

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**"EFECTO DEL Y^{3+} SOBRE LA
ESTRUCTURA Y PROPIEDADES
CATALÍTICAS DE ZrO_2 Y TiO_2 "**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN QUÍMICA**

PRESENTA:

MARIA LUISA OJEDA MARTINEZ

ASESOR:
DR. ANTONIO CAMPERO CELIS

Mayo - 1999



Jurado asignado:

Presidente: Dr. Antonio Campero Celis.

Secretario: Dra. Tessy María López Goerne

Vocal: Dr. Jorge Ramírez Solís

Esta tesis fue realizada en el Departamento de Química, en el marco del proyecto “Especies activas en sólidos cristalinos”, dirigido por el Dr. Antonio Campero Celis en la Universidad Autónoma Metropolitana - Iztapalapa.

AGRADECIMIENTOS

*Al Dr. Antonio Campero Celis.
Gracias por todo su apoyo, confianza.*

A Celso por su apoyo y comprensión.

A mis profesores de química:

M.C. Ana María Soto, M.C. Miguel Angel García, Dr. Fernando Rojas, Dr. Salvador Tello, Dr. Rodolfo Esquivel, Dra. Anik Vivier, Dra. María Villa, Dra. Tessy López, Dr. Isaac Kornhauser, Dr. Ricardo Gómez, Dr. Lorenzo Razo.

A mis Amigos:

Jesús Hernández, Marcos Esparza, Albino, Leonardo Salgado, Victor Rentería, Victor Reyes, Aurora Velóz, Griselda, Daniel, Victor Uc etc.

AL CONSEJO NACIONAL DE CIENCIA Y TECNOLOGIA, CONACYT, POR HABERME PROPORCIONADO EL APOYO ECONOMICO.

Dedico esta tesis :

A mis padres Margarita Martínez y Francisco Ojeda

A Mis Hermanos Silvia, Francisco y Miguel.

A Celso Velásquez Ordóñez.



CONTENIDO

	<i>Pag</i>
<i>Resumen.....</i>	4
<i>Objetivos.....</i>	6
<i>Introducción.....</i>	7

CAPITULO I *ANTECEDENTES*

I. 1. Método Sol-Gel.....	15
I. 2. Modelo de Cargas Parciales.....	16
I. 3. Precursores inorgánicos (Diagrama de carga-pH).....	17
I. 4. Hidrólisis de cationes metálicos.....	19
I. 5. Condensación. de iones metálicos.....	23
I. 5. 1 Condensación vía olación.....	25
I. 5 .2 Condensación vía oxolación.....	29
I. 6. Precipitación y gelificación.....	33
I. 7. Influencia del Anión.....	35
I. 7. 1. Complejación de cationes metálicos.....	35
I. 8. Precursores orgánicos.....	37
I. 9. Hidrólisis y condensación de alcóxidos metálicos.....	38
I. 10. Naturaleza del átomo metálico.....	41
I. 11. Papel del catalizador en alcóxidos.....	43
I. 12. Modificación química de alcóxidos metálicos.....	44

I. 12. 1 Interacción del alcóxido con el alcohol.....	45
I. 12. 2. Influencia de ligantes quelatantes.....	46
I.13. Evaluación de la actividad catalítica.....	47

CAPITULO II

PARTE EXPERIMENTAL

II. 1. Síntesis de nitrato de itrio, $Y(NO_3)_3$	52
II. 2. Síntesis de hidróxido de itrio $Y(OH)_3$	52
II. 2. 1. $Y(OH)_3$ por el método tradicional de precipitación.....	53
II. 2. 2. $Y(OH)_3$ por intercambio iónico.....	53
II. 3. Síntesis de óxido de itrio Y_2O_3	55
II. 4. Síntesis de ZrO_2 dopado con itrio por el método sol-gel.....	56
II. 5. . Síntesis de TiO_2 dopado con itrio por el método sol-gel.....	57
II. 6. Evaluación de las propiedades catalíticas.....	57

CAPITULO III

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

III. 1 Hidróxido y óxido de itrio.....	59
III. 1. 1. Análisis térmico ATG, ATD.....	59
III. 1. 2. Espectroscopía infrarroja.....	64
III. 1. 3. Difracción de rayos X.....	67
III. 2. Óxido de circonio dopado con itrio por método sol-gel.....	71
III. 2. 1. ATG y ATD del óxido de circonio dopado con itrio.....	71
III. 2. 2. Espectros FTI. R.....	75
III. 2. 3. Difracción de rayos X.....	78

III. 2. 4 UV-Vis.....	81
III. 2. 5. Propiedades texturales.....	83
III. 3. Óxido de titanio dopado con itrio por el método sol-gel.....	84
III. 3. 1. ATG y ATD del óxido de titanio dopado con itrio.....	84
III. 3. 2. D. R. X	86
III. 3. 3. Espectroscopía infrarroja para TiO_2 dopado con itrio.....	89
III. 3. 4 UV-Vis.....	89
III. 4.- Evaluación de la actividad catalítica.	90
Actividad catalítica de los sistemas $\text{ZrO}_2/\text{Y}^{3+}$	92
Actividad catalítica de $\text{TiO}_2/\text{Y}^{3+}$	99
<i>Conclusiones</i>	101
<i>Bibliografía</i>	103

Resumen

Los materiales de $\text{ZrO}_2/\text{Y}^{3+}$, $\text{TiO}_2/\text{Y}^{3+}$ descritos en este trabajo se sintetizaron por la *hidrólisis-condensación* de los alcóxidos de interés (Zr y Ti). La reacción se efectúa en la presencia simultánea del ion Y^{3+} : 5, 10 y 15 % de Y^{3+} para el ZrO_2 , y 2 y 8% para TiO_2 . Este ion itrio, como una impureza posee una enérgica influencia sobre las propiedades generales, y aún sobre la fase cristalográfica, de los óxidos obtenidos. En el caso $\text{ZrO}_2/\text{Y}^{3+}$, la fase preferida, tetragonal, se obtiene a temperaturas relativamente bajas y se mantiene estable a lo largo de un intervalo de temperaturas bastante amplio. Para el sistema $\text{TiO}_2/\text{Y}^{3+}$ la fase anatasa del TiO_2 se logra estabilizar con la adición de 2% de Y^{3+} y ésta se mantiene sin cambio aún a temperaturas como 800 °C. Cuando el contenido de itrio es de 8% se forma una mezcla de las fases rutilo y anatasa del TiO_2 a bajas temperaturas y a 800 °C, empieza a manifestarse la formación de un compuesto estequiométrico; $\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{TiO}_2$.

Se estudió de manera somera y exploratoria el tema de la estructura de bandas electrónicas de nuestros óxidos metálicos. Para el sistema $\text{ZrO}_2/\text{Y}^{3+}$, se encontró que a 400 °C y 15% de Y^{3+} , se obtienen los óxidos con la menor anchura de banda prohibida, de tal manera que se les puede proponer como materiales con propiedades eléctricas, sobre todo semiconductoras, importantes. En el sistema $\text{TiO}_2/\text{Y}^{3+}$, al aumentar la temperatura de tratamiento de los materiales, hay un aumento paulatino de E_g hasta alcanzar valores máximos alrededor de 3.0 eV.

Las propiedades catalíticas de estos materiales fueron estudiadas utilizando como reacciones test las reacciones de descomposición de 2-propanol y de 2-butanol. En el sistema $\text{ZrO}_2/\text{Y}^{3+}$, el catalizador con mayor actividad catalítica, en ambas reacciones test, fue el de 15 % de itrio. Este compuesto, tiene la mayor área superficial que los dopados con

5 y 10%. Para $\text{TiO}_2/\text{Y}^{3+}$, la mayor actividad se obtiene cuando se adiciona 2% de Y^{3+} . En efecto, esta concentración permite la existencia del TiO_2 como la fase anatasa, la preferida cuando de propiedades catalíticas se trata.

Como una meta complementaria en este trabajo de investigación se sintetizaron y caracterizaron el hidróxido de itrio y óxido de itrio por: a).- técnicas de síntesis *sol-gel* (utilizando la *vía inorgánica no tradicional*). En esta parte se obtiene una solución coloidal de $\text{Y}(\text{OH})_3$, y posteriormente se obtiene el gel. Al calentar el gel $\approx 70^\circ\text{C}$, para eliminar el agua, se obtiene un polvo, que conserva las propiedades y características del gel. b).- también se sintetizó el hidróxido de itrio precipitando una solución acuosa de nitrato de itrio con una base fuerte. Al tratar los hidróxidos obtenidos por los métodos descritos a temperaturas superiores de 600°C se observa una contracción considerable de la red y se forma el óxido correspondiente.

Objetivos

El objetivo general de este trabajo está dirigido a la comprensión de la influencia de impurezas de itrio en los óxidos metálicos de ZrO_2 y TiO_2 .

- * Desarrollar *técnicas de síntesis sol-gel (por la vía inorgánica no tradicional)* confiables y eficientes para la obtención del óxido de itrio Y_2O_3 , a).- con una pureza superior a la de los compuestos de ese tipo encontrados comercialmente y b).- en cantidad suficiente para permitir estudios posteriores de sus propiedades y utilización.
- * Sintetizar materiales de ZrO_2 y de TiO_2 , dopados con itrio por vía tradicional a partir de los alcóxidos metálicos correspondientes. Para el sistema $\text{ZrO}_2/\text{Y}^{3+}$ los porcentajes serán de 5, 10 y 15 % mientras que para el sistema $\text{TiO}_2/\text{Y}^{3+}$ 2 y 8%.
- * Determinar las propiedades catalíticas de ambos sistemas, respecto a las reacciones test de descomposición, tanto de 2-propanol como de 2-butanol.

Introducción

La búsqueda de nuevos materiales con mejores propiedades tanto catalíticas⁽¹⁾, dieléctricas⁽²⁾, ópticas⁽³⁾, cerámicas⁽⁴⁾ entre otros puntos de interés, ha sido uno de los temas de investigación más importantes de la última década. Se ha encontrado que estos nuevos materiales son muy útiles para cualquiera de las aplicaciones antes mencionadas⁽⁵⁾. Por ejemplo en procesos catalíticos se utilizan, frecuentemente, nuevos materiales como catalizadores. Para esta aplicación, es necesario que los materiales, sean homogéneos, selectivos, resistentes al envenenamiento y tener la posibilidad de disminuir el costo de producción. Por otro lado los ingenieros mecánicos utilizan materiales que sean resistentes a temperaturas altas, con el fin de que los motores de reacción puedan funcionar más eficientemente. Los ingenieros electrónicos buscan nuevos materiales para conseguir que los dispositivos electrónicos puedan operar a mayor velocidad y alta temperatura. Los ingenieros aeroespaciales tratan de descubrir materiales con mayores relaciones resistencia-peso para utilizarlos en aviones y vehículos espaciales. Lo dicho anteriormente son algunos ejemplos que justifican la búsqueda de nuevos y optimizados materiales de utilidad práctica, haciendo que la búsqueda de nuevos materiales progrese continuamente. Recientemente se han desarrollado varias técnicas, para producir mejores materiales, entre las cuales se encuentra el Proceso Sol-Gel^(6, 7), siendo éste muy útil, debido a la gran facilidad que posee de controlar las propiedades tanto estructurales como catalíticas desde la primera etapa de la síntesis.

El método sol-gel ofrece muchas ventajas comparadas con las rutas convencionales⁽⁸⁾ para preparar materiales, entre ellas:

‡ Se pueden obtener fácilmente sistemas multicomponentes homogéneos mezclando las soluciones de los precursores moleculares^(9, 10).

‡ Se requieren temperaturas substancialmente más bajas que las usadas en las técnicas convencionales para preparar vidrios y cerámicas⁽¹¹⁾.

‡ Los soles y geles obtenidos permiten la formación de fibras⁽¹²⁾ y películas.

Estas ventajas se deben a que las reacciones que se llevan a cabo en el proceso sol-gel, para la obtención de óxidos metálicos, se efectúan en fase fluida líquida y temperaturas mucho más bajas, a las necesarias en las técnicas convencionales, mientras que en las técnicas convencionales son partículas sólidas las que participan y generalmente se requieren altas temperaturas. Por lo tanto la pureza y homogeneidad de los materiales de partida, así como la de los obtenidos finalmente serán mucho más elevadas en el proceso sol-gel. Esto se hace evidente si notamos que la mezcla de los iones componentes en solución se lleva a cabo en una escala de ≈ 0.5 nm mientras que la observada en partículas sólidas es de $\approx 5 \times 10^3$ nm. Así se tiene una distancia de acercamiento del orden de 10^4 - 10^5 más pequeña en el caso sol-gel. Esto explica porqué el proceso sol-gel ha sido aceptado por muchos científicos y la atención tecnológica que se le ha otorgado durante las últimas décadas.

La química del proceso sol-gel está basada en la hidrólisis y condensación de precursores moleculares. Estas reacciones de hidrólisis y condensación se han estudiado mucho para los precursores que dan lugar a la sílice; sin embargo, son escasos los datos disponibles, para estas mismas reacciones, en otros precursores de óxidos metálicos. En la literatura se han descrito dos rutas diferentes para llevar a cabo el proceso sol-gel, dependiendo de si el precursor es una sal inorgánica en solución acuosa o un compuesto metal orgánico⁽¹³⁻¹⁷⁾ específicamente un alcóxido metálico.

Es bien sabido que durante la síntesis de materiales por el método sol-gel es posible agregar de manera simple iones metálicos ó especies moleculares en pequeñas cantidades, las cuales actúan como agentes dopantes; con ésto es posible modificar de manera sencilla las propiedades del óxido, y por lo tanto obtener materiales con diferentes propiedades.

Por otro lado se ha demostrado ampliamente que los óxidos inorgánicos, M_xO_y , mezclados íntimamente con un ion metálico como dopante tienen características que se diferencian significativamente de los sólidos sin dopar⁽¹⁸⁻²²⁾. Como ejemplo, de óxidos dopados, podemos mencionar que la adición de itrio al óxido de circonio, estabiliza la fase tetragonal de éste incluso a bajas temperaturas. El óxido de circonio ZrO_2 dopado con itrio Y_2O_3 se utiliza en la catálisis debido a que es muy activo y estable en la reacción de acoplamiento oxidativo de metanol a temperaturas altas⁽²³⁾. Otro ejemplo importante y de interés es el del óxido de titanio impregnado con diferentes agentes dopantes, para mejorar sus propiedades ya sea químicas o físicas.

Las cerámicas basadas en óxido de circonio, ZrO_2 , representan una clase de materiales que poseen alta resistencia y dureza. Estos materiales son utilizados como aislantes y componente estructural (automotriz) en motores diesel adiabáticos⁽²⁴⁾ y en otro tipo de aplicaciones industriales investigadas recientemente⁽²⁵⁾. La primera razón para el uso de cerámicas de ZrO_2 , en aplicaciones de ingeniería, se debe a su baja conductividad térmica (buen aislante), alta expansión térmica entre otras propiedades.

El óxido de circonio puro (ZrO_2) presenta tres tipos de estructura cristalinas: monoclinica, tetragonal y cúbica, Figura 1. La fase monoclinica es termodinámicamente estable a temperaturas menores de 1100 °C. La fase tetragonal existe en el intervalo de temperatura de 1100-2370 °C y la fase cúbica se encuentra a temperaturas mayores de 2370 °C y hasta 2680 °C, temperatura a la cual funde⁽²⁶⁾. A causa de las transformaciones de fase en el ZrO_2 puro este material no puede ser utilizado en materiales refractarios que requieran altas temperaturas debido a la capacidad de mantener la estructura íntegra de un componente sujeto a ciclos de calentamiento y enfriamiento.

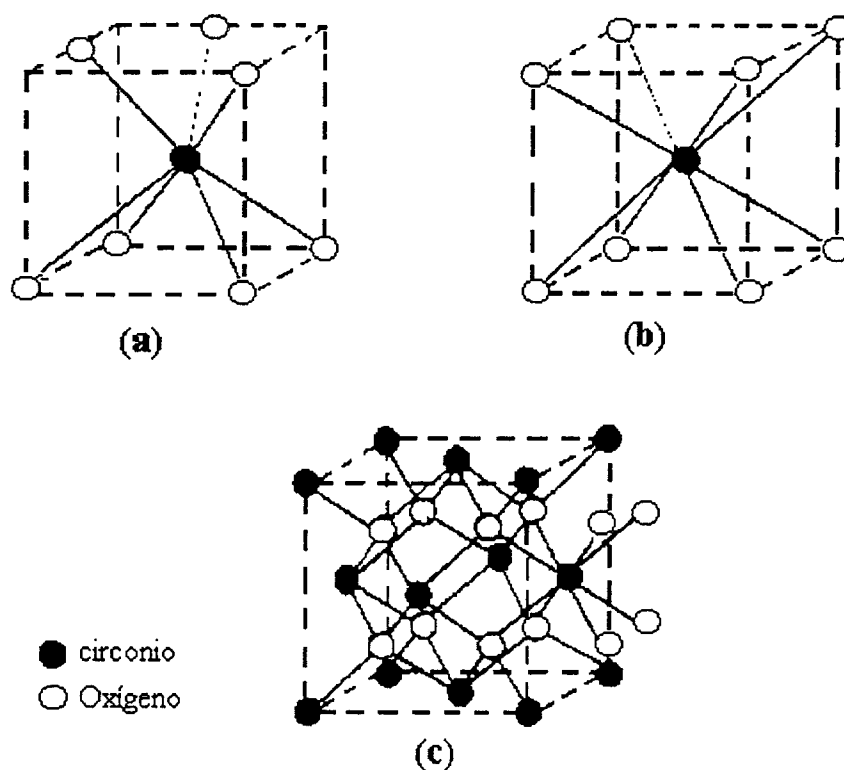


Figura 1. Estructuras cristalinas del ZrO_2 (a) monoclinica, (b) tetragonal (c) cúbica.

La fase tetragonal del ZrO_2 no se obtiene a temperatura ambiente, sin embargo se ha encontrado que existe una forma tetragonal metaestable a temperatura ambiente si ésta se prepara por precipitación de alguna de sus sales en solución acuosa, o por calcinación de sales a bajas temperaturas. Esta estructura cristalina preparada por estos métodos es estable en el intervalo de 450-500 °C. Por otro lado, el tamaño de partícula de la fase tetragonal metaestable depende del pH de precipitación del hidróxido de circonio. Controlando el pH, temperatura al inicio de cristalización y temperatura de calcinación se puede seguir la evolución de la transformación de la fase tetragonal a la fase monoclinica^(27, 28). Este mismo tipo de sólidos se ha obtenido en aerogeles a partir de n-própóxido de circonio en n-butanol, consiguiéndose grandes áreas para estos materiales (130 m²/g a 773 K) y a la vez

estabilizando la fase tetragonal a bajas temperaturas⁽²⁹⁾. El seguimiento del cambio de fase tetragonal a monoclinica en función de la temperatura fue hecho por difracción de RX. Se ha escrito mucho acerca de la baja estabilidad que tiene la fase tetragonal de ZrO_2 a temperatura ambiente, sin embargo se ha demostrado que la adición de impurezas que actúen como agente dopante ayudan a la estabilidad de esta fase incluso a bajas temperaturas, dicha impureza puede ser Y^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} y Ce^{4+} ^(30, 31) con diferentes valencias y radio de catión, ya que modifican la constante de fuerza de los enlaces. En caso particular, se ha estudiado la transición de la fase tetragonal a monoclinica del óxido de circonio puro o dopado con $\text{Y}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ ⁽³²⁻³⁶⁾. Cuando el óxido de circonio se dopa con cerio el cambio de valencia de Ce^{4+} a Ce^{3+} es importante en la estabilización de fases^(37, 38), en este caso particular existe un punto de interés de investigar la existencia o no del compuesto de $\text{Ce}_2\text{Zr}_3\text{O}_{10}$, el cual puede ser causante de fase presente en el ZrO_2 ⁽³⁹⁾. Hirata y colaboradores⁽⁴⁰⁾, estudiaron la transición de fase tetragonal a monoclinica del ZrO_2 dopado con 12% de CeO_2 , con tamaño del grano de 1 mm, y demostraron por espectroscopía a bajas temperaturas que se puede detectar los modos B_u y A_u a 580 y 710 cm^{-1} debidas a la transición de fase; estos estudios los reforzaron haciendo estudios de DRX a bajas temperaturas.

También se ha estudiado que la adición de CaO , forma una nueva fase con el ZrO_2 después de calentar a 1600 °C. El diagrama de fases, Figura 2, muestra que a una concentración de aproximadamente 15% en mol de CaO , la nueva fase, conocida como óxido de circonio estabilizado con óxido de calcio, aparece sola y permanece estable hasta la adición de 28 % en mol de CaO . A concentraciones más elevadas se forma otra fase nueva, CaZrO_3 . Si los iones Ca^{2+} se sitúan en las posiciones del Zr^{4+} , se crean vacante en la subred de O^{2-} para conservar la electroneutralidad de la red: así por cada ion Ca^{2+} admitido en la estructura se crea una vacante aniónica. Las grandes proporciones de CaO significan que tales óxidos tienen un enorme defecto en población de oxígeno dentro de la estructura. En consecuencia, los materiales son excepcionalmente buenos conductores rápidos de

aniones O^{2-} . El óxido de circonio estabilizado con calcio se utiliza como sensores de oxígeno, los cuales se basan en una celda electroquímica específica. El ZrO_2 dopado con itrio, es muy activo y estable en la reacción de acoplamiento oxidativo de metanol a temperaturas altas⁽⁴¹⁾.

El dióxido de titanio se presenta en la naturaleza en tres formas cristalinas anatasa, brookita y rutilo, Figura 3; la fase anatasa es estable a temperaturas menores de 700 °C. En las tres estructuras cada átomo de titanio está unido a seis átomos de oxígeno casi equidistantes y cada átomo de oxígeno esta enlazado con tres átomos de titanio.

El dióxido de titanio puro y estequiométrico presenta propiedades dieléctricas, debido a ésto, tiene poco uso práctico en dispositivos electrónicos. Sin embargo, si se varía la estequiometría de este material o se introducen impurezas, puede presentar propiedades semiconductoras, que dependen principalmente de la densidad de efectos puntuales, estructurales o de la cantidad de impureza presente en el material, lo que hace que el compuesto pueda ser usado en la elaboración de dispositivos fotoeléctricos, fotoceldas, electrodos electrocrómicos etc.

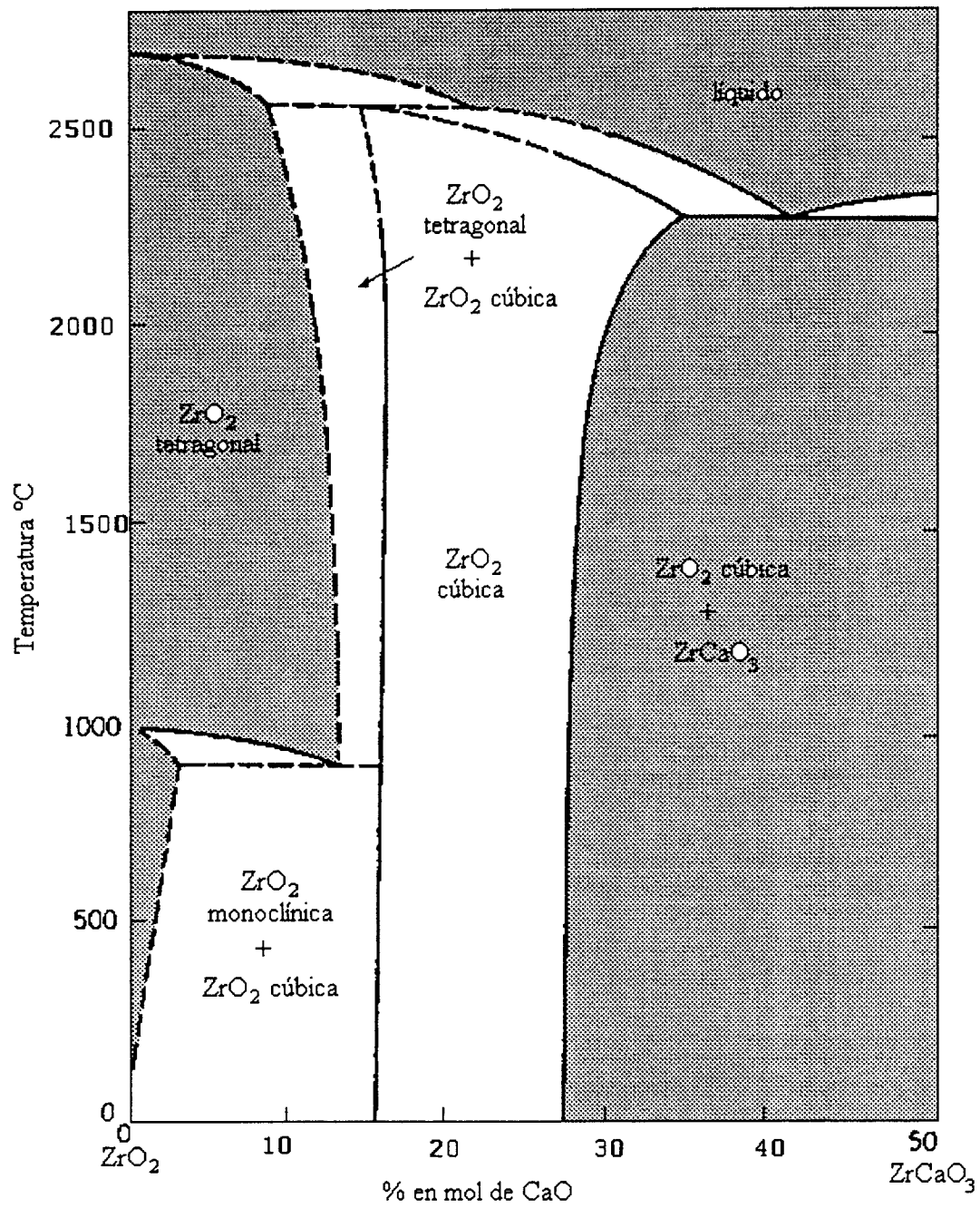


Figura 2. Diagrama de fases del sistema ZrO_2 - CaO .

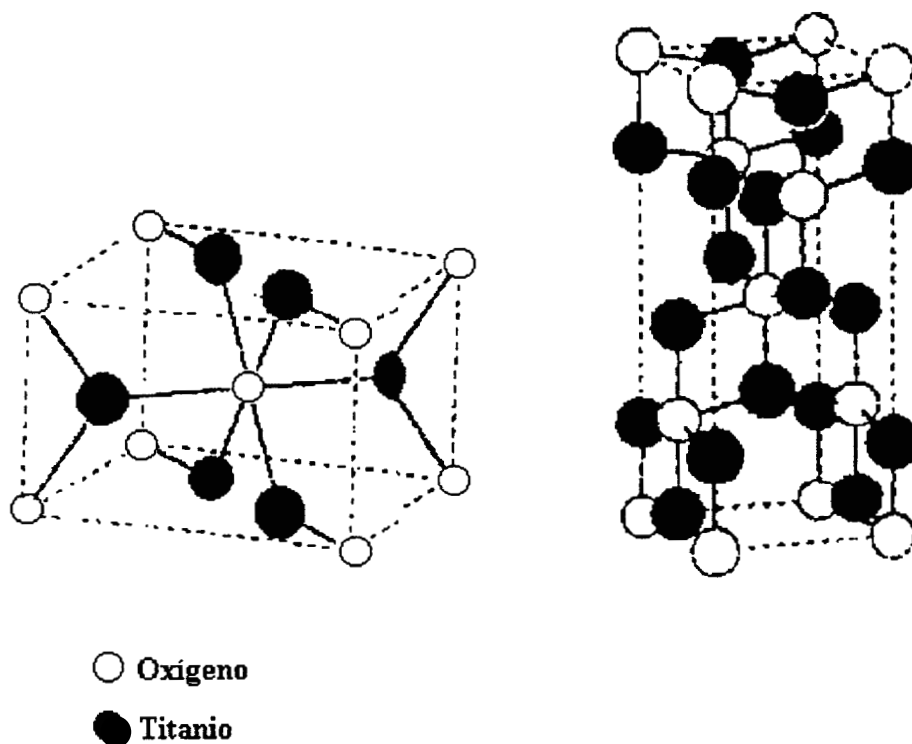


Figura 3. Estructuras cristalinas del TiO_2 (a) anatasa (b) rutilo.

El interés de esta tesis consistió principalmente en conocer:

1. El efecto que causa sobre la estructura cristalina, la adición de itrio a diferentes óxidos metálicos M_xO_y ($\text{M} = \text{Zr}$ y Ti), cuando la adición del itrio se logra utilizando el proceso sol-gel y soluciones acuosas de Y^{3+} .
2. Estudiar, entre las numerosas aplicaciones previsibles para nuestros sistemas, las catalíticas.

CAPITULO I ANTECEDENTES

I. 1. Método Sol - Gel.

El método sol-gel consiste fundamentalmente en reacciones de hidrólisis y condensación que se llevan a cabo de manera consecutiva⁽⁴²⁾. Para la obtención de óxidos metálicos, utilizando el método sol-gel, se puede partir de precursores inorgánicos (sales inorgánicas) u orgánicos (alcóxidos metálicos). El método sol-gel consiste básicamente en la formación de redes sólidas, compuestas por elementos inorgánicos y orgánicos por medio de una reacción química. La solución inicial que se utiliza en el proceso sol-gel se llama sol. El sol se define como una dispersión, en medio fluido líquido, de oligómeros de tamaño demasiado pequeño para ser vistos, pero detectables por efecto Tyndall, y que no alcanza todavía un peso molecular lo suficientemente elevado como para gelar o precipitar en solución de óxidos hidratados⁽⁴³⁾.

Las reacciones que se llevan a cabo, para la obtención de óxidos metálicos, empleando el proceso sol-gel, son en fase fluida líquida, a temperaturas relativamente bajas, mientras que en las técnicas convencionales a alta temperatura son partículas sólidas las que participan e incluyen generalmente los pasos de calentamiento y fusión de las partículas.

La reacción de hidrólisis de iones metálicos⁽⁴⁴⁻⁴⁶⁾ consiste en un ataque nucleofílico del oxígeno del agua sobre el átomo metálico de una sal inorgánica. Esta reacción de hidrólisis se ha demostrado utilizando agua marcada con ¹⁸O, como se ejemplifica en la siguiente reacción.





Como se puede observar la molécula de alcohol producida en la reacción no contiene este isótopo

Para tratar de analizar la relación entre la carga del catión y el pH de solución se puede emplear el Modelo de Cargas Parciales el cual proporciona un avance en esta dirección. Este modelo puede ser aplicado tanto a precursores inorgánicos como metal-orgánicos, permitiendo calcular la distribución de carga parcial de cualquier complejo y por consiguiente estimar su reactividad química. Por esta razón es importante mencionar los principios del modelo.

I. 2. Modelo de Cargas Parciales.

El modelo de cargas parciales permite el cálculo de la distribución de carga de algunos complejos. Este modelo puede ser usado para calcular la magnitud de transferencia de carga entre los ligandos (oxo, hidroxilo y/o acuoso) y el catión M^{z+} . Los principios de este modelo son los siguientes, cuando dos átomos se combinan existe una transferencia de carga y cada átomo adquiere una carga parcial positiva o negativa δ_i . La electronegatividad de un átomo está dado por:

$$\chi_i = \chi_i^* + \eta_i \delta_i$$

donde χ_i^* es la electronegatividad del átomo neutro y $\eta_i = 1.36\sqrt{\chi_i^*}$, podemos escribir esta ecuación como

$$\delta_i = (\chi_i - \chi_i^*) / \eta_i$$

donde:

$$\chi = \sum \chi_i = (\sum p_i \sqrt{\chi_i^*} + 1.36 z) / (\sum p_i / \sqrt{\chi_i^*})$$

Este modelo se utiliza para describir reacciones químicas involucradas en el proceso sol-gel y provee una guía útil para describir reacciones de polimerización inorgánica. Para un análisis cuantitativo del modelo se considera que en las reacciones de sustitución nucleofílica (S_N) el sustituyente con la carga parcial negativa más grande, δ^- es el nucleófilo, y el sustituyente con la carga parcial positiva más grande, δ^+ , es el nucleófilo, también llamado grupo saliente. Las reacciones nucleofílicas se terminan en el momento en el que el nucleófilo más fuerte adquiere una carga parcial mayor o igual a cero, $\delta \geq 0$.

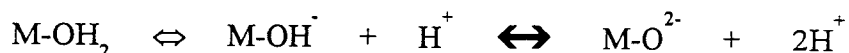
Precursores empleados en el método sol-gel.

Los precursores empleados en el proceso sol-gel son de dos tipos:

- a) Soluciones acuosas de compuestos inorgánicos.
- b) Alcóxidos metálicos.

I. 3. Precursores inorgánicos (Diagrama de carga - pH).

Uno de los caminos simples para la preparación de un gel es utilizando soluciones de sales inorgánicas; en este tipo de soluciones el catión, M^{z+} , es solvatado por moléculas de agua dipolares. Los enlaces $M-OH_2$ se forman cuando ocurre una transferencia de un electrón situado en el orbital de la molécula de agua hacia orbitales d desocupados del catión. Esta transferencia debilita el enlace O-H según la siguiente reacción⁽⁴⁷⁾.



Este equilibrio depende principalmente de la carga z^+ , del catión, y el pH de la solución como se puede observar en la Figura 4. El diagrama carga - pH puede darnos una

idea de que tipo de complejo se forma. El resultado se puede comparar con los datos que se obtienen utilizando el Modelo de Carga Parcial.

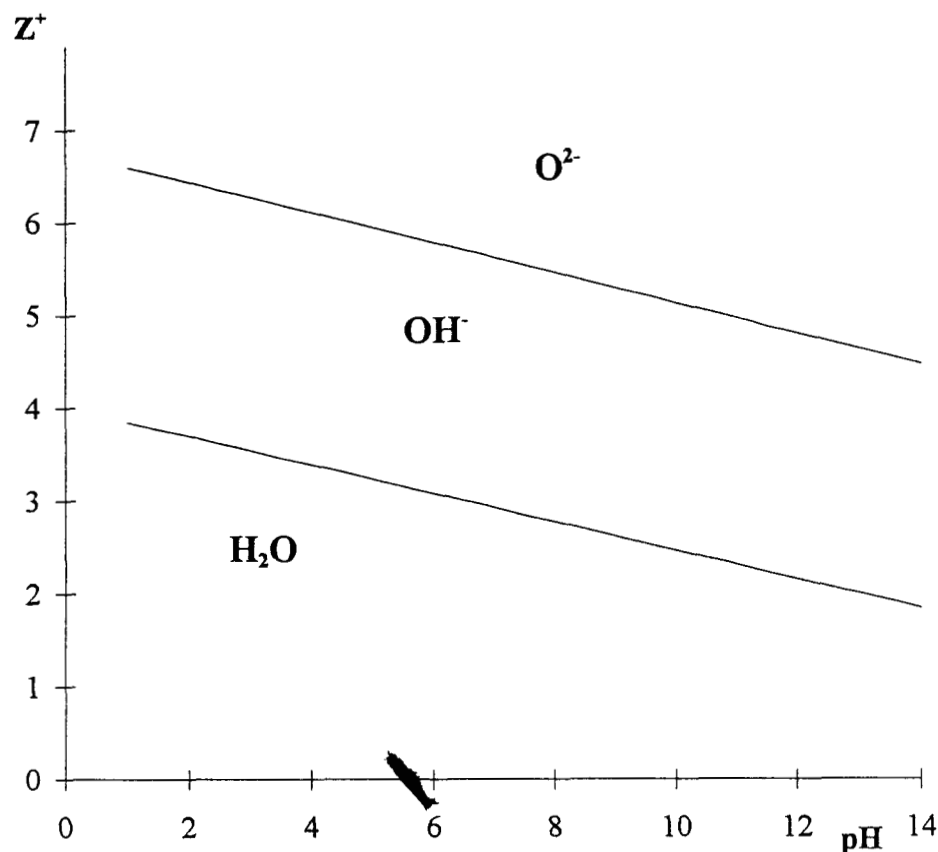


Figura 4. Diagrama de "pH vs carga".

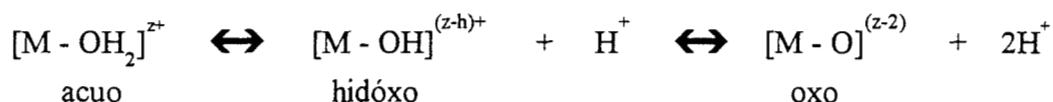
Como se puede ver en la Figura 4 existen tres zonas predominantes, "acuo", $[M(OH_2)_N]^{z+}$, "hidroxo", $[MO_NH_{2N-h}]^{(z-h)+}$ y "oxo" $[MO_N]^{(2N-z)-}$. Este diagrama muestra que los cationes con baja carga ($z < +4$) dan origen a la formación de complejos acuo-hidroxo y/o hidroxo sobre todo en el intervalo de pH (0-14), mientras que los cationes con carga alta ($z > +5$) forman complejos oxo-hidroxo y/o oxo sobre el mismo intervalo de pH; finalmente, los cationes tetravalentes ($z=4$) se encuentran en una zona intermedia y dependiendo del pH pueden formar cualquiera de los complejos posibles.

I. 4. Hidrólisis de cationes metálicos.

En solución acuosa el catión M^{z+} queda solvatado con moléculas de agua de acuerdo a la siguiente reacción:



Para iones de metales de transición esta solvatación conduce a la formación de enlaces parcialmente covalentes, por la transferencia parcial de la carga electrónica del orbital molecular lleno, tipo $3a_1$, de la molécula de agua hacia los orbitales vacíos del ion metálico. Debido a que la carga parcial positiva alrededor del hidrógeno aumenta el enlace O-H se debilita causando una mayor acidez del H_2O como ligando que como H_2O libre. Dependiendo de la magnitud de la transferencia electrónica se establecen los siguientes equilibrios definidos como hidrólisis:



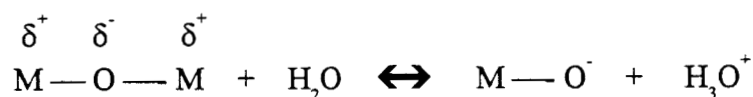
La ecuación anterior define los tres tipos de ligandos, acuo, hidroxio y oxo, que pueden presentarse en medios acuosos no complejantes.

Si N representa el número de moléculas de agua covalentes unidas al catión M^{z+} podemos escribir la fórmula de cualquier precursor como $[MO_N H_{2N-h}]^{(z-h)+}$ donde h representa la relación molar de hidrólisis, $h = [H_2O]/[M]$, y N el número de coordinación de moléculas de agua alrededor de M . Cuando $h=0$ estamos hablando de un precursor “acuo-ion”, $[M(OH_2)_N]^{z+}$, si $h=2N$, se trata de un “oxo-ion”, $[MO_N]^{(2z-2)}$ y finalmente si

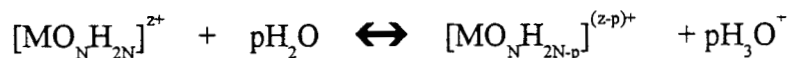
$0 < h < 2N$, el precursor puede ser un complejo oxo-hidroxo $[\text{MO}_x(\text{OH})_{N-x}]^{(N+x-z)}$ ($h > N$), un complejo acuo-hidroxo $[\text{M}(\text{OH})_h(\text{OH}_2)_{N-h}]^{(z-h)+}$ ($h < N$) o un complejo hidroxo $[\text{M}(\text{OH})_N]^{(N-z)-}$ ($h = N$).

La hidrólisis se puede realizar bajo condiciones ácidas o básicas:

En condiciones ácidas, la hidrólisis espontánea está limitada por la reacción de rompimiento del enlace O-H debida al poder de polarización del ion metálico M:



esto sucede siempre y cuando se mantenga la condición $\delta(\text{OH}) > 0$ en el precursor $[\text{MO}_N\text{H}_{2N-p}]^{(z-p)+}$, de acuerdo con la reacción:



La condición limitante $\delta(\text{OH}) = 0$ conduce a las siguientes ecuaciones:

electronegatividad media: $\chi = \chi(\text{OH}) = 2.71$

conservación de carga:
$$p = \frac{z - n\delta(\text{H}) - \delta(\text{M})}{1 - \delta(\text{H})}$$

Las cargas parciales $\delta(\text{H})$ y $\delta(\text{M})$ se pueden calcular de acuerdo con el Modelo de Cargas Parciales⁽⁴⁸⁾, como sigue:

$$p = 1.45z - 0.45N - 1.07(2.71 - \chi_M^0) / \sqrt{\chi_M^0}$$

esta relación indica que el número de protones eliminados depende de la carga, del número de coordinación y de la electronegatividad de M.

Cuando se aplica la relación anterior, se pueden presentar tres casos:

- i) Cuando $p = 0$ ($2N-p = 2N$) el precursor $[M(OH_2)_N]^{z+}$ no presenta ningún carácter ácido. Una base como OH^- debe ser agregada para iniciar la hidrólisis. Ejemplo de esto son los cationes Ag^+ y Mn^{2+} .
- ii) Si $p > 2N$, ($2N-p < 0$) el precursor $[MO_N]^{(2N-z)}$ no presenta ningún comportamiento básico y en solución acuosa no puede ser protonado por H_3O^+ . El óxido RuO_4 es ejemplo típico de este caso.
- iii) $0 < p < 2N$, ($0 < 2N-p < 2N$) bajo condiciones ácidas, dos especies correspondiendo a $h=E(p)$ y $h=E(p+1)$ están en equilibrio, donde $E(p)$ indica la parte entera de p . Ejemplos típicos son Cr(VI), V(V) y Ti(IV).

Algunos ejemplos que representan a los incisos anteriores se encuentran en la Tabla 1:

Tabla 1. Precursores inorgánicos en condiciones ácidas.

M	z	N	χ^*_M	2N-p	
Ru	+8	4	1.78	-1.1	$[RuO_4]^+$
Mn	+7	4	1.63	0.5	$[MnO_4]/[MnO_3(OH)]^+$
Cr	+6	4	1.59	2.1	$[CrO_2(OH)_2]^+/[CrO(OH)_3]^+$
V	+5	6	1.56	8.4	$[VO_2(OH_2)_4]^+/[VO(OH)(OH_2)_4]^{2+}$
Ti	+4	6	1.32	10.2	$[TiO(OH_2)_5]^{2+}/[Ti(OH)(OH_2)_5]^{3+}$
Zr	+4	8	1.29	15.1	$[Zr(OH)(OH_2)_7]^{3+}/[Zr(OH_2)_8]^{4+}$
Mn	+2	6	1.63	12.7	$[Mn(OH_2)_6]^{2+}$
Ag	+1	2	1.68	4.3	$[Ag(OH_2)_2]^+$

Bajo condiciones básicas, la reacción está controlada por el rompimiento del enlace M-O debido al bajo poder de polarización del precursor $[\text{MO}_N\text{H}_{2N-q}]^{(z-q)+}$.



Esta reacción de hidrólisis se lleva a cabo cuando $\delta(\text{OH}) = -1$ en $[\text{MO}_N\text{H}_{2N-q}]^{(z-q)+}$ donde $2N-q$ corresponde al número de protones que no se pueden eliminar a pH muy alto. Del Modelo de Cargas Parciales tenemos:

$$q = 1 + 1.25z - 0.92(2.49 - \chi_M^0 / \sqrt{\chi_M^0})$$

Aquí, podemos considerar dos casos:

- i) Si $q > 2N$ ($2N-q < 0$) la forma más básica de M es un oxo-ion $[\text{MO}_N]^{(2N-z)-}$. Podemos mencionar como ejemplos a Ru(VIII) y Mn(VII).
- ii) Cuando $0 < q < 2N$ ($0 < 2N-q < 2N$) dos especies correspondiendo a $h=E(q)$ y $h=E(q+1)$ están en equilibrio a pH muy alto. Estas pueden ser complejos oxo-hidroxo de V(V), Ti(IV), Zr(IV) o complejos acuo-hidroxo de Mn(II) y Ag(I).

En la tabla 2 se representan algunos ejemplos.

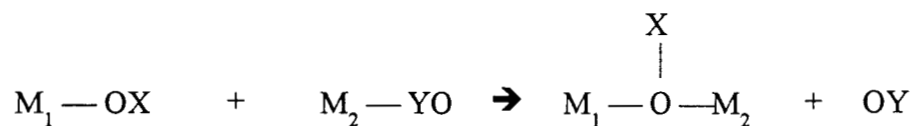
Tabla 2. Precursores inorgánicos en condiciones básica.

M	z	N	χ^*_M	2N-p	
Ru	+8	5	1.78	-0.5	$[\text{RuO}_5]^{2-}$
Mn	+7	4	1.63	-1.1	$[\text{MnO}_4]^-$
Cr	+6	4	1.59	0.2	$[\text{CrO}_4]^{2-}/[\text{CrO}_3(\text{OH})]^+$
V	+5	4	1.56	1.4	$[\text{VO}_3(\text{OH})]^{2-}/[\text{VO}_2(\text{OH}_2)]^-$
Ti	+4	5	1.32	5.0	$[\text{MO}(\text{OH})_4]^{2-}/[\text{M}(\text{OH})_5]^-$
Zr			1.29		
Mn	+2	3	1.63	3.1	$[\text{Mn}(\text{OH})_3]/[\text{Mn}(\text{OH})_2(\text{OH})_2]^+$
Ag	+1	2	1.68	2.3	$[\text{Ag}(\text{OH})_2]/[\text{Ag}(\text{OH})(\text{OH}_2)]^+$

I. 5. Condensación de iones metálicos.

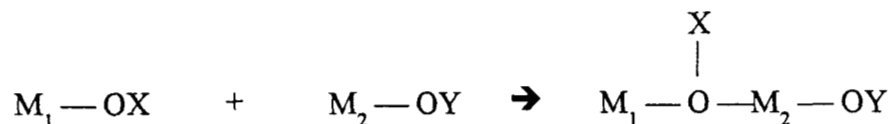
La condensación en soluciones acuosas puede ocurrir a través de dos mecanismos nucleofílicos simples dependiendo del número de coordinación, N.

- i) Cuando se tiene el número de coordinación N preferido la condensación se efectúa por reacción de sustitución nucleofílica (S_N).



Donde OX es el grupo entrante y OY representa el grupo saliente. En estas condiciones no hay un aumento en el número de coordinación.

- ii) Si la coordinación preferida no se satisface en el precursor molecular, la condensación se realiza vía reacciones de adición nucleofílicas (A_N).



Donde hay un aumento en N si el grupo OY no se elimina.

En soluciones acuosas se consideran tres precursores: acuo, hidroxio y oxo. Esto concuerda con el diagrama de carga - pH mostrado en la Figura 4.

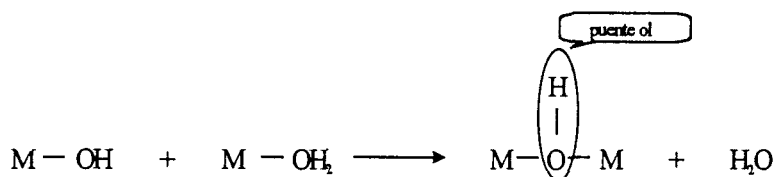
De acuerdo con el modelo de cargas parciales se puede concluir lo siguiente:

- i) Los ligandos oxo contenidos en oxi-iones $[MO_N]^{(2N-z)-}$, especies que predominan en la zona de alta z y alto pH son buenos nucleófilos ($\delta(O) < 0$), pero no son buenos nucleófugos es decir no son buenos grupos salientes que requieren cargas parciales mayores que 0. Por consiguiente la condensación se lleva a cabo sólo por reacciones de adición y cuando menos una de las especies reaccionantes es coordinativamente insaturada, es decir que $N < z$.
- ii) Los ligandos acuo en acuo-iones $[M(OH_2)_N]^{z+}$, especie predominante en la zona de bajo pH, y baja z son buenos grupos nucleófugos, $\delta(H_2O) > 0$, pero no son buenos nucleófilos y por lo tanto la condensación no se efectúa ya que no hay grupos atacantes.
- iii) Los hidroxio-iones tienen valores de pH y de z intermedios poseen buenos grupos nucleófilos (O ó OH) y buenos grupos nucleófugos (H_2O ó OH). La condensación se efectúa tan pronto como un OH está presente en la esfera de coordinación de M. En el diagrama carga-pH, Figura 4, se ve que en general es necesario situarse en la zona hidroxio para generar especies condensadas (con la excepción de precursores

coordinativamente insaturados). Esto se hace por la adición de una base o de un agente oxidante a acuo-iones o por la adición de un ácido o de un agente reductor a oxi-iones.

I. 5. 1 Condensación vía olación.

En la reacción de condensación vía olación se origina la formación de puentes hidroxilo llamados también “ol”⁽⁴⁹⁾ entre dos centros metálicos. El intermediario que se genera en la cadena del polímero, cuando se realiza esta reacción, es M - OH - M.



Esta reacción se realiza por un mecanismo S_N , en la cual M - OH es el nucleófilo y H_2O es el nucleófilo, o grupo saliente Ardon sugiere que la olación ocurre vía intermediario de reacción involucrando ligandos H_3O_2 . En la Figura 5 se representa algunos ejemplos de reacciones que se realizan vía olación y que producen intermediarios que forman puentes ol^(50, 51).

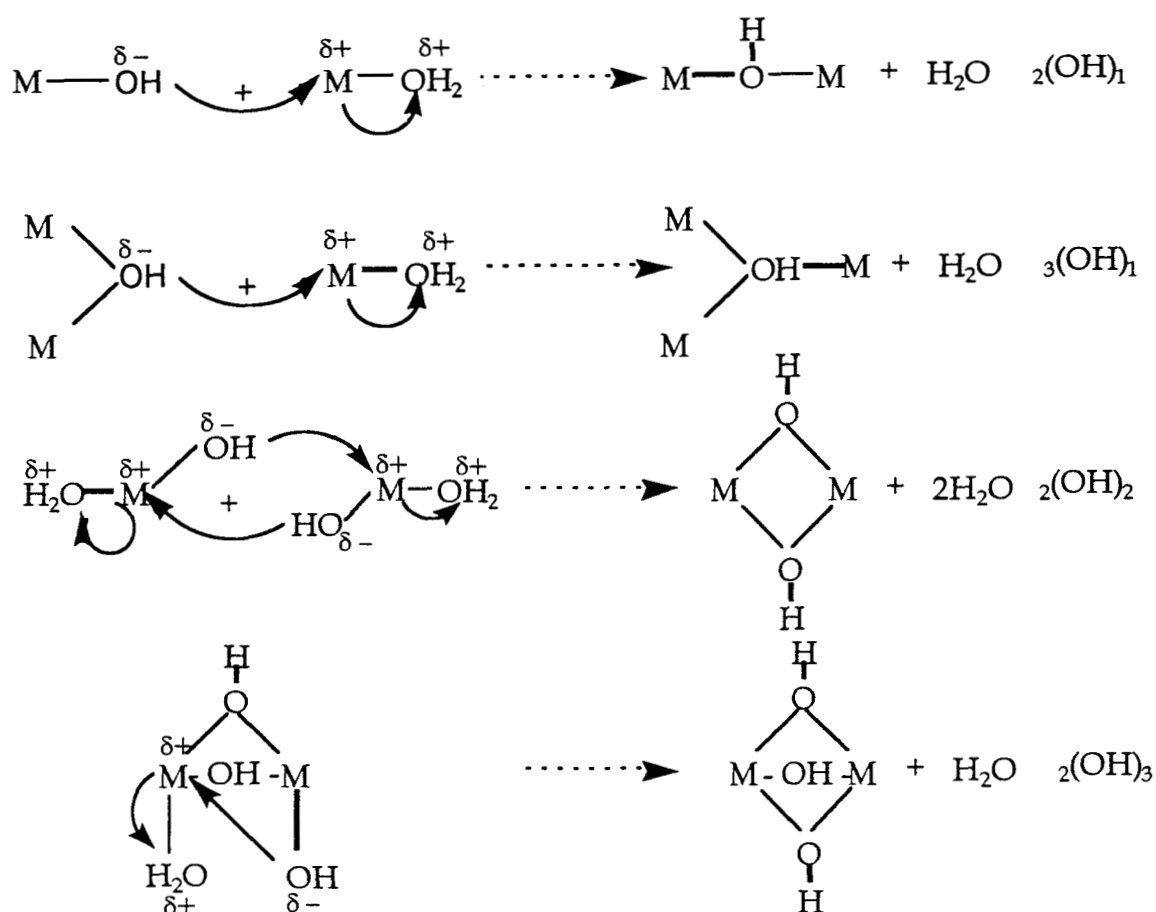


Figura 5. Diferentes tipos de puentes OH.

En la Figura 5 observamos los diferentes tipos de puentes OH que se pueden presentar, de acuerdo con Baran⁽⁵²⁾, estos puentes se simbolizan $_x(\text{OH})_y$, donde "x" representa el número de átomos del metal, M, unidos por un puente "ol" mientras que "y" es el número de puentes entre estos x centros metálicos. En todos los casos, de la Figura 5, el ligando acuo puede ser removido por la esfera de coordinación. Y puesto que H_2O es el grupo nucleófilo saliente y se sabe que la cinética de la olación está conectada con la configuración electrónica de $\text{M}^{(53)}$ y la labilidad respecto a disociación del ligando acuo^(54, 55) Eigen, muestra que al disminuir la carga de M^{n+} y al aumentar su radio, aumenta en consecuencia la velocidad de la reacción de olación, como se puede apreciar en la Figura 6.

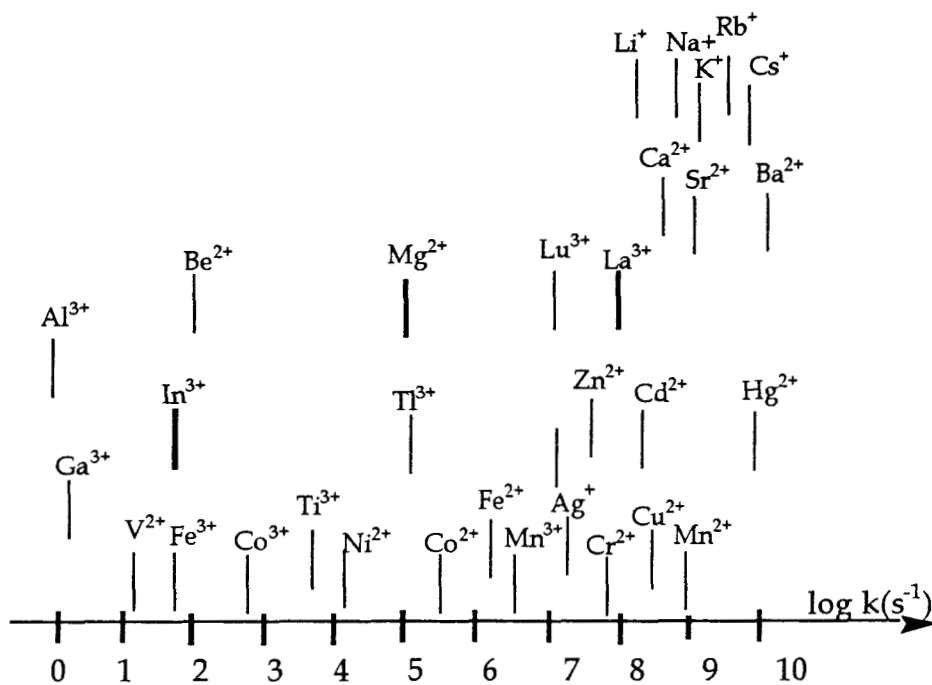
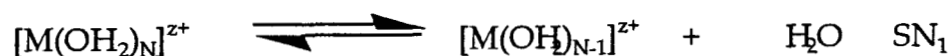


Figura 6. Representación esquemática de la velocidad de olación.

La olación se detiene cuando $\delta(\text{OH}) \geq 0$ en una reacción que procede por un mecanismo S_{N} . Al irse eliminando progresivamente los ligandos nucleofílicos acuosos, el valor de $\delta(\text{OH})$ se va haciendo menos negativo, acercándose a cero. Dependiendo del poder nucleófilo del precursor la condensación en ciertos intervalos de pH está limitada a formar dímeros (Mn^{2+} , VO^{2+} , Fe^{3+} , Ti^{3+} , Cu^{2+}) o tetrameros (Zr^{4+} , Hf^{4+} , Co^{3+}). La estructura de algunas policondensationes de metales de transición formados vía olación se muestran en la Figura 7.

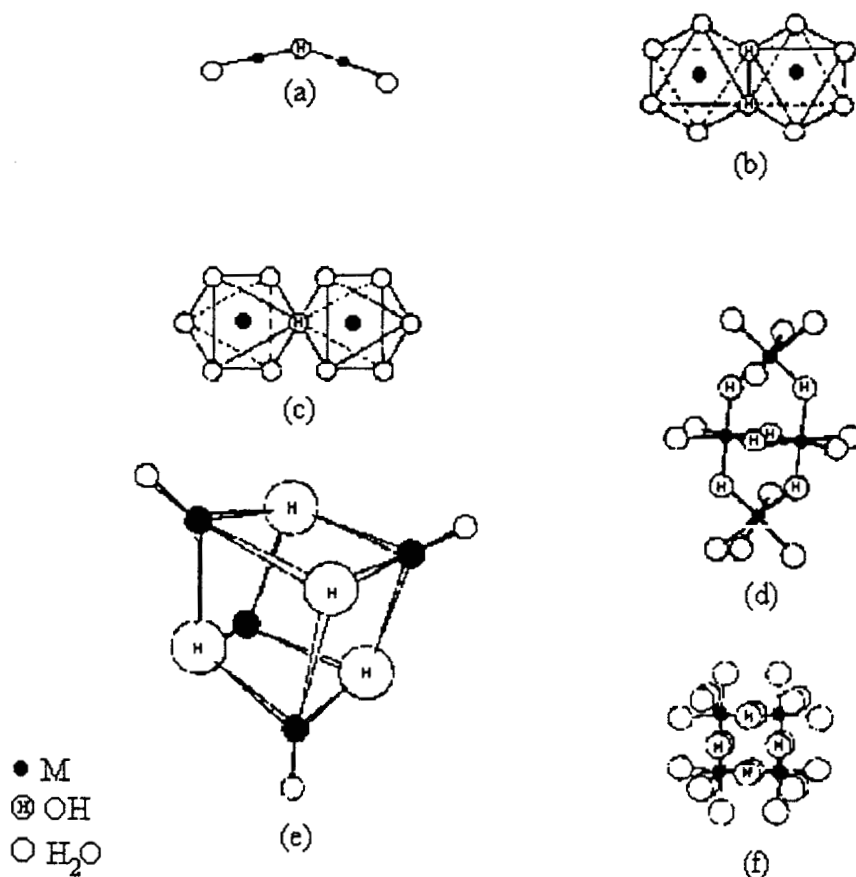


Figura 7. Estructura de algunos policationes de metales de transición formados vía polimerización (a) $[M_2(OH)(OH_2)_x]^{3+}$, $M = Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}$, (b) $[M_2(OH)_2(OH_2)_x]^{(2x-2)+}$, $M = VO^{2+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}, Ti^{3+}, Cu^{2+}$, (c) $[Cr_2(OH)(OH_2)_{10}]^{5+}$, (d) $[M_4(OH)_6(OH_2)_{12}]^{6+}$ $M = Cr^{3+}, Co^{3+}$, (e) $[M_4(OH)_4(OH_2)_4]^{4+}$ $M = Co^{2+}, Ni^{2+}$, (f) $[M_4(OH)_8(OH_2)_{16}]^{8+}$ $M = Zr^{4+}, Hf^{4+}$.

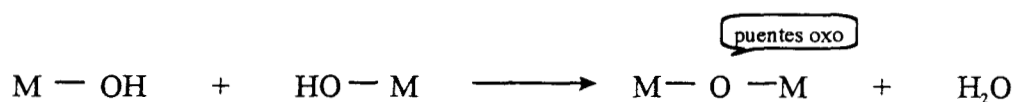
La formación de precursores oxo-acuo, para metales tetravalentes se puede explicar por el Modelo de Cargas Parciales. En la Tabla 3 se compara la fuerza nucleofílica de grupos OH para varios precursores con $h=2$, en donde h , representa la relación molar de hidrólisis, por ejemplo, las fuerzas electrofílicas $\delta(\text{OH})$ de Ti(IV) y V(IV) son bastante pequeñas, lo que significa que la condensación es difícil.

Tabla 3. Fuerza nucleofílica para elementos tetravalentes con $h=2$.

Precursor	$\delta(\text{OH})$	$\delta(\text{M})$
$[\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_4]^{2+}$	- 0.01	+ 0.88
$[\text{V}(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_4]^{2+}$	+ 0.01	+0.68
$[\text{Zr}(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_6]^{2+}$	- 0.07	+ 0.87
$[\text{Hf}(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_6]^{2+}$	- 0.06	+0.81

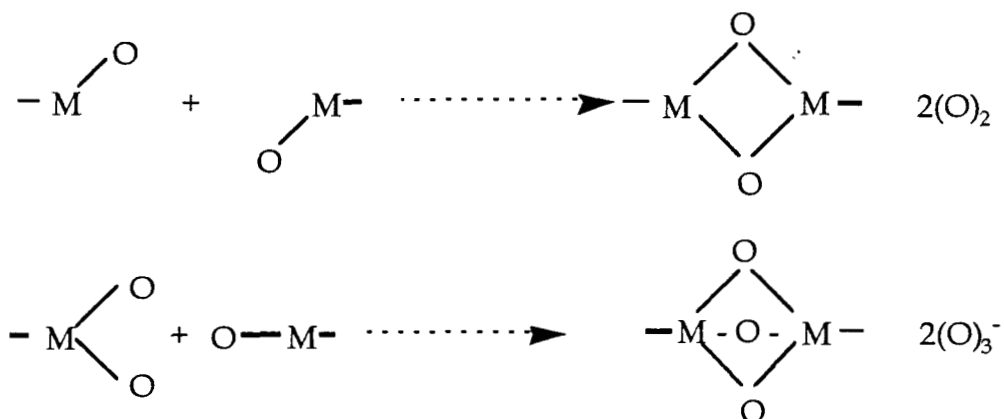
I. 5 .2 Condensación vía oxolación.

Si la reacción de condensación se efectúa formando puentes oxo de tipo (-O-) entre dos centros metálicos M recibe el nombre de oxolación.



Un proceso de condensación vía oxolación se presenta en precursores tipo oxo-hidroxo $[\text{MO}_x(\text{OH})_{N-x}]^{(N+x-z)-}$ $x < N$. Para este tipo de reacciones de oxolación es necesario considerar dos mecanismos básicos.

- i). Cuando la coordinación del metal no está totalmente satisfecha, se puede presentar una reacción de adición nucleofílica $A_N^{(56, 57)}$ con M-OH y/o M-O como nucleófilos. La cinética rápida ($10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) produce polihedros con aristas o caras compartidas, Figura 8.



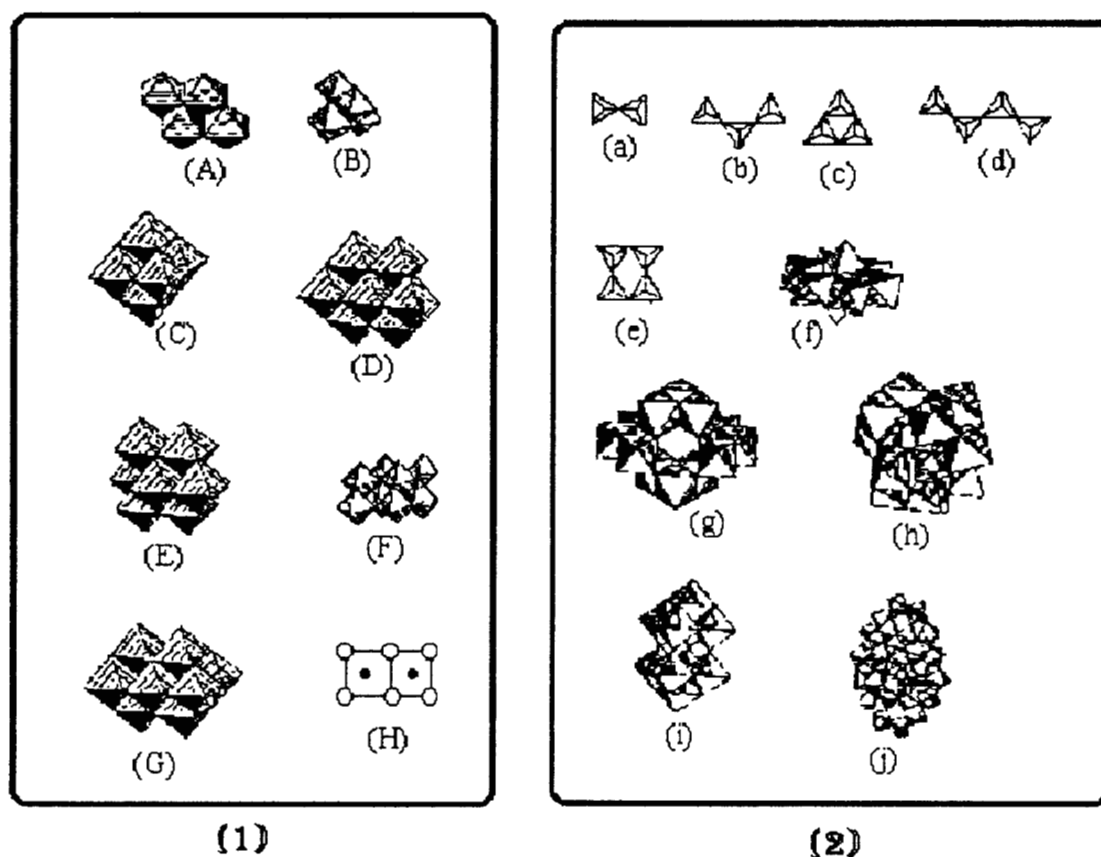
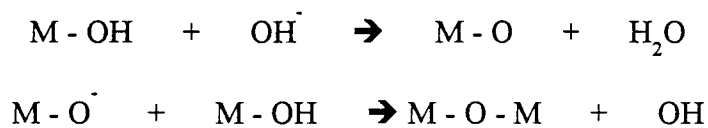


Figura 8. (1) Estructura de isopolianiones compactos (A) $[W_4O_{12}(OH)_4]^{4+}$; (B) $[W_4O_{16}]^{8-}$; (C) $[M_6O_{19}]^{8-}$, $M=Nb, Ta$ $[M_6O_{19}]^{2-}$, $M=W, Mo$; (D) $[M_7O_{24}]^{6-}$, $M=W, Mo$; (E) $\beta-[Mo_8O_{26}]^{4-}$; (F) $[Mo_8O_{26}(OH)_2]^{6-}$; (G) $[Mo_{10}O_{28}]^{6-}$, $M=V, Nb$; (H) $[Au_2O_6]^{6-}$

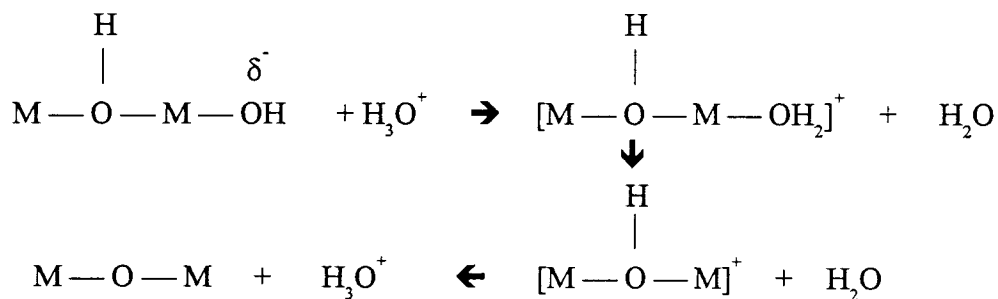
(2) Estructura de isopolianiones no compactos (A) $[M_2O_7]^{2-}$, $M=Cr, Mo$ $[M_2O_7]^{4-}$, $M=V$ (B) $[Cr_3O_{10}]^{2-}$; (C) $[V_3O_9]^{3-}$; (D) $[Cr_4O_{13}]^{2-}$; (E) $[V_4O_{12}]^{4-}$; (F) $\alpha-[Mo_8O_{26}]^{4-}$; (G) $[H_2W_{12}O_{42}]^{10-}$; (H) $[H_2W_{12}O_{40}]^{6-}$; (I) $[W_{10}O_{32}]^{4-}$; (J) $[Mo_{36}O_{112}(OH_{16})]^{8-}$.

$$\begin{array}{c} \delta^- \qquad \delta^+ \\ \text{M}-\text{OH} + \text{M}-\text{OH} \rightarrow \text{M}-\overset{\text{H}}{\underset{|}{\text{O}}}-\text{M}-\text{OH} \\ \\ \delta^+ \text{H} \quad \delta^- \text{OH} \\ | \qquad | \\ \text{M}-\text{O}-\text{M} \rightarrow \text{M}-\text{O}-\text{M} + \text{H}_2\text{O} \end{array}$$

El primer paso puede ser catalizado por bases que favorecen fuertemente el ataque nucleofílico, que desprotona los ligandos hidroxilo y crea nucleófilos más fuertes.



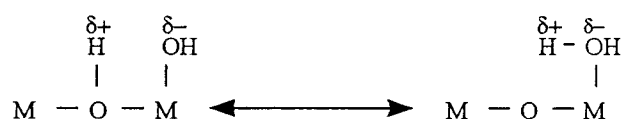
Etapa 2. La etapa 2 está catalizada por ácidos que protonan los ligandos hidroxilo, originando mejores grupos nucleófilos (grupos salientes).



Los mecanismos propuestos explican porqué, a diferencia de la olación, en el caso de la oxolación ésta se efectúa sobre un amplio intervalo de pH, pero como es un mecanismo de dos pasos, la cinética es más lenta y la difusión nunca se controla. La cinética de oxolación depende por tanto, de M y del pH. La velocidad de la reacción pasa usualmente por un mínimo alrededor del punto isoelectrico (PIE) de la solución (precursor $[\text{MO}_{z-N}(\text{OH})_{2N-z}]^0$).

I. 6. Precipitación y gelificación.

Los precursores con carga cero ($h = z$, $[\text{M}(\text{OH})_z(\text{OH}_2)_{n-z}]^{(0)}$) forman un número infinito de puentes “ol” y por lo tanto son capaces de condensarse a fase sólida. El producto final puede ser un hidróxido, $\text{M}(\text{OH})_z$, debido a que la oxolación no ocurre. A fin de saber si la oxolación puede llevarse a cabo cuando consideramos precursores del tipo acuo-hidroxo, $[\text{M}(\text{OH})_h(\text{OH}_2)_{n-h}]^{(z-h)+}$, o hidróxidos, $\text{M}(\text{OH})_z$, se propone el siguiente equilibrio:



Esta reacción es básicamente un arreglo electrofilico 1, 3; en el sentido de izquierda a derecha. El protón del grupo hidroxilo puente salta al hidroxilo terminal; en el sentido de derecha a izquierda uno de los protones de la molécula de agua terminal, salta para regenerar el hidroxilo puente. La carga parcial de la molécula de agua creada por esta transferencia puede ser positiva o negativa:

- i) Cuando $\delta(\text{H}_2\text{O}) < 0$ hay una fuerza de atracción entre el catión $\text{M}(\delta+)$ y el ligando acuo($\delta-$).

- ii) Si se cumple $\delta(\text{H}_2\text{O}) > 0$ existe una fuerza de repulsión entre el catión $\text{M}(\delta+)$ y el ligando acuo ($\delta+$). Cuando ésto sucede la olación compite con la oxolación.

La Tabla 4 muestra valores calculados de $\delta(\text{H}_2\text{O})$ para algunos precursores, acuo-hidroxo, de metales de transición. Como podemos observar cuando se cumple la relación $\delta(\text{H}_2\text{O}) < 0$ se forma un hidróxido, $\text{M}(\text{OH})_2$, que puede ser aislado. El precursor $[\text{Mn}(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_4]$ es un ejemplo típico. Cuando $\delta(\text{H}_2\text{O}) > 0$ se forma el hidróxido siempre y cuando la olación no ocurra, es decir que la olación compite en este caso particular con la oxolación.

En condiciones semejante un oxo - hidroxo se puede obtener con elementos trivalentes mientras que oxidos hidroxo se obtienen sólo con elementos tetravalentes.

Tabla 4. Valores de $\delta(\text{H}_2\text{O})$ para algunos precursores hidroxo-acuo de metales de transición.

Precursor soluble	$\delta(\text{H}_2\text{O})$	hidróxido	$\delta(\text{H}_2\text{O})$	fase cristalinas conocidas
$[\text{Mn}(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_4]$	-0.02	$\text{Mn}(\text{OH})_2$	-0.06	$\text{Mn}(\text{OH})_2$, MnO
$[\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_4]$	-0.02	$\text{Fe}(\text{OH})_2$	-0.02	$\text{Fe}(\text{OH})_2$, FeO
$[\text{M}(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_4]$	-0.003	$\text{M}(\text{OH})_2$	-0.01	$\text{M}(\text{OH})_2$, MO
$[\text{Y}(\text{OH})_3(\text{OH}_2)_3]$	-0.05	$\text{Y}(\text{OH})_3$	-0.1	$\text{Y}(\text{OH})_3$, YOOH, Y_2O_3
$[\text{V}(\text{OH})_3(\text{OH}_2)_3]$	+0.01	$\text{V}(\text{OH})_3$	+0.02	V_2O_3 , VO.OH
$[\text{Zr}(\text{OH})_4(\text{OH}_2)_4]$	+0.002	$\text{Zr}(\text{OH})_4$	+0.005	ZrO_2
$[\text{Hf}(\text{OH})_4(\text{OH}_2)_4]$	+0.01	$\text{Hf}(\text{OH})_4$	+0.03	HfO_2

M = Co, Ni, Cu

I. 7. Influencia del Anión.

Cuando se disuelve una sal inorgánica en agua la mayoría de las veces se encuentra presente un contra - anión y hasta ahora, hemos despreciado el papel que juega los aniones en la hidrólisis de los cationes. El centro metálico se supone rodeado por especies acuo, hidroxilo u oxo; esto sucede cuando las modificaciones del pH se logran con una resina de intercambio iónico. Sin embargo, estos aniones entran en competencia con los ligandos acuo para ocupar lugares en la esfera de coordinación de los iones metálicos, como lo ha mostrado Matijevic^(58, 59-63) y, en muchos casos, modificar fuertemente la estabilidad y la morfología de las partículas resultantes.

Es aún difícil, la predicción de la forma que tendrán las partículas que se preparan. al principio del proceso, los aniones son capaces de coordinarse con el ion metálico originando un nuevo precursor molecular cuya reactividad química respecto a la hidrólisis y a la condensación va a ser, evidentemente, diferente a la del precursor inicial.

I. 7. 1. Complejación de cationes metálicos.

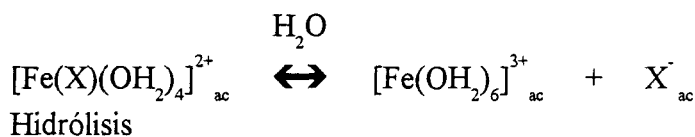
Se pueden formar especies asociadas $[M(OH)_h(X)(OH_2)_{N-h-1}]^{(Z-h-1)+}$ cuando cationes hidrolizados cargados positivamente $[M(OH)_h(OH_2)_{N-h}]^{(Z-h)+}$ y aniones X^- cargados negativamente se encuentran presentes simultáneamente en solución acuosa⁽⁶⁴⁾. Cuando M está coordinativamente saturado, la complejación se efectúa por sustitución nucleofílica. La capacidad complejante de X^- depende principalmente de la importancia de la transferencia de carga de X hacia M en el enlace M-X causando un cambio Δx en la carga del anión. El agua tiene un papel doble, se comporta como un solvente con una alta constante dieléctrica ($\epsilon=80$) que favorece la disociación de las especies iónicas. También es una molécula donadora que reacciona como un ligante nucleofílico. Por lo tanto, tenemos que verificar si el enlace M-X es estable respecto, tanto a la hidrólisis como a la disociación

iónica para que pueda influir en la estabilidad y en la morfología de las partículas. En general, se alcanza la estabilidad cuando X^- tiene menor electronegatividad que el agua, lo que resulta en un enlace M-X más covalente estable respecto a la disociación y cuando la carga parcial del ácido conjugado $\delta(HX) < 0$, de modo que las especies protonadas continúa siendo atraída por el metal cargado positivamente.

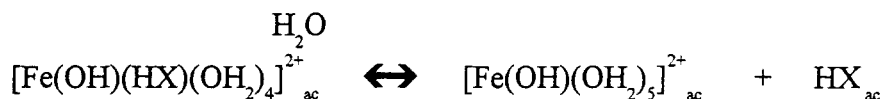
La complejación de precursores acuosos de Fe^{3+} es un ejemplo de lo mencionado anteriormente. Si este precursor acuoso puede ser complejado por un anión monovalente X^- : ClO_4^- , NO_3^- , HSO_4^- , HPO_4^- , o CH_3COO^- . Estos aniones se comportan como ligandos bidentados y pueden remplazar a dos moléculas de agua, dando lugar a especies $[Fe(X)(OH_2)_4]^{2+}$.

Esta especie complejada deben de ser estables respecto a las siguientes reacciones:

Disociación iónica



Hidrólisis



En la Tabla 5 podemos observar que al disminuir la electronegatividad de X^- el enlace M-X se hace cada vez menos iónico. La especie acomplejada se hace entonces más estable respecto a la formación del par iónico

Por otro lado, $\delta(HX)$ se incrementa, de modo que la disociación hidrolítica se hace posible tan pronto como $\delta(HX) > 0$. Para el precursor de Fe(III) el complejo asociado es estable cuando la variación de carga Δx del anión, es mayor que 0 y cuando $\delta(HX) < 0$. Como podemos observar estas condiciones se cumplen para ClO_4^- , NO_3^- , HSO_4^- . Para

aniones más electronegativos que el ClO_4^- se produce la disociación iónica y con aniones menos electronegativos que el HSO_4^- se lleva a cabo la hidrólisis.

Tabla 5. Cargas parciales de $\delta(X)$ y $\delta(HX)$ en las especies $[\text{Fe}(X)(\text{OH}_2)_4]^{2+}$ y $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{HX})(\text{OH}_2)_4]^{2+}$ respectivamente, como función de la electronegatividad χ del anión X_{aq}^- .

X^-	ClO_4^-	NO_3^-	HSO_4^-	HSO_4^-	$\text{Cl}_{(\text{ac})}^-$	CH_3COO^-
	2.86	2.76	2.64	2.49	2.40	2.20
$\delta(X)$	- 0.92	- 0.84	- 0.50	- 0.34	- 0.06	+ 0.40
Δx	+ 0.08	+ 0.18	+ 0.50	+ 0.66	+ 0.94	+ 1.40
$\delta(\text{HX})$	- 0.52	- 0.42	- 0.15	+ 0.02	+0.25	+ 0.70

I. 8. Precursores orgánicos (alcóxidos metálicos).

Los alcóxidos metálicos $\text{M}(\text{OR})_n$ (precursores moleculares versátiles y ampliamente usados) son compuestos formados por un metal (M) unido a un radical alquilo (R) por medio de un átomo de oxígeno (M-O-R). Los alcóxidos metálicos pueden ser considerados como derivados de los alcoholes puesto que al reaccionar éstos con un metal, el protón del alcohol es sustituido por un átomo metálico de esta manera se obtienen compuestos tales como NaOCH_3 , $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ entre otros. Además se conocen ejemplos para casi todos los elementos metálicos, incluyendo a los lantánidos⁽⁶⁵⁻⁶⁷⁾.

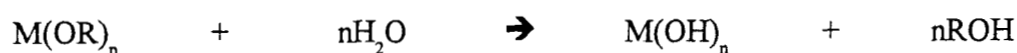
Las propiedades físicas y químicas de los alcóxidos dependen de varios factores:

1. El carácter iónico del enlace M - O, debido a la diferencia de electronegatividades entre el átomo de oxígeno y el metal.

2. El efecto electrónico del radical alquílico -R, el cual puede modificar la polaridad intrínseca del enlace M - O, por medio de una donación o eliminación de densidad electrónica.
3. La formación de oligómeros debido a la expansión de la esfera de coordinación del metal, la cual se lleva a cabo por un enlace intermolecular con átomos de alcóxidos vecinos.

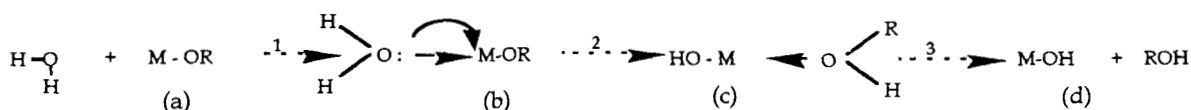
I. 9. Hidrólisis y Condensación de Alcóxidos Metálicos.

Los alcóxidos metálicos son muy reactivos con el agua y conducen a la formación de hidróxidos o de óxidos hidratados. La reacción global para este proceso se puede representar como sigue:



El proceso sol - gel, en este tipo de reacciones se puede dividir en dos etapas principales, etapa de preparación del gel y etapa de postgelación.

La primera etapa: consiste en reacciones de hidrólisis y condensación las cuales se realizan de manera simultánea originando la formación de un gel de óxido. La hidrólisis del alcóxido se efectúa agregando agua o una solución agua/alcohol sobre el alcóxido, generándose un grupo hidroxilo, M-OH. Usualmente, se propone un mecanismo de tres pasos^(68, 69).



El primer paso se lleva a cabo a través de una adición nucleofílica de una molécula de agua al ion metálico, M, el cual presenta una carga parcial positiva. Este primer paso conduce a un estado de transición (b); en este estado de transición el número de

coordinación N del metal se incrementa en una unidad. El segundo paso involucra la transferencia de un protón en (b) conduciendo al intermediario (c). Un protón de la molécula de agua entrante se transfiere al oxígeno cargado negativamente de un grupo OR adyacente. Por último en el tercer paso se lleva a cabo la salida del mejor grupo saliente, que es la especie con la carga parcial más positiva dentro del estado de transición (c). Para el proceso global se sigue un mecanismo de sustitución nucleofílica SN_2 .

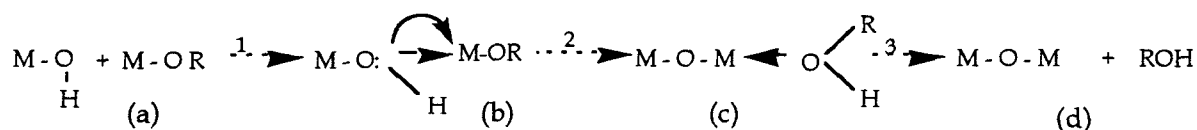
Factores que favorecen el equilibrio:

- * Cuando el carácter nucleofílico de la molécula entrante y el carácter electrofílico del átomo metálico son elevados: $\delta(O) < 0$ y $\delta(M) > 0$.
- * Si el carácter nucleófilo de la molécula saliente es elevado es decir : $\delta(ROH) > 0$.

La velocidad de la sustitución nucleofílica depende de :

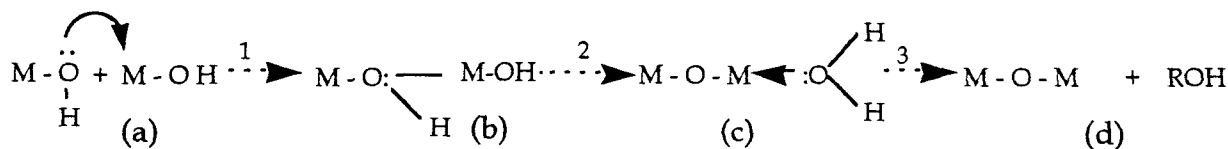
- * La insaturación coordinativa del átomo metálico en el alcóxido, dada por la diferencia entre el número de coordinación máximo N del átomo metálico, en el óxido, y su estado de oxidación z. Al aumentar el valor de (N-z), disminuye la energía de activación asociada con la adición nucleofílica del primer paso.
- * La habilidad del protón para ser transferido dentro del intermediario (b). Entre más ácido sea el protón, más baja será la energía de activación asociada con esta transferencia.
- * La condensación es también un proceso complejo y puede comenzar desde un principio tomando en cuenta las condiciones experimentales: alcoxolación, oxolación y olación.

- * La alcoxolación es una reacción en la cual un grupo oxo puente se forma debido a la eliminación de una molécula de alcohol. Básicamente, el mecanismo es el mismo que el de hidrólisis, pero el grupo entrante H es reemplazado por el grupo M.



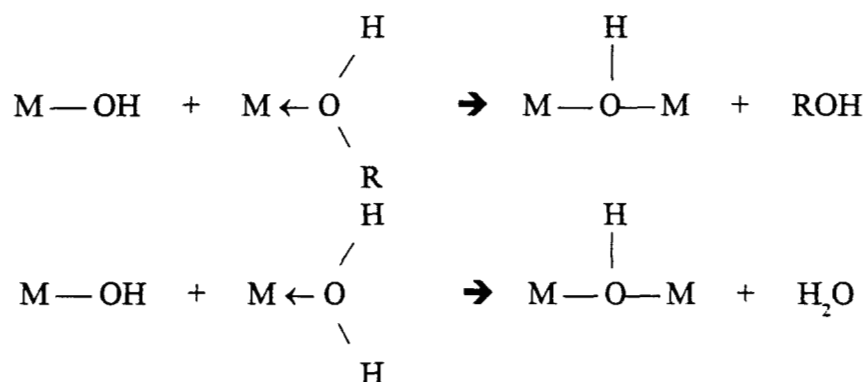
Por consiguiente podemos decir que la termodinámica y la cinética de esta reacción están regidas por los mismos parámetros que los de la hidrólisis.

Por otro lado la oxolación sigue el mismo mecanismo que la alcoxolación, pero el grupo R de la especie saliente es un protón:



y como podemos observar el grupo saliente es entonces una molécula de agua.

La olación puede tener lugar cuando la coordinación completa del átomo metálico no está satisfecha en el alcóxido ($N-z \neq 0$). Los grupos puente hidroxilo pueden ser formados por la eliminación de una molécula de solvente, que puede ser H_2O o ROH , dependiendo de la concentración de agua en el medio reaccionante:



La termodinámica de esta sustitución nucleofílica está regida por la distribución de carga. La reacción se ve favorecida fuertemente cuando el carácter nucleofílico del grupo entrante y la fuerza electrofílica del metal son elevados: $\delta(\text{O}) \ll 0$ y $\delta(\text{M}) \gg 0$. Además, como no está implicada la transferencia protónica dentro del estado de transición y como la coordinación del metal no está saturada, generalmente se observan velocidades de reacción elevadas.

I. 10. Naturaleza del Atomo Metálico.

Los metales de transición son más electropositivos que el silicio, por consiguiente la hidrólisis de sus alcóxidos es mucho más fácil y su reacción con el agua es muy exotérmica. En la Tabla 6 se presentan valores de la carga parcial sobre el átomo M de algunos alcóxidos metálicos:

Tabla 6. Valores de carga parcial sobre átomos centrales(M) de algunos alcóxidos.

Alcóxido	Zr(OEt) ₄	Ti(OEt) ₄	Nb(OEt) ₅	Ta(OEt) ₃	VO(OEt) ₃	W(OEt) ₆	Si(OEt) ₄
$\delta(\text{M})$	+ 0.65	+ 0.63	+ 0.53	+ 0.49	+ 0.46	+ 0.43	+ 0.32

Los valores de esta Tabla 6 nos dan una idea clara de porque los alcóxidos de los metales de transición son tan inestables respecto a la reacción de hidrólisis⁽⁷⁰⁾. Los alcóxidos de estos metales se deben manejar en un ambiente libre de humedad y en algunos casos es

necesario utilizar agentes complejantes que disminuyan la reactividad del alcóxido. Otro factor importante respecto a la alta reactividad de los alcóxidos de metales de transición en reacciones de hidrólisis, es un incremento en la coordinación. del metal, como por ejemplo en los alcóxidos de silicio la coordinación máxima, que es de 4, ya está satisfecha.

Especies hidrolizadas $M(OR)_3(OH)$ pueden tener dos tipos de condensación alcoxolación y olación:

Alcoxolación



Oxolación



la distribución de carga calculada en los estados de transición $M_2(OR)_6(OH)_2$ para $M=Si$, Ti , y $R=Et$, se observa en la Tabla 7.

Tabla 7. Distribución de carga para dos estados de transición durante la condensación.

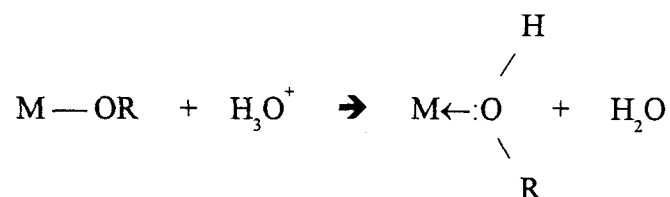
M	$\delta(M)$	$\delta(OH)$	$\delta(H_2O)$	$\delta(EtOH)$
Ti	+ 0.64	- 0.36	- 0.25	+ 0.02
Si	+ 0.33	- 0.34	- 0.21	+ 0.13

Como se puede observar cuando los grupos hidroxilo tienen carga negativa alta se ve favoreciendo un ataque nucleofílico del átomo M cargado positivamente. Además, la molécula de agua conserva una carga parcial negativa, mientras que la molécula de etanol la tiene positiva. Por lo tanto, la condensación de alcóxidos hidrolizados procede por la vía alcoxolación, y no por la de oxolación.

I. 11. Papel del Catalizador en alcóxidos.

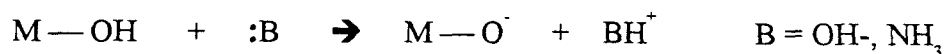
Una manera importante de controlar los procesos de hidrólisis y de condensación es por el valor del pH del agua empleada en la hidrólisis. Se usan ácidos como HCl, HNO₃, o bases como NH₄OH, NaOH.

Catálisis ácida. Los grupos OR cargados negativamente pueden ser protonados fácilmente por medio de iones H₃O⁺:



En estas condiciones la transferencia del protón y la partida del grupo saliente ya no son pasos controlantes de la velocidad. Por tanto todos los grupos OR pueden ser hidrolizados mientras que hayan sido agregada suficiente cantidad de agua como reactivo. Con esta aseveración podemos entonces decir que la velocidad de la hidrólisis se incrementa con el uso de un catalizador ácido. Esto parece ser general para todos los alcóxidos⁽⁷¹⁾. En presencia de H₃O⁺, la condensación se efectúa entre estas especies hidrolizadas rápidamente formadas M(OH)_x(OR)_{2x}.

Catálisis Básica. Cuando se utiliza como catalizador una base como NH₄OH o NaOH, la condensación se realiza por medio de la formación de especies altamente nucleofílicas tales como M-O⁻.



Este reactivo precursor de condensación ataca al átomo M. De esta manera, se forman polímeros fuertemente ramificados⁽⁷²⁾. La condensación y la hidrólisis en medio básico se efectúa a la mitad de las cadenas, originando polímeros compactos y altamente ramificados.

I. 12. Modificación química de alcóxidos metálicos.

Es común el empleo de solventes⁽⁷²⁾, catalizadores ácidos o básicos, agentes estabilizantes⁽⁷³⁾, o aditivos químicos para controlar el secado⁽⁷⁴⁾ del gel. En general se utilizan moléculas nucleofílicas XOH que reaccionan con el alcóxido para originar un nuevo precursor molecular.



Factores de la reactividad química del alcóxido con especies nucleofílicas:

- * *Electronegatividad.* El poder electrofílico del átomo M aumenta cuando su electronegatividad disminuye.
- * *Capacidad del átomo M para aumentar su coordinación;* esta capacidad puede ser estimada como la diferencia (N-z) entre su número de coordinación preferido N en el óxido y su estado de oxidación z. Para un grupo dado de la Tabla Periódica, (N-z) aumenta cuando se desciende en el grupo.

- * La *fuerza nucleofílica* de los modificadores químicos.

Las reacciones de adición o de sustitución conducen a nuevos precursores moleculares que reaccionan de manera diferente con respecto a la hidrólisis y a la condensación. Se debe notar, que la reactividad química y la funcionalidad de un alcóxido mixto $M(OR)_{z-x}(OX)_x$ a menudo no pueden ser deducidas simplemente del comportamiento de los compuestos de origen $M(OR)_z$ y $M(OX)_z$. Las reacciones de sustitución disminuyen la funcionalidad mientras que las de adición no la modifican. Por lo tanto, la sustitución promueve un desacoplamiento entre la hidrólisis y la condensación.

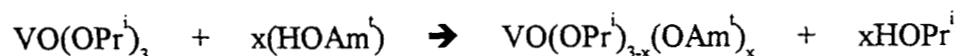
En las reacciones de hidrólisis, los ligandos que son menos electronegativos se eliminan primero y de manera rápida, mientras que los más electronegativos (los modificadores) se eliminan principalmente durante las reacciones de condensación. Como resultado, el crecimiento de las partículas se hace más anisotrópico, lo que promueve la formación de geles poliméricos.

I. 12. 1. Interacción de alcóxidos con alcoholes.

Los alcóxidos metálicos interaccionan con diversos alcoholes en reacciones de intercambio de los grupos alcohol.



en general, la facilidad de intercambio aumenta cuando $\delta(M) \gg 1$ el impedimento estérico del grupo alcoxi OR disminuye: $OMe > OEt > OPr^i > OBut$ pero, como las velocidades de hidrólisis disminuyen al aumentar el impedimento estérico de los ligandos OR, la modificación química de los precursores normalmente involucra un intercambio de un ligando voluminoso por uno menos voluminoso, por ejemplo:



como el átomo V represente un electrofílico fuerte en $\text{VO}(\text{OR})_3$, puesto que $\delta(\text{V})=+0.46$, esta reacción se realiza en segundos, a temperatura ambiente y sin necesidad de catalizador, mientras que la reacción de intercambio de OPr^i con OEt en $\text{Si}(\text{OEt})_4$, donde $\delta(\text{Si})=+0.32$ toma alrededor de 20 horas en presencia de un catalizador ácido.

El intercambio alcohólico altera de manera significativa el comportamiento de los alcóxidos metálicos durante la hidrólisis. Cuando se hidrolizan $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ o $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ con un exceso de agua, ($h>2$), se forman siempre precipitados hidroxu o oxohidroxu, mientras que se obtienen geles estables con $(\text{Ti}(\text{OAm}^t)_4)$.

I. 12. 2. Influencia de ligandos quelatantes.

La forma enólica de los β -dicetonatos posee un grupo hidroxilo, que reacciona rápida y fácilmente con alcóxidos metálicos logrando la estabilización de este. La acetilacetona (acac), miembro de la clase de β -dicetonatos, es un ejemplo de este tipo de agentes, empleado para la estabilización del alcóxido, se emplea por ser un agente quelatante fuerte.

La acetilacetona se ha utilizado frecuentemente como un agente estabilizador en la química sol-gel de algunos precursores alcóxidos: $\text{Zr}(\text{OPr}^i)_4^{(75)}$, $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4^{(76)}$ $\text{Ti}(\text{OBu}^n)_4^{(77)}$ se ha logrado también estabilizar coloides de TiO_2 aún a pH elevado usando acetilacetona.

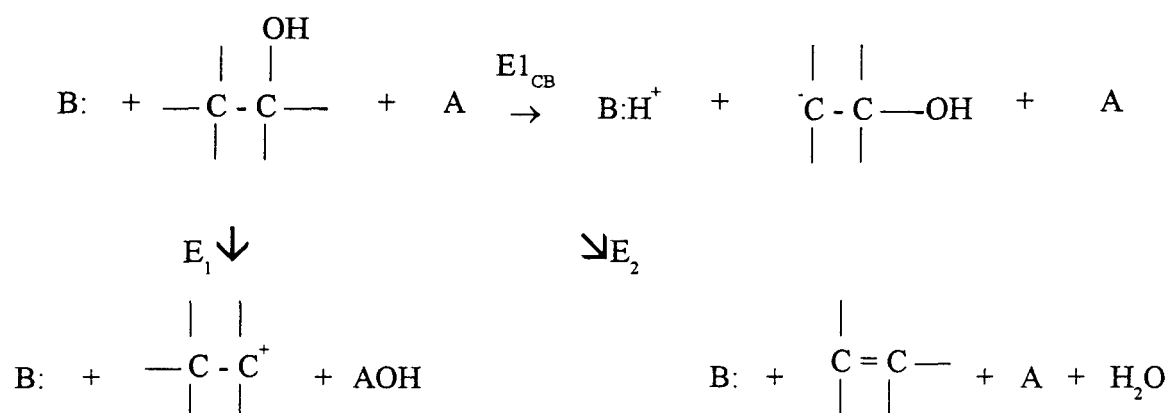
I. 13. Evaluación de la actividad catalítica.

La utilización de reacciones químicas modelo permiten caracterizar la acidez de un sólido y verificar su capacidad antes de ser usados. Las reacciones deben ser simples y tener una velocidad fácil de medir con precisión. Para probar la acidez y la fuerza ácida de diversos catalizadores se han reportado muchas reacciones catalíticas⁽⁷⁸⁾.

En este trabajo se presentan los resultados obtenidos de la descomposición del 2-propanol y 2-butanol, los cuales dan gran información acerca de la acidez del catalizador.

La selectividad de la descomposición del 2-propanol se ha estudiado desde mucho tiempo, como una de las reacciones típicas para la investigación de las propiedades ácido-base de los sitios catalíticos de los óxidos metálicos⁽⁷⁹⁾. De esta manera los catalizadores se pueden clasificar dependiendo de su selectividad hacia la actividad de deshidratación o deshidrogenación a propeno o propanona, respectivamente. Desde el punto de vista de mecanismo A_i ⁽⁸⁰⁾ y colaboradores asumieron que la deshidratación del 2-propanol es catalizada por ambos sitios ácidos y básicos por medio de un mecanismo concertado. Como consecuencia, la velocidad de deshidrogenación puede estar relacionada con la basicidad.

La descomposición de alcoholes ha sido interpretada en términos de diversos mecanismos, la deshidratación catalítica puede proceder de acuerdo a los siguientes tipos de mecanismos, donde A y B representan los centros ácidos y básicos de los catalizadores respectivamente.



1.- En el mecanismo E1_{CB} , el primer paso de la deshidratación es la formación de un carbanión, significando la pérdida o ruptura del enlace C-H en el primer paso. Este mecanismo ocurre cuando el catalizador es fuertemente básico como La_2O_3 , ThO_2 y óxidos de tierras alcalinas.

2.- El mecanismo E_1 tiene como primer paso la formación del ión carbenio por la abstracción de un grupo OH. Estas reacciones ocurren cuando los catalizadores son fuertemente ácidos tales como los aluminosilicatos. Los centros ácidos pueden ser Lewis o Brönsted.

3.- En el mecanismo E_2 tenemos la eliminación de un protón y un grupo hidroxilo del alcohol, sin la formación de intermediarios iónicos. Un catalizador típico para ser utilizado en este mecanismo es la alúmina.

La deshidrogenación prevalece en catalizadores básicos, la reacción procede vía la abstracción de un protón por un sitio básico (O^{2-}), el cual es generalmente el paso determinante de la velocidad de reacción. Szabo y colaboradores⁽⁸¹⁾ aplican este modelo para explicar la deshidrogenación del 2-propanol, esquematizado en los siguientes pasos:

- 1.- El conjunto activo consiste de dos iones metálicos adyacentes y un ion básico O^{2-} de la superficie, entonces el alcohol se quimisorbe sobre uno de los iones metálicos, el hidrógeno alcohólico se disocia como H^+ hacia el O^{2-} transformándose en OH^- y el alcohol se transforma en un carbanión alcoxi.
- 2.- El carbanión alcoxi dona un ion H^+ de su carbono a hacia un ión metálico adyacente y se transforma en una molécula de propanona adsorbida.
- 3.- Los iones H^+ y H^- de la superficie, generan H_2 que es fácilmente desorbido.
- 4.- La propanona adsorbida se desorbe.

Por otro lado la deshidratación de 1-butanol se ha utilizado, como complemento para la información obtenida de las pruebas de descomposición de otros alcoholes, para la caracterización de propiedades ácido-base de los catalizadores. Esta reacción se ha utilizado ampliamente en el estudio de aluminas puras y modificadas⁽⁸²⁾ las cuales producen solo 1-buteno y éter dibutílico; cuando presentaban solo acidez de Lewis. Cuando los catalizadores tienen acidez Brönsted se obtienen como productos cis- trans-2-butenos.

CAPITULO II

PARTE EXPERIMENTAL

Técnicas de caracterización

Espectroscopía infrarroja (FTIR).

Esta técnica consiste en medir la respuesta de un material (sólido, líquido o gaseoso) cuando se hace incidir una radiación electromagnética (4000 a 200 cm^{-1}) la cual al ser absorbida excita el estado basal del material a niveles vibracionales superiores.

En nuestro caso particular los materiales obtenidos fueron caracterizados por espectroscopía infrarroja utilizando un equipo Perkin Elmer Paragon 1000. Las muestras para FTIR fueron preparadas en pastilla de bromuro de potasio (KBr).

Análisis Térmico.

ATD: Esta técnica mide la diferencia de temperatura entre la muestra analizada y la muestra de referencia en función de la temperatura.

ATG: El análisis termogravimétrico mide la variación de masa de la muestra en función de la temperatura.

El ATD y ATG se obtuvieron en un equipo Netzch Geratebau modelo STA 409 Ep.

Difracción de rayos X (DRX).

En este método los electrones de los átomos ordenados en los cristales desvían los rayos X originando patrones de difracción a partir de los cuales se puede predecir la composición de la fase cristalina, el estado de agregación y el tamaño de partícula metálica. Los patrones de difracción de rayos X de las muestras preparadas se obtuvieron en un difractómetro Siemens D500 con λ de Cu y sistema computalizado con monocromador de haz difractado.

Espectroscopía electrónica.

Este método permite el estudio de la absorción de radiación ultravioleta visible (200 a 800 nm) en sólidos finamente pulverizados.

Los espectros de Reflectancia Difusa se obtuvieron en un espectrómetro Varian Cary III con esfera de integración acoplada. La muestra de referencia fue MgO.

Propiedades texturales.

La caracterización textural del catalizador es fundamental, para comprender el comportamiento catalítico del mismo, como es en el caso de los catalizadores obtenidos a partir del método sol-gel, en donde la distribución de los poros del soporte varía notablemente de acuerdo con el procedimiento de gelación⁽⁸³⁾ y comprende la determinación de los siguientes parámetros: área específica, volumen específico, porosidad y distribución de tamaño de poros. Las áreas específicas fueron calculadas a partir de las isothermas de adsorción utilizando la ecuación de BET.

Evaluación de la actividad catalítica.

El sistema cromatográfico utilizado, se compone de un cromatógrafo Shimadzu modelo GC-8A, con un detector de ionización de flama, una columna de acero inoxidable de 1/8 pulgadas de diámetro y de dos metros de longitud, empacada con SE 30 al 30% sobre chomosorb W, un sistema de registro - integración electrónico, marca Varian modelo 4290, el cual realiza el cálculo simultáneo de las áreas relativas (bajo la curva) de cada componente.

II. 1. Síntesis de nitrato de itrio, $Y(NO_3)_3$

El nitrato de itrio lo sintetizamos para utilizarlo, como precursor, en la obtención del correspondiente óxido utilizando el método sol-gel vía inorgánica.

La sal de nitrato de itrio se obtiene disolviendo óxido de itrio, Y_2O_3 en HNO_3 2 M; la solución resultante se calienta para evaporar el agua que se formó conforme a la siguiente reacción:



II.2. Síntesis de hidróxido de itrio, $Y(OH)_3$

El tratamiento de una disolución de una sal de un lantánido e itrio con una solución de amoníaco conduce a la precipitación del hidróxido, generalmente este precipitado tiene un aspecto gelatinoso. Los hidróxidos de estos compuestos no son anfotéricos. La precipitación del $Y(OH)_3$ en una solución acuosa ocurre a pH cerca de el punto de carga cero, esto es a $pH \approx 10.3^{(84)}$.

Es posible utilizar el método sol gel vía inorgánica para obtener $Y(OH)_3$. El primer paso en este proceso es la formación de un sol el cual se forma de micelas (dispersión de partículas que tienen un diámetro aproximado de 100 Å) suspendidas en el líquido, las cuales van aumentando de tamaño en función del tiempo, hasta la formación del gel. El gel cuando se seca a 70 °C forma un polvo, que conserva las propiedades y características del gel. Sin embargo, al tratar el producto a temperaturas superiores de 400 °C existe una contracción considerable de la red. Durante el proceso de policondensación la carga total del polianión disminuye progresivamente y llega hasta un punto de carga cero que corresponde al pH en el que ocurre la precipitación de óxidos.

II.2. 1. Síntesis de $Y(OH)_3$ por el método tradicional.

Este método consiste en precipitar el metal de interés con una base (principalmente amoníaco) para formar el correspondiente hidróxido o óxido metálico.

Se prepara una solución de $Y(NO_3)_3$, 2 M y se adiciona gota a gota bajo agitación constante una solución acuosa de NH_3OH , el precipitado obtenido, $Y(OH)_3$ se filtra y se lava con suficiente agua destilada para eliminar los iones que se encuentran como impurezas (NO_3^- , NH_3^+ ...), posteriormente se deja secar en la estufa a $100^\circ C$ durante 2 Hrs.

II. 2. 2. Síntesis de $Y(OH)_3$ por intercambio iónico.

El $Y(OH)_3$ se puede obtener libre de impurezas cuando se realiza la hidroxilación de los iones acuo; esto se puede efectuar utilizando una resina de intercambio fuertemente aniónica. El proceso de síntesis se describe a continuación.

a) Preparación de resina aniónica

La resina se prepara enjuagando ésta con una solución de hidróxido de sodio, $NaOH$, 1M y posteriormente se lava con agua destilada, con el fin de eliminar tazas de sodio, Na^+ . La resina limpia y húmeda se deposita en una columna, de 30 cm de longitud y 2.5 cm de diámetro y se enjuaga con una mezcla agua/etanol al 50%.

b) Preparación de soluciones de $Y(NO_3)_3$.

Se prepara una solución 1×10^{-2} M de $Y(NO_3)_3$ esta solución tiene un $pH=5.7$, el pH se ajusta a 2 agregando una solución de ácido nítrico 2 M.

c) Síntesis de $Y(OH)_3$.

La solución de $Y(NO_3)_3$, ($pH = 2$) se pasa a través de la resina de intercambio fuertemente aniónica (en su forma OH^-) como se muestra en la Figura 9. La cantidad de solución que se agrega depende de la capacidad de resina, el color café corresponde a la forma OH^- y su color amarillo a su forma NO_3^- .

Al pasar la solución de nitrato de itrio a través de la resina se lleva a cabo el intercambio iónico entre el ion NO_3^- y OH^- la solución resultante, solución de $Y(OH)_3$, tiene un $pH = 11$. La concentración de itrio presente en la solución coloidal, fue de $0.011M$; ésta solución se evapora en un rotavapor a presión reducida y se deja gelificar durante 2 días. El $Y(OH)_3$ que se obtiene se caracterizó.

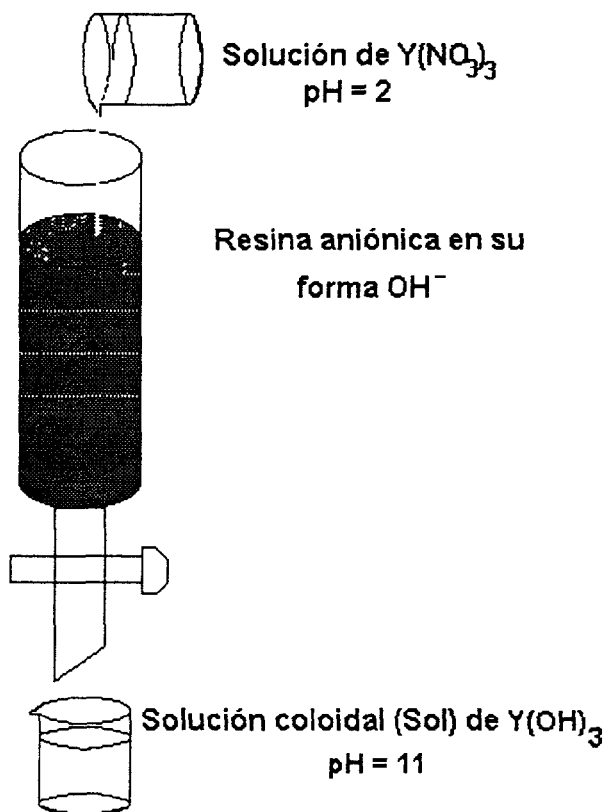


Figura 9. Representación esquemática de la obtención de la solución coloidal de hidróxido de itrio.

d) Recuperación de la resina

Una vez que pasa la solución de nitrato de itrio a través de la resina, ésta se regenera agregando 25 ml de ácido clorhídrico 6 M a través de la columna y luego agua destilada hasta que el eluyente sea neutro.

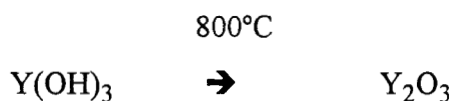
e) Valoración de itrio

La concentración de itrio se determinó antes y después de pasar por la resina, por valoración de complejación utilizando EDTA 0.01M, y anaranjado de xileno como indicador, amortiguando con una solución reguladora de ácido acético.

II. 3. Síntesis del óxido de itrio, Y_2O_3 .

El óxido de itrio se obtiene por tratamientos térmicos del $Y(OH)_3$, el cual fue sintetizado a partir de precipitación e intercambio iónico descritos anteriormente.

El hidróxido de itrio se calentó en una mufla a 800 °C durante 10 hr:



II. 4. Síntesis de ZnO_2 impregnado con itrio

La relación molar que utilizamos de $[\text{Zr}(\text{OPr}^n)_4/\text{H}_2\text{O}/\text{Pr}^n\text{OH}]$ es de $[1/6/4]$ y se agregó suficiente sal de itrio como dopante para obtener concentraciones de Y^{3+} de 5, 10 y 15 % en peso, dicho ion se agregó en forma de nitrato de itrio. Los materiales obtenidos se etiquetaron como Z5Y, Z10Y y Z15Y para el óxido de circonio dopado con 5, 10 y 15 % de itrio respectivamente. El proceso de síntesis realizado fue el siguiente:

Se disuelve el nitrato de itrio en 0.6 ml de agua, por otro lado se mezclan 3.7 ml (0.0487 mol) de alcohol n-propílico, Pr^nOH , 0.84 ml (0.00812 mol) de acetilacetona, acac, (para estabilizar el alcóxido)⁽⁸⁵⁾ y 3.6 ml (0.00812 mol) de n-propóxido de circonio, $\text{Zr}(\text{OPr}^n)_4$, cabe mencionar que la adición del alcóxido se hace con una jeringa y agitación suave; inmediatamente se agrega la solución de nitrato de itrio y se deja agitando aproximadamente 30 min, la solución resultante es de color amarillo; posteriormente, se deja que gelifique a temperatura ambiente. Una vez que se forma el gel se muele en un mortero de ágata y se deja seca en una estufa a 100 °C por un período de 72 hr. Una parte del polvo obtenido se calienta en una mufla a diferentes temperaturas (200, 400, 600 y 800 °C) durante 2 hr y se realiza su caracterización.

II. 5. Síntesis de óxido de titanio, TiO_2 , dopado con 2 y 8% de itrio

La relación molar que utilizamos de $[\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O}/\text{Pr}^i\text{OH}]$ es de $[1/6/4]$ y se agregó suficiente sal de itrio como dopante para obtener concentraciones 2 y 8% en peso de Y^{3+} .

Se mezclan 5.6 ml (0.075 mol) de iso-propanol, Pr^iOH , 1 ml (0.0125 mol) de acac y con una jeringa se adiciona el isopropóxido de titanio, $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$, teniendo cuidado de que no se precipite el óxido de titanio, la solución se deja agitando, el color de la solución observado es amarillo. Posteriormente se adiciona la solución de itrio (X gr de itrio en 0.9 ml (0.05 mol) de agua) observándose un color rojo - amarillo la solución se deja agitando durante 30 min. La solución resultante se tapa y se deja que gelifique a temperatura ambiente. El gel que se obtiene se muele en un mortero de ágata y se deja secar en una estufa a 100 °C por un período de 72 hr. El material obtenido se calcina a diferentes temperaturas.

II. 6. Evaluación de la actividad catalítica.

Las pruebas catalíticas se desarrollaron en un reactor diferencial de lecho fijo, utilizando como gas de arrastre nitrógeno. Los productos de la reacción se analizaron por medio de un cromatógrafo de gases, el tren catalítico se acopla mediante una válvula de inyección de seis vías, instalada en el cromatógrafo.

Para evaluar la actividad catalítica de nuestros sólidos (ZrO_2 y TiO_2 dopados con Y^{3+}) utilizamos las siguientes reacciones modelo las cuales nos dan información de la acidez de el catalizador:

- 1.- Reacción de descomposición de 2-propanol, (utilizando los sistemas Z5Y, Z10Y y Z15Y).
- 2.- Reacción de descomposición 2-butanol.

Condición de trabajo en el cromatógrafo.

	2-propanol	2-butanol
Temperatura de columna	80 °C	30 °C
Temperatura de detector	200 °C	150 °C
Presión de N ₂ en la columna	2 Kg/cm ²	0.25 Kg/cm ²
Presión de H ₂ en el detector	0.75 Kg/cm ²	0.70 Kg/cm ²
Presión de aire en el detector	0.5 Kg/cm ²	0.5 Kg/cm ²

Condiciones de reacción.

La presión parcial del reactivo, en el saturador, fue de 22.31 torr para el 2-propanol y de 3.24 torr para el 2-butanol a una temperatura de 14 °C.

En el reactor diferencial de lecho fijo se colocaron las muestras de catalizador (45 mg) calcinadas previamente durante 20 hr a 400 °C en una mufla en atmósfera de aire.

Posteriormente se realizó la activación in situ a 400 °C, para todos los catalizadores durante 1 hr y con un flujo de nitrógeno de 1 ml/seg, esta activación tiene como objetivo limpiar completamente la superficie del óxido. Una vez activado el catalizador se procedió a disminuir la temperatura a la cual se realiza la reacción catalítica.

Por otro lado se colocó un baño de hielo para alcanzar una temperatura de 14 °C en el saturador con el fin de disminuir la temperatura del reactivo, en nuestro caso 2-propanol y 2-butanol.

El nitrógeno funciona como gas de arrastre, pasando por el saturador que contiene al reactivo, el cual es llevado al reactor diferencial para ponerlo en contacto con el catalizador. Logradas las condiciones apropiadas se llevaron a cabo las reacciones de descomposición del 2-propanol y 2-butanol registrando los resultados obtenidos durante aproximadamente dos horas de reacción.

CAPITULO III

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

III. 1. Hidróxido y óxido de itrio.

El óxido e hidróxido de itrio se prepararon utilizando la técnica convencional de precipitación y el método sol-gel vía inorgánica. El método sol-gel permite obtener materiales con mayor pureza que los obtenidos métodos tradicionales en nuestro caso eliminar las impurezas tales como NO_3^- , NH_4^+

III. 1. 1. Análisis térmico (ATG y ATD).

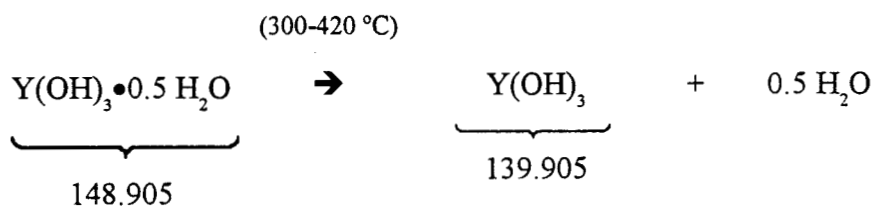
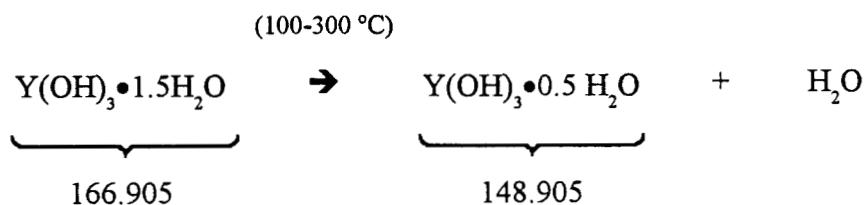
i) Hidróxido de itrio, $\text{Y}(\text{OH})_3$, obtenido por precipitación.

Los resultados del ATG y ATD para el $\text{Y}(\text{OH})_3$, obtenido por precipitación se pueden ver en la Figura 10.

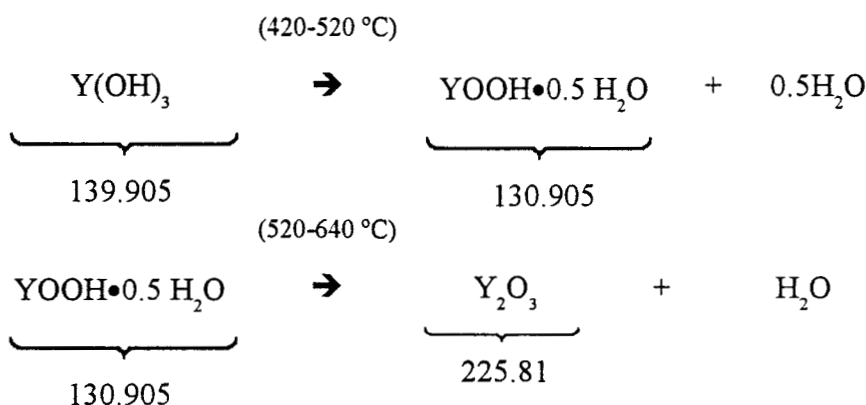
En el ATG, Figura 10, se observa una pérdida de peso del 32% que representa a la pérdida de tres moléculas de agua. De acuerdo con lo dicho anteriormente el compuesto obtenido es $\text{Y}(\text{OH})_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$.

El estudio del análisis térmico diferencial, para este compuesto, permite ver cinco picos endotérmicos situados a 145, 328, 368, 480 y 545 °C. El primer pico, a 145 C-situado entre 100 y 300 °C, es indicativo de la pérdida de 1 molécula de agua; en el intervalo de temperatura de 300 a 420 °C se observan dos picos endotérmicos (situados a 328 y 368 °C) que corresponden a la pérdida de 0.5 moléculas de agua, sugiriendo con ésto que la 1/2 molécula de agua se pierde en dos etapas pero solamente se observa una sola etapa en el ATG.

Estas 1.5 moléculas de agua de cristalización que se pierden corresponden al 16% de pérdida total. Las dos etapas consecutivas que se realizan se ilustran a continuación:



Más adelante, entre 420 - 520 °C se pierden 0.5 moléculas de agua, observándose un pico endotérmico ligero en 480 °C. Por último, en el intervalo de temperatura de 520 a 640 °C con un pico endotérmico a 545 °C, se elimina una molécula de agua. Los pasos consecutivos para la pérdida de estas 1.5 moléculas de agua, que corresponden al la pérdida total del 16%, se muestran en las siguientes ecuaciones.



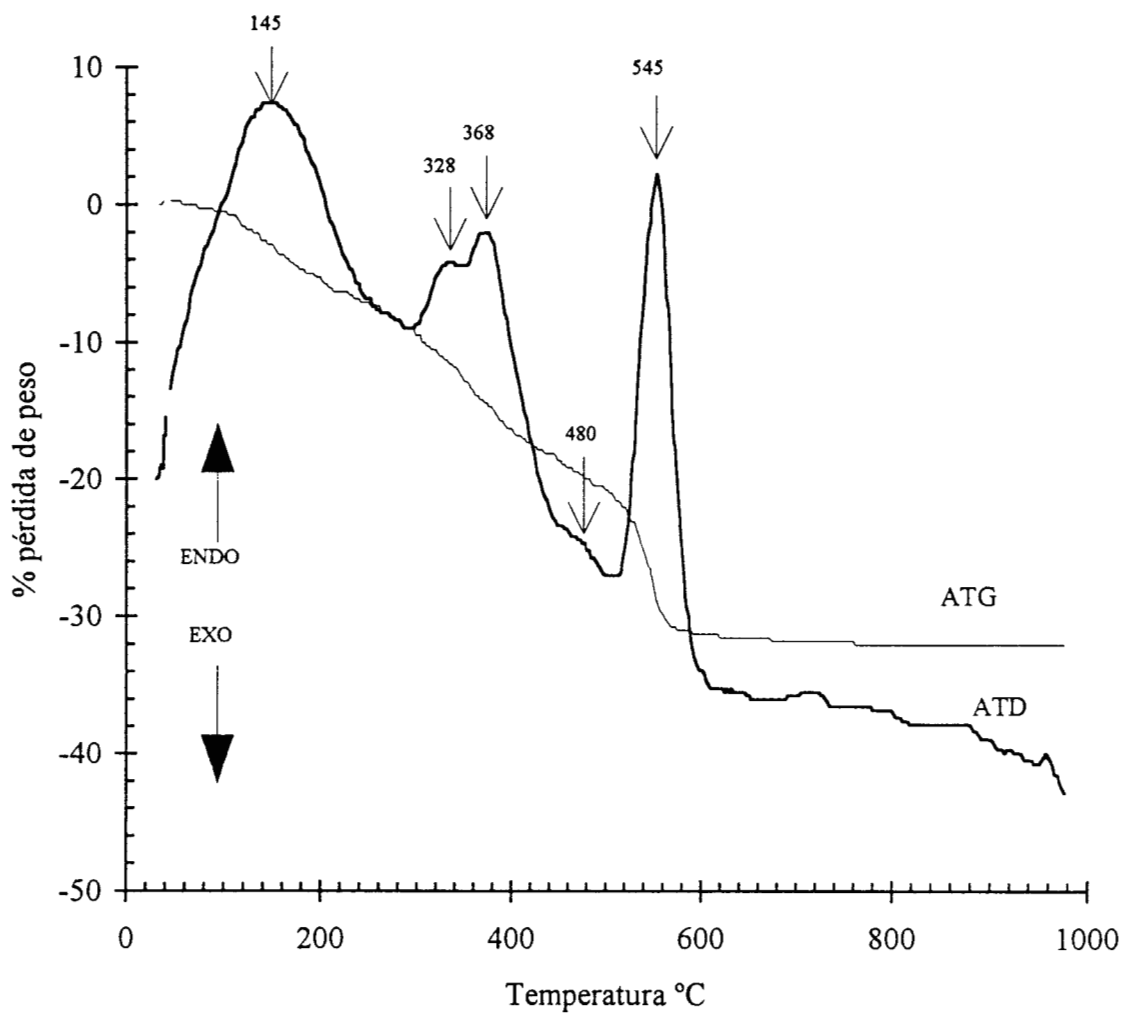


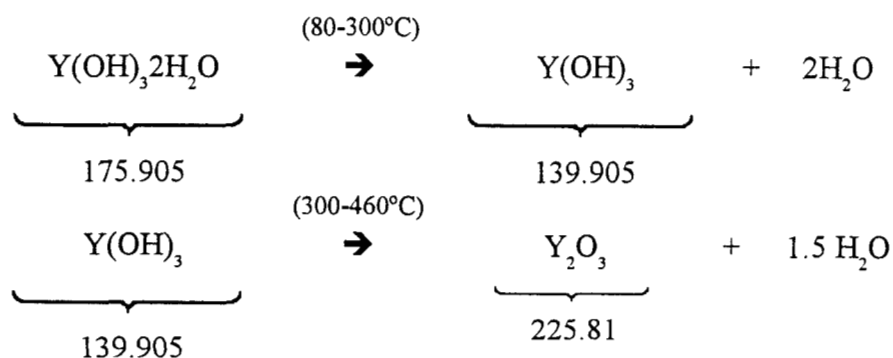
Figura 10. ATG y ATD del $Y(OH)_3$ obtenido a partir de precipitación.

ii) Hidróxido de itrio obtenido por intercambio iónico.

Los resultados que proporciona el análisis térmico- técnicas de ATG y ATD- para el $Y(OH)_3$, obtenido utilizando intercambio iónico, están representados en la Figura 11.

Como se puede observar en el ATD, Figura 11, el hidróxido de itrio, sintetizado por intercambio iónico presenta tres picos endotérmicos situados en 140, 220 (hombro), 360 y 510 °C respectivamente, estos cuatro picos corresponden a una pérdida de peso total, del 36% que involucra a 3.5 moléculas de agua; por consiguiente el compuesto obtenido tiene la fórmula $Y(OH)_3 \cdot 2H_2O$.

En el intervalo de temperatura de 80 a 300 °C se pierden las dos moléculas de agua de cristalización, que corresponden al 20 % de pérdida de peso total. Estas dos moléculas de agua se pierden en dos etapas; en la primera etapa-intervalo de 80 a 180 °C-se pierde una molécula con un pico endotérmico situado a 140 °C. En la segunda etapa, comprendida en el intervalo de temperaturas de 140 a 300 se pierde otra molécula de agua con un pico endotérmico (hombro) a 220 °C. Entre 300 y 700°C se pierden 1.5 moléculas de agua; dos picos endotérmicos en 340 y 510 °C indican que estas moléculas de agua se pierden en dos etapas, sin embargo en el ATG sólo se observa una pérdida continua de masa. En el intervalo de 700 a 800 °C se observa un pequeño pico exotérmico situado en 720 °C el cual lo podemos atribuir a la transición de fase amorfo-cristalino. Estos pasos se detallan esquemáticamente a continuación.



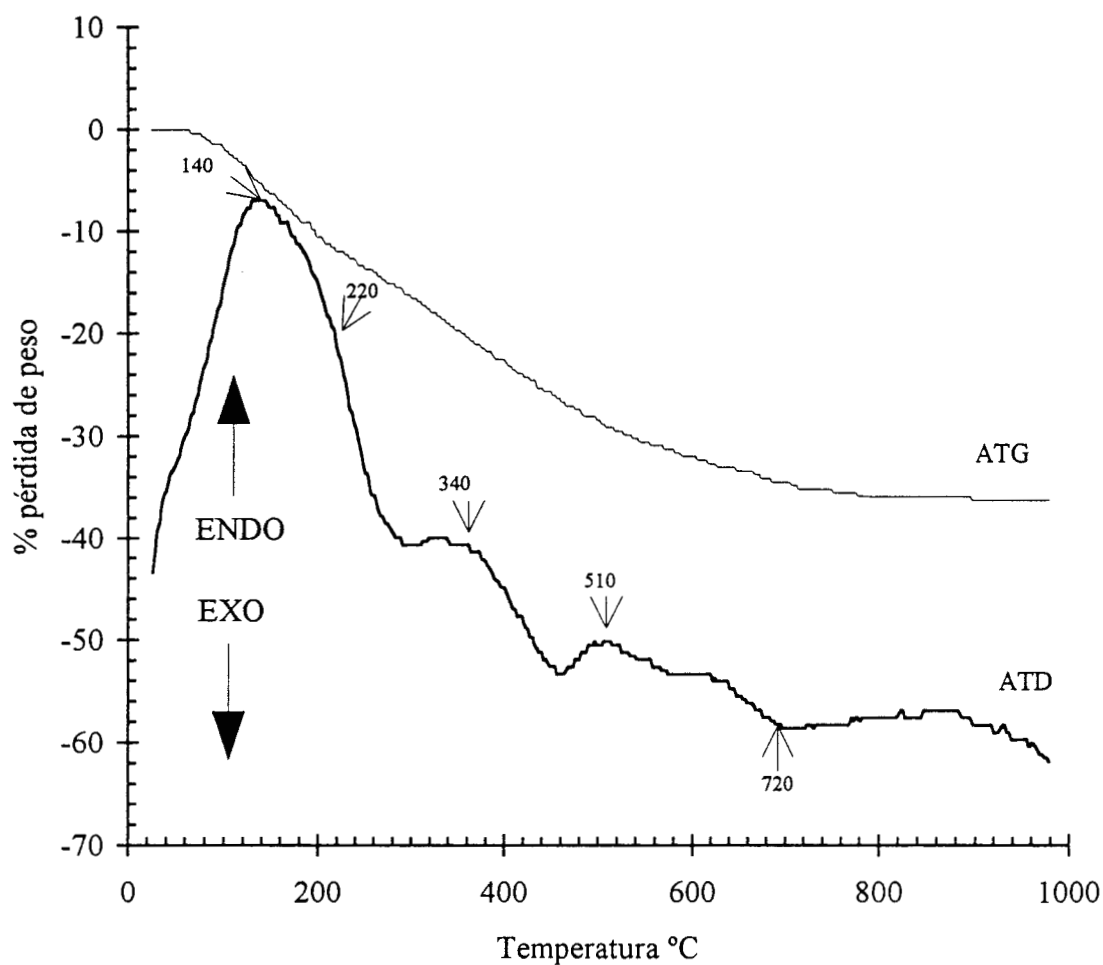


Figura 11. ATG y ATD del $Y(OH)_3$ obtenido por intercambio iónico.

III. 1. 2. Espectroscopía infrarroja del hidróxido y óxido de itrio.

Los espectros de FTIR del $Y(OH)_3$ a diferentes temperaturas de calcinación (200, 400, 600 y 800 °C) y obtenido por los dos métodos de síntesis mencionados anteriormente, se encuentran representados en las Figuras 12 y 13 respectivamente. Como se puede observar, a una temperatura de 800 °C obtenemos el óxido de itrio Y_2O_3 .

El espectro FTIR, para el hidróxido de itrio, sintetizado por precipitación, Figura 12, se observa una banda ancha a 3499 cm^{-1} típica de una vibración de alargamiento OH la cual disminuye su intensidad por efecto de la temperatura. A 1633 cm^{-1} aparece la banda de flexión OH del agua. En los espectros de las muestras tratadas a 200 y 400 °C se observa la banda de vibración característica $\nu(NO_3)$ en 1384 cm^{-1} ; como se puede ver esta banda disminuye su intensidad por efecto de la temperatura. La banda a 641 cm^{-1} la atribuimos a la vibración de Y-OH típica de los hidróxidos. Para la muestra calentada a 600 y 800 °C se pueden observar bandas características del óxido de itrio Y_2O_3 , dos bandas intensas a 563 y 373 cm^{-1} y dos bandas débiles en la región de $600\text{-}200\text{ cm}^{-1}$ centradas en 302 y 278 cm^{-1} atribuidas a la vibración de alargamiento y flexión de los enlaces Y-O.

Para el $Y(OH)_3$, obtenido por intercambio iónico, Figura 13, podemos ver que la muestra tratada a 200 °C presentan una banda ancha entre $3340\text{-}3360\text{ cm}^{-1}$ y centrada en 3357 cm^{-1} debida a la vibración de alargamiento típica del enlace OH del agua, que aún está presente; esta banda disminuye su intensidad al aumentar la temperatura, llegando a desaparecer a 600 °C. A 1624 cm^{-1} se encuentra la banda flexión OH esta banda disminuye su intensidad con el aumento de la temperatura. del agua. Las bandas observadas en el intervalo de 600 a 1200 cm^{-1} se atribuyen a la vibración de flexión Y-O-H, que algunos hidróxidos pueden presentar, estas bandas disminuyen su intensidad al aumentar la temperatura. A 800 °C se observa un espectro típico de Y_2O_3 , observándose dos bandas intensas a 570 y 390 cm^{-1} y dos bandas débiles a 343 y 215 cm^{-1} que las atribuimos a la vibración de alargamiento y flexión del enlace Y-O.

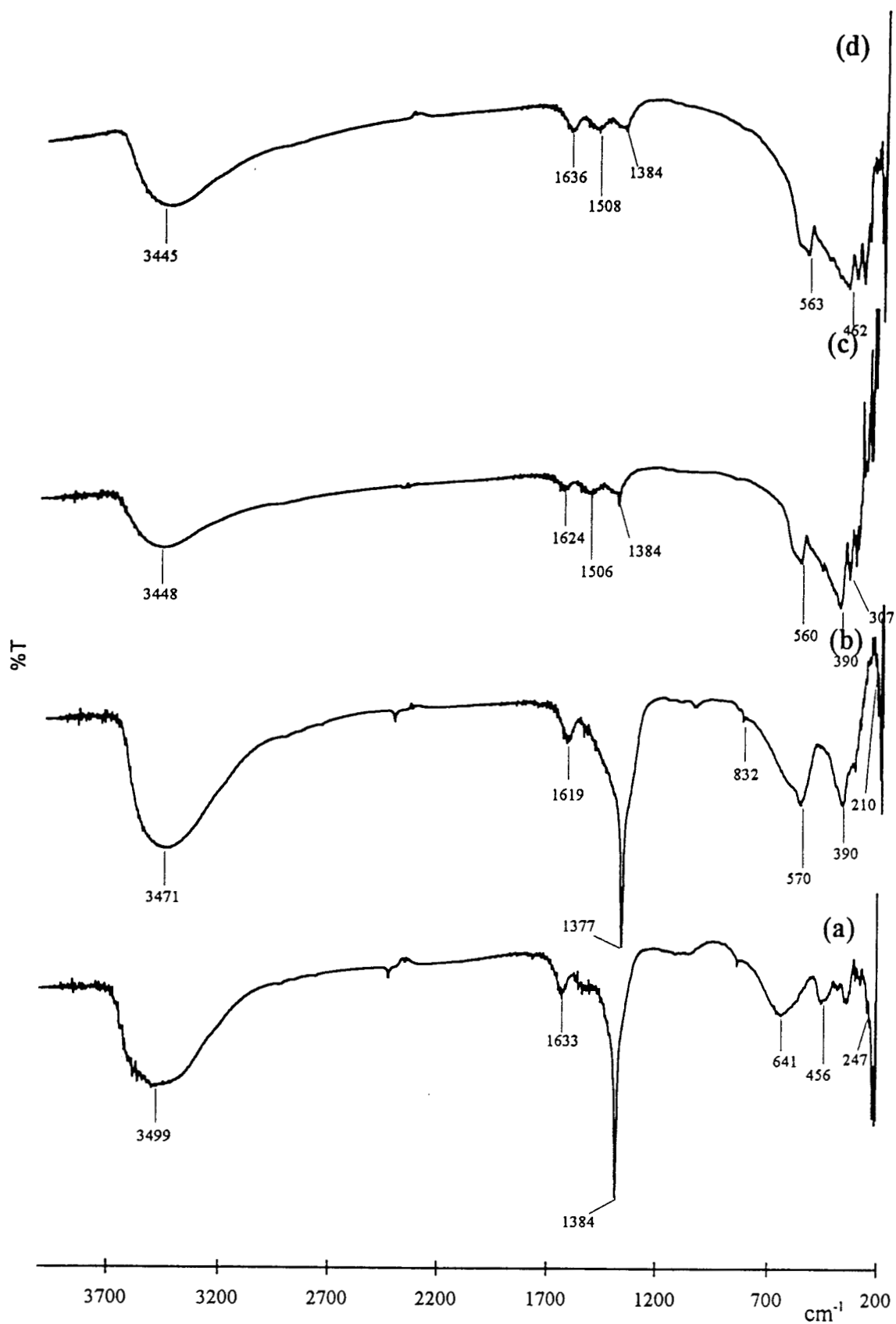


Figura 12. Espectros FTIR para el Y(OH)_3 obtenido a partir de precipitación, a diferentes temperaturas a) 200 b) 400 c) 600 d) 800 °C.

III. 1. 3. Difracción de rayos X (DRX).

Los patrones de DRX de Y(OH)_3 y Y_2O_3 obtenidos por precipitación e intercambio iónico se encuentran en las Figuras 14 y 15 respectivamente.

En el difractograma del Y(OH)_3 , obtenido por precipitación, se observa el pico de mayor intensidad en $2\theta = 9.5^\circ$. Como es de esperarse al aumentar la temperatura de calcinación se obtiene el óxido de itrio que produce el patrón de RX característico del óxido de itrio. El pico de mayor intensidad, que corresponde al plano (222), se encuentra en $2\theta=29^\circ$.

El Y(OH)_3 que se obtuvo por intercambio iónico es amorfo a la DRX hasta $\approx 700^\circ\text{C}$ en donde obtenemos el óxido de itrio estos resultados concuerdan con lo discutido en el los termogramas. En el difractograma del Y_2O_3 podemos observar el patrón de RX característico del óxido de itrio con estructura cúbica. El pico de mayor intensidad lo encontramos que corresponde al plano (222) se encuentra en $2\theta = 29^\circ$.

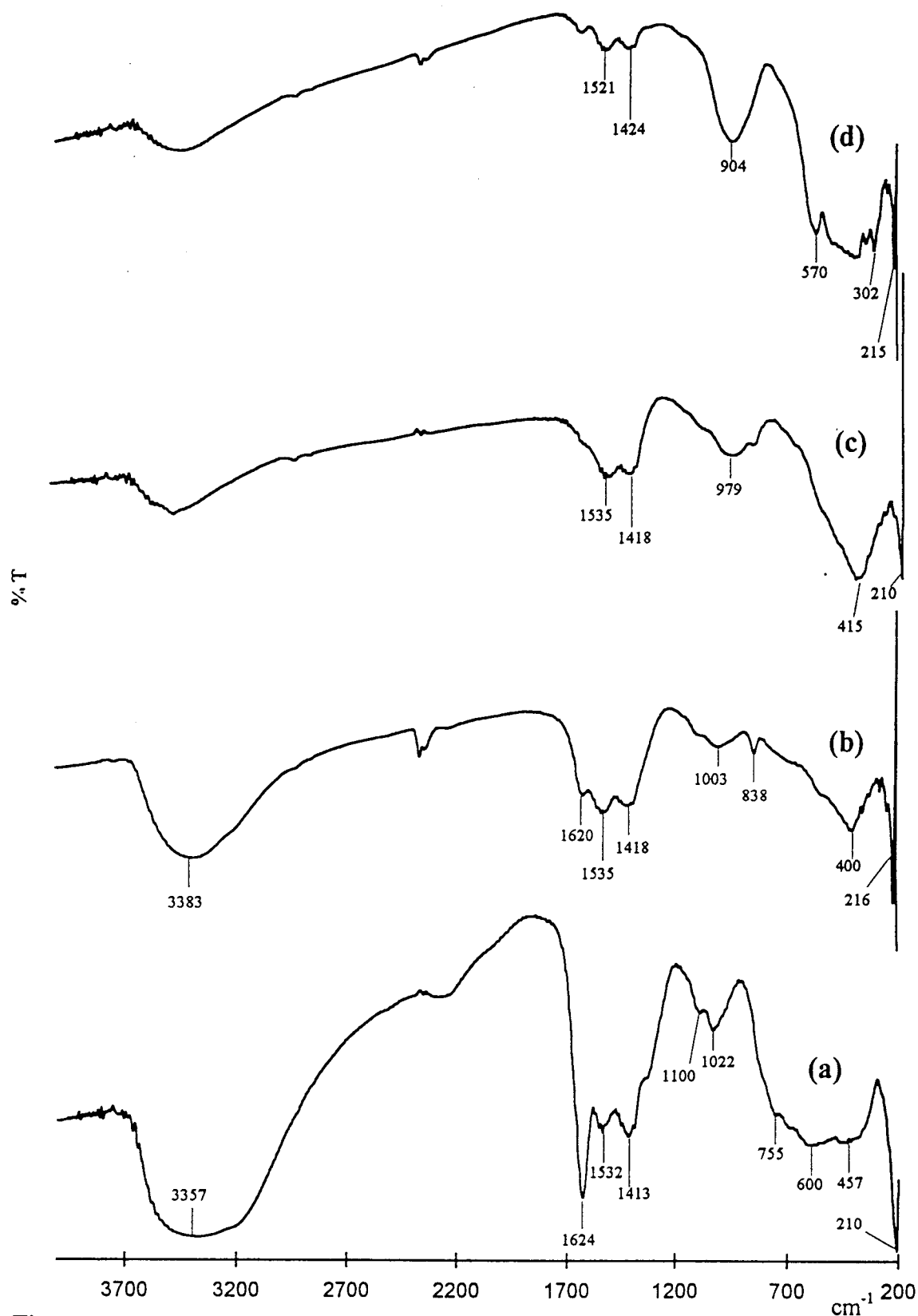


Figura 13. Espectros FTIR para el $Y(OH)_3$ obtenido por intercambio iónico, a diferentes temperaturas a) 200 b) 400 c) 600 d) 800 °C

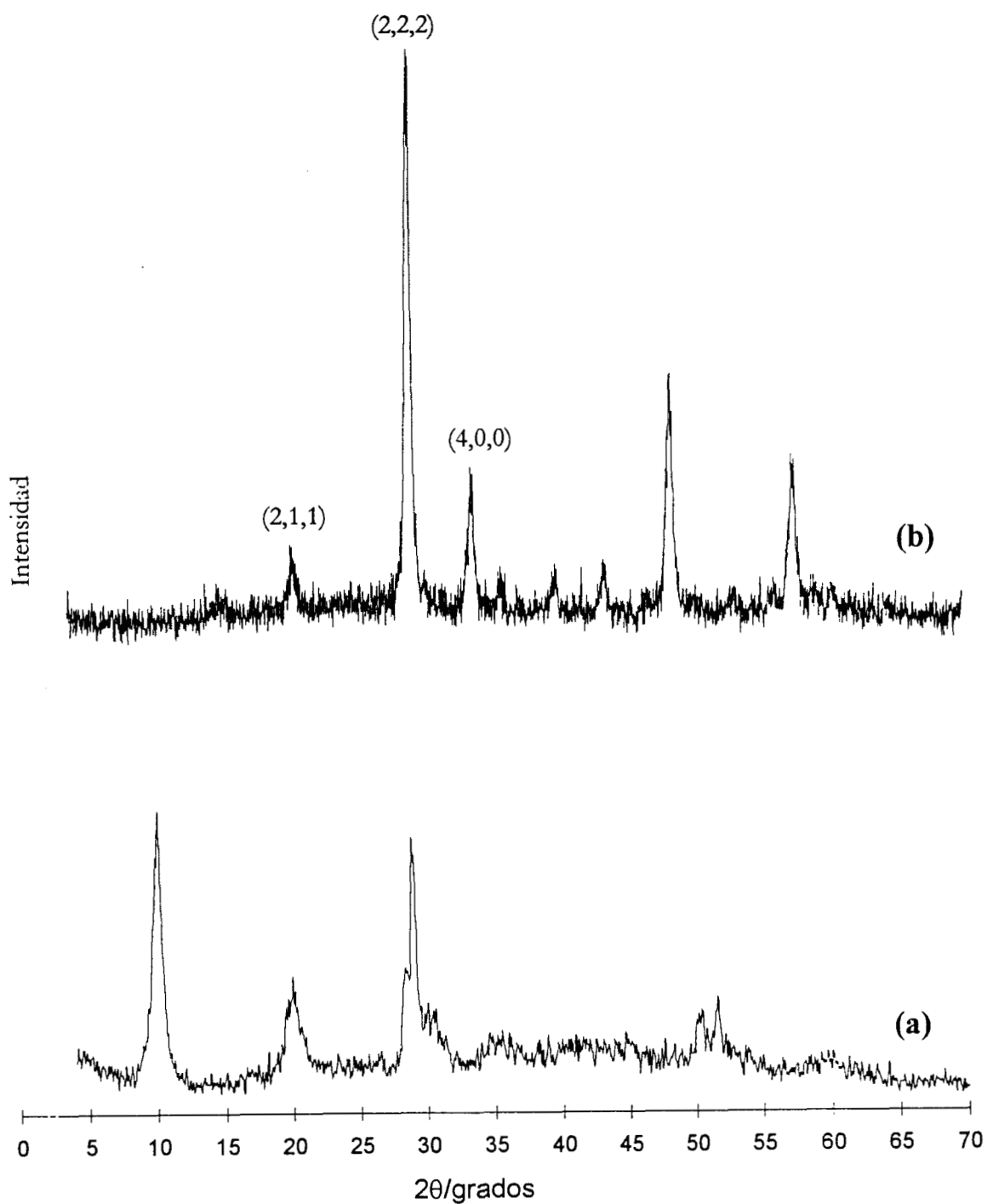


Figura 14. DRX para a) $Y(OH)_3$ y b) Y_2O_3 obtenidos a partir de precipitación.

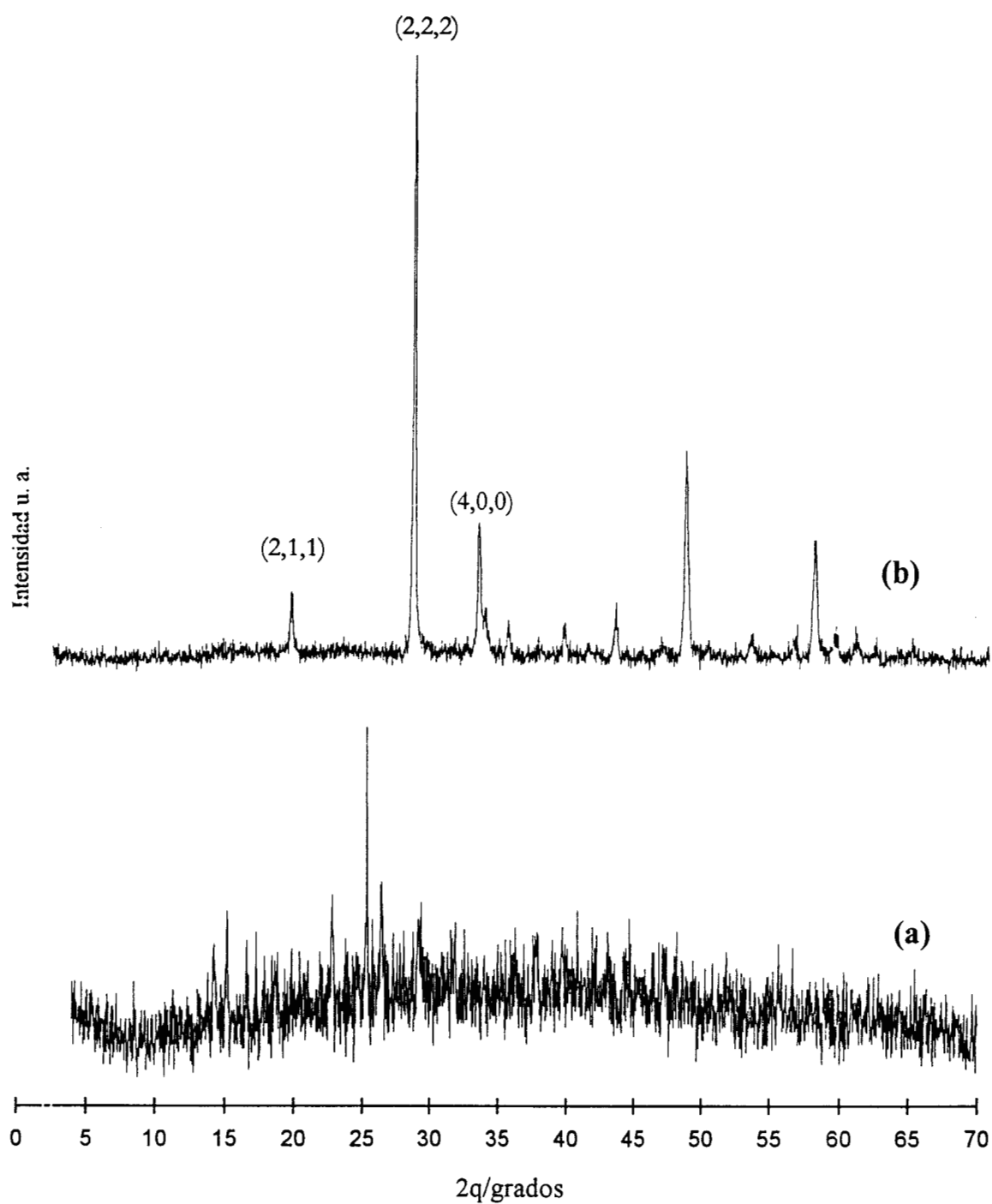


Figura 15. Patrones de DRX para a) $Y(OH)_3$, y b) Y_2O_3 , obtenidos por intercambio iónico.

Los compuestos que se obtuvieron por los dos métodos de síntesis antes mencionados tienen características muy diferentes debido al método de preparación empleado. Por el método tradicional de precipitación podemos obtener el compuesto $Y(OH)_3 \cdot 1.5H_2O$, el cual es relativamente cristalino a los rayos X, Figura 14a), en la que se observa un pico a 10° , indicio de trazas de NO_3^- , provenientes del precursor original. Por otro lado, el hidróxido que obtuvimos por intercambio iónico es $Y(OH)_3 \cdot 2H_2O$, siendo éste amorfo a los rayos X. Sin embargo, al calentarse, estos compuestos aumentan apreciablemente su cristalinidad. Es interesante mencionar que el dihidrato originalmente amorfo alcanza a $800^\circ C$ una cristalinidad aún mejor que la del otro material. Otra diferencia de notarse en estos dos materiales es que, obviamente, aniones NO_3^- se encuentran presentes en el $Y(OH)_3$ obtenido por precipitación; estos aniones, claramente visibles en el IR por su banda típica a 1384 cm^{-1} , se descomponen bruscamente a una temperatura intermedia entre 400 y $600^\circ C$.

III. 2. Óxido de circonio estabilizado con itrio por método sol-gel.

III. 2. 1. ATG, ATD de óxido de circonio dopado con itrio.

En la Figura 16 se presentan los resultados del ATG y ATD de el sistema Z5Y. Como se puede observar, en el ATG, la pérdida de peso total es del 48%. La primer pérdida de peso, que corresponde al 18 % de pérdida total, se debe a la evaporación del disolvente. La segunda pérdida del 16 % corresponde a la combustión del carbono residual y por último la tercera pérdida, abajo de 800 °C, que corresponde al 14%, se debe también a la combustión.

El ATD permite ver seis picos dos endotérmicos y cuatro exotérmicos situados a 130, 230, 280, 420, 467 y 620 °C respectivamente . El primer pico endotérmico a 130 °C- situado entre 60 y 200 °C- es ocasionado por la desorción del agua ocluida, que corresponde a una pérdida de peso total del 7%. En el intervalo de temperatura de 200 a 260 °C, con una pérdida de peso total de 11%, se observa un hombro endotérmico atribuido a la desorción de disolventes orgánicos (alcohol n-propílico, acetilacetona) y agua quimisorbida residual.

Entre 260 y 380 °C se observa un pico exotérmico situado a 280 °C que lo atribuimos al cambio de fase amorfa - cristalino, la fase que obtenemos para este porcentaje de itrio es la fase tetragonal, con esta observación podemos demostrar que el itrio contribuye para la obtención de la fase tetragonal aún a bajas temperaturas. En la región situada entre 380 y 500 °C se encuentran dos picos exotérmicos, muy pequeños, debidos a al combustión del carbono contenido en el disolvente y en residuos orgánicos provenientes por ejemplo de la acac, que se pudiera encontrar en el interior exterior de las grandes cavidades del gel. Por último la banda exotérmica muy ancha (500-760 °C) y centrada en 620 °C la atribuimos a la combustión del carbono residual intersticial, dentro del sistema de poros formados por el tratamiento térmico.

Los termogramas para los catalizadores Z10Y, Z15Y son muy semejantes, pero muestran que el aumento de la concentración de itrio tiene un efecto significativo en la temperatura de transición de fase del óxido de circonio (amorfa a cristalina) ver Figura 17. Como podemos observar, en la Figura 17, la temperatura de transición disminuye conforme se aumenta la cantidad de itrio así para el Z10Y, se observa el cambio de fase en 260 °C mientras que para el catalizador de Z15Y, el cambio de fase se encuentra en 240 °C.

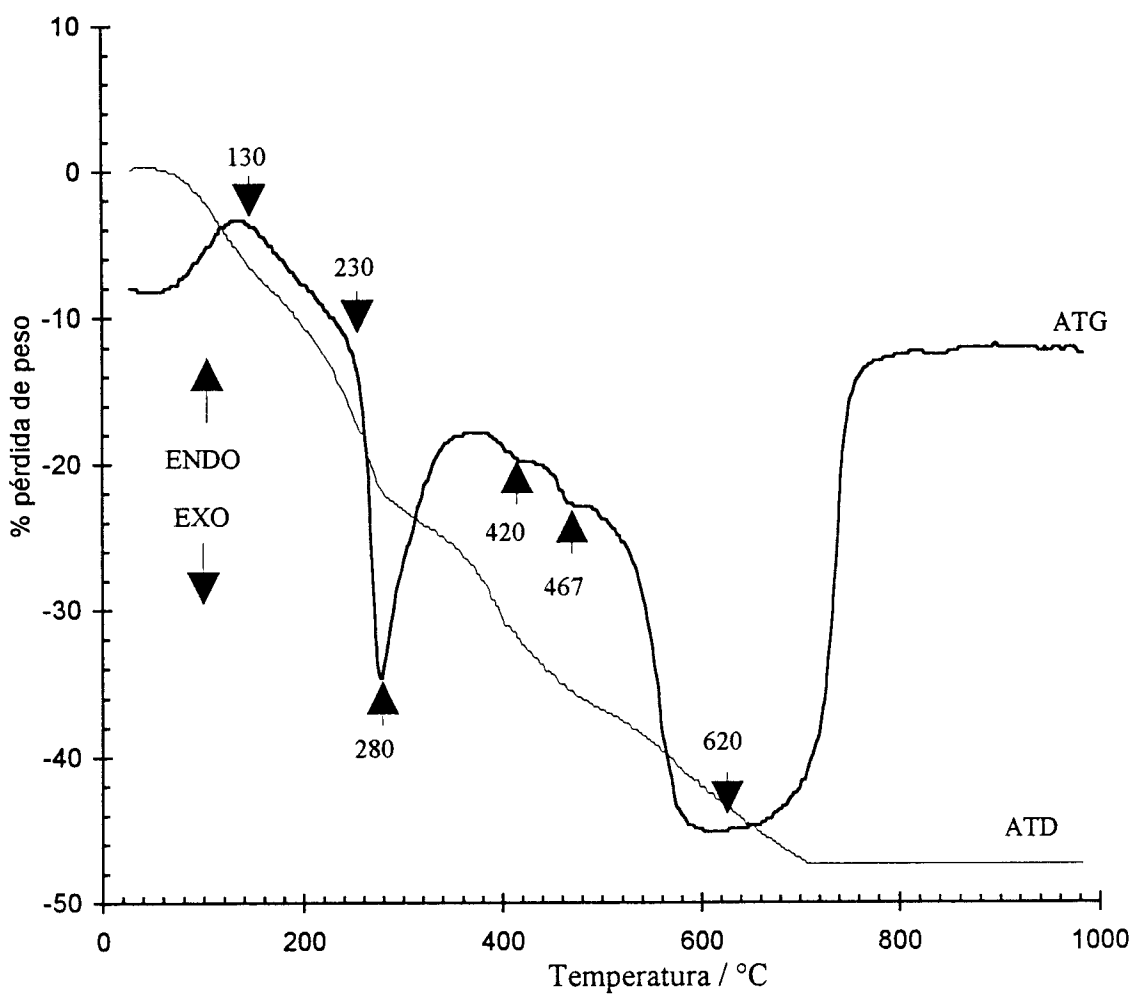


Figura 16. ATG y ATD del sistema Z5Y.

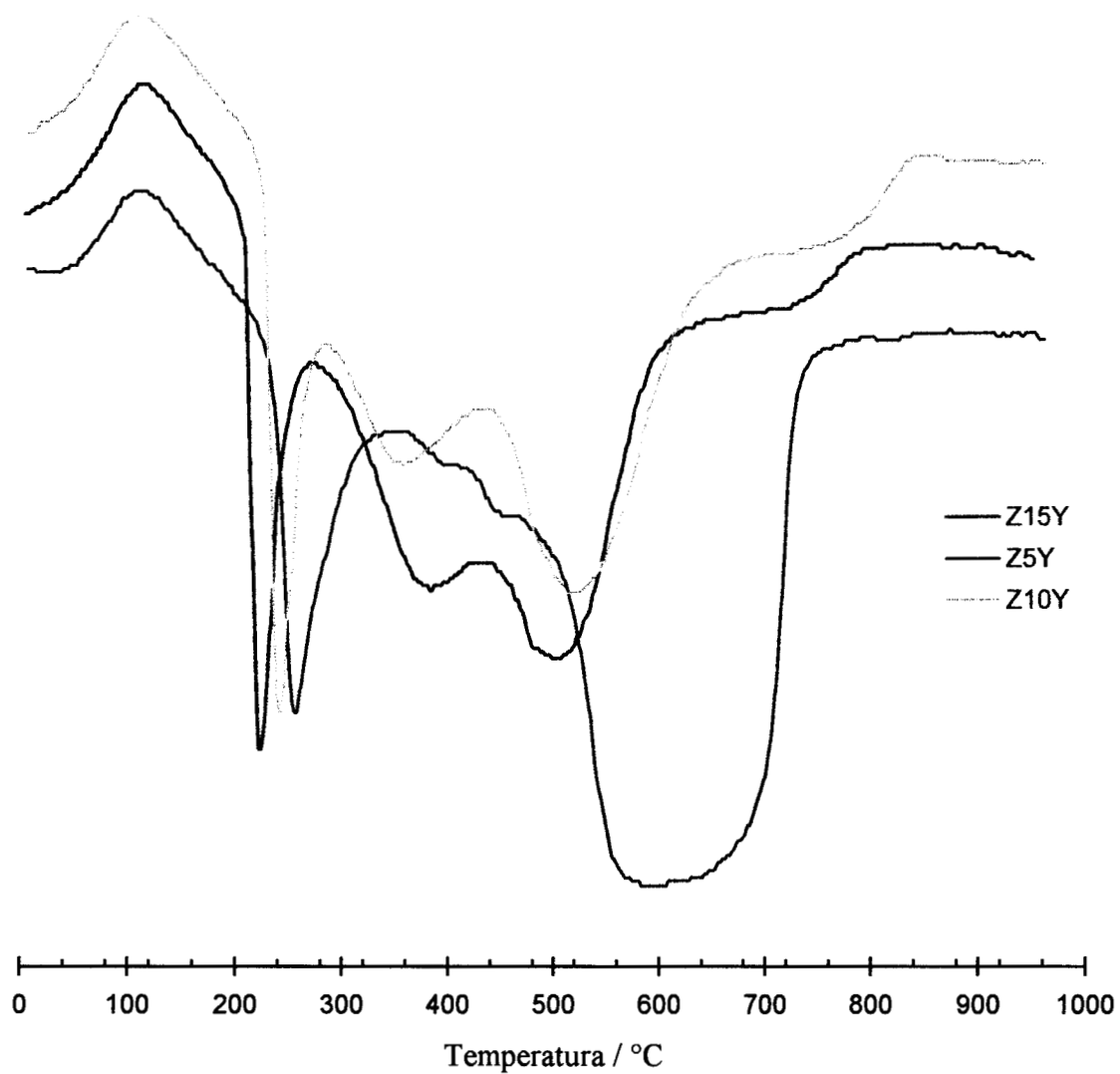


Figura 17. Temperaturas de transición (amorfa a cristalina) para los materiales Z5Y, Z10Y y Z15Y.

III. 2. 2. Espectroscopía infrarroja para los materiales Z5Y, Z10Y Z15Y.

Los espectros de FTIR para la muestra Z5Y, tratada a 200, 400, 600 y 800 °C se presenta en la Figura 18. En la muestra sin calentar de Z5Y, Figura 18a, se observa una banda ancha a 3322 cm^{-1} típica de una vibración de alargamiento OH, la cual se desplaza a regiones de mayor energía y disminuye su intensidad por efecto de la temperatura, hasta desaparecer a 800 °C. A 1620 cm^{-1} aparece la banda de flexión OH debida al agua y etanol que quedan como residuo en el gel. Dicha banda es muy intensa hasta 200 °C, pero posteriormente casi desaparece cuando la temperatura es elevada hasta 400 °C. A 200 °C se observan dos bandas 1534 y 1448 cm^{-1} asignadas a vibraciones de flexión y tipo tijera del enlace C-H, residuales de los grupos alcoxi del precursor alcóxido. La intensidad de estas bandas decrece con la temperatura llegando a desaparecer a 600 °C. Las bandas observadas (para la muestra calentada a 200 °C) en 437 , 568 y 646 cm^{-1} se atribuyen a una vibración de flexión de Zr-O. La banda que se encuentra en 437 cm^{-1} se desplaza a regiones de mayor energía y aumenta su intensidad por efecto de la temperatura, observándose a 800 °C en 450 cm^{-1} . Las bandas a 568 y 646 cm^{-1} se desplazan a regiones de menor energía y disminuyen su intensidad con el aumento de la temperatura de este modo se observa que a 800 °C se encuentran en 517 y 618 cm^{-1} . Además se ve una banda a 289 cm^{-1} , que se atribuye la vibración de flexión, del enlace Y-O, esta banda disminuye su intensidad por efecto de la temperatura, y se observa que a 800 °C se encuentra en 285 cm^{-1} , debido a que el sólido sufre arreglos estructurales.

Los espectros FTIR de las muestras Z10Y, Z15Y siguen una tendencia similar a la muestra Z5Y. Y por lo tanto podemos mencionar que el aumento de la concentración de itrio no tiene un efecto importante en los espectros de FTIR del ZrO_2 . Sin embargo, podemos notar que al aumentar la cantidad de itrio la banda que se observaba en 450 cm^{-1} ahora esta desplazada a regiones de mayor energía: 453 y 480 cm respectivamente. Las

frecuencias de vibración $\nu(\text{Zr-O})$ y $\nu(\text{Y-O})$, a diferentes temperaturas, se dan las Tablas 8 y 9 respectivamente.

Tabla 8. Frecuencias de vibración $\nu(\text{Zr-O})(\text{cm}^{-1})$

	T e m p e r a t u r a			
Catalizador	200°C	400°C	600°C	800°C
Z5Y	437, 568, 646	446, 517, 600	467, -, 603	450, -, 616
Z10Y	436, 568, 646	463, -, 644	451, -, 620	453, -, 612
Z15Y	436, 568, 645	454, 517, 603	483, -, 620	440, -, 603

Tabla 9. Frecuencias de vibración $\nu(\text{Y-O}) (\text{cm}^{-1})$

	T e m p e r a t u r a			
Catalizador	200°C	400°C	600°C	800°C
Z5Y	289	208	-	285
Z10Y	286	205	213	-
Z15Y	288	-	211	285

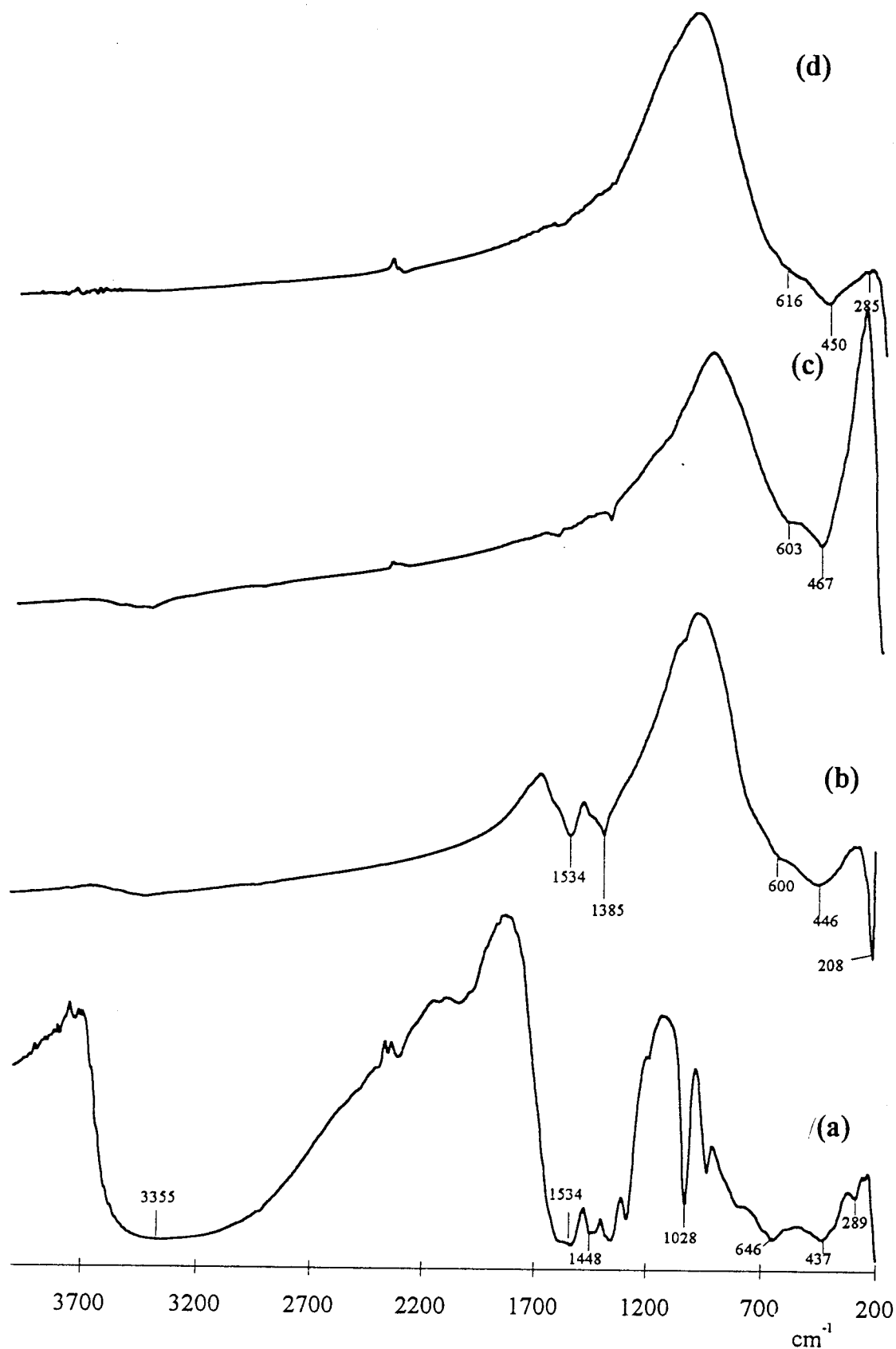


Figura 18. Espectros FTIR para la muestra Z5Y tratada a diferentes temperaturas a) 200 b) 400 c) 600 d) 800 °C.

III. 2. 3. D.R.X.

Los patrones de DRX, para el catalizador Z5Y, a diferentes temperaturas de calentamiento se presentan en la Figura 19. A 200 °C (Fig. 19a) el centro del pico ancho principal observado corresponde a la posición asociada a la reflexión del plano (1,1,1) del ZrO_2 tetragonal. Este pico ancho es característico de los materiales del ZrO_2 hidratado amorfo y es producido por las distancias ion-ion más frecuentes en la estructura amorfa, las cuales en este caso corresponden a las distancias $\text{Zr-O}^{(86)}$. Después de calcinar a 400 °C (Fig. 19b) se observa claramente la fase tetragonal del ZrO_2 sin que se note la presencia de las fases monocítica o cúbica del ZrO_2 . La fase tetragonal permanece estable aún a temperaturas de calcinación del orden de 800 °C. Para estos últimos patrones de DRX podemos observar un pico estrecho e intenso en $2\theta = 30^\circ$ que pertenece al plano (111) de la fase tetragonal.

La DRX para las muestras Z10Y y Z15Y tiene una tendencia similar a la correspondiente a Z5Y, ya que a 200 °C todas las muestras son amorfas a los RX y al ir aumentando la temperatura éstas adquieren la estructura de la fase tetragonal del óxido de circonio.

A partir de los difractogramas y utilizando la relación de Scherrer (sobre el plano (1,1,1) de la fase metaestable tetragonal) calculamos el tamaño del cristalito (D_{hkl}) para el Z5Y calentado a diferentes temperaturas.

Tabla 10. Tamaño de cristalito ($\text{\AA}$) para Z5Y a diferentes temperaturas.

	400 °C	600 °C	800 °C
Z5Y	96	175	281
Z10Y	62.39	144	
Z15Y	42.29	110	
Mercera y col. ⁽¹⁾ 5.8% en mol de Y^{3+}	133	150	166

Como se puede observar, el tamaño de cristalito crece al aumentar la temperatura de calentamiento; así tenemos que a 400 °C el tamaño del cristalito es de 96 Å, mientras que a 800 °C es de 281 Å.

Al aumentar el porcentaje de itrio en los sistemas Z5Y, Z10Y y Z15Y, podemos observar una disminución en el tamaño de cristalito; es decir, el tamaño de cristalito es inversamente proporcional al porcentaje de itrio contenido en las muestras. Lógicamente, la muestra Z15Y debería poseer el área superficial más elevada y, por lo tanto, la actividad catalítica mayor. Estas afirmaciones son exactamente verificadas, tal como se podrá observarse más adelante, cuando describamos las propiedades texturales y la actividad catalítica de nuestros sistemas.

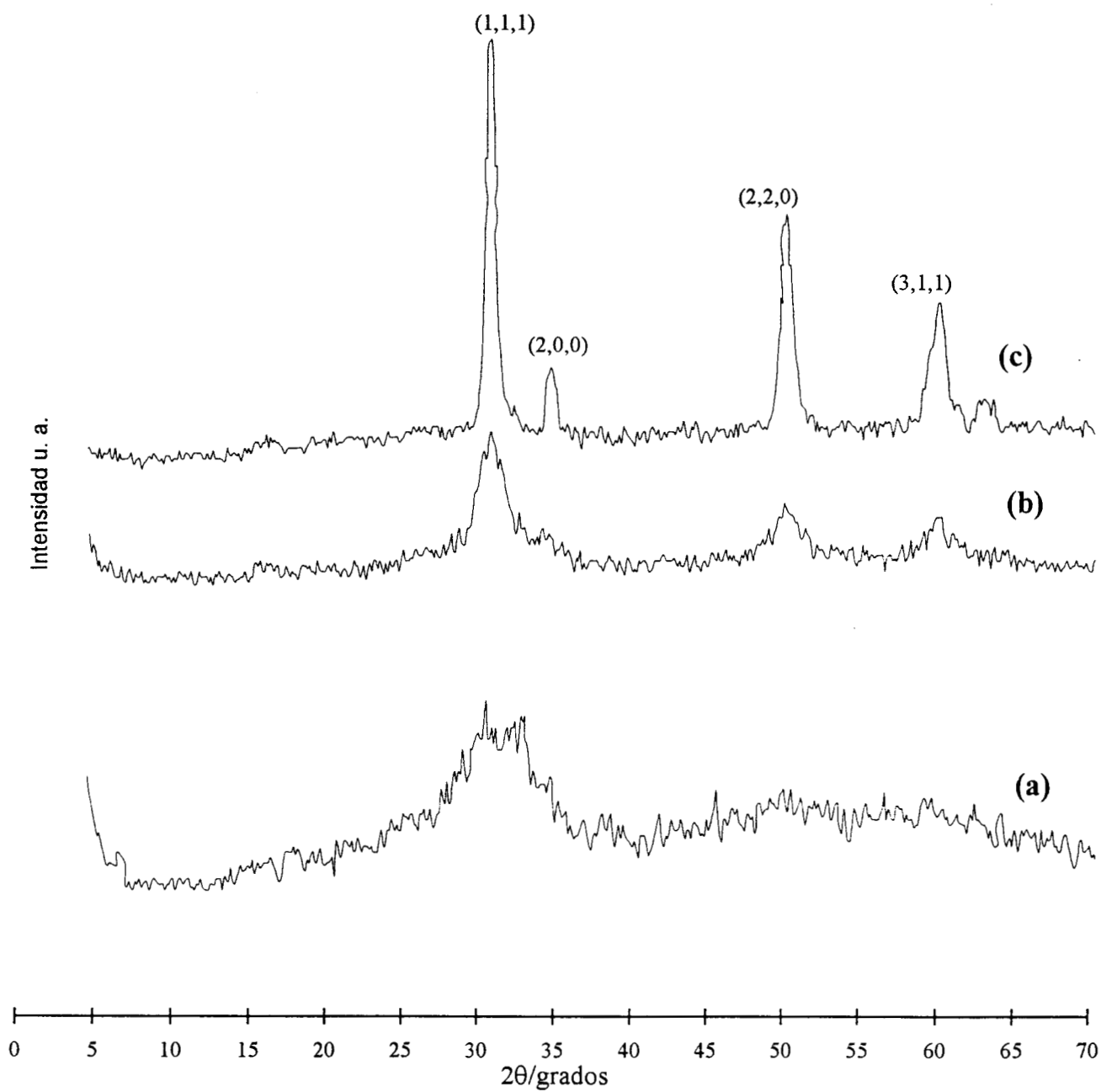


Figura 19. Patrones de DRX para la muestra Z5Y a) 200 b) 400 y c) 800 °C.

III. 2. 4. UV-Vis.

En la Tabla 11 se presentan los valores de energía de banda prohibida (E_g), para los sistemas Z5Y, Z10Y y Z15Y. El valor E_g se determinó a partir de los espectros de absorción y utilizando la ecuación $h\nu = E_g$. En la práctica, lo que se hace es, yendo hacia λ creciente, la extrapolación de una línea tangente a la parte descendente de la banda de menor energía, hasta su intercepción con el eje de las abscisas Figura 20.

Tabla 11. Valores de E_g (en eV) para los catalizadores Z5Y, Z10Y y Z15Y respectivamente, tratados a diferentes temperaturas.

Cat/Tem	Sin calentar	200°C	400°C	600°C	800°C
Z5Y	3.41	3.56	3.00	3.67	3.71
Z10Y	3.13	3.42	2.90	3.56	3.67
Z15Y	3.02	3.35	2.88	3.36	3.42

En esta Tabla 11 se observa que el ancho de la banda prohibida E_g disminuye a medida que la concentración de Y^{3+} aumenta en la red del ZrO_2 . A 400 °C y con 15% de Y^{3+} , el valor de E_g se encuentra ya prácticamente dentro de la zona de existencia de los materiales con propiedades de semiconducción. Por la modificación juiciosa de algunos parámetros experimentales concentración de itrio, pH de síntesis, etc., sería razonable esperar materiales que, además de las propiedades catalíticas manejadas aquí, fueran también interesantes en otras direcciones, tales como la óptica o la electrónica. Al dopar el ZrO_2 con Y^{3+} su estructura esta deficiente de oxígeno lo cual favorece la transportación de oxígeno y produce conducción iónica.

Para un material con concentración dada, es de notarse, en todos los casos, que el valor de E_g aumenta al incrementarse la temperatura del tratamiento térmico. Sin embargo, a 400 °C, se tiene una caída brusca y aparentemente muy significativa, del valor de E_g . Este

hecho posiblemente se deba a que la estructura cristalográfica del ZrO_2 comience ya adquirir claramente la estructura metaestable de la fase tetragonal. Sería entonces a esta temperatura que se tendrían que buscar cuando se deseen, los materiales con buenas propiedades electrónicas. El valor de E_g vuelve a tomar un carácter ascendente de los 600 °C en adelante.

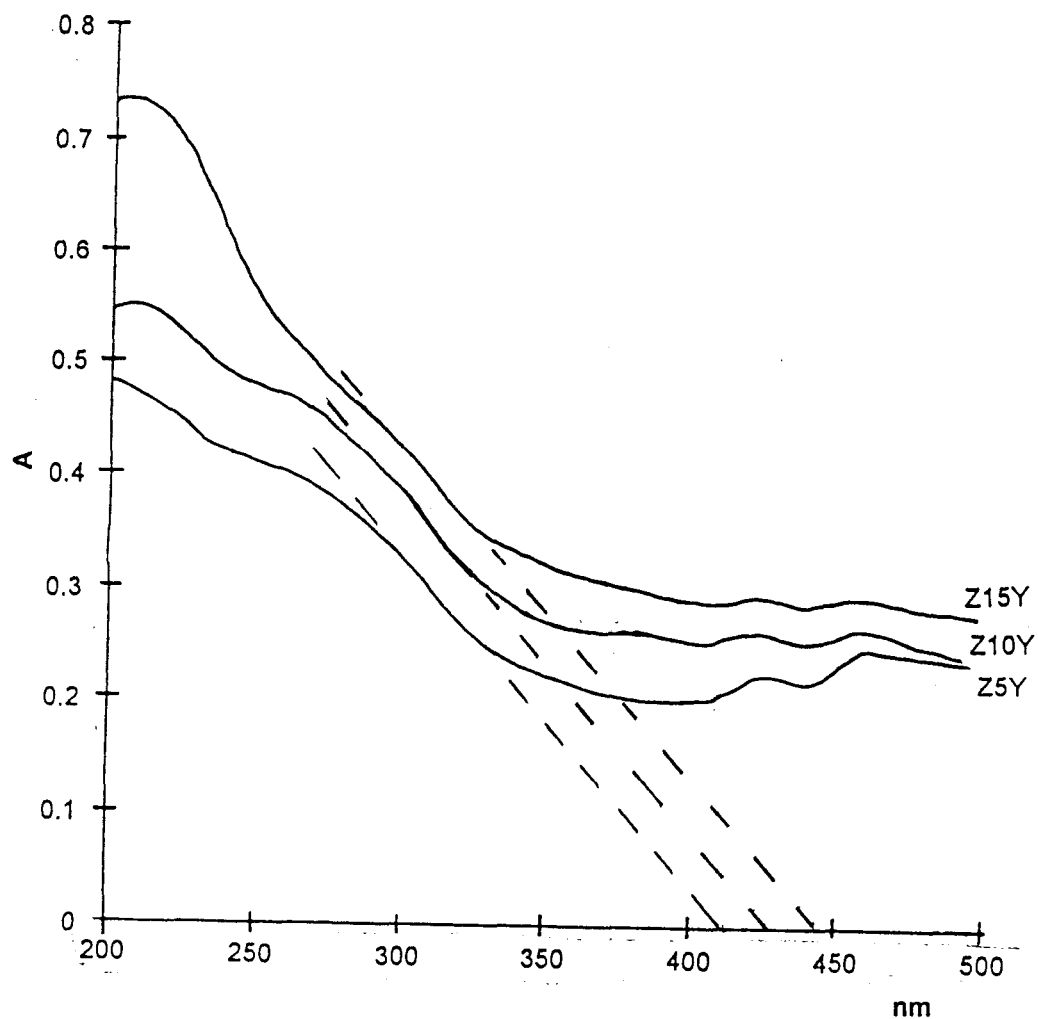


Figura 20. Espectros de absorción UV-Vis para los sistemas $\text{ZrO}_2/\text{Y}^{3+}$.

III. 2. 4. Determinación de propiedades texturales.

La Tabla 12 muestra el efecto de la adición de itrio en el área superficial específica y el diámetro de poro de el óxido de circonio calentado a 400 °C durante 12 hr.

Tabla 12 Area específica y diámetro de poro para Z5Y, Z10Y y Z15Y respectivamente

Catalizador	Area superficial (m ² /g)	Diámetro de poro (Å)
Z5Y	5	22
Z10Y	20	24
Z15Y	72	21
ZrO ₂ ⁽⁸⁸⁾	132	70

Como podemos observar en la Tabla 12 el área superficial del ZrO₂ sin dopar es de 132 m²/g y el diámetro de poro es de 70 Å. Estos valores sufren una caída brusca y substancial, hasta 5 m²/g y 22 Å, respectivamente, desde el momento de la primera adición (5%) de Y³⁺ como impureza. Posteriormente, al aumentar el porcentaje de Y³⁺ a 10 y 15%, el área de los catalizadores aumenta hasta 20 y 72, manteniéndose constante el diámetro de poros.

Cuando se adicionan iones Y³⁺, a la estructura del ZrO₂, el ion itrio se sitúa en las posiciones del Zr⁴⁺. La compensación de la carga en este caso se logra por la producción de vacantes aniónicas en la subred del óxido.

III. 3. Óxido de titanio dopado con itrio por el método sol-gel.

1.- Análisis térmico del óxido de los sistemas $\text{TiO}_2/\text{Y}^{3+}$.

El ATG y ATD para los sistemas de $\text{TiO}_2/\text{Y}^{3+}$ con 2 y 8% de itrio respectivamente se presentan en las Figuras 21.

La pérdida de peso total para el sistema de TiO_2 dopado con 2% de Y^{3+} como se puede observar en el ATG Figura 21a), es del 38%.

El ATD para esta muestra permite ver un pico muy ancho endotérmico a 140 °C (situado en el intervalo de temperatura de 80 a 220 °C) atribuido a la desorción de disolventes orgánicos (alcohol iso-propílico, acetilacetona) y agua quimisorbida ocluidos en el gel. En el intervalo de temperatura de 220 a 380 °C se observa un pequeño pico exotérmico a 245 °C atribuido a la transición de fase amorfo - cristalino la fase que se obtiene es la fase anatasa por último se observa un pico exotérmico situado a 520 °C que lo atribuimos a la transición de fase anatasa-rutilo. La fase rutilo se que se transforma es pequeña como se podrá observar en los estudios de DRX, Figura 22c)

El ATG para el óxido de titanio dopado con 8 % de itrio se tiene que la pérdida de peso total es de 86 % Figura 21b).

El ATD Figura 21b) permite ver un pico endotérmico situado a 120 °C y un pequeño hombro a 180 °C -situados entre 60 y 200 °C- que son ocasionados por la desorción del agua ocluida, y la desorción de disolventes orgánicos (alcohol n-propílico, acetilacetona) y agua quimisorbida residual respectivamente. Entre 200 y 300 °C se observa un pico exotérmico situado a 210 °C que lo atribuimos al cambio de fase amorfa - cristalino. El pico exotérmico a 400 °C situado en el intervalo de 300 a 500 °C lo atribuimos a la transición de fase anatasa-rutilo del TiO_2 y por ultimo el pico situado entre 500 y 800 °C (620 °C) lo se debe a la formación del compuesto estequiométrico $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{TiO}_2$) que se forma como se podrá observar en la DRX que se discutirá más adelante.

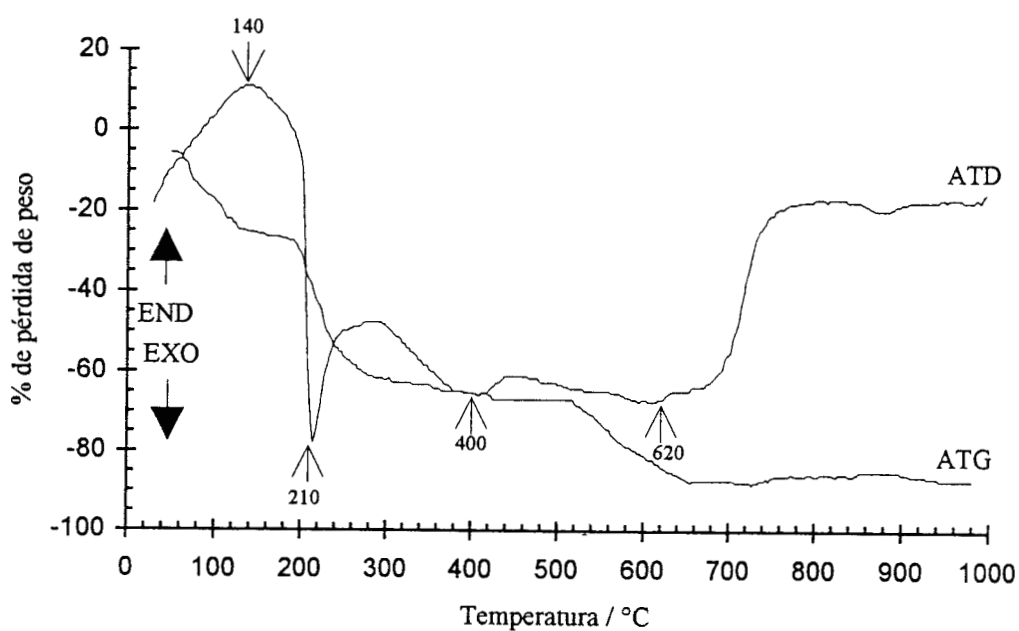
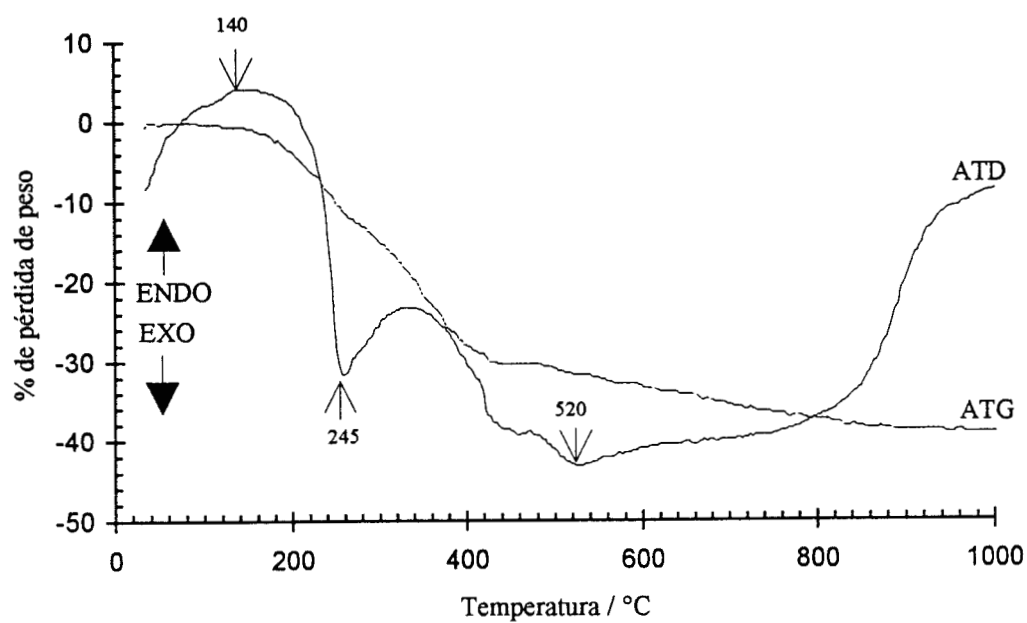


Figura 21. ATG y ATD para los sistemas de $\text{TiO}_2/\text{Y}^{3+}$ dopado con a) 2% y b) 8% de Y^{3+} .

II. 3. 2.- D.R.X. para los sistema $\text{TiO}_2/\text{Y}^{3+}$.

En las figuras 22 y 23 se presentan los espectos de DRX para el óxido de titanio dopado con 2% y 8% a diferentes temperaturas de calcinación.

Como podemos observar en los espectros de DRX del TiO_2 dopado con itrio, Figura 22, el porcentaje de itrio es importante para la estabilización de la fase anatasa; cuando agregamos 2 % de itrio al oxido de titanio, aún calentando a 800 °C, esta fase está presente ya que el itrio a concentraciones bajas estabiliza la anatasa. Esto puede deberse a la interacción del 2% de itrio que se encuentra dentro de la red de TiO_2 (anatasa) que impide la transformación cristalográfica a rutilo.

El pico de mayor intensidad se encuentra a $2\theta = 25.3^\circ$ y una distancia interplanar de 3.491 Å. correspondiente al plano (011), y otro a $2\theta = 48^\circ$ y una distancia $d = 1.89$ Å que corresponde al plano (100), ambos para TiO_2 , estructura anatasa.

Al agregar un 8% de itrio en el TiO_2 Figura 23 se puede ver que a 600 °C hay la existencia de fase rutilo y a temperaturas de 800°C Figura 23c), se observa la existencia de una mezcla de la fase rutilo del TiO_2 y el compuesto estequiométrico que se formó con esta cantidad de itrio, $\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{TiO}_2$, así como trazas de anatasa. Además se observa el pico de mayor intensidad a $2\theta = 27.5^\circ$ con una distancia interplanar de 3.241 Å y otro en $2\theta = 54.2^\circ$ y una distancia $d = 1.691$ Å, ambos correspondientes a rutilo.

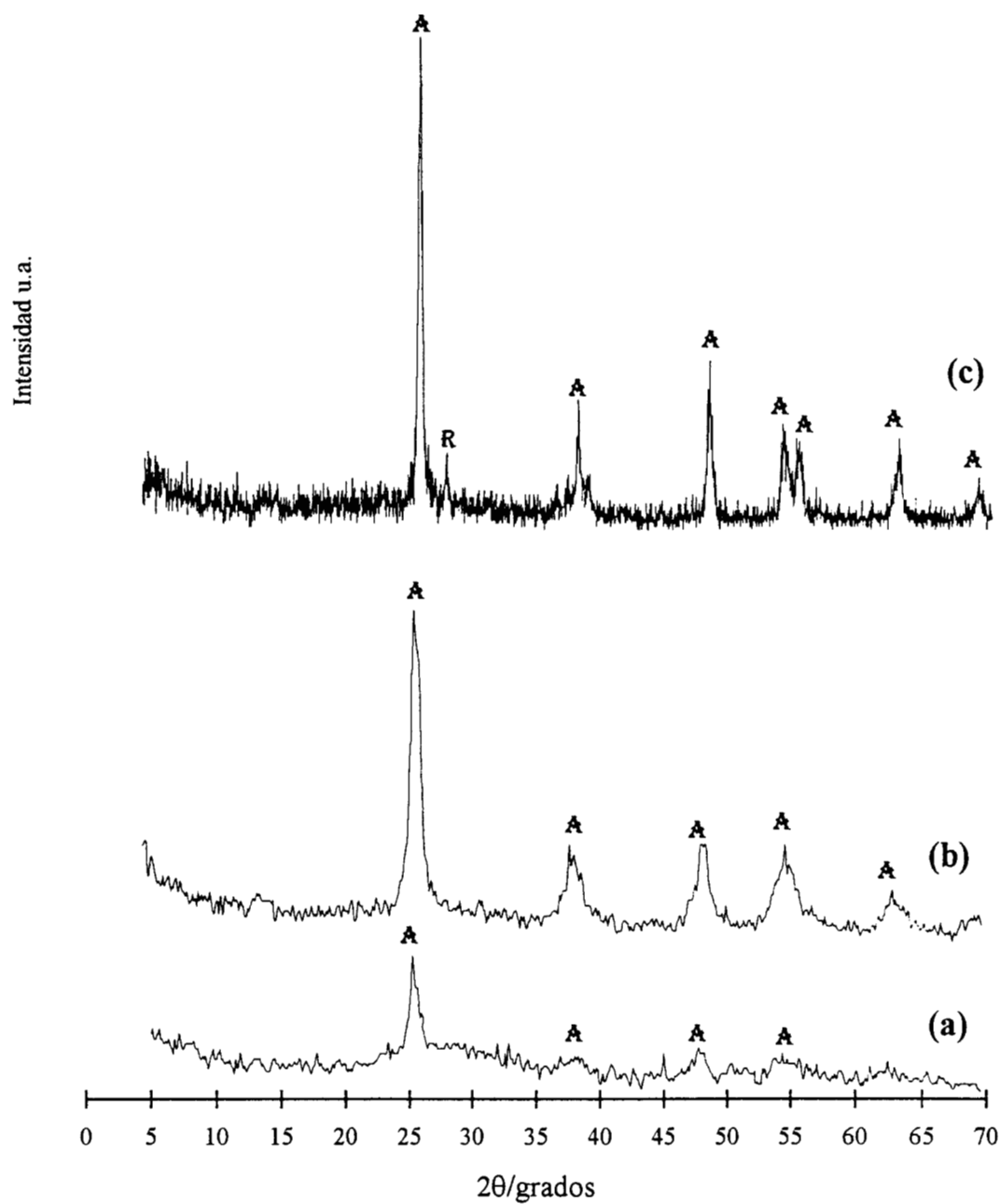


Figura 22. Patrones de DRX para el óxido de titanio dopado con 2% y calcinado a) 400
b) 600 y c) 800 °C.

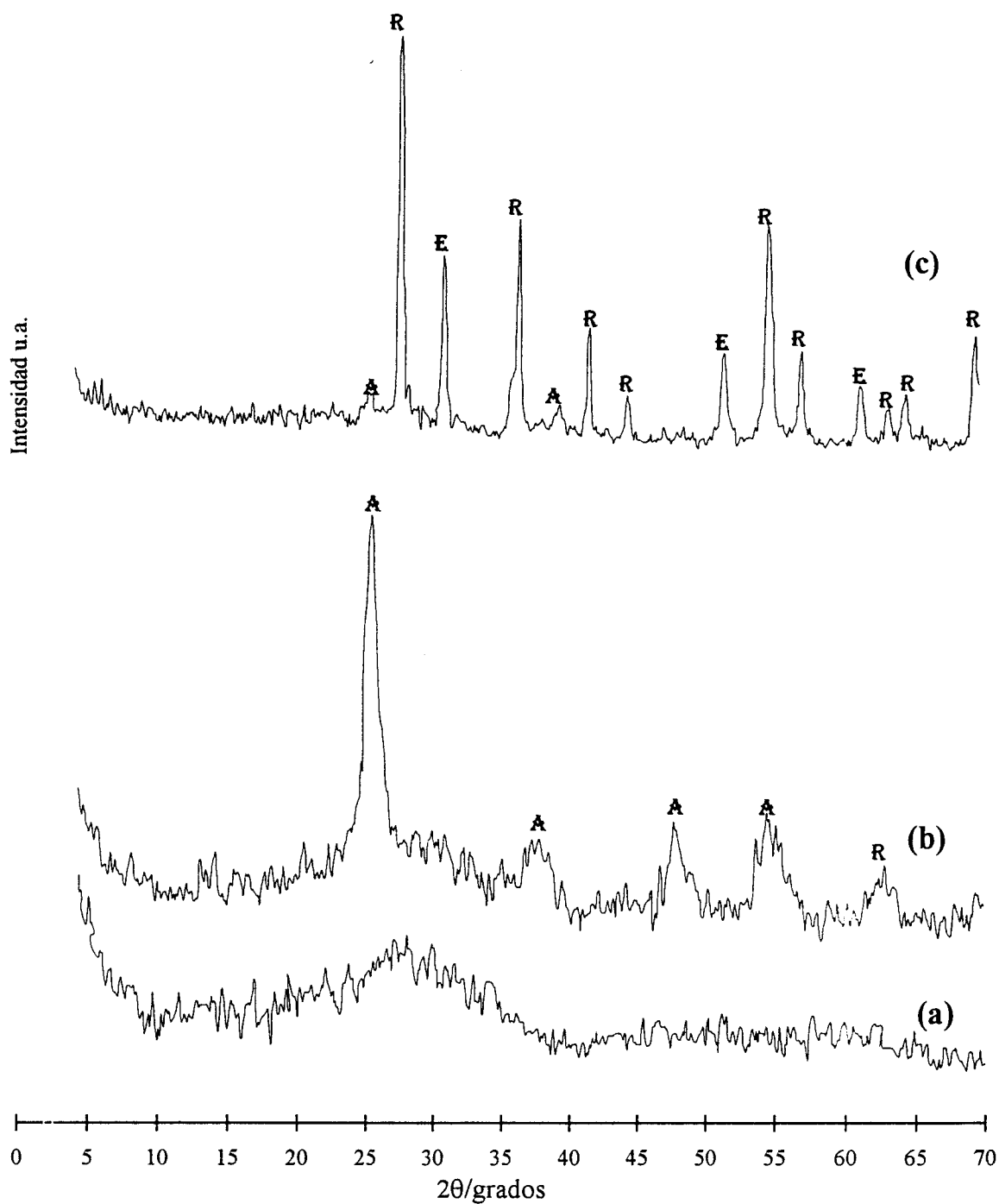


Figura 23. DRX para el sistema TiO_2 dopado con 8 % de itrio y calcinado a) 400 b) 600 y c) 800 °C durante 20 hr.

III. 2. 3. Espectroscopía infrarroja para el TiO_2 dopado con itrio

En la muestra de TiO_2 dopado con 2% de itrio sin calentar se observa una banda ancha a 3389 cm^{-1} típica de una vibración de alargamiento OH, la cual desaparece al calentar a 800 °C . A 1581 cm^{-1} aparece la banda de flexión OH debida al agua y etanol que quedan como residuo en el gel. Dicha banda es muy intensa hasta 200 °C , pero posteriormente desaparece a 800 °C como debería de suceder. Se observan dos bandas 1532 y 1383 cm^{-1} asignadas a vibraciones de flexión y tipo tijera del enlace C-H, residuales de los grupos alcoxi del precursor alcóxido. La intensidad de estas bandas decrece con la temperatura. La banda observada a 454 cm^{-1} se atribuye a una vibración de flexión de Ti-O esta banda se desplaza a regiones de menor energía y aumenta su intensidad por efecto de la temperatura, observándose a 800 °C en 353 cm^{-1} , debido a que el sólido sufre arreglos estructurales.

III. 3. 3. UV- Vis

En la Tabla 13 se presentan los valores de energía de banda prohibida (E_g), para el óxido de titanio solo y dopado con 2 y 8 % y calentados a diferentes temperaturas.

Tabla 13. Valores de E_g (en eV) para para el TiO_2 dopado con 2 y 8% de itrio respectivamente, tratados a diferentes temperaturas.

	T e m p e r a t u r a			
	sc	400 C	600 C	800 C
TiO_2 solo	2.7	2.92	3.07	3.07
$\text{TiO}_2/ 2\% \text{ Y}^{3+}$	2.6	3.2	3.2	2.97
$\text{TiO}_2/ 8\% \text{ Y}^{3+}$	2.5	3.3	3.2	3.1

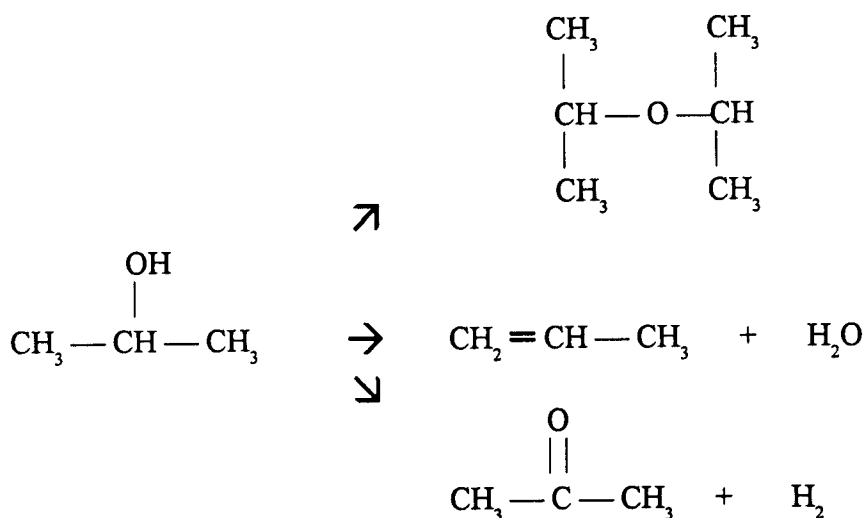
Notamos que la E_g de ambos materiales sin calentar es substancialmente menor (2.6 eV), aún con una cantidad de itrio tan baja como 2%, que la obtenida para el sistema a base de ZrO_2 (3.41 eV), que tiene como concentración mínima 5%. Sin embargo, al aumentar la temperatura de tratamiento de los materiales, hay un aumento paulatino de E_g hasta alcanzar valores máximos alrededor de 3.0 eV, sin que se observe el valor mínimo a 400 °C encontrado para ZrO_2 . Los valores de E_g varían debido a que el material sufre arreglos estructurales que conducen a la estructura más estable.

III. 4.- Evaluación de la actividad catalítica.

Los materiales que hemos preparado en esta tesis poseen propiedades catalíticas interesantes. Entre ellas, las más importantes son aquellas que dependen de la presencia de sitios activos con propiedades ácidas, sea del tipo de Brönsted o de tipo Lewis. La caracterización de estos sitios ácidos se lleva a cabo utilizando reacciones químicas llamadas "test", o "prueba".

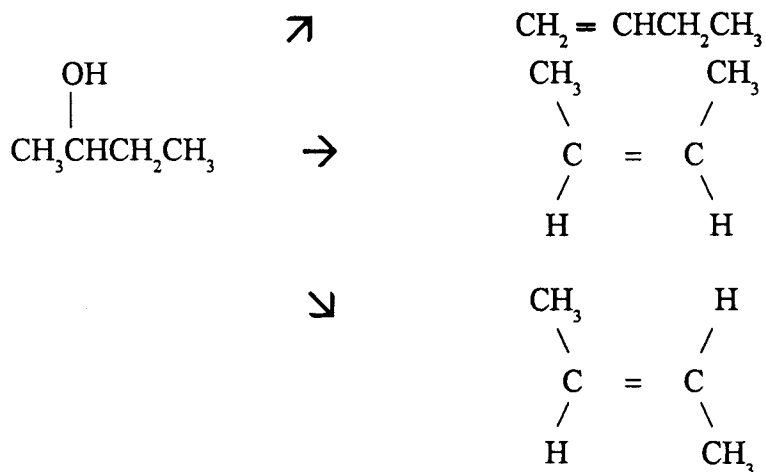
Las reacciones test deben ser simples y tener una velocidad fácil de medir con precisión. En este trabajo se presentan los resultados obtenidos en el estudio de las reacciones de descomposición del 2-propanol y 2-butanol, los cuales dan información acerca de la acidez del catalizador.

Descomposición de 2-propanol. La descomposición de 2-propanol puede conducir a la formación de propeno y agua (deshidratación) o de acetona e hidrógeno (deshidrogenación), como se muestra en la Figura 22. A altas temperaturas (300-600 °C) puede tener lugar la ruptura de enlaces C-C para dar alcanos, CO y CO_2 . El primer paso en la reacción de deshidratación es la formación de un ion carbonio, debido a la abstracción del grupo OH del alcohol, por los sitios ácidos del catalizador.



Rutas de descomposición de 2-propanol.

Descomposición de 2-butanol. Cuando los catalizadores tienen acidez Brönsted se obtienen como productos cis- trans-2-butenos mientras que el 1-buteno y éter dibutilico se producen cuando existe acidez Lewis.



Rutas de descomposición de 2-butanol

Actividad catalítica de ZrO_2 dopado con itrio.

Los resultados de la actividad catalítica de los catalizadores Z5Y, Z10Y y Z15Y, se obtuvieron mediante la reacción de descomposición del 2-propanol. En la Tabla 14 se muestran los resultados catalíticos de los diferentes óxidos, calcinados a 400 °C.

Tabla 14. Resultados catalíticos en la reacción de descomposición de 2-propanol

			Selectividad	
	C_T	$V(\text{mol/g.s.})/10^{-6}/$	propeno	acetona
Z5Y	4.94	1.60	80.54	19.46
Z10Y	20.30	6.52	100	-
Z15Y	29.26	8.56	100	-

Tem. de reacción 400 °C, masa de catalizador 40 mg, datos obtenidos a 66 min. de toma de la muestra.

En la Tabla 14 se puede ver que al aumentar la cantidad de itrio aumenta la conversión del alcohol así para el catalizador Z5Y tenemos que la conversión es de 4.94% y al aumentar la cantidad de itrio a 15%, en peso, la conversión aumenta a 29.26 % este aumento es debido a la formación de una mayor cantidad de sitios ácidos. La selectividad está orientada hacia la formación de propeno en todos los catalizadores.

En la Figura 24 se muestra la conversión del 2-propanol en función del tiempo de evaluación del catalizador. Como se puede observar la conversión del alcohol en los catalizadores con 15% de Y^{3+} , en los primeros instantes de operación es bastante superior a la observada con más bajas concentraciones de Y^{3+} , pero ya en el momento de la toma de muestra a los 40 minutos la conversión ha bajado a alrededor de 30% y a partir de ahí se establece una meseta en la cual la conversión es constante. Este fenómeno puede deberse a que la alta concentración de Y^{3+} favorece tal actividad que causa envenenamiento de parte de los sitios catalíticos activos. Para los catalizadores Z10Y y Z15Y se observó un fenómeno semejante al descrito anteriormente, pero con valores para la conversión más

moderados. Además, en éstos dos últimos detectamos sólo la formación de propeno, indicando con ésto la ausencia de sitios deshidrogenantes.

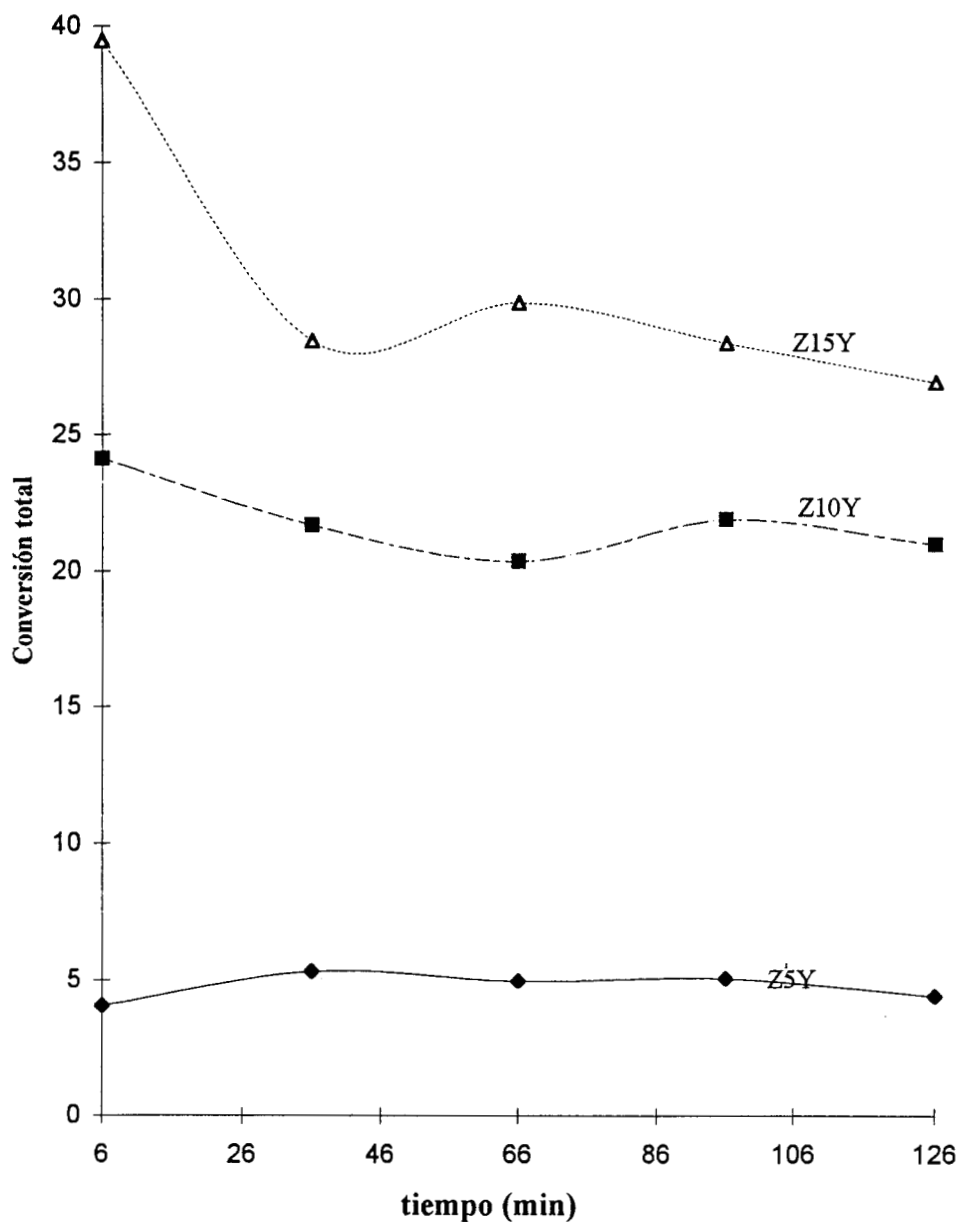


Figura 24. Conversión de 2-propanol en función del tiempo de evaluación de los catalizadores Z5Y, Z10Y y Z15Y, calcinados a 400°C.

En la Tabla 15 se muestran los resultados catalíticos de los diferentes óxidos, calcinados a 400 °C y evaluados a diferentes temperaturas de reacción (250 y 300 °C) para la reacción de 2-butanol. En la Tabla 15 podemos observar que la cantidad de itrio influye en la conversión del alcohol, ya que como podemos ver al aumentar la cantidad de Y^{3+} aumenta la conversión del alcohol, este aumento en la conversión total se debe a la formación de una mayor cantidad de sitios ácidos. Al aumentar la temperatura de reacción de 250 a 300 °C también hay un aumento considerable en la conversión total del alcohol.

La selectividad esta orientada a la formación de cis, tras-2-butenos, por lo que podemos decir que existen sitios Brönsted pero también existe la formación de 1-buteno lo cual indica que también existen sitios ácidos Lewis.

Tabla 15. Resultados catalíticos en la reacción de descomposición de 2-butanol

Temperatura de reacción 250 °C				Selectividad		
	C_T	$V(\text{mol/g.s.})/10^{-8}/$	$K_d/X10^{-3}$	%1-Buteno	%-cis2-buteno	%-trans-2-buteno
Z5Y	1.20	4.65	9.4	21.00	28.67	50.33
Z10Y	1.50	5.70	17.1	39.32	21.19	39.49
Z15Y	6.50	25.0	4.4	27.75	21.71	50.54

Temperatura de reacción 300 °C						
	C_T	$V(\text{mol/g.s.})/10^{-7}/$	$K_d/X10^{-3}$	%1-Buteno	%-cis2-buteno	%-trans-2-buteno
Z5Y	12.92	5.0	4.8	24.47	28.40	47.11
Z10Y	24.90	9.65	9.9	39.90	16.71	43.38
Z15Y	37.09	14.3	2.2	26.71	25.07	48.22

masa de catalizador 45 mg, datos obtenidos a 26 minutos.

En la Figura 25 se muestra la conversión del 2-butanol en función del tiempo de evaluación del catalizador. Aquí también se observa el mismo comportamiento que para la reacción del 2-propanol, con las mismas causas, referente al establecimiento de una meseta de conversión constante en el tiempo, después de que en los inicios se ven conversiones muy altas. En la Tablas 16, 17 y 18 se muestran todos los datos obtenidos en ambas reacciones catalíticas.

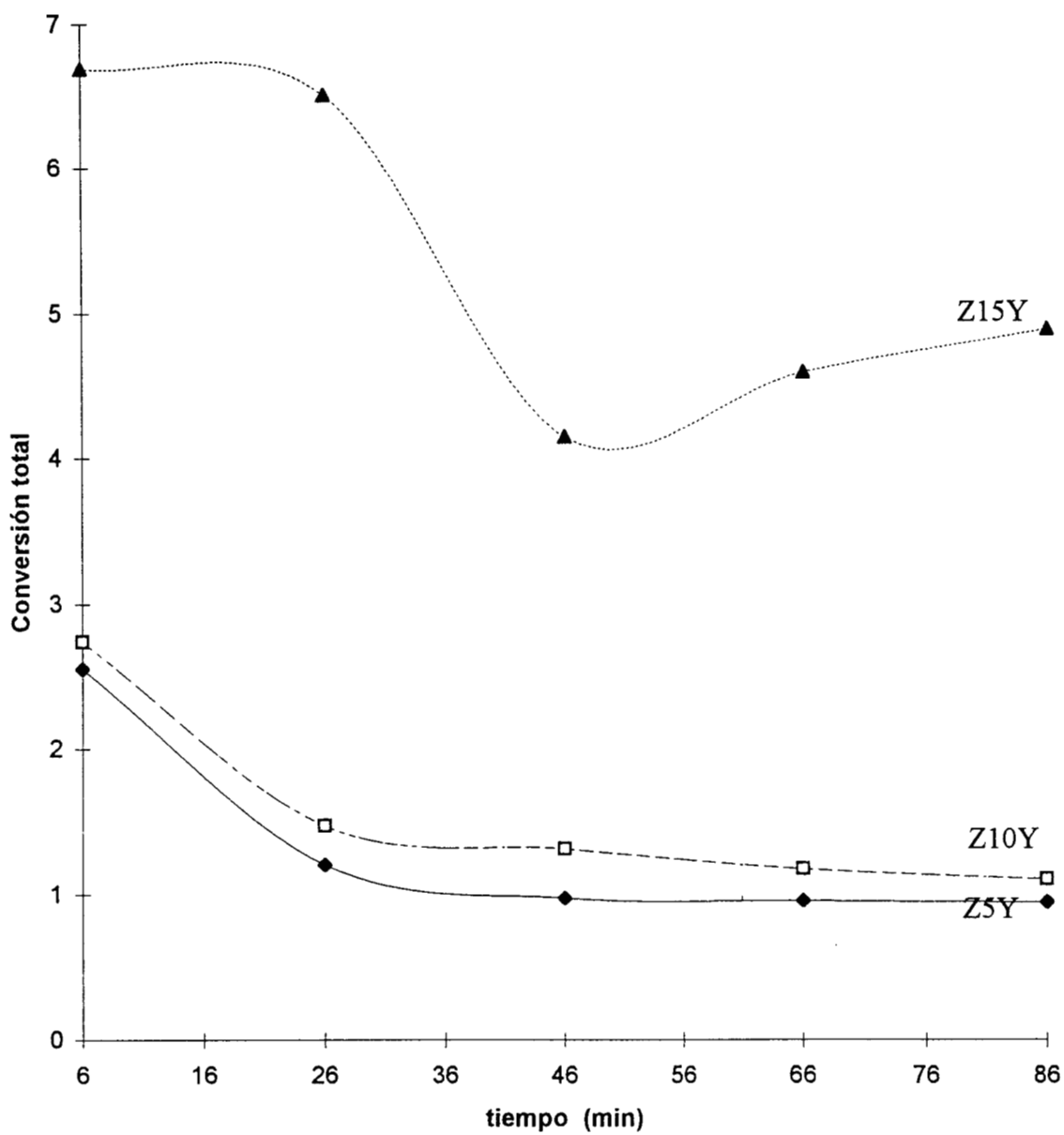


Figura 25. Conversión de 2-butanol en función del tiempo de evaluación de los catalizadores Z5Y, Z10Y y Z15Y calcinados a 400 °C (Temperatura de reacción 250°C).

Tabla 16. Conversión total, selectividad y velocidad de reacción en la deshidratación de 2-propanol utilizando, como catalizador, Z5Y, Z10Y y Z15Y respectivamente $T_{\text{reac}} = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ $m = 40\text{ mg}$.

Z5Y

t (min)	C_T	% Propeno	% Acetona	$V(\text{mol/m}^2\text{ s})$ /10 ⁻⁷ /
6	4.04	76.17	23.83	2.4
36	5.30	81.03	18.97	3.2
66	4.94	80.54	19.46	2.9
96	5.04	80.80	19.20	3.0
126	4.39	100	-	2.6

Z10Y

t (min)	C_T	% Propeno	% Acetona	$V(\text{mol/ m}^2\text{ s})$ /10 ⁻⁷ /
6	24.10	100	-	3.6
36	21.64	100	-	3.2
66	20.30	100	-	3.0
96	21.80	100	-	3.2
126	20.87	100	-	3.1

Z15Y

t (min)	C_T	% Propeno	% Acetona	$V(\text{mol/ m}^2\text{ s})$ /10 ⁻⁷ /
6	39.46	100	-	1.6
36	28.40	100	-	1.1
66	29.78	100	-	1.2
96	28.26	100	-	1.1
126	26.79	100	-	1.1

t = tiempo de evaluación del catalizador (toma de la muestra).

Tabla 17. Conversión total, selectividad y velocidad de reacción para la reacción de 2-butanol utilizando, como catalizador, Z5Y, Z10Y y Z15Y $T_{\text{reac}} = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$ $m = 40\text{ mg}$.

Z5Y

t (min)	C_T	% 1-buteno	%cis-2- buteno	%trans-2- buteno	$V(\text{mol}/\text{m}^2.\text{s.})$ $/10^{-9}/$
6	2.56	15.05	35.53	49.42	19.8
26	1.20	21.00	28.67	50.33	9.3
46	0.97	21.97	28.67	49.35	7.5
66	0.95	22.41	28.39	49.20	7.3
86	0.93	22.60	27.88	49.51	7.2

Z10Y

t (min)	C_T	% 1-buteno	%cis-2- buteno	%trans-2- buteno	$V(\text{mol}/\text{m}^2.\text{s.})$ $/10^{-9}/$
6	2.74	38.06	25.59	36.34	5.3
26	1.47	39.31	21.19	39.49	2.8
46	1.31	36.32	22.51	41.15	2.5
66	1.17	39.12	22.96	37.92	2.2
86	1.09	39.18	22.09	38.72	2.1

Z15Y

t (min)	C_T	% 1-buteno	%cis-2- buteno	%trans-2- buteno	$V(\text{mol}/\text{m}^2.\text{s.})$ $/10^{-9}/$
6	6.69	27.30	21.62	51.07	3.6
26	6.49	27.75	21.71	50.54	3.5
46	4.13	28.28	21.77	49.94	2.2
66	4.57	28.63	21.56	49.80	2.4
86	4.86	25.21	26.33	48.45	2.6

t = tiempo de evaluación del catalizador (toma de la muestra).

Tabla 18. Conversión total, selectividad y velocidad de reacción para la reacción de 2-butanol utilizando, como catalizador, Z5Y, Z10Y y Z15Y $T_{\text{reac}} = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ $m = 45\text{ mg}$.

Z5Y

t (min)	C_T	% 1-buteno	%cis-2- buteno	%trans-2- buteno	$V(\text{mol}/\text{m}^2 \cdot \text{s.})$ / 10^{-7} /
6	14.4193	22.25	29.62	48.13	1.1
26	12.9247	24.47	28.41	47.11	1.0
46	11.6327	25.03	26.79	48.17	0.9
66	11.493	25.91	26.42	47.66	0.8
86	10.0684	25.22	26.34	48.45	0.7

Z10Y

t (min)	C_T	% 1-buteno	%cis-2- buteno	%trans-2- buteno	$V(\text{mol}/\text{m}^2 \cdot \text{s.})$ / 10^{-7} /
6	27.18	41.77	16.60	41.62	52.6
26	24.90	39.90	16.71	43.38	48.2
46	23.69	49.36	12.49	38.14	45.9
66	22.56	46.86	14.83	38.30	43.7
86	15.71	21.14	20.29	58.56	30.4

Z15Y

t (min)	C_T	% 1-buteno	%cis-2- buteno	%trans-2- buteno	$V(\text{mol}/\text{m}^2 \cdot \text{s.})$ / 10^{-7} /
6	41.66	26.15	26.21	47.64	22.4
26	37.09	26.71	25.07	48.21	19.9
46	35.65	27.25	25.49	47.24	19.2
66	34.27	27.65	25.74	46.60	18.5
86	33.16	27.54	24.58	47.86	17.7

t = tiempo de evaluación del catalizador (toma de la muestra).

Actividad catalítica de TiO_2 dopado con itrio

En la Tabla 19 se muestran los resultados catalíticos de los sistemas de $\text{TiO}_2/\text{Y}^{3+}$. Los catalizadores se calcinaron previamente a 400 °C. La temperatura a la cual se realizó la reacción fue de 300 °C. En esta Tabla podemos ver que al aumentar la cantidad de itrio a 8%, la conversión del alcohol disminuye notoriamente, a un cuarto de la observada con 2%, ésto se debe a que en el primer caso la formación de la fase anatasa es sumamente embrionaria, (prácticamente nula) (Figura 23a).

Para ambos catalizadores la selectividad se orienta a la formación de cis, tras-2-butenos, lo que indica que existen sitios Brönsted, pero también, como en el caso del óxido de circonio dopado con itrio, existe la formación de 1-buteno que esta relacionado con ácidos Lewis. En esta misma Tabla podemos ver que la conversión total del 2-butanol al aumentar el tiempo de evaluación del catalizador no cambia notoriamente para ambos catalizadores.

Tabla 19. Conversión total, selectividad y velocidad de reacción en la deshidratación de 2-butanol utilizando, como catalizador, TiO_2 dopado con 2 % y 8% de Y^{3+} respectivamente $T_{\text{reac}} = 300\text{ }^\circ\text{C}$ $m=45\text{ mg}$.

TiO_2 dopado con 2% Y^{3+}

t (min)	C_T	% 1-buteno	% cis-2-buteno	%trans-2- buteno	V(mol/g.s.) / 10^{-7} /
6	58.50	27.26	23.99	48.74	22.6
26	52.71	27.26	23.37	49.36	20.4
46	49.05	27.18	24.05	48.76	19.0
66	48.94	27.74	23.06	49.19	18.9
86	47.40	27.58	23.73	48.68	18.3

TiO_2 dopado con 8% Y^{3+}

t (min)	C_T	% 1-buteno	%cis-2-buteno	% trans-2- buteno	V(mol/g.s.) / 10^{-7} /
6	20.48	29.25	22.56	48.19	7.93
26	12.77	29.76	22.28	47.95	4.95
46	10.85	29.66	22.13	48.20	4.20
66	11.13	29.98	22.17	47.84	4.31
86	10.22	29.54	21.75	48.70	3.96

t = tiempo de evaluación del catalizador (toma de la muestra).

Conclusiones

- ◇ Es posible realizar la síntesis de soluciones coloidales básicas de $Y(OH)_3$ ($pH=10$) por intercambio iónico utilizando una resina fuertemente anionica y soluciones de nitrato de itrio ($pH=2$). Después de concentrar esta solución coloidal se obtiene un gel que por tratamiento térmico adecuado conduce a la obtención de polvos de Y_2O_3 de alta pureza y una mejor cristalinidad que los polvos de éste obtenidos por métodos tradicionales.
- ◇ Para las síntesis (vía alcóxido) de los materiales de dióxido de circonio y dióxido de titanio, ambos dopados con el ión itrio trivalente la cantidad de itrio como dopante es muy importante e influye notablemente en las propiedades generales, y aún sobre la fase cristalográfica, de ambos óxidos.
- ◇ La adición de Y^{3+} estabiliza la fase metaestable tetragonal del ZrO_2 , que es la más importante desde el punto de vista catalítico. Esta fase se obtiene a temperaturas relativamente bajas y se mantiene estable, sin dar lugar a las fases monoclinica o cúbica, aún a temperaturas tan altas como $800\text{ }^{\circ}C$, probablemente debido a que el Y^{3+} substituye a Zr^{4+} en algunas de las posiciones en la red. Asimismo, la temperatura de transición (amorfo-tetragonal) disminuye al aumentar la cantidad de itrio.
- ◇ Es posible modificar substancialmente la anchura de la banda prohibida en ZrO_2 y obtener así materiales con propiedades eléctricas, sobre todo de semiconducción, cuando el contenido de Y^{3+} en ZrO_2 alcanza un nivel de 15%.
- ◇ En lo referente al óxido de titanio, TiO_2 , existen diferencias muy significativas al doparlo con itrio. La adición de 2% de Y^{3+} estabiliza la fase anatasa del óxido de titanio observándose la existencia casi exclusiva de esta fase a temperaturas tan elevadas como

800 °C, y sólo trazas de TiO_2 rutilo. Sin embargo, cuando se adiciona 8 % de itrio la fase rutilo de TiO_2 comienza a formarse desde 400 °C, y existe la formación del compuesto estequiométrico $\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{TiO}_2$ a partir de 800 °C, ambas con débil actividad catalítica.

- ◇ En el caso de los materiales de $\text{TiO}_2/\text{Y}^{3+}$ el ancho de la banda prohibida es inferior al observado en $\text{ZrO}_2/\text{Y}^{3+}$, por lo que las propiedades de conducción son bastante mejores. Además, éstas son relativamente independientes de la concentración de Y^{3+} y de la temperatura de calcinación.
- ◇ Para $\text{ZrO}_2/\text{Y}^{3+}$, la actividad catalítica se incrementa cuando la concentración de itrio aumenta. Para los intervalos de parámetros experimentales utilizados en este trabajo, la mayor actividad y área específica se tuvieron con un catalizador con 15% de Y^{3+} , calcinado a 400 °C.
- ◇ Para $\text{TiO}_2/\text{Y}^{3+}$, la actividad catalítica es mayor con 2% de Y^{3+} , debido a que a esta concentración existe la fase anatasa del TiO_2 , la preferida para ser utilizada en propiedades catalíticas.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- P.D.L. Mercera, J.G. Van Ommen, E.B.M. Doesburg, A.J. Burggraaf, and J.R.H. Ross, *Appl. Catal.*, **78**, 1-2, 79, (1991).
- 2.- K. Onisawa, Mariaki, and F. Tkatsumi, *J. Appl. Phys.*, **68**, 2 (1990).
- 3.- C. Bonola, P. Camagni, N. Omenetto, and G. Samoggia, *J. Lumin.*, **48-49**, 797, (1991).
- 4.- M. Swarnalatha, A.F. Stewart, A.H. Guenther, and C.K. Carniglia, *Appl. Phys.*, **A54**, 533 (1992).
- 5.- H.M. O'Bryan, and P.K. Gallagher, *J. Mater. Res.*, **3**, 4, 619 (1988).
- 6.- Sung Ping Szu, and Cang-Yilin, *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, **2**, 881 (1994).
- 7.- C. Sanchez, S. Livage, and M. Henry, *J. Non-Cryst. Solids.*, **100**, 65 (1988).
- 8.- J. Livage M. Henry, and C. Sanchez, *Progr. Sol St. Chem.*, **18**, 4 (1988).
- 9.- H. Dislich, *Angew. Chemie Int. Ed.*, **10**, 363 (1971).
- 10.- B. Zelinski, and D. R. Uhlmann, *J. Phys. Chem. Solids.*, **45**, 1069 (1984).
- 11.- J. D. Mackenzie, *J. Non-Cryst. Solids.*, **73**, 631 (1985).
- 12.- H. Dislich, and P. Hinz, *J. Non-Cryst. Solids.*, **48**, 11 (1982).
- 13.- C. Barrera-Solano, C. Jimenez-Solis, N. de la Rosa-Fox, and L. Esquivias, *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, **2**, 347 (1994).
- 14.- G. Orange, C. Magnier, and G. Vilmin, *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, **2**, 403 (1994).
- 15.- P. Barboux, J.M. Tarascon, L.H. Greene, G.W. Hull, and B. G. Bagley, *J. Appl. Phys.*, **63**, 8, 2725 (1988).
- 16.- P. Vaqueiro, and M.A. Lopez-Quintela, *Chem. Mater.*, **9**, 2836 (1997).
- 17.- S.P. Mukherjee, *J. Non-Cryst. Solids.*, **42**, 477 (1980).
- 18.- T. Brandon, C. Vilma, and L. Kevin, *Chem. Mat.*, **9**, 2595 (1997).
- 19.- R.K. Govila, *J. Mater. Sci.*, **26**, 1545 (1991).
- 20.- A.M. Thompson, K.K. Soni, H.M. Chan, M.P. Harmer, D.B. Williams, J.M. Chabala, and R. Levi-Setti, *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**, 2, 373 (1997).
- 21.- Y. Guyot, R. Moncorge, L.D. Merkle, A. Pinto, B. McIntosh, and H. Verdun, *Opt. Mater.*, **5**, 127 (1996).
- 22.- T. Brandon, V. Costa, and K. Bray, *Chem. Mater.*, **9**, 2592 (1997).
- 23.- S. Semanides, P. Tsiakaras, X.E. Verykios, and C.G. Vayenas, *Applied Catalysis* **68** 41 (1991).
- 24.- S.E. Paje, and J. Llopis, *Appl. Phys. A*, **59**, 569 (1994).
- 25.- Y. Suzuki, *Solid State Ionics*, **91**, 239 (1996).

- 26.- E.C. Subbarao, H.S. Maitiand, and K.K. Srivastava, *Phys. Stat. Sol. (A)* **21**, 9, (1974).
- 27.- C.B. Azzoni, and A. Paleari, *Solid State Ionics*, **44**, 267 (1991).
- 28.- D. Tichit, D. Elalami, and F. Figueras, *Appl. Catal. A: General*, **145**, (1996)
- 29.- D.A. Ward, and E.I. Ko, *Chem Mat.*, **5**, 7 956 (1993)
- 30.- T. Mitsuhashi, M. Ichihara, and U. Tatsuke, *J. Am. Ceram. Soc.*, **57**, 2, 97 (1974).
- 31.- A.N. Cormack, and S.C. Parker, *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, 11, 3220 (1990).
- 32.- D.R. Clarke, and F. Adar, *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**, 6, 284 (1982).
- 33.- C.M. Phillippi, and K.S. Mazdiyasni, *J. Am. Ceram. Soc.*, **54**, 5, 254 (1971).
- 34.- K.H. Heussner, and N. Claussen, *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, 6, 1044 (1989).
- 35.- T.W. Coyle, W.S. Coblenz, and B.A. Bender, *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**, 2, 88 (1988).
- 36.- A. Feinberg, and C.H. Perry, *J. Phys. Chem. Solids*, **42**, 6, 513 (1981).
- 37.- T. Hirata, H. Zhu, K. Nakamura, and M. Kitajima, *Solid State Commun.*, **80**, 12, 991 (1991).
- 38.- H. Zhu, T. Hirata, and Y Muramatsu, *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**, 10, 2843 (1992).
- 39.- E. Tani, M. Yoshimura, and S. Somiya, *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**, 7, 506 (1993).
- 40.- T. Hirata, H. Zhu, T. Furubayashi, and I. Nakatani, *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, 5, 1361 (1993).
- 41.- R.G. Silver, C.J. Hou, and J.G. Ekerdt, *J. Catal.* **118**, 400 (1989).
- 42.- J. Livage, M. Henry, and C. Sanchez, *Progr. Sol. St. Chem.*, **18**, .4, 259, (1988)
- 43.- H.B. Weiser, and W.O. Milligan, "Advances in Colloid Science", Kraemer, E., Ed., Interscience, NY, vol 1, p. 227, (1942).
- 44.- N. Bjerrum, *Phys. Chem.*, **52**, 336 (1907).
- 45.- L.G. Sillen, *Quart. Rev.*, **13**, 146 (1959).
- 46.- C.F. Baes, R. E. Mesmer, *The Hydrolysis of cations*, Willey, New - York (1976).
- 47.- J. Livage, *J. Solid State* **64**, 322 (1986).
- 48.- C. Velásquez, Tesis de Maestría UAM-I, "Caracterización y Propiedades de Tera-ter-amiloxi de estaño ($\text{Sn}(\text{OAm}^t)_4$)" (1998).
- 49.C.L. Rollinson, and J.C. Bailar, *The chemistry of the coodination compounds*. Ed.Reinhold New-York p. 448, (1956).
- 50.- M. Ardon, B. Magyor, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 3359, (1984).
- 51.- M. Ardon, A. Bino, and K. Michelson, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 1986, (1987).
- 52.- V. Baran, *Coord. Chem. Rev.*, **6**, 65, (1971).
- 53.- R.G. Pearson, *J. Chem. Educ.*, **38**, 164, (1961).
- 54.- M. Eigen, *Pure Appl. Chem* **6**, 97, (1963).

- 55.- H. Kruger, *Chem. Soc. Rev.*, **11**, 227, (1982).
- 56.- G.W. Scherer, C. J. Brinker, and E.P. Roth, *J. Non-Cryst. Solids*, **72**, 369, (1985).
- 57.- G.W. Scherer, *J. Non-Cryst. Solids*, **72**, 369, (1985).
- 58.- E. Matijevic, *Ann. Rev. Mater. Sci.* **15**, 483, (1985).
- 59.- E. Matijevic, A. Bell, R. Brace, and Mc.P. Fadyen, *J. Electrochem. Soc.* **120**, 893, (1973).
- 60.- E. Matijevic, *Prog. Colloid. Polymer. Sci.* **61**, 24, (1976).
- 61.- E. Matijevic, *J. Colloid. Interface. Sci.* **58**, 374, (1977).
- 62.- E. Matijevic, *Pure. Applied. Chem.* **50**, 1193, (1978).
- 63.- E. Matijevic, *Langmuir*, **2**, 12, (1986).
- 64.- R.S. Sapiezsko, R.C. Patel, and E. Matijevic, *J. Phys. Chem.* **81**, 1061, (1977).
- 65.- O. Poncelet, W.J. Sartain, L.G. Hubert-Pfalzgraf, K. Folting, and Caulton K.G., *Inorg. Chem.*, **28**, 263 (1989).
- 66.- O. Poncelet, L.G. Hubert-Pfalzgraf, J.C. Duran, and R. Astier, *J. Chem. Soc. Chem. Commun*, 1846 (1989).
- 67.- L.G. Hubert-Pfalzgraf, O. Poncelet, R. Papiernik, S. Boulmaan, and Siro, Eurogel'91, Elsevier Science Publishers B.V. (1992).
- 68.- C. Sanchez, J. Livage, M. Henry, and F. Babonneau., *J. Non-Cryst. Solids* **100**, 65, (1988).
- 69.- J. Livage, M. Henry, *Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics*, Eds. J.D. Mackenzie, and D.R. Ulrich (Wiley, New-York 1988).
- 70.- C. Alquier, M.T. Vandenborre, and M. Henry, *J. Non-Cryst. Solids* **79**, 383 (1986).
- 71.- R. Aelion, A. Loebel, and F. Eirich, *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 1605, (1950).
- 72.- K.C. Chen, T. Tsuchiya, and J.D. Mackenzie, *J. Non-Cryst. Solids* **81**, 227 (1986).
- 73.- J.C. Debsikdar, *J. Non-Cryst. Solids* **86**, 241, (1986).
- 74.- D.R. Ulrich, *Amer. Ceram. Soc Bull.*, **64**, 1444, (1985).
- 75.- J.C. Debsikdar, *J. Non-Cryst. Solids* **87**, 343, (1986).
- 76.- C.J. Brinker, K.D. Keefer, D.W. Schaeffer, R.A. Assink, B.D. Kay, and C.S. Ashley, *J. Non-Cryst. Solids*, **63**, 45, (1984).
- 77.- M. Emeli, L. Incoccia, S. Mobilio, G. Fagherazzi, and J. Guglielmi, *J. Non-Cryst. Solids*, **74**, 11, (1985).
- 78.- R. Miranda, D.J. Collins, and B.H. Davis, *J. of Catal.*, **88**, 542 (1984).
- 79.- H. Nollery, and G. Ritter, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **180**, 275 (1984).
- 80.- M. Ai, *J. Catal.*, **40**, 327 (1975).

- 81.- Szabo & et. *J. of Catal.*, **39**, 225, (1975).
- 82.- P. Berteau, and B. Delmon, *Catalysis Today*, **5** 121 (1989).
- 83.- T. López, M. Asumosa, and R. Gómez, *Materials Letters* **19**, 199 (1994).
- 84.- P. Polansky, and J. Bär, *Collect. Czechoslov, Chem. Comm*, **39**, 1025 (1974).
- 85.- S. Sakka, and K. Kamiya, *J. Non-Cryst. Solids*, **63**, 223 (1984).
- 86.- X. Bokhimi, A. Morales, O. Navaro; *J of Solid State Chem.* **135**, 28 (1998).
- 87.- Dexpert-Ghys, M. Faucher and P. Caro; *J of Solid State Chem.*, **84**, 179 (1984).
- 88.- J. G. Hernández, Tesis de Maestría UAM-I "Preparación, caracterización y aplicación de catalizadores en base a ácido tungstofosfórico incorporado en ZrO_2 para reacciones catalizadas por ácidos (1998)