expresada como gráfica de Arrhenius para la conversión (l/gcat.seg) durante la deshidratación de 2-Propanol.

## 5.5.- Discusión.

### 5.5.1.- Síntesis.

En principio, una de las ventajas que ofrece el método sol-gel, en la preparación de óxidos metálicos mixtos, es que se puede lograr una gran interacción incluso a nivel molecular, desde la etapa de formación de la solución de los alcóxidos metálicos correspondientes y posteriormente durante las reacciones de hidrólisis y condensación.

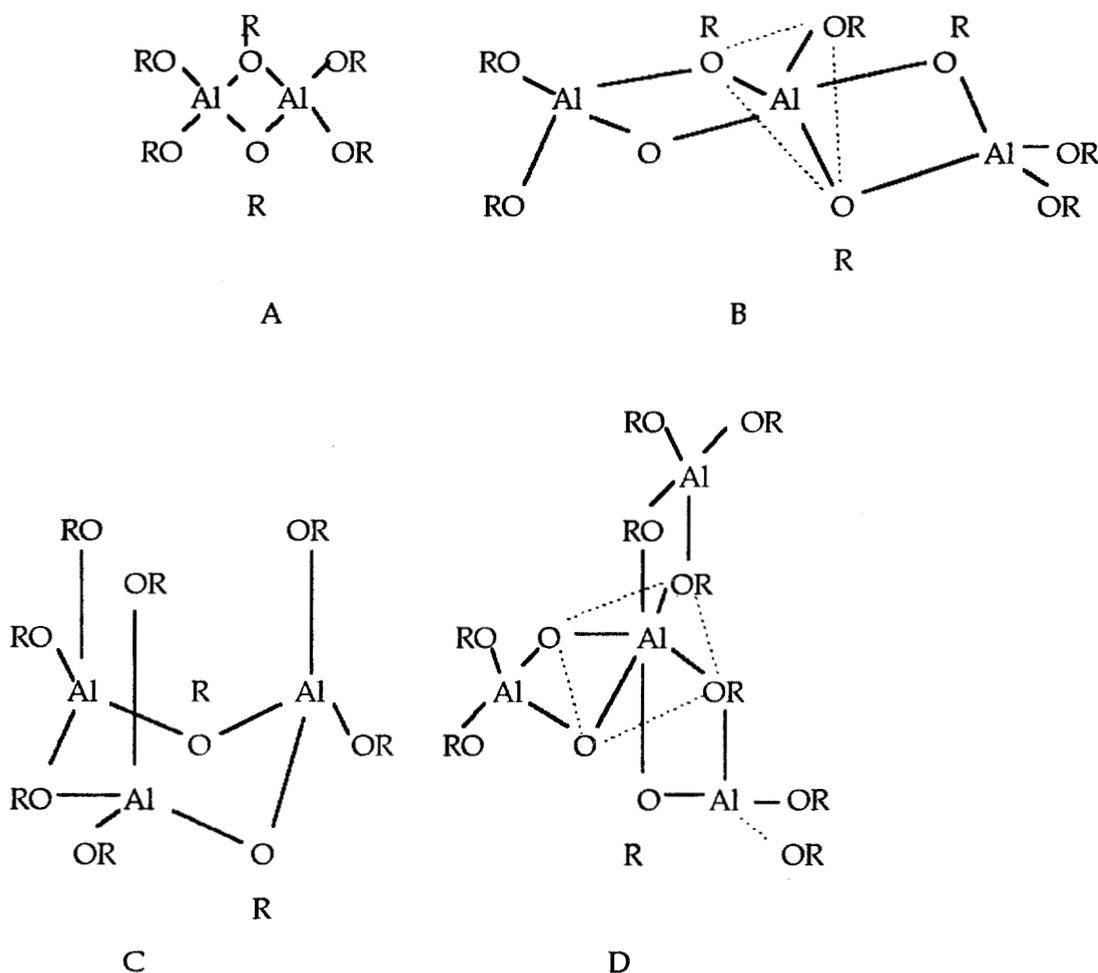


Figura 5.33- Varias estructuras propuestas para los oligómeros de aluminio,  $[Al(OR)_3]_3$  (55).

Al igual que en los alcóxidos de metales de transición, y como ya se discutió para el caso del titanio, la reactividad de los alcóxidos de aluminio depende principalmente de su estructura molecular y consecuentemente del impedimento estérico (tamaño y forma) del ligando alcoxi (OR).

En este sentido y basado en las investigaciones de <sup>27</sup>Al NMR se han propuesto varias estructuras (figura 5.33) de los alcóxidos de aluminio, correspondiendo para el Al(OBu<sup>s</sup>)<sub>3</sub> la estructura B (55).

Los grupos OR (secundarios o terciarios) impiden la conversión de Al tetraédricos en Al octaédricos o penta coordinados, produciendo especies de menor tamaño, llegando a dímeros ó trímeros.

De la misma manera que para los alcóxidos de titanio, bajo condiciones neutras, se espera que las reacciones de hidrólisis y condensación de los alcóxidos de aluminio ocurran por la adición nucleofílica seguida por la transferencia de un protón y la eliminación de agua ó alcohol (alcoholación u oxolación respectivamente, ecuaciones 2.6-2.10). La adición de un ácido ó una base catalizan las reacciones de hidrólisis y condensación.

El aluminio presenta un estado único de oxidación z=3, pero puede adoptar dos tipos de coordinaciones estables N=4 y 6, siempre N-z será >0, por lo que la cinética de las reacciones nucleofílicas debe ser fácil. Consecuentemente las velocidades de las reacciones de hidrólisis y condensación son más grandes que para los alcóxidos de metales de transición y mucho mayores que para los alcóxidos de silicio, en los cuales siempre z=4 y N=4.

Estas propiedades se reflejan en la síntesis SA, donde se parte de Al(OBu<sup>s</sup>)<sub>3</sub> y al disolverlo en isopropanol a temperatura ambiente, se realiza la reacción de alcoholisis, al igual que sucedió con el Ti(OBu<sup>n</sup>)<sub>4</sub>, sin embargo es probable que la substitución del radical i-propilo sea parcial dado que el radical Bu<sup>s</sup> presenta un alto impedimento estérico (101), según la reacción:



Pero la extensión de esta reacción no se verificó. Las especies Al(OBu<sup>s</sup>)<sub>3-x</sub>(OPr)<sub>x</sub> son altamente susceptibles al ataque nucleofílico (S<sub>N</sub>), lo que se manifiesta como una rápida formación del gel (tiempo de gelación muy pequeño) al adicionar el agua. Sin embargo, y a pesar de las altas velocidades de hidrólisis y condensación, la protonación de las especies Al(OBu<sup>s</sup>)<sub>3-x</sub>(OPr)<sub>x</sub>, por la adición del ácido nítrico (ec. 2.11), acelera la reacción de hidrólisis separándola de la reacción de condensación, lo que permite que se forme el gel, el cual es poco rígido y esta compuesto de pequeños conglomerados de tamaño y forma irregular, como se puede observar en la figura 4.6.

Esta morfología es el resultado, al igual que en los alcóxidos de titanio, de que el Al(OBu<sup>s</sup>)<sub>3-x</sub>(OPr)<sub>x</sub> no forme especies poliméricas de gran tamaño, debido al impedimento estérico, y durante las reacciones de hidrólisis y condensación se forman conglomerados pequeños y además se evita

que las moléculas se ordenen a largo alcance, por lo que los conglomerados son amorfos y con un alto contenido de radicales OR que permanecen en el hidróxido. La presencia de grupos OR en el hidróxido se ha asociado directamente como responsable del desorden estructural, porque al remover los grupos OR del oxihidróxido amorfo, obtenido por la hidrólisis del Al(OBu<sup>s</sup>)<sub>3</sub> a temperatura ambiente en exceso de agua y sin ácido, se convierte en una de las fases cristalinas, por ejemplo boehmita ó bayerita (81). En el caso de la síntesis SA durante el añejamiento, el gel se mantuvo inmerso en el líquido madre con una alta concentración de grupos OR, lo que evitó que el oxihidróxido amorfo formara grandes aglomerados y estructuralmente se ordenara para crecer cristales de boehmita, reacción que no implica el transporte de materia (81).

En los alcóxidos de Al(OBu<sup>s</sup>)<sub>3</sub> y Ti(OBu<sup>n</sup>)<sub>4</sub> de manera individual, se lleva a cabo la reacción de alcoholisis. Por lo que en las síntesis SAT25, SAT10 y SAT2, donde ambos alcóxidos se disolvieron en isopropanol y formaron una solución transparente, es de esperarse que sucedan las reacciones de alcoholisis antes descritas, sin embargo lo que no se sabe, por que no se probó, ni existen reportes concluyentes en la literatura, es si se forman especies mixtas de Al<sub>x</sub>Ti<sub>y</sub>(OPri)<sub>n</sub> ya que la electronegatividad de los enlaces Al-O y Ti-O en los alcóxidos de Al y Ti es semejante, por lo que se puede considerar que pertenecen a la misma familia (106).

En principio, el usar el PrOH como solvente a temperatura ambiente y alta dilución permite que, los tiempos de gelación de ambos alcóxidos se acerquen lo más posible, para evitar que al gelar en tiempos muy diferentes se obtenga una mezcla física de geles, y por lo tanto promover una alta homogeneidad en la dispersión entre ambos alcóxidos con un grupo alcoxi OPri común. Como ya se mencionó anteriormente, el tiempo de gelación del Ti(OBu<sup>n</sup>)<sub>4</sub> en PrOH es de 4 minutos en comparación con etanol ó butanol que es del orden de horas.

Al igual que en los alcóxidos individuales, el ácido fue necesario para formar el gel, acelera la velocidad de la reacción de hidrólisis separándola de la reacción de condensación. La formación del gel parece no depender del tipo de ácido, Woignier (95) usó ácido acético en la cohidrólisis del Ti(OBu<sup>n</sup>)<sub>4</sub> y Al(OBu<sup>s</sup>)<sub>3</sub> disueltos en Bu<sup>n</sup>OH, para obtener un gel, sin embargo no se dan detalles de la gelificación. La síntesis sin ácido conduce a la formación de precipitado blanco opaco, característico de la realización simultánea de las reacciones de hidrólisis y condensación, e incluso aunque se utilice un agente quelante como el acetilacetonato (71).

El tiempo de gelación ( $t_g$ ) de los alcóxidos mixtos fue de unos cuantos segundos, los que están más relacionados con la gelación de la alúmina pura SA, y dado que el  $t_g$  de los alcóxidos

mixtos no se modificó considerablemente, es de esperarse que las reacciones de hidrólisis y condensación de ambos alcóxidos se lleven a cabo simultáneamente, obteniéndose hidróxidos mixtos de Al-Ti, pero sin formar una nueva estructura, sino que los cationes de Ti<sup>4+</sup> se encuentran altamente dispersos en el hidróxido de aluminio. De otra manera, si tanto la hidrólisis como la condensación suceden por separado, empieza la formación del hidróxido de aluminio y luego la del hidróxido de titanio, y se obtendrían dos fases, ó tal vez llevaría a formar agregados de hidróxido de aluminio con una superficie enriquecida con Ti<sup>4+</sup>.

### *5.5.2.- Propiedades de los hidróxidos metálicos.*

La hidrólisis de un alcóxido de aluminio produce hidróxidos de aluminio, cuya estructura y morfología dependen de las condiciones de síntesis. Yoldas (81) encontró que la hidrólisis de Al(OR)<sub>3</sub> con agua caliente (>80°C) forma boehmita cristalina, mientras que la hidrólisis con agua fría produce un hidróxido amorfo, y éste espontáneamente se convierte en boehmita cristalina cuando se calienta a una temperatura >80°C, pero también se puede convertir en bayerita mediante añejamiento a temperatura ambiente, el añejamiento requiere de la presencia de agua e involucra transporte de material a través del proceso de disolución recristalización. Adicionalmente, se obtienen monolitos transparentes (107) si la boehmita preparada por la hidrólisis de Al(OBu)<sub>3</sub> en exceso de agua (r =100-200) a 80-100°C, seguida por la peptización con un ácido mineral, produce un sol particulado estable, y la gelación se lleva a cabo por evaporación.

En este caso en la síntesis SA, como ya se mencionó anteriormente, resulta un gel polimérico, formado por pequeños conglomerados porosos de tamaño y forma irregular, con estructura de un oxihidróxido cuyo orden estructural es indiferente a la difracción de rayos x. A partir de esta observación se puede concluir que el material es amorfo (amorfo: este término indica una falta de orden a largo alcance para producir un patrón de difracción, solamente unos cuantos sólidos son realmente amorfos, esto es, sin ningún orden estructural a corto alcance), pero su FDR demuestra que, la estructura abierta del gel esta formada por cristales de menos de 50 Å con una estructura atómica ordenada a corto alcance, semejante al ordenamiento estructural de oxihidróxido AlOOH cristalino (boehmita).

### *Efecto de la incorporación del $TiO_2$ .*

Los oxihidróxidos mixtos igualmente amorfos ó microcristalinos, obtenidos en las síntesis SAT25, SAT10 y SAT2, presentan microcristales con un ensamblaje atómico semejante al de la muestra SA, pero el orden de este ensamblaje disminuye a medida que aumenta el contenido de titanio. Se observa además, que el estado de agregación de las partículas se modifica con el aumento en el contenido de titanio, de tal manera que el mayor contenido de titanio, SAT2, tiende a formar conglomerados del tipo de los observados en la muestra TIP4, figura 4.15. La formación de este tipo de conglomerados microscópicos, tiene que ver con el tipo de agregados individuales, observados por MET, de los cuales se observa que el tamaño disminuye con el aumento de  $TiO_2$ , lo que se relaciona con lo observado por FDR, por lo que a medida que disminuye el tamaño de aglomerados se acomodan o empaquetan más densamente y tienden a formar grandes conglomerados con formas regulares.

Cabe destacar en este punto, que las FDR's de las muestras SAT25 y SAT10 no muestran picos que se puedan relacionar con distancias Ti-O-Ti con ordenamiento tipo anatasa en forma de cristales de  $TiO_2$ -anatasa de menos de 50 Å, los cuales no aparecerían en un patrón de difracción normal, sin embargo la FDR de la muestra de mayor contenido de titanio SAT2 se observa un corrimiento significativo de los picos característicos de la estructura tipo boehmita. Este corrimiento hace que las posiciones de los picos estén muy relacionadas con los observados en una estructura anatasa con efecto de tamaño de cristal (figura 4.10), lo que se podría relacionar con la formación de enlaces de Ti-O-Ti tipo anatasa. Sin embargo, cabe la posibilidad de que estos corrimientos se deban a la disminución en el orden estructural a corto alcance tipo boehmita. La microestructura de microcristales de este tipo es posible ser detectada por FDR como se mostró en el  $TiO_2$  puro muestra TIP4 sintetizado bajo las mismas condiciones de síntesis.

Con estos resultados se puede establecer un modelo que denominaremos *TI-ES*: el  $TiO_2$  está altamente disperso sobre los microcristales de  $AlOOH$  interaccionando químicamente e impidiendo que los cristales crezcan, de esta manera a medida que aumenta el contenido de titanio el orden estructural disminuye. Los cationes de  $Ti^{4+}$  están ocupando vacancias superficiales en los microcristales de  $AlOOH$ , pero en la muestra de alto contenido de titanio existen pequeños arreglos Ti-O-Ti.

Esta hipótesis parece tener sustento en el hecho de que la pérdida de peso total disminuye a medida que aumenta el contenido de  $TiO_2$ , por ejemplo la muestra TIP4 pierde solamente el 23 %

en peso en comparación con la SA que pierde aprox 40%; adicionalmente la dificultad en la eliminación de los grupos OH, aumenta con el aumento en el contenido de TiO<sub>2</sub>, lo que sugiere que hay una especie de recubrimiento de las partículas de AlOOH con TiO<sub>2</sub>, posiblemente con una alta interacción mediante puenteo con grupos OH superficiales, lo demuestran los termogramas de DTA, ya que no aparece el pico de cristalización de la anatasa, tal y como fue observado en la muestra TIP4. La cristalización de anatasa en óxidos de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> es un indicativo de la poca interacción de entre el Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y el TiO<sub>2</sub> (68).

Es importante mencionar que, el añejamiento se realizó en el líquido madre y durante el mismo tiempo para todos los geles, lo que evita el problema de agregación de las partículas cuando se hacen lavados con agua, este estado de agregación está ejemplificado en la figura 4.6. Se ha reportado (106) que la calcinación de geles lavados con alcohol resulta consistentemente en polvos compuestos de aglomerados los cuales fueron más porosos, con menor densidad y mecánicamente más débiles que aglomerados obtenidos por la calcinación de geles lavados con agua.

### **5.5.3.- Propiedades de óxidos**

#### ***Relación entre el área específica superficial, morfología y estructura.***

La porosidad y las altas áreas específicas superficiales de las alúminas de transición son el resultado de la rápida pérdida de masa sin que haya una disminución en las dimensiones externas de las partículas del hidróxido.

La deshidroxilación de la boehmita ( $\gamma$ -AlOOH) cristalina conduce a la formación de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aproximadamente a partir de 475°C y en aproximadamente 760°C se inicia su transformación en la forma  $\delta$  (figura 2.1). Esta deshidroxilación, y de acuerdo con la estructura de la boehmita los hidroxilos están colocados de tal manera que forman planos de unión entre las "láminas" formadas por enlaces Al-O<sub>6</sub> (en simetría octaédrica), de esta forma la deshidroxilación se hace a través de esos planos de hidroxilos, desarrollándose un sistema de poros tipo lámina, el cual está orientado paralelamente a la dirección (100) del cristal de boehmita, y el área superficial es de  $\approx 100$  m<sup>2</sup>/g (48).

La deshidroxilación de la boehmita gelatinosa, con áreas superficiales del orden de 600 m<sup>2</sup>/g proveniente de una red abierta, sigue un patrón diferente, la pérdida de agua hace que los cristallitos se encojan y la red progresivamente se colapsa, generando áreas superficiales del orden de 350 m<sup>2</sup>/gr, comparables con las que se obtienen durante la descomposición de los trihidróxidos cristalinos (25).

Este es el caso de la muestra SA, la cual esta compuesta por pequeños agregados sólidos, los que se deshidroxilan fácilmente (a baja temperatura) generando pequeños agregados formados de partículas nanométricas separadas por dominios vacíos (poros). Durante el proceso de deshidroxilación lento (>400°C) se favorece la formación de Al<sup>3+</sup> de baja coordinación (tetraedrales), esto hace que termodinámicamente se entre en la región que favorece la formación de la estructura espinela, pero la consolidación estructural está confinada a una región de orden a corto alcance (porque las partículas son pequeñas y están separadas), lo que hace que hasta 700°C el óxido sea indiferente a los rayos x, pero por FDR se confirma, figura 5.15, que a partir de 500°C las partículas poseen un ordenamiento tipo espinela. Por encima de los 500°C se inicia el colapso de la estructura porosa lo que permite que las partículas sintericen y crezcan, favoreciéndose así un ordenamiento estructural a más largo alcance el cual se hace evidente a 900°C, pero es interesante el hecho de que la forma  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> persista a esta temperatura sin estar contaminada con las formas de alta temperatura  $\delta$  ó  $\theta$ . El colapso de la estructura porosa está acompañado por una disminución del área superficial.

Este mecanismo, de formación de la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sugiere que las partículas iniciales de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 500°C actúan como núcleos en el proceso de sinterización, el cual ocurre entre 500-900°C según la secuencia:



por lo que este proceso de formación de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es diferente al mostrado por la boehmita cristalina, donde los cristales de AlOOH al deshidroxilarse se transforman en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> conservando el mismo tamaño y forma de cristal, por encima de 500°C (25) y a 700°C se inicia la formación de la  $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

El proceso de sinterización de la muestra SA se observa claramente por MET en las figuras 5.15 y 5.20, correspondientes a SA/500 y SA/900, respectivamente.

Los hidróxidos mixtos de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>, SAT25, SAT10 y SAT2, se deshidroxilan en la misma región que la SA, pero el mecanismo difiere con el contenido de TiO<sub>2</sub>. Los resultados muestran que temperatura de segregación y cristalización del TiO<sub>2</sub> amorfo en rutilo, así como la cristalización de la  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, disminuye al aumentar el contenido de TiO<sub>2</sub>. Estas observaciones coinciden con las hechas previamente por Brugger (68) y Woigner (95) quienes estudiaron únicamente la composición

estequiométrica, pero no dan detalles del estado del gel. Brugger, realizó dos tipos de síntesis, en una utilizó tri-isobutóxido de Al y tetra-etóxido de Ti disueltos en etanol, la hidrólisis la realizó solamente con agua. El procedimiento de la segunda preparación fue el mismo, pero utilizó tri-secbutóxido de Al, encontró que básicamente la descomposición térmica fue la misma, solamente la posición de los picos exotérmicos, correspondientes a la cristalización de rutilo y  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, estuvieron desplazados en 10°C (770°C, 970°C en la primera preparación y 780°C, 980°C en la segunda).

La secuencia de cristalización de TiO<sub>2</sub> amorfo en anatasa y posteriormente en rutilo, Brugger (68) la observó cuando impregnó TiO<sub>2</sub> sobre  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y la temperatura de cristalización de la anatasa disminuyó a medida que se incrementó el contenido de TiO<sub>2</sub>, esto sugiere que la formación de anatasa es un indicativo de la poca interacción química entre la Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y el TiO<sub>2</sub>. Por otro lado, Woignier utilizó en la síntesis sol-gel Al(OBu)<sup>s</sup><sub>3</sub>, tetra-butilortotitanato disueltos en 2-butanol, refluados, y la hidrólisis la realizó a temperatura ambiente con agua y ácido acético, y obtuvo un gel amorfo y su DTA mostró que la temperatura de cristalización del rutilo y la  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ocurrió a 715°C y 910°C, respectivamente. Esto sugiere que la reacción y cinética de deshidroxilación así como la evolución estructural depende solamente de la estructura del oxihidróxido formado, el cual a su vez se puede obtener mediante diversos tipos de alcóxido, ácido, temperatura de hidrólisis, procedimiento y tipo de solvente que se utilice. Sin embargo, se aprecia que en la preparación de Woignier se logra la menor temperatura de formación de rutilo. Todos estos geles se reportaron como amorfos.

De los resultados del orden estructural a corto alcance obtenidos por FDR, se puede establecer el efecto del Ti<sup>4+</sup> sobre el orden estructural de los oxihidróxidos y óxidos. En los oxihidróxidos se encontró que el orden estructural fue menor a medida que se incrementó el contenido de Ti<sup>4+</sup>, después del proceso de deshidroxilación y hasta los 500°C. Por encima de los 500°C, el comportamiento se invirtió, esto es, el proceso de ordenamiento estructural de la Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se aceleró con el aumento en la concentración de Ti<sup>4+</sup>. Si consideramos que por DTA sabe que a 700°C todavía no hay cristalización de TiO<sub>2</sub>-rutilo, podemos decir que el Ti<sup>4+</sup> aún a esta temperatura está altamente disperso sobre la estructura microcristalina de la Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

La morfología de los agregados en los hidróxidos mixtos de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> es claramente diferente respecto del hidróxido de aluminio SA, el tamaño de los agregados aumenta con el contenido de TiO<sub>2</sub>, SAT25 y SAT10, pero en la muestra SAT2 disminuye considerablemente. La deshidroxilación provoca espacios vacíos ó poros interpartículas sin disminuir el tamaño de los

agregados, lo que genera una área superficial superior a la que se encuentra en SA, pero evita que se consolide una estructura a largo alcance y, son indiferentes a los rayos x, siendo la SAT2 la menos ordenada con menor tamaño y espesor de agregado y la mayor área superficial. Estas estructuras a corto alcance son del tipo espinela, como lo demuestra la FDR.

En el intervalo de 500°C-700°C, la FDR y la MET no revelan la presencia de microcristales de TiO<sub>2</sub> en alguna de sus fases cristalinas, por lo que se puede decir que el Ti<sup>4+</sup> está ocupando sitios octaédricos en los microcristales de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-pseudoespinela, formando una solución sólida intersticial, probablemente enriqueciendo la superficie de la Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

El aumento en el tamaño y espesor de los agregados en 700°C, como se muestra en la figura 5.19, debido al proceso de sinterización, está acompañado por una drástica disminución en el área superficial, especialmente en la muestra SAT2. En esta temperatura de calcinación el área superficial prácticamente es independiente del contenido de TiO<sub>2</sub>. A 900°C, el área superficial disminuye conforme aumenta el contenido de TiO<sub>2</sub>. A diferencia de la alúmina pura, en los óxidos mixtos SAT25 y SAT10 los microcristales de pseudo- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> crecen pero inmediatamente se transforman en una mezcla de  $\delta$  y  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a 900°C y, el TiO<sub>2</sub> se segrega y cristaliza directamente en rutilo sin pasar por anatasa. Este comportamiento es aún más pronunciado en la muestra SAT2, en 800°C cristaliza el TiO<sub>2</sub>-rutilo y en 900°C cristaliza la  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Estas fases se encuentran segregadas en forma policristalina. Esto, demuestra que la incorporación del TiO<sub>2</sub> en la alúmina incrementa la energía interna del sistema, a pesar de que no se modifica la secuencia de transformaciones de la alúmina, lo que hace que el TiO<sub>2</sub> sea expulsado de la estructura.

Del comportamiento de la muestra SAT2/900 resaltan dos aspectos importantes: uno la cristalización directa y completa del TiO<sub>2</sub> amorfo en la fase rutilo sin pasar por anatasa, y el segundo la cristalización completa de la  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a 900°C, lo que resulta un hecho notable, porque es una temperatura de cristalización muy baja según el diagrama 2.1, donde solamente si se parte de diáspora ( $\alpha$ -AlOOH), la  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aparece desde los 550°C, así la transición de AlOOH microcristalino hacia  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a baja temperatura no está prohibida termodinámicamente. De hecho es posible obtener directamente  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sin pasar por ninguna de las formas de transición, mediante condiciones especiales de presión y temperatura del sistema Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O (25). En el sistema Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>, la segregación del TiO<sub>2</sub> y su cristalización en rutilo, induce la cristalización de la  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a baja temperatura. Tanto la temperatura de cristalización del rutilo como de la  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dependen de la

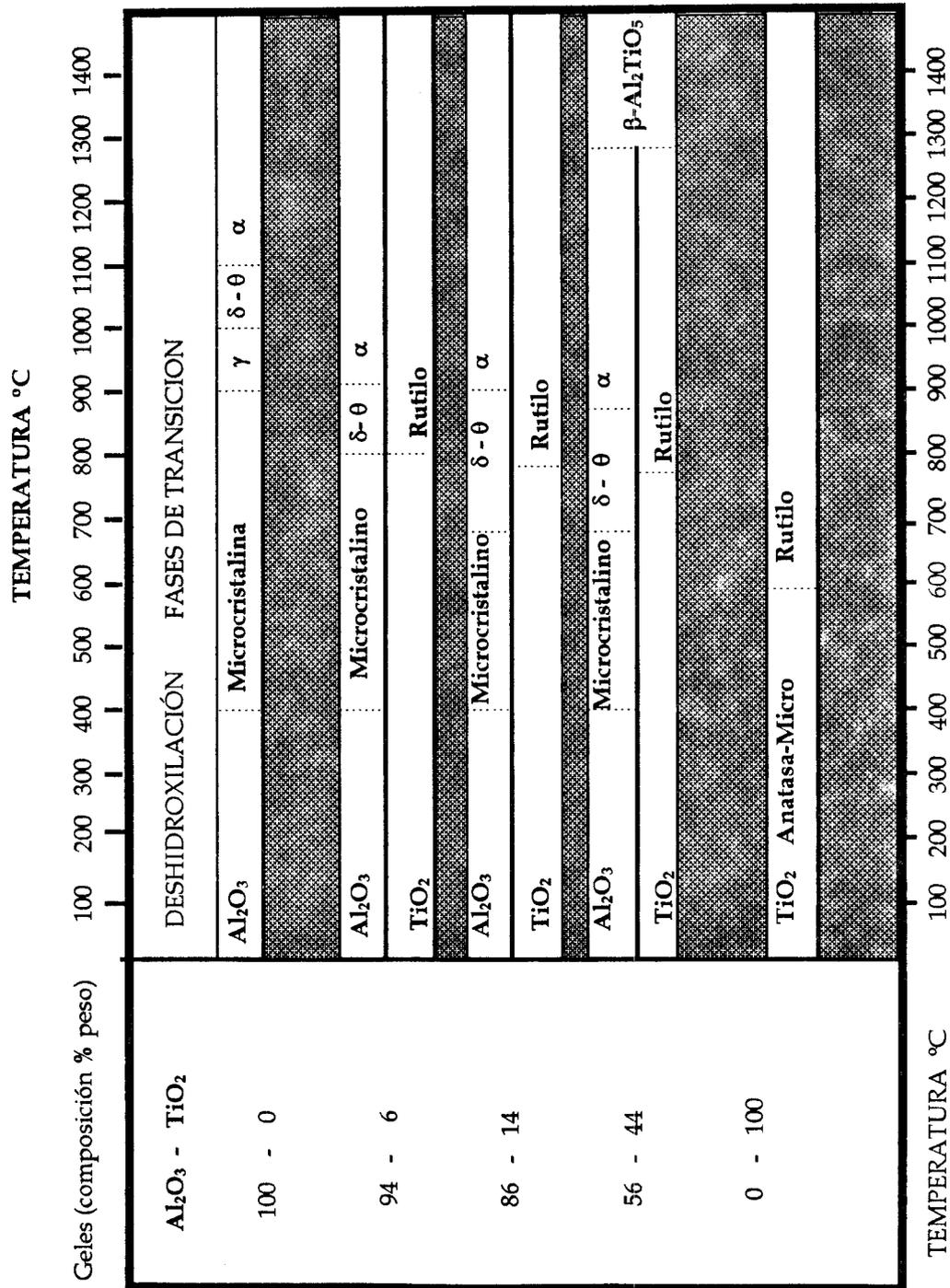
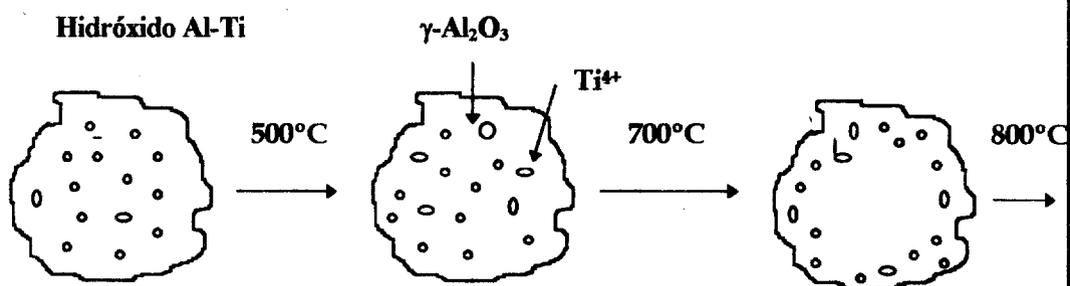


Figura 5.34.- Diagrama de evolución de las fases en función de la temperatura de calcinación y la concentración de titanio.

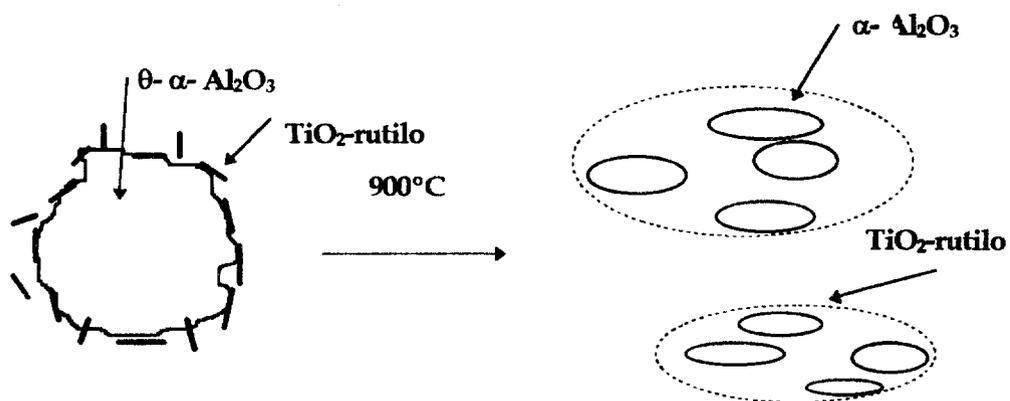
## MODELO "TI-ES"

### PARTÍCULA NANOMETRICA



Microcristalino

- $\text{Ti}^{4+}$  en la estructura
- $a > \text{Cont. Ti}^{4+} > \text{Ti}^{4+}$  superfi.



concentración de Ti<sup>4+</sup>. Un efecto semejante ha sido reportado para el Cu<sup>2+</sup> incorporado en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y los cationes Fe<sup>3+</sup> y Cr<sup>3+</sup> incorporados en  $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (100). Este hecho se ha explicado, en el caso del Fe<sup>3+</sup>, debido a su limitada solubilidad en el hidróxido y en las formas de baja temperatura de la Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, por lo que se segrega y cristaliza a 600°C en  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, la cual es isoestructural con  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Otra explicación que se ha dado es que el  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> juega el papel de forzador de núcleos de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, este argumento se ha usado también para el caso de Cr<sup>3+</sup>, el cual también es isoestructural con la  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Sin embargo, esto parece no aplicarse para el caso de TiO<sub>2</sub>, dado que el rutilo no es isoestructural con la  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Por otro lado, se observó (25) que al calcinar una Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de transición en atmósfera de fluor la  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cristalizó en 827°C, porque el flúor reacciona con los protones remanentes en la alúmina para formar HF gaseoso estable. La remoción de los protones genera sitios cargados negativamente, los cuales aceleran la difusión de los cationes hacia esos sitios octaédricos, necesarios para la formación de la estructura corundum. Aparentemente, esta última hipótesis está más relacionada con lo que sucede en los óxidos de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>, donde la segregación del Ti<sup>4+</sup> de la estructura de los microcristales de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> jugaría un papel semejante al del protón, esto además parece estar soportado por el hecho de que a medida de que se incrementa la concentración de Ti<sup>4+</sup> en la alúmina, se incrementa el número de sitios cargados negativamente, por lo que la temperatura de formación de la  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> disminuye.

Con la combinación de los resultados de DTA, DRX, FDR y MET, a) se complementa el modelo TI-ES para hidróxidos y óxidos de transición y que se representa esquemáticamente en el digrama 5.1, y b) se puede construir el diagrama completo de transformaciones del sistema de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>, desde los hidróxidos, óxidos de transición, hasta la cristalización de los óxidos puros en sus formas termodinámicamente más estables, y se muestra en la figura 5.34.

#### ***Propiedades químicas superficiales de los óxidos de transición.***

Además de las propiedades texturales, estructurales, morfológicas y la estabilidad térmica de un sólido potencialmente interesante para ser usado como soporte catalítico, es necesario caracterizar por diversas técnicas las propiedades químicas superficiales tales como la acidez y basicidad, así como su actividad catalítica en alguna reacción química. Estas propiedades, finalmente afectarán la dispersión y la interacción metal soporte de la especie metálica u óxido

metálico que se vaya a soportar, afectando así las propiedades últimas del catalizador. Adicionalmente, los óxidos mixtos pueden ser usados por si mismos como catalizadores, como ya se mencionó en el capítulo II.

Una propiedad importante que deben de poseer los soportes usados en el proceso de reformación de gasolinas, el cual involucra reacciones de desintegración e isomerización de moléculas de hidrocarburos para elevar el número de octano, es que el sólido debe poseer un balance adecuado de sitios ácidos que realicen estas reacciones. Otro proceso que requiere de acidez fuerte es la alquilación catalítica de gasolinas, actualmente este proceso se realiza con HF, siendo el reto obtener catalizadores con acidez fuerte comparable al ácido ó superior. En este sentido se ha usado la fijación de un alógeno en la superficie del sólido para incrementar su acidez. Esta propiedad de retención de cloro del soporte, está directamente relacionada con la capacidad de intercambio de oxígeno o grupos OH<sup>-</sup> por cloro, lo que provoca que se generen sitios altamente deficientes en electrones (sitios ácidos fuertes) debido a que el Cl<sup>-</sup> es altamente electronegativo.

#### *La fijación de cloro a partir CCl<sub>4</sub>.*

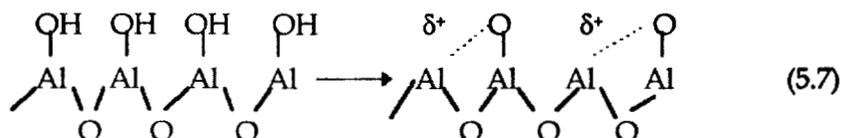
La fijación del cloro normalmente se hace mediante la reacción a 200°C del CCl<sub>4</sub>, temperatura a la cual el cloro reacciona solamente con la superficie, a temperaturas superiores el cloro reacciona con oxígenos del volumen, destruyendo la estructura espinela y obteniéndose como producto final el AlCl<sub>3</sub>. Los mecanismos de reacción que se han propuesto son los siguientes:

La reacción de cloración a temperaturas menores o iguales a 250 °C de pretratamiento, la superficie se encuentra enriquecida de grupos hidroxilo por lo que el esquema de la reacción consiste en el intercambio de grupos OH<sup>-</sup> por un átomo de Cl<sup>-</sup> y la formación de HCl y CO<sub>2</sub>.

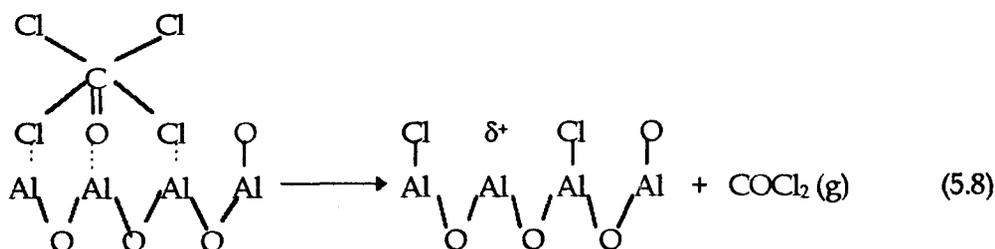


Cuando la alúmina ha sido tratada a 800 °C el único producto gaseoso que se detecta por efecto de la cloración es CO<sub>2</sub>, por lo que se ha propuesto el siguiente esquema

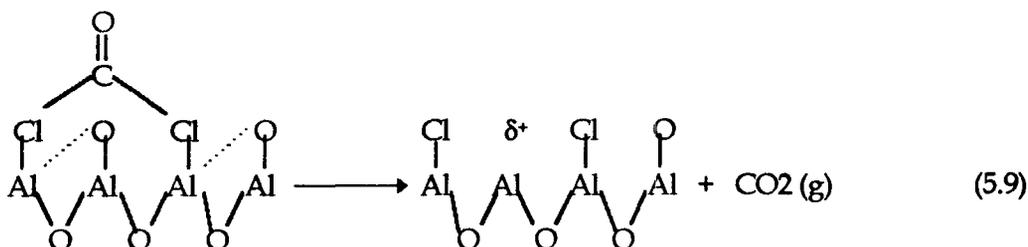
a) Deshidratación de la superficie



## b) Primera etapa de la cloración



## c) Segunda cloración



La propiedad de intercambio de oxígeno, se interpreta adicionalmente como reducibilidad del soporte y, esto se ha relacionado directamente con el grado de interacción con el metal ó óxido metálico soportado (22,23). Pero, cuando este tipo de interacción es controlada, se ha encontrado que favorece la dispersión del MoO<sub>3</sub> y su crecimiento en forma de pequeñas láminas, en catalizadores para hidrotratamiento (2).

Los óxidos puros SA/500 y ST/500, reaccionan con el CCl<sub>4</sub> y fijan prácticamente la misma cantidad de Cl por gramo de sólido, 17.77 mg/gr y 24.63 mg/gr (tabla 5.1), sin embargo, y dado que la reacción es superficial, si se considera el área específica el TiO<sub>2</sub> fija  $\approx 4.7$  veces más Cl/100 Å<sup>2</sup> que la alúmina (SA/500). Esto es, el TiO<sub>2</sub> intercambia mucho más fácilmente el oxígeno superficial que la alúmina, esto coincide con las observaciones de reducibilidad hechas por Tauster (22,23).

En los óxidos mixtos SAT25/500, SAT10/500 y SAT2/500, la cantidad de Cl fijado por gramo de sólido aumenta rápidamente con el aumento de TiO<sub>2</sub>, de tal manera que el valor de 92.25 mg-Cl/gr obtenido en SAT2/500 está muy por encima de las alúminas puras, incluso de las comerciales. Es notable que, el número de átomos de cloro por 100 Å<sup>2</sup> tiende a alcanzar el valor mostrado por el TiO<sub>2</sub> puro. Pero el Ti<sup>4+</sup> está incorporado en la estructura, por lo que solamente una fracción estará expuesta en la superficie, la cual es suficiente para incrementar la retención del cloro. Aparentemente, el titanio superficial disminuye la energía de enlace de los oxígenos superficiales haciéndolos más susceptibles de ser atacados por el cloro.

Sin embargo, además del contenido de TiO<sub>2</sub> por si solo, un factor muy importante es que el tamaño y forma (morfología) de los agregados se ve drásticamente afectado por el contenido de TiO<sub>2</sub>, lo que se traduce en la creación de superficies energéticamente insaturadas y altamente reactivas.

Es importante mencionar que no se midió la acidez de los óxidos mixtos clorados, por lo que no se sabe si la fijación del cloro aumentó la acidez de igual manera que en las alúminas puras.

### *Acidez superficial.*

De manera general, un sólido con propiedades ácidas superficiales es aquel que tiende a donar un protón (Bronsted) ó a aceptar un par de electrones (Lewis), y cambia el color de un indicador básico ó cambia el color del sólido donde se absorbe la base. El sólido con propiedades básicas superficiales, es capaz de aceptar un protón ó donar un par de electrones.

### *IR-termodesorción de piridina*

En este sentido, una técnica de caracterización de los sitios ácidos superficiales es mediante IR-termodesorción de piridina (base relativamente débil, ver tabla 5.2), la cual adicionalmente permite distinguir entre los sitios ácidos tipo Lewis y Bronsted. Esto permite dilucidar las acciones catalíticas de los sólidos ácidos.

Las bandas de IR características de las vibraciones de la piridina adsorbida sobre los sitios ácidos, revelan que prácticamente todos los sitios son tipo Lewis, tanto en los óxidos puros como en los óxidos mixtos. Esto significa que ni la concentración ó la manera en que se acomoda el Ti<sup>4+</sup> en la microestructura de la alúmina modifica el tipo de sitios.

Concentraremos nuestra atención en las bandas de vibración IR de la piridina adsorbida, características de los sitios ácidos. La primera observación es que no parecen bandas alrededor de los 1540 y 1640 cm<sup>-1</sup>, lo que indica que en ninguna muestra hay sitios ácidos tipo Bronsted. Las bandas en  $\approx 1450-1457$ , 1490 y 1615-1625 cm<sup>-1</sup> son características de la presencia de sitios ácidos tipo Lewis (37,38,40,41). La intensidad de la banda  $\nu_{19b}$  (notación de Wilson (108)) y aparece en  $\approx 1450-1457$  proporciona información a cerca del número total de piridina que permanece adsorbida después de la desorción a una temperatura dada (38), en relación a esta banda Berteau et. al (37,40) han asumido que está relacionada con la acidez total tipo Lewis. La banda que se encuentra en  $\approx 1560-1625$  cm<sup>-1</sup> corresponde a la vibración  $\nu_{8a}$  y se ha asignado a la presencia y cantidad de sitios

ácidos fuertes tipo Lewis en alúminas (38,41) y alúminas modificadas (37,40). En algunas alúminas esta banda aparece como doblete (dos tipos vibraciones) con máximos en  $\approx 1622$ - $1625$  y  $1617$ - $1618$   $\text{cm}^{-1}$ , Berteau (40) ha sugerido que corresponden a sitios ácidos Lewis fuertes y débiles respectivamente, en contraste Mohammed (38) ha mencionado que son sitios ácidos fuertes de dos tipos. Es importante mencionar que en todas nuestras mediciones se usó 0.1 gr de muestra para hacer la pastilla, la cual siempre fue del mismo tamaño, sobre la cual se hizo la adsorción de la piridina, de tal manera que el área integrada de las bandas pueda ser comparada directamente entre las muestras.

Es notable como en la muestra ST/500 ( $\text{TiO}_2$ ) las bandas  $\nu_{8a}$  y  $\nu_{19a}$  (fig. 5.26 B) que aparecen en  $1610$  y  $1450$   $\text{cm}^{-1}$  respectivamente, son muy estrechas en comparación con las que aparecen en la alúmina SA/500. No se observa la presencia de bandas alrededor de  $1540$  y  $1640$   $\text{cm}^{-1}$ , por lo que la muestra ST/500 presenta solamente acidez tipo Lewis. La estrechez de las bandas en principio sugiere que los sitios ácidos Lewis son energéticamente muy homogéneos, de tal manera que adsorben con la misma energía a la piridina, y todas las moléculas vibran con la misma energía. La banda  $\nu_{19a}$  es muy intensa lo que sugiere una gran acidez total, la cual disminuye al aumentar la temperatura de desgasificación, durante este proceso (en  $400^\circ\text{C}$ ) se encuentra que en realidad esta banda es un doblete, aparece otra banda en  $1536$   $\text{cm}^{-1}$  presumiblemente corresponde un tipo de sitios fuertes Lewis, debido a que aún está presente a  $500^\circ\text{C}$ . El modo de vibración de alta energía  $\nu_{8a}$  es también muy intensa y disminuye a medida que aumenta la temperatura de desgasificación, sin embargo aún después de desgasificar la muestra a  $500^\circ\text{C}$  la banda aún es muy intensa lo que indica la presencia de una gran cantidad de sitios ácidos Lewis fuertes. En el caso de alúminas, la estrechez y la alta intensidad de las bandas se ha relacionado con un tamaño de cristal grande (41) lo que parece tener relación con la titania, ST/500, debido a que el tamaño de cristal es mucho mayor ( $120$  Å) que la alúmina SA/500.

En contraste, en la alúmina SA/500 y en los óxidos mixtos, SAT25/500, SAT10/500 y SAT2/500, las bandas de vibración son más anchas, lo que sugiere que los sitios ácidos Lewis son energéticamente más heterogéneos que en el  $\text{TiO}_2$ . Además, la banda  $\nu_{8a}$  se convierte en un doblete, lo que sugiere la presencia de dos tipos de sitios Lewis (38,40,41). Estos sitios se pueden clasificar como fuertes y débiles, debido a que al aumentar la temperatura de desgasificación a  $200^\circ\text{C}$  la banda de  $1591$   $\text{cm}^{-1}$  desaparece, por lo que estos sitios se pueden considerar como débiles. Sin embargo, la banda de  $1602$   $\text{cm}^{-1}$  permanece hasta los  $500^\circ\text{C}$ , por lo que podremos decir que estos sitios son

fuertes, esto esta de acuerdo con la interpretación de estas bandas en alúminas modificadas hecha por Berteau (40). Es notable la complejidad de la manera en que esta adsorbida y como vibra la piridina sobre la superficie de SAT10/500 (fig. 5.27 B), esto esta relacionado con la complejidad de los sitios ácidos superficiales. En la muestra de mayor contenido de TiO<sub>2</sub>, SAT2/500 (fig. 5.27 B) se observa que a 200°C desaparece la banda correspondiente a los sitios ácidos débiles de 1591 cm<sup>-1</sup> y aparece la banda  $\nu_{8a}$  típica del TiO<sub>2</sub> en 1608 cm<sup>-1</sup> correspondiente a los sitios ácidos fuertes, lo que se comprueba porque aún están presentes a 500°C. Esto sugiere que a pesar de que no se identifica la presencia de anatasa por las diversas técnicas de DRX y MET, hay sitios ácidos Lewis fuertes del tipo de los que se encuentran en la anatasa. Por lo que se puede inferir que existen sitios superficiales Lewis que están asociados con los cationes Ti<sup>4+</sup>, del tipo de los que se encuentran presentes sobre la superficie de TiO<sub>2</sub> anatasa ó rutilo (109), pero mucho menos ácidos.

A partir de los 300°C se supone que la piridina permanece adsorbida sobre sitios ácidos fuertes, por lo que a esta temperatura la banda  $\nu_{19}$  se convierte en una medida de la acidez fuerte, de esta manera en la tabla 5.4 se compara la acidez fuerte.

Tabla 5.4.- Absorbancia integrada de la banda  $\nu_{19}$  (acidez total) a la temperatura de desgasificación de 300°C, expresada por gramo de catalizador y por área superficial (m<sup>2</sup>).

| MUESTRA   | A.I <sup>a</sup> /gr a 300°C | A.I <sup>a</sup> /m <sup>2</sup> a 300°C;x10 <sup>-3</sup> |
|-----------|------------------------------|--|
| SA/500    | 0.35                         | 1.36   |
| SAT25/500 | 0.083                        | 0.32   |
| SAT10/500 | 0.21                         | 0.84   |
| SAT2/500  | 0.183                        | 0.32   |
| ST/500    | 0.522                        | 6.00   |

A.I<sup>a</sup> = Absorbancia integrada de la banda  $\nu_{19}$ .

En base al área integrada de la banda  $\nu_{19}$  (tabla 5.4) expresada por área superficial a la temperatura de desgasificación de 300°C se puede establecer un orden de acidez:

$$ST/500 \gg SA/500 > SAT10/500 > SAT2/500 \cong SAT25/500$$

← Se incrementa acidez

Adicionalmente, se deduce, a partir de que las bandas de vibración de IR en la SA/500 y la muestra de TiO<sub>2</sub> puro en la fase anatasa preparada de acuerdo a la síntesis TIP4 y que ahora la designaremos como ST/500, son diferentes tanto en posición como en intensidad, que el Ti<sup>4+</sup> está incorporado en la alúmina y modifica los sitios ácidos superficiales de la alúmina, siendo más notable en la muestra SAT10/500.

Siguiendo esta tendencia, sería de esperarse que la muestra de mayor contenido de TiO<sub>2</sub> (SAT2/500) fuese la de mayor acidez, sin embargo, la intensidad de las bandas de IR revela que el número de sitios ácidos en la superficie son del orden de la alúmina pura. Por otro lado, tanto la posición como forma de las bandas están más cercanas a las correspondientes del TiO<sub>2</sub>-anatasa.

En ambas fases del TiO<sub>2</sub> se han identificado sitios Lewis fuertes, correspondientes a Ti<sup>4+</sup> con más de una insaturación (<sub>4</sub>Ti<sup>4+</sup>) en su esfera de coordinación, los que se cree que están colocados en las aristas y esquinas, y el mayor número de sitios Lewis pero de menor acidez están relacionados con los Ti<sup>4+</sup> de una insaturación (<sub>5</sub>Ti<sup>4+</sup>) con respecto a los de coordinación 6 que se encuentran en el volumen (50). Por lo que, el número de Ti<sup>4+</sup> con su esfera de coordinación insaturada (<sub>5</sub>Ti<sup>4+</sup>), sobre la superficie de la alúmina aumenta con el contenido de TiO<sub>2</sub>. Este hecho está de acuerdo con lo observado en la fijación de cloro que no depende de la acidez de los sitios.

En cambio, en la muestra SAT10/500 la posición media de las bandas están relacionadas con las bandas características de la alúmina (SA/500), así los sitios ácidos no están relacionados directamente con los cationes de Ti<sup>4+</sup>, y la acidez es superior, y se confirma por TPD de amoníaco. Posiblemente en esta muestra, una pequeña fracción de cationes de Ti<sup>4+</sup> están ocupando sitios tetraédricos de la estructura pseudoespinela de la alúmina, forzando así al titanio hacia esta coordinación, la cual ha sido reportada en óxidos mixtos de SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> como responsable de la formación de sitios Lewis extremadamente fuertes (48), si bien la solubilidad de Ti<sup>4+</sup> en SiO<sub>2</sub> es muy baja (50). En cambio, la solubilidad de TiO<sub>2</sub> en alúmina, en nuestras muestras calcinadas a 500°C es alta, pero a diferencia de la sílice donde hay solo coordinación octaédrica, en la alúmina al dehidroxilarce y durante las transformaciones de las fases de transición, se generan una gran cantidad de microporos que se pueden considerar como vacancias, sin que se modifique el volumen de la celda unitaria (25), donde los cationes de Ti<sup>4+</sup> se pueden acomodar sin modificar su coordinación de 6 y, sin formar enlaces -Al-O-Ti- que seguirían el modelo de la generación de acidez, por diferencias en número de coordinación y estados de oxidación, propuesto por Tanabe (48) y que se cumple en un gran número de óxidos mixtos, por ejemplo en SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>.

### *Propiedades ácido-base por TPD de NH<sub>3</sub> y CO<sub>2</sub>.*

En la termodesorción de NH<sub>3</sub> y CO<sub>2</sub> es importante distinguir dos conceptos: a) el área bajo la curva de los picos de desorción está relacionada con la cantidad de moléculas que han sido desorbidas a cierta temperatura, de esta manera la acidez o basicidad totales es la sumatoria del área de los picos que aparezcan durante el experimento. b) la fuerza de los sitios ácidos esta relacionada con la temperatura a la cual aparece el máximo de un pico de desorción, en principio y al igual que en IR-piridina, cuando los picos son estrechos indica que los sitios son energéticamente homogéneos, por el contrario cuando los picos son anchos o no simétricos se dice que los sitios son energéticamente heterogéneos.

De esta manera y para comparar las propiedades ácido-base totales en función del área específica (mmoles/m<sup>2</sup>) y para poder comparar estos resultados con los de IR-piridina, se graficó la desorción total de NH<sub>3</sub> y CO<sub>2</sub> en función del contenido de TiO<sub>2</sub> en las muestras, figura 5.35. En esta figura se aprecia como la acidez total se incrementa al adicionarle a la alúmina un 6% y un 14% en peso de TiO<sub>2</sub>, pero al incrementar a un 44% en peso de TiO<sub>2</sub> (SAT2/500) se registra la menor acidez, en contraste el TiO<sub>2</sub>-anatasa (ST/500) presenta una acidez total muy superior a todas las muestras, coincidiendo con lo observado en la termodesorción de piridina, y está directamente relacionado con el gran número de Ti<sup>4+</sup> coordinativamente insaturados, tanto mono insaturados (<sub>5</sub>Ti<sup>4+</sup>) como de insaturación superior (<sub>4</sub>Ti<sup>4+</sup>), debido al efecto de tamaño de cristal y la considerable alta área superficial. Sin embargo, en cuanto a la fuerza de los sitios ácidos es necesario examinar los espectros completos de TPD (fig. 5.28) de donde se encuentra que, la gran mayoría de los sitios ácidos de SAT25/500 son débiles y claramente de menor fuerza que los presentes en SAT10/500, esto coincide con lo observando en termodesorción de piridina.

En cuanto a las propiedades básicas totales se observa (fig. 5.35) que la adición de TiO<sub>2</sub> no modifica la basicidad total. Sin embargo, la inspección de los espectros del TPD revela que, la SA/500 contiene sitios básicos débiles y fuertes lo que coincide con lo reportado (37), pero la incorporación de cationes de Ti<sup>4+</sup> en la estructura de la alúmina provoca que se generen nuevos sitios de fuerza intermedia y en el caso de SAT10/500 alta, en el orden:



← Se incrementa la fuerza básica

## ACIDEZ Y BASICIDAD TOTALES TPD-NH<sub>4</sub>,CO<sub>2</sub>

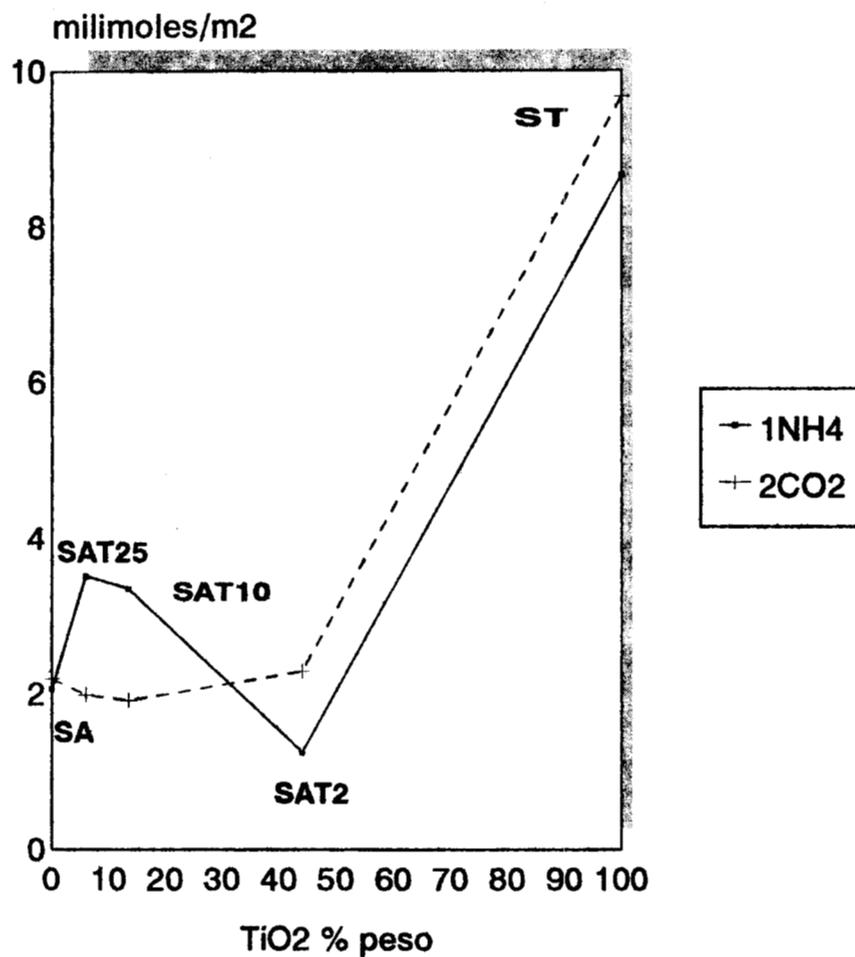


FIGURA 5.35.- Propiedades acidez y basicidad totales (milimoles/m<sup>2</sup>) en función del área superficial y el contenido de titania sobre la alúmina.

Los sitios básicos presentes sobre el TiO<sub>2</sub> son los de mayor fuerza, y no presenta sitios básicos débiles, como los de la alúmina. La creación de nuevos sitios básicos en los óxidos mixtos, ha sido observado también al impregnar alúmina con Na<sup>+</sup> y Mg<sup>2+</sup> (37). Sin embargo, el hecho de que Ti<sup>4+</sup> entre en la estructura, hace a los óxidos mixtos mucho más complejos en su comportamiento, de ahí que el número de sitios básicos y su fuerza no sigan un comportamiento lineal respecto del contenido de TiO<sub>2</sub>.

El CO<sub>2</sub> es una molécula pequeña con propiedades ácidas que se coordina con la superficie para formar una variedad de especies superficiales, tales como ácido carbónico (HCO<sub>3</sub>, se forma al reaccionar con un OH) y carbonatos (37).

#### 6.5.5.- Propiedades catalíticas.

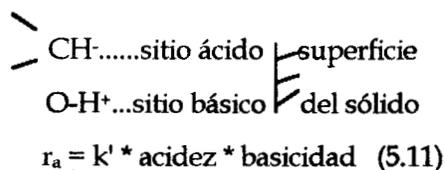
En este trabajo se pretende establecer la correlación entre las propiedades ácido-base superficiales medidas mediante las técnicas directas de TPD-NH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub> e IR-termodesorción de piridina y la actividad catalítica de la reacción de deshidratación del isopropanol, en los óxidos simples y mixtos de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> sintetizados por el método sol-gel.

#### *Mecanismos de reacción en la deshidratación de alcoholes*

Las propiedades ácidas de los sólidos pueden evaluarse mediante la actividad catalítica en la deshidratación de isopropanol hacia propileno ( $r_p$ ), la cual se ha reportado como proporcional a la acidez del catalizador (109).

$$r_p = k * \text{acidez} \quad (5.10)$$

Por otro lado, la actividad en la deshidrogenación de isopropanol hacia acetona ( $r_a$ ) se supone que es proporcional a la acidez y basicidad de un catalizador según:



de las ecuaciones 5.10 y 5.11, se deriva,

$$\text{basicidad} = k'' * r_a / r_p \quad (5.12)$$

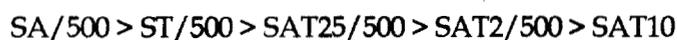
Donde  $k$ ,  $k'$  y  $k''$  son constantes.



de acidez-basicidad en alúminas modificadas con diferentes cationes (propiedades básicas) y aniones (propiedades ácidas).

***La reactividad en función de la masa de catalizador***

La rapidez específica por gramo de catalizador, en la conversión a propileno es prácticamente igual para todas las muestras en el rango de 473-493 K, pero a partir de esta temperatura se establece una clara diferencia, la cual se acentúa en 533 K. Si consideramos la rapidez específica proporcional a la acidez, el orden relativo de acidez queda como sigue:



← Se incrementa acidez

Este orden de acidez, no coincide con los obtenidos por IR-piridina y TPD-NH<sub>4</sub>, y destaca el hecho de que los óxidos puros son más activos que los óxidos mixtos. Esto puede estar relacionado con los nuevos sitios básicos que se crean sobre los óxidos mixtos, los cuales aparentemente no participan concertadamente con los sitios ácidos, para que la reacción se realice mediante el mecanismo E2. En contraste, y a pesar que, la Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y el TiO<sub>2</sub> son altamente básicos, son los de mayor actividad, porque existe un balance de participación de sitios ácido-base, por lo que en los óxidos mixtos, la rapidez específica de reacción por gramo de catalizador no se puede tomar como directamente proporcional a la acidez total.

***La reactividad en función de la superficie específica***

Al considerar la rapidez específica en función de la superficie específica, el TiO<sub>2</sub> presenta una actividad mucho más grande que la Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y esta a su vez nuevamente está por encima de los óxidos mixtos, los cuales presentan un comportamiento muy semejante entre ellos. Estos resultados están más de acuerdo con lo encontrado, por IR-piridina y TPD-NH<sub>4</sub>, donde el TiO<sub>2</sub> presenta una acidez muy superior. Este resultado difiere de lo reportado por Tanabe (48), donde el orden de actividad de óxidos puros en función de la masa de catalizador, es como sigue:



← Deshidratación

→ Deshidrogenación

Esta discrepancia con los resultados de Tanabe (48) se debe a que es diferente la base de comparación, lo que sugiere que siempre que se hagan comparaciones entre resultados de actividad

en óxidos puros o mixtos es importante establecer claramente la base de comparación (ya sea en función de la masa o del área superficial) de los resultados de actividad catalítica.

Narayanan (36), encontró que alúminas con diferente estructura ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\delta$ ,  $\theta$  y  $\alpha$ ) presentan diferentes reactividades en la deshidratación de isopropanol, a pesar de que todas presentan el mismo número de sitios similares en estructura geométrica y electrónica ( $\approx 1 \times 10^{18}$  moléculas/m<sup>2</sup>, medidas por TPR-isopropanol), pero solamente algunos de estos sitios, considerados como defectivos, catalizan la conversión del alcohol.

Es importante mencionar que, en los óxidos SA/500, SAT25/500, SAT10/500, SAT2/500 y ST/500, el contenido de Na<sup>+</sup> (contaminante) es de  $\approx 0.02$  % en peso, por lo que el cambio en la actividad catalítica no se puede atribuir a la presencia de Na<sup>+</sup>.

### ***Efecto de compensación, parámetros de Arrhenius A y E***

El efecto de compensación se manifiesta tanto en las gráficas de  $(-r_A)$  vs. temperatura (fig. 5.30 y 31) como en gráfica de Arrhenius (fig. 5.32), como un cruce de las curvas o líneas. Esto se debe a que la velocidad de reacción responde de manera diferente al aumento en la temperatura.

### ***Explicaciones teóricas del efecto de compensación***

No es nuestra intención hacer un análisis exhaustivo de las explicaciones teóricas del efecto de compensación, para esto se debe consultar la referencia (110).

En primer lugar debemos decir que, es bien conocido que muchas velocidades de procesos que se llevan a cabo mediante una interface gas-sólido, dentro del contexto de la química de reacciones superficiales, obedecen la ecuación de Arrhenius, la cual expresa la variación de la constante específica de reacción  $k$  con la temperatura:

$$k = A \exp(-E/RT) \quad 5.3$$

donde el término pre-exponencial  $A$  siempre está referido como el factor de frecuencia de la reacción y  $E$  es la energía de activación. Ambas definiciones están derivadas de la teoría de velocidades de reacción homogéneas. Los estudios cinéticos de procesos heterogéneos frecuentemente reportan los valores de los parámetros de Arrhenius  $A$  y  $E$ . Donde  $A$  está más relacionado con el número de sitios catalíticamente activos y  $E$  con la energía de estos.

Pero se ha reportado (110) que los parámetros de Arrhenius  $A$  y  $E$  se modifican en ciertas condiciones de reacción, y que la influencia efectiva de un cambio en uno de los parámetros de Arrhenius es compensado por una correspondiente modificación (compensatorio) del otro. Esto sucede en algunas reacciones tales como la desintegración, hidrogenación e intercambio de hidrógeno sobre diferentes metales (Pt, Pd, Ni) (referencias de (110)), y particularmente para la deshidrogenación y deshidratación de isopropanol sobre óxidos de tierras alcalinas, titania pura y dopada, y alúminas (36), y alúminas modificadas.

Este efecto de compensación usualmente se expresa por:

$$\log A = B + eE \quad 5.13$$

Donde  $B$  y  $e$  son constantes, características de un grupo particular de reacciones para las cuales es aplicable la relación. La obediencia de la ec. (5.13) se ha reportado en la literatura para muchos grupos de velocidades de procesos heterogéneos (110).

Las diversas explicaciones teóricas que se han propuesto para el efecto de compensación (110), no son necesariamente mutuamente excluyentes. Las características en común de estas hipótesis son; la heterogeneidad de la superficie y la ocurrencia de dos ó más reacciones.

#### *El efecto de compensación en el sistema Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>*

A partir de los datos cinéticos presentados en las figura 5.33 en forma de gráfica de Arrhenius, se calculó directamente el factor pre-exponencial  $A$  a partir de la ec. 5.3:

$$A = K / \exp(-E_a/RT)$$

Se tomó la energía de activación ( $E_a$ ) obtenida en cada muestra y se calculó el factor de frecuencia  $A$  para las cuatro temperaturas a las que se realizó la reacción 473K, 493K, 513K y 533K, los resultados se presentan como gráfica  $\log(A)$  vs  $E_a$  (figura 5.36). Si la variación del  $\log(A)$  sigue una relación lineal con la variación de  $E_a$  se dice que hay un efecto de compensación (110). Esta es la metodología recomendada para identificar el efecto de compensación en series homólogas de catalizadores.

En la figura 5.36, se observa que el factor pre-exponencial calculado para cada temperatura aumenta linealmente, en las cuatro temperaturas, cuando se incrementa la energía de activación, lo que sugiere que tanto los óxidos puros como los mixtos presentan un factor de compensación simple (108).

# FACTOR PREXPONENCIAL "A"

## A partir de datos cinéticos

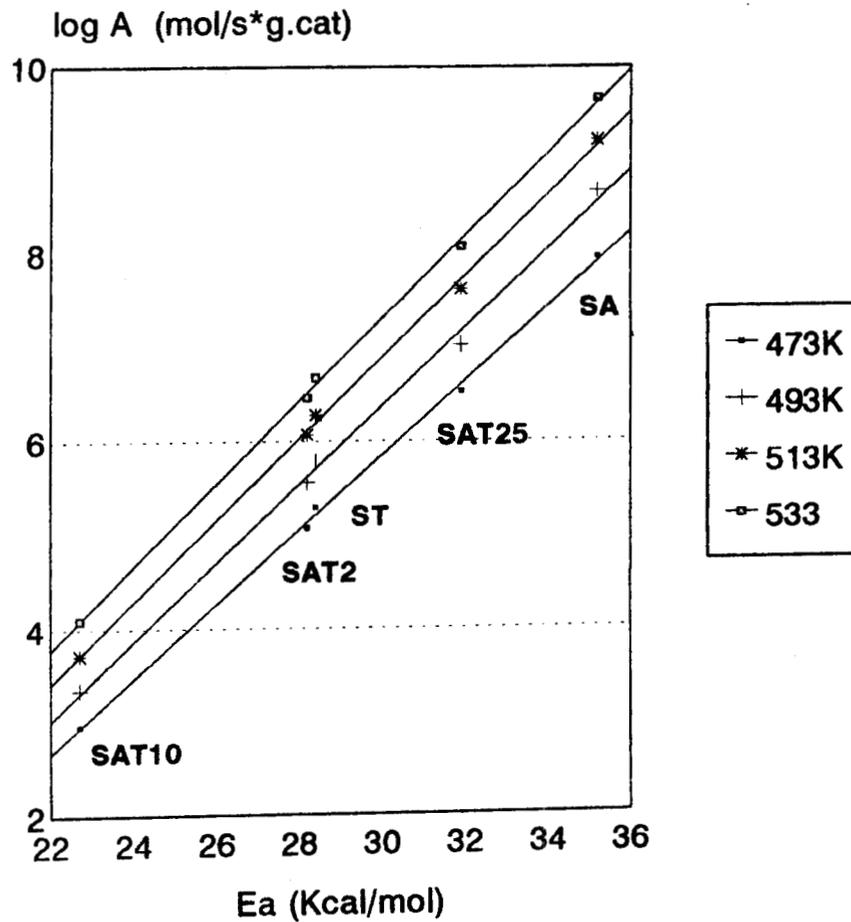


FIGURA 5.36.- Representación gráfica del factor de compensación que muestran los óxidos simples y mixtos de alúmina-titania en la reacción de deshidratación de isopropanol, a diferentes temperaturas de reacción.

A partir de las cuatro líneas rectas se calcularon los valores de B y  $e$  de la ecuación 5.13, de esta manera el efecto de compensación en función de la temperatura de reacción del sistema alumina-titania queda representado por las cuatro ecuaciones:

$$a) \log A = 2.615 + 0.401 E \quad ; \quad 473K \quad (5.14)$$

$$b) \log A = 3.000 + 0.419 E \quad ; \quad 493K \quad (5.15)$$

$$c) \log A = 3.138 + 0.453 E \quad ; \quad 513K \quad (5.16)$$

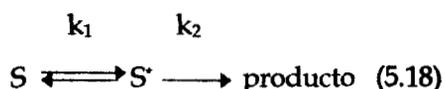
$$d) \log A = 3.173 + 0.482 E \quad ; \quad 533K \quad (5.17)$$

En estas ecuaciones se observa que tanto el valor de B como el de  $e$  se incrementan con el aumento en la temperatura de reacción, pero B es menos sensible a los cambios de temperatura que  $e$ . Si consideramos que B es la intersección en el eje de  $\log(A)$ , y  $e$  la pendiente de las rectas, entonces el efecto de la temperatura sobre el factor de frecuencia A (mol/gr.s) de las muestras queda como sigue:

$$SA > SAT25 > ST > SAT2 > SAT10$$

Es de esperarse que a partir de la representación gráfica y con las ecuaciones del factor de compensación, se puede predecir el comportamiento de cualquier otra composición, dentro del rango 6-44 % en peso de TiO<sub>2</sub> en el sistema alúmina-titania, dentro del rango de temperatura evaluado.

En cuanto al comportamiento lineal del factor de compensación, Bond et al. (108) han sugerido que cualquier familia de catalizadores que muestren un factor de compensación simple deben tener centros activos similares en geometría y propiedades electrónicas. Sin embargo mediante este modelo no se explica completamente la diferencia de reactividades que muestran los óxidos de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> de nuestro estudio. En este sentido, Narayanan et al. (36), encontró que el modelo propuesto previamente por Gorte y Schmidt (ref. de 36), explicaba mejor la diferencia de reactividades observadas en diferentes formas de la alúmina incluyendo algunas envenenadas con Na<sup>+</sup>, las cuales mostraron un factor de compensación simple (sitios semejantes geométrica y electrónicamente). Consiste en una primera reacción en que las moléculas S se transforman en S\*, la cual representa una molécula adsorbida en un sitio reactivo ó defectivo:



Se puede suponer que la molécula adsorbida S y el estado precursor S\* están en un equilibrio rápido. La etapa limitante de velocidad es la etapa de reacción superficial que tiene una constante

de velocidad  $k_2$ . Sin embargo, para que se lleve a cabo la reacción se requiere la presencia de ciertos sitios defectivos, y es posible que los productos se puedan desorber solamente de estos sitios. El número de estos sitios defectivos pueden diferir marcadamente sobre los óxidos puros y los óxidos mixtos.

Este modelo además explica las diferencias observadas en las energías de activación, las cuales son en realidad la energías de activación aparentes para la reacción en estado estacionario y será:

$$E_{ap} = E_a + \Delta H \quad (5.19)$$

donde  $\Delta H$  representa el efecto del calor en la etapa  $S \rightarrow S^*$ . La energía de activación aparente (ec. 5.19) depende de la barrera de energía potencial para que inicie la reacción, la cual se puede estimar del orden de 24 Kcal/mol (+2 Kcal/mol)(81), este valor fue observado en la muestra SAT10/500, además depende de la barrera de energía para la adsorción sobre un sitio defectivo del estado adsorbido inicial, el cual puede ser del orden de 4-11 Kcal/mol, estos valores están de acuerdo con los observados por Narayanan (36). El término  $\Delta H$ , depende tanto de la estructura superficial del sólido como del calor de adsorción del alcohol, por lo que los cambios observados de  $\Delta H$  en las diferentes muestras, sugiere que la estructura superficial es diferente.

Si analizamos en este contexto, a partir de los factores pre-exponenciales, las energías de activación observadas en los óxidos puros y mixtos (figura 5.36) y si por conveniencia consideramos el  $\Delta H = 0$  en la muestra SAT10 por lo que  $E = E_a$ , de esta manera encontramos que el mayor  $\Delta H$  corresponde a la alúmina pura, SA/500, y al incorporar el menor contenido de TiO<sub>2</sub> en la alúmina, SAT25/500, la superficie se modifica muy poco de tal manera que el  $\Delta H$  está todavía muy cercano al de la alúmina. Sin embargo, al incrementar el contenido de TiO<sub>2</sub>, SAT10/500, la superficie se modifica grandemente creándose sitios nuevos, por lo que el isopropanol está fuertemente adsorbido, y la rapidez de reacción será de orden cero, por consecuencia la energía de activación aparente ( $E_{ap}$ ) será numéricamente igual a la energía de activación real ( $E_a$ ). Esto está directamente relacionado con la observación de sitios fuertes por IR-termodesorción de piridina (figura 5.27) y TPR-NH<sub>4</sub> (figura 5.28). La generación de este tipo de sitios tal vez esté relacionado también con el mayor orden estructural, lo que se refleja en una superficie ordenada a más largo alcance, este efecto de la cristalinidad y la morfología sobre las propiedades ácidas de la alúmina pura ha sido estudiado por Nortier et. al. (41) quien encontró que a mayor orden estructural se genera una acidez mayor. En contraste, en la muestra SAT2/500 (alto contenido de TiO<sub>2</sub>) el  $\Delta H$  está muy cercano al del

estudiado por Nortier et. al. (41) quien encontró que a mayor orden estructural se genera una acidez mayor. En contraste, en la muestra SAT2/500 (alto contenido de TiO<sub>2</sub>) el  $\Delta H$  está muy cercano al del TiO<sub>2</sub> puro, ST/500, lo que sugiere que los sitios son muy semejantes, lo que concuerda perfectamente con lo observado por IR-termodesorción de piridina, donde sus bandas de vibración son muy semejantes a las encontradas en TiO<sub>2</sub>. Además, es claro que debido a que tanto el factor pre-exponencial como la energía de activación aparente y por lo tanto el  $\Delta H$  presentan valores diferentes en la alúmina y en el TiO<sub>2</sub>, lo que indica que la naturaleza de los sitios catalíticamente activos en la reacción de deshidratación de isopropanol son diferentes.

La alta reactividad del TiO<sub>2</sub>-anatasa, ST/500, está relacionada con el gran número de cationes con su esfera de coordinación insaturada  $4Ti^{4+}$  que deben de estar presentes en esquinas y aristas de los cristales, esto es porque el TiO<sub>2</sub>-anatasa presenta un efecto de tamaño de cristal, como ya se vio en el capítulo IV, lo que adicionalmente trae como consecuencia un gran número de defectos superficiales que dan origen a sitios  $5Ti^{4+}$  (50). En la  $\gamma$ -alúmina los diferentes sitios superficiales que se han propuesto (35) provienen de la descompensación de carga que se genera por los  $Al^{3+}$  en simetría octaédrica, y el número de estos sitios es diferente en las diferentes direcciones cristalográficas de la estructura espinela ideal. Una hipótesis de los sitios presentes sobre la superficie de los óxidos mixtos calcinados a 500°C, es que durante la deshidroxilación los cationes  $Ti^{4+}$  pudiesen difundirse a través de la alúmina y se acomodan en las vacancias octaédricas que se generan por la pérdida de grupos OH, pero la manera en que se acomodan no forma enlaces reales -Al-O-Ti-, de tal manera que no cumple con la teoría de Tanabe (48). Además, los resultados sugieren que una fracción de cationes  $Ti^{4+}$ , ocupan vacancias superficiales ó sitios ácidos de la alúmina convirtiéndolos en sitios básicos, un comportamiento semejante a la impregnación de  $Na^+$  y  $Ca^{2+}$  (36,37).

## **5.6.- Conclusiones.**

### *Síntesis*

5.6.1.- El método sol-gel permite preparar hidróxidos mixtos de Al-Ti, los cuales provienen de geles transparentes formados a partir de la cohidrólisis de una solución que contiene ambos alcóxidos, con concentraciones de TiO<sub>2</sub> que van de 0-44% en peso. Al igual que en el alcóxido de titanio, para que las especies monoméricas de los alcóxidos de aluminio-titanio formen un gel polimérico y suave, es necesario protonarlas (adición de un ácido) antes de que se hidrolicen. El tiempo de gelación es del orden de segundos y no se altera por el contenido de titanio.

### *Hidróxidos*

5.6.2.- Los hidróxidos están formados por partículas de aprox. 2 nm las cuales forman pequeños aglomerados de forma irregular. El orden estructural es a corto alcance (microcristalino), pero del tipo del oxihidróxido boehmita ( $\gamma$ -AlOOH), tanto el tamaño y forma de los conglomerados como el orden estructural disminuye con el contenido de TiO<sub>2</sub>. El Ti<sup>4+</sup> está incorporado al azar en la estructura del oxihidróxido de aluminio, pero la incorporación es limitada, por lo que a medida que aumenta el contenido de titanio, éste se coloca preferentemente en la superficie.

### *Oxidos metálicos*

#### *Estructura y textura.*

5.6.3.- Mediante calcinación de los hidróxidos, en el rango de 500°C-800°C, se obtienen óxidos microcristalinos con estructura a corto alcance del tipo espinela característica de la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. El tamaño de partícula es del orden de nanómetros. El Ti<sup>4+</sup> continúa en la estructura de la alúmina formando una solución sólida intersticial limitada.

5.6.4.- En los óxidos de 500°C el aumento en el contenido de titanio hace que el orden estructural disminuya, respecto de la alúmina pura, pero en la composición de 14% peso se observa un máximo en cuanto al orden estructural. El tamaño de partícula fue el mismo (aprox 2-3 nm) en todas las composiciones de TiO<sub>2</sub>, pero el tamaño de conglomerados aumenta y pasa por un máximo en 14% peso y disminuye drásticamente en 44 % peso. En esta temperatura, se inicia el proceso de sinterización. El área superficial se incrementa con el contenido de TiO<sub>2</sub>, pero no es una relación lineal:

$$\text{SAT2/500} \gg \text{SAT10/500} \cong \text{SAT25/500} > \text{SA/500} > \text{ST/500}$$

5.6.5.- Un aumento en la temperatura de calcinación provoca: que se acelere el proceso de sinterización, crece el tamaño de partícula y de los aglomerados, como consecuencia disminuye el área superficial. El Ti<sup>4+</sup> migra a la superficie y cristaliza directamente en TiO<sub>2</sub> fase rutilo, la temperatura de cristalización disminuye con el aumento en el contenido. Esto adicionalmente, acelera la cristalización de la α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

***Propiedades químicas superficiales***

Las propiedades químicas superficiales de los óxidos simples y mixtos calcinados a 500°C muestran que:

5.6.6.- Se crean sitios superficiales capaces de adsorber y reaccionar con el tetracloruro de carbono y, fijar el cloro. El poder de fijación de cloro se incrementa con el aumento en el contenido de Ti<sup>4+</sup>, llegando a ser hasta cuatro veces más que la alúmina pura para el mayor contenido de titanio.

***Acidez-Basicidad***

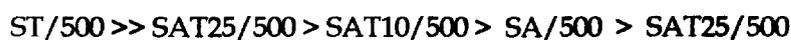
5.6.7.- Los sitios ácidos son del tipo Lewis tanto en los óxidos puros como en los óxidos mixtos. Por IR-termodesorción se puede establecer un orden de acidez:



← Se incrementa acidez

Además de distinguir entre sitios Lewis y Bronsted, la IR-termodesorción de piridina permite saber, en los óxidos mixtos Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>, si los sitios están relacionados con cualquiera de los óxidos puros ó se crean otros nuevos. Así, los sitios ácidos presentes sobre SAT2/500 son muy semejantes a los presentes sobre la titania pura ST/500. Los sitios ácidos de SAT25/500 (6% peso TiO<sub>2</sub>) son muy semejantes en número y fuerza a los de la alúmina pura. En contraste, en la muestra SAT10/500 se crean sitios diferentes, tanto en fuerza como en cantidad.

5.6.8.- El orden de acidez total en mmoles/m<sup>2</sup> obtenido por TPD-NH<sub>3</sub> es el siguiente:

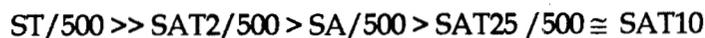


← Se incrementa acidez

---

Pero, los sitios ácidos presentes sobre SAT25/500 son principalmente débiles, en contraste, en el caso de la SAT10/500 prácticamente todos son fuertes.

5.6.9.- La incorporación de cationes de Ti<sup>4+</sup> también incrementa el número de sitios básicos en los óxidos mixtos, el orden de basicidad es el siguiente:



← Se incrementa el número de sitios básicos

### *Actividad catalítica*

5.6.10.- La superficie de los óxidos mixtos Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> es mucho más compleja que la de los óxidos simples. La rapidez específica de reacción en la producción de propileno (-r<sub>A</sub>) (mol/m<sup>2</sup>.s) a partir de isopropanol no sigue un comportamiento lineal con la cantidad de sitios ácidos, sino que está más relacionada con el mecanismo E2, el cual requiere de pares de sitios ácido-base que participen simultáneamente en la reacción. Por lo que, los óxidos mixtos son menos reactivos que los óxidos puros y de estos el TiO<sub>2</sub> es mucho más reactivo que la Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

5.6.11.- El factor pre-exponencial A en función de la energía de activación aparente E<sub>a</sub> de los óxidos simples y mixtos presentan un comportamiento lineal en las cuatro diferentes temperaturas 473, 493, 513 y 533K, por lo que en teoría los sitios superficiales que participan en la reacción son semejantes geométrica y electrónicamente.

5.6.12.- La correlación entre A y E<sub>a</sub>, expresa mejor la naturaleza de los sitios superficiales que la simple diferencia de reactividades, así encontramos que la incorporación de 6% peso de titania en la alúmina modifica los sitios superficiales pero están todavía muy relacionados con los de la alúmina pura, al incrementar a 14% en peso de TiO<sub>2</sub> se crean sitios distintos de los óxidos puros, finalmente en la muestra de mayor contenido de titania, los sitios son muy semejantes a los de TiO<sub>2</sub>. De tal manera que se obtiene una buena correlación con los resultados de IR-termodesorción de piridina.

5.6.13.- Dada la complejidad de la superficie de los óxidos mixtos, es necesario usar otras reacciones prueba con moléculas que demanden una acidez mayor y otro tipo de sitios. Esta complejidad,

---

proviene del hecho de que el orden estructural y la morfología es diferente en cada muestra lo que afecta la distribución de los cationes de Ti<sup>4+</sup>, por lo que, no solamente el contenido de titania es parámetro a considerar.

CAPITULO VI

SINTESIS, CARACTERIZACION  
ESTRUCTURAL, TEXTURAL Y  
ACIDO-BASE DEL SISTEMA  
*Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>*, RUTA DE  
PRECIPITACION

---



## **6.- SINTESIS, CARACTERIZACION ESTRUCTURAL, TEXTURAL Y ACIDO-BASE DEL SISTEMA Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>, RUTA DE PRECIPITACION.**

En este capítulo los óxidos simples y los óxidos mixtos se prepararon por la técnica de precipitación a pH constante e igual a 10, manteniendo constantes los parámetros de síntesis tanto en los óxidos simples como en los mixtos, de tal manera que la única variable sea el contenido de Ti<sup>4+</sup>. Se estudia el efecto de adición del Ti<sup>4+</sup>, por un lado, sobre las propiedades estructurales, texturales y superficiales los geles de alúmina, y posteriormente las formas de transición ó formas de baja temperatura de la Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> así como su estabilidad térmica, y por el otro la correlación entre las propiedades ácido-base superficiales de los óxidos medidas por las técnicas directas, TPR de NH<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>, IR-piridina, y la actividad catalítica en la deshidratación de isopropanol. Siempre se hará referencia a las propiedades tanto estructurales y de superficie de los geles de alúmina, alúminas de transición y titania, por ser los compuestos o materiales puros de control.

### **6.1.- PROPIEDADES DE HIDROXIDOS SIMPLES Y MIXTOS.**

En esta sección se hace el análisis de los resultados referentes a la síntesis y caracterización de los hidróxidos preparados por la técnica de precipitación.

#### **6.1.1.- Síntesis.**

Dado que en el proceso sol-gel los parámetros ó condiciones de síntesis, bajo las cuales se realiza, son fundamentales en la formación del sol y posteriormente del gel, e influyen grandemente sobre las propiedades fisicoquímicas del óxido metálico en forma de polvo, de igual manera para la síntesis por coprecipitación se harán algunas observaciones descriptivas y semicuantitativas, que son de gran importancia para las propiedades que se van a obtener en los hidróxidos y fases de transición de los óxidos.

En el procedimiento de síntesis se mantuvieron fijos los parámetros, reportados en la tabla 3.2, excepto el contenido de titanio, de tal forma que los procedimientos fueran comparables. Al adicionar, de forma muy lenta, la solución ácida que contenía el TiCl<sub>4</sub> y el Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, en el medio precipitante (pH=10, y agitación vigorosa) no se observaron partículas discretas inmediatamente, sino que, hasta después de aproximadamente 5 min de adición se empezó a apreciar un enturbiamiento en la solución debida a la formación de pequeñas partículas de precipitado. En este

período las partículas nanométricas se aglomeran y crecen hasta ser visibles pero quedando de tamaño coloidal (<1000 Å). Al finalizar la adición de los reactivos, aproximadamente 3 horas, el tamaño de partícula en el precipitado siguió siendo del orden de coloidal, dado que después de suspender la agitación la suspensión se mantuvo. Los precipitados se mantuvieron en añejamiento estático, en el líquido madre manteniéndose el pH=10, durante 24 h. Después de este tiempo, se observó la formación de un precipitado blanco de partículas más grandes, en el fondo del líquido. Este comportamiento se observó tanto en la alúmina pura como en el caso de mezcla de sales de aluminio y titanio.

### 6.1.2.- Comportamiento térmico.

Al igual que los geles sol-gel, la descomposición térmica de los geles de precipitación se siguió por TGA y DTA, figuras 6.1 y 6.2 respectivamente.

En la figura 6.1 se comparan las curvas de TGA y sus respectivas derivadas, de los hidróxidos mixtos PAT25, PAT10 y PAT2 (no se presenta en la figura 6.1), y el hidróxido de aluminio PA. La primera observación es que por debajo de los 500 °C se elimina aproximadamente el 84% de agua, tanto en el hidróxido de aluminio como en los hidróxidos mixtos, a diferencia de los geles amorfos de alúmina y alúmina-titania obtenidos por sol-gel, los cuales propiamente son óxidos hidróxidos y en 500°C prácticamente ya se terminó el proceso de deshidroxilación.

Al comparar la forma de las curvas de DTA de los hidróxidos (fig. 6.2) con las reportadas por Bates (99) se encuentra que la posición e intensidad de las endotermas son semejantes, en todos los casos, a las que presentan los trihidróxidos de aluminio, con efecto de tamaño de cristal, las posibles formas ó arreglos cristalinos de los trihidróxidos son la gibsita, bayerita y nordstrandita. Independientemente de la forma cristalográfica del trihidróxido de aluminio, es de esperarse que la deshidroxilación se lleve a cabo según la reacción:



Donde al deshidroxilarse, por ejemplo la bayerita, se transforma en  $\eta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de estructura cúbica tipo espinela, en un proceso irreversible (25).

En los cuatro geles preparados, la eliminación del agua fisisorbida se lleva a cabo en la primera región de pérdida de peso, por debajo de los 230°C y representa aproximadamente el 24% de la pérdida de peso total. Este es un proceso endotérmico que se aprecia por DTA en la figura 6.2.

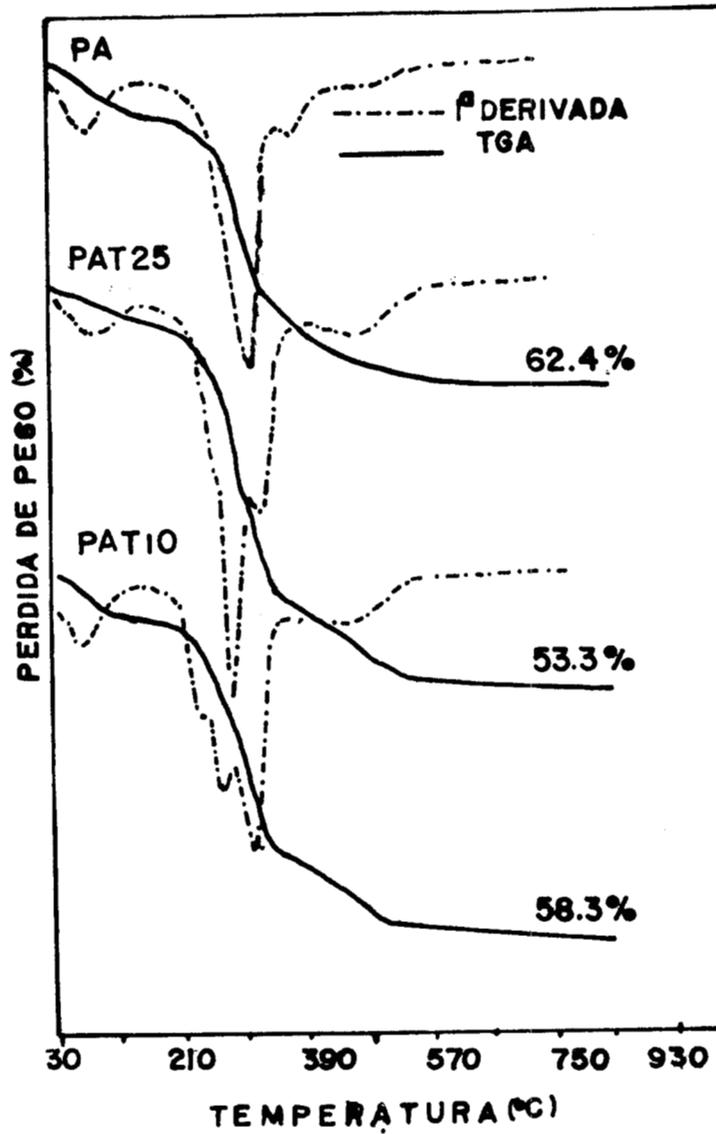


FIGURA 6.1. Análisis térmico gravimétrico (% de pérdida de peso) y su derivada (% min) de trihidróxidos de Al y Al-Ti.

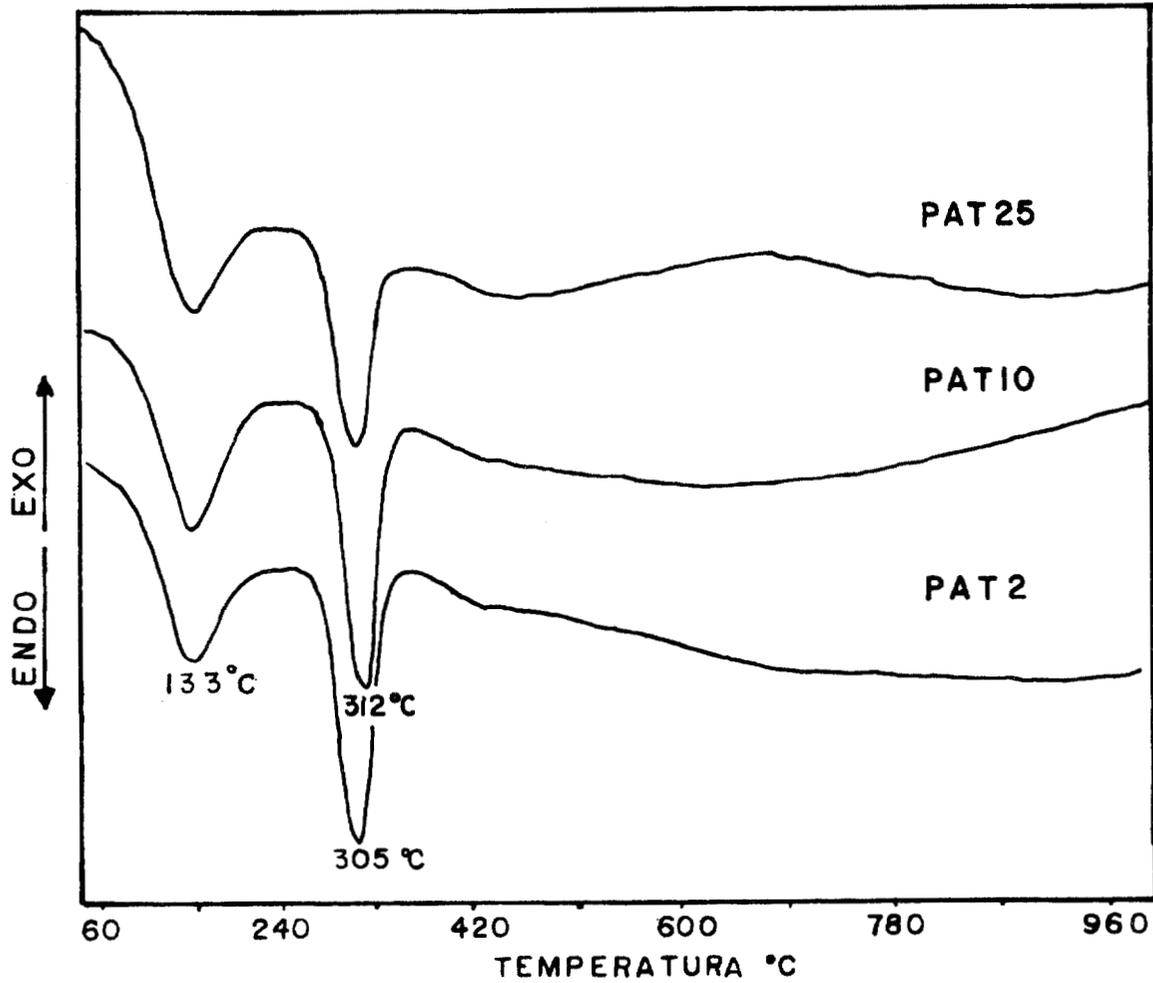


FIGURA 6.2. Análisis Térmico diferencial de los trihidróxidos de Al y Al-Ti, preparados por precipitación.

En la segunda región de pérdida de peso, ocurre la transformación del trihidróxido en alúmina (99) según al ec. 6.1. Este proceso es también de naturaleza endotérmica, lo que se observa en los DTA's como un pico estrecho entre los 240°C y los 350°C, durante este proceso se elimina un 50% de peso, respecto de pérdida total de peso. La primera derivada de las curvas de TGA (figura 6.1), muestra que es el proceso más importante en la eliminación de agua y es donde se consume mayor energía y donde se lleva a cabo la transformación  $\text{Al}(\text{OH})_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ , según la ec. 6.1. Este proceso se lleva a cabo continuamente en las muestras PA y PAT2 (no se presenta su termograma), sin embargo en las muestras PAT25 y PAT10 sucede en dos y tres etapas respectivamente, lo que se puede atribuir a que el  $\text{Ti}^{4+}$  se acomoda en los huecos octaédricos, que naturalmente se forman al eliminarse los  $\text{OH}^-$ , en el centro de los hexágonos que forman las láminas, taponando los canales por donde difunden los grupos  $\text{OH}^-$  (25). La restante pérdida de peso de aproximadamente 26% que ocurre entre los 330°C a 800°C, no aparece como un proceso importante en el consumo de energía (a partir del DTA).

En los DTA's, por encima de los 420°C no se observan procesos endotérmicos o exotérmicos que pudiesen revelar; a) la cristalización de  $\text{TiO}_2$  amorfo en anatasa (proceso exotérmico), la transición anatasa-rutilo (proceso exotérmico). b) la cristalización de las alúminas de transición en  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (proceso exotérmico).

### **6.1.3.- Estructura.**

#### *Identificación de fases.*

Los patrones de difracción de rayos x de los hidróxidos PA, PAT25, PAT10 y PAT2, revelan que sus estructuras son ordenadas, esto es son cristalinas. La forma cristalina en la que se encuentran corresponde a la fórmula  $\text{Al}(\text{OH})_3$  en la forma bayerita, tarjeta 20-0011, esto se muestra en la figura 6.3, donde además se encuentra el pico característico del grafito, el cual se usó como estándar interno para determinar los parámetros de red. En los hidróxidos mixtos no se detecta el  $\text{TiO}_2$  en ninguna de sus fases cristalográficas.

Destaca el hecho de que la estructura bayerita, la cual se forma en PA bajo las condiciones de síntesis antes especificadas, también se obtiene en los hidróxidos mixtos, y esto es independiente del contenido de  $\text{TiO}_2$ . La adición de  $\text{Ti}^{4+}$  afecta la cristalinidad, esto se observa más claramente en la muestra PAT2, afectandose drásticamente posiblemente por efecto del alto contenido de  $\text{Ti}^{4+}$ , el

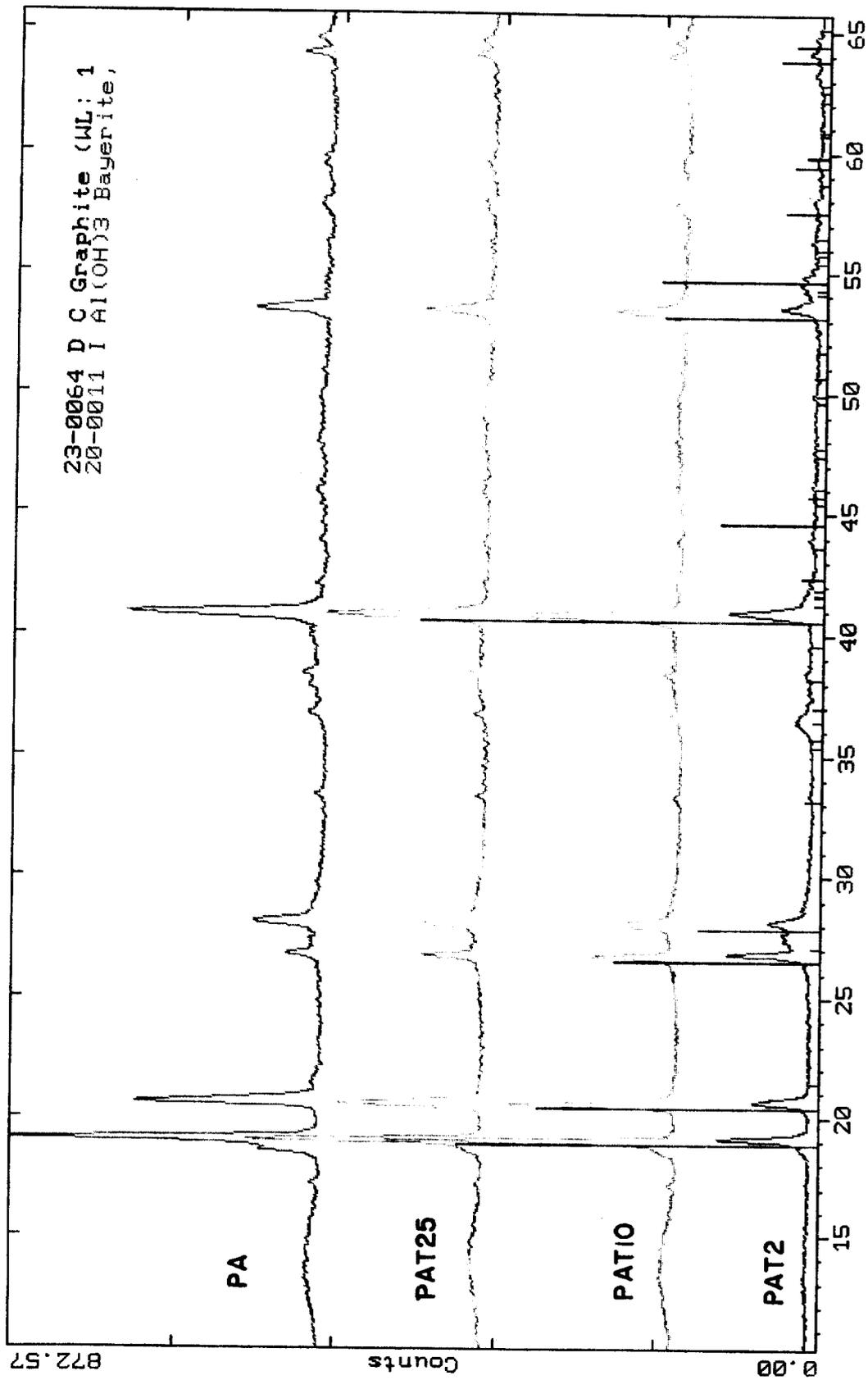


FIGURA 6.3.- Patrones de difracción de rayos x de los geles de alúmina y alúmina-titania, obtenidos por precipitación, todos presentan una estructura tipo bayerita.

cual evita que crezcan los cristales de bayerita. Esto se puede decir, porque la única variable, en los parámetro de síntesis, es la concentración de TiO<sub>2</sub>.

### ***Parámetros de red.***

La estructura de la bayerita es monoclinica de grupo espacial P2<sub>1</sub>/a (30), pero el ángulo  $\beta=90.27^\circ$  lo que hace que la estructura este ligeramente desviada del sistema ortorrómbico, por lo que en este trabajo y para fines de comparación entre las muestras sintetizadas, consideramos como una buena aproximación medir solamente los parámetros a<sub>0</sub>, b<sub>0</sub> y c<sub>0</sub>, para determinar si el Ti<sup>4+</sup> se incorpora en la celda de la bayerita. De esta manera, los parámetros de red de la bayerita pura PA y los óxidos mixtos se midieron considerando el grupo espacial de la bayerita, y los resultados se reportan en la tabla en la tabla 6.1. Los parámetros de red medidos en la bayerita PA coinciden con los reportados (30). Dado que los parámetros de los hidróxidos mixtos no presentan cambios respecto de PA, se pueden proponer dos hipótesis.

### ***Hipótesis***

A partir de los resultados anteriores se pueden establecer dos posibles hipótesis:

- a) El primer modelo se designará como "TS" (titania depositada en la superficie), esto es, el Ti<sup>4+</sup> no está entrando a la estructura de la bayerita, sino que queda en la superficie ocupando huecos ó vacancias, lo que provocaría que el TiO<sub>2</sub> cristalizara en anatasa y la temperatura de cristalización dependería del contenido de Ti<sup>4+</sup> (68). Este modelo, en principio, está relacionado con el de la monocapa (15), el cual ha sido propuesto para los compósitos formados por  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> recubierta con TiO<sub>2</sub>.
- b) La segunda, "TE" (titania incorporada en la estructura, solución sólida), es que el Ti<sup>4+</sup> está ocupando los sitios octaédricos vacantes en los hexágonos, por lo que no se modifica el volumen de la celda, sin embargo suponiendo que el Ti<sup>4+</sup> ocupa todas las posiciones octaédricas vacantes (un tercio del total), en la muestra PAT2 el contenido de TiO<sub>2</sub> excede el límite de aceptación, por lo que es de esperarse que una fracción de TiO<sub>2</sub> se acomode en los huecos de la superficie de la bayerita, y con la temperatura el TiO<sub>2</sub> en exceso deberá segregarse y cristalizar en anatasa y posteriormente en rutilo (68). Estas hipótesis serán probada en las secciones posteriores

Tabla 6.1. - Parámetros de red de la estructura bayerita, en Å.

| MUESTRA       | Parámetros de red en Å |                |                |
|---------------|------------------------|----------------|----------------|
|               | a <sub>o</sub>         | b <sub>o</sub> | c <sub>o</sub> |
| BAYERITA (51) | 5.062                  | 8.671          | 4.713          |
| PA            | 5.033                  | 8.716          | 4.718          |
| PAT25         | 5.033                  | 8.716          | 4.718          |
| PAT10         | 5.032                  | 8.715          | 4.721          |
| PAT2          | 5.033                  | 8.703          | 4.723          |

### *Microestructura.*

#### *Estructura del Al(OH)<sub>3</sub>, Bayerita.*

Antes de analizar los resultados de FDR es necesario describir la estructura de los trihidróxidos cristalinos. La estructura de la bayerita, Al(OH)<sub>3</sub>, esta formada por láminas apiladas a lo largo del eje C, las láminas están compuestas por Al-(OH)<sub>6</sub> en simetría octaédrica, seis Al-(OH)<sub>6</sub> se unen por los vértices para generar un hexágono, semejante al hexágono que forman los tetraedros de SiO<sub>4</sub> en las arcillas filosilicatos, éste a su vez está rodeado por seis hexágonos del mismo tipo generándose así una lámina, la cual forma el plano (001) y la observación perpendicular (eje de zona [001]) de este plano se presenta en la figura 6.4 A. Esta lámina está formada a su vez, por tres capas de átomos, oxígeno-aluminio-oxígeno. Los seis oxígenos de la primera capa están colocados de tal manera que tres están dentro y tres fuera del hexágono. La otra capa de oxígenos está arreglada de la misma forma pero están rotados en un C<sub>6</sub> con respecto a la capa superior.

La capa de aluminios forman un hexágono, este arreglo se muestra en la figura 6.4. Las longitudes de enlace Al-O en el octaedro Al-O<sub>6</sub> son diferentes entre ellas lo que lo hace distorsionado, estas longitudes de enlace se encuentran en la tabla 6.2, además se reportan otras longitudes de enlace Al-Al y O-O a primeros y segundos vecinos que están presentes en el arreglo

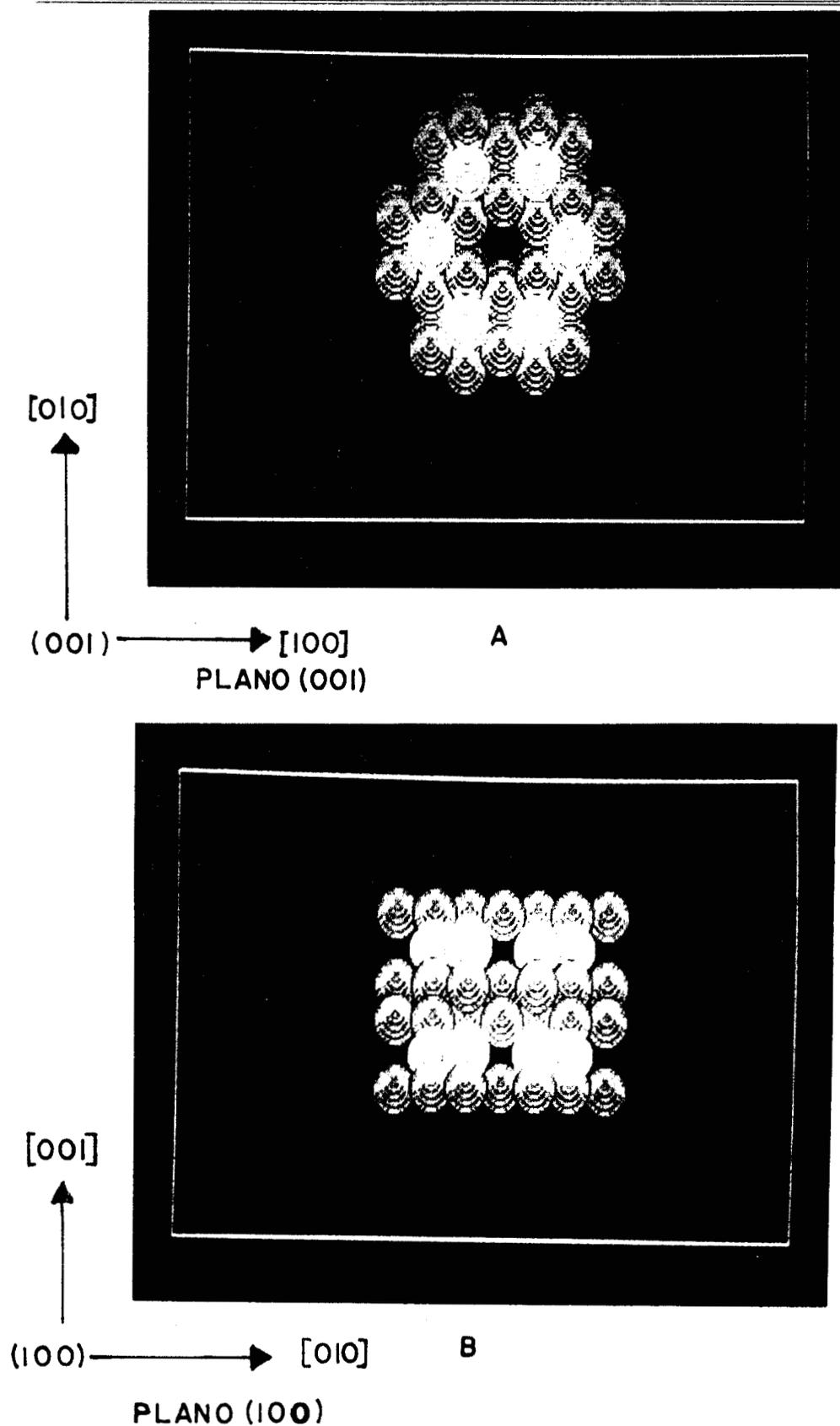


FIGURA 6.4. Estructura de la bayerita: A) Octágono de  $\text{Al}(\text{OH})_6$ , observación por  $[001]$  B) Apilamiento laminar de octágonos, observación por  $[100]$ .

Al= Círculos claros, O = Círculos sombreados.

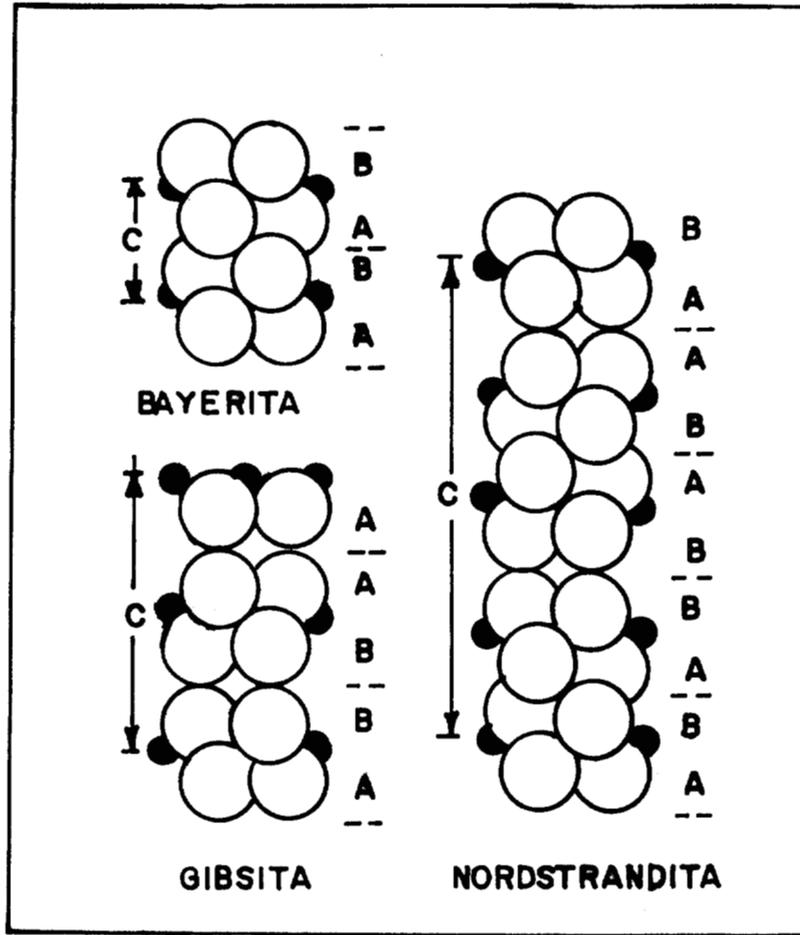


FIGURA 6.4. Apilamiento laminar en los trihidróxidos de Al, plano (100), los círculos negros representan a los Al y los círculos abiertos son los oxígenos.

hexagonal de la figura 6.4. Estas longitudes de enlace se tomaron de la estructura refinada de la bayerita (30) y que se usaran para interpretar la FDR.

Tabla 6.2.- Longitudes de enlace Al-O, O-O y Al-Al, características de la estructura bayerita.

| Al-O (Å) | O-O (Å)                     |      | Al-Al (Å) |
|----------|-----------------------------|------|-----------|
| Octaedro | primeros y segundos vecinos |      |           |
| 1.90     | 2.46                        | 5.12 | 2.912     |
| 1.90     | 2.52                        | 3.92 | 4.397     |
| 1.92     | 2.72                        | 4.47 | 5.062     |
| 2.06     | 2.75                        | 5.90 | 5.903     |
| 1.74     | 2.77                        |      | 5.903     |
|          | 2.81                        |      | 6.120     |
|          | 2.84                        |      | 6.656     |
|          | 3.0                         |      | 7.728     |

Si a una de las láminas mencionadas anteriormente le llamamos A y colocamos debajo de ella una lámina semejante pero rotada en un  $C_6$  y a esta le llamamos B, la estructura bayerita será la secuencia AB-AB-AB (figura 6.4 B, dirección de observación  $[100]$ ), la secuencia AA-BB-AA se convertirá en la gibsitita y la secuencia BA-AB-AB será la nordstrandita, el ordenamiento es a lo largo del eje  $c_0$  (figura 6.4 C, observación por la dirección  $[100]$ ). En la estructura de la bayerita un tercio de las posiciones catiónicas octaédricas están vacantes, lo que forma poros cilíndricos a lo largo del eje C. Estas vacancias catiónicas, en principio pueden ser ocupadas por el  $Ti^{4+}$  dado que además son de las dimensiones del octaedro  $Ti-O_6$ .

### *Función de distribución radial.*

La función de distribución radial de los geles, PA, PAT25, PAT10 y PAT2 con estructura bayerita, así como la FDR de una bayerita de alta cristalinidad (arreglo estructural estándar), se comparan en la figura 6.5.

### *Hidróxidos de aluminio.*

En la FDR de la bayerita estándar aparece un primer pico en 2.0 Å el cual se puede asignar a la longitud del enlace Al-O en el octaedro  $Al-O_6$ , sería de esperarse que la intensidad de este pico fuese alta porque el octaedro es el motivo repeticional en el arreglo atómico, sin embargo no es así, lo que se puede atribuir a que las longitudes de enlace Al-O son diferentes como se muestra en la

# F D R

BAYERITA, Al(OH)<sub>3</sub>

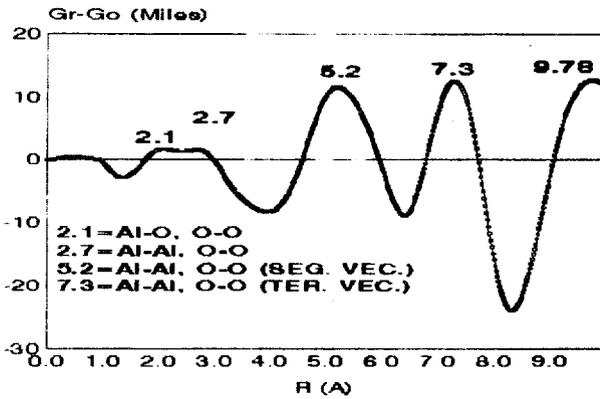


FIGURA A

PA/SECA

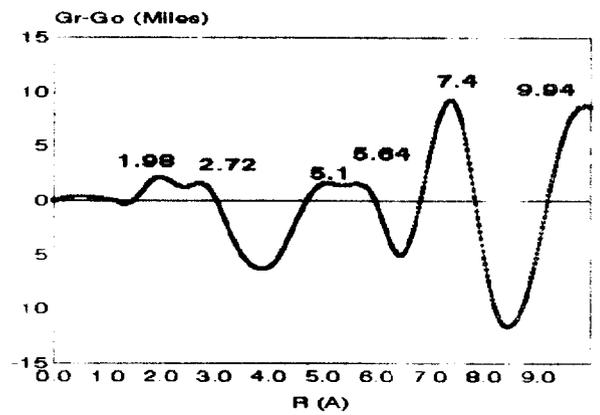


FIGURA B

PAT25/SECA

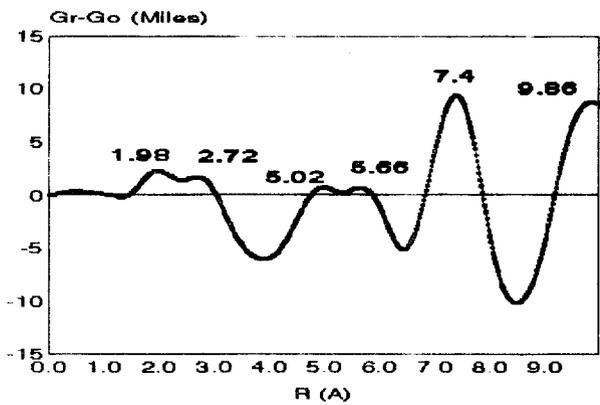


FIGURA C

PAT10/SECA

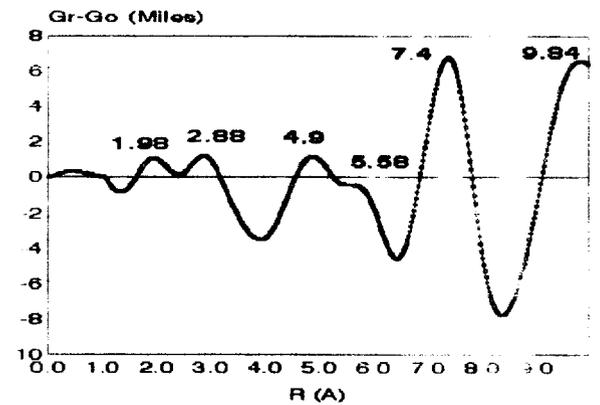


FIGURA D

PAT2/SECA

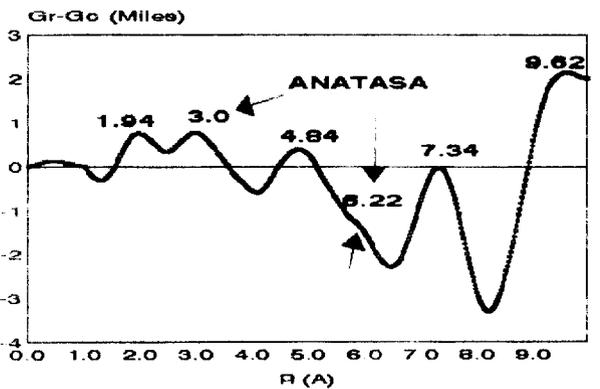


FIGURA E

**FIGURA 6.5.- Microestructura de los trihidróxidos de Al y Al-Ti, obtenidos por precipitación, comparados con una bayerita de alta cristalinidad (Fig. A).**

tabla 6.2, y el pico en 2.0 Å es en realidad un promedio de todas ellas. La distancia 2.77 Å, la cual corresponde a las longitudes de enlace O-O (en un octaedro Al-O<sub>6</sub>) y Al-Al (dos octaedros vecinos), la baja intensidad de este pico se debe también al gran número de longitudes de enlace con valores muy cercanos, consecuencia de la baja simetría de la estructura (monoclínica). La longitud de enlace de 5.2 Å corresponde a los enlaces O-O y Al-Al de segundos vecinos, y la distancia de 7.32 Å se atribuye a la distancia más lejana O-O de terceros vecinos, estas longitudes de enlace se pueden identificar en la figura 6.5 A, la escala de la FDR es de 20 mil (unidades electrónicas).

En la FDR de la PA (figura 6.5 B) se nota que, a pesar de ser un Al(OH)<sub>3</sub> puro con estructura bayerita, aparecen dos distancias 5.04 Å y 5.68 Å en lugar de la distancia única de 5.2 Å que aparece en la bayerita estándar, pero la escala de la FDR disminuyó de 20 a 15 mil, por lo que la cristalinidad disminuyó considerablemente.

*Hidróxidos mixtos, efecto del TiO<sub>2</sub>.*

La FDR de PAT25 (figura 6.5 C), muestra que su estructura a corto alcance es prácticamente la misma que en la PA. No se encuentran nuevas distancias que pudiesen estar relacionadas con la formación de enlaces Al-O-Ti-O, esto estaría relacionado con el supuesto de que el Ti<sup>4+</sup> estuviera dentro de la estructura de la bayerita ocupando las vacancias estructurales naturales, lo que evitaría que se modificaran los parámetros de red. Esto podría sugerir que el Ti<sup>4+</sup> ocupa las vacancias octaédricas superficiales sin modificar la estructura de la bayerita.

En el hidróxido PAT10 (figura 6.5 D) ya se aprecia un corrimiento en las longitudes de enlace O-O, Al-Al= 2.7 Å hacia 2.88 Å respecto de la bayerita, además la intensidad del pico en 4.9 Å se incrementa. Esto puede estar relacionado con la mayor ocupación de vacancias octaédricas superficiales por el Ti<sup>4+</sup>. Sin embargo, la incorporación del TiO<sub>2</sub> afecta el crecimiento de los cristales, al igual que en el caso de los microcristales de boehmita.

En la muestra de mayor contenido de TiO<sub>2</sub>, la cristalinidad y el ordenamiento atómico a largo alcance se ven drásticamente afectados, esto se aprecia por la disminución de intensidad de la distancia Al-Al, O-O = 7.4 (terceros vecinos), y la desaparición de la distancia de 5.58 Å. Permanecen únicamente las distancias interatómicas correspondientes a la unidad básica de dos aluminios octaédricos unidos por una arista, compartiendo dos oxígenos, además se puede notar que la escala de la FDR es la más pequeña. Adicionalmente, resulta de gran importancia, el hecho de las posiciones de los picos, respecto de las FDR's anteriores, se corran hacia los valores de las distancias

interatómicas Ti-O características de la anatasa (mostradas en la sección 4.1), por lo que en esta muestra PAT2 de alto contenido de TiO<sub>2</sub>, éste está en la superficie de la bayerita formando cristales pequeños (<50 Å) de anatasa indetectables por DRX normal, adicionalmente esto sugiere que el TiO<sub>2</sub> está perfectamente disperso sobre la superficie de los cristales de la bayerita.

Estos resultados sugieren que el modelo propuesto en la hipótesis TS es el más probable.

#### **6.1.4.- Morfología.**

##### ***Microscopía electrónica de barrido***

La morfología de estos trihidróxidos, al igual que los oxihidróxidos obtenidos por sol-gel, se estudió por microscopía de barrido (MEB). De las figuras 6.6 A y B, tomadas del gel de PA, se nota claramente la diferencia de morfología con respecto al gel SA. La PA esta formada por grandes aglomerados irregulares de  $\approx 2 \mu$ , los cuales a su vez están compuestos por pequeñas partículas regulares no facetadas de  $\approx 0.6 \mu$ , si bien el polvo es cristalino, además existe una gran cantidad de pequeños agregados formados por el mismo tipo de partículas.

En el gel PAT25 (figuras 6.7 A y B) se aprecian partículas del mismo tamaño y forma que en la PA de  $\approx 0.6 \mu$ , pero la forma de los grandes agregados cambia, tienden a formar plaquetas de aspecto más denso, y hay también una gran cantidad de pequeños agregados del tipo de los que se observaron en la PA. En el gel con un contenido de 14% peso de TiO<sub>2</sub>, muestra PAT10, la morfología es muy semejante a la PAT25, pero los agregados son más pequeños (figura 6.8). La morfología de la PAT2 (figura 6.9), presenta el mismo tipo de agregado que las anteriores, sin embargo en esta muestra los granos que se aparecían dispersos en las muestras anteriores, ahora se encuentran unidos tendiendo a formar conglomerados mucho más grandes.

##### ***Microscopía electrónica de transmisión***

Al igual que en los oxihidróxidos obtenidos por sol-gel, los trihidróxidos de aluminio y aluminio titanio, se dispersaron en isopropanol para observar por MET la morfología y estado de agregación de las partículas y aglomerados individuales. Se presenta como muestra representativa, exclusivamente a la PA/seca, para ejemplificar que los conglomerados de los trihidróxidos con estructura bayerita conservan su hábitat durante y después del proceso de deshidroxilación. Así, en la figura 6.10 A, se muestran un apilamiento de lamelas de  $\approx 200 \text{ nm}$  a lo largo del eje *c*. (eje de

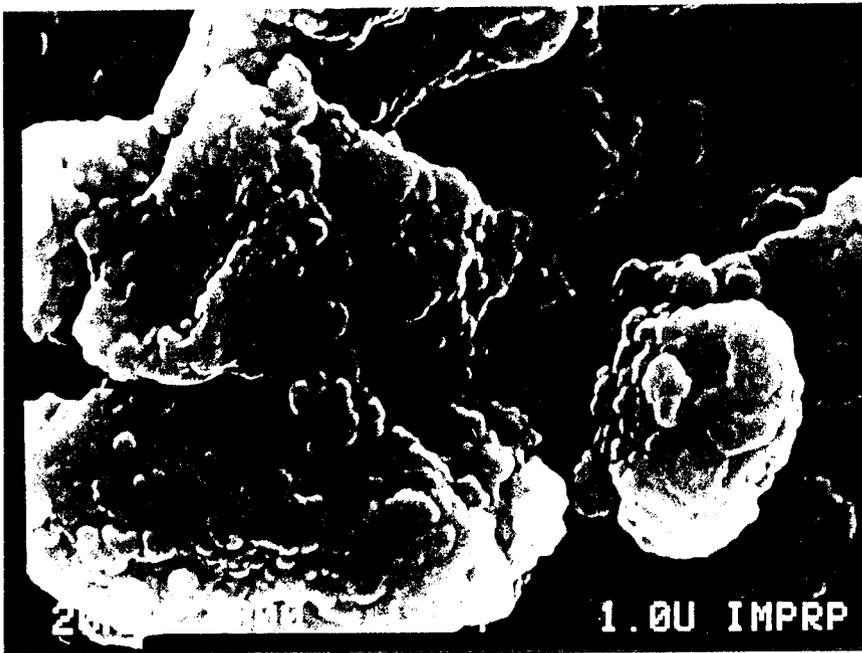
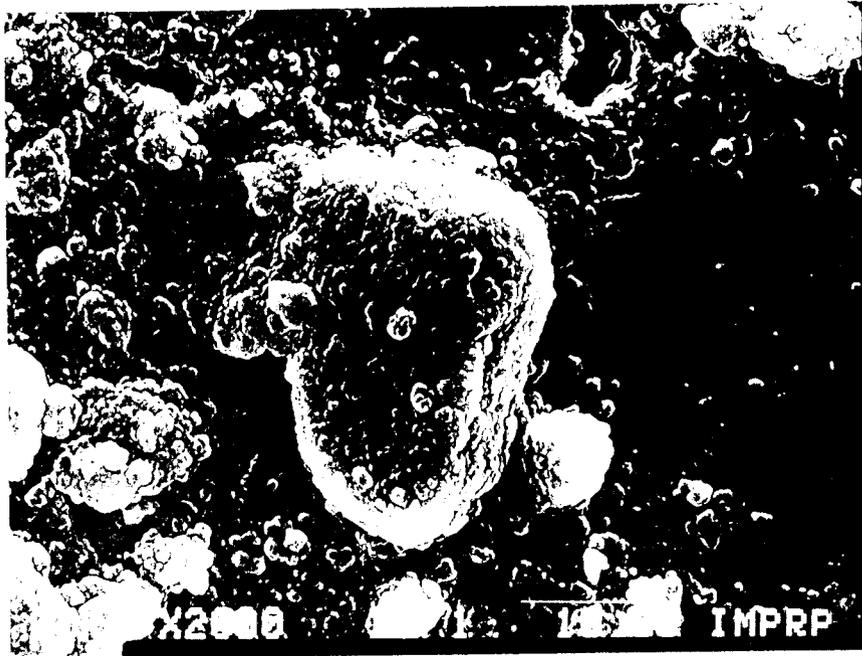
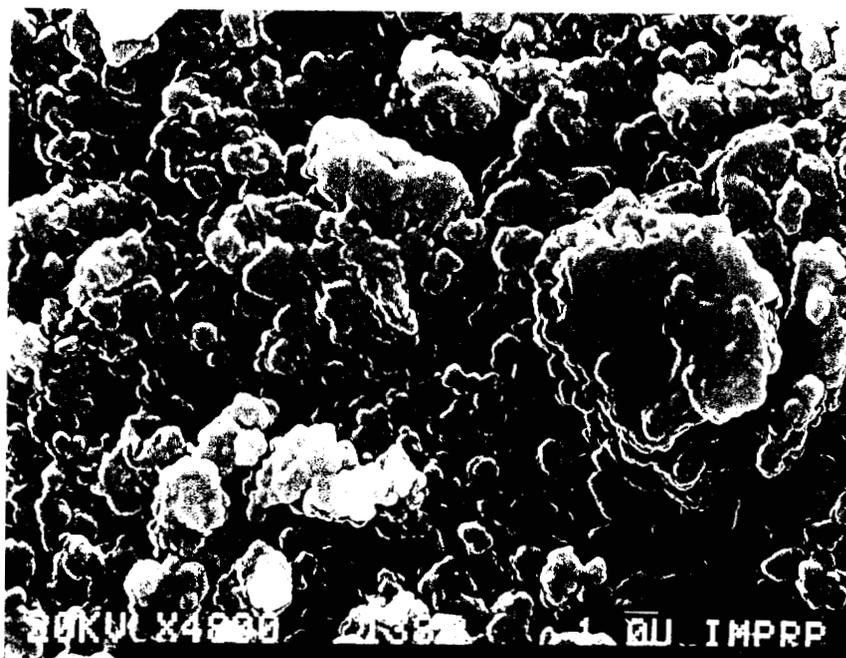


FIGURA 6.6. Imágenes por SEM (morfología típica), de dos zonas típicas A y B de la muestra PA (alúmina pura).



A



B

FIGURA 6.7. Imágenes por SEM (morfología típica), de dos zonas típicas A y B de la muestra PAT25 (6% de titanía).

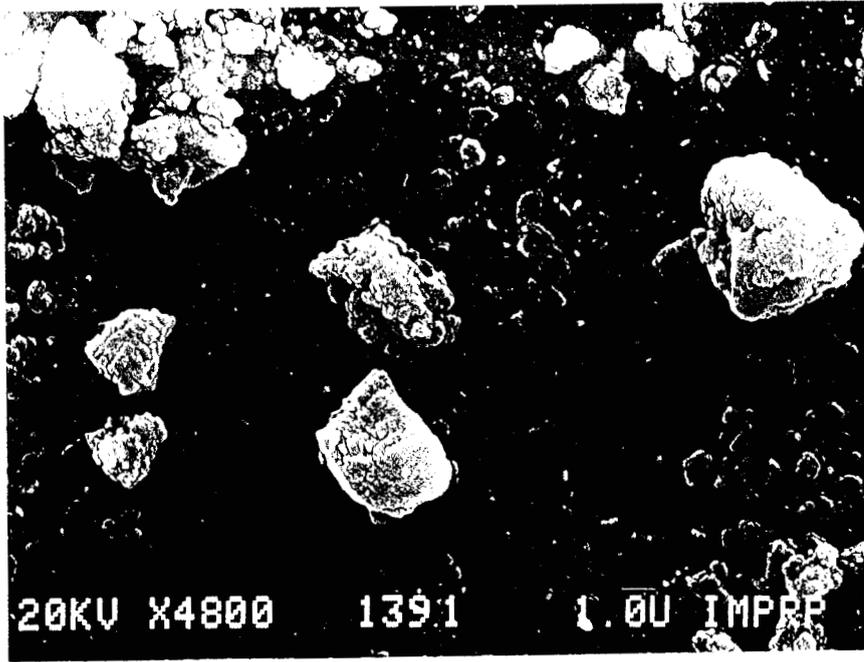


FIGURA 6.8.- Imagen por SEM (morfología típica) de PAT10 seca.

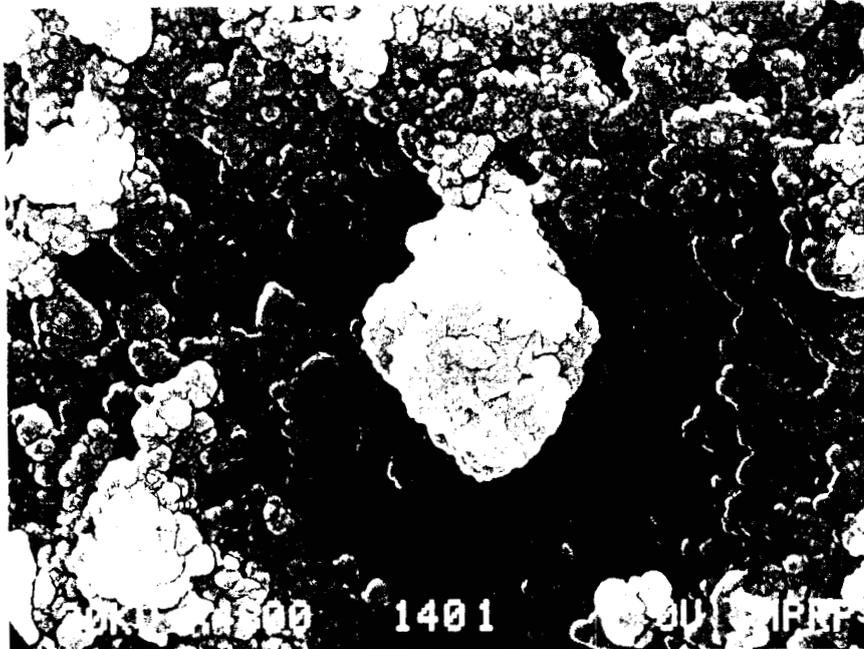


FIGURA 6.9.- Imagen por SEM (morfología típica) de PAT2 seca.

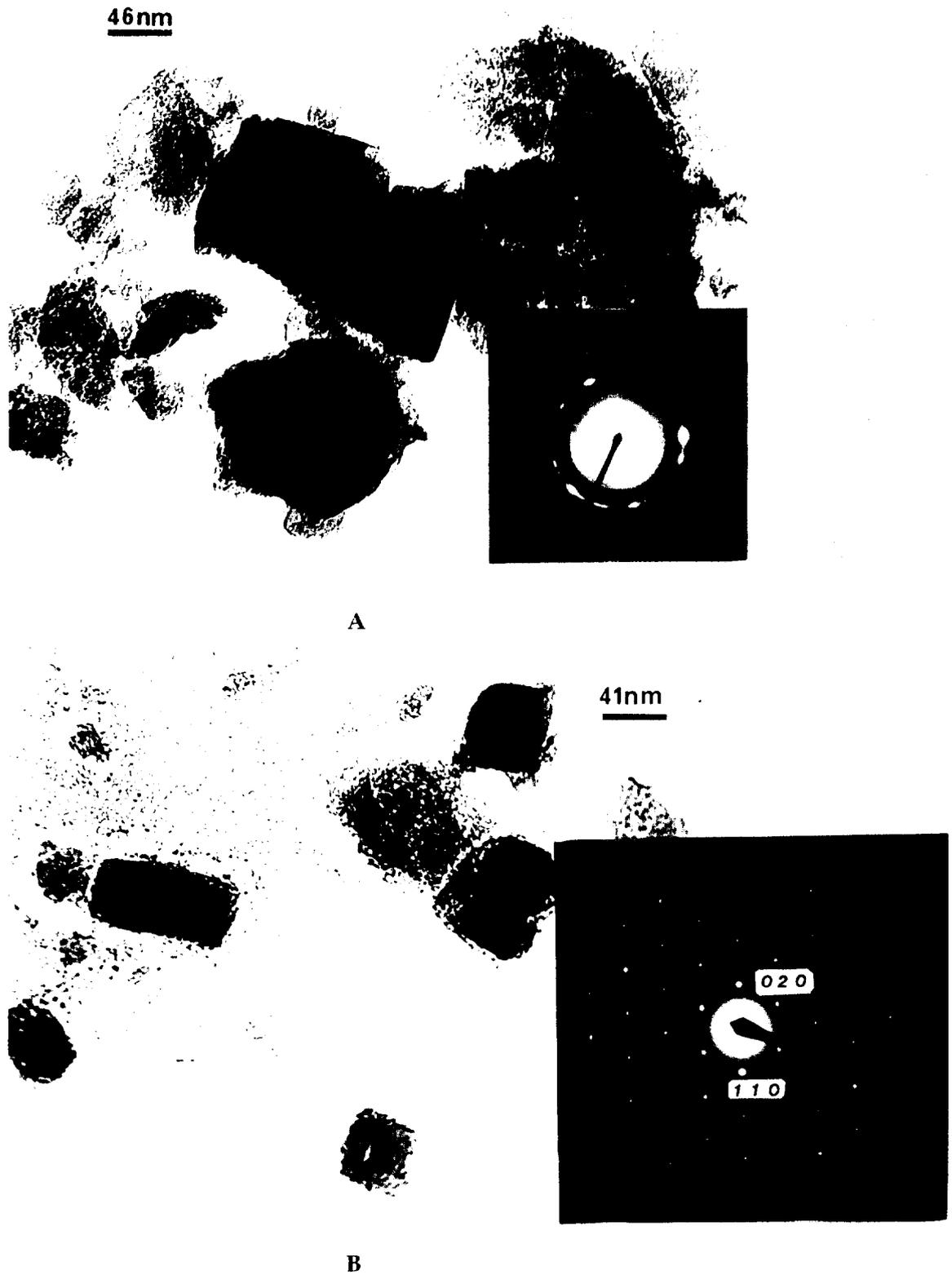


FIGURA 6.10. Morfología por TEM de la muestra PA/500 con estructura bayerita,  
A) vista de las lamelas por el eje de zona B = [100],  
B) vista de las lamelas, eje de zona B = [001].

zona B=[100] ). Esta observación coincide con los apilamientos idealizados mostrados en las figuras 6.4 B y C. Los patrones de difracción son de anillos, como el que se presenta en la figura 6.10 A, y corresponden a la fase bayerita con fórmula Al(OH)<sub>3</sub> (tarjeta 20-11). Adicionalmente se observan conglomerados delgados de tamaño y forma irregular. Resulta interesante el hecho de que fue posible observar las lamelas anteriormente descritas, por la dirección [001], esto es, se observaron los hexágonos formados por los octaedros de Al-OH<sub>6</sub>, y que se presentan en la figura 6.4 A, esto se comprueba directamente con los patrones de difracción de puntos que muestran un arreglo hexagonal y al medirlo, se identificaron las reflexiones (020) y (110) de la bayerita, y por lo tanto el eje de zona se determinó como B=[001].

## **6.2.- PROPIEDADES ESTRUCTURALES DE OXIDOS**

En esta sección se estudia la estructura de las fases de transición de los óxidos metálicos mixtos de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>, como resultado de la salida de los grupos OH<sup>-</sup> en función de la temperatura de calcinación. Considerando el modelo TS, es importante determinar la dispersión del TiO<sub>2</sub> sobre la alúmina, así como su estado cristalino y el grado de interacción entre ellos. De aquí en adelante a los nombres de las muestras se les agregará la temperatura a la que fueron calcinadas.

La secuencia de las transformaciones de los hidróxidos y oxihidróxidos de aluminio en óxidos de transición y llegando hasta la fase termodinámicamente estable  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, en función de la temperatura de calcinación se encuentra representado en la figura 2.1, reportado en la literatura (25)

### **6.2.1.- Identificación de fases.**

#### *Oxidos calcinados a 500°C.*

Los patrones de difracción de rayos x de las muestras PA/500, PAT25/500, PAT10/500 y PAT2/500, se comparan en la figura 6.11, de la cual se aprecia que todos los patrones de difracción coinciden con la tarjeta JCPDS 4-875 correspondiente a la forma  $\eta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, es importante aclarar que por rayos x no se puede distinguir entre las formas  $\eta$  y  $\gamma$  por ser isomórficas y además microcristalinas, pero en este caso se asigna la forma  $\eta$  porque proviene de la deshidroxilación de la bayerita, de acuerdo con el diagrama 2.1.

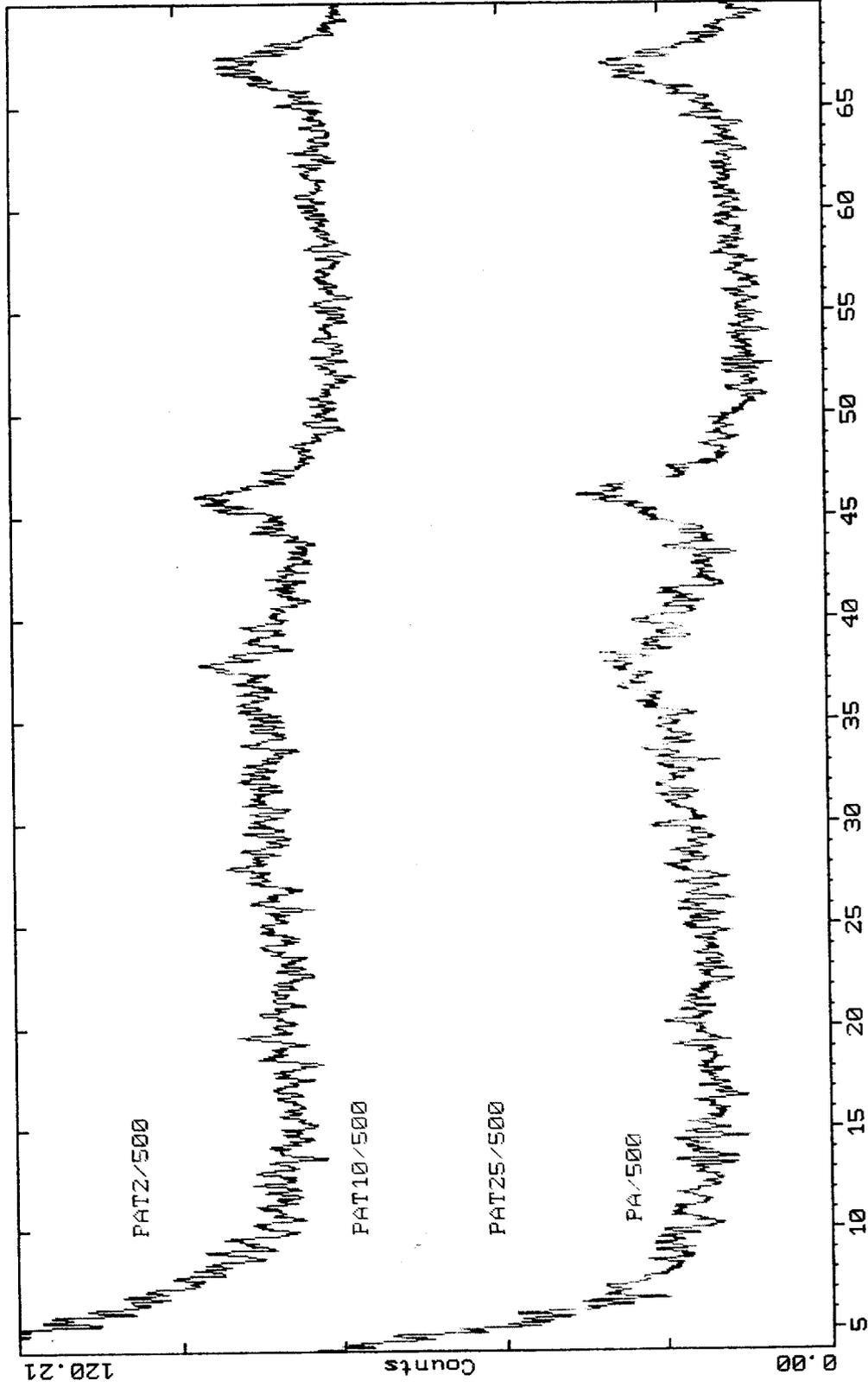


FIGURA 6.11.- Patrones de difracción de rayos x de la alúmina y los óxidos mixtos de alúmina- titanio, calcinados a 500°C, se identifica solamente la forma η-alúmina.

En los patrones de los óxidos mixtos, no se observa ningún indicio en los patrones que revele la presencia de TiO<sub>2</sub>, incluso en la muestra de alto contenido de titanio PAT2/500, por lo que se puede decir que el TiO<sub>2</sub> está altamente disperso sobre la superficie de la  $\eta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, formando cristales de anatasa de menos de 50 Å (19). Todos los polvos siguieron la misma ruta de transformaciones que se reporta en el diagrama 2.1, correspondiente a la alúmina pura.

*Oxidos calcinados a 700°C.*

En la figura 6.12 se comparan los patrones de difracción de las muestras PA/700, PAT25/700, PAT10/700 y PAT2/700. En el difractograma de la muestra PA/700 se observa que la cristalinidad de la  $\eta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aumentó, pero además ya se observa la presencia de la forma de mayor temperatura  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, cumpliéndose el diagrama de transformaciones de la alúmina pura, figura 2.1.

Los patrones de difracción de PAT25/700 y PAT10/700 muestra que la forma  $\eta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, empieza a sufrir la transición  $\eta$ - $\theta$ , y no se observa la presencia de TiO<sub>2</sub> anatasa. Sin embargo, en la muestra PAT2/700 el TiO<sub>2</sub> se ha transformado en la fase anatasa con un diámetro promedio de tamaño de cristal de 70 Å, este comportamiento coincide con lo observado por Yamaguchi (70). En cuanto al estado de la alúmina, se aprecia que prácticamente la forma  $\eta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se ha transformado en la forma  $\theta$  de mayor temperatura.

*Oxidos calcinados a 900°C.*

En la figura 6.13 se comparan los patrones de difracción de las muestras calcinadas a 900°C. En la PA/900 prácticamente toda la  $\eta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se ha transformado en la forma de mayor temperatura  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En las muestras PAT25/900 y PAT10/900 se aprecia la forma de alta temperatura  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, en mucho menor proporción que en la PA/900, además no se observa la presencia de TiO<sub>2</sub> en ninguna de sus fases cristalinas. En contraste, en la muestra PAT2/900 el TiO<sub>2</sub> se ha transformado en rutilo. En cuanto al estado de la alúmina, en esta muestra, se observan algunos picos de muy poca intensidad de la forma  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y adicionalmente se aprecian picos poco intensos de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La relación de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/rutilo es muy pequeña en comparación con su correspondiente SAT2/900.

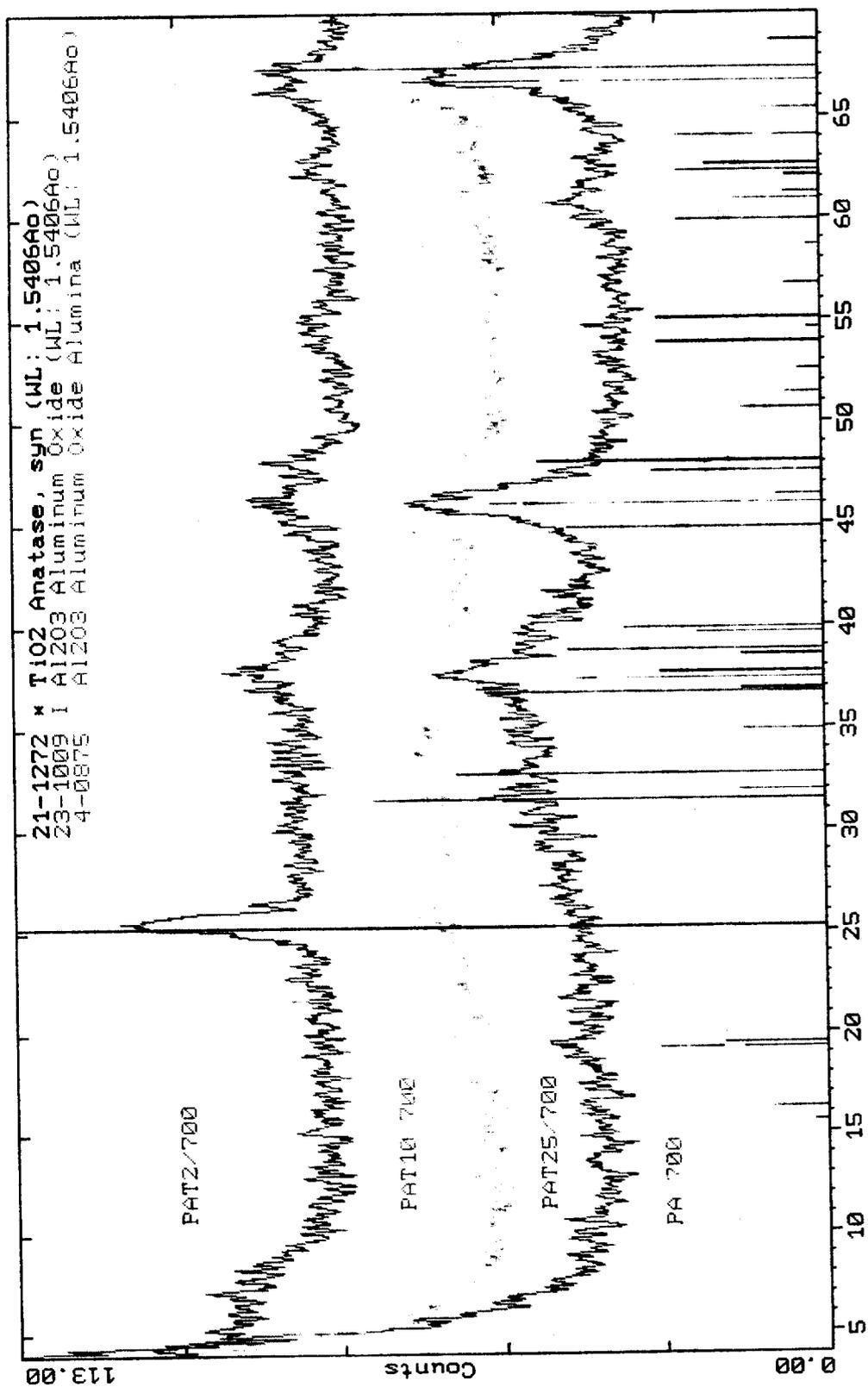


FIGURA 6.12.- Patrones de difracción de rayos x de la alúmina y los óxidos mixtos de alúmina-titania, calcinados a 700°C, se identifica en PA/700 además de  $\eta$ -alúmina la forma  $\theta$  de alta temperatura. En PAT2/700, ya está presente  $TiO_2$ -Anatasa.

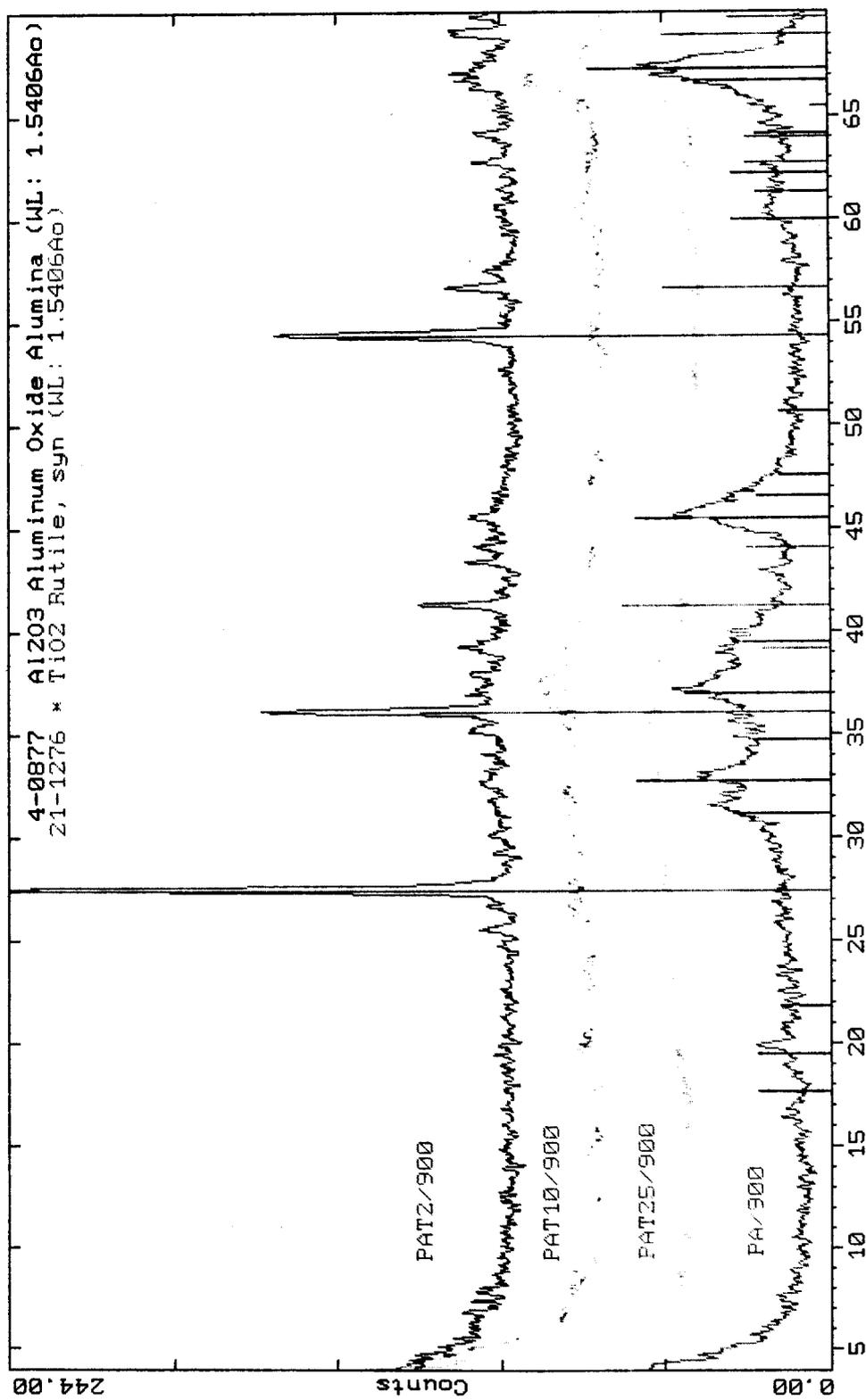


FIGURA 6.13.- Patrones de difracción de rayos x de la alúmina y los óxidos mixtos de alúmina- titanio, calcinados a 900°C, se identifica en PA/900 la formas de alta temperatura θ-α-alúmina. En PAT2/900, están presentes α-alúmina y rutilo.

**6.2.2.- Estructura a corto alcance.**

El orden atómico estructural a corto alcance, típico del estado amorfo y microcristalino se estudió por FDR.

***Alúmina***

La FDR típica proveniente de una alúmina con estructura tipo espinela desordenada, es la que presenta la PA/500 (figura 6.14A), el primer pico en  $R=1.88 \text{ \AA}$  corresponde a las longitudes de enlace Al-O=1.64  $\text{\AA}$  (simetría tetraédrica) y Al-O=1.98  $\text{\AA}$  (simetría octaédrica), los restantes picos corresponden a longitudes de enlace Al-O, O-O y Al-Al de segundos terceros y cuartos vecinos, tal como describió para la SA. Es notable como la PA/500 presenta un orden a largo alcance, la intensidad de los picos aumenta a medida que se avanza en  $R \text{ (\AA)}$ , en comparación con su correspondiente SA/500. Al calcinar la muestra a 700°C, PA/700 (figura 6.14 B), la relación de las intensidades de los picos se modifica, esto se debe a la parcial transformación a pseudo- $\theta$ , esto se comprueba con la FDR de 900°C, figura 6.14 C, la cual proviene de la forma  $\theta$  (figura 6.13). La intensidad del pico correspondiente a la longitud de enlace Al-O= 1.88  $\text{\AA}$  (correspondiente al Al<sup>3+</sup> en simetría tetraédrica y octaédrica) disminuye y algunas otras longitudes de enlace aumentan, como consecuencia de la parcial transformación  $\eta$ - $\theta$ . Cabe resaltar que la PA/500 es estructuralmente la más ordenada de las muestras, dado que la intensidad de las FDR disminuye a medida que aumenta la temperatura.

***Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>.***

En la muestra de menor contenido de titanio, PAT25/500, su FDR (figura 6.15A) revela que existe un orden muy semejante al de PA/500, pero la relación de intensidades relativas cambia y además algunas distancias interatómicas son menores, no es claro si se debe a la incorporación del titanio en la estructura. Sin embargo, en las muestras tratadas a 700°C (figura 6.15B) y 900°C (figura 6.15 C), se obtiene una estructura prácticamente igual, no se ve afectada por la temperatura, y es muy semejante a la que presenta la PA/700, pero en general el orden estructural es menor dado que la intensidad de las FDR es menor. Esto se puede deber al efecto del Ti<sup>4+</sup> que evita el crecimiento de los cristales.

El tipo de estructura así como su evolución con la temperatura de las muestras PAT10/500 y PAT10/700, es semejante a la muestra de bajo contenido de titanio, y no observa un efecto sobre la estructura por el incremento en el contenido de titanio (figuras 6.16 A y B). Sin embargo en la

# F D R

PA/500

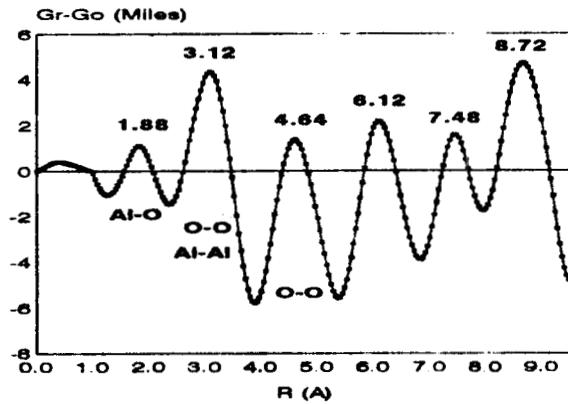


FIGURA A

PA/700

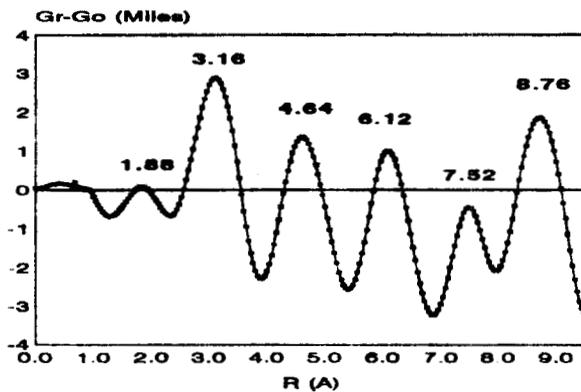


FIGURA B

PA/900

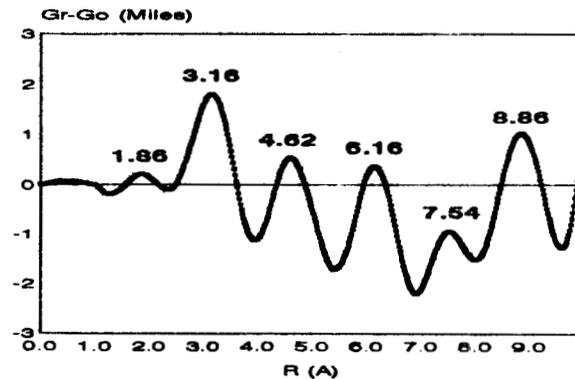


FIGURA C

FIGURA 6.14.- Evolución de la microestructura de la alúmina (PA) con la temperatura de calcinación.

# FDR

PAT25/500

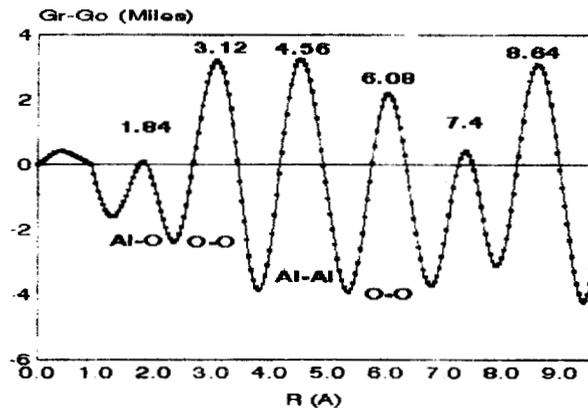


FIGURA A

PAT25/700

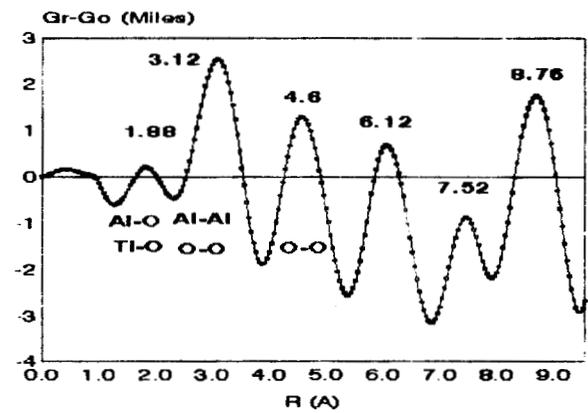


FIGURA B

PAT25/900

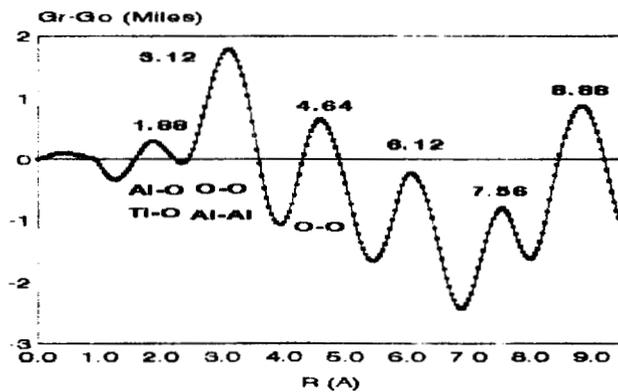


FIGURA C

FIGURA 6.15.- Evolución de la microestructura de la PAT25 con la temperatura de calcinación.

# F D R

PAT10/500

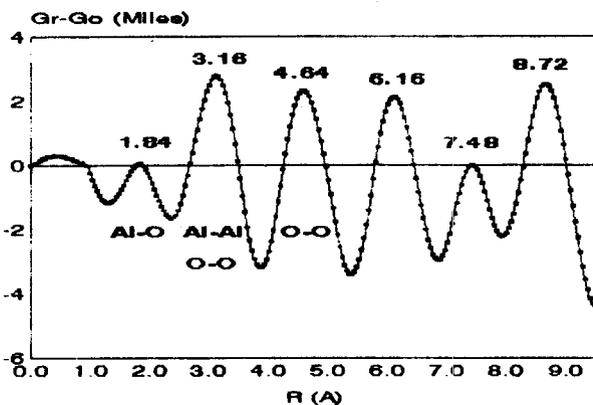


FIGURA A

PAT10/700

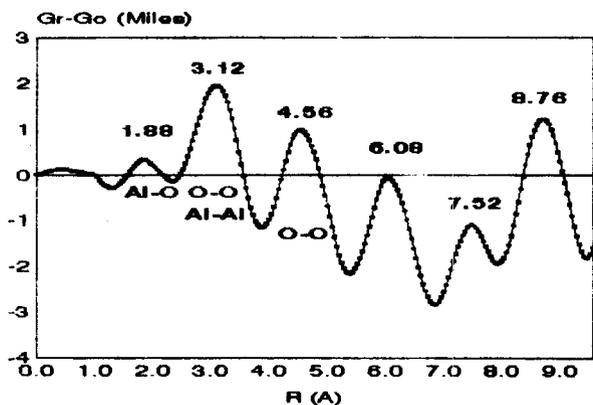


FIGURA B

PAT10/900

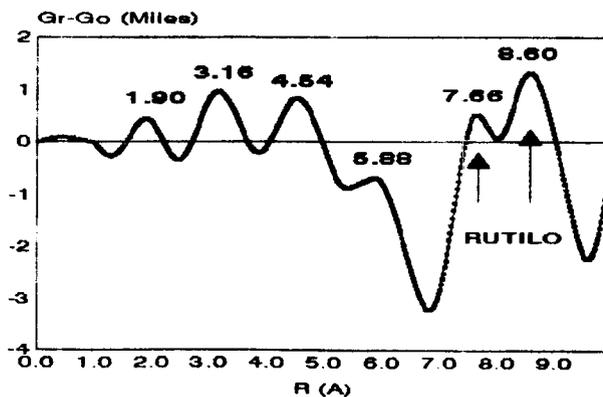


FIGURA C

FIGURA 6.16.- Evolución de la microestructura de PAT10 con la temperatura de calcinación.

# F D R

PAT2/500

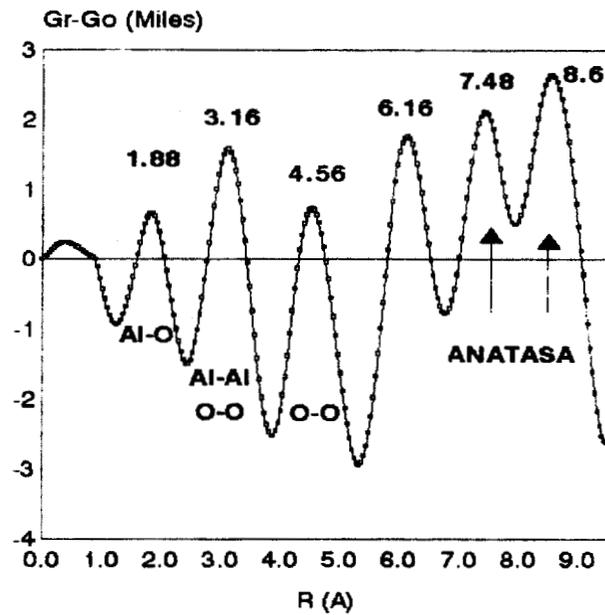


FIGURA A

PAT2/700

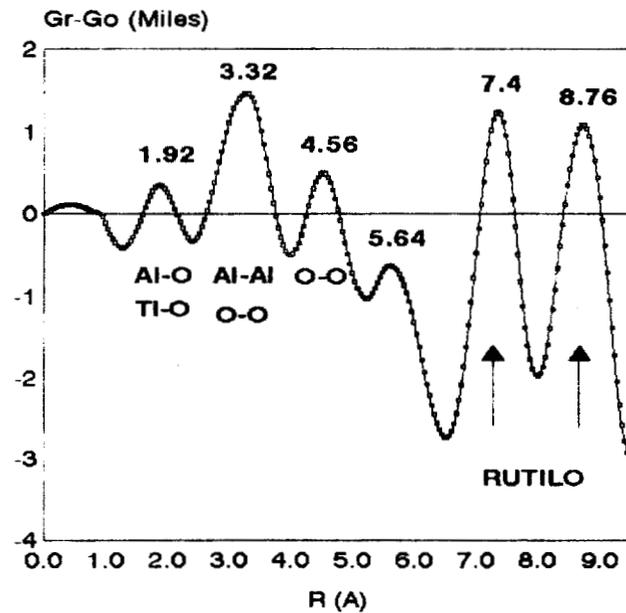


FIGURA B

FIGURA 6.17.- Evolución de la microestructura de PAT2 con la temperatura de calcinación.

muestra PAT10/900, si bien por difracción normal no se detecta la presencia de TiO<sub>2</sub>-rutilo libre, su FDR (figura 6.16 C) muestra las distancias interatómicas e intensidades  $R=5.88 \text{ \AA}$ ,  $7.66 \text{ \AA}$  y  $8.60 \text{ \AA}$  características de rutilo (no se presenta la FDR de TiO<sub>2</sub>-rutilo), además el orden estructural se ve drásticamente afectado.

En la muestra de alto contenido de Ti<sup>4+</sup>, PAT2/500, se observa una clara modificación estructural (figura 6.17 A), respecto de las muestras anteriores, tanto las intensidades de los picos de la FDR como sus posiciones, relacionados con las distancias interatómicas, se ven claramente afectadas por la incorporación del titanio, porque el TiO<sub>2</sub> está segregado. En la muestra PAT2/700 ya se aprecia el TiO<sub>2</sub>-anatasa como fase segregada, lo que se observa en la FDR (figura 6.17 B), la cual es completamente diferente a todas las demás y coincide en gran medida con la estructura del TiO<sub>2</sub> en la fase anatasa; por lo que, ya no fue necesario calcular la FDR de la muestra PAT2/900, la cual aparece como cristalina por DRX.

### **6.2.3.- Morfología.**

La morfología de estas muestras, que provienen de la deshidroxilación de una estructura tipo bayerita, se estudió por microscopía electrónica de transmisión, asimismo a partir de esta técnica se obtiene información acerca de la textura tal como; a) tamaño y forma de las partículas, b) la forma, tipo y tamaño de poros. Esta información se puede correlacionar con el área superficial que se mide por BET. Así la gran área superficial que desarrollan los trihidróxidos (gibbsite, bayerita y nordstrandite) en la etapa inicial de deshidratación, la cual es muy rápida, se ha atribuido al sistema de poros de forma de rendija los cuales son de menos de 2 nm de ancho (48). Este sistema de poros inicialmente se consideró que estaba formado por poros de rendija < 1 nm de ancho, poros de forma de barra orientados perpendicularmente al plano basal de los trihidróxidos, y los poros de rendija orientados paralelamente a estos planos. Los poros de forma de cuello de botella se dedujeron a partir de las isothermas de adsorción/desorción (BET), obviamente basados en la combinación de las dos propiedades morfológicas; poros de rendija y de barra. Los poros paralelos localizados en la división o desunión de los planos (001), separan al sólido en lamelas (este término se refiere a los cristales con un hábitat donde una de sus dimensiones es más corta que las otras dos) que son del orden de 2-3 nm de espesor, aproximadamente el doble del promedio del ancho del poro.

---

**Muestras calcinadas a 500°C****Alúmina**

El tipo de morfología antes descrita, la cual corresponde a una  $\eta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, se observa en la muestra PA/500 (figura 6.18). Aparecen lamelas de aproximadamente 100 nm de ancho (dirección [001]) apiladas a lo largo del eje C (eje de zona [100]) de aproximadamente 400 nm, donde en principio se encuentran los poros de rendija. Estas observaciones corresponden al apilamiento teórico mostrado en las figuras 6.4 A y C. Además se observan los poros cilíndricos que deben de formarse en la dirección [100]. Resulta interesante resaltar que las lamelas están formadas por nanopartículas entre 2-5 nm de forma regular, las cuales se interconectan para generar cadena en algunos casos lineales y en otros ramificadas, dejando espacios vacíos ó poros de 2-5 nm. Este tipo de reticulado es muy semejante a la obtenida en la SA/500 por sol-gel, excepto que en el caso de PA/500 se están formando lamelas ordenadas y las partículas son cristalinas con la estructura tipo espinela ( $\eta$ -alúmina), esto se corrobora con el patrón de difracción de anillos, si bien existen algunas reflexiones preferenciales provocado por el apilamiento regular de lamelas, lo que se semeja a un gran cristal, por lo que se refuerzan y aparecen puntos. Cabe destacar que el patrón de difracción de la forma  $\eta$ -alúmina es claramente diferente del de una  $\gamma$ -alúmina (SA/900), esto es muy importante dado que por DRX no es posible diferenciar entre estas formas de la alúmina. En el caso de SA/500, sol-gel, las partículas son amorfas y forman aglomerados irregulares no facetados.

**Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>.**

En la muestra PAT25/500, figura 6.19, aparecen lamelas de distintos tamaños que van desde los 30 nm hasta los 400 nm, todas porosas, pero los apilamientos son mucho más pequeños y menos frecuentes que los encontrados en la PA/500, además existe una gran cantidad de agregados pequeños y grandes de forma irregular no facetados. Tanto las lamelas como los agregados irregulares están formadas por nanopartículas del mismo tamaño y forma, su interconexión genera un reticulado semejante al encontrado en PA/500. En algunas lamelas por su orientación (eje de zona B= [001] ) permite observar los poros de rendija (se marcan en la figura con una "R") así como los poros de tipo cilíndrico perpendiculares a los de rendija (se marcan con un "C") de un tamaño de aproximadamente 20 Å (eje de zona B= [001] ). Aparecen además grandes agregados, formados por las pequeñas lamelas. Los patrones de difracción están formados por anillos colocados en distancias que coinciden con el patrón de  $\eta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (tarjeta 4-875). Este tipo de patrones de difracción es

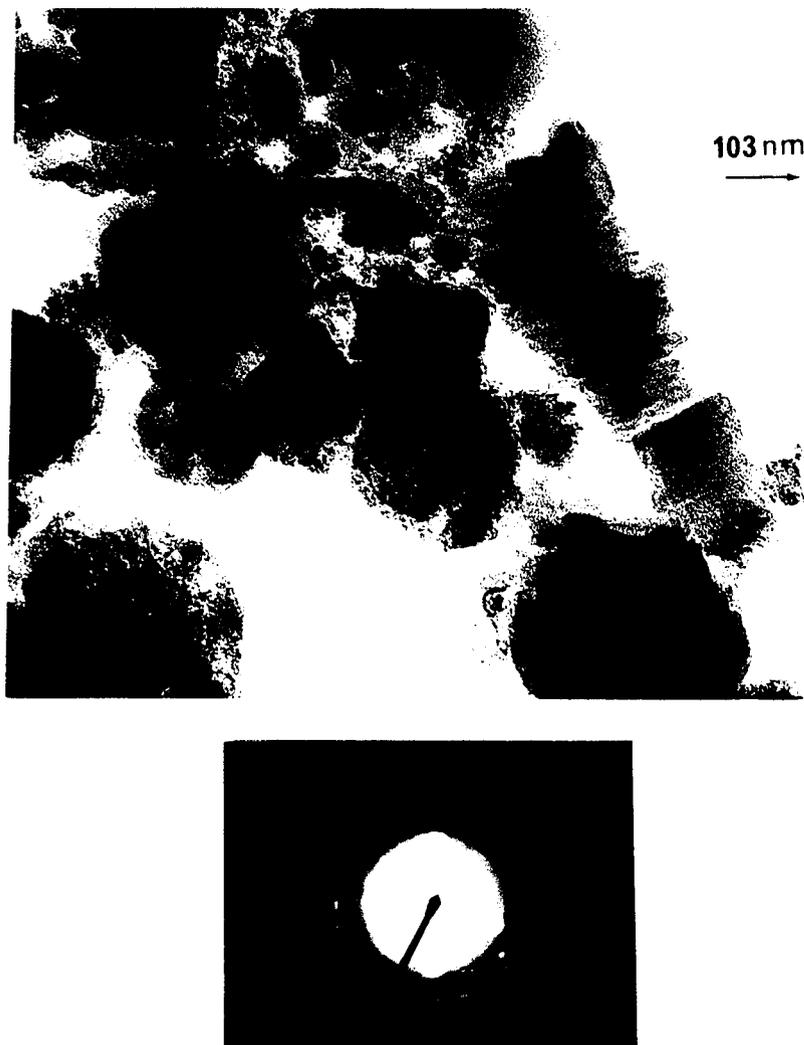


FIGURA 6.18. Micrografía (MET) que muestra la morfología lamelar de los aglomerados típicos, formados por nanopartículas, encontradas en la muestra PA/500. Su patrón de difracción muestra la naturaleza policristalina de las partículas.

representativo de una muestra policristalina y estructura atómica poco ordenada. Adicionalmente, y al igual que en PA/500, sobre los anillos de difracción resaltan puntos, sin embargo, en este caso los puntos provienen de cristales de TiO<sub>2</sub> en su fase anatasa (tarjeta 21-1272). Los puntos corresponden a las reflexiones (020) y (200) por lo que el eje de zona es B= [001]. Como se recordará la anatasa es tetragonal y en este eje de zona el arreglo atómico a<sub>0</sub>=b<sub>0</sub>, por lo que es rectangular, esto es, la anatasa crece sobre la η-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preferencialmente por la dirección [001], siendo el plano (001) el preferencialmente expuesto. De aquí, se puede decir que los cristales de η-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> están orientados preferencialmente en cualquiera de sus direcciones [001], [100] o [101]. Estos cristales de anatasa deben ser menores de 50 Å dado que no se observan por DRX.

La morfología de la muestra PAT10/500 está compuesta por el mismo tipo de lamelas y agregados, descritas anteriormente. En la figura 6.20 se señalan las lamelas con una orientación tal, que permite observar los poros tipo "C". Destacan, las lamelas de forma regular y claramente más delgadas que las encontradas en PA y PAT25/500. El patrón de difracción que se presenta, esta formado por anillos, pero ahora corresponden a la fase anatasa del TiO<sub>2</sub>. La intensidad de los anillos sugiere que la cantidad de cristales de anatasa es mayor que en la muestra PAT25/500. Adicionalmente, se encontraron patrones de anillos que coincidieron con la forma η-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

La forma, tipo y tamaño de algunas lamelas claramente se repite en la muestra PAT2/500, figura 6.21, pero estas lamelas son más pequeñas que las encontradas en las muestras anteriores, se aprecian algunas lamelas sobrepuestas pero desplazadas unas con respecto a las otras, formandose así los poros de tipo rendija, paralelos al plano (001) (eje de zona B=[100]). Esta desunión paralela al plano (001), es el motivo de la formación de las lamelas de menor tamaño, y es debida a la rápida salida de los grupos OH<sup>-</sup> al inicio del proceso de deshidroxilación. Además, se encuentra lamelas típicas que muestran el tipo de poros cilíndricos. Algunos patrones de difracción presentan anillos que coinciden con la forma η-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, pero adicionalmente se encuentran patrones de puntos semejantes a los encontrados en PAT25/500 y PAT10/500, producto de la fase anatasa del TiO<sub>2</sub> (figura 6.21), los cristales están orientados preferencialmente en la dirección [001]. A partir de las imágenes de microscopía, en las tres muestras, se midió el tamaño de poro y estuvo entre 1-2 nm.

Cabe mencionar que en las tres muestras se localizaron cristalitas libres de TiO<sub>2</sub>-anatasa. Los análisis por EDS confirman que el Ti<sup>4+</sup> esta perfectamente distribuido en la matriz de alúmina, sin

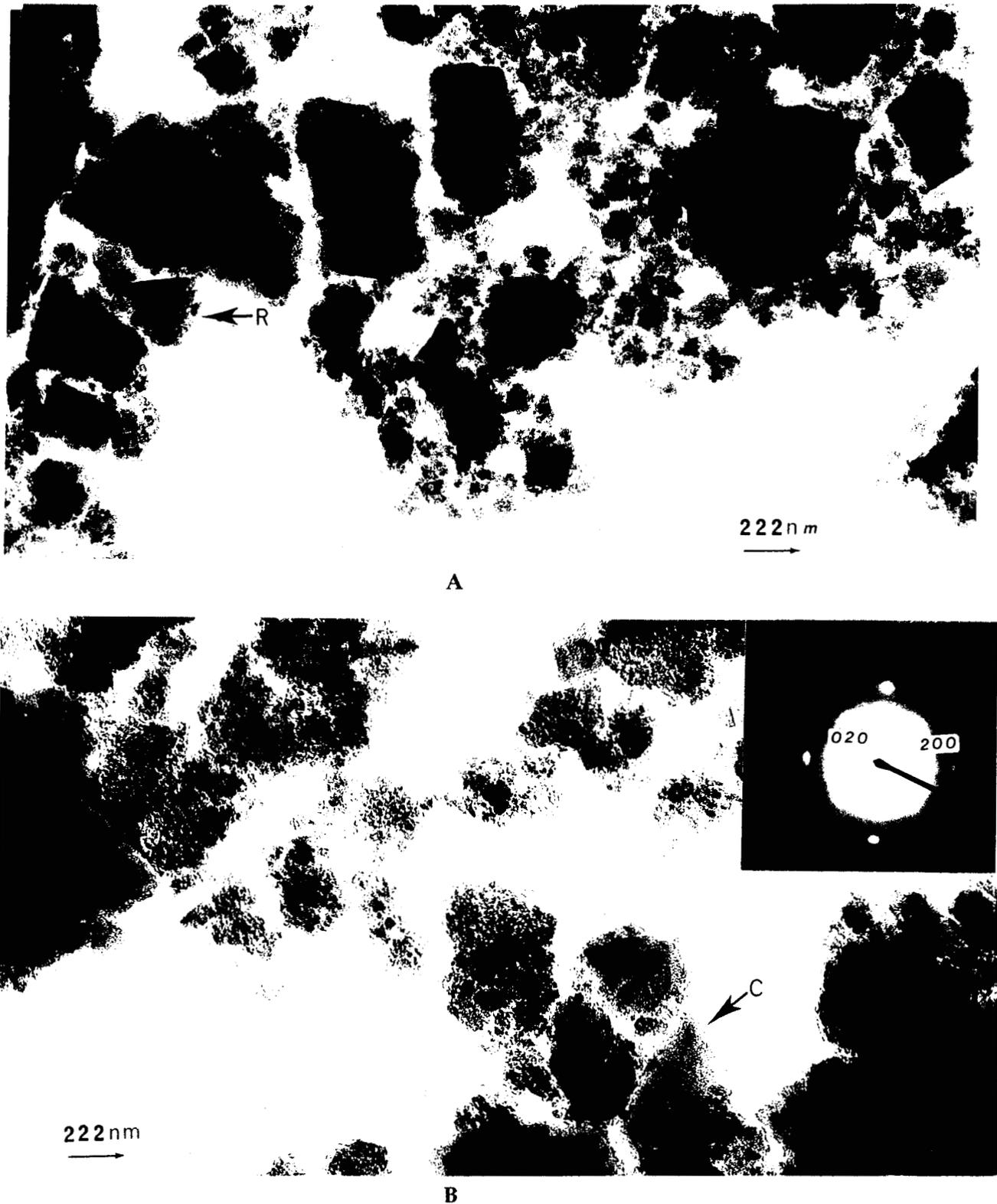


FIGURA 6.19. Estado de agregación por MET de PAT25/500, A) Aglomerados típicos de tamaño y forma irregular, formados por nanopartículas, y poros de rendija, R, B) Aglomerados típicos y C = poros cilíndricos. Patrón de difracción de cristales de anatasa, eje de Zona B=[001].

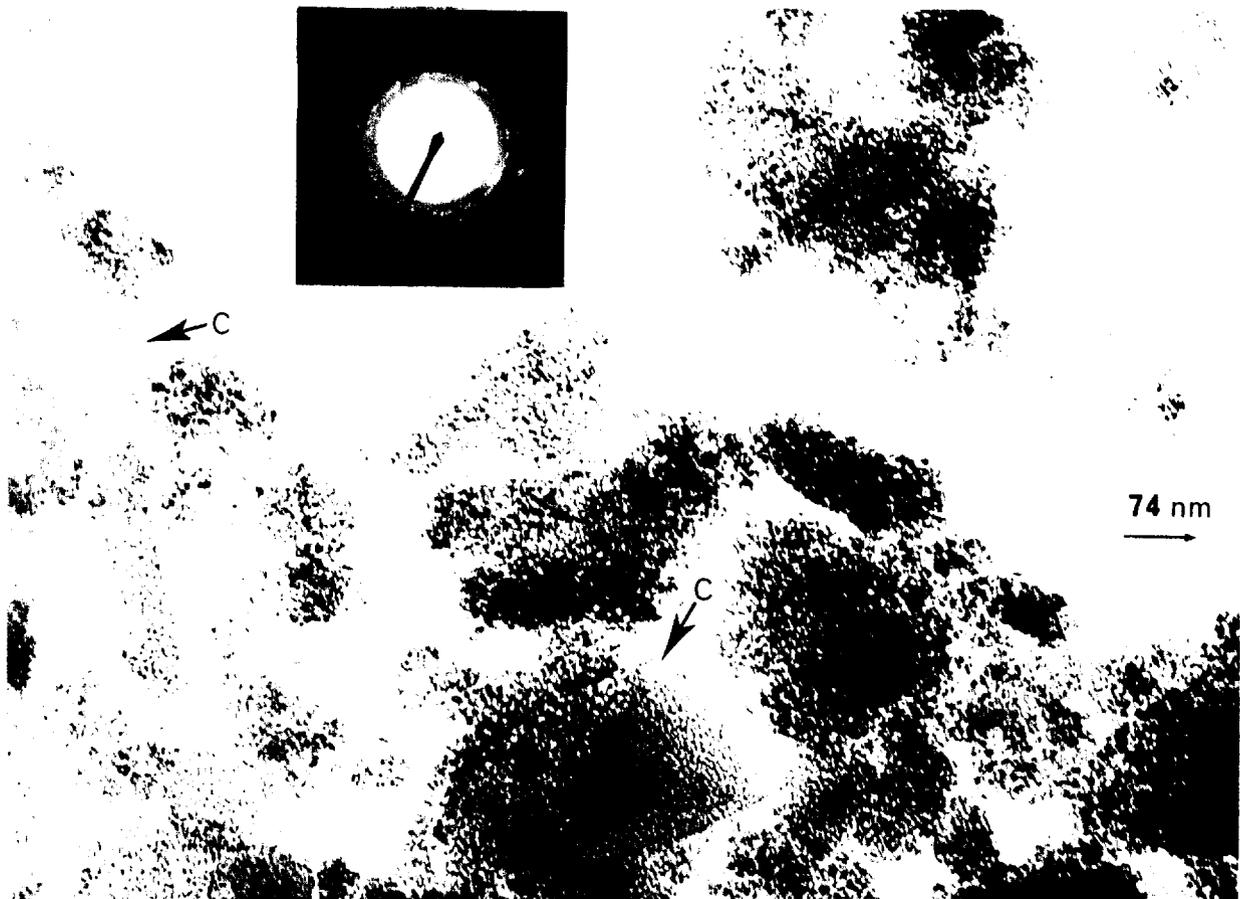


FIGURA 6.20. Micrografía (MET) que muestra la morfología lamelar de los aglomerados típicos de tamaño y forma irregular, formados por nanopartículas, encontrados en la muestra PAT10/500. C = poros cilíndricos y R = poros de rendija. El patrón de difracción de anillos corresponde a la anatasa policristalina.

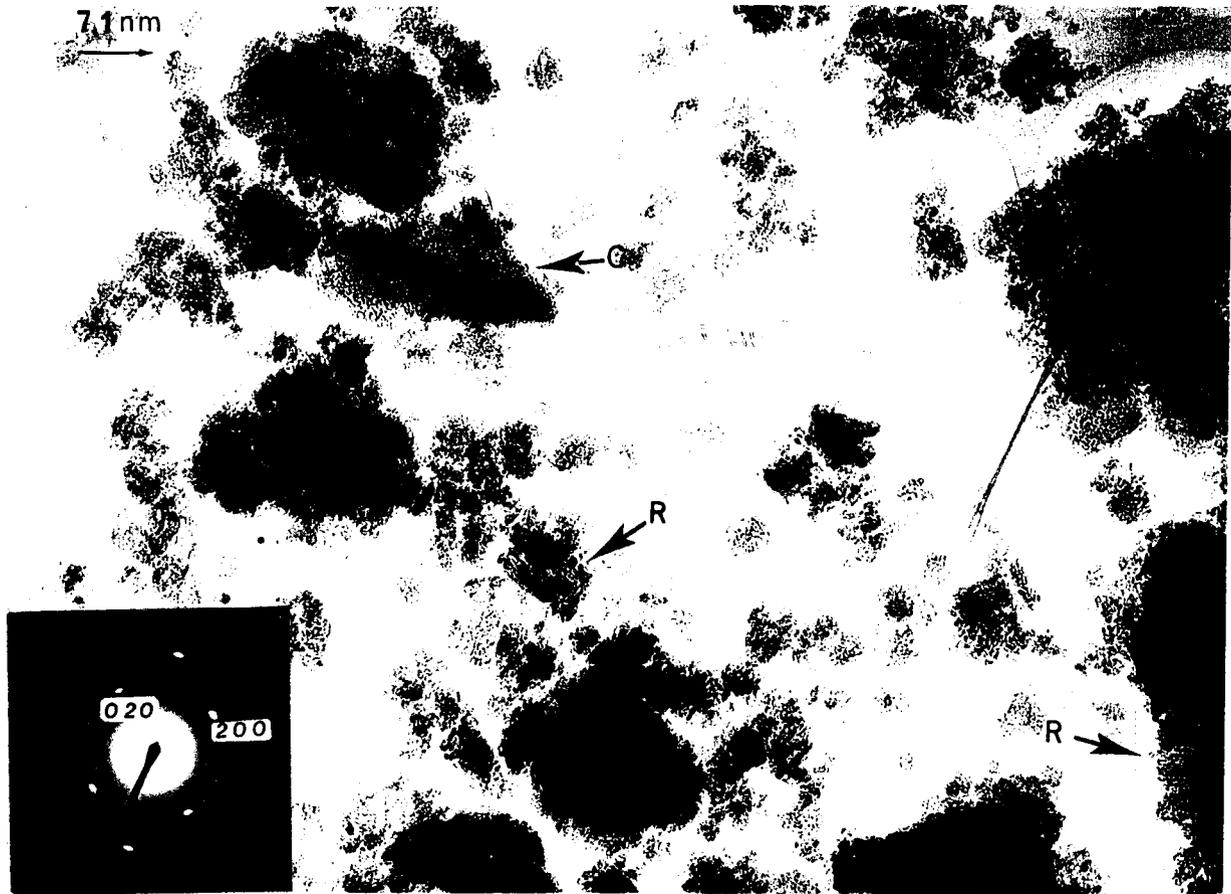


FIGURA 6.21. Estado de agregación por MET de PAT2/500, se observa una morfología lamellar de los agregados de tamaño y forma irregular, formados por nanopartículas, C=poros cilíndricos y R= poros de rendija. El patrón de difracción de puntos corresponde a cristales de anatasa observados por el eje de zona B=[001].

embargo por esta técnica no se puede determinar si el Ti<sup>4+</sup> está enriqueciendo la superficie ó se encuentra en todo el volumen.

Lo que resulta evidente a partir de las imágenes de MET, es que la incorporación del Ti<sup>4+</sup> en diferentes concentraciones, afecta la morfología de los óxidos mixtos con respecto a la alúmina pura. Evita la formación de apilamiento de lamelas y promueve la formación de agregados de tamaño y forma regular, pero la reticulación de las partículas genera una alta porosidad.

### *Muestras calcinadas a 900°C.*

#### *Alúmina*

La morfología de la PA/900, figura 6.22, revela que las lamelas encontradas en PA/500 han crecido con la temperatura de calcinación (aproximadamente 500 nm), pero continúan siendo porosas y de forma regular facetada, más densas que su precursora de 500°C. Los patrones de difracción se identificaron como  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, pero algunos anillos que no correspondieron a la forma  $\theta$  coincidieron con la  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, por lo que gran parte del material se encuentra en la transición  $\theta$ - $\alpha$ , algunos patrones provienen de cristales muy grandes generando patrones de puntos.

#### *Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>.*

Esta morfología lamelar-regular, contrasta con las lamelas de forma irregular, porosas, y de menor tamaño, que presenta la muestra PAT25/900, figura 6.23, donde además aparece una gran cantidad de pequeñas partículas. Aún a esta temperatura, se encuentran lamelas con poros tipo rendija y cilíndricos, figura 6.23 B, donde además se encuentran lamelas formadas por materiales con diferentes densidades y que en la figura 6.23 B se señala con la letra D. El material de mayor densidad pudiese ser TiO<sub>2</sub>-rutilo microcristalino, aunque esto no se pudo comprobar mediante los patrones de difracción. Los patrones de difracción que aparecen como anillos y coinciden nuevamente con las formas  $\theta$  y  $\alpha$  de la alúmina, es decir el estado cristalino de la alúmina es semejante al de la muestra PA/900. Adicionalmente, aparecen sobrepuestos patrones de puntos, los cuales provienen de cristales de rutilo (tarjeta 21-1276).

En la muestra PAT10/900, se encuentran lamelas de forma no regular y porosas, en algunas se aprecian aristas facetadas, pero claramente más densas que la PAT10/500 (figura 6.24 A). Además, se encontraron agregados triangulares de lamelas, regulares, facetadas y porosas, muy parecidas a las de la PA/900, con tamaño de aproximadamente 350 nm de ancho por 500 nm.

Donde se aprecia claramente que pueden estar los poros tipo rendija "R", los cuales se forman entre las lamelas apiladas y desplazadas unas con respecto a las otras, y se aprecian como escalones en la figura 6.24 B. Se encontraron poros cilíndricos de 3 nm y 4 nm de diámetros, claramente mayores que en la PAT10/500. La muestra genera patrones de difracción de anillos y de puntos, al igual que en PAT25/900, los anillos se identificaron como  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y los patrones de puntos provienen del TiO<sub>2</sub>-rutilo, con un eje de zona de B=[001].

En la muestra PAT2/900, figura 6.25 A, aparecen el mismo tipo de lamelas que en la PAT10/900, pero en general el material aparece más denso. Además, hay lamelas porosas de forma irregular no facetada. El diámetro de poro cilíndrico fue de 4 nm. Este material difracta en forma de puntos, pero produce dos tipos de patrones uno corresponde a la  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y el otro al rutilo, con un eje de zona de B=[001]. Además, hay material que difracta débilmente, el cual puede estar en la transición de  $\theta$  a  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Sin embargo, resulta interesante que a pesar de que el patrón de difracción de rayos x muestra la presencia de TiO<sub>2</sub>-rutilo, en las imágenes de transmisión no se encontraron cristales de TiO<sub>2</sub>-rutilo como fase separada, tal como se encontró en las muestras de sol-gel, de tal manera que no se puede saber el tipo de mecanismo de crecimiento de cristal.

Se puede proponer que el TiO<sub>2</sub> se segregó de las lamelas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, cristalizó en anatasa (muestras de 500°C) sobre la superficie de estas con el mismo hábitat tipo lamelar, lo que evita ser visto por microscopía directamente.

Estos resultados por un lado apoyan el modelo TS y por otro complementan la información en cuanto al estado y dispersión del TiO<sub>2</sub>, el cual a 500°C crece epitaxial y preferentemente sobre los planos (100) y (110) de la  $\eta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, en la fase anatasa con un tamaño de cristal menor a 50Å.

### **6.3.- PROPIEDADES SUPERFICIALES DE LOS OXIDOS**

Es importante decir que las propiedades de textura, área superficial, diámetro de poro y porosidad, se midieron en los óxidos de transición a las temperaturas de 500°C, 700°C y 900°C. Sin embargo, la acidez (medida por IR-termodesorción de piridina, cloración y TPD-NH<sub>3</sub>), la basicidad (medida por TPR-CO<sub>2</sub>) y la actividad catalítica en la deshidratación de isopropanol, se evaluaron solamente en los óxidos de transición calcinados a 500°C.

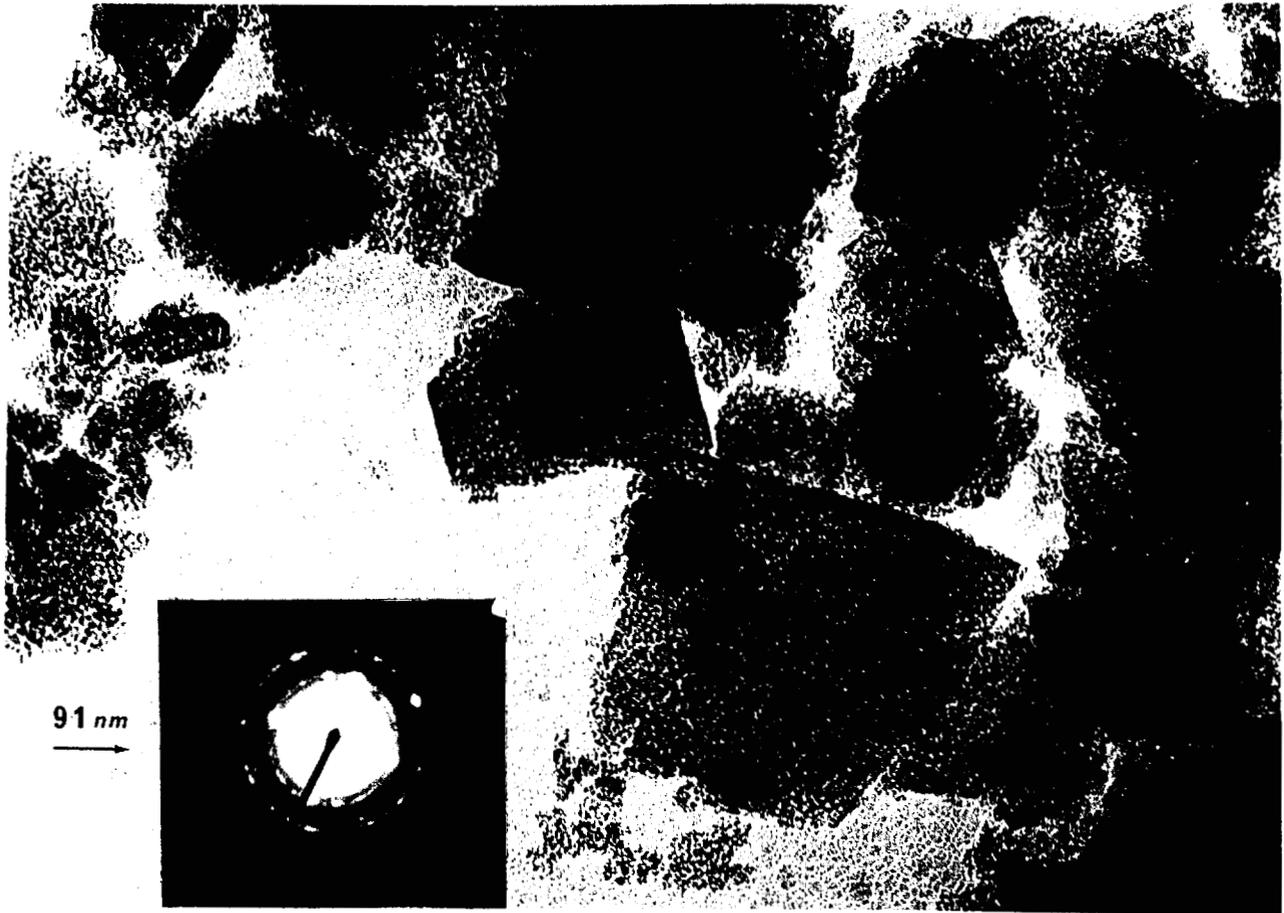
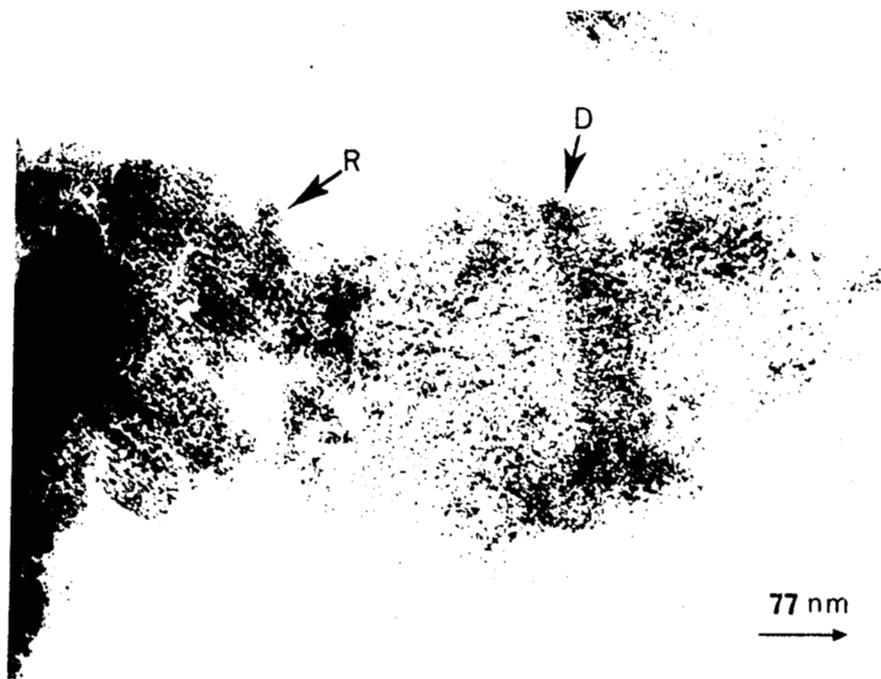


FIGURA 6.22. Micrografía (MET) que muestra la morfología altamente lamelar, todavía están formadas por nanopartículas, muestra PA/900. Su patrón de difracción muestra que ya existen partículas cristalinas suficientemente bien formadas y corresponde a una mezcla de las formas  $\theta$  y  $\alpha$  de alta temperatura de la alúmina.



B

FIGURA 6.23. Estado de agregación por MET de PAT25/900, A) Aglomerados lamelares de forma y tamaño irregular, patrón de difracción de cristales de rutilo,  $\theta$  y  $\alpha$  alúmina, B) Aglomerados delgados y lamelares, muestra como se interconectan las nanopartículas, dejando poros de rendija R.

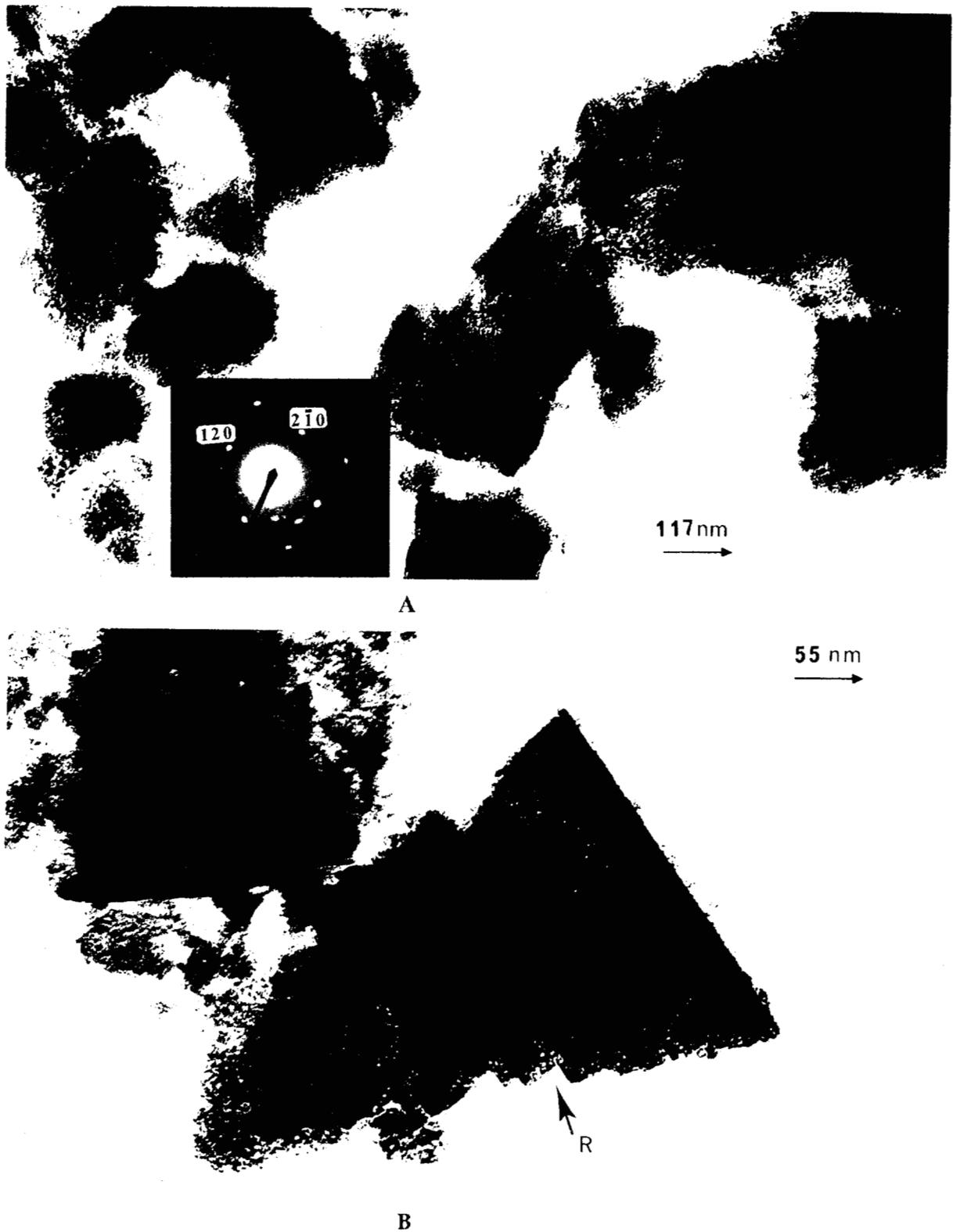
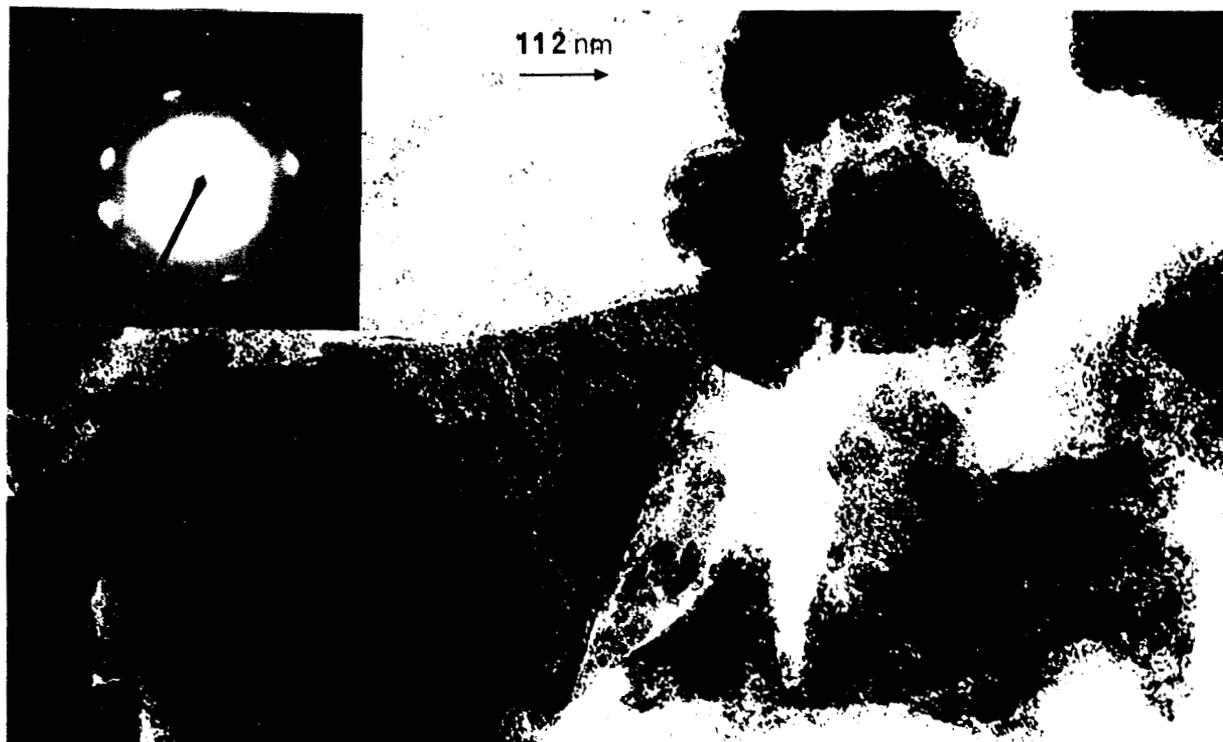


FIGURA 6.24. Estado de agregación por MET de PAT10/900, A) Aglomerados lamelares de forma y tamaño irregular, patrón de difracción de cristales de rutilo,  $\theta$ - $\alpha$  alúmina, eje de zona B=[001], B) Aglomerado facetado formado por apilamiento de lamelas, dejando poros de rendija R.



A



B

FIGURA 6.25. Estado de agregación por MET de PAT2/900, A) Aglomerados lamelares facetados y otros de forma y tamaño irregular, patrón de difracción de cristales de rutilo  $B=[001]$ , y  $\alpha$ -alúmina policristalina, B) Aglomerados facetados no porosos y densos.

### **6.3.1.- Area específica y porosidad.**

Los resultados del área específica que generan los trihidróxidos de aluminio y aluminio-titanio, con estructura bayerita, al ser calcinados a 500°C, 700°C y 900°C, se comparan gráficamente en la figura 6.26. De las muestra calcinadas a 500°C, la alúmina pura, PA/500, sintetizada mediante este procedimiento presenta la menor área superficial (221 m<sup>2</sup>/g, V<sub>p</sub>=0.22 cc/g).

La adición de 6 % en peso de TiO<sub>2</sub> en la alúmina, muestra PAT25/500, provoca un aumento en el área superficial del 65% con respecto a la PA/500, y se incrementa también el volumen total de poro (339 m<sup>2</sup>/g, V<sub>p</sub>=0.39 cc/gr). Al aumentar la concentración de TiO<sub>2</sub> a 14% en peso, PAT10/500, el área superficial (390 m<sup>2</sup>/g) ya no aumenta linealmente sino que aumenta solamente un 13% con respecto a la PAT25/500. En la muestra de mayor contenido de TiO<sub>2</sub>, PAT2/500, el valor del área superficial es de 397 m<sup>2</sup>/g, es decir un 2% más que en la PAT10/500.

El área superficial de los óxidos calcinados a 700°C, al igual que en los óxidos sol-gel, disminuye drásticamente, y prácticamente es la misma para las muestras PAT25/700, PAT10/700 y PAT2/700. Por lo que el efecto del contenido de titanio sobre el área superficial desaparece, y los valores del área superficial de estas muestras de precipitación son muy semejantes a sus correspondientes sintetizadas por el método sol-gel.

En las muestras calcinadas a 900°C el área superficial no decrece en la misma proporción que lo hizo en las muestras de 700°C respecto de las muestras calcinadas a 500°C. La muestra con mayor área superficial es la PAT25/900 (197 m<sup>2</sup>/g) y disminuye en las muestras PAT10/900 y PAT2/900 a aproximadamente 186 m<sup>2</sup>/g, pero estas áreas son mayores que el área de la PA/900 (135 m<sup>2</sup>/g). Sin embargo, este comportamiento es diferente al que mostraron los óxidos mixtos sol-gel calcinados a 900°C donde el área superficial disminuye de manera casi lineal con el aumento en el contenido de TiO<sub>2</sub> llegando a 22 m<sup>2</sup>/g para la muestra de mayor contenido SAT2/900, esto esta relacionado con el hecho de que la alúmina en las muestras de precipitación calcinadas a 900°C, se conserva la misma morfología lamelar porosa, y en el caso especial de PAT2/900 la alúmina apenas inicia la transición  $\theta - \alpha$ .

## SUPERFICIE ESPECIFICA (BET) ADSORCION DE N<sub>2</sub>

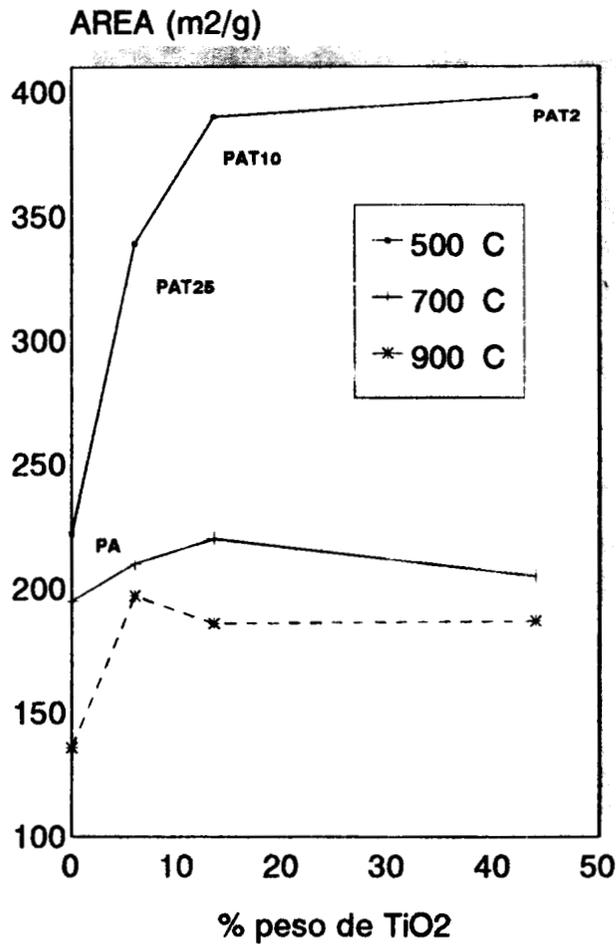


FIGURA 6.26. Superficie específica (BET) de alúmina (PA), y óxidos mixtos alúmina-titanio obtenidas por precipitación, calcinadas a 500, 700 y 900 °C

### 6.3.2.- Estructura y naturaleza química de la superficie.

#### *Fijación de cloro a partir de CCl<sub>4</sub>.*

Las isotermas de fijación de cloro a 200°C de los óxidos mixtos obtenidos por coprecipitación se presentan en la figura 6.27. La forma de las isotermas de PAT25/500 y PAT10/500 es muy semejante, por lo que se puede decir que la cinética de la reacción de fijación de cloro es parecida, y el equilibrio de la reacción prácticamente se alcanza en 40 min. Sin embargo, la forma de la isoterma de la muestra PAT2/500 es diferente, la fijación inicial es más lenta y el equilibrio se alcanza hasta los 170 min, esto sugiere que la cinética de fijación de Cl<sup>-</sup> es diferente. En cuanto al aumento total en peso registrado, debido a la fijación de Cl<sup>-</sup> y a la pérdida de oxígenos, se observa que aumenta al incrementarse el contenido de TiO<sub>2</sub>. Pero, estos valores son menores a sus correspondientes muestras de sol-gel. En la tabla 6.3, se reporta los valores de mg de Cl<sup>-</sup> por gramo de sólido, así como el número de átomos de Cl<sup>-</sup> por unidad de área específica, obtenidos a partir del aumento de peso del sólido. En la muestra de menor contenido de TiO<sub>2</sub>, PAT25/500, se fija 0.872 at-Cl/100Å<sup>2</sup>, la muestra PAT10/500 fija más del doble que lo que fijó PAT25/500, pero la muestra PAT2/500 no sigue el mismo comportamiento, sino que adsorbe solamente 2.29 at-Cl/100Å<sup>2</sup> (el 8.7%). Esto significa que el aumento en la adsorción de Cl<sup>-</sup> no es lineal con el aumento en el contenido de TiO<sub>2</sub>.

Tabla 6.3.- Cloro fijado a 200°C en las muestras sintetizadas por precipitación a temperatura ambiente.

| MUESTRA | TiO <sub>2</sub> | BET (m <sup>2</sup> /g) | mg-Cl/g | at-Cl/m <sup>2</sup> | at-Cl/100Å <sup>2</sup> |
|---------|------------------|-------------------------|---------|----------------------|-------------------------|
| PA      | 0                | 221.8                   | —       | —                    | —                       |
| PAT25   | 6.0              | 339.0                   | 17.355  | 0.0512               | 0.872                   |
| PAT10   | 14.0             | 390.0                   | 47.47   | 0.122                | 2.074                   |
| PAT2    | 44.0             | 398.6                   | 53.53   | 0.1343               | 2.29                    |

## ISOTERMA DE CLORACION TEMP. 200 C

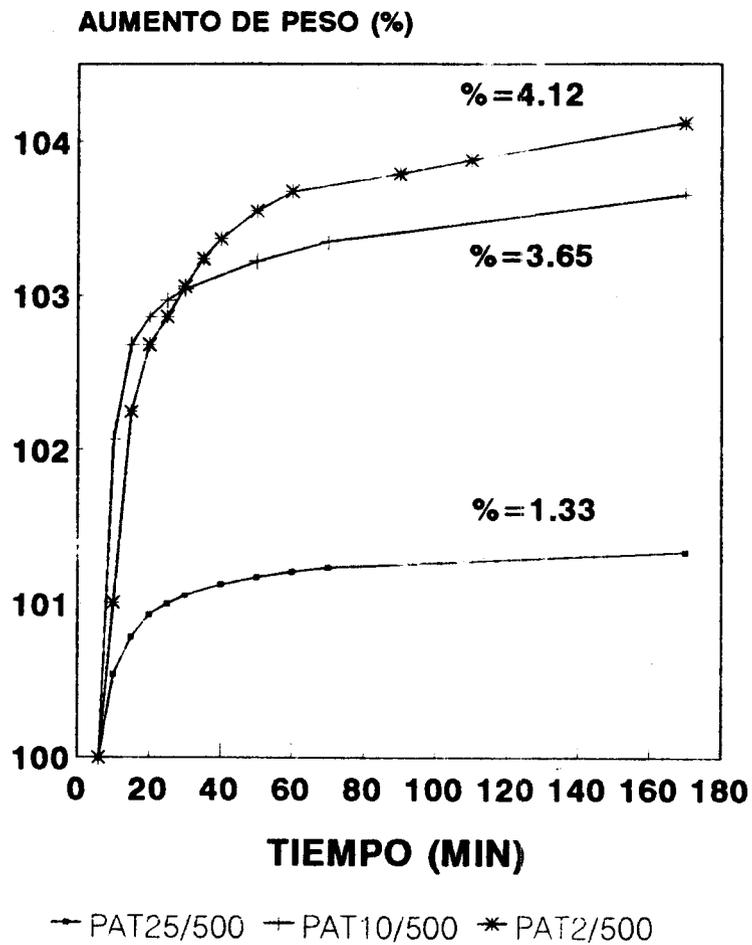


FIGURA 6.27.- Isotermas de cloración (fijación de cloro en % en peso, a partir  $CCl_4$  a 200°C) sobre los óxidos mixtos de alúmina-titania calcinados a 500°C.

---

### 6.3.3.- Acidez superficial.

#### *IR-Termodesorción de piridina.*

La figura 6.28 A, B y C, contiene la sucesión de espectros de IR a diferentes temperaturas, de la piridina adsorbida sobre las muestras PA/500, PAT10/500 y PAT2/500 respectivamente. La escala de las figuras está relacionada con las figuras de las muestras de sol-gel, de tal manera que todas pueden ser comparadas entre sí directamente.

Así, la escala de la figura 6.28 A (PA/500) está multiplicada por 2, por lo que la intensidad de las bandas es del doble con respecto a las de la alúmina sol-gel, muestra SA/500. En la figura 6.28 A, las bandas de  $\approx 1443\text{ cm}^{-1}$  y  $\approx 1588\text{ cm}^{-1}$  corresponden a las vibraciones  $\nu_{19}$  y  $\nu_{8a}$  respectivamente, de la piridina adsorbida sobre sitios Lewis. La vibración  $\nu_{8a}$  aparece como un doblete en  $\approx 1588$  y  $\approx 1612\text{ cm}^{-1}$ . A temperatura ambiente, la bandas aparecen perfectamente definidas (estrechas) y muy intensas, lo que indica la presencia de un gran número de sitios ácidos, pero al desgasificar la muestra a  $100^\circ\text{C}$  la intensidad de todas las bandas disminuye considerablemente, debido a que la cantidad de sitios ácidos de fuerza equivalente a esta temperatura disminuye. Sin embargo, se aprecia que en  $500^\circ\text{C}$  todavía permanecen sitios ácidos.

En las figuras 6.28 B y C, se presenta la termodesorción de piridina de las muestras PAT10/500 y PAT2/500 respectivamente. La escala de la figura 6.28 B está multiplicada por dos, se aprecia que las bandas correspondientes a sitios Lewis están bien definidas y son muy intensas a temperatura ambiente. La vibración  $\nu_{8a}$  de  $1591\text{ cm}^{-1}$  aparece flanqueada por otras dos bandas en  $1576\text{ cm}^{-1}$  y  $1608\text{ cm}^{-1}$ . Estas bandas junto con la banda  $\nu_{19}$  permanecen hasta los  $500^\circ\text{C}$  y son aún muy intensas, esto indica que además de tener un gran número de sitios ácidos, éstos presentan una gran fuerza ácida.

De manera global la muestra PAT2/500 quimisorbe una mayor cantidad de piridina, por lo que resulta ser la más ácida, esto se aprecia en figura 6.28 C porque la escala está multiplicada por tres. A temperatura ambiente las bandas  $1443$ ,  $1487$  y  $1591\text{ cm}^{-1}$  son muy intensas y estrechas. Al igual que en la muestra PAT10/500 la banda de  $1491\text{ cm}^{-1}$  está acompañada de las bandas de  $1576\text{ cm}^{-1}$  y  $1608\text{ cm}^{-1}$ , pero de estas bandas las de  $1591$  y  $1576\text{ cm}^{-1}$  empiezan a desaparecer con la temperatura permaneciendo solamente la de  $1608\text{ cm}^{-1}$  a  $500^\circ\text{C}$ . A esta temperatura la banda de  $1487\text{ cm}^{-1}$  desaparece completamente, pero aún permanecen las bandas de  $1608\text{ cm}^{-1}$  y  $1443\text{ cm}^{-1}$ . Por lo que esta muestra presenta sitios ácidos Lewis fuertes. Estos resultados muestran, en general,

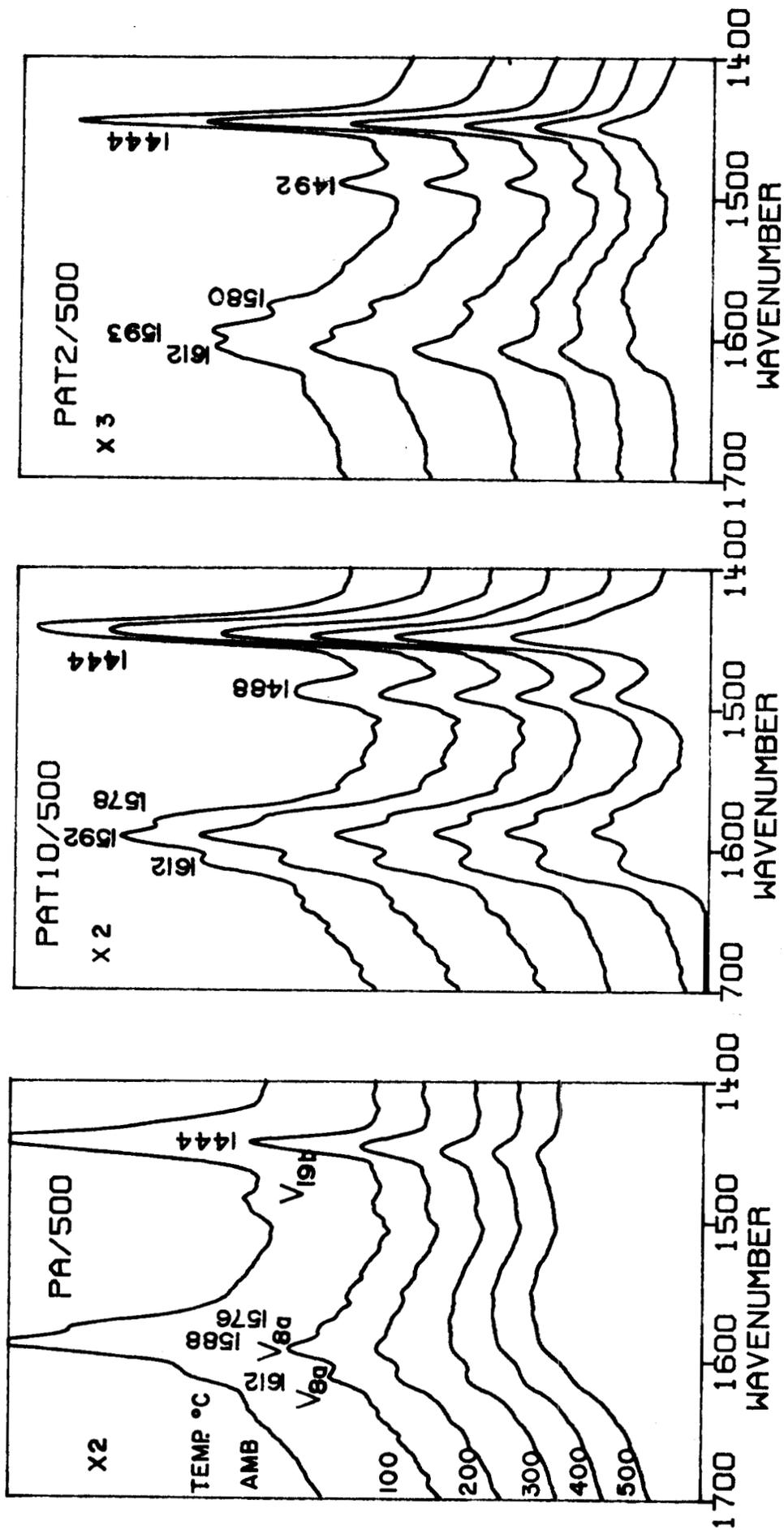


FIGURA 6.28. - Acidez superficial por termodesorción de piridina (medida por infrarrojo) en las muestras PA/500, PAT10/500 y PAT2/500. Las escalas están multiplicadas por dos ó por tres, respecto de las de menor acidez (Sol-gel).

que tanto la acidez como la fuerza ácida son promovidas por la incorporación y cantidad de TiO<sub>2</sub>. Esto es la acidez se incrementa con el incremento del contenido de TiO<sub>2</sub>.

### *Termodesorción de NH<sub>3</sub>*

Los espectros completos del TPD-NH<sub>3</sub> de los óxidos simples y mixtos calcinados a 500°C se presentan en la figura 6.29. La forma de sus espectros son muy semejantes, excepto la muestra PT/500. En las muestras PA/500, PAT25/500 y PAT10/500, aparecen dos distribuciones muy anchas las temperaturas de los máximos no están bien definidas, pero se podría decir que están alrededor de 250°C y 600°C, esto sugiere que existen dos tipos de sitios ácidos de diferente fuerza y número de ellos (representado por el área bajo la curva). Un tipo sitios desorben a baja temperatura y se presenta un máximo en 250°C, éstos sitios se pueden considerar menos fuertes que el segundo tipo de sitios que desorben a mayor temperatura, observándose un máximo de desorción alrededor de 600°C, siendo estos sitios más fuertes. Sin embargo en la muestra PAT2/500, la cual presenta la mayor acidez total, se observa que desorbe NH<sub>3</sub> en todo el rango de temperatura sin que se observen máximos, esto significa que existen sitios débiles, fuertes y de fuerza intermedia. En el TiO<sub>2</sub>-anatasa, PT/500, los sitios ácidos son de naturaleza menos fuerte.

Los resultados de acidez total se obtienen a partir de la integración de los picos de la termodesorción de NH<sub>3</sub> (figura 6.29), y la acidez total se expresa tanto en mmoles/g como en mmoles/m<sup>2</sup>, estos resultados se indican en la tabla 6.4. Encontramos que cuando se expresa la acidez total en función de la masa de catalizador (mmoles/g); la acidez total de PA/500 es prácticamente el triple que la SA/500, y ésta se incrementa en la muestra PAT25/500, disminuye en la PAT10/500, pero en la PAT2/500 se incrementa nuevamente hasta un valor de 1781.81 mmoles/gr. Esta última acidez es comparable con el de una zeolita ZSM5. El TiO<sub>2</sub>-anatasa obtenido por precipitación y calcinado a 500°C (muestra PT/500), presenta el valor más bajo de acidez, y en comparación con su correspondiente de sol-gel (ST/500) es prácticamente la mitad.

Sin embargo, cuando la acidez total se expresa en términos del área superficial (mmoles/m<sup>2</sup>) y se toma la acidez total de la PA/500 como referencia, se observa que la acidez total disminuye al incorporar el TiO<sub>2</sub> en las concentraciones de 6% y 14% en peso, pero al incrementar la concentración

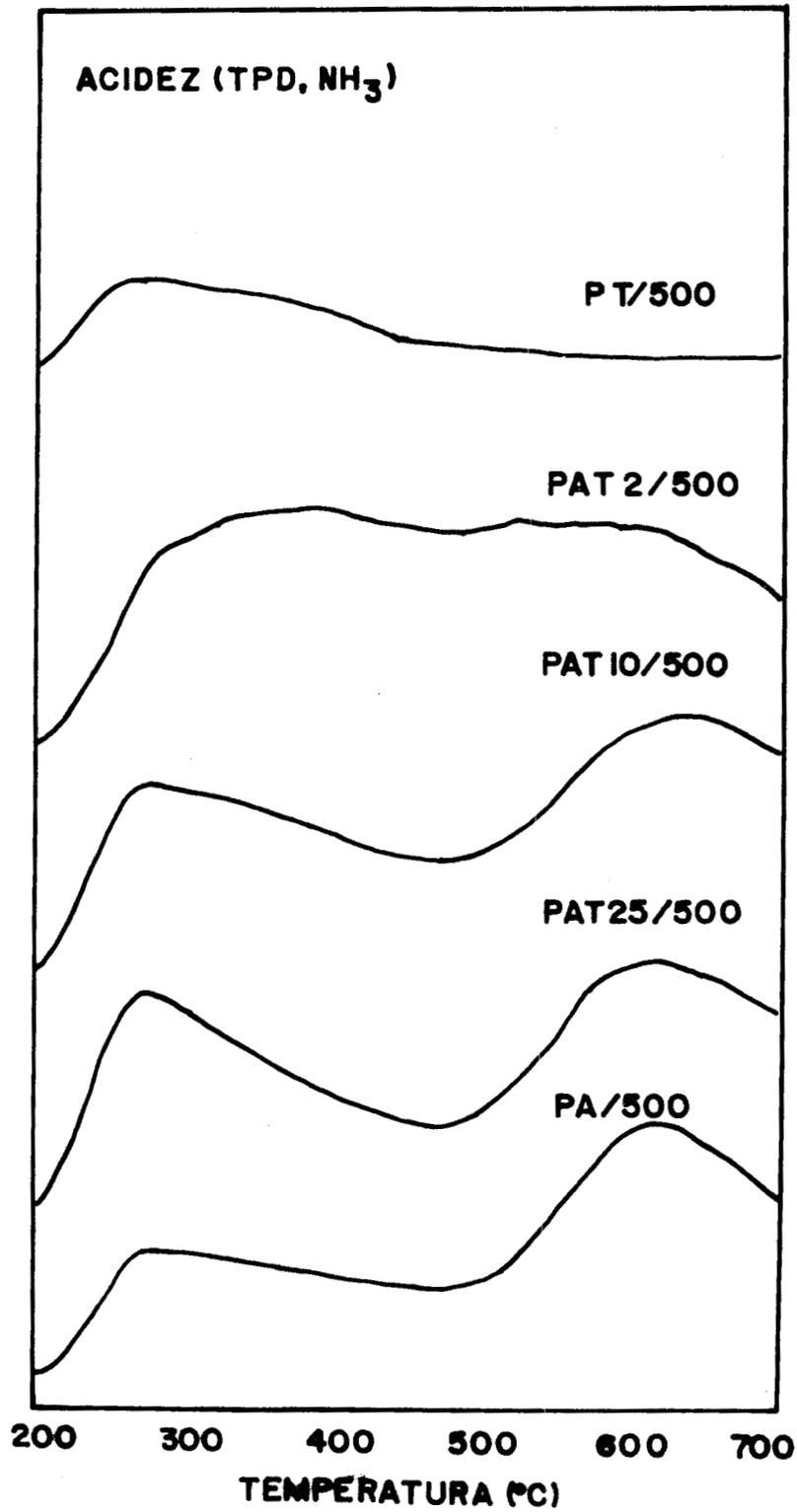


FIGURA 6.29. Acidez total medida por termodesorción de amoníaco en muestras de precipitación calcinadas a 500 °C.

a 44% en peso de TiO<sub>2</sub> la acidez se incrementa por encima de la muestra de 14% en peso PA25/500 y finalmente la muestra de mayor acidez es el TiO<sub>2</sub> en la fase anatasa, muestra PT/500.

### *Termodesorción de CO<sub>2</sub>.*

Los espectros completos del TPD de CO<sub>2</sub> de las muestras de precipitación se presenta en la figura 6.30. El TPD de la muestra PA/500 presenta dos regiones de desorción, la primera es una distribución muy estrecha con un máximo en 100°C, asociada a un gran número de sitios básicos de fuerza débil. La segunda zona de desorción se inicia alrededor de los 140°C y continúa en todo el rango de temperatura sin que se observe un máximo, esto sugiere que existe un gran número de sitios (área bajo la curva) y la naturaleza de su fuerza está muy relacionada, por lo que se traslapan los picos. La basicidad de la muestra PAT25/500 es muy semejante a la de PA/500, pero a partir del máximo de desorción de alrededor de 100°C, asociado a sitios débiles, la desorción continúa hasta aproximadamente 500°C, esto puede asociarse también a una distribución de la fuerza básica de los sitios. Sin embargo, este comportamiento cambia en la muestra PAT10/500, los sitios básicos de 100°C prácticamente desaparecen, la región de desorción es muy ancha, empieza a 232°C y no existe un máximo claro pero se podría establecer en alrededor de 337°C, terminando en alrededor de 550°C. Estos sitios se consideran como fuertes. Pero la desorción en esta muestra no finaliza en 550°C sino que continúa hasta los 700°C. En el TPD de la muestra PAT2/500 se aprecian tres regiones de desorción, la primera presenta un máximo en alrededor de 100°C, al igual que la muestra PA/500 pero menos intensa, la segunda región está relacionada con la que presenta la PAT10/500, sin embargo la tercera región que empieza en 500°C y pasa por un máximo en aproximadamente 630°C, es característica de esta muestra, y está asociada a un gran número de sitios básicos con una gran fuerza. Finalmente, el TPD de PT/500 muestra una región de desorción, la cual aparentemente es la misma que aparece en las muestras PAT10/500 y PAT2/500, si bien la PA/500 también la presenta. El proceso de desorción empieza alrededor de los 200°C se puede inferir un máximo en 280°C y termina en 500°C.

Los resultados de basicidad total expresados en términos de la masa del catalizador (mmol/g) y del área superficial (mmol/m<sup>2</sup>) se encuentran reportados en la tabla 6.4, así como la relación ácido/base.

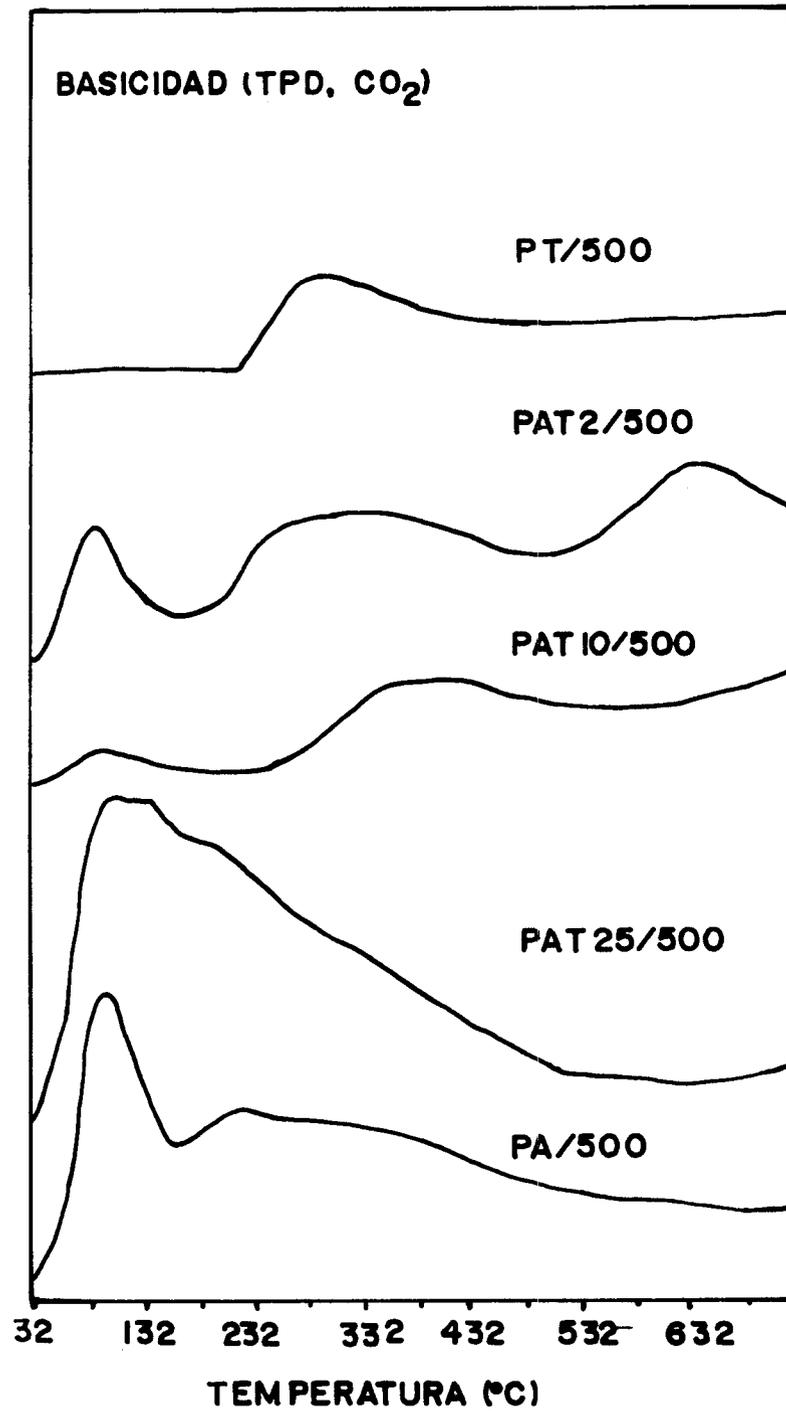


FIGURA 6.30. Basicidad superficial medida por termodesorción de CO<sub>2</sub> en muestras de precipitación calcinadas a 500 °C.

En cuanto a la basicidad total expresada en mmol/g, la PA/500 muestra una basicidad mayor que la SA/500. En cuanto a los óxidos mixtos; en la muestra PAT25/500, si tomamos como referencia la basicidad total y la relación ácido base de la alúmina pura PA/500, la basicidad se incrementa, por lo que también la relación ácido/base disminuye a 1.3. Sin embargo, en las muestras de mayor contenido de TiO<sub>2</sub>, PAT10/500 y PAT2/500, la basicidad disminuye, incrementándose la relación ácido/base a 1.75 y 2.41, respectivamente. El valor menor de basicidad se encuentra en el TiO<sub>2</sub>-anatasa, PT/500, si bien la acidez y la basicidad está equilibrada, esto se demuestra con la relación ácido/base=1.24.

Si ahora expresamos la basicidad total en términos del área superficial y tomamos nuevamente como referencia a la alúmina pura PA/500, observamos que en los óxidos mixtos la basicidad total sigue casi el mismo comportamiento que la acidez total, esto es disminuye a medida que aumenta el contenido de TiO<sub>2</sub>, y se incrementa notablemente para el caso del TiO<sub>2</sub> puro en su fase anatasa, muestra PT/500.

Tabla 6.4.- Relación de acidez/basicidad total, medidas por termodesorción de amoníaco y CO<sub>2</sub> respectivamente.

| MUESTRA   | ACIDEZ TOTAL |                     | BASICIDAD TOTAL |                     | RELACIÓN |
|-----------|--------------|---------------------|-----------------|---------------------|----------|
|           | mmol/g       | mmol/m <sup>2</sup> | mmol/g          | mmol/m <sup>2</sup> |          |
| PA/500    | 1246.67      | 5.62                | 829.28          | 3.74                | 1.5      |
| PAT25/500 | 1378.62      | 4.07                | 1060.20         | 3.13                | 1.3      |
| PAT10/500 | 1363.67      | 3.5                 | 778.05          | 1.99                | 1.75     |
| PAT2/500  | 1781.81      | 4.48                | 740.53          | 1.85                | 2.41     |
| PT/500    | 355.36       | 6.83                | 286.79          | 5.51                | 1.24     |

#### 6.4.- Propiedades catalíticas.

##### *Deshidratación de isopropanol.*

En la reacción de conversión de isopropanol, como ya se mencionó, se midió en cuatro temperaturas 473K, 493K, 513K y 533K. Sobre los óxidos PA/500, PAT25/500, PAT10/500 y PAT2/500, en las temperaturas de 473K y 493K se lleva a cabo exclusivamente la reacción de deshidratación por lo que se obtiene como producto único el propileno. Sin embargo, a partir de la temperatura de 513K además del propileno se obtiene el diisopropil éter (DIPE). En la tabla 6.5 se reportan los resultados de la selectividad hacia el DIPE, se observa que en la temperatura de reacción de 513K del orden de 17% en la PA/500 y disminuye con el contenido de TiO<sub>2</sub>, excepto en la PAT10/500 en la cual no se obtuvo DIPE. Al incrementar la temperatura de reacción a 533K la selectividad hacia DIPE disminuye considerablemente, pero en este caso, en la muestra PAT10/500 se obtiene el éter. En contraste, el TiO<sub>2</sub> anatasa, PT/500, orienta 100% la reacción hacia la deshidratación, en todo el rango de temperatura.

Tabla 6.5.- Selectividad hacia diisopropil éter sobre muestras preparadas por precipitación, en la reacción de descomposición de isopropanol en función de la temperatura.

| MUESTRA   | % SELECTIVIDAD HACIA DIPE |      |
|-----------|---------------------------|------|
|           | 513K                      | 533K |
| PA/500    | 17.55                     | 4.19 |
| PAT25/500 | 16.0                      | 7.1  |
| PAT10/500 | —                         | 4.8  |
| PAT2/500  | 10.58                     | 6.43 |
| PT/500    | —                         | —    |

La reactividad de los óxidos puros PA/500 y PT/500 y los óxidos mixtos PAT25/500, PAT10/500 y PAT2/500, en la reacción de deshidratación de isopropanol hacia propileno, se reporta en la forma de rapidez específica,  $-r_A$  (moles/g.seg), figura 5.31, en función de la temperatura de reacción. Adicionalmente, se presenta la  $-r_A$  dividida por el área superficial de la muestra (moles/m<sup>2</sup>.s) en función de la temperatura de reacción, figura 6.32. Por último, los

## RAPIDEZ ESPECIFICA DE REACCION DESCOMPOSICION DE 2-PROPANOL

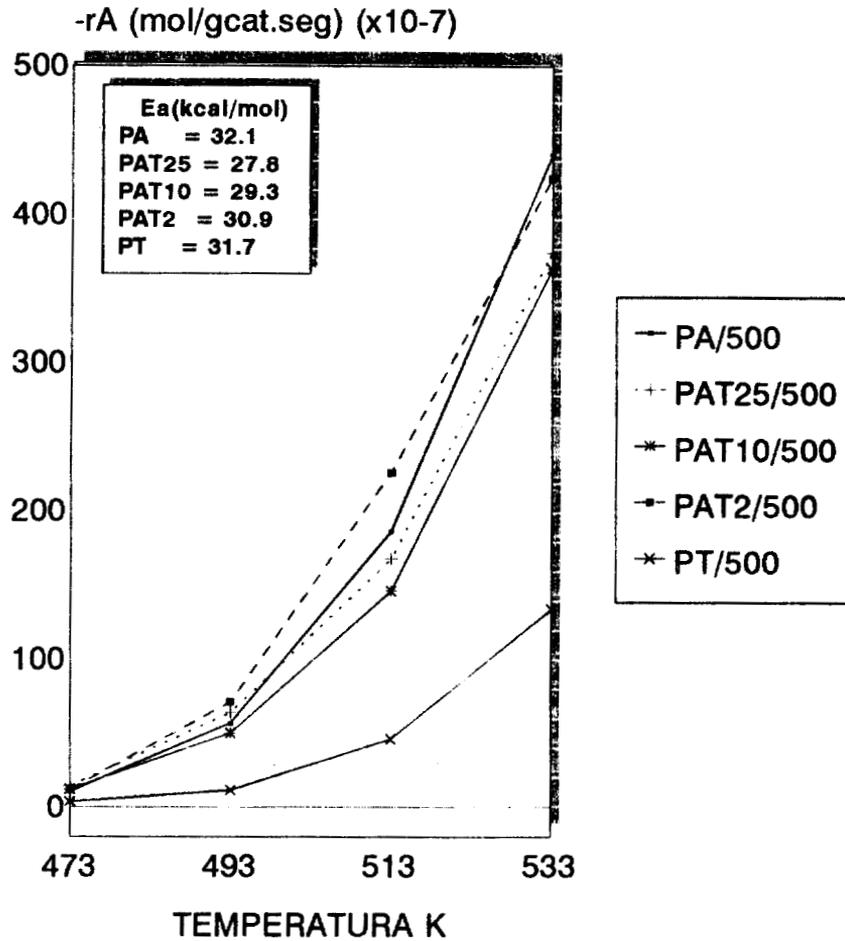


FIGURA 6.31.- Rapidez específica de la reacción de descomposición de 2-propanol en función de la temperatura medida sobre las muestras PA/500, PAT25/500, PAT10/500, PAT2/500 y PT/500, bajo las mismas condiciones de reacción.

resultados se presentan en forma de Arrhenius, figura 6.33, con el fin de calcular la energía de activación aparente,  $E_a$ , haciendo uso de la ec. 5.3. y considerando que la reacción de deshidratación es de primer orden, en el rango de temperatura estudiado.

Durante la reacción no se observó desactivación de los óxidos. La reacción de deshidratación se inicia en 473K en todos los casos. La rapidez de reacción  $-r_A$  (moles/g.s) a esta temperatura es muy baja, pero se incrementa exponencialmente, en todos los óxidos, al aumentar la temperatura de reacción, como se observa en la figura 6.31. La reactividad de, PA/500, PAT25/500, PAT10/500 y PAT2/500, es muy semejante en este rango de temperatura, excepto en el caso del PT/500, en el cual su reactividad está muy por debajo de los óxidos anteriores. El efecto de la temperatura sobre la rapidez de reacción es más notable para la  $\eta$ -alúmina, PA/500, y aumenta más rápidamente que en el resto de las muestras.

Por otro lado, si ahora expresamos la  $-r_A$  en moles/m<sup>2</sup>.s, y la graficamos en función de la temperatura de reacción, figura 6.32, el orden de reactividad de las muestras se modifica respecto de la figura 6.31, siendo ahora la PT/500 la que presenta la mayor  $-r_A$  en función de la temperatura, y le sigue la PA/500. La reactividad de los óxidos mixtos está por debajo de los óxidos puros, siendo la PAT10/500 la menos reactiva. Además se puede apreciar como la  $-r_A$  de los óxidos puros se incrementa mucho más rápidamente con la temperatura, en comparación con los óxidos mixtos.

La  $-r_A$  en la deshidratación de isopropanol se incrementa exponencialmente con el aumento en la temperatura, tanto en los óxidos simples como en los mixtos, siguiendo la ley de Arrhenius, esto se aprecia en la figura 6.33,  $\ln K$  vs  $1/T$ . La  $K$  (constante específica de velocidad) se calculó considerando la ecuación de diseño de un reactor tubular continuo de flujo de pistón y la reacción es de orden uno. Los valores de las energías de activación, calculadas a partir de la pendiente de las rectas y la ecuación 5.3, están entre 27.8 Kcal/mol y 32.1 Kcal/mol. Nuevamente y al igual que en los óxidos sol-gel, estos valores sugieren que las energías de activación contienen además el factor de compensación, siendo por tanto una energía de activación aparente  $E_a$ . Cabe hacer notar que no se observan cambios de pendiente en las rectas a partir de los 513K, donde además del propileno se obtiene el DIPE, esto sugiere que no hay un cambio de mecanismo en la reacción.

## RAPIDEZ ESPECIFICA DE REACCION DESCOMPOSICION DE 2-PROPANOL

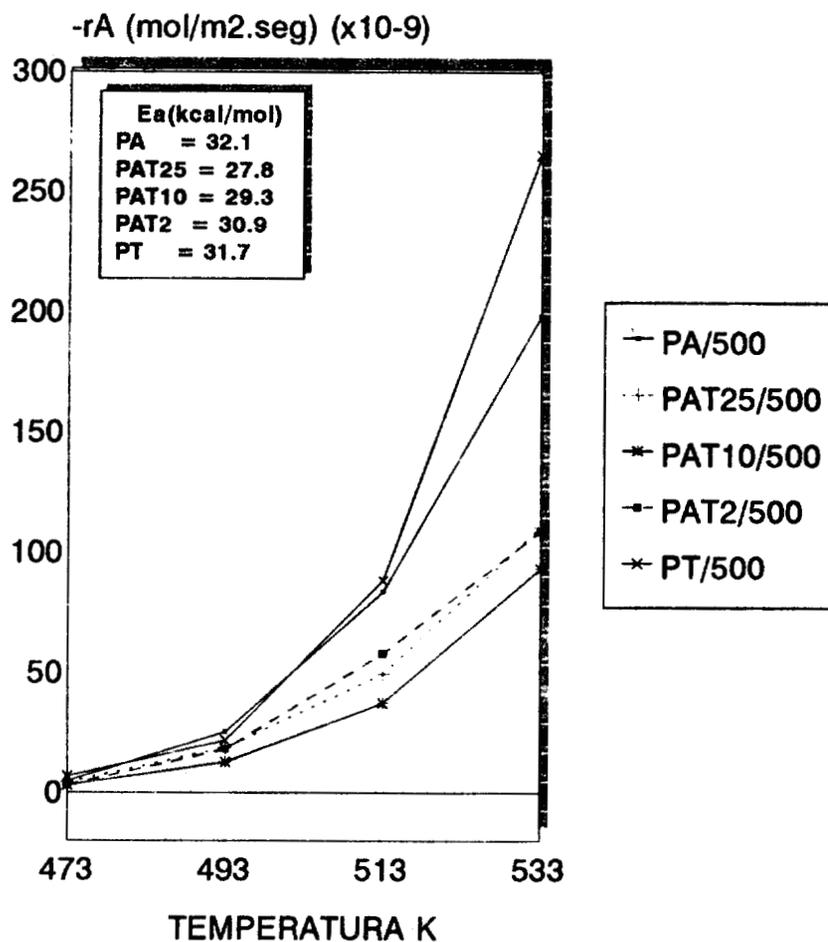


FIGURA 6.32.- Rapidez específica intrínseca (en función del área superficial) de la reacción de descomposición de 2-propanol en función de la temperatura medida sobre las muestras PA/500, PAT25/500, PAT10/500, PAT2/500 y PT/500, bajo las mismas condiciones de reacción.

## ENERGIA DE ACTIVACION DESCOMPOSICION DE 2-PROPANOL

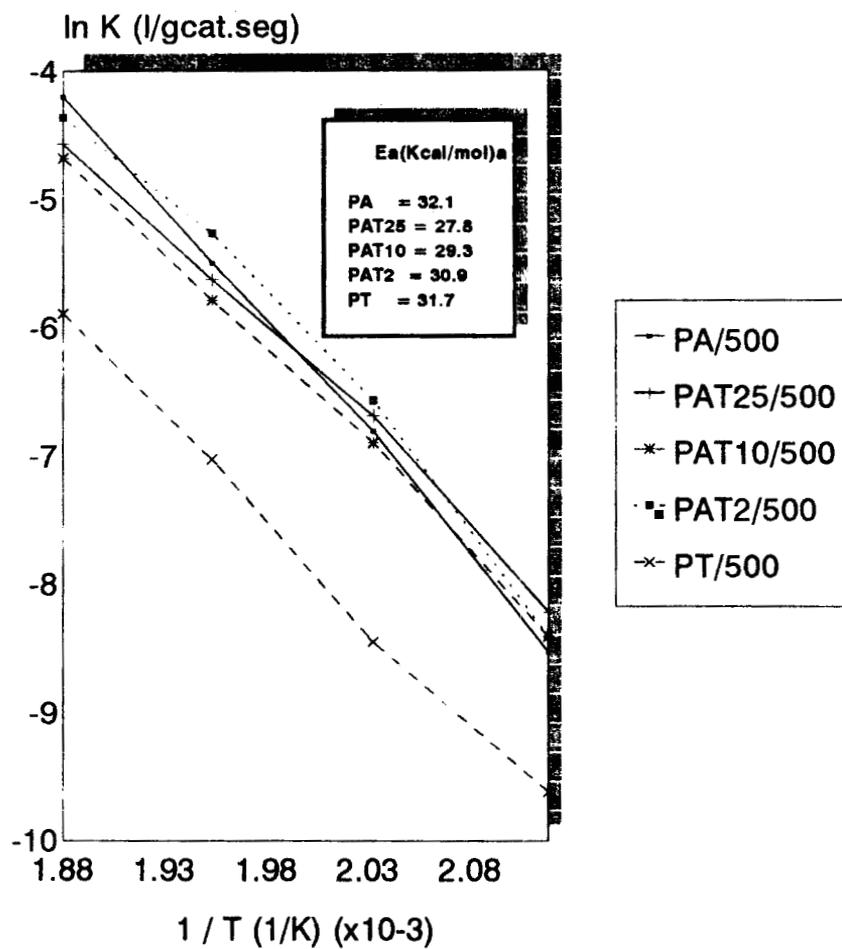


FIGURA 6.33.- Actividad catalítica expresada como gráfica de Arrhenius para (lt/gr.cat\*seg) la deshidratación de 2-Propanol.

## **6.5.- Discusión.**

### **6.5.1.- Síntesis**

La diferencia fundamental entre los métodos de síntesis sol-gel y precipitación, radica en que las reacciones de hidrólisis y condensación se llevan a cabo de diferente manera, como ya se vio en el capítulo 2. Sin embargo no hay reportes en la literatura a cerca de las reacciones que pueden suceder entre los cationes de aluminio y titanio durante el proceso de coprecipitación.

Cuando las sales metálicas se disuelven en agua u otros solventes, ocurre la agregación de cationes bajo condiciones adecuadas. Este proceso finalmente conduce a la formación de complejos polinucleares, mediante el incremento del pH por la adición de iones OH<sup>-</sup>, ó incrementando la concentración de cationes metálicos en la solución. Es importante reconocer que la química acuosa de las sales inorgánicas es muy complicada debido a que ocurren reacciones de hidrólisis, las cuales convierten a los iones en nuevas especies iónicas ó precipitados. La hidrólisis de las sales pueden involucrar a los cationes, a los aniones ó incluso a ambos.

#### ***Hidróxidos simples***

Las condiciones, exceso de agua, pH=10 y temperatura ambiente, promovieron que los oxihidróxidos metaestables de alúmina, rápidamente se convirtieran en  $\alpha$ -Al(OH)<sub>3</sub> bayerita, la cual es termodinámicamente más estable, mediante la reacción de redisolución-cristalización (81). Después de 24 horas de añejamiento los geles, de alúmina e incluso los de alúmina-titanio, cristalizaron en bayerita, esto coincide con los reportado por Wefers para la alúmina pura (25). Esto sugiere que durante el proceso de cristalización de la bayerita, el Ti<sup>4+</sup> no modifica la reacción, y no queda incluido en la estructura de la bayerita, por lo que quedará alojado prácticamente sobre la superficie. En el caso de la titanio pura, el gel es amorfo después del añejamiento.

#### ***Hidróxidos mixtos***

Las sales de Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> y TiCl<sub>4</sub> se usaron para preparar los óxidos simples y mixtos. Estas sales se pusieron en agua (solvatación, ec. 2.14) y en todos los casos se ajustó el pH=2. La relación molar de hidrólisis  $h = [\text{OH}]/[\text{Al}+\text{Ti}]$  es muy pequeña, según la ecuación 2.16.

Bajo estas condiciones se considera que se forman especies monoméricas Al(OH<sub>2</sub>)<sub>6</sub><sup>3+</sup> sin hidrolizar, y el Ti<sup>4+</sup> esta justo en la frontera de formar complejos acuo e hidroxido, esto de acuerdo con el diagrama cualitativo de carga y pH (55), construido haciendo uso del modelo de carga parcial, ec. 2.17, donde se definen los tres dominios correspondientes a los iones acuo, hidroxido y oxo.

Mediante este diagrama se explica de manera cualitativa porque la hidrólisis de cationes de número de oxidación bajo ( $z < 4$ ) produce complejos acuo, hidroxido ó acuo-hidroxido sobre la escala completa de pH, mientras que en el mismo rango de pH los cationes de número de oxidación alto ( $z > 5$ ) e incremento en la fuerza del enlace M-O, el equilibrio se corre hacia la derecha y, se forman complejos oxo (M-O-M lineal o doblado) u oxo-hidroxido. Los cationes tetravalentes están sobre la línea frontera: dependiendo del pH pueden formar cualquiera de los posibles complejos. Por lo que, el pH de precipitación de las especies de Al<sup>3+</sup> es mayor que para las especies de Ti<sup>4+</sup>.

Esta solución, con cationes solvatados (pH=2), se adiciona directamente y gota a gota sobre una solución de agua e hidróxidos de amonio a pH=10, el cual se mantiene constante durante todo el proceso, de tal forma que los cationes solvatados en la solución se hidrolizan vigorosamente porque el valor de  $h$  aumenta drásticamente formandose especies  $[M(OH)_N]^0$  y empiezan a nuclear por lo que al principio de la adición se inicia también el proceso de condensación, via olación u oxolación (mecanismos que se mencionan en 2.5.2.1), resultando en hidróxidos polinucleares u oxo-hidróxidos, de tal manera que el tamaño de los condensados aumenta con el tiempo, hasta llegar a ser visibles en la solución.

Este procedimiento provoca una precipitación simultánea de los hidróxidos de aluminio y titanio, lográndose una alta interacción entre ellos. Es muy factible que a este pH el Ti<sup>4+</sup> forme puentes oxo, Ti-O-Ti, según el diagrama de carga parcial, y el aluminio formará compuestos hidroxido debido a que los cationes (III) nunca forman compuestos oxo (24). El tamaño y forma de las partículas de alúmina gelatinosa, así como el grado de orden cristalino, dependen críticamente de la temperatura, velocidad de precipitación, pH final, composición iónica, concentración de la solución inicial y el tiempo de añejamiento (25).

Si bien no se siguió la secuencia de cristalización de los hidróxidos y su cinética, es de esperarse que las partículas iniciales hayan sido un oxihidroxido amorfo (AlOOH) y dado que el pH del medio y la temperatura no se modificaron, inmediatamente se empezó la transformación hacia Al(OH)<sub>3</sub>-bayerita, sin pasar por pseudoboehmita (81), mediante el proceso de redisolución de AlOOH y la recristalización del trihidroxido según la reacción:



La formación directa de bayerita sin pasar por boehmita es producto de mantener el pH constante durante la precipitación y el añejamiento y es una variante de la secuencia de las transformaciones reportadas por Lippens (98) en la precipitación de alúmina a pH variable. Por otro lado, no es de esperarse que se formen los polímeros Keggin Al<sub>13</sub> (111) en la solución ácida del Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> ni al momento de la precipitación, es decir el polioxicatión no es el precursor del Al(OH)<sub>3</sub>. Es claro que el titanio no está incluido este esquema, pero aparentemente al precipitar simultáneamente con el aluminio, queda incorporado en la estructura del AlOOH, lo que no es claro como en el proceso de redisolución y precipitación del Al(OH)<sub>3</sub>, puede el titanio, permanecer dentro de la estructura, en la literatura no hay reportes de este proceso.

### **6.5.2.- Efecto del TiO<sub>2</sub> sobre las propiedades del hidróxido de aluminio.**

Bajo las condiciones de síntesis antes descritas el hidróxido de aluminio puro, PA, cristaliza en la forma bayerita ( $\alpha$ -Al(OH)<sub>3</sub>), esto coincide con lo reportado por Wefers (25) e incluso cuando se usan alcóxidos como precursores (81). La cristalinidad de la bayerita depende del tiempo de añejamiento para el crecimiento de cristal (25). En contraste en la síntesis del TiO<sub>2</sub> puro, PT, se obtiene un precipitado microcristalino.

La incorporación del Ti<sup>4+</sup> en las soluciones de Al<sup>3+</sup> no modifica la secuencia de cristalización del hidróxido de aluminio puro, ec. 6.2, de esta manera en los hidróxidos mixtos PAT25, PAT10 y PAT2 se identifica únicamente la fase cristalina bayerita ( $\alpha$ -Al(OH)<sub>3</sub>), independientemente del contenido de TiO<sub>2</sub>. Los parámetros de red de la bayerita no se modifican, lo que revela que el Ti<sup>4+</sup> no se incorpora en la estructura, por lo que el TiO<sub>2</sub> crecerá en estado amorfo preferentemente sobre la dirección [001] de la superficie de la bayerita debido a su morfología lamelar.

Sin embargo y a pesar de que los hidróxidos de aluminio y aluminio-titanio son estructuralmente semejantes, la transformación de bayerita en  $\eta$ -alúmina, ec. 6.1, la cual se lleva a cabo en el rango de 240°C-331°C y que es altamente endotérmica, se ve afectada en las composiciones de 6% y 14% en peso de TiO<sub>2</sub>, muestras PAT25 y PAT10 respectivamente. En contraste, en el hidróxido de mayor concentración, 44% en peso de TiO<sub>2</sub>, ésta reacción no se afectó y es similar a la de alúmina pura, pero presenta la menor pérdida de peso total. Esto, corrobora que el Ti<sup>4+</sup>, en las muestras PAT25 y PAT10, está en la superficie de la bayerita ocupando vacancias octaédricas, las cuales sirven como canales de salida de los grupos OH<sup>-</sup> (25) dificultando así la

deshidroxilación. Por encima de esta composición, el Ti<sup>4+</sup> está sobre la superficie formando agregados lamelares de TiO<sub>2</sub> en estado microcristalino, lo que lo hace indetectable por rayos x (esto se mostró en el capítulo IV), pero su FDR muestra que las distancias interatómicas se corren hacia las correspondientes a la anatasa, especialmente la distancias Ti-O= 1.98 Å y Ti-Ti, O-O= 3.02Å. Al igual que en los óxidos de sol-gel, la baja pérdida de peso de esta muestra se debe a alta contribución del TiO<sub>2</sub> al peso total de la muestra y la baja pérdida de peso de las especies TiO<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O.

Es importante resaltar que los DTA's de los trihidróxidos mixtos, no presentan ningún exoterma, las cuales estarían relacionadas con la cristalización del TiO<sub>2</sub> amorfo en anatasa, la transición anatasa-rutilo ó la cristalización de la  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Esto contrasta con el comportamiento térmico de los óxidos mixtos obtenidos por sol-gel (capítulo V). En los compósitos de alúmina recubierta con titania, se observa la cristalización del TiO<sub>2</sub> amorfo en anatasa, la temperatura de cristalización disminuye a medida que aumenta la concentración de TiO<sub>2</sub> (69).

En contraste, por el método de precipitación a pH variable es difícil controlar la estructura de los hidróxidos simples y mixtos, esto lo muestra Rodenas et. al. (17), quien preparó en condiciones similares hidróxidos mixtos de aluminio y titanio de varias composiciones precipitadas con hidróxido de amonio. A partir de los DTA's se aprecia que la alúmina pura presenta una estructura pseudoboehmita y, la muestra de bajo contenido de TiO<sub>2</sub> es prácticamente amorfa, la composición 1:1 es bayerita y finalmente la de alto contenido de TiO<sub>2</sub> se comporta prácticamente como TiO<sub>2</sub> puro. Si bien en el trabajo no se hace esta interpretación, el TiO<sub>2</sub> está en la superficie y no forma hidróxidos mixtos y posteriormente mediante calcinación óxidos mixtos, ellos atribuyen la formación de óxidos mixtos al hecho de que no se observa anatasa por difracción de rayos x, lo cual, como hemos demostrado en este trabajo no es una prueba contundente, pero si lo es la MET, como se verá más adelante.

Es notable el efecto que presenta el TiO<sub>2</sub> y su contenido, sobre el tamaño de las lamellas, el grado de apilamiento así como su estado de agregación, esto se observa por MEB y MET, a pesar de que por rayos x todas las muestras aparecen altamente cristalinas. Además, por MET es posible observar el apilamiento de las lamellas, dirección B=[100], así como el arreglo hexagonal de los aluminios octaédricos, dirección B=[001]. El TiO<sub>2</sub>, afecta además el orden estructural a corto alcance de la bayerita, el cual disminuye a medida que aumenta el contenido de TiO<sub>2</sub>. No se identifican cristales de anatasa.

### ***Modelo TS del sistema Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>.***

Las observaciones anteriores nos lleva a complementar el modelo TS propuesto en la sección de resultados.

El trihidróxido de aluminio cristaliza en la fase  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (bayerita) formando grandes lamellas las cuales forman apilamientos a lo largo de la dirección [001], el Ti<sup>4+</sup> se aloja preferencialmente sobre la superficie de la cara [001] ocupando las vacancias octaédricas y formando enlaces Ti-OH-Ti e interaccionando fuertemente con la superficie de la bayerita, así y a pesar de que el aumento en el contenido de titanio incrementa este tipo de enlaces, la dispersión del titanio es alta, y éstos enlaces son detectados solamente por FDR, especialmente en la concentración estequiométrica 2Al/Ti. El tamaño de las lamellas y el grado de apilamiento se ven afectados por el contenido de titanio.

#### ***6.5.3.- Propiedades de óxidos.***

##### ***Formación de las alúminas de transición a partir de la bayerita.***

La secuencia de deshidroxilación de los trihidróxidos, bayerita, nordstrandita y gibsitita es muy semejante, debido a que sus estructuras presentan los mismos elementos estructurales que están apilados de manera diferente, como se aprecia en las figuras 6.4 A, B y C.

La transformación de boehmita en la forma cúbica  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mediante el proceso de deshidroxilación ha sido ampliamente discutido por Nortier et al. (41). En la bayerita la eliminación de grupos OH puede realizarse tanto por los "tubos" que se forman a lo largo de la dirección [001] debido a las vacancias hexagonales, figura 6.4A, como a lo largo de las direcciones [100] y [010], por donde se encuentran unidas mediante enlaces de puentes de hidrógeno las hojas formadas por Al-OH<sub>6</sub> en simetría hexagonal. Estos enlaces son suficientemente fuertes y no se han publicado evidencias de la separación de estos planos; la peptización es solamente un proceso de desaglomeración de cristalitos. En cuanto a los cationes, éstos tienen un radio mucho más pequeño que el de los oxígenos, por lo que estos se difunden a través del empaquetamiento estructural de los aniones. De esta manera, durante el proceso de deshidroxilación, y para substituir las posiciones vacantes que dejan los OH<sup>-</sup>, tiene que haber una traslación de las hojas para adoptar la estructura espinela, pero en este proceso, algunos cationes quedan en posiciones octaédricas prohibidas por la estructura espinela por lo que migran hacia posiciones tetraédricas. Sin embargo como esta reacción

se lleva a cabo a baja temperatura (considerando la química del estado sólido de los óxidos) la energía no es suficiente para obtener un material ordenado y además quedarán OH<sup>-</sup> atrapados.

Calentando por varias horas la bayerita por encima de 300°C ocurre su deshidroxilación, lo que lleva a la forma de transición desordenada  $\eta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, esta estructura se favorece por la pérdida lenta de masa en forma de iones hidroxilo e hidrógeno, este proceso es altamente endotérmico (DTA), lo que lleva a que una fracción significativa de iones aluminio pase a una baja coordinación (octaédrico → tetraédrico). Cuando el sistema  $\eta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> recibe suficiente energía sucede la formación de  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a partir de 800°C. Esta alúmina se convierte en  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por encima de los 1100°C

La fase de transición  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presenta una estructura intermedia, espinela distorsionada (monoclínica), entre la forma  $\eta$  (espinela cúbica e isoestructural con  $\gamma$ ) y  $\alpha$  (hexagonal compacta). Si bien los patrones de difracción de rayos x de  $\eta$  y  $\theta$  son claramente diferentes, sus FDR's muestran que sus estructuras a corto alcance son muy semejantes, debido a que la principal diferencia radica en que en  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, prácticamente todos los Al<sup>3+</sup> están en coordinación octaédrica.

Sin embargo, y a pesar de que las formas  $\eta$  y  $\gamma$  son isoestructurales, sus morfologías son totalmente diferentes. En la  $\gamma$  se conserva la forma hexagonal de los cristales de bohemita (25), y en la  $\eta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> conserva el hábitat lamelar de su precursor bayerita, se observa el mismo tipo y apilamiento de lamelas, pero con mayor porosidad generada por la deshidroxilación. Incluso, después de que la  $\eta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se ha transformado en  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se conserva el hábitat lamellar, esto se puede observar en las figuras 6.10, 6.18 y 6.22, correspondientes a las formas bayerita,  $\eta$  y  $\theta$ , respectivamente.

#### *Efecto del TiO<sub>2</sub>, su estado y dispersión.*

En los patrones de difracción de rayos x de los óxidos metálicos mixtos, PAT25/500, PAT10/500 y PAT2/500, se identifica solamente la  $\eta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y no hay evidencia del TiO<sub>2</sub> segregado en la fase anatasa ó rutilo. En las muestras PAT25/700, PAT25/900, PAT10/700, PAT10/900, se observa que la  $\eta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se ha transformado en la fase  $\theta$ -alúmina, pero aún no se observa alguna de las fases cristalinas del TiO<sub>2</sub>. Esto coincide con lo observado por Rigge et. al. (19) en óxidos de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> obtenidos por precipitación, sugieren que el TiO<sub>2</sub> está en la fase anatasa con tamaño de cristal <50 Å altamente disperso sobre la alúmina, lo que hace al TiO<sub>2</sub> invisible a los rayos x. Adicionalmente, este comportamiento se ha encontrado en alúminas recubiertas con alcóxidos de

titanio (compósito) pero solamente para concentraciones <14% en peso de TiO<sub>2</sub> (15), para mayores concentraciones aparece anatasa. Esto se observó en la PAT2/700, en la cual el TiO<sub>2</sub> cristaliza en la fase anatasa, y a 900°C la anatasa se transforma en rutilo.

Este comportamiento es típico de los composites de alúmina recubierta con TiO<sub>2</sub> mediante la impregnación con TiCl<sub>4</sub> ó un alcóxido de titanio (11,13,14,69,70). Sin embargo, el hecho de a medida que aumenta el contenido de TiO<sub>2</sub>, la transición  $\eta \rightarrow \theta \rightarrow \alpha$  se acelera, sugiere que el TiO<sub>2</sub> a pesar de que está en la superficie de la alúmina interacciona fuertemente, de tal manera que el TiO<sub>2</sub> actúa como un agente mineralizador, al igual que lo fue en los óxidos mixtos sol-gel, pero en menor proporción, por lo que a 900°C la cantidad de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es menor.

La transformación estructural de los óxidos mixtos en función de la temperatura de calcinación, puede ser seguida con gran claridad por FDR. Se observa la transición  $\eta \rightarrow \theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en función de la temperatura y la concentración de TiO<sub>2</sub>, adicionalmente se detecta el estado del TiO<sub>2</sub> como anatasa ó en la fase rutilo (muestras de 900°C).

La naturaleza química y la dispersión de la titania sobre la alúmina en composites, se ha encontrado que juegan un papel fundamental en el fenómeno SMSI cuando se incorpora un metal noble (13,14,15,75) ó MoO<sub>3</sub>-CoO, sin embargo, no hay reportes a cerca de la dispersión y estado del TiO<sub>2</sub> en el sistema Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> obtenido por coprecipitación.

En los composites de alúmina recubierta con titania, la dispersión de la titania en la fase anatasa, la representan mediante el modelo de la monocapa, especialmente Zhaobin (12). Tomando en cuenta que las energías libres de superficie del TiO<sub>2</sub> (0.280-0.380 N/m<sup>2</sup>) son menores que las de la Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0.65-0.925 N/m<sup>2</sup>) (12), es posible dispersar el TiO<sub>2</sub> sobre la Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, porque el TiO<sub>2</sub> moja la superficie de la alúmina. El valor de cobertura de la monocapa se calcula de dos maneras: Una, de acuerdo con el contenido de OH sobre la superficie de la alúmina. Esto, supone que la reacción de deposición del Ti<sup>4+</sup> ocurre mediante la reacción de los cationes de Ti<sup>4+</sup> con los OH superficiales de la alúmina. La alúmina calcinada a 500°C aún contiene cinco OH por nm<sup>2</sup> (35), por lo que la cantidad de la monocapa de TiO<sub>2</sub> para 1 g de alúmina (S<sub>BET</sub> 200 m<sup>2</sup>/g) es 0.13g, lo que representa un 11.8% en peso (12).

La segunda, se puede estimar suponiendo que la densidad catiónica del plano (010) de la anatasa es 6.25 Ti<sup>4+</sup> por nm<sup>2</sup>. Por lo tanto la cantidad de la monocapa es 0.17 g, lo que representa un contenido de anatasa de 14.5% en peso.

Sin embargo una deficiencia importante de este modelo, es que asume que la titania se va depositar indiscriminadamente sobre todos los planos cristalográficos de la alúmina. La titania, sin embargo en su fase anatasa no puede crecer sobre cualquier plano cristalográfico de la alúmina espinela, sino que la anatasa crecerá epitaxialmente por la misma dirección de alúmina sobre la cual se deposite (62). Esto se debe a la anisotropía de la anatasa, el valor de la energía libre superficial no es la misma en todas direcciones. Adicionalmente, en nuestros óxidos el área superficial cambia con el contenido de TiO<sub>2</sub>, por lo que el valor de la monocapa también se modificará.

La morfología de la  $\eta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, PA/500, es muy semejante a la observada en el hidróxido precursor, muestra que esta formada por partículas del orden de 2 nm ordenadas de forma lamellar y separadas por espacios ó poros, generados por la deshidroxilación de la bayerita. Esta morfología se afecta claramente en las muestras PAT25/500, PAT10/500 y PAT2/500, en las cuales el TiO<sub>2</sub> se encuentra en la fase cristalina anatasa orientada en la dirección [001], y no se observan cristales libres de anatasa, lo que sugiere que la anatasa esta sobre la superficie, recubriendo las partículas de  $\eta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con cristales delgados de tamaño menor a 40 Å, dado que por DRX no se observa, el espesor de los cristales de TiO<sub>2</sub> debe ser función de la concentración. Además de los poros cilíndricos que se forman entre las partículas, se aprecian los poros designados como de rendija y que se forman entre las lamellas. En los óxidos que contienen TiO<sub>2</sub>, los apilamientos de lamellas, éstas están desplazadas unas de las otras formando escalones.

Esta morfología genera una alta área superficial, la cual se incrementa al adicionar TiO<sub>2</sub>. El incremento en área superficial, aumenta la capacidad de aceptar anatasa sin que se formen grandes cristales, el valor de la monocapa de TiO<sub>2</sub> se incrementa de 11.8% en peso (12) a 20%, 23% y 23.5 % en peso, respectivamente. Pero en la muestra de alta concentración de TiO<sub>2</sub>, PAT2/500, no se detecta por DRX, esta concentración en los compositos donde el área superficial no se modifica (15,19) siempre resulta en la cristalización de anatasa de tamaño de cristal grande, detectable por DRX.

Los patrones de difracción de electrones, en las tres muestras PAT25/500, PAT10/500 y PAT2/500, presentan puntos que corresponden a los planos (020) y (200) por lo que el eje de observación es [001]. Estos planos son los expuestos por los cristales, y forman líneas paralelas de átomos, en las cuales solamente existen sitios  $5Ti^{4+}$ . Si consideramos a la  $\eta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> idealmente como

una estructura perfectamente cristalina (35), lo anterior sugiere que la anatasa está creciendo preferentemente de manera epitaxial sobre los planos (110) y (100) de la  $\eta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Al calcinar las muestras a 700°C, la  $\eta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se transforma en  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con la consecuente disminución en el área superficial en todas las muestras (figura 6.26), por lo que en la muestra de alto contenido de TiO<sub>2</sub> el tamaño de cristal de la anatasa crece haciéndose detectable por DRX, no así en las muestras PAT25/700 y PAT10/700 porque en estas composiciones el área residual es suficiente para mantener una alta dispersión de anatasa (15,19).

La morfología lamelar observada en la  $\eta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, PA/500, se conserva todavía a 900°C no obstante que se ha iniciado la transformación  $\eta$ - $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Simultáneamente, los bordes de las lamelas empiezan a definirse, las lamelas apiladas sinterizan y su espesor aumenta, lo que provoca que el tamaño de partícula aumente, favoreciéndose el ordenamiento estructural a largo alcance. La sinterización a 900°C aún no es completa, por lo que, la muestra continua siendo porosa y el área superficial considerablemente alta. Un comportamiento similar se ha encontrado en la  $\alpha$ -alúmina proveniente de la deshidratación de gibsita tabular, durante todo el proceso se conserva la morfología tabular, aun cuando suceden los procesos de sinterización, transformaciones de fase y cristalización de la  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (25).

De la misma manera, los óxidos de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> calcinados a 900°C conservan la morfología de sus precursores de 500°C. En estos óxidos, la alúmina se encuentra en la transición  $\theta$ - $\alpha$ . En estos óxidos el tamaño de partícula es menor que en la PA/900, lo que indica que el proceso de sinterización va retrasado respecto de la alúmina pura, aún cuando el proceso de cristalización de la  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es más rápido, por lo que el área superficial y volumen de poro en estos óxidos (PAT25, PAT10 y PAT2) a esta temperatura es muy semejante, y permanece por encima de la observada en la PA/900. En las tres muestras el TiO<sub>2</sub> anatasa se ha transformado en la fase rutilo.

En las concentraciones de 6-14% en peso, el tamaño de cristal del rutilo está por debajo de los 50 Å, así que por DRX no se observan líneas de difracción, pero la FDR muestra claramente la presencia de rutilo, y por MET se obtienen patrones de difracción de puntos correspondientes a la fase rutilo, los cristales están orientados en la misma dirección [001] en la que se observó la anatasa.

En la observación directa de las imágenes de MET no es posible distinguir los cristales de rutilo de las fases de la Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, esto sugiere que el tamaño de los cristales de anatasa al transformarse en rutilo prácticamente no crecen y continúan, al igual que la anatasa, en la superficie de la alúmina,

mediante una interface rutilo-alúmina que permite que ambos óxidos interaccionen fuertemente. Esto se corrobora en la muestra de alto contenido de TiO<sub>2</sub>, en la cual a pesar de que a 700°C se identifica anatasa mediante DRX, las cristalizaciones TiO<sub>2</sub> amorfo → anatasa → rutilo, inducen la aceleración de la transición de la  $\eta \rightarrow \theta \rightarrow \alpha$  respecto de la alúmina pura. Por lo que, sin duda, la temperatura de cristalización de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es un indicativo claro del grado de interacción que se logra entre TiO<sub>2</sub> y la alúmina. Así, la temperatura de cristalización de la  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en 900°C así como la transformación completa de anatasa en rutilo, en muestras coprecipitadas y compositos es inusualmente baja. Yamaguchi (70) encontró, en una muestra de composición semejante a PAT2, la transformación anatasa-rutilo en 790-935°C y la cristalización de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> entre 935-980°C. Adicionalmente, para mantener el área superficial alta en compositos, evitando la transición anatasa-rutilo, y hacer éstos óxidos térmicamente estables, Fogger (13) ha incorporado Ce como estabilizador. No existen trabajos en la literatura relacionados con el estudio de la dispersión y estado del rutilo sobre la alúmina.

Los patrones de difracción de electrones de puntos en las tres muestras PAT25/900, PAT10/900 y PAT2/900, correspondientes a la fase rutilo del TiO<sub>2</sub>, muestran que el eje de observación es [001] lo que significa que en la transformación de anatasa-rutilo no se modifica la orientación de los cristales. Por lo que, los planos expuestos son los (110), los cuales forman líneas paralelas de átomos, donde existen solamente sitios  $4Ti^{4+}$ , entre las cuales se ha encontrado que se acomoda el Rh al ser impregnado sobre TiO<sub>2</sub>-rutilo, formando líneas paralelas de átomos (112).

Resulta evidente que los diferentes mecanismos de cristalización tanto de la alúmina como de la titania, en los sistemas de sol-gel y coprecipitación, hace que la naturaleza química de ambas fases, así como la dispersión del TiO<sub>2</sub> sobre la alúmina, desarrollen diferencias tanto físicas (textura, fases cristalográficas, tamaño de cristal, etc.) como químicas superficiales (acidez, basicidad, actividad catalítica). Así mismo, tendrán diferente comportamiento al soportar metales nobles ó de transición, esto en el sentido del fenómeno de la interacción fuerte metal soporte del óxido reducible, TiO<sub>2</sub>, el cual ha sido observado en compositos de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> recubierta con TiO<sub>2</sub>, e impregnados con platino e iridio (13,14,15).

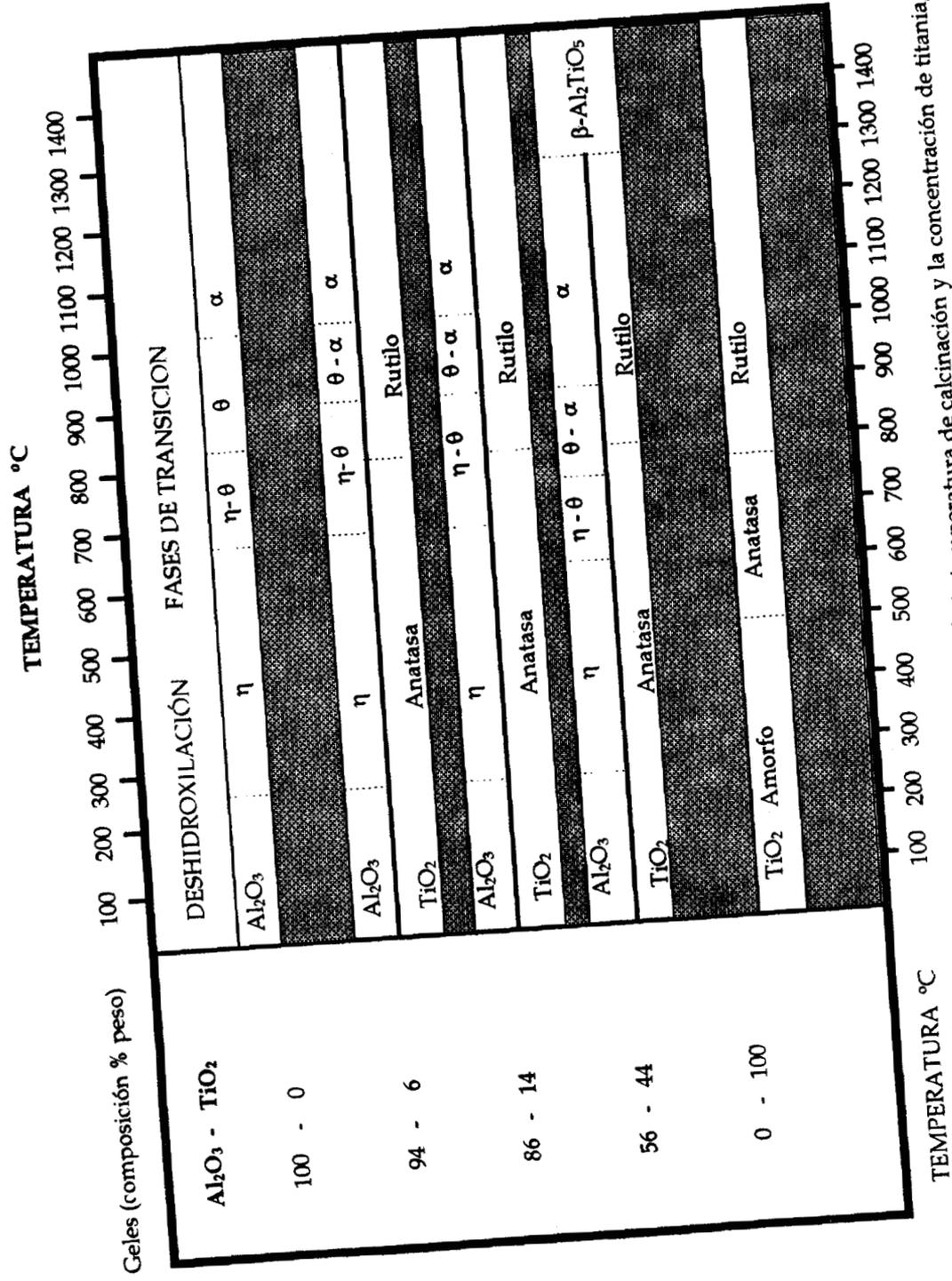
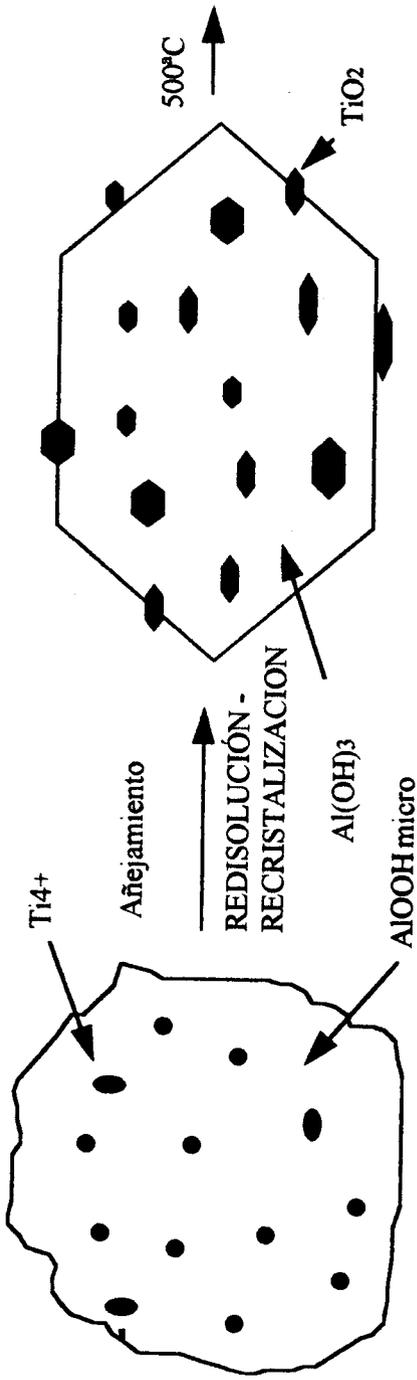


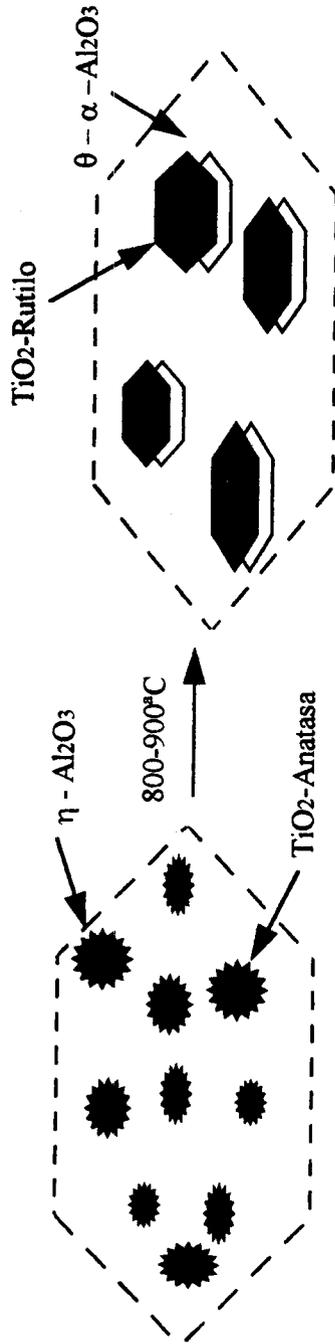
Figura 6.34.- Diagrama de evolución de las fases, en función de la temperatura de calcinación y la concentración de titanio, en los óxidos mixtos de alúmina-titanio, así como en los óxidos puros.

# MODELO "TS" (TiO<sub>2</sub> superficial)



Hidróxido microcristalino de Al con Ti

Bayerita (Al(OH)<sub>3</sub> con TiO<sub>2</sub> en la superficie



η - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>-Anatasa en la superficie, planos preferenciales (100), (010).

- Alta área superficial, depende del cont. de Ti.
- Alta cristalinidad respecto de alúmina sol-gel
- Orden estructural disminuye al aumentar el Ti.

θ - α - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con TiO<sub>2</sub>-Rutilo en la superficie

- Baja área superficial, mayor en óxi.mix. que en alúmina
- Mayor cristalinidad de rutilo que alúmina.
- Diferente mecanismo de crist. de titania que en sol-gel.

Las fase cristalográficas de alúmina y del TiO<sub>2</sub> identificadas, durante la calcinación de los óxidos se pueden representar en un diagrama composición vs temperatura de calcinación, esto se presenta en la figura 6.34.

*Modelo TS en el sistema Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>.*

Si tomamos en cuenta el modelo TS descrito para los hidróxidos mixtos, durante el proceso de deshidroxilación mediante calcinación necesariamente se van a generar modificaciones (y esquemáticamente se representan en el diagrama 6.1) las cuales serán:

- a) Simultáneamente a la transformación de bayerita en  $\eta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, el TiO<sub>2</sub> cristaliza en anatasa sobre los planos (100) y (110) creciendo epitaxialmente, por lo que crece a lo largo de la dirección [001].
- b) Si la anatasa crece preferencialmente sobre ciertos planos, es de esperarse que los planos (111) de la  $\eta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> queden sin recubrir, por lo que habrá dos tipos de superficies y los sitios ácido-básicos de ambas fase podrán contribuir al fenómeno catalítico. Esto implica que este modelo es diferente del modelo de la monocapa, el cual propone que la anatasa recubre indiscriminadamente los planos de la  $\eta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.
- c) El TiO<sub>2</sub> está altamente disperso sobre la alúmina en forma de pequeños cristales, los cuales están interaccionando fuertemente con la alúmina.
- d) En cuanto a la morfología el TiO<sub>2</sub> promueve que las láminas apiladas se defasen unas respecto de las otras.
- e) A partir de 800°C la anatasa se transforma en rutilo y crece sobre la superficie de la  $\alpha$ -alúmina.

*6.5.4.- Propiedades químicas superficiales de los óxidos de transición*

Al igual que en los óxidos metálicos preparados por sol-gel, resulta fundamental determinar las propiedades químicas superficiales de los óxidos metálicos preparados por calcinación de los trihidróxidos precipitados.

*Fijación de cloro a partir de CCl<sub>4</sub>.*

Los mecanismos de la reacción del CCl<sub>4</sub> con la superficie de óxidos metálicos que se han propuesto se presentaron en la sección 5.4. Al adsorberse el CCl<sub>4</sub> y reaccionar con la superficie de los óxidos mixtos, el cloro se fija en los sitios ácidos Lewis donde se localiza una densidad de carga positiva (deficiencia de electrones), esto sucede en los Al<sup>3+</sup> y Ti<sup>4+</sup> superficiales, en los cuales su

coordinación está insaturada y está acompañado por la eliminación de oxígeno superficial. El TiO<sub>2</sub> es un óxido considerado como reducible (22,23), obteniéndose así, una correlación entre el incremento en la fijación de cloro y el aumento en el contenido y estado del TiO<sub>2</sub>.

Esta correlación se observa también en los óxidos mixtos obtenidos por precipitación y calcinados a 500°C. Sin embargo, la cantidad cloro fijada, tanto por gramo como por unidad de área, es inferior en cualquier composición respecto de sus correspondientes de sol-gel.

Si bien, el experimento de la fijación de cloro no se realizó en la alúmina pura PA/500, el cloro fijado por la muestra PAT25/500 tanto por gramo como por unidad de área (17.35 mg-Cl/gr y 0.872 at-Cl/100Å<sup>2</sup>, respectivamente) es equivalente a la cantidad de cloro fijado por la alúmina pura sol-gel, SA/500, por lo que la capacidad de fijación de la PA/500 sería de esperarse que fuese menor. La fijación de cloro de las muestras PAT10/500 y PAT2/500 está por debajo de la fijación de la muestra de menor contenido de TiO<sub>2</sub> sol-gel, SAT25/500.

Si consideramos, que el cloro reacciona preferentemente con sitios Ti<sup>4+</sup>, y el TiO<sub>2</sub> se encuentra como pequeños cristales de la fase anatasa exponiendo preferencialmente los planos (020) y (200), en los cuales se encuentran sitios <sub>s</sub>Ti<sup>4+</sup>, y bloqueando los planos (100) y (110) de la alúmina, es claro que la dispersión del titanio es mucho mas grande en las muestras de sol-gel así que el aumento de cloro fijado será mucho mayor en los óxidos sol-gel. Así, al incrementar la concentración de TiO<sub>2</sub> a 14 % en peso, muestra PAT10/500, la fijación de cloro aumenta 2.4 veces, esto se debe a que aumenta la cantidad de cristalitas de anatasa orientados en la dirección [001], sobre la superficie de la alúmina. Sin embargo, al aumentar la concentración de TiO<sub>2</sub> hasta 44% en peso, esto prácticamente ya no incrementa el área expuesta de anatasa, sino que el TiO<sub>2</sub> aumenta el espesor de los cristales, y la fijación de cloro se incrementa solamente un 10%, respecto de PAT10.

Esto sugiere que la relación de área expuesta de anatasa/contenido de TiO<sub>2</sub> ó máxima dispersión, se logra alrededor de 14% en peso de TiO<sub>2</sub>, lo cual concuerda con lo reportado por McVicker (14) y Stranick (15) en compositos de alúmina recubierta con TiO<sub>2</sub>; aunque estos presentan áreas superficiales relativamente bajas y no demuestran si crece el tamaño de cristal de anatasa con la temperatura de calcinación. En contraste Zhaobin (12) encuentra que la peor dispersión de TiO<sub>2</sub> sobre  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es mediante la precipitación de TiCl<sub>4</sub> sobre la alúmina, en comparación con la impregnación con TiCl<sub>4</sub> y el sembrado, concluyendo que el método de preparación influye drásticamente sobre la dispersión del TiO<sub>2</sub> sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

---

***Acidez superficial.***

El tipo de sitios ácidos, la acidez y basicidad totales, de los óxidos metálicos simples y mixtos se midieron mediante las técnicas de IR-termodesorción de piridina, TPR de NH<sub>3</sub> y CO<sub>2</sub>, respectivamente.

Si consideramos que los óxidos mixtos provienen de hidróxidos perfectamente cristalinos (bayerita), al deshidroxilarlos se forman espacios vacíos, los cuales separan a las partículas lo que evita la cristalización de la alúmina, pero las partículas están formadas por pequeños cristales. Se puede idealizar su estructura cristalina como tipo espinela, considerando los cinco modelos de sitios ácidos, denominados Ia, Ib, IIa, IIb y III, propuestos por Knozinger (35), quien utilizó los conceptos de Peri (34), para explicar la diferente acidez superficial de las diferentes planos de las  $\eta$ - $\gamma$ -alúmina, como función de número y tipo de sitios.

En los óxidos mixtos, la anatasa crece preferencialmente sobre los planos (110) y (100), por lo que bloquea los sitios ácidos de esas planos, y quedarán expuestos los sitios ácidos de la anatasa de los planos (020) y (200), los cuales pueden ser oxígenos puenteados por dos  $5Ti^{4+}$ , y los mismos  $5Ti^{4+}$ . Así pues, en la acidez de los óxidos mixtos contribuyen, las capas A y B de los planos (111), los cuales son los de mayor acidez porque están presentes los cinco tipos de sitios (35), y los sitios ácidos de los planos (020) y (200) de la anatasa.

***IR-termodesorción de piridina.***

En los espectros de IR de la piridina adsorbida sobre los óxidos simples y mixtos, no aparecen las bandas de  $\approx 1540$  y  $1640\text{ cm}^{-1}$  lo que indica que no hay sitios ácidos Bronsted. La presencia de las bandas  $1612$ ,  $1588$ ,  $1576$ ,  $1488$  y  $1444\text{ cm}^{-1}$  revela que los sitios ácidos son del tipo Lewis, al igual que en los óxidos metálicos sol-gel. Además, la banda de vibración  $\nu_{8a}$  aparece como doblete con las frecuencias en  $1612$  y  $1588\text{ cm}^{-1}$ , esto muestra la presencia de dos tipos de sitios ácidos Lewis, considerados como fuertes y débiles.

Sin embargo, la PA/500 presenta algunas diferencias importantes respecto de su correspondiente SA/500. La primera es que, en el espectro de IR-piridina adsorbida a temperatura ambiente, la banda en  $\approx 1588\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a la vibración  $\nu_{8a}$  es muy intensa lo que indica que existen una gran cantidad de sitios Lewis menos fuertes respecto de los de  $1612\text{ cm}^{-1}$  (38), y está mucho más definida que en SA/500. Al desgasificar a  $100^\circ\text{C}$  la cantidad de estos sitios se reduce

notablemente y desaparecen a temperaturas mayores. La segunda banda correspondiente a la vibración  $\nu_{8a}$  en  $1612\text{ cm}^{-1}$ , la cual ha sido asignada a los sitios ácidos Lewis más fuertes (38), está presente en todas las temperaturas de desgasificación. La segunda diferencia es que la PA/500 es mucho más ácida que SA/500, porque la vibración  $\nu_{19b}$  es mucho más intensa a todas las temperaturas de desgasificación, y esta banda se asocia con el número total de sitios ácidos, por lo que al incrementarse la temperatura de desgasificación su intensidad disminuye debido a que los sitios ácidos débiles desaparecen.

Dado que la cantidad de impurezas en ambas muestras es despreciable, la gran diferencia en la acidez, radica en las distintas cristalinidades, ha sido reportado previamente (38) que la cristalinidad modifica los grupos OH de las alúminas.

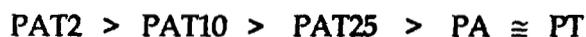
En contraste en la muestra PAT10/500 (fig. 6.28), aparecen perfectamente definidas todas las bandas, correspondientes a las vibraciones  $\nu_{8a}$ ,  $\nu_{8b}$ , y  $\nu_{19b}$ , en todo el rango de desgasificación, lo que indica la presencia de un gran número de sitios ácidos con una gran fuerza ácida. Pero, es importante hacer notar que las bandas de  $1592$  y  $1578\text{ cm}^{-1}$  pertenecen a la piridina adsorbida sobre sitios de la  $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ , y la banda de  $1610\text{ cm}^{-1}$  corresponde tanto a la piridina adsorbida sobre  $\text{TiO}_2$ -anatasa como a la  $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$  a temperatura ambiente, pero en el caso de la  $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$  desaparece al aumentar la temperatura de desgasificación. Y en la anatasa, esta banda (la  $\nu_{8a}$  es un singulete, lo que indica un solo tipo de sitios ácidos fuertes) es muy intensa y no desaparece con la temperatura de desgasificación, como se muestra en la figura 5.26 B, lo mismo sucede con la banda en  $1488\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{19b}$ , acidez total).

Esto corrobora, al igual que la fijación de cloro, la hipótesis de que la anatasa crece epitaxialmente sobre las caras [100] y [110] de los cristalitas de  $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ , y que la acidez total es la suma de los sitios del plano (111) de la alúmina y los sitios de los planos (020) y (200) de la anatasa, pero evidentemente diferente de una mezcla mecánica de alúmina y titania.

De lo anterior se desprende que un aumento en la cantidad de  $\text{TiO}_2$  debe, redundar en un aumento de la relación de intensidades de las bandas  $1610\text{ cm}^{-1} / 1592\text{ cm}^{-1}$ . Y esto se observa claramente en la muestra PAT2/500, figura 6.28 C. Es interesante hacer notar dos aspectos: a) que la banda de la alúmina en  $1592\text{ cm}^{-1}$  prácticamente desaparece al desgasificar a  $200^\circ\text{C}$ , lo cual sugiere que la alúmina ha perdido una gran cantidad de sitios fuertes, tal vez debido a que la alta concentración de  $\text{TiO}_2$  hace que una fracción se bloquee parte de los sitios del plano (111), y b) Como

consecuencia de lo anterior la anatasa es la que mayormente contribuye a la acidez, y como la anatasa presenta una gran cantidad de sitios ácidos fuertes (fig. 5.26 B) la PAT2/500 es la muestra más ácida. Esto, adicionalmente parece estar relacionado con el hecho de que al aumentar la cantidad de TiO<sub>2</sub> el apilamiento de planos (001) aumenta y por lo tanto el espesor de los cristales, lo que trae como consecuencia que aumente el número de sitios altamente ácidos 4Ti<sup>4+</sup> coordinativamente insaturados, colocados en las aristas y esquinas de los cristales de anatasa.

Con el área integrada bajo las bandas, sin tomar en cuenta el área superficial, se puede establecer un orden de acidez como sigue:



← Se incrementa número de sitios y fuerza

#### ***Acidez total por TPR de NH<sub>3</sub> y basicidad total por TPR de CO<sub>2</sub>.***

El amoníaco por ser una base más fuerte que la piridina, titulará tanto sitios ácidos débiles como fuertes, Lewis ó Bronsted, por lo que su adsorción se puede considerar como una medida de la acidez total. Esta puede ser expresada en términos de mmol/g, o bien, como mmol/por unidad de área. Además, es posible estimar la fuerza de los sitios ácidos.

Los resultados de TPD de amoníaco, muestran que además de los dos tipos de sitios ácidos Lewis fuertes y débiles de la  $\eta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, PA/500, no se crean nuevos sitios por la deposición de TiO<sub>2</sub>-anatasa en el rango 6-14% en peso, solamente se incrementa el número de ellos por gramo de muestra. Sin embargo, en la PAT2/500 se crean sitios adicionales de fuerza intermedia, incrementándose la acidez total por gramo de muestra. Esto concuerda con los dos tipos de sitios ácidos de diferente fuerza observados por IR-TD-piridina. En contraste, Zohabin et al. (12) encuentran que la incorporación de Ti<sup>4+</sup> por el método de injerto, incrementa el número de sitios ácidos de una alúmina que contiene solamente un tipo de sitios, pero no así por los métodos de impregnación y precipitación.

Se puede establecer un orden de acidez total por gramo de muestra, quedando como sigue:

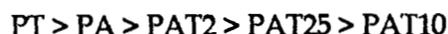


← Se incrementa acidez total

Además, para corroborar los resultados de TPD-NH<sub>3</sub>, y comparar con lo reportado por Tanabe et. al. (16), se midió la acidez utilizando indicadores de Hammet solamente en la muestra PAT25/500, encontrando que la muestra presenta una acidez de un  $H_0 \leq -5.6$ . Sin embargo no se realizó la titulación para determinar la cantidad de sitios ácidos. Tanabe et. al. (16), encuentran la acidez de óxidos mixtos de alúmina-titania obtenidos por precipitación, entre  $H_0 \leq 4.8$  y  $H_0 \leq -8.2$ , y al medir la cantidad de sitios por gramo mediante su titulación, encuentra un máximo de acidez para la composición de  $\approx 10\%$  en peso de titania en alúmina.

Sin embargo, si tomamos en consideración la acidez total por unidad de área, encontramos que tanto el número total de sitios/g, como el número de sitios básicos/g, están por debajo de los óxidos puros  $\eta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y TiO<sub>2</sub>, esto se presenta gráficamente en la figura 6.35. La composición de 14% en peso de TiO<sub>2</sub> aparece como la de menor acidez, la cual ha sido considerada como el valor de la monocapa de TiO<sub>2</sub> (12,14,17). En la PAT2/500, la acidez se incrementa a pesar de que es la de mayor área superficial. Estos resultados contradicen el modelo de la monocapa, y apoyan nuestro modelo.

El orden de acidez total por m<sup>2</sup> queda como sigue:



← Se incrementa número de sitios ácidos

#### **6.5.5.- Propiedades catalíticas.**

La metodología seguida para evaluar comparativamente, bajo las mismas condiciones, las propiedades ácido-base superficiales de los óxidos simples y mixtos en la reacción de deshidratación del isopropanol, esta basada en medir la conversión en el rango de temperatura 473-533K.

Uno de los propósitos de este trabajo es determinar la correlación entre las propiedades ácido-base superficiales de los óxidos simples y mixtos en el sistema Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>, medidas por las técnicas directas TPD-NH<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub> e IR-termodesorción de piridina, y su actividad catalítica en la deshidratación del isopropanol. Asimismo, incursionar en la cinética de la reacción para dilucidar el tipo de mecanismo de reacción por el cual se lleva a cabo la deshidratación, las energías de activación, efectos de compensación, y como consecuencia la naturaleza de sitios activos presentes sobre la superficie de los óxidos.

## ACIDEZ Y BASICIDAD TOTALES TPD-NH<sub>4</sub>,CO<sub>2</sub>

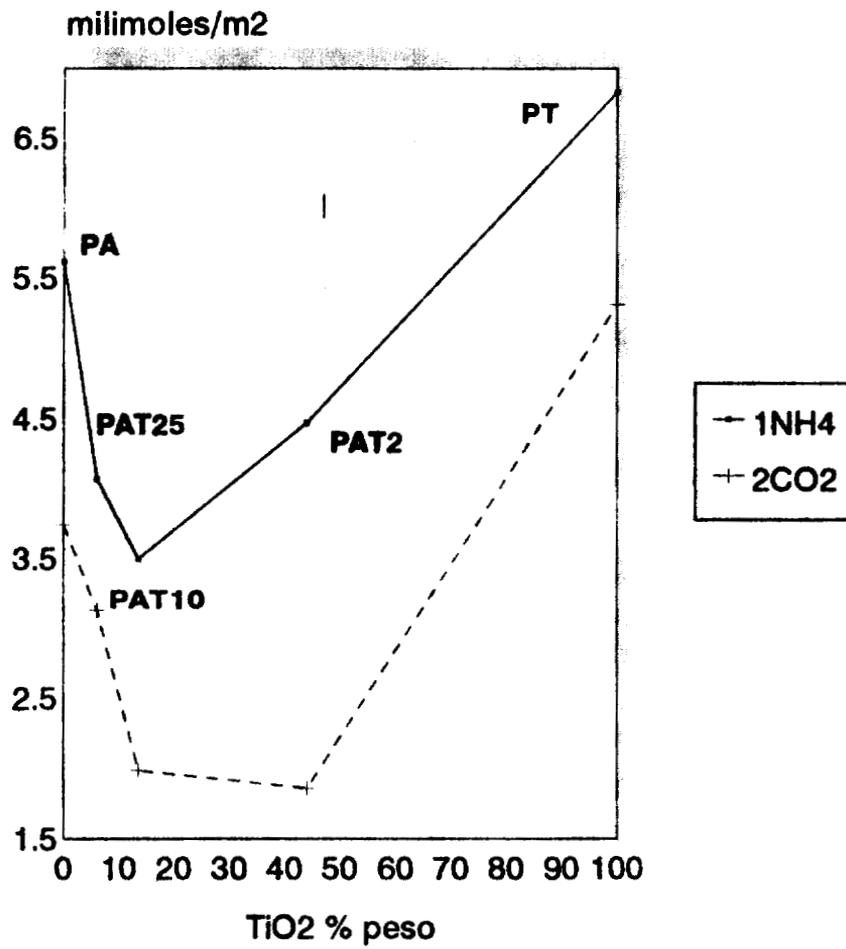


FIGURA 6.35.- Propiedades acidez y basicidad totales (milimoles/m<sup>2</sup>) en función del área superficial y el contenido de titania sobre la alúmina.

La descomposición catalítica del isopropanol procede a través de tres posibles mecanismos, conocidos como deshidratación hacia propileno, deshidrogenación hacia acetona y dimerización hacia DIPE. La reacción de deshidratación de alcoholes (36,86,38,39,40,41,44,45) y en particular la deshidratación de isopropanol ha sido ampliamente utilizada como una reacción modelo para investigar la naturaleza de los sitios ácidos presentes sobre las alúminas (36,38,42) y en óxidos metálicos mixtos (86). En nuestro caso las reacciones de interés son la deshidratación y la dimerización, con el fin de establecer una relación entre las propiedades ácido-base y la actividad catalítica de los óxidos mixtos.

***Mecanismos y selectividades de reacción en la deshidratación de alcoholes.***

Como se mencionó en la sección 5.4.4, Ai et. al. (109) encontraron una buena correlación entre la actividad catalítica en la descomposición del isopropanol (medición indirecta de las propiedades ácido-base) y la determinación directa de adsorción de moléculas ácidas y básicas, sobre óxidos simples y mixtos. Desde el punto de vista mecanístico Ai et al. (109) suponen que la deshidratación del isopropanol es catalizada por un sitio ácido, mientras que la deshidrogenación es catalizada por un sitio ácido y uno básico a través de un mecanismo concertado. Como consecuencia, la velocidad de deshidratación ( $-r_A$ , ec. 5.10) se considera como una medida de la acidez del catalizador, mientras que la relación entre la rapidez de deshidrogenación ( $-r_B$ , ec. 5.11) y la velocidad de deshidratación, como una medida de la basicidad. Trabajos recientes (40) han usado estas hipótesis para clasificar a un gran número de óxidos metálicos puros de acuerdo con su acidez y su basicidad.

Por otro lado, se han propuesto (48) diferentes mecanismos que son los más aceptados, y se conocen como E1, E2 y E1cB (cB= base conjugada), para la deshidratación del isopropanol y a diferencia del mecanismo de Ai (109) se considera que participan tanto los sitios ácidos como los básicos, estos sitios pueden ser sitios de acidez mediana y fuerte, al igual los sitios básicos, y fueron descritos en la sección 5.4.4. Estos mecanismos son los más aceptados en la literatura (36,37,38,41,86), puesto que considera ambos sitios ácidos, básicos y su fuerza, y se han obtenido buenas correlaciones entre las propiedades ácido-base superficiales determinadas por medios directos y la actividad catalítica de la deshidratación. La alúmina es el caso típico del mecanismo E2 (39).

Estos últimos mecanismos son exclusivamente para la reacción de deshidratación del alcohol, que es la reacción que se observó en el caso de los óxidos mixtos sol-gel, pero en contraste en los óxidos de precipitación, PA, PAT25, PAT10 y PAT2, además del propileno (reacción de deshidratación) se obtuvo DIPE, excepto en el PT (TiO<sub>2</sub> puro fase anatasa).

Los mecanismos de la deshidratación dependen de la fuerza ácida de los sitios. El isopropanol adsorbido sobre los sitios ácidos fuertes incrementa la producción de propeno mediante el mecanismo E2, si bien no se descarta la posibilidad de la producción de la olefina mediante el mecanismo concertado del ion carbonio E1 (39).

Por el contrario, si el isopropanol se adsorbe sobre sitios ácidos débiles en forma asociada, se formarán las especies intermedias, alcóxidos superficiales (39), en fase adsorbida que favorecen la producción del éter (38). En este caso se tiene una reacción bimolecular de las especies alcóxido en fase adsorbida, en el cual el mecanismo es el de Langmuir-Hinshelwood (39). Por lo tanto la selectividad de la deshidratación hacia DIPE ó propileno, dependerá de la cantidad relativa de sitios ácidos débiles y fuertes (38). Sin embargo algunos datos muestran que la deshidratación depende de la acidez total de los catalizadores y la formación del éter es únicamente función de la temperatura (38).

### ***Influencia del orden estructural sobre la reactividad.***

El primer aspecto a analizar, es la relación entre el orden estructural, el cual se designa de manera menos precisa como cristalinidad (38). Como ya se mencionó, en la deshidratación del isopropanol se lleva a cabo sobre la alúmina mediante el mecanismo E2 (48), el cual requiere de sitios actuando simultáneamente para en un solo paso producir el propileno. Para tener este tipo de sitios es necesaria una superficie suficientemente regular ú ordenada, sobre la cual estén presentes los sitios ácidos propuestos por Knotzinger (35). Así, se ha encontrado que la reactividad de la alúmina en la deshidratación de isopropanol depende sobre el grado de cristalinidad (39).

Los óxidos metálicos simples y mixtos calcinados a 500°C presentan una estructura ordenada, como lo demuestran las técnicas DRX, FDR y difracción de electrones por MET. Los óxidos, PA/500, PAT25/500, PAT10/500, PAT2/500, presentan una estructura cúbica tipo espinela, sin embargo el orden estructural disminuye, a medida que aumenta el contenido de titania.

Si bien los óxidos mixtos con diferentes cristalinidades, pero con titanía depositada según el modelo descrito en la sección anterior, no son directamente comparables con las alúminas de diferentes cristalinidades, si se observa que los óxidos PA/500, PAT25/500, los cuales son los más ordenados estructuralmente, presentan una mayor reactividad en el rango de 473-533K, expresada como  $-r_A$  (mol/g.s) la cual no toma en cuenta el área superficial, en comparación con los menos ordenados PAT10/500 y PAT2/500, figura 6.31. Sin embargo, y a pesar que la PAT10/500 presenta un orden estructural mayor que PAT2/500, resulta menos reactiva, esto se debe a otro tipo de parámetros que serán analizados más adelante.

El caso de la titanía en su fase anatasa presenta la menor reactividad a pesar de ser la muestra de mayor cristalinidad, pero está acompañada por una alta densidad lo que implica una muy baja área superficial.

Al comparar, de manera global, la reactividad de los óxidos preparados por sol-gel y los obtenidos por precipitación, expresada en términos de  $-r_A$  (mol/g.s), se encuentra que los óxidos metálicos de precipitación son  $\approx 2.5$  veces más reactivos que sus correspondientes óxidos de sol-gel.

Estas diferencias pueden estar relacionadas con los siguientes aspectos:

- a) Los óxidos a base de alúmina y alumina titanía, se obtienen por calcinación de hidróxidos, los cuales presentan diferente estructura, pseudo boehemita y bayerita, y grado de cristalinidad.
- b) Los óxidos de transición preparados por precipitación presentan la estructura cúbica espinela distorsionada, mucho mas ordenada que la de sus correspondientes óxidos preparados por sol-gel. Y la grado de cristalinidad, es un factor que ha mostrado ser de gran importancia sobre la acidez, así mayor cristalinidad genera una mayor cantidad de sitios ácidos, y una mayor reactividad en la reacción de deshidratación de isopropanol (38).
- c) La influencia del método de síntesis, no solo sobre las propiedades textuales y estructurales, sino también sobre la homogeneidad en la distribución de los sitios así como en su fuerza. En este sentido y con el objeto de comparar la influencia del método de síntesis sobre las propiedades superficiales se preparó una sola muestra de composición semejante PAT2, pero utilizando alcóxidos de aluminio y titanio, y siguiendo el mismo procedimiento de PAT2 se obtuvo una bayerita de alta cristalinidad la cual se calcinó a 500°C. Esta muestra se evaluó en la reacción de descomposición de isopropanol, bajo las mismas condiciones de PAT2. Sorpresivamente esta muestra orientó la reacción de deshidratación en 100% hacia propileno en todas las temperaturas de

reacción, y la  $-r_A$  fue ligeramente superior, a diferencia de la PAT2/500, mostrando un comportamiento semejante a SAT2/500 en cuanto al tipo de productos, pero con una mayor reactividad del orden de 2.5 veces. Esto sugiere que tanto la cristalinidad como el método de síntesis afecta sobre el tipo de sitios que se generan y su fuerza.

### ***Influencia del área superficial sobre la reactividad.***

Tradicionalmente el área superficial y la estructura porosa de los óxidos metálicos, usados como soportes catalíticos, no es una propiedad que se relacione con la actividad catalítica, sino que se considera como una propiedad textural necesaria para incrementar la dispersión de la fase que se va a soportar y favorecer la difusión molecular de los reactivos.

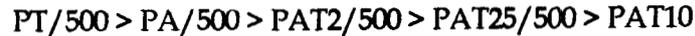
Sin embargo, cuando estos óxidos, además de las propiedades texturales, por si mismos poseen sitios catalíticamente activos (35), y como la catálisis es un fenómeno de superficie, sería de esperarse que, al incrementar el área superficial la densidad superficial de sitios también aumente. Esto se puede considerar como una analogía, de lo que sucede en los metales donde hay una relación directa entre el área metálica (tamaño de cristal, siendo el tamaño crítico de  $\approx 2$  nm) y la actividad catalítica.

Normalmente, los estudios comparativos entre la acidez superficial y actividad catalítica reportados, se hacen entre óxidos metálicos donde las áreas superficiales son semejantes y no se afectan durante las modificaciones de acidez que se hacen, este es el caso de los compósitos y alúminas modificadas con cationes y aniones (36,86,37,38,40,41,42,43).

En contraste, en nuestro caso, como ya se mencionó anteriormente, el área superficial de los óxidos mixtos se incrementa respecto de la alúmina pura PA/500, como un efecto del contenido de TiO<sub>2</sub>, si bien la relación no es lineal. Una característica adicional en el sistema de óxidos mixtos que no se debe perder de vista, es que el aumento en el área superficial está acompañado por una disminución en el orden estructural y una modificación en la morfología de la  $\eta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presente en los óxidos mixtos, y esto se ha encontrado que afecta negativamente sobre el número de sitios ácidos y básicos (41).

Así, se encuentra que al expresar la  $-r_A$  en función del área superficial (moles de propileno producidas por m<sup>2</sup> por segundo), figura 6.32, el orden relativo de reactividad de los óxidos puros y mixtos se modifica respecto del orden observado en  $-r_A$  en función de la masa del catalizador,

figura 6.31. En este caso el orden de reactividad, tomando en cuenta la  $-r_A$  a un valor fijo de temperatura é igual a 513K, para todas las muestras:



Esto sugiere que el aumento en el área superficial no provoca un incremento de igual magnitud sobre la densidad de sitios, pero obviamente si se incrementa la cantidad total de sitios por gramo de sólido, lo que se refleja en un incremento en la cantidad adsorbida de milimoles de NH<sub>3</sub>. Como consecuencia del aumento del área superficial, este comportamiento también fue observada en un alúmino-silicato de alta área superficial, con la diferencia de que en este caso el aumento en la densidad de sitios está muy por encima de la densidad de sitios de la alúmina (40).

Se hicieron otros intentos para correlacionar las propiedades texturales y ácidas con la actividad catalítica de la deshidratación del isopropanol. Se obtuvo una línea recta cuando se graficó la  $-r_A$  (mol/m<sup>2</sup>.seg) medida a 513K, contra la densidad superficial de sitios ácidos (mmol-NH<sub>3</sub>/m<sup>2</sup>), figura 6.36. Tanto los óxidos mixtos como la alúmina caen sobre la línea recta, excepto el TiO<sub>2</sub> puro, por lo que la rapidez de reacción de deshidratación está relacionada con la densidad ácida superficial de los óxidos. La prolongación de la línea recta intersecta el eje de la densidad superficial de acidez, lo que indica que ciertos sitios son muy débiles para contribuir a la actividad de deshidratación. Youssef et. al. (42) encontró un comportamiento semejante en series homólogas de óxidos mixtos de SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> de diferentes composiciones, y sugiere que la deshidratación del isopropanol se lleva a cabo sobre sitios que presentan un rango amplio de fuerza y por lo tanto la reacción es insensible a la estructura, en contraste la desintegración de cumeno se realiza solamente sobre sitios fuertes y su dependencia del área superficial indican que ésta reacción es sensitiva a la estructura. El término "insensible a la estructura" no es directamente comparable con el utilizado para los catalizadores metálicos soportados, en el caso de los óxidos metálicos se refiere a que existe diferente número sitios ácidos de distinta fuerza.

Lo anterior demuestra que, en los sistemas de óxidos simples y mixtos donde por efecto del método de preparación, de la incorporación del segundo ó tercer óxidos, se incremente ó disminuya el área superficial no es suficiente determinar las propiedades ácidas y básicas y relacionarlas con la actividad catalítica, únicamente en función de la masa de catalizador porque llevaría conclusiones

## RELACION ENTRE ACTIVIDAD Y ACIDEZ RAPIDEZ-TPD DE NH<sub>4</sub>

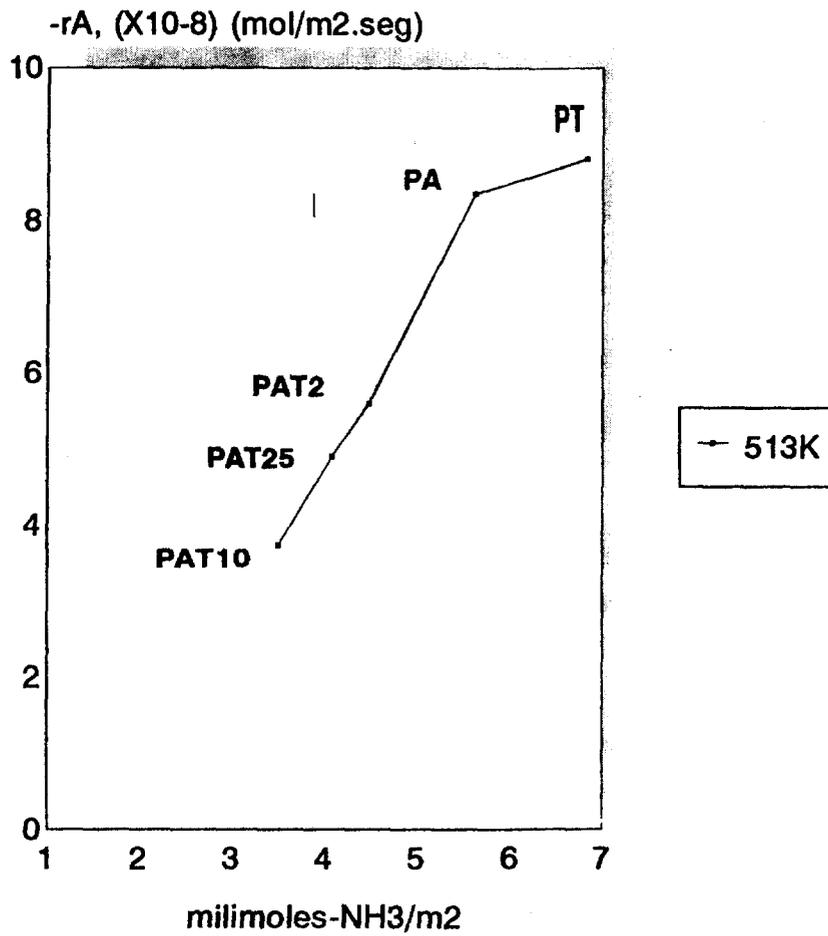


FIGURA 6.36.- Relación entre la acidez total (milimoles/m<sup>2</sup>) y la rapidez específica en la deshidratación de isopropanol, de los óxidos simples y mixtos de alúmina-titania.

incompletas. Esto se refleja en uno de los primeros trabajos que reportan la acidez del sistema Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> (16), en el cual se encuentra que la composición de mayor acidez, es una semejante a la de PAT10/500.

Otra manera de comparar la reactividad de las diferentes muestras es, de la gráfica  $-r_A$  vs temperatura, tomar un valor fijo de  $-r_{A,c}$  y observar la temperatura a la que cada muestra presenta dicha  $-r_{A,c}$ , el mejor catalizador es aquel que presenta la misma conversión ó rapidez pero a temperatura más baja.

Es importante mencionar que, usar este método solamente como un procedimiento comparativo de comportamiento catalítico para la selección de catalizadores puede resultar peligroso, ya que no necesariamente la muestra PAT10/500 es la menos "activa", sino que puede suceder, que en este rango de temperatura no alcance la conversión especificada, pero bajo otras condiciones de reacción el comportamiento se pueda modificar (26). Por lo que, es evidente que se deben determinar otros parámetros cinéticos tales como la constante de velocidad  $k$  (dependiente de la temperatura), la energía de activación así como el factor de frecuencia ó pre-exponencial "A".

Además, si existen efectos de compensación, esto es que  $k_A$  aumenta con la temperatura y  $E_a$  disminuye ó viceversa, las curvas se cruzarán tal como sucede en la figura 6.32, y la relación de actividades cambiará dependiendo del valor de la conversión que se fije (26), ó bien la temperatura que se seleccione.

### ***Influencia de la acidez-basicidad sobre la actividad catalítica.***

Uno de los propósitos de este trabajo es caracterizar la influencia de la acidez y la basicidad de los óxidos mixtos sobre su actividad catalítica en la deshidratación de isopropanol.

Si ahora comparamos, el orden de reactividades en la deshidratación del isopropanol en función del área superficial, encontrado previamente para los óxidos puros y mixtos, observamos que éste coincide perfectamente con el orden de acidez-basicidad total (expresado en mmol/m<sup>2</sup>) en función del contenido de TiO<sub>2</sub>, y que se reporta en la figura 6.35. Los óxidos puros presentan los mayores valores de acidez-basicidad, los cuales decaen con la incorporación del TiO<sub>2</sub>, pasa por un mínimo en PAT10/500, y a partir de ésta se incrementa. Cabe mencionar que solamente se encontraron sitios ácidos tipo Lewis.

A pesar de que la reacción de deshidratación se lleva a cabo sobre sitios de un rango amplio de fuerza media, si se puede establecer una clara dependencia entre ambas propiedades la acidez y la basicidad superficial, medidos por TPD-NH<sub>3</sub> y TPD-CO<sub>2</sub> respectivamente para la serie de óxidos metálicos y su actividad catalítica, esto sugiere que no solamente los sitios ácidos participan en la reacción de deshidratación, como propone Ai et al. (109), y lo que es más importante, no es necesario usar condiciones de reacción en las cuales se obtenga tanto la olefina como la acetona, para determinar las propiedades básicas de óxidos. Además, Gervasini et al. (43) siguiendo la metodología de Ai et al. no encontró relación entre la actividad catalítica de la descomposición del isopropanol sobre distintos óxidos puros con las mediciones directas de acidez (TPD-NH<sub>3</sub>) y basicidad (TPD-CO<sub>2</sub>), por lo que sugiere que éste procedimiento funciona bien solamente para series homogéneas de óxidos mixtos. Esto se confirma con los resultados de Sabu et al. (113), quienes encontraron una relación lineal entre la cantidad de acidez (mmol/g) en H<sub>0</sub> + 6.8 (sitios ácidos débiles) y el % de deshidratación de isopropanol sobre óxidos mixtos Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y sus correspondientes combinaciones para óxidos triples, lo que además sugiere que aún los sitios ácidos más débiles son eficientes en la deshidratación.

Adicionalmente, resulta importante resaltar que nuestros resultados confirman que la deshidratación se lleva a cabo mediante el mecanismo tipo E2 tanto sobre la η-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, lo que coincide con lo reportado por Knozinger (39), como sobre los óxidos mixtos y el TiO<sub>2</sub> puro, esto se puede decir dado que la actividad catalítica depende de como se afecten simultáneamente los sitios ácidos y básicos, como un efecto de la incorporación del TiO<sub>2</sub>, porque este mecanismo requiere de la acción concertada de ambos.

Estas observaciones refuerzan la hipótesis acerca del crecimiento epitaxial de la anatasa sobre ciertos planos de la η-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, planteada en el modelo. Lo que trae como consecuencia que se bloquean sitios ácidos y básicos de los planos (100) y (110), sin que los sitios ácido-base que se generen sobre la anatasa compensen los que han sido bloqueados sobre la η-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Para reforzar esta hipótesis, se obtuvieron los espectros de FTIR de los óxidos PA/500 y el PAT2/500, encontrándose cuatro bandas en 3572, 3666, 3712 y 3760 cm<sup>-1</sup> en la PA/500, asignadas por Peri (34) a OH superficiales. Sin embargo en la muestra PAT2/500, solamente se define la banda 3666 cm<sup>-1</sup>. No se identificaron bandas extras que pudieran estar asociadas a la anatasa.

Por otro lado, la participación de sitios de distinta fuerza en la reacción de deshidratación de isopropanol no es clara (38), y en estos óxidos de alúmina-titania existen sitios de dos diferentes fuerzas, mediana y alta, como se mostró por TPD-NH<sub>3</sub> y FTIR-piridina, si bien los perfiles de TPD-NH<sub>3</sub>, de ambos tipos de sitios, indican que la superficie es energéticamente heterogénea. Esto se demuestra porque, por FTIR-piridina se observa que los sitios de mayor fuerza se encuentran en la muestra PAT10/500, debido a que tanto la acidez total representada por la  $\nu_{19}$  y una cantidad de sitios fuertes  $\nu_8$  se ellos permanecen aún a altas temperaturas de desgasificación (500°C). Por lo que, en este caso la actividad catalítica está más relacionada con la acidez-basicidad total.

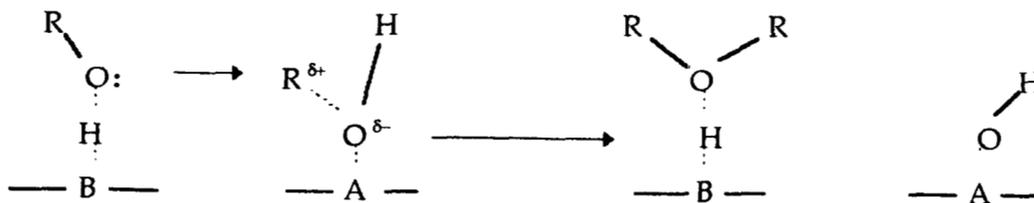
Esto sugiere que la deshidratación de isopropanol se lleva a cabo sobre los óxidos mixtos preferentemente sobre sitios ácido-base de fuerza mediana y en menor proporción sobre los fuertes, asimismo depende de la proporción entre sitios ácidos y básicos, estos sitios son del mismo tipo que los de la alúmina pura (39) y los del TiO<sub>2</sub>-anatasa (43).

De lo anterior se desprende la necesidad de estudios prospectivos del sistema Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> en reacciones que demanden la participación de los sitios ácido-base de fuerza alta, que en principio no participan en la deshidratación del isopropanol, tales como deshidratación del 1-butanol (39,40), ciclohexanol (39), isomerización del 1-buteno (41), desintegración de cumeno (42), etc..

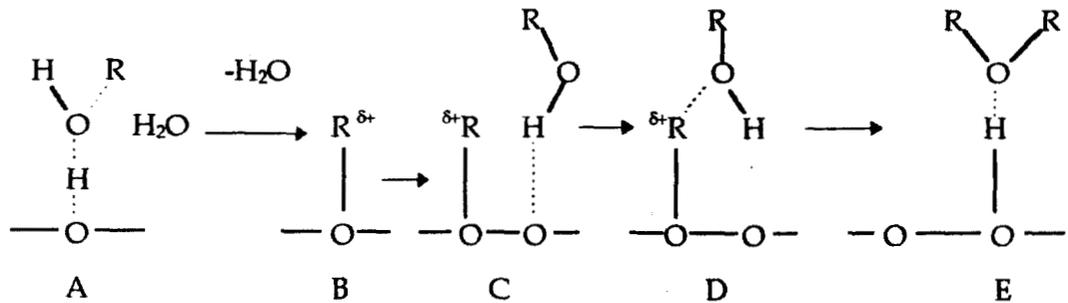
### ***La formación del Diisopropil éter (DIPE).***

En la formación del DIPE no hay un mecanismo único que explique su formación, Berteau et. al. (44) realizó una recopilación de los mecanismos que han sido propuestos, y los mencionamos a continuación:

a) Una molécula de alcohol se adsorbe sobre un sitio ácido A y el enlace C-O se polariza con carga positiva, formandose una especie de ion carbonio y el OH se convierte en un mejor grupo saliente. La molécula adsorbida sobre el sitio básico incrementa su propiedad nucleofílica. La formación del éter se realiza por el ataque de la especie alcóxido sobre el carbón polarizado positivamente, similar a una reacción S<sub>N</sub><sup>2</sup>.



b) Reacción de los grupos alcóxido superficiales con las moléculas de alcohol adsorbidas. El grupo alcóxido superficial se forma por la interacción entre una molécula de alcohol y un grupo hidroxilo superficial modelos A y B (39):



El átomo de carbono a del grupo hidróxido está positivamente cargado por la atracción electrónica del aluminio de la red (centros ácidos Lewis). Los modelos C, D y E representan el rearrreglo de las moléculas intermediarias que conducen a las moléculas de éter adsorbidas. Se puede apreciar que son necesarios tres tipos de centros para la formación del éter. Esto fue encontrado también en la deshidratación de 1-butanol sobre alúminas (40) donde además se menciona que la formación del buteno es más sensitiva a la acidez del catalizador que la formación del éter, en la otra el éter se forma exclusivamente por efecto de la temperatura (38). Narayanan et. al. (36) encuentran en la deshidratación de isopropanol sobre alúminas que además del propileno, se produce DIPE, el cual a medida que se incrementa la temperatura por encima de 475K se desvía del comportamiento de Arrhenius y la velocidad de reacción decrece. Esto es causado por la disminución en la fracción ( $\lambda_A$ ) de la superficie del catalizador cubierta por el alcohol, lo que afecta a la reacción bimolecular para la formación del éter, mucho más que a la reacción monomolecular hacia propileno.

En el caso de nuestros catalizadores PA/500, PAT25/500, PAT10/500, PAT2/500 y PT/500, los resultados de selectividad hacia el DIPE se reportan en la tabla 6.4, y en comparación con los resultados de Narayanan (36), el éter se forma a partir de la temperatura de 513K solamente en las muestras PA/500, PAT25/500 y PAT2/500, la selectividad entre ellas disminuye con el aumento con el contenido de TiO<sub>2</sub>. En los tres catalizadores la selectividad disminuye con el aumento en la temperatura de reacción (533K) apareciendo además el éter sobre PAT10/500, éste comportamiento no sigue el comportamiento de Arrhenius. Sobre el TiO<sub>2</sub> puro, PA/500, no se forma el éter a ninguna temperatura.

---

En contraste Saad et al. (38) encuentran que a bajas temperaturas, menos de 493K, la deshidratación sobre alúminas provenientes de oxihidróxidos de diferentes grados de cristalinidad y éstas mismas dopadas con sodio, produce propileno y DIPE, y por encima de esta temperatura solamente se obtiene propileno y agua.

La formación del éter a una temperatura relativamente alta sobre los óxidos mixtos, sugiere que a esta temperatura específica el isopropanol se adsorbe sobre dos sitios de diferente fuerza, pero la temperatura es relativamente alta como para que haya un exceso de reactivo y se promueva la reacción bimolecular, esto no está de acuerdo con los mecanismos antes mencionados. La formación del éter parece estar relacionada con la heterogeneidad energética de los sitios presentes sobre la superficie de la alúmina que no está cubierta con titania. Esto se puede decir en base a no se forma el éter a ninguna temperatura sobre el TiO<sub>2</sub> preparado tanto por sol-gel como por precipitación porque presenta solamente un tipo de sitios ácidos (IR-piridina).

La pregunta que surge es si el método de preparación influye sobre la heterogeneidad energética de los sitios ó bien la estructura de hidróxido precursor del óxido. Para responder a esto tomaremos el caso de la muestra de estructura bayerita de composición semejante a PAT2/500, preparada a partir de alcóxidos, la cual en la reacción de deshidratación de isopropanol bajo las mismas condiciones, se encontró que se formó solamente propileno en todo el rango de temperatura, y el orden de reactividad fue semejante. En comparación con la muestra SAT2/500, se obtuvo solamente propileno pero la PAT2/500 (a partir de alcóxidos) es tres veces más reactiva.

Por lo que, si consideramos que la superficie de los óxidos mixtos esta compuesta por una fracción de alúmina más otra de TiO<sub>2</sub>, el método de preparación influye sobre la heterogeneidad energética de la superficie de la alúmina no así sobre la superficie del TiO<sub>2</sub>, como ya se mostró produce solamente propileno independientemente del método de preparación, y el tipo de precursor y su cristalinidad influye sobre el número y fuerza de los sitios ácidos y básicos. La formación del éter aparece como sensible a la heterogeneidad de energética de sitios ácidos que participan.

### ***Efecto de compensación, parámetros de Arrhenius A y E.***

Como se mencionó anteriormente, tanto la gráfica de  $-r_A$  en función de la temperatura (figura 6.32) como la de Arrhenius (figura 6.33) muestran que la  $k$  (constante específica de velocidad)

responde de diferente manera al aumento en la temperatura de reacción sobre las diferentes superficies de los catalizadores, de tal forma que las curvas de la  $-r_a$  se cruzan. Este comportamiento es característico de los efectos compensatorios entre el factor de frecuencia  $A$  y la energía de activación aparente  $E_a$  (110).

*El efecto de compensación en el sistema Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>*

En principio uno de los intereses de este trabajos es investigar el significado de la relación particular observada entre los valores de  $A$  y  $E$ , los cuales varían con la modificación de la superficie de los catalizadores, óxidos mixtos de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>, correspondientes a una serie homóloga en la reacción de deshidratación de isopropanol.

El método más ampliamente usado para la identificación del efecto de compensación es a partir de la observación de que existe una relación lineal entre el  $\log A$  y  $E$ , cumpliéndose la ec. 5.13, con una pequeña dispersión de los datos a lo largo de la línea (110).

$$\log A = B + eE \quad 5.13$$

Siguiendo este procedimiento, se calcularon los valores del factor de frecuencia  $A$  correspondientes a los valores de la  $E_a$  obtenidos en las muestras PA/500, PAT25/500, PAT10/500, PAT2/500 y PT/500, para cada una de las cuatro temperaturas 473K, 493K, 513K y 533K, usando la ecuación de Arrhenius 5.3. Se observa que hay una relación lineal entre los valores de  $A$  y  $E_a$  (energía de activación aparente) de las cinco muestras para cada temperatura, obteniéndose así cuatro líneas casi paralelas en cada una de las temperaturas, la figura 6.37. Los puntos más dispersos corresponden a la muestra de mayor contenido de titania y los óxidos puros.

Los valores de  $B$  y  $e$  de la ecuación 5.13, se calcularon para cada una de las cuatro líneas, por lo que el efecto de compensación en función de la composición y la temperatura del sistema Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> se representa por las cuatro ecuaciones:

a)  $\log A = 5.331 + 0.3212 E$  , 473K (6.3)

b)  $\log A = 5.923 + 0.3398 E$  , 493K (6.4)

c)  $\log A = 6.346 + 0.3686 E$  , 513K (6.5)

d)  $\log A = 6.692 + 0.3718 E$  , 533K (6.6)

## FACTOR PRE-EXPONENCIAL "A" A partir de datos cinéticos

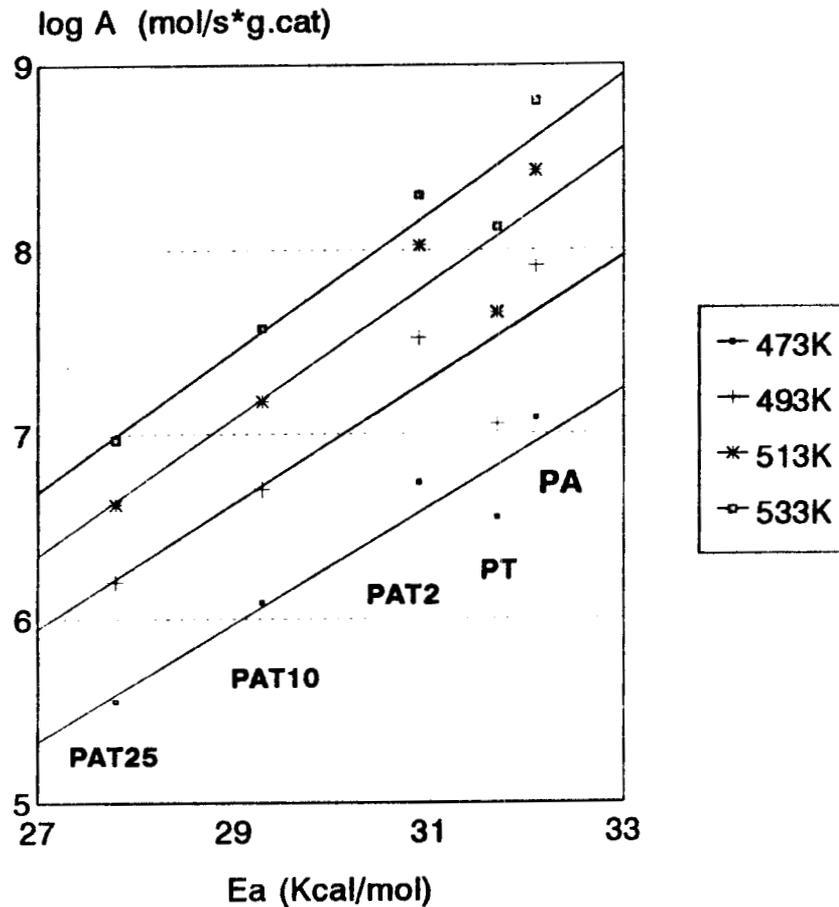


FIGURA 6.37.- Representación gráfica del factor de compensación que muestran los óxidos simples y mixtos de alúmina-titania en la reacción de deshidratación de isopropanol, a diferentes temperaturas.

De estas ecuaciones resalta el hecho de que, tanto el valor de  $B$  como el de  $e$  se incrementan con la temperatura, pero el incremento no es lineal, esto es, el  $\log A$  (mol/s.gcat) no se incrementa con mayor intensidad a baja temperatura y va disminuyendo cuando ésta se incrementa, mientras que bajo estas mismas circunstancias el valor de  $e$  se incrementa con el aumento de la temperatura.

Si ahora consideramos la relación lineal de  $\log A$  y  $E$  en función de la composición de los óxidos (ecuaciones 6.3-6.6), se encuentra que tanto el  $\log A$  como  $E$  se incrementan linealmente con el aumento en el contenido de  $TiO_2$ , figura 6.37, de tal manera que la muestra de mayor contenido de  $TiO_2$ , PAT2/500 es la más cercana al  $TiO_2$  puro PT/500 y los mayores valores de  $\log A$  y  $E$  se encuentran en la alúmina pura. Este comportamiento lineal ó efecto de compensación simple, se ha propuesto como característico de cualquier familia de catalizadores que presentan centros activos semejantes en propiedades geométricas y electrónicas (108).

Es claro que la representación del factor de compensación, a una cierta temperatura, mediante las ecuaciones anteriores implica que cualquier otra composición dentro del rango de PAT25/500 y PAT2/500 y que cumpla con el mismo modelo, en principio deberá caer sobre la recta y su posición estará de acuerdo con su composición. De igual manera, el efecto de compensación para una cierta temperatura de reacción entre 473K-533K, se puede estimar a partir de la figura 6.37.

Si consideramos el modelo TS, donde existen dos distintas superficies una la perteneciente a la  $\eta-Al_2O_3$  y la otra al  $TiO_2$  en la dirección [001], y que a medida que disminuye la superficie disponible de  $\eta-Al_2O_3$  aumenta la de  $TiO_2$ , encontramos que el factor de compensación en esta serie de óxidos metálicos se puede explicar mediante una combinación de varias de las explicaciones teóricas que se han propuesto (110) y son:

a) Superficie del catalizador energéticamente heterogénea: La superficie se representa como un arreglo de sitios energéticamente diferentes, la reacción catalítica sobre cualquier grupo de sitios  $n_i$  requiere la energía de activación  $E_i$ , por lo que la constante general de reacción  $k$  se expresa por la sumatoria:

$$k = k' \sum n_i \exp (-E_i/RT) \quad (6.7)$$

b) Más de una superficie activa: Los cambios químicos se pueden representar por la sumatoria de los diversos procesos que contribuyen de manera independiente, y que ocurren tal vez sobre diferentes áreas activas:

$$k = \sum X_i A_i \exp (-E_i/RT) \quad (6.8)$$

Donde  $A_i$  y  $E_i$  se aplican a una reacción que se lleva a cabo sobre una fracción  $X_i$  de la superficie.

c) La concentración de centros activos superficiales pueden ser dependientes de la temperatura.

Sin embargo, y como ya mencionó en el capítulo anterior, se ha encontrado que el factor de compensación se presenta en la reacción de isopropanol sobre  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> procedentes de diferentes preparaciones (36), pero que en teoría deberían tener una superficie energéticamente semejante.

## **6.6.- Conclusiones.**

6.6.1.- Se sintetizaron hidróxidos de aluminio, titanio, y aluminio-titanio en tres composiciones (6%, 14% y 44% en peso de TiO<sub>2</sub>), por el método de precipitación con NH<sub>4</sub>OH a pH constante (pH=10), a partir de soluciones acuosas ácidas de Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, TiCl<sub>4</sub> y sus correspondientes mezclas para obtener las composiciones especificadas, respectivamente. Durante el proceso de precipitación y de manera cualitativa, no se observan modificaciones, tales como tiempo en que las partículas son visibles, grado de aglomeración, formación de dos fases, etc., por la adición de Ti<sup>4+</sup>.

6.6.2.- Los hidróxidos precipitados que se obtienen presentan las siguientes propiedades:

- a) El oxhidróxido de aluminio puro es microcristalino y después de 24 h de añejamiento en el líquido madre se transforma en  $\alpha$ -Al(OH)<sub>3</sub> (bayerita, termodinámicamente el hidróxido más estable) mediante el proceso de redisolución-recristalización. Forma grandes lamellas perpendiculares a la dirección [001], las cuales se apilan a lo largo de esta dirección.
- b) El hidróxido de titanio puro es microcristalino, TiO<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O.
- c) Los hidróxidos mixtos, después del añejamiento, presentan la estructura bayerita, esto es, TiO<sub>2</sub> no afecta el proceso de redisolución-recristalización del hidróxido de aluminio puro.

Durante este proceso, el Ti<sup>4+</sup> queda fuera de la estructura, y se aloja sobre las vacancias superficiales preferentemente sobre las caras [001] y en menor grado sobre [100] de la bayerita. El Ti<sup>4+</sup> está altamente disperso e interaccionan fuertemente con la bayerita, en las composiciones de 6% y 14% en peso de TiO<sub>2</sub>, a partir de esta composición el Ti<sup>4+</sup> forma agregados microcristalinos con estructura tipo anatasa, sobre la superficie de la bayerita. Este comportamiento de los hidróxidos mixtos lo denominamos como el modelo TS.

Adicionalmente, el contenido de TiO<sub>2</sub> afecta tanto el tamaño de cristal como su estado de agregación tipo lamelar, respecto de la bayerita pura, de tal manera que al aumentar el contenido de TiO<sub>2</sub> se reduce el tamaño de cristal.

De lo anterior se desprende la importancia y el papel que juega la naturaleza del precursor, obviamente el método de preparación, sobre la distribución e interacción del Ti<sup>4+</sup> con el hidróxido de aluminio.

***Oxidos simples y mixtos.***

6.6.3.- Los hidróxidos se transforman en óxidos por calcinación, con las siguientes propiedades estructurales y superficiales:

**Propiedades estructurales.**

a) El  $\alpha$ -Al(OH)<sub>3</sub> cristalino se deshidroxila en el rango de 250-350°C y se transforma en  $\eta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con estructura espinela desordenada. La forma de transición  $\eta$  se transforma a partir de 800°C en la forma de mayor temperatura  $\theta$ , finalmente ésta se transforma en  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en 1100°C. Durante este proceso se mantiene el hábitat lamellar del precursor, la bayerita.

b) El TiO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O microcristalino cristaliza en la fase anatasa a  $\approx$ 350°C, y esta a su vez se transforma en rutilo a  $\approx$ 700°C.

c) Durante el proceso de deshidroxilación de los hidróxidos mixtos, modelo TS, suceden dos procesos simultáneos, en uno la transformación de bayerita en  $\eta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y en el segundo el TiO<sub>2</sub> cristaliza en anatasa sobre los planos (100) y (110) creciendo epitaxialmente, por lo que crece a lo largo de la dirección 001. De tal manera que el TiO<sub>2</sub> está altamente disperso sobre la alúmina en forma de pequeños cristales, los cuales están interaccionando fuertemente con la alúmina. Si la anatasa crece preferencialmente sobre ciertos planos, es de esperarse que los planos (111) de la  $\eta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> queden sin recubrir, por lo que habrá dos tipos de superficies y los sitios ácido-básicos de ambas fase podrán contribuir al fenómeno catalítico. Esto implica que este modelo es diferente del modelo de la monocapa, el cual propone que la anatasa recubre indiscriminadamente los planos de la  $\eta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En cuanto a la morfología, el TiO<sub>2</sub> promueve que las láminas apiladas se defasen unas respecto de las otras. A partir de 800°C la anatasa se transforma en rutilo sobre la alúmina conservándose el modelo TS, y la velocidad de transformación de  $\eta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y esta en  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se incrementa con el contenido de titanio, el cual actúa como un agente mineralizado a pesar de estar en la superficie de la alúmina, lo que refleja la alta interacción entre la alúmina y la titania.

**Propiedades superficiales.**

d) El área superficial de los óxidos mixtos calcinados a 500°C se incrementa respecto de la alumina pura. El aumento en el contenido de TiO<sub>2</sub> incrementa el área superficial, si bien la relación no es lineal. Sin embargo, el área superficial decae drásticamente al aumentar la temperatura de calcinación y ya no se observan diferencias con el contenido de titania, pero sigue estando por encima de la alúmina pura. En cuanto al TiO<sub>2</sub> puro, presenta una área superficial casi cinco veces menor que la  $\eta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en 500°C y para 700°C prácticamente se ha sinterizado debido en gran medida a la transición anatasa-rutilo. Es importante mencionar que,

según el modelo TS, una propiedad importante en los óxidos mixtos es que el área superficial de la titania es mucho mayor que en la titania pura, y además los cristales tanto de anatasa como de rutilo están orientados preferentemente exponiendo la dirección [001].

e) La fijación de cloro sobre los óxidos mixtos se incrementa a medida que aumenta el contenido de titanio, sin que se siga una relación línea, esto en principio corrobora el modelo TS.

Acidez superficial.

f) Se establece una escala general de acidez-basicidad total medidas por métodos directos para la serie de óxidos simples y mixtos, pero se debe tener especial cuidado porque el orden de acidez-basicidad, para el caso de óxidos metálicos donde el modelo TS implica la coexistencia de dos fases en sinergia, depende de la acidez ó basicidad de la molécula que se use para la medición, esto establece una diferencia con las alúminas modificadas (37).

De esta manera, el número total de sitios ácidos y básicos, que incluye sitios de fuerza débil, mediana y fuerte, es menor en los óxidos mixtos que en los óxidos puros. Esto es, la incorporación de titania sobre la alúmina disminuye tanto el número total de sitios ácidos y básicos, observándose un mínimo en la concentración de 14% en peso de titania, esta concentración se ha considerado como el valor de la monocapa (15). A partir de esta concentración se incrementa el número de sitios ácido-base. Pero es importante resaltar que la titania afecta mucho más a las propiedades básicas de la alúmina, porque a medida que se incrementa la concentración de titania se crean nuevos sitios de diferente fuerza. El orden de acidez-basicidad por TPR-NH<sub>3</sub> y TPR-CO<sub>2</sub> respectivamente:

Acidez total mmol/ m<sup>2</sup>;

PT > PA > PAT2 > PAT25 > PAT10

Basicidad total mmol/m<sup>2</sup>;

PT > PA > PAT2 > PAT10 ≅ PAT25

El orden de acidez total mediana y fuerte se modifica, pero lo más importante es que la fuerza ácida de los óxidos mixtos está por encima de los óxidos puros. De esta manera, el orden de acidez por termodesorción IR-piridina es como sigue:

Acidez total por m<sup>2</sup>;

PT >> PAT2 > PA > PAT10 > PAT25

Fuerza ácida, intensidad relativa de  $v_{8a}$  (en función de la temperatura de desorción).

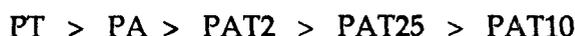
PAT2 > PAT10 > PAT25 > PA > PT

**Actividad catalítica.**

g) Tanto el orden estructural como el área superficial de la  $\eta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y el sistema Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>, modelo TS, influyen sobre el número y tipo de sitios ácidos y básicos y por lo tanto sobre la actividad catalítica en la reacción de deshidratación de isopropanol y en la formación del DIPE.

h) Existe una dependencia entre la reactividad de los óxidos simples y mixtos en la deshidratación catalítica de isopropanol hacia propileno,  $r_A$  (moles/s.m<sup>2</sup>), y las propiedades superficiales ácido-base total medidas por TPD-NH<sub>3</sub> y TPD-CO<sub>2</sub> respectivamente. Esto, confirma por un lado que esta reacción se lleva a cabo preferentemente sobre sitios débiles y por otro que la reacción de deshidratación de isopropanol se lleva a cabo mediante el mecanismo E2.

i) La reactividad de los óxidos mixtos, en la reacción deshidratación del isopropanol, es menor que en los óxidos puros, y se puede establecer un orden relativo como sigue:



j) Existe una correlación entre propiedades texturales y ácidas de los óxidos mixtos puros y mixtos con su reactividad catalítica de la deshidratación de isopropanol, y además en todos los óxidos una fracción de sitios son muy débiles y no participan en la reacción.

k) La formación del DIPE se lleva a cabo a una temperatura relativamente alta (bajo recubrimiento de la superficie del reactivo adsorbido), y no sigue la ley de Arrhenius. El mecanismo de formación parece estar relacionado con la heterogeneidad de los sitios presentes sobre la superficie de la alúmina que no está cubierta con titania y que participan a esta temperatura.

l) La modificación de la superficie de los óxidos, modelo TS, genera el efecto de compensación, el cual se manifiesta como una variación en los valores de la energía de activación,  $E_a$ , y los valores del factor de frecuencia,  $A$ . Con esto se obtuvieron las ecuaciones (una para cada temperatura) que representan al factor de compensación, lo que implica que es posible predecir la reactividad de un óxido de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>, que cumpla con el modelo TS, para cualquier composición dentro del rango de 0-44% en peso de titania, y a cualquier temperatura dentro del rango de 473K-533K.

m) El efecto de compensación se puede explicar mediante una combinación de tres factores: La superficie del catalizador es energéticamente heterogénea, más de una superficie activa y finalmente que la concentración de sitios activos son dependientes de la temperatura.



*CAPITULO VII*

*BIBLIOGRAFIA*

---

- 1.- F. Manzanilla and J. Castellanos, Challenges of the petroleum refining industry for the production of high quality fuels from heavy crude oil processing, Preprints of the 14th World Petroleum Congress Stavanger, [9]2, 1-10, 1994.
- 2.- F. Luck, A Review of Support Effects on the Activity and Selectivity of Hydrotreating Catalysts. IV<sup>th</sup> Workshop on Hydrotreatment, Louvain-la-Neuve, 781-800, 21-2 Nov. 1991.
- 3.- G. H. Unzelman, Higher diesel quality would constrict refining, Technology, Oil & Gas Journal, 55-59, June 1987.
- 4.- Milam S.N., Winquist B.H.C., Murray B.D., and Paggio A.A., Reduction of Aromatics in Diesel Fuel a Low Pressure Two Stage Approach, Spring national Meeting of the AIChE, E8-F14, 1991.
- 5.- Suchanek A. and Hamilton G., Update on Diesel Deep Desulfurization/Aromatics Saturation by SYNSAT Process, NPRA, AM-92-19, 1991.
- 6.- Sarli M.S., Fletcher D.L., Hilbert T.L., Karsner G.G and Shih S.S, Octagain, A New Unique Gasoline Desulfurization Process, NPRA, AM-94-39, 1994.
- 7.- N. K. Nag, J. R. Graham, W. F. Johns and S. J. Penny, New Support Finds Applications in Severe Hydrotreating, Annual Meeting of NPRA, San Francisco Cal., March 19-21, AM-89-32, 1989.
- 8.- R. Prins, V. H. J. DE Beer and G. A. Somorjai, Structure and Function of the Catalysts and the Promoter in Co-Mo Hydrodesulfurization Catalysts, Catal. Rev.-Sci. Eng., 31(1&2), 1-41, 1989.
- 9.- K.Y.S. Ng. and E. Gulari, Molybdena on Titania, J. of Catalysis, 95, 33-40, 1985.
- 10.- Kim D.S., Segawa K, Soeya T. and Wachs I.E., Surface structures of supported molybdenum oxide catalysts under ambient conditions, J. of Catalysis, 136, 539-553, 1992.
- 11.- Geoffrey R. Willson & M. Kayamoto, Filtrol Corporation, Los Angeles, Calif., Process for forming alumina pellets containing titania and process for producing hydrodesulfurization catalyst, U. S. Patent 4,196,101. 1980.
- 12.- W. Zhaobin, X. Qin, G. Xiexian, E. L. Sham, P Grance and B. Delmon. Titania-Modified Hydrodesulfurization Catalysts, Y. Effect of preparation techniques on morphology and properties of TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> carrier. Applied Catalysis, 63, 305-317, 1990.
- 13.- K. Foger and J.R. Anderson, Thermally Stable SMSI Supports: Iridium Supported on titania-alumina and Ce-Stabilized Anatase, Appl. Catalysis, 23, 139, 1986.

- 14.- G.B. McVicker and J.J. Ziemiak, Chemisorption properties of platinum and iridium supported on titania-alumina carriers: Evidence for strong metal-support interaction.
- 15.- Stranick M.A., Hoalla M., and Hercules D.M., Spectroscopic Characterization of  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  catalysts, *J. of Catalysis*, 106, 362-368, 1987.
- 16.- Shibata, K., Kiyoura, T., Kitagawa, J., Sumiyoshi, T., and Tanabe, K., *Bull. Chemical Society Japan*, 46, 2985, 1973.
- 17.- E. Rodenas, T. Yamaguchi, H. Hattori, and K. Tanabe, Surface and Catalytic Properties of  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , *J. of Catalysis*, 69, 434, 1981.
- 18.- Ramirez J., Ruiz-Ramirez L., Cedeño L., Harle V., Vrinart M., and Breysse, Titania-Alumina mixed oxides as supports for molybdenum hydrotreating catalysts, *Applied Catalysis*, 93, 163-180, 1993.
- 19.- R.J. Rigge, J.R. Graham and Y.J. Steve, Alumina-Titania Composition, European Patent Application 0 339 640 A1, 1989.
- 20.- W. Zhaobin, X. Qin, G. Xiexian, E. L. Sham, P. Grange and B. Delmon. Titania-Modified Hydrodesulphurization Catalysts, II. Dispersion State and Catalytic Activity of Molybdena Supported on Titania-Alumina carrier. *Applied Catalysis*, , 179-191, 1991.
- 21.- Wei Z.B., Xin Q., Guo P.G., Grange P., and Delmon B., Effect of  $\text{TiO}_2$ -Modified  $\text{Al}_2\text{O}_3$  on Dispersion and Chemical Behavior of Supported  $\text{MoO}_3$  Catalyst, *Catalytic Science and Technology*, 1, (17), 147-152, 1991.
- 22.- S.J. Tauster, S.C. Fung and R.L. Garten, Strong Metal-Support Interactions. Group 8 Noble Metals Supported on  $\text{TiO}_2$ , *J. Am. Chem. Soc.* 100:1, 170, 1978.
- 23.- S.J. Tauster, S.C. Fung and R.T.K. Beker and J.A. Horsely, Strong Interactions in Supported-metal Catalysts, *Science* 211, No. 4487, 1121, 1981.
- 24.- J. Livage, M. Henry and C. Sanchez, Sol-Gel Chemistry of Transition Metal Oxides, *Solid State Chemistry*, 18, 259-342, 1988.
- 25.- K. Wefers and Ch. Misira, Oxides and Hydroxides of Aluminum, Alcoa Technical Paper No.19, 1987.
- 26.- Richardson J.T., Principles of Catalyst Development (Cap. 7), Plenum Press, New York, 1989.
- 27.- B.E. Yoldas, Preparation of glasses and Ceramics from Metal-Organic Compounds, *J. Mat. Sci.*, 12, 1203-1208, 1977.
- 28.- B.E. Yoldas, Monolithic glass formation by chemical polymerization, *J. Mat. Sci.*, 14, 1843-1849, 1979.

- 
- 29.- W.H. Sawyer, and M.T. Duncan, U.S. Patent 4 016 106 (April 5), 1977.
- 30.- Rothbauer V.R., Zigan F., and O'Daniel H., Verfeinerung der Struktur des Bayerits, Z. Fur Kristallographie, Bb. 125, 317-331, 1967.
- 31.- CH.E. Corbató, R.T. Tettenhorst and G.G. Christoph, Structure of Refinement of Deuterated Boehmite, Clay and Clay Minerals, 33, No.1, 71-75, 1985.
- 32.- Y. Huang, White A., Walpole A., and Trimm D. L., Control of Porosity and Surface Area in Alumina, Applied Catalysis, 56, 177-186, 1989.
- 33.- Trimm D. L. and Stanislaus A., The control of pore size in alumina catalysts supports: A review, Applied Catalysis, 21, 215-238, 1986.
- 34.- Peri, J.B., J. Phys. Chem., 72, 2917-2925, 1968.
- 35.- Knotzinger, H. and Ratnasamy, P. Catalytic Aluminas: Surface Models and Characterization of surface sites, Catal. Rev.-Sci. Eng., 17, 31-70, 1978.
- 36.- Narayanan C.R., Srinivasan S., Datye A.K., Gorte R., and Biagnow A., The effect of Alumina Structure on Surface Sites for Alcohol Dehydration, J. of Catal. 138, 659-674, 1992.
- 37.- Berteau P., Kellens M.A. and Delmon B., Acid-Base Properties of Modified Aluminas, J. Chem. Soc. Faraday Trans., 87, 9, 1425-1431, 1991.
- 38.- Mohammed S.A.B., Ivanov V.A., and Lavalley J.C., Comparative Study of the effects of Sodium impurity and Amorphisation on the Lewis Acidity of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Appl. Catalysis, 94, 71-83, 1993.
- 39.- Knozinger H., Buhl H., and Ress E., The dehydration of alcohols over Alumina, J. of Catal., 12, 121-128, 1968.
- 40.- Berteau P., Cekiewicz S., and Delmon B., Role of the Acid-Base Properties of Aluminas, modified  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and Silica-Alumina in n-Butanol Dehydration, Applied Catalysis, 31, 361-383, 1987.
- 41.- Nortier P., Fourre P., Mohammed A.B. Saur O., and Lavalley J.C., Effects of Crystallinity and Morphology on the surface Properties of Alumina, Applied Catalysis, 61, 141-160, 1990.
- 42.- Youssef A.M., Ahmed A.I., and Samara S.E., Surface and acidic properties of some mixed oxides catalysts in relation to their catalytic activities, Materials Letters, 10, No.4,5, 175-180, 1990.
- 43.- Gervasini A. and Auroux A., Acidity and Basicity of metal oxide surfaces, J. of Catal., 131, 190-198, 1991.
-

- 
- 44.- Berteau P., Ruwet M., and Delmond B., Reaction Pathways in 1-butanol Dehydration on  $\gamma$ -alumina, *Bull. Soc. Chim. Bel.*, 94, No. 11-12, 859-868, 1985.
- 45.- Berteau P., and Delmon B., Modified Aluminas: Relationship Between Activity in 1-butanol Dehydration and acidity measured by  $\text{NH}_3$  TPD, *Catalysis Today*, 5, 121-137, 1989.
- 46.- B. Béguin, E. Garbowski and M. Primet, Stabilization of alumina by addition of Lanthanum, *Appl. Catal.*, 75, 119-132, 1991.
- 47.- R.M. Levy and D.J. Baueer, *J. of Catal.*, 9, 76, 1967.
- 48.- K. Tanabe, M. Misono, Y. Ono and H. Hattori, *New solids Acids and Bases, Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol. 51, Ed. Elsevier, 1989.
- 49.- S. Matsuda and A. Kato, Titanium Oxides Based Catalysts- A Review, *Applied Catalysis*, 8, 149-165, 1983.
- 50.- Odenbrand, C.O.I., Brandin and G. Busca, Surface acidity of Silica-Titania mixed oxides, *J. of Catal.* 135, 505-517, 1992.
- 51.- K. tanaka, M.F.U. Capule and T. Hisanaga, *Chemical Physics Letters*, 187, 73, 1991.
- 52.- Lin S.D., Bollinger M. and Vannice M.A., Low temperature CO oxidation over Au/ $\text{TiO}_2$  and Au/ $\text{SiO}_2$  catalysts, *Catal. Letters*, 17, 245-262, 1993.
- 53.- W. E. Wallace, Q. Zhong, J. Genzer, R.J. Composito and D.A. Bonnell, *Material Research Society*, 8, 1629, 1993.
- 54.- E. Barringer and H.K. Bowen, *Comm. J. Am. Ceram. Society*, 15, C- 199, 1982.
- 55.- C.J. Brinker and G.W. Scherer, *Sol-Gel Science, the physics and chemistry of sol-gel processing*, Academic Press, Inc., 1990.
- 56.- J. Livage, M. Henry, *Chemical Synthesis of Fine Powders*, MRS bulletin (january), 18-25, 1990.
- 57.- B.E. Yoldas, Hydrolysis of titanium alkoxide and effects of hydrolytic polycondensation parameters, *J. of Materials science* 21, 1087-1093, 1986.
- 58.- Czanderna, A.W., Ramachandra C.N., Rao, C.N.R. and Honig, The Anatase-Rutile Transition, *J.M., Trans. Faraday Soc.*, 48, 1069, 1958.
- 59.- K.J.D. MacKenzie, The Calciantion Titania: VI. The effect of reaction atmosphere and electric fields on the Anatase-Rutile transformation. *Trans. J. Br. Ceram. Soc.*, 74[4], 121-25, 1975.

- 
- 60.- J. Andrade and D.M. Pasquevich, Effect of Chlorine Atmosphere on the Anatase-Rutile Transformation, *J. Am. Ceram. Soc.* 75[11], 2934-38, 1992.
- 61.- S.R. Yoganarasimhan and C.N.R. Rao, Mechanism of Crystal Structure Transformations: III. Factors Affecting the anatase-rutile transformation, *Trans. Faraday Soc.*, 58, 1579-89, 1962.
- 62.- W.D. Kingery, "Introduction to Ceramics", John Wiley, Second Edition, P.81, 1976.
- 63.- V. Wartenburg, H. and Reusch, H.J., *Zeit. Anorg. Allgem. Chem.*, 207, 1, 1932.
- 64.- Bunting, E.N., Fillmore, C.L. and Maxwell, L.H., *J. Res. Natl. Bur. Stds.*, 48, 298, 1952.
- 65.- Levin, E.M. and McMurdie, H.F., *Phase Diagrams for Ceramists*, 1975 supplement, Fig. 4376.
- 66.- Goldberg, D., *Rev. Int. Hautes Temper. et Refract.*, 5, 181, 1968.
- 67.- O. Yamaguchi and Y. Mukaida, Formation and Transformation of TiO<sub>2</sub> (Anatase) Solid Solution in the System TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *J. Am. Ceram. Soc.*, 72 [2], 330-33, 1989.
- 68.- Brugger, P.A, and Mocellin, Preparation of composite Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> particles from organometallic precursors and transformations during heating, *A. J. Mater. Sci.*, 21, 4431, 1986.
- 69.- Okamura, H., Barringer, E. A. and Bowen, H.K., Preparation and sintering of narrow-sized Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> composite powders, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 69, C-22, 1986.
- 70.- Yamaguchi, O., Hitoshi, T. and Shimizu, K., Formation process of Alkoxy-Derived Beta-Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>, *Science and Engineering Review of Doshisha University*, 22, 26, 1981.
- 71.- Bonhommme-Coury, L., Lequeux, N., Moussotte, S., and Boch, P., Preparation of Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>-ZrO<sub>2</sub> Mixed Powders via Sol-Gel Process, *J. Of Sol-Gel Science and Technology*, 2, 371-375, 1994.
- 72.- H.A.J. Thomas and R. Stevens, Aluminium Titanate- A Literature Review, Part 1: Microcracking Phenomena, *Br. Ceram. Trans. J.* 88, 144-151, 1989.
- 73.- H.A.J. Thomas and R. Stevens, Aluminium Titanate- A Literature Review, Part 2: Engineering Properties and Thermal Stability, *Br. Ceram. Trans. J.* 88, 184-190, 1989.
- 74.- H.A.J. Thomas and R. Stevens, Aluminium Titanate- A Literature Review, Part 3: Preparation of powders, *Br. Ceram. Trans. J.* 88, 229-233, 1989.
- 75.- S. Subramanian and J.A. Schwarz, Structure and activity of composite oxide-suported iridium and platinum catalysts, *J. of Catal.* 127, 201-212, 1991.
- 76.- L.L. Hench and J.K. West, *The Sol-Gel Process*, *Chem. Rev.*, 90, 33-72, 1990.
-

- 
- 77.- D.P. Partlow and B.E. Yoldas, Colloidal Versus Polymer Gels and Monolithic Transformations in Glass-Forming Systems, *J. Of Non-Crystalline Solids*, 46, 153-161, 1981.
- 78.- D.C. Bradley, *Metal Alkoxides*, Academic Press, 1978.
- 79.- B.E. Yoldas, Modification of polymer-gel structures, *J. of Non-Crystalline Solids*, 63, 145-154, 1984.
- 80.- Sanchez C., Livage J., Henry M., and Babonneau F., Chemical Modification of Alkoxide Precursors, *J. of Non-Crystalline Solids*, 100, 65-76, 1988.
- 81.- B.E. Yoldas, Hydrolysis of Aluminum Alkoxides and Bayerite Conversion, *J. Appl. Chem. Biotechnol*, 23, 803-809, 1973.
- 82.- H. Dislich, *Angew Chem. Int. Ed. Engl.*, 10, 363, 1971.
- 83.- I.M. Thomas, U.S. Patent 3,791,808, feb. 12 1974.
- 84.- Magini M. and Cabrini A., *J. Appl. Cryst.*, 5, 14, 1972.
- 85.- Klug H.P. and Alexander L.E., *X-ray Diffraction Procedures*, Jhon Wiley & Sons, Inc., Chap. 11, 1954.
- 86.- Murthy, I.A.P.S., and Swamy, Catalytic decomposition of 2-propanol on  $\text{Co}_{1+x}\text{Al}_{2-x}\text{O}_4$  spinel system, *Catalysis Letters* 27, 103-112, 1994.
- 87.- O. Rodriguez, F. gonzalez, P. Bosch, M. Portilla and T. Viveros. *Catalysis Today*, 14, 243-252, 1992.
- 88.- R.D. Bonnetto, H.R. Viturro and A.G. Alvarez, *J. Appl. Cryst.*, 23, 136, 1990.
- 89.- Stockmayer, W.H., *J. Chem. Phys.* 11, 45, 1943.
- 90.- B.E. Yoldas, Effect of Variations in Polymerized Oxides On Sintering and Crystalline Transformations, *J. of Amer. Cer. Soc.*, 65, 387-393, 1982.
- 91.- Rouquerol, F., and Ganteaume, M., *J. of Catal.*, 36, 99-110, 1975.
- 92.- Adkins, A., *J. Amer. Chem. Soc.*, 44, 2175, 1992.
- 93.- Harris, M.R and Sing, K.S.W., *J. Appl. Chem.*, 8, 586- 589, 1958.
- 94.- Torkar, K. and Egghar, H., *Monatsh. Chem.*, 92, 755-767, 1961.
- 95.- Woignier, T., Lespade, P., Phalippou, J. and Rogier, R.,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  and  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  ceramic materials by the sol-gel process, *Journal of non-Crystalline Solids*, 100, 325-329, 1988.
-

- 96.- Thermanam V.M., Hari K.V., Krishna G.W. and Alathoor D.D., Aluminium Titanate Powder Synthesis via Thermal Decomposition of transparent Gels, *J. Am. Ceram. Soc.* **74** [8], 1807-10, 1991.
- 97.- L.L. Hench and D.R. Ulrich, *Science of Ceramic Chemical Processing*, Jhon Wiley & Sons, Cap. 4., 1986.
- 98.- B.C. Lippens and J.J. Steggerda, *Physical and Chemical Aspects of Adsorbents and Catalysts*, Ed. B. G. Linsen, Acad. Press, London-N.Y, 1970.
- 99.- Bates, J.L., *Battelle Mem. Inst. Report*. 1930, 1974.
- 100.- O.A. Kirichenko, V.A. Usahakov and E. M. Moroz, The effect of Copper, Iron nad Chromium Compounds on Thermal Stability of Alumina Support, *Kinetics and Catalysis*, **34**, 4, 663-665, 1993.
- 101.- Feitknecht, W., Wiltenbach, A., and Buser, W. 4<sup>th</sup> Symp. Reactiv. Solids, Elsevier, 243-249, 1961.
- 102.- Freund, F., *Ber. Deut. Keram. Ges.*, **42**, 23-25, 1965.
- 103.- J.W. Ward, *Journal of Catalysis*, **9**, 225, 1967.
- 104.- M.W. Anderson and J. Klinowski, *Zeolites*, **6**, 455, 1986.
- 105.- *Measuring Acidity in Zeolites Using TPD*, Altamira Notes, july 1991.
- 106.- K.S. Mazdiyasn, *Powder Synthesis from Metal-Organic Precursors*, *Ceramics International*, **8**, 2, 42-56, 1986.
- 107.- B.E. Yoldas, *A transparent Porous Alumina*, *Amer. Ceram. Soc. Ceramic Bulletin*, **54**, No. 3, 286, 1975.
- 108.- Bond G.C., Rajaram, R.R., and Burch, R.J., *Physics Chemistry*, **90**, 4877, 1986.
- 109.- Ai M., *The Oxidation Activity and Acid-Base Prperties of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-based Binary Catalysts*, *Bull. of the Chem. Soc. of Japan*, **50** (10), 2579-2583, 1977.
- 110.- Galwey A.K., *Compensation Effect in Heterogeneous Catalysis*, *Advances in Catalysis*, **26**, p.247, Academic Press, New York, 1977.
- 111.- J.Y. Bottero, M. Axelos, D. Tchoubar, J.M. Cases, J.J. Fripiat and F. Fiessinger, *Mechanism of Formation of Aluminum Trihidroxide from Kegggin Al<sub>13</sub> Pollymers*, *J. of Colloid and Interface Science*, **117**, 1, 47-57, 1987.
- 112.- Fuentes, S., Vazquez, A., Perez, J.G., and Yacaman, M.J., *J. of Catalysis*, **99**, 492, 1986.

- 113.- Sabu K.R., Rao K.V.C., and Nair Ch. G. R., Bull. of the Chem. Soc. of Japan, 64, 1920-1925, 1991.
- 114.- G.W. Kriechbaum and P. Kleinschmit, Superfine Oxides Powders-Flame Hydrolysis and Hydrthermal Synthesis, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. Adv. Mater. 28, No.10, 1416, 1989.
- 115.- Heueey J.E, Inorganic Chemistry, De, Harper & Row, Cap. 8, Pag. 292-293, 1972.