

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CIUDAD MADERO

División de Estudios de Posgrado e Investigación



“EFECTO DEL BORO SOBRE LA ACIDEZ EN CATALIZADORES DE DIÓXIDO DE TITANIO”

Titulación Integral

Tesis

Que para obtener el título de
Maestro en Ciencias en Ingeniería Química

Presenta

Ing. Marcos Rafael Estrada Duque
G07070604

Asesor

Dr. Ricardo García Alamilla



TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO
Instituto Tecnológico de Ciudad Madero

"Año del Centenario de la Promulgación de la Constitución Política de los Estados Unidos Mexicanos"

Cd. Madero, Tams., a **17 de Febrero de 2017.**

OFICIO No.: U1.048/17
AREA: DIVISIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
ASUNTO: AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN DE TESIS

ING. MARCOS RAFAEL ESTRADA DUQUE
NO. DE CONTROL G07070604
PRESENTE

Me es grato comunicarle que después de la revisión realizada por el Jurado designado para su examen de grado de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química, el cual está integrado por los siguientes catedráticos:

PRESIDENTE :	DR. RICARDO GARCÍA ALAMILLA
SECRETARIO :	DR. FRANCISCO PARAGUAY DELGADO
VOCAL :	DR. SERGIO ROBLES ANDRADE
SUPLENTE:	DRA. ADRIANA ISABEL REYES DE LA TORRE

Se acordó autorizar la impresión de su tesis titulada:

"EFECTO DEL BORO SOBRE LA ACIDEZ EN CATALIZADORES DE DIÓXIDO DE TITANIO"

Es muy satisfactorio para la División de Estudios de Posgrado e Investigación compartir con Usted el logro de esta meta.

Espero que continúe con éxito su desarrollo profesional y dedique su experiencia e inteligencia en beneficio de México.

ATENTAMENTE

"POR MI PATRIA Y POR MI BIEN"®

DRA. ADRIANA ISABEL REYES DE LA TORRE
JEFA DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN



S. E. P.
DIVISIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E
INVESTIGACIÓN
I. T. C. M.

c.c.p.- Minuta
Archivo

AIRT BSR 'ajay'



Ave. 1° de Mayo y Sor Juana I. de la Cruz Col. Los Mangos, C.P. 89440 Cd. Madero, Tam.
Tel. (833) 357 48 20. e-mail: itcm@itcm.edu.mx
www.itcm.edu.mx



ÍNDICE

INTRODUCCIÓN	1
CAPITULO 1	
1. ANTECEDENTES	3
1.1 Importancia de los materiales	3
1.2 Catálisis	4
1.2.1 Catalizadores sólidos ácidos	4
1.3 Acidez y basicidad	4
1.3.1 Teoría de Arrhenius	5
1.3.2 Teoría de Brönsted-Lowry	5
1.3.3 Teoría de Lewis	6
1.4 Óxido de Titanio	6
1.4.1 Estructura química del TiO ₂	7
1.4.2 Efectos de agentes ácidos en soportes de dióxido de titanio	9
1.4.3 Óxidos Metálicos con Boro	11
1.4.4 Oxido de Titanio con Boro	12
1.5 Generalidades acerca de los alcoholes	14
1.5.1 Descomposición de alcoholes . Deshidratación	14
1.5.2 Descomposición de 2-Propanol: Mecanismos E1, E2 y E1b en catalizadores sólidos	17
1.6 Método Sol-Gel	19
1.6.1 Parámetros importantes en la síntesis por Sol-Gel	19
1.6.1.1 Efecto del agua	19
1.6.1.2 Efecto del pH	20
1.6.1.3 Efecto del precursor metálico	20

1.6.2 Mecanismo de hidrólisis y condensación	21
1.6.3 Añejamiento, secado y calcinación	23
1.6.4 Ventajas potenciales del proceso Sol-Gel	25

CAPITULO 2

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL	26
2.1 Síntesis	26
2.2 Síntesis del dióxido de titanio (TiO ₂)	26
2.3 Síntesis del dióxido de titanio (B-TiO ₂)	26
2.4 Técnicas de caracterización	28
2.4.1 Espectroscopia infrarroja IR	29
2.4.2 Difracción de rayos X (DRX)	29
2.4.3 Fisorción de nitrógeno (BET)	29
2.4.4 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)	29
2.4.5 Titulación potenciométrica con n-butilamina	30
2.4.6 Deshidratación de 2-propanol	30
2.4.7 Titulación cromatográfica con n-butilamina	31

CAPITULO 3

3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	32
3.1 Espectroscopía Infrarroja IR	32
3.2 Difracción de rayos X (DRX)	33
3.3 Fisorción de nitrógeno (BET)	35
3.4 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	40
3.5 Titulación Potenciométrica con n-butilamina	41

3.6 Deshidratación de 2-propanol	44
3.7 Titulación Cromatográfica con <i>n</i> -butilamina	46
CONCLUSIONES	51
ANEXOS: ASPECTOS TEÓRICOS DE LAS TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	52
Espectroscopia infrarroja (IR)	52
Difracción de rayos X (DRX)	53
Fisisorción de nitrógeno (BET)	55
Método BJH (volumen de mesoporo y distribución de tamaño de mesoporo)	58
Interfases Curvas	59
Ecuación de Young-Laplace	59
La ecuación de Kelvin	60
Relación de r_m con el tamaño de poro	62
Descripción del método BJH	63
Microscopía electrónica	64
Componentes fundamentales de un microscopio electrónico	65
Interacción del haz de electrones	65
Microscopía electrónica de barrido	65
Titulación potenciométrica con <i>n</i> -butilamina	66
Descomposición de 2-propanol	66
BIBLIOGRAFÍA	68

ÍNDICE DE FIGURAS

Tabla	Descripción	Página
1.1	Estructura de la celda unitaria de la fase anatasa y rutilo	9
1.2	Mecanismo de deshidratación de alcoholes	17
1.3	Sustitución nucleofílica	22
1.4	Adición nucleofílica	23
1.5	Etapas del método sol-gel	24
2.1	Diagrama de síntesis de TiO ₂ .	27
2.2	Diagrama de síntesis de B-TiO ₂	27
3.1	Espectros de IR del óxido de titanio puro y óxidos de titanio con boro.	39
3.2	Patrones de difracción de TiO ₂ puro y modificados con Boro.	41
3.2	Efecto del contenido de boro sobre el área específica.	43
3.4	Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de TiO ₂ , 1B-TiO ₂ , (c) 3B-TiO ₂ y (d) 6B-TiO ₂ calcinados a 450 °C.	44
3.5	Distribución de tamaño de poro de los materiales utilizando la isoterma de adsorción.	46
3.6	Distribución de tamaño de poro de los materiales utilizando la isoterma de desorción.	46
3.7	Micrografías por MEB de (A) TiO ₂ , (B) 1B-TiO ₂ , (C) 3B-TiO ₂ y (D) 6B-TiO ₂	47
3.8	Curva de titulación del dióxido de titanio puro.	49
3.9	Máxima fuerza ácida alcanzada por los materiales sintetizados.	50
3.10	Perfiles de titulación potenciométrica para los catalizadores sintetizados.	50
3.11	Descomposición de 2-propanol por los catalizadores sintetizados a 195 °C	52
3.12	Perfiles de desactivación de los catalizadores preparados por envenenamiento de sitios ácidos con n-bta.	54
3.13	Espectros de absorción IR del dióxido de titanio y dióxido de titanio con Boro envenenados con n-Bta.	49
3.14	Espectro de absorción IR del TiO ₂ antes y después del envenenamiento con n-Bta.	50

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla	Descripción	Página
2.1	Nomenclatura de los catalizadores sintetizados.	28
3.1	Propiedades texturales de los óxidos de titanio sintetizados	42
3.2	Conversión y selectividad de los materiales sintetizados.	51
3.3	Concentración de sitios ácidos por titulación potenciométrica y cromatografica con n-butilamina	54

Resumen

Se prepararon catalizadores sólidos de dióxido de titanio y dióxido de titanio modificado con boro. El hidróxido precursor fue sintetizado por el método sol-gel. Como fuente de boro, ácido bórico. La proporción nominal de B-TiO₂ fue de 1, 3 y 6 % peso boro. La incorporación del agente ácido al soporte se realizó a partir de una suspensión formada por hidróxido de titanio y una solución acuosa de ácido bórico bajo agitación ultrasónica. Los hidróxidos puro y modificados fueron calcinados a 450 °C. Los materiales fueron caracterizados por espectroscopía infrarroja (IR), difracción de rayos X (DRX), fisisorción de nitrógeno (BET), microscopía electrónica de barrido (MEB), titulación potenciométrica con n-butilamina. El desempeño catalítico de los materiales fue evaluado en la descomposición de 2-propanol, así como el ensayo de desactivación de los catalizadores por envenenamiento con n-butilamina.

Los resultados obtenidos permitieron establecer que las propiedades estructurales, texturales y químicas resultaron altamente favorecidas cuando el boro es adicionado a la matriz de dióxido de titanio. Así, el TiO₂ y los B-TiO₂ cristalizan en la fase anatasa y el tamaño promedio de los cristalitas disminuyó conforme aumenta la carga de boro. Todos los materiales desarrollaron áreas específicas aceptables (81-173 m²/g). La técnica de titulación potenciométrica clasificó a los materiales como sólidos con sitios ácidos muy fuertes según su máxima fuerza ácida. Los resultados mostraron una buena relación entre la acidez determinada por titulación potenciométrica con n-butilamina y la actividad catalítica evaluada en la deshidratación de 2-propanol. Mediante los ensayos de envenenamiento de los catalizadores con n-butilamina se obtuvo la concentración total de sitios ácidos a las condiciones de reacción. El óxido de titanio con 6% peso boro fue el material que demostró la actividad más alta en dicha reacción.

Abstract

Solid catalysts of titanium dioxide and boron-modified titanium dioxide were synthesized. The precursor hydroxide was synthesized by the sol-gel method. Boric acid was used as a source of boron. The nominal B-TiO₂ ratio was 1, 3 and 6% boron weight. The incorporation of the acidic agent into the support was carried out from a suspension formed by titanium hydroxide and an aqueous solution of boric acid under ultrasonic stirring. The pure and modified hydroxides were calcined at 450 ° C. The materials were characterized by infrared spectroscopy (IR), X-ray diffraction (XRD), nitrogen physisorption (BET), scanning electron microscopy (SEM), and potentiometric titration with n-butylamine. The catalytic performance of the materials was evaluated in the decomposition of 2-propanol, as well as the deactivation test of the catalysts by n-butylamine poisoning.

The obtained results allowed to establish that the structural, textural and chemical properties were highly favored when the boron is added to the matrix of titanium dioxide. Thus, TiO₂ and B-TiO₂ crystallize in the anatase phase and the average size of the crystallites decreased as the boron load increases. All materials developed acceptable specific surface areas (81-173 m² / g). The potentiometric titration technique classified the materials as solids with very strong acid sites according to their maximum acidic strength. The results showed a good relationship between the acidity determined by potentiometric titration with n-butylamine and the catalytic activity evaluated in the dehydration of 2-propanol. The total concentration of acid sites at the reaction conditions was obtained by the poisoning tests of the catalysts with n-butylamine. Titanium oxide with 6 wt% boron was the material that demonstrated the highest activity in this reaction.

Introducción

La era en que el petróleo movía el mundo está cerca de su fin pero durante el proceso de transición a energías renovables y más limpias, el problema de contaminación por combustión de hidrocarburos seguirá siendo un área de estudio para atenuar sus efectos. Por otra parte, del procesamiento del petróleo se obtiene gran variedad de productos que satisfacen la demanda de materias primas para la industria petroquímica, de ahí la necesidad de buscar nuevas fuentes o rutas a partir de las cuales se puedan obtener dichos productos.

La mayoría de los procesos industriales son catalíticos, es decir, son llevados a cabo y direccionados por una sustancia llamada catalizador que no es parte de los reactivos ni los productos. Dentro de la amplia gama de catalizadores existen los que tienen propiedades ácidas que pueden ser sólidos ó líquidos.

La catálisis ácida es por mucho el área más importante de los procesos empleados por la industria en todos los sectores de procesamiento químico. Un amplio rango de reacciones industriales en fase líquida depende del uso de ácidos minerales e inorgánicos. Algunos tipos de reacciones principales que son importantes en este contexto son alquilación Friedel-Crafts, acilación, halogenación de aromáticos, nitración, isomerización y oligomerización. Estas reacciones generalmente son catalizadas por ácidos minerales como H_2SO_4 y HF , y por ácidos de Lewis como AlCl_3 y BF_3 . Estos reactivos son peligrosos en su manejo, dañando la planta por su corrosividad y hacen el proceso más complejo a través de etapas de separación y atenuación del ácido, que conllevan a volúmenes grandes de residuos tóxicos y corrosivos. Estos ácidos tales como H_2SO_4 , HF , AlCl_3 y BF_3 son típicamente solubles en un medio de reacción orgánica o permanecen en fase líquida. Al final de la reacción, tales ácidos son debilitados en agua y requieren de una subsecuente neutralización; en consecuencia, consumen sustancias adicionales (bases) y producen sales como residuos.

Los catalizadores sólidos ácidos se aplican ampliamente en procesos promovidos por ácidos en la síntesis orgánica. Ellos han sido utilizados y se utilizan como materiales importantes debido a sus distintas ventajas como:

- Una fácil separación de los productos del medio de reacción
- pueden ser separados fácilmente y reutilizados varias veces sin pérdida de actividad.

- Las reacciones generalmente son limpias y los productos se obtienen en alta pureza
- Las reacciones son generalmente selectivas.

Los sólidos ácidos pueden ser descritos en términos de la naturaleza de su acidez ya sea tipo Brønsted o Lewis, la fuerza y número de estos sitios, y las características del soporte en términos de área superficial y porosidad.

Es por eso que el presente estudio pretende establecer un precedente en el área de la catálisis ácida mediante la búsqueda de nuevos catalizadores con propiedades atractivas para la síntesis orgánica y producción de combustibles de mejor calidad. Para dicho propósito se determinará el efecto sobre las propiedades texturales, estructurales y químicas del dióxido de titanio mediante la incorporación del ácido bórico.

CAPITULO 1

1. ANTECEDENTES

1.1 Importancia de los materiales

A través de la historia es posible observar la importancia que los materiales han tenido en la vida del hombre. Si bien los primeros materiales que utilizó fueron aquellos que estaban a su alcance, materiales disponibles en la naturaleza, éstos fueron rápidamente modificados y adaptados a sus necesidades. Tal ha sido el impacto de los materiales que algunas etapas del desarrollo de la civilización han tomado su nombre por el tipo de materiales que el hombre utilizó, así recordamos la Edad de Piedra (hasta 2000 a.C.), la Edad de Bronce (2000-700 a.C.) y la Edad del Hierro (700AC-100 d.C.). [1]

A través de la historia, el progreso ha dependido de los nuevos materiales o mejoras a los ya conocidos y su producción. La síntesis, composición, estructura y las propiedades de los materiales se encuentran ampliamente interconectados y en su conjunto definen la Ciencia de los Materiales. [2]

Durante algunos siglos, el desarrollo de la ciencia de materiales fue muy lento. No fue sino hasta finales del Siglo XIX, gracias al descubrimiento de los rayos-X por Wilhelm Roentgen en 1895 y a las aplicaciones realizadas por Von Laue, en 1912, y por Bragg, en 1915, sobre la estructura cristalina, que la Ciencia de Materiales logró un avance impresionante.[3]

Dentro del campo de los materiales, existen aquellos que afectan diversos procesos relacionados con fenómenos químicos llamados catalizadores, es de saber que la mayoría de los productos químicos industriales son producidos en reacciones químicas promovidas por estos materiales. [2]

Así bien, no debe sorprender que la industria productora de catalizadores alcance ventas millonarias por año y que los recursos para la investigación y desarrollo de estos sean de gran magnitud para producir materiales más eficientes en términos de ingeniería de las reacciones químicas. [1]

1.2 Catálisis

El término catálisis fue introducido por Berzelius en 1836 al tratar de describir una fuerza que dirigía una reacción química en presencia de ciertas sustancias que aparentemente no tomaban parte en ella. [4] Estas sustancias que cambian la cinética de una reacción pero no su termodinámica llevan el nombre de catalizadores.

Otra definición más amplia de un catalizador es: “Una sustancia que transforma reactivos a productos a través de un ininterrumpido y repetido ciclo de pasos elementales en que el catalizador participa mientras es regenerado en su forma original al final de cada ciclo durante la vida del mismo. [5]

1.2.1 Catalizadores sólidos ácidos.

Los sólidos ácidos han sido ampliamente estudiados y utilizados como catalizadores y soportes catalíticos en la industria química, particularmente en el área de la industria petrolera por muchos años. Son áreas activas de investigación la isomerización, desintegración, hidrodeshidratación, deshidratación, alquilación, acilación, etc. Las reacciones a baja temperatura necesitan de acidez suficientemente fuerte para superar las barreras cinéticas, pero la acidez de los sólidos ácidos más fuertes es menor que la acidez de los sistemas con base en haluros. Los líquidos superácidos presentan una actividad excepcionalmente alta y aún son empleados en la química de los hidrocarburos, especialmente en síntesis orgánica. También las tecnologías convencionales de síntesis química aún emplean procesos homogéneos y catalizadores tipo Friedel Crafts (AlCl_3 , TiCl_4 , FeCl_3). Sin embargo, todos estos líquidos ácidos presentan problemas de toxicidad, corrosión y generan residuos dañinos al medio ambiente. Por ello, se requiere desarrollar catalizadores sólidos ácidos eficientes, reciclables y benignos al medio ambiente que permitan reemplazar los catalizadores homogéneos.

1.3 Acidez y basicidad

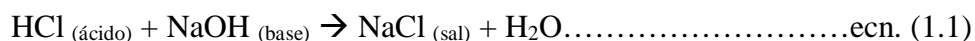
La acidez y la basicidad constituyen el conjunto de propiedades características de dos importantes grupos de sustancias químicas: los ácidos y las bases.

El estudio de los procesos químicos en los que intervienen ácidos y bases ocupa un lugar destacado en la historia de la química. Antes de que se conociera el comportamiento a nivel

molecular de este tipo de sustancias, se reconocían por sus propiedades características como su sabor, el cambio de color de pigmentos vegetales como el papel tornasol, su capacidad de conducir la electricidad en soluciones acuosas, etc. [6]

1.3.1 Teoría de Arrhenius

Una interpretación de ácidos y bases es la clásica propuesta por Arrhenius para sistemas acuosos en 1887. En su definición, los ácidos son identificados como una sustancia que incrementa la concentración de ión hidronio y las bases como aquellas que incrementan la concentración de ión hidroxilo de la solución. En esta definición, una reacción ácido-base es aquella que produce una sal y agua hasta la neutralización del ácido y la base, como se muestra en la ecuación 1.



Mientras la teoría de Arrhenius fue un primer paso importante hacia la teoría ácido-base moderna, ésta estaba limitada por el hecho que los ácidos y bases son definidos por su relación con el agua. [7]

En química orgánica se utilizan dos teorías de acidez y basicidad, la teoría de Brönsted-Lowry y la teoría de Lewis. Estas dos son compatibles y se usan para diferentes propósitos.

1.3.2 Teoría de Brönsted-Lowry.

En esta teoría, un ácido se define como una entidad donadora de protones y una base como una entidad aceptora de protones. Mientras esta definición mantenía la idea de que un protón es transferido durante una reacción ácido-base, el agua ya no era requerida para tomar parte en la reacción. Debido a que un protón no puede existir por sí mismo, debe haber una base presente para aceptar el protón. En estas definiciones, el término protón se refiere al ión hidrógeno, H^+ . Un ácido es una especie que contiene un átomo de hidrógeno ácido, que es un átomo de hidrógeno que puede transferirse como núcleo, un protón, a otra especie que actúa como base. Las mismas definiciones fueron propuestas independientemente por el químico inglés Thomas Lowry y la teoría basada en ellas se llama teoría de Bronsted-Lowry de los ácidos y las bases. Un donante de protones suele llamarse ácido de Bronsted y un aceptor de protones como base de Bronsted. Cuando el ácido cede un protón, este se transforma en una base conjugada. Todos

los ácidos tienen una base conjugada y todas las bases tienen un ácido conjugado. Muchas sustancias pueden comportarse como ácidos y bases, tales sustancias se conocen como anfotéricas. La fuerza de un ácido puede ser definida como la tendencia a ceder un protón y la fuerza básica como la tendencia a aceptarlo. [7, 8]

1.3.3 Teoría de Lewis.

Una definición más comprensiva para ácidos y bases fue propuesta al mismo tiempo por Lewis. Esta definición elimina la restricción de las reacciones ácido-base que requieren la transferencia de un protón para encapsular un entendimiento más amplio de las interacciones posibles. En la teoría de Lewis una base es la misma que en la teoría de Brønsted, o sea, un compuesto con un par de electrones disponible, ya sea en un orbital no compartido o en un orbital molecular. Sin embargo, un ácido de Lewis es cualquier especie con un orbital vacío. Incluso pueden clasificarse más sustancias como ácidos o bases si se consideran las definiciones desarrolladas por G. N. Lewis:

Un ácido de Lewis es un aceptor de un par de electrones y una base de Lewis es un donante de un par de electrones. Por lo tanto, una reacción ácido-base resulta en la formación de un enlace dativo entre el ácido y la base, donde los electrones son aportados solamente por la base, y tal formación se denomina como una aducción ácido-base. [7, 8]

1.4 Óxido de Titanio

El dióxido de titanio es uno de los materiales ingenieriles e industriales más populares en la vida diaria y durante décadas la tecnología del TiO_2 ha progresado rápidamente y ha sido ampliamente usado en catálisis heterogénea, como fotocatalizador, en celdas solares para la producción de hidrógeno y energía eléctrica, como sensor de gas, como pigmento blanco, recubrimientos anticorrosivos, como capa óptica, en cerámica, y en dispositivos eléctricos como varistores. [9]

El óxido de titanio es un material cerámico estudiado ampliamente y sus aplicaciones dependen de sus propiedades fisicoquímicas como estructura cristalina, tamaño de partícula área superficial, porosidad, índice de refracción, estabilidad térmica, etc. [10]. Por sus propiedades fotocatalíticas es considerado dentro de los procesos de oxidación avanzada uno de los óxidos

de mayor impacto en la degradación de azo-colorantes y compuestos orgánicos clorados así como en la oxidación de compuestos orgánicos volátiles (COV's), entre otras; además posee considerables ventajas sobre otros fotocatalizadores similares debido a sus características apropiadas en términos de estabilidad química, resistencia y bajos costos de producción [11,12]. En estas reacciones huecos y electrones fotogenerados migran a la superficie del semiconductor donde pueden inducir oxidación y reducción de moléculas adsorbidas. Dentro de la fotocatalísis, las buenas propiedades catalíticas son gobernadas por dos propiedades físicas opuestas: cristalinidad y área superficial de los catalizadores. La alta cristalinidad ayuda a prolongar la velocidad de recombinación del electrón foto-excitado y hueco positivo, de ahí el fuerte poder oxidante y reductor de los fotocatalizadores. La alta área superficial, que sin duda depende del tamaño del cristal, ayuda a facilitar la adsorción de las moléculas en la superficie del catalizador; tanto más alto es el número de moléculas adsorbidas la velocidad de reacción será más rápida. Entre estas dos propiedades se tiene que elegir una de las dos ya que ambas no pueden ser obtenidas simultáneamente. [12,13]

Por su alto índice de refracción y brillantez es usado como pigmento y agente blanqueador. Esto lo hace ideal para aplicaciones en productos como pinturas, recubrimientos, papel, tinta, etc. promoviendo blancura y opacidad, [14]. Debido a su reducibilidad (facilidad para intercambiar electrones, semiconductor tipo n) uno de los catalizadores más efectivos en el proceso de reducción catalítica selectiva de NO_x con NH_3 es alrededor de 7% peso óxido de vanadio soportado sobre TiO_2 -anatasa. Por otra parte, la más alta producción de anhídrido ftálico por oxidación parcial de o-xileno reportada en la literatura, es promovida por un polvo catalíticamente activo de 4% vanadia y 96% dióxido de titanio (anatasa). [15,16]

1.4.1 Estructura química del TiO_2

El dióxido de titanio pertenece a la familia de los óxidos metálicos de transición y se encuentra en la naturaleza en diferentes formas (estructuras cristalinas), las más comunes son: anatasa (tetragonal), broquita (ortorrómbica) y rutilo (tetragonal). Termodinámicamente la fase rutilo es la más estable de las tres. Las otras dos estructuras son metaestables y pueden ser transformadas a la fase rutilo por tratamiento térmico. Anatasa y rutilo son los polimorfos más comunes del TiO_2 . [15,17]

Las estructuras cristalinas de TiO₂ rutilo y anatasa son comúnmente usadas en fotocatalisis, donde la anatasa muestra una actividad fotocatalítica más alta. Las estructuras del rutilo y anatasa pueden ser descritas en términos de cadenas de octaedros TiO₆. Las dos estructuras cristalinas difieren por la distorsión de cada octaedro y por el patrón de ensamblaje de las cadenas octaédricas. La figura 1.1 muestra la estructura de la celda unitaria de los cristales de anatasa y rutilo. Cada ión Ti⁴⁺ está rodeado por un octaedro de seis iones O²⁻. El octaedro en la fase rutilo no es regular, mostrando una ligera distorsión octaédrica. Para la fase anatasa la distorsión del octaedro TiO₆ es ligeramente más grande así que su simetría es más baja que la ortorrómbica. En la estructura del rutilo cada octaedro está en contacto con diez octaedros vecinos (dos compartiendo pares de oxígenos laterales y ocho compartiendo átomos de oxígeno en las esquinas) mientras en la estructura anatasa cada octaedro está en contacto con ocho octaedros vecinos (cuatro compartiendo un borde y cuatro compartiendo una esquina). [15,17]

El TiO₂ broquita pertenece al sistema cristalino ortorrómbico. Su celda unitaria está compuesta por ocho unidades fórmula de TiO₂ y se forma compartiendo octaedros TiO₆ en los bordes. Tiene un gran volumen de celda y es el menos denso de las tres fases y no es usado a menudo para investigaciones experimentales. [17]

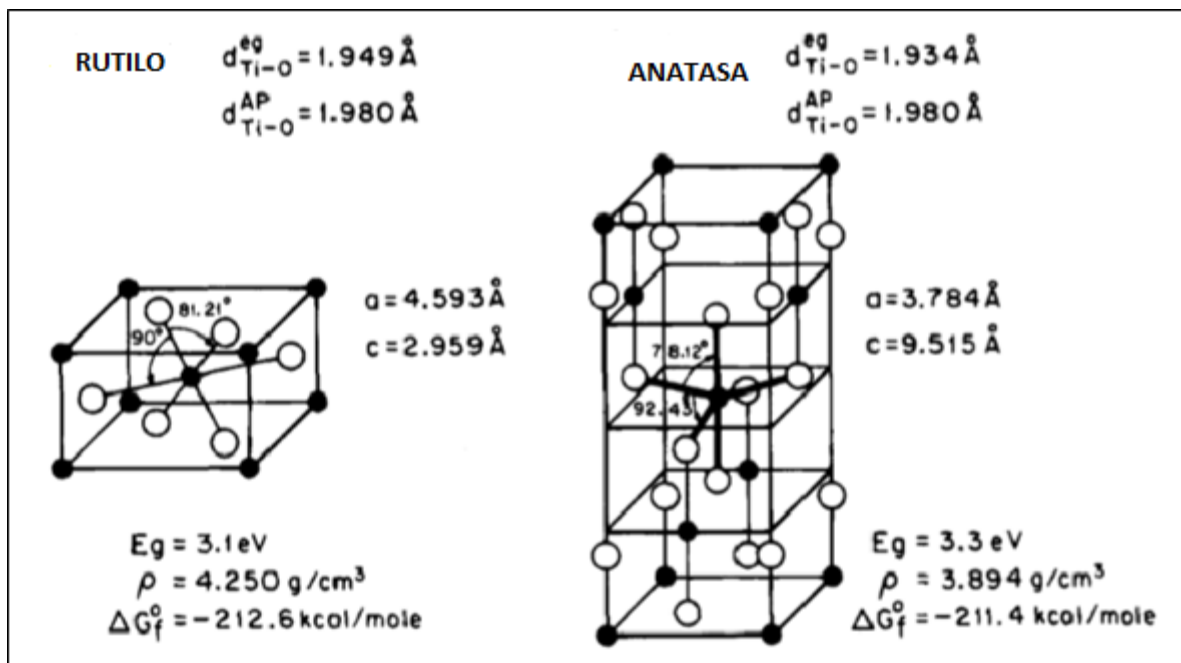


Figura 1.1 Estructura de la celda unitaria de la fase anatasa y rutilo. [15]

Una inspección cercana de las estructuras cristalinas de las tres fases resalta las similitudes de las fases cristalinas, especialmente entre la anatasa y rutilo. Estas fases tienen distancias interatómicas muy similares, la distancia de enlace Ti-O en la anatasa se encuentra en el rango de 1.949-1.9890 Å y en la fase rutilo es de 1.937-1.965 Å. [14]

El TiO₂ es un semiconductor de banda amplia, con una banda prohibida de 3.2, 3.02 y 2.96 eV para la anatasa, rutilo y broquita, respectivamente. La banda de valencia está compuesta por los orbitales 2p de los oxígenos hibridados con los orbitales 3d del titanio, mientras la banda de conducción tiene solamente los orbitales 3d del titanio. [17]

1.4.2 Efectos de agentes ácidos en soportes de dióxido de titanio

Recientemente, Esteban y colaboradores en 2014 [10], sintetizaron óxido de titanio puro y sulfatado mediante hidrólisis térmica utilizando una solución de ácido sulfúrico para dopar los materiales con 3 y 7 % peso teórico iones sulfato. Los resultados de difracción de rayos x revelaron una estructura cristalina con mezclas de fase anatasa, rutilo y broquita para el material puro y una mezcla de anatasa y broquita para los materiales sulfatados. Los análisis texturales ubicaron a los materiales como sólidos mesoporosos con valores de área específica entre 60 y 70 m² g⁻¹. Por otra parte, la técnica de titulación potenciométrica mostró un incremento considerable en la acidez de los materiales sulfatados con una máxima fuerza ácida por encima de los 500 mV y una alta concentración de sitios ácidos.

Hernández J. y colaboradores en 2013 [18], elaboraron materiales sulfatados y sulfatados con platino utilizando como soporte dióxido de titanio sintetizado por la ruta sol-gel calcinados a 500 °C. La cantidad de iones sulfato incorporados fue de 10, 15 y 20 por ciento peso. Los materiales fueron caracterizados por diferentes técnicas entre ellas aparecen la difracción de rayos x, titulación potenciométrica con n-butilamina y descomposición catalítica de 2 – propanol. La actividad catalítica de los materiales fue evaluada en la isomerización de n-hexano. Los estudios de la estructura por DRX indicaron que los materiales TiO₂ y TiO₂-SO₄⁻² desarrollaron principalmente la fase anatasa. La máxima fuerza ácida de los catalizadores sobrepasa un potencial de 400 mV para los materiales sulfatados, ubicándolos como sólidos con sitios ácidos muy fuertes según la clasificación reportada por Pizzio (2006) para esta técnica, donde el dióxido de titanio puro solamente alcanza valores por debajo de cero. La

descomposición de 2-propanol fue llevada a cabo a 80 °C donde se observó una mayor actividad para los materiales conforme aumenta el contenido de iones sulfato en estos. La conversión apenas alcanza un 40 % para el catalizador más ácido, pero es muy aceptable para la temperatura de reacción establecida. El catalizador no sulfatado no mostró actividad. La isomerización de n-hexano se llevó a cabo a 350 °C donde la mayor conversión (21%) es alcanzada para el material con 20 % ion sulfato. Sin embargo, la fuerza y densidad de sitios ácidos de este material son más bajos que la zirconia sulfatada porque este material cataliza la isomerización de n-hexano a 250°C.

Luis René Pizzio en 2006 [19], sintetizó dióxido de titanio mesoporoso por el método sol-gel usando urea como agente templante. Los sólidos fueron calcinados a diferente temperatura 100, 200, 300 y 400 °C, para después ser impregnados con una cantidad fija de ácido trifluorometanosulfónico (CF_3SO_3). Posteriormente fueron secados a 100 °C. Los estudios de difracción de rayos x exhibieron solo picos característicos de la fase anatasa de la titania tanto para los materiales puros como los impregnados. Los análisis texturales mostraron que el área específica disminuyó a medida que se incrementa la temperatura de calcinación, este comportamiento fue similar para ambos materiales, la serie pura e impregnada, donde esta última presenta áreas más bajas que la serie pura. Los estudios de acidez por titulación potenciométrica ubicaron a los sitios ácidos de los materiales en la región de fuertes y muy fuertes, mostrando una gran concentración de sitios muy fuertes los materiales con CF_3SO_3 calcinados a 100 y 200 °C, mientras los no acidificados a 300 y 400 °C permanecieron por debajo de 0 mV. La descomposición de alcoholes en términos de conversión de isopropanol específica (SCV_{IPA}) decrece conforme aumenta la temperatura de calcinación en paralelo con el decremento de la MFA, esto para los materiales impregnados.

B. Llano y colaboradores [20], evaluaron tres diferentes ácidos en la síntesis de titanio por sol-gel: clorhídrico, acético y sulfúrico. Los catalizadores fueron calcinados a 500 y 700 °C. Los resultados permitieron concluir que los iones sulfato inhiben la transición de amorfo a cristalino y retardan la transformación de anatasa a rutilo a estas temperaturas respectivamente. Con el ácido clorhídrico se obtuvo una mezcla de broquita y rutilo a 500°C. La presencia del anión Cl^- induce la formación de estos polimorfos, debido a la formación en solución de complejos promotores de estas fases. A 700 °C ocurre una transición completa de broquita a rutilo. Los

óxidos derivados por sol gel utilizando ácido acético presentaron a 500 °C la fase anatasa con un alto grado de cristalinidad, esto se debe a que los ligandos acetato permanecen unidos a la estructura del TiO₂ a temperaturas alrededor de 400 °C, a partir de la cual inicia la cristalización a amorfo. A 700 °C se observó una avanzada rutilización permaneciendo aún fracciones menores de anatasa.

Los óxidos con Cl⁻, CH₃COO⁻ y SO₄²⁻ calcinados a 500°C presentaron áreas superficiales de 41.77 y 19 m² g⁻¹ respectivamente y de 1.5, 2.1 y 39 m² g⁻¹ respectivamente para la calcinación de 700 °C, atribuyendo está reducción del área al proceso de sinterización.

1.4.3 Óxidos Metálicos con Boro

J. L. Reta y colaboradores en 2009 [21], prepararon óxidos de zirconio modificados con iones boratos y probaron su desempeño catalítico en la descomposición de etanol. Ellos sintetizaron hidróxido de circonio mediante el proceso sol-gel. Posteriormente, el hidróxido fue impregnado con 10, 15 y 20 porciento peso de ácido bórico los cuales fueron calcinados a 600 °C. Los difractogramas mostraron una mezcla de fases para la circonia pura (tetragonal y monoclinica) mientras que los materiales modificados con boro muestran principalmente la fase tetragonal. Esto sugiere que la adición de especies de boro estabiliza esta fase. Por otra parte, observaron que el aumento de carga de ácido bórico en los soportes, ocasionó un incremento en la máxima fuerza ácida. Los perfiles de titulación potenciométrica mostraron que aunque los materiales poseen sitios ácidos fuertes y muy fuertes, su concentración es baja.

La deshidratación de etanol fue llevada de 250 a 400 °C en intervalos de 50 °C, utilizando 100 mg de catalizador por cada reacción. Productos vía deshidratación (etileno y éter dietílico) fueron detectados como productos de reacción, corroborando la existencia de sitios ácidos. Los materiales con 10 y 15 porciento mostraron una conversión casi igual en todo el rango de temperaturas. De esta prueba sobresalió el material dopado con 20 %, el más ácido.

D. Ferddous y colaboradores en 2004 [22, 23], prepararon una serie de catalizadores níquel-molibdeno, níquel-molibdeno-boro y níquel-molibdeno-fósforo sobre alúmina utilizando la técnica de humedad incipiente para la impregnación de los metales. La temperatura de calcinación, la concentración de níquel, molibdeno y boro en el soporte variaron de 450 a 600°C, 1.8 a 3.1% peso, 10.6 a 13.2% peso, y 0.5 a 1.7% peso, respectivamente.

El catalizador con 10.6% Mo y 2.4% Ni obtuvo la mayor área específica, con 211 m² por gramo a una temperatura de calcinación de 500°C. La adición de boro de 0.5 a 1.2% a Ni-Mo/Al₂O₃ llevó a la formación de sitios ácidos fuerte e intermedios con un área específica promedio de 184 m²/g, mientras que una cantidad mayor de boro (1.4 y 1.7%) llevó a la formación de sitios ácido de fuerza débil intermedia y una disminución del área específica de 184 y 165 m²/g, respectivamente, debido al bloqueo de los poros y aglomeraciones.

La actividad de los catalizadores se evaluó en la hidrodesnitrogenación (HDN) de gasóleo. Ferddous observó que los cambios en la temperatura de calcinación y en las concentraciones de molibdeno y níquel no tuvieron un efecto significativo sobre la conversión de nitrógeno; sin embargo, la adición de boro a los catalizadores si tuvo un efecto significativo. El catalizador con 1.7% Boro tuvo un desempeño comparable contra el catalizador comercial utilizado en HDN debido a que promovió la formación de nuevos sitios ácidos fuertes.

1.4.4 Oxido de Titanio con Boro

Adriana Zaleska y colaboradores en 2009 [24], evaluaron el efecto del contenido en boro (0.5, 2, 5 y 10 % peso), la temperatura de calcinación (200, 300, 350, 400, 450 y 600 °C) en diferentes marcas comerciales de dióxido titanio [(ST-01, Ishihara Sangyo Ltd, Japan, 300 m²/g), (P25 Degussa, Alemania, 50 m²/g) y (A11 Police S.A., Polonia, 12 m²/g)] sobre la actividad fotocatalítica bajo luz visible, midiendo la velocidad de descomposición de fenol en solución acuosa (0.21 mmol/dm³). Como fuentes de boro usaron ácido bórico trietil éster. La preparación de los catalizadores modificados con boro se llevó a cabo por el método de impregnación superficial, moliendo dióxido de titanio con diferentes cantidades ácido bórico trietil éster.

Para el TiO-ST-01 dopado y calcinado a 450°C observaron una disminución de casi 50% en el área específica, donde la mayor actividad fotocatalítica se obtuvo con el TiO₂ dopado con 2% peso boro. Este catalizador se calcinó a diferentes temperaturas observándose mayor actividad cuando el sólido se calcinó a 400°C.

Los polvos comerciales puros adquiridos fueron sometidos a la degradación de fenol, de los cuales, el de marca Degussa fue el más activo con una energía de banda prohibida de 3.15 eV respecto a 3.32 eV de A11 Police y 3.27 eV del ST-01. La mayor actividad fotocatalítica fue

para el catalizador TiO_2 con 2% peso boro, que comparado con el material puro, su actividad fue diez veces más alta.

D. H. Quiñones y colaboradores en 2014 [25], sintetizaron dióxido de titanio puro y modificado con 3, 6, 9 y 12 % peso teórico de boro por el método sol-gel utilizando ácido bórico como fuente de boro y evaluaron su actividad en la degradación por fotocátalisis, ozonización, ozonización fotolítica, y ozonización fotocatalítica de una mezcla de pesticidas comunes bajo radiación visible simulada.

La incorporación de boro a los catalizadores de TiO_2 fue menor que el valor teórico debido a que una parte de la cantidad de boro en los catalizadores estaba en forma de especies $\text{B}_2\text{O}_3/\text{H}_3\text{BO}_3$, que son inestables en solución acuosa y liberaban boro a media reacción. Un lavado con agua a los catalizadores condujo a la remoción de boro inestable, quedando incorporado el boro en posiciones intersticiales del TiO_2 sin modificar su energía de banda prohibida respecto al TiO_2 puro. La presencia de boro en los catalizadores causó la reducción del tamaño de cristal de las partículas de TiO_2 y un incremento en el volumen de poro y área específica respecto al TiO_2 . Los catalizadores lavados dopados con 6 y 12 % boro fueron más activos en la degradación y mineralización de la mezcla de pesticidas debido al efecto del boro.

Rodrigo Pereira y colaboradores en 2014 [26], sintetizaron TiO_2 puro y dopado con boro por el método sol-gel calcinado a 450 °C. Como fuente de boro utilizaron ácido bórico y tetra isopropóxido de titanio como precursor del TiO_2 . Las proporciones nominales de boro/titanio fueron en el rango de 0-9 por ciento peso. La actividad catalítica de los fotocatalizadores fue evaluada en la degradación de metoprolol, un fármaco utilizado en el tratamiento de enfermedades cardiovasculares, frecuentemente detectado en aguas residuales. Las reacciones se realizaron bajo luz solar simulada con una lámpara de xenón.

Los resultados de la degradación del metoprolol mostraron que la eficiencia fotocatalítica del TiO_2 es substancialmente mejorada por el TiO_2 -B 5% peso (70% de degradación) comparado con el TiO_2 puro (48% de degradación).

La mejor eficiencia fotocatalítica mostrada por TiO_2 -B 5% fue debido a un tamaño de partícula más uniforme, alta área específica ($100 \text{ m}^2/\text{g}$), doble fase en la estructura cristalina de anatasa y rutilo (74:26), tamaño de cristal más pequeño respecto al TiO_2 puro; por otra parte, la

energía de banda prohibida no se vio afectada por el boro ya que el material puro y el modificado tienen idéntica energía de banda prohibida.

1.5 Generalidades acerca de los alcoholes

Los alcoholes son compuestos orgánicos de gran versatilidad pues cumplen una serie de funciones: como sustratos en la sustitución y eliminación nucleofílica; como nucleófilos y como bases; y, usualmente, como disolventes. Son básicos y pueden protonarse; también son ácidos y pueden convertirse en alcóxidos. A partir de los alcoholes pueden sintetizarse prácticamente todos los demás tipos de compuestos alifáticos: halogenuros de alquilo, alquenos, éteres, aldehídos, cetonas, ácidos, ésteres y muchos otros. [27]

Los alcoholes son compuestos que poseen un grupo hidroxilo enlazado a un átomo de carbono con hibridación sp^3 , siendo su fórmula general R-OH. Estructuralmente, son semejantes al agua donde uno de los hidrógenos se ha remplazado por un grupo alquilo. Pueden considerarse derivados de los hidrocarburos al sustituir un átomo de hidrógeno por un grupo hidroxilo, -OH. [28]

Los alcoholes se clasifican según el número de carbonos unidos al que lleva el hidroxilo, así existen alcoholes primarios como el alcohol n-butílico, secundarios como el alcohol sec-butílico y terciarios como el ter-butílico. Según el número de átomos de carbono por grupo hidroxilo los alcoholes pueden ser solubles, ligeramente solubles o insolubles en agua. Esto se debe a que el alcohol se parece más a un hidrocarburo a medida que la cadena orgánica aumenta y por lo tanto su solubilidad disminuye. Por otra parte, los alcoholes tienen puntos de ebullición muy superiores a los de los hidrocarburos y la mayoría de los compuestos de peso molecular análogo. [7, 28]

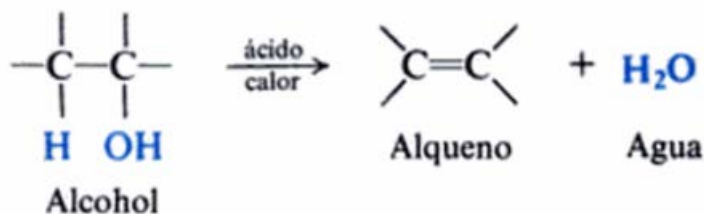
1.5.1 Descomposición de alcoholes. Deshidratación.

Las reacciones de los alcoholes pueden dividirse en cuatro clases: (1) aquellas en las que se rompe el enlace O-H; (2) aquellas en las que rompe el enlace C-O; (3) aquellas en las que el oxígeno actúa como una base; y (4) las de oxidación.

Dentro de estas reacciones la deshidrogenación y la deshidratación que pertenecen a la clase (1) y (2), respectivamente, destacan en el estudio de las propiedades ácido-base de los

catalizadores sólidos. La actividad y selectividad de estas reacciones son gobernadas por los efectos texturales y por las propiedades electrónicas y ácido-base de los catalizadores. [7, 29, 30]. Así bien, los catalizadores pueden ser identificados de acuerdo a su selectividad hacia la formación de alquenos y/o éteres siguiendo el camino de la deshidratación, o acetona que sigue una ruta de deshidrogenación. Está reportado en la literatura que los productos de deshidratación son favorecidos cuando sitios ácidos están presentes, mientras que los productos de deshidrogenación son preferencialmente formados sobre sitios básicos. [31,32]

Un alcohol se convierte en alqueno por deshidratación: la eliminación de una molécula de agua.



La deshidratación requiere la presencia de un ácido y calor. En general, se puede proceder por dos métodos: (a) calentando el alcohol con ácido sulfúrico o fosfórico, y (b) haciendo pasar el vapor del alcohol sobre un catalizador, normalmente alúmina (Al_2O_3), a temperaturas elevadas. (La alúmina funciona como un ácido de Lewis o, por medio de grupos $-\text{OH}$ en su superficie, como un ácido de Lowry-Brønsted.) [33]

Para la deshidratación de alcoholes secundarios y terciarios, generalmente se acepta el siguiente mecanismo. El paso (1) es una reacción ácido-base rápida entre el alcohol y el catalizador ácido que da el alcohol protonado y la base conjugada del ácido. En el paso (2), el alcohol protonado sufre una heterólisis para generar el carbocatión y agua. En el paso (3), el carbocatión cede un protón a la base para dar un alqueno. [33]

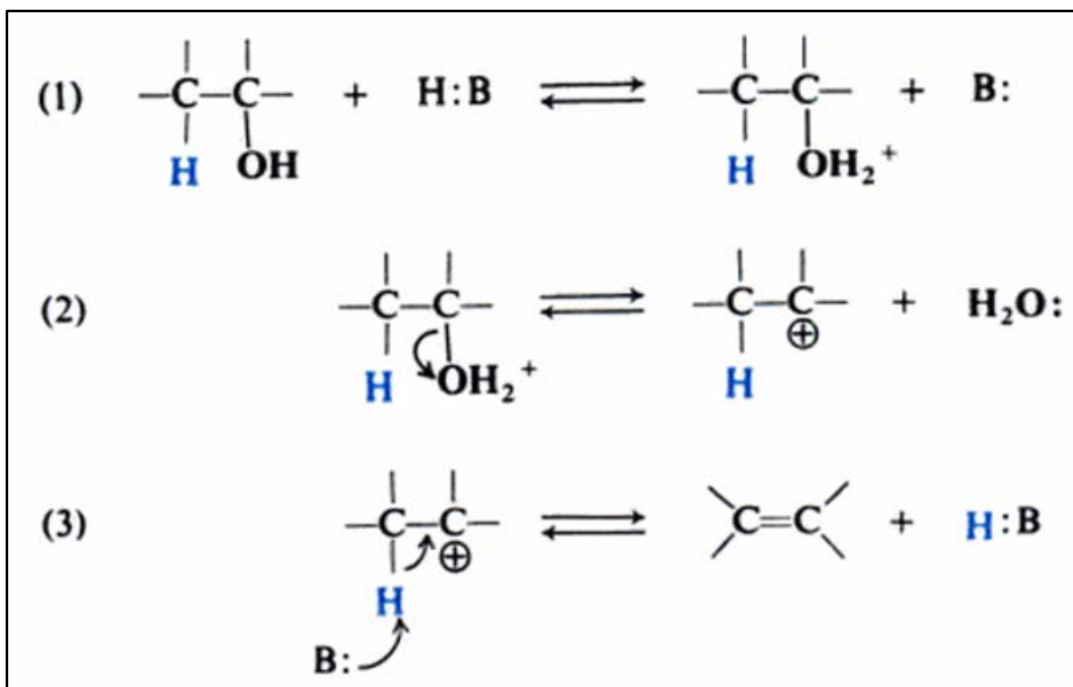


Figura 2.2 Mecanismo de deshidratación de alcoholes. [33]

En los pasos (2) y (3) de este mecanismo, se reconoce una especie de eliminación E1 con el alcohol protonado como sustrato.

Se necesita un ácido para convertir el alcohol en la especie protonada que pueda sufrir la heterólisis para perder la molécula del agua débilmente básica. En ausencia de un ácido, la heterólisis requeriría la pérdida del ión hidróxido fuertemente básico: un proceso tan difícil que raras veces, si alguna, sucede. El ácido transforma el grupo saliente -OH, en uno excelente, -OH₂⁺. [33]

La deshidratación es catalizada por ácidos; no se consume ácido y, para los alcoholes más reactivos, solo se necesitan la presencia de vestigios. Este hecho concuerda con el mecanismo de la figura 1.2: el ácido utilizado en el paso (1) es regenerado en el paso (3). Como ejemplo, se toma la deshidratación en ácido sulfúrico acuoso. El ión hidronio, H₃O⁺, es el ácido H:B; la base conjugada :B es agua. En el paso (1), el H₃O⁺ pierde un protón para formar H₂O; en el paso (3), H₂O es la base que recibe un protón del carbocatión, y al hacerlo se reconvierte en H₃O⁺. [33]

Si se trata un alcohol con ácido sulfúrico a una temperatura más baja que la requerida para deshidratar el alcohol a alqueno, y si existe un exceso de alcohol, tiene lugar la formación de

éter. Los alcoholes secundarios pueden reaccionar según el mecanismo S_N1 para dar los éteres correspondientes. [33]

1.5.2 Descomposición de 2-Propanol: Mecanismos E_1 , E_2 y E_{1b} en catalizadores sólidos

El primer paso para la conversión de alcoholes sobre catalizadores sólidos, es la adsorción del reactante sobre la superficie de los mismos. El 2-propanol se convierte en diferentes productos vía eliminación que proceden por tres rutas de reacción paralelas, que dependen de las propiedades ácido-base del catalizador. El alcohol adsorbido puede ser convertido a través de un mecanismo de dos pasos que involucra la formación de un carbocatión intermedio (E_1), una ruta concertada (E_2) o por la formación de un carboanión (E_{1b}), y la preferencia hacia uno u otro de estos mecanismos dependerá de la fuerza y distribución de sitios ácidos o básicos en el catalizador y las condiciones de reacción. El mecanismo E_1 requiere un sitio ácido fuerte de cualquier tipo (Brönsted o Lewis) y se da en dos pasos; en primera instancia la ruptura del enlace C-O por el ataque del ácido al grupo OH del alcohol, seguido de la formación de un carbocatión intermedio que se transforma finalmente en propeno.

En el mecanismo E_2 , se requiere la presencia de un par ácido Lewis–base de naturaleza fuerte o mediana, puede formarse propileno o di-isopropiléter, dependiendo si en el catalizador se adsorbe una o dos moléculas de alcohol. Cuando una molécula de alcohol se adsorbe sobre dos sitios adyacentes (par ácido-base), se produce la ruptura de los enlaces C-O por el sitio ácido y C-H de un grupo metil por el sitio básico, formándose de esta manera el propileno. De otra manera, al ser dos las moléculas adsorbidas, una sobre el sitio ácido en donde se rompe el enlace C-O y otra sobre el sitio básico en donde se rompe el enlace C-H, se produce entonces una molécula de di-isopropiléter. Por último, el mecanismo E_{1b} se da en sitios básicos fuertes y/o en un par de sitios ácido base, en los cuales se puede dar la ruptura del enlace O-H o del enlace C-H del alcohol. Cuando los sitios básicos son predominantes, el ataque entonces ocurre en el enlace C-H y se forma un carboanión intermedio, que finalmente da lugar a la formación de propileno. Mientras que si la ruptura es del enlace O-H se forma acetona. Cabe destacar que aunque la producción de acetona se presenta primordialmente sobre sitios básicos fuertes, también pueden contribuir en su formación sitios concertados ácido- base y sitios redox. [32, 34, 35]

1.6 Método Sol-Gel

Básicamente, el proceso sol-gel se refiere a la síntesis de una red inorgánica tridimensional por una reacción química producida en una solución a baja temperatura. También se puede definir este método en términos generales pero más técnicos, como la preparación de materiales cerámicos mediante el desarrollo de un sol, gelación del sol y remoción del solvente.

Antes de describir con más detalles el proceso sol-gel, se definirán algunos conceptos para una mejor comprensión.

Coloide: es una suspensión en que la fase dispersa es tan pequeña (~1-1000 nm) que la fuerza gravitacional es despreciable y las interacciones están dominadas por fuerzas de corto alcance, como atracciones de Van Der Waals y cargas superficiales. [36]

Sol: es una suspensión coloidal de partículas sólidas en un líquido. [5]

Gel: es un material difásico formado por una red continua tridimensional de un sólido que encapsula un solvente. [5]

Reacción de condensación: es una reacción en la que dos o más reactivos producen un solo producto principal acompañado con formación de agua o de alguna otra molécula pequeña, por ejemplo, amoníaco, etanol, ácido acético, sulfuro de hidrógeno. [37]

Hidratación: Adición de agua o de las especies formadas por disociación del agua (H^+ y OH^-) a una entidad molecular. [37]

El método sol-gel en su primera etapa, se caracteriza por la formación de una solución coloidal estable (sol), que se obtiene por la hidrólisis y condensación anisotrópica parcial de un precursor, por ejemplo, una sal inorgánica o un alcóxido metálico, seguido por una ulterior condensación de partículas coloidales (micelas) dentro de una red tridimensional que produce cadenas poliméricas (gel) que encapsulan una solución, subproductos de la condensación. [39]

La principal peculiaridad, que hace la ruta sol-gel única y claramente discernible, es la formación de una solución coloidal clara debido a la primera condensación de los precursores moleculares disueltos. La segunda peculiaridad, es la fusión de estas partículas coloidales

durante la etapa subsecuente de gelación en cadenas poliméricas, por enlaces químicos entre grupos reactivos locales en su superficie. [39]

1.6.1 Parámetros importantes en la síntesis por Sol-Gel

Muchas variables independientes, conocidas en conjunto como parámetros del proceso sol-gel, están disponibles para manipular las velocidades de hidrólisis y condensación y, finalmente, la naturaleza de la red macro-molecular del gel. Los más importantes entre estos parámetros son el precursor, la cantidad de agua para la hidrólisis, y el pH de la solución. [40]

1.6.1.1 Efecto del agua

La cantidad de agua usada en la preparación sol-gel y la velocidad con que ésta es añadida, influye en las características del gel. Lo primero, se expresa usualmente en términos de proporción de hidrólisis “ h ”, definido como la cantidad de moles de agua por moles de alcóxido, $M(OR)_m$. Existen tres regiones específicas de interés [5]:

$h < 1$: Una red infinita raramente se forma debido a la baja funcionalidad del precursor hacia la condensación. Debido a que hay pocos grupos M-OH para el entrecruzamiento, la gelación o precipitación no puede ocurrir cuando no hay exceso local de agua [5].

$1 < h < m$: Geles poliméricos pueden formarse [5].

$h > m$: Esto incrementa el grado de hidrólisis que conlleva a productos poliméricos altamente ramificados, por otra parte, el tiempo requerido para la formación del gel se incrementa [5].

Para una cantidad establecida de agua, otro parámetro de control proviene de la velocidad de adición de ésta. Diferentes propuestas en la adición de agua lentamente son utilizadas como el uso de micropipetas, absorción de humedad bajo un ambiente de humedad controlado o la generación de agua en solución con otra reacción química [5].

1.6.1.2 Efecto del pH

La microestructura del óxido metálico obtenido por el proceso sol-gel depende de las reacciones de hidrólisis y condensación, que generalmente están controladas por el pH de la

solución. Bajo condiciones ácidas las partículas en el sol y en el gel son muy uniformes, ellas varían en tamaño entre 0.5 y 3 nanómetros y generalmente tienen alta porosidad debido a que la hidrólisis ocurre más rápido que la condensación y el gel resultante está poco ramificado. Bajo condiciones básicas las partículas que inicialmente se forman tienen un diámetro aproximado de 1 nanómetro. Estas partículas incrementan su tamaño durante la síntesis. El gel resultante tiende a ser mesoporoso o macroporoso debido a que la condensación es más rápida que la hidrólisis en este medio y conlleva a una alta ramificación y agregados coloidales. [5, 40, 41].

1.6.1.3 Efecto del precursor metálico

Los materiales de partida o precursores en una preparación sol-gel, pueden ser una sal o un alcóxido metálico disuelto en un solvente apropiado. Sin embargo, los alcóxidos metálicos han sido los más ampliamente usados debido a que su estudio en soluciones está bien documentado y además, están comercialmente disponibles en alta pureza. [5, 39].

Debido a que la hidrólisis y condensación son ambas reacciones de desplazamiento nucleofílico, la reactividad del alcóxido metálico depende de la carga parcial del átomo metálico y su número de coordinación. Por ejemplo, los alcóxidos metálicos de titanio, zirconio o aluminio reaccionan más fácilmente con agua que los alcóxidos silanos debido a la baja electronegatividad y acidez tipo Lewis más alta.

Las reacciones de hidrólisis y condensación en el proceso sol-gel generalmente inician con la adición nucleofílica de grupos hidroxilados en los átomos electrofílicos del metal que resulta en un incremento del número de coordinación del átomo metálico en el estado de transición. Por otra parte, el grado de reactividad de un átomo metálico o semimetálico de un alcóxido no se debe solamente a la naturaleza electrofílica, mejor dicho es más una función del grado de insaturación. El grado de insaturación viene dado por $(N-Z)$, donde N es el número de coordinación del átomo en la red estable del óxido y Z es el estado de oxidación. [40]

1.6.2 Mecanismo de hidrólisis y condensación.

La hidrólisis del alcóxido ocurre al añadir agua o una solución de alcohol/agua y se genera un grupo reactivo hidroxilo M-OH.

Para metales coordinativamente saturados en ausencia de un catalizador, la hidrólisis y la condensación ambas ocurren por sustitución nucleofílica (S_N); mecanismos que involucran una adición nucleofílica (A_N), seguida por la transferencia de un protón de la molécula atacante a un alcóxido o un ligando hidroxilo dentro del estado de transición y la remoción de las especies protonadas como alcohol (alcoholación) o agua (oxolación). [36]

Cuando la coordinación preferente se satisface, la hidrólisis ocurre por sustitución nucleofílica (S_N), como lo muestra la figura 1.3 [40]

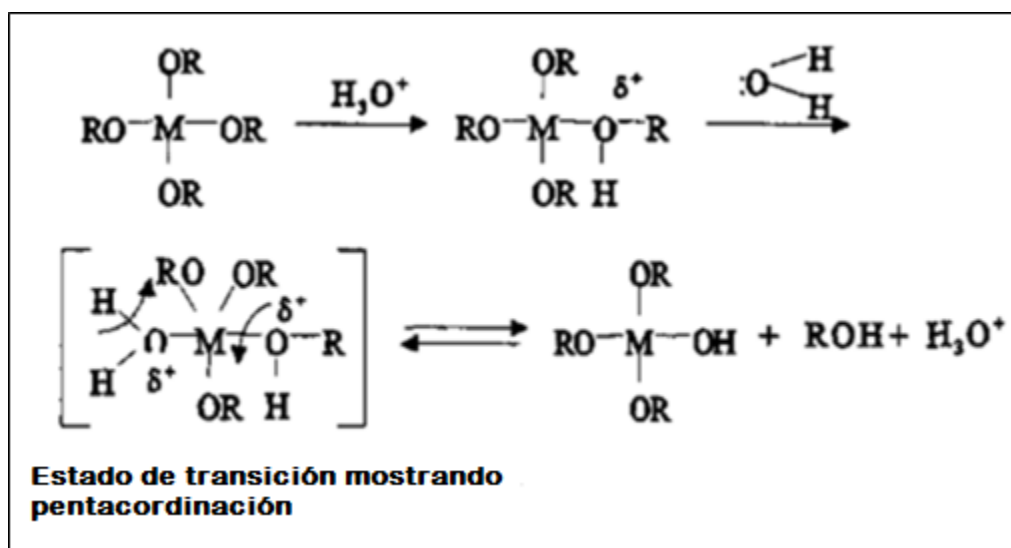


Figura 1.3 Sustitución nucleofílica. [40]

Cuando la coordinación preferente no se lleva a cabo, la hidrólisis puede ocurrir por adición nucleofílica como lo muestra la figura 1.4 [40]. Este mecanismo requiere que la coordinación del oxígeno se incremente de 2 a 3.

La condensación es también un proceso complicado y puede ocurrir tan pronto como sean generados grupos hidroxilo. Dependiendo de las condiciones experimentales, tres mecanismos competitivos tienen que ser considerados concretamente: alcoholación, oxolación y olación [43].

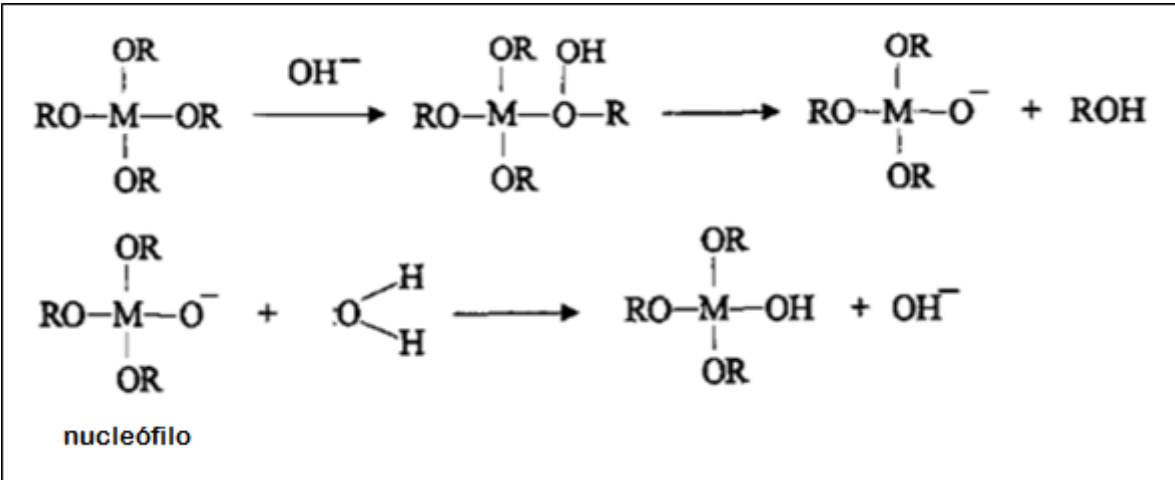
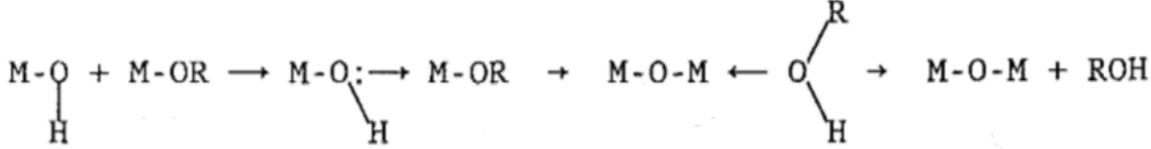
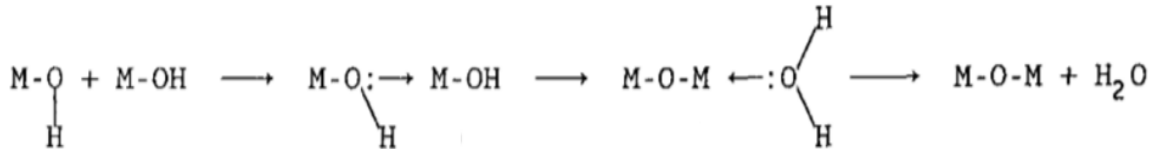


Figura 1.4 Adición nucleofílica [40]

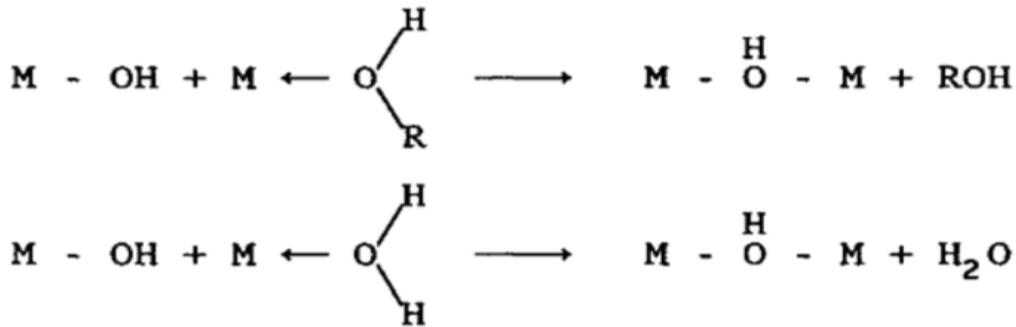
1. Alcoholación es una reacción mediante la cual dos moléculas se unen a través de un oxígeno, formando un puente “oxo” por la eliminación de una molécula de alcohol. El mecanismo es básicamente el mismo en cuanto a la hidrólisis con M reemplazando al H en el grupo entrante.



2. Oxolación sigue el mismo camino de la alcoholación, pero el grupo de la especie saliente es un protón. El grupo saliente es así, una molécula de agua. [43]



3. Olación puede ocurrir cuando la máxima coordinación del átomo de la molécula no se cumple (N-Z ≠ 0). En este caso, se pueden formar grupos por un puente hidroxilo por la eliminación de una molécula de solvente. Este último puede ser agua o alcohol, dependiendo de la concentración de agua en el medio [43].



1.6.3 Añejamiento, secado y calcinación

El añejamiento representa el tiempo entre la formación del gel y la remoción del solvente. Mientras que el líquido del poro permanezca en la matriz, el gel no está estático y puede sufrir muchas transformaciones. Para geles derivados de alcóxidos, la condensación entre los grupos funcionales superficiales continúa después del punto de gelación. Este proceso puede de hecho ser deseable porque conlleva a una red más entrecruzada que es mecánicamente más fuerte. [5]

Bajo condiciones atmosféricas, el secado involucra la pérdida de agua, alcohol y otros componentes volátiles. Esto provoca un encogimiento del gel y como consecuencia, una fuerte tensión en la estructura. Si la tensión no se detiene, la estructura colapsará creando porosidad adicional aleatoria. [41]

Dentro de las variables que afectan este proceso físico, se encuentran: la temperatura de secado, la velocidad de calentamiento y el tiempo del tratamiento. [44]

Después de remover el líquido del poro, una calcinación es necesaria para convertir el xerogel o aerogel a una forma catalíticamente útil. Este procedimiento consiste en tratar térmicamente el catalizador a temperaturas altas o poco más altas de aquellas usadas en las reacciones en que participará. A menudo, el calentamiento es hecho en presencia de una atmósfera inerte (nitrógeno) o reactiva (flujo de aire, oxígeno o hidrógeno) a fin de quemar cualquier residuo orgánico u oxidar la muestra. Al inicio de la calcinación, las moléculas de agua físicamente adsorbidas son removidas y subsecuentemente ocurre la deshidroxilación térmica [5]. La exposición de la muestra a altas temperaturas durante un extenso periodo de tiempo, conlleva a la sinterización del material y consecuentemente, un decremento en área superficial. El proceso también puede causar que el material cristalice en diferentes formas estructurales. [5]

Por último, la figura 1.5 muestra un diagrama esquemático donde se observan las etapas de principio a fin del proceso sol-gel.

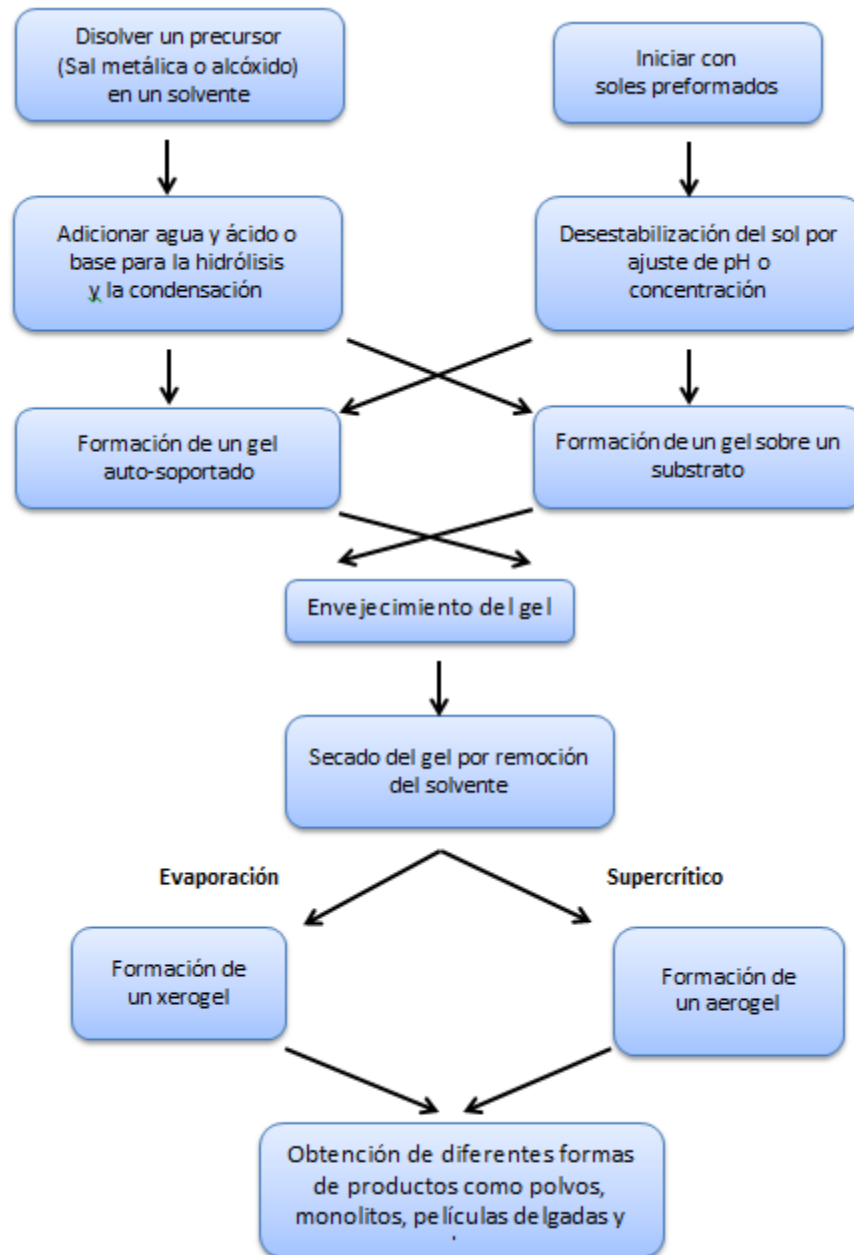


Figura 1.5 Etapas del método sol-gel [5].

1.6.4 Ventajas potenciales del proceso Sol-Gel

Debido a la versatilidad de este método se puede decir que se puede hacer catalizadores “a la medida”; es decir, sintetizar catalizadores con ciertas características para aplicaciones particulares [40]. Estas ventajas incluyen:

1. Alta pureza y homogeneidad.
2. Mejora la estabilidad térmica de los metales soportados.
3. Área superficial BET más alta.
4. Distribución de tamaño de poro bien definido.
5. La facilidad con que elementos adicionales pueden ser añadidos.
6. Un grado más fino de control sobre la hidroxilación del soporte puede ser obtenido.
7. Síntesis de materiales a bajas temperaturas.

CAPÍTULO 2

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En esta sección se describe el método de síntesis sol-gel, describiendo las etapas del proceso tanto para el material puro como los modificados con boro; además, se presentan las técnicas de caracterización utilizadas para evaluar sus propiedades fisicoquímicas.

2.1 Síntesis

El dióxido de titanio puro, así como los modificados con Boro se sintetizaron por el método sol-gel, utilizando relaciones molares constantes de alcohol/alcóxido= 12 y agua/alcóxido= 8. Como precursor del dióxido de titanio, se utilizó butóxido de titanio IV ($\text{Ti}[\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]_4$), Aldrich, 97 % de pureza; como solvente, 2-butanol [$\text{CH}_3(\text{CHOH})\text{CH}_2\text{CH}_3$, Aldrich, 99.5 %]; para la etapa de hidrólisis agua destilada y como fuente de boro, ácido bórico (H_3BO_3 ; Técnica Química 99.5 %).

2.2 Síntesis del dióxido de titanio (TiO_2)

La medición del peso de los reactivos se realizó en una atmósfera de nitrógeno extraseco con la finalidad de mantener un sistema libre de humedad. En un reactor de tres bocas se vertieron el butóxido de titanio y el solvente 2-Butanol. Posteriormente, la mezcla se mantuvo con agitación magnética a 60-65°C, aproximadamente 1 h. Una vez homogenizada la solución contenida en el reactor, se efectuó la hidrólisis mediante la adición por goteo lento de agua destilada con apoyo de una bureta. El gel obtenido pasó a la etapa de añejamiento a temperatura ambiente; después se secó a vacío a durante 24 h. Finalmente, el sólido seco (xerogel) obtenido fue calcinado a 450°C bajo una atmósfera oxidante en una mufla marca VULCAN A-550, utilizando una rampa de calentamiento de 5°C por minuto, ver figura 2.1.

2.3 Síntesis del dióxido de titanio (B- TiO_2)

La síntesis de los materiales dopados con boro siguieron la misma metodología del material puro, la única diferencia recae en un paso extra, la adición de boro. La impregnación se realizó al polvo de hidróxido de titanio obtenido. La fuente de boro fue el ácido bórico. Se realizaron los cálculos correspondientes para obtener una cantidad teórica de 1, 3, y 6 % peso

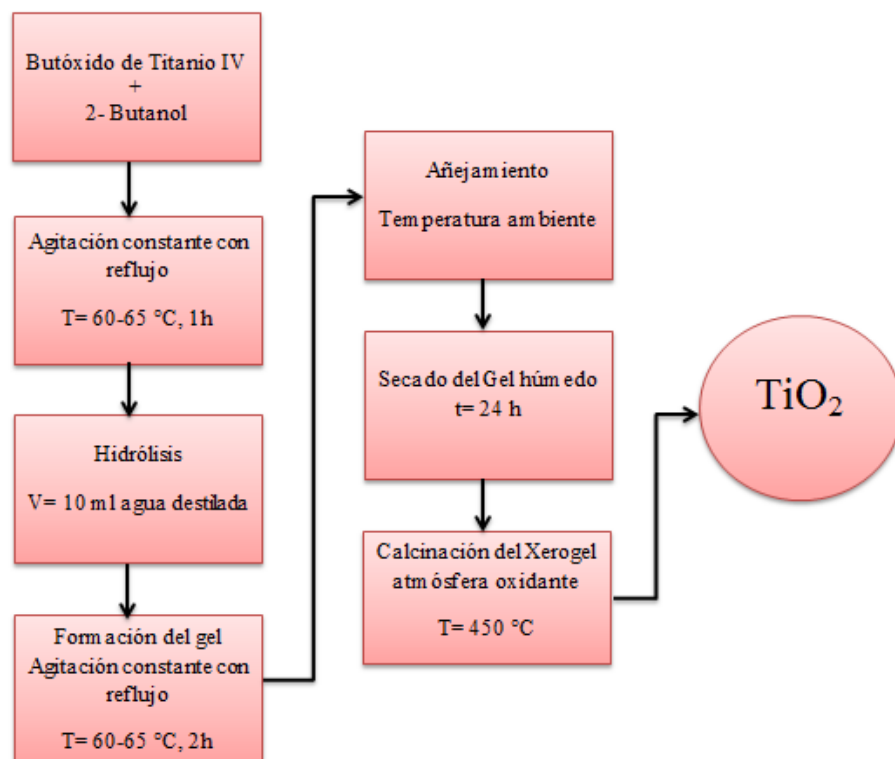


Figura 2.1. Diagrama de síntesis de TiO₂.

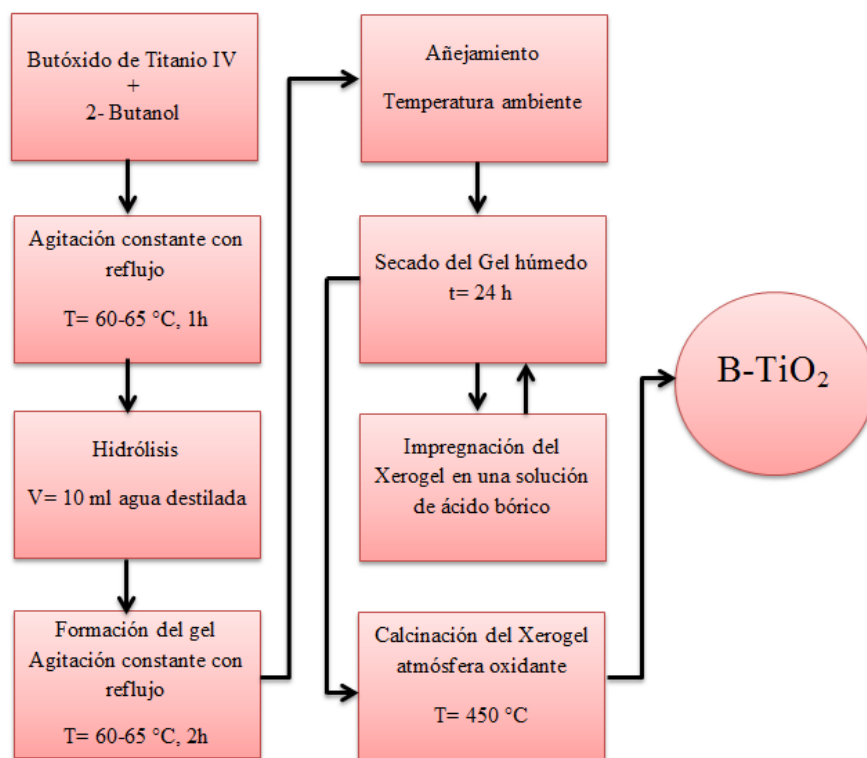


Figura 2.2. Diagrama de síntesis de B-TiO₂.

de boro-TiO₂ en los catalizadores. Soluciones acuosas de ácido orto-bórico fueron preparadas con masas de soluto correspondientes a cada catalizador. Después, a cada solución se adicionó la cantidad de hidróxido que da la proporción de peso establecida. La suspensión fue agitada en un baño de ultrasonido a una temperatura de 50°C por 1 h. Finalmente, se continuó con las etapas de secado y calcinación a las mismas condiciones que el material puro, ver figura 2.2.

Está bien establecido que cualquier cambio en las condiciones de síntesis de materiales, puede tener un efecto significativo en sus propiedades finales. Para este proyecto de investigación, los parámetros de síntesis de los materiales preparados, como temperatura de reacción, secado y calcinación, relación molar de reactivos y solvente, tiempo de añejamiento, precursor de partida, tipo de solvente, etc., se mantuvieron fijos durante la preparación. La única variable en este trabajo fue la cantidad de Boro adicionada a los catalizadores. Esto arroja la siguiente nomenclatura que se ilustra en la tabla 2.1.

Tabla 2.1 Nomenclatura de los catalizadores sintetizados.

Catalizador Nomenclatura	Por ciento peso teórico de boro
TiO₂	0
1B-TiO₂	1
3B-TiO₂	3
6B-TiO₂	6

2.4 Técnicas de caracterización

El principal propósito de la caracterización, es establecer correlaciones entre las propiedades fisicoquímicas de los materiales, como área específica, distribución de tamaño de poro, estructura, tamaño de partícula, acidez superficial y la actividad catalítica de los mismos. Los materiales se caracterizaron mediante las siguientes técnicas.

2.4.1 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

Los espectros de FTIR de los catalizadores, fueron obtenidos en un espectrómetro de transformada de Fourier marca Perkin Elmer modelo Spectrum 100. Una mezcla de KBr y

analito previamente secada, fue comprimida en una prensa hidráulica para formar una pastilla. Dicha pastilla es colocada en un portamuestra situado perpendicularmente al haz de radiación infrarroja. Los análisis se llevaron a cabo en el modo de transmitancia, en el rango de número de onda de 400 a 4000 cm^{-1} , con un paso de 1 cm^{-1} y 16 barridos.

2.4.2 Difracción de rayos X (DRX)

La estructura cristalina y el tamaño de cristalita fueron obtenidos mediante esta técnica. Los patrones de difracción de rayos X de los materiales preparados, fueron obtenidos en un difractómetro marca Siemens modelo D500, que utiliza radiación de $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$). Las muestras fueron evaluadas en el intervalo de 0 a 100 grados en la escala 2θ a un paso de 0.02° . Los patrones de difracción fueron comparados con la base de datos contenidos en el programa del equipo, que los compara con los registros de referencia del Joint Committee of Powder Diffraction Standard (JCPDS). Los análisis de difracción de rayos X se llevaron a cabo en la Universidad Autónoma de San Luis Potosí.

2.4.3 Fisisorción de nitrógeno (BET)

Las propiedades texturales como área específica, diámetro promedio y volumen de poro, se determinaron analizando una muestra aproximadamente de 0.3 g, previamente desgasificada en un equipo automatizado de adsorción de gas marca Quantachrome modelo Autosorb (Autosorb for Windows® Version 1.16). Para el área específica, las isotermas de adsorción del nitrógeno a 77 K fueron evaluados por el método BET (Brunauer-Emmett-Teller) y la distribución de tamaño de poro, diámetro promedio y volumen de poro por el método BJH (Barrer-Joyner-Halenda).

2.4.4 Microscopía electrónica de barrido

La caracterización morfológica de los materiales sintetizados, fue realizada en un microscopio electrónico de barrido, usando un microscopio JSM-7401F a una magnificación de 3000 aumentos, con una aceleración de voltaje de 5 kV. La caracterización de las muestras por fisisorción de nitrógeno y microscopía electrónica, se llevó a cabo en el Centro de Investigación de Materiales Avanzados (CIMAV), localizado en la ciudad de Chihuahua, Chi. México

2.4.5 Titulación potenciométrica con n-butilamina

La titulación potenciométrica se utilizó para determinar el número de centros ácidos y la fuerza acida de éstos. La técnica consistió en adicionar una pequeña cantidad de una solución de *n*-butilamina (Aldrich) 0.025 N, a una suspensión de 0.1 g de analito en 50 ml de acetonitrilo puro (J. T. Baker), que se mantuvo en agitación por 3 h. Transcurrido este tiempo, se toma la primera lectura de potencial que corresponde a la máxima fuerza ácida del sólido. Después de esto, la suspensión fue titulada con la misma base a 0.05 ml min⁻¹. La variación del potencial del electrodo fue registrada en un potenciómetro Orion 200 A. La prueba finaliza cuando las variaciones de potencial son despreciables.

2.4.6 Deshidratación de 2-propanol

La acidez y/o basicidad superficial de los materiales, se efectuó mediante el desarrollo de la descomposición de alcohol isopropílico.

La prueba se llevó cabo en una microplanta a presión atmosférica compuesta por tres secciones: área de saturación, reacción y análisis. Para el área de saturación, un baño de enfriamiento mantiene la temperatura del alcohol en 10°C, mientras la temperatura del reactor es suministrada por un horno tubular enlazado a un controlador-indicador de temperatura (TIC) marca Cole-Palmer, que utiliza un termopar como elemento primario de medición. La reacción se llevó a cabo en un reactor de flujo continuo con lecho fijo a presión atmosférica, usando 0.1 g de catalizador, el cuál se secó *in situ* con un flujo de N₂ extraseco de 40 mL/min y a 120°C durante 1 h. Posteriormente, el reactor fue alimentado con un flujo de N₂ (40 mL/min), saturado con 2-propanol a 10°C. La descomposición de 2-propanol se llevó a cabo durante 3 h. Para el área de análisis se utilizó un cromatógrafo de gases marca Shimadzu modelo GC-17 versión 3ª, equipado con un detector de ionización de flama (FID) y una columna capilar Supelco 24045-U SPB-1 de 30 m x 0.32 mm y un espesor de película de 1µm. Las temperaturas del horno, inyector y detector fueron 50, 200 y 200 °C, respectivamente. Nitrógeno fue utilizado como gas de arrastre.

2.4.7 Titulación cromatográfica con *n*-butilamina

Conociendo la actividad de los catalizadores, se realizó una titulación *in situ* en la reacción (deshidratación de 2-propanol), es decir, titular los sitios ácidos que están actuando en la reacción utilizando como molécula sonda *n*-butilamina, para determinar directamente la concentración de los sitios ácidos efectivos, con base en la cantidad de base titulante consumida.

La descomposición de 2-propanol fue utilizada como reacción de prueba, haciendo uso del cromatógrafo de gases y la microplanta a las mismas condiciones de operación establecidas en el punto anterior.

La técnica consistió en 2 etapas; primeramente, se da seguimiento a la conversión del alcohol respecto al tiempo de reacción a una temperatura establecida, después se elige un intervalo de tiempo donde la conversión se mantenga estable, es decir, donde el grado de desactivación no tenga un efecto significativo.

La segunda etapa consistió en una nueva reacción con material fresco, donde se procedió a desactivar el catalizador por envenenamiento de los sitios ácidos, inyectando pulsos de 1 microlitro de *n*-butilamina pura en un flujo de N₂ saturado con 2-propanol, antes de ingresar a la zona de reacción en intervalos de tiempo de 5 minutos; a cada pulso corresponde un análisis por cromatografía para dar seguimiento a la conversión del reactivo, todo esto en el transcurso del tiempo establecido anteriormente. Previo a esto, la reacción ocurrió normalmente por 30 minutos para alcanzar el estado estacionario. La técnica concluye cuando la conversión se mantiene invariante o llega a cero.

CAPÍTULO 3

3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

3.1 Espectroscopia Infrarroja (IR)

La figura 3.1 muestra los espectros de absorción FT-IR del TiO_2 , 1B- TiO_2 , 3B- TiO_2 y 6B- TiO_2 calcinados a 450°C .

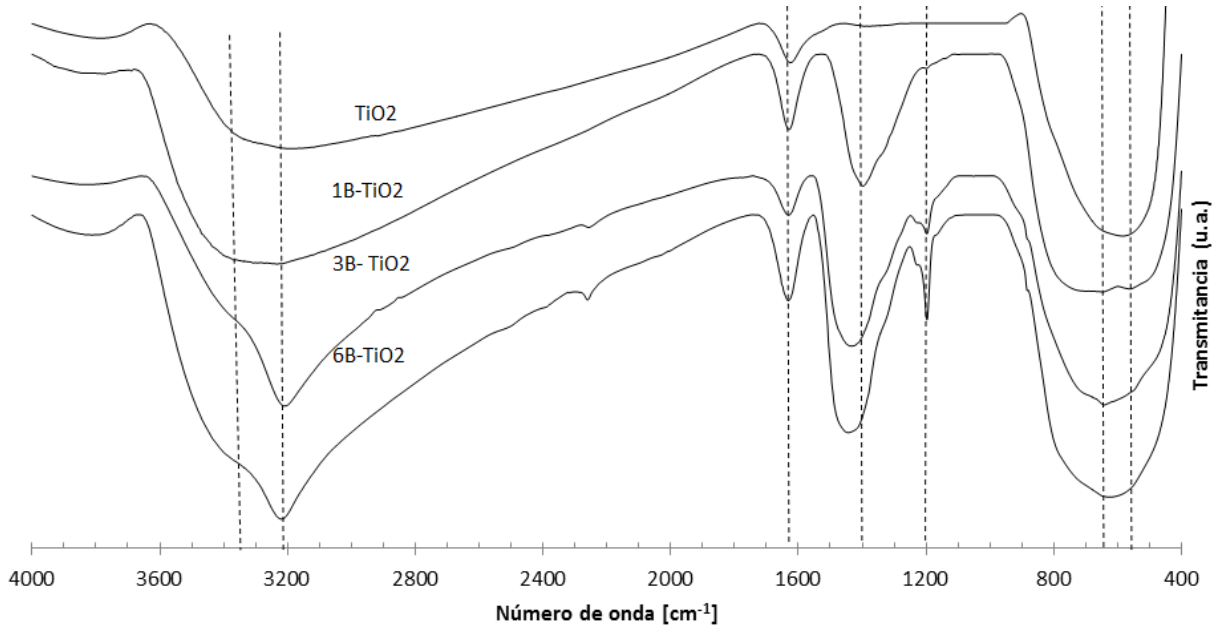


Figura 3.1 Espectros de IR del óxido de titanio puro y óxidos de titanio con boro.

Como puede ser visto, los materiales exhiben bandas de absorción IR amplias, una por debajo de los 800 cm^{-1} y otra en el intervalo de $3000\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$, además de una banda más definida alrededor de 1620 cm^{-1} . Por otra parte, para los materiales que contienen boro, surgen dos bandas en el intervalo de $1200\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$

La amplia banda que aparece en la región de baja frecuencia del espectro infrarrojo, localizada en el intervalo de $450\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ es característica de un estiramiento de vibración simétrico Ti-O-Ti, que pudo ser formado durante la reacción de condensación en la síntesis sol-gel. [18]

Los picos a 3350 cm^{-1} y 1620 cm^{-1} pueden ser atribuidos a la presencia de hidrogeno enlazado a agua y agua adsorbida en la superficie del catalizador, respectivamente. [22]

Cuando el boro es introducido en la matriz de TiO_2 , se observan tres picos de absorción diferentes en el espectro infrarrojo, uno agudo de baja intensidad a 1200 cm^{-1} , uno más a 3200 cm^{-1} y otro amplio e intenso a 1400 cm^{-1} los cuales pertenecen a enlaces B-O, los cuales aumentan en intensidad conforme la carga de boro también lo hace; aunque esta última banda aparece desplazada a 1420 cm^{-1} para los materiales con 3 y 6 % boro.

En 2009, Reta y colaboradores [21] sintetizaron óxido de circonio modificado con ácido bórico por el método sol-gel. Ellos observaron en sus análisis de espectroscopia infrarroja dos picos de absorción en 1193 y 1403 cm^{-1} , los cuales asignaron a especies de boro BO_3 . Por otra parte, Pérez y colaboradores [45] en 2010, sintetizaron alúminas boratadas para ser utilizadas como soportes para hidrotratamiento. Ellos reportaron que la presencia de bandas en la región de $1500\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$, son debidas a los modos de estiramiento asimétrico del enlace B-O de especies BO_3 ; mientras que, bandas en el intervalo $1100\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ son debidas a estiramientos simétricos y asimétricos de especies BO_4 .

Con base en lo anterior, se puede afirmar que el boro se encuentra presente en la matriz de dióxido de titanio como especies BO_3 debido a que no existe ninguna banda en la región $1100\text{-}900\text{ cm}^{-1}$, típica de especies BO_4 .

3.2 Difracción de rayos X

En la figura 3.2 se muestran los patrones de difracción de rayos X del óxido de titanio puro y modificado con 1, 3 y 6 % peso boro- TiO_2 , los cuales fueron obtenidos por el método sol-gel y calcinados a 450°C en un ambiente oxidante y estático. Los 4 materiales presentan picos de difracción semejantes localizadas a 25.2° , 36.9° , 37.8° , 38.6° , 48.1° , 53.9° , 55.1° , 62.1° , 62.7° , 68.8° , 70.2° y 75.1° en la escala 2θ , que caracterizan el alotropo anatasa (tetragonal) del TiO_2 y las reflexiones que ocurren en los ángulos 14.5° , 15° , 28° , 30.5° y 40° en los catalizadores que contienen boro, que se atribuyen a la fase triclinica del ácido bórico. Estos resultados concuerdan con Quiñones y col. [25], que sintetizaron materiales por la técnica sol-gel con cargas de 3, 6, 9 y 12 % peso de boro utilizando como soporte el dióxido de titanio. Los análisis de DRX identificaron esencialmente la fase anatasa en todos los catalizadores junto con la aparición de la estructura de sasolita del boro (H_3BO_3), identificada mediante el pico de difracción a 28° en la escala 2θ para los materiales que contienen boro.

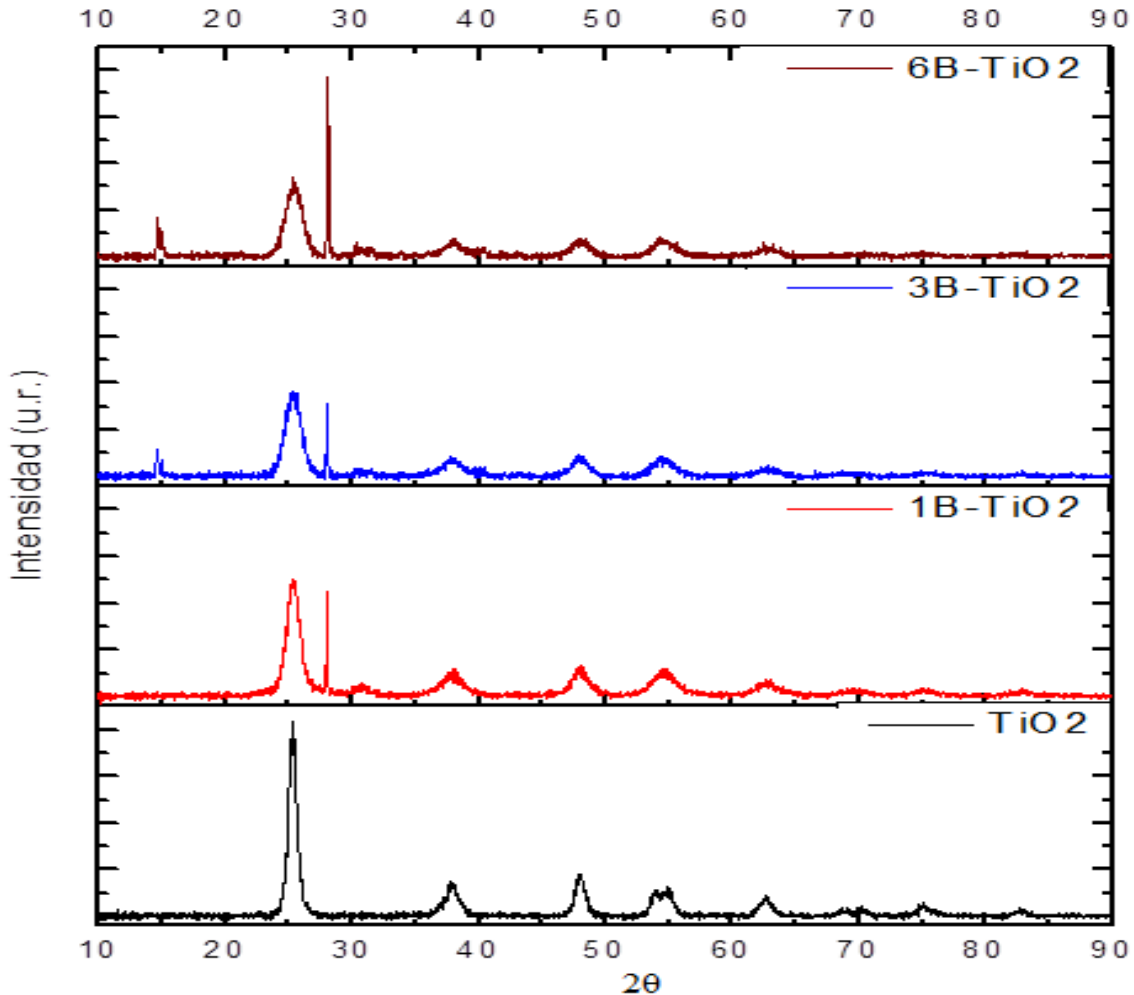


Figura 3.2 Patrones de difracción de TiO_2 puro y modificados con Boro.

Por otra parte, en los patrones de difracción se puede observar que la intensidad de los picos de difracción de la fase anatasa decrece con la adición y el incremento en el contenido de boro, acompañado de un ligero ensanchamiento de los picos de difracción. Lo primero revela una diferencia en el estado de cristalinidad de los sólidos y lo segundo indica una disminución en el tamaño de cristal [46, 47]. Es evidente que los efectos mencionados anteriormente son atribuidos al boro introducido en la estructura de la titania. En un estudio realizado por Zaleska y Col. [48] demostraron que la adición e incremento del contenido de ácido bórico en dióxido de titanio sintetizado vía sol-gel inhibe, el crecimiento del cristalito, mismo comportamiento observado en los materiales sintetizados en este trabajo.

Acorde a un análisis de la anchura del pico de difracción, correspondiente al plano (101) de la anatasa basado en la fórmula de Sherrer, el tamaño promedio de los cristalitos de los

materiales se estimaron en 11.6, 6.8, 5.9 y 5.7 nm, conforme incrementa el contenido de boro de 0 a 6 % respectivamente.

3.2 Fisorción de nitrógeno (Método BET)

Los resultados de fisorción de nitrógeno por el método BET, mostraron que el área superficial del óxido de titanio incrementa cuando el ácido bórico es incorporado en el material, produciendo óxidos de titanio con boro con áreas superficiales específicas mayores que el material puro. La introducción del agente ácido promovió un aumento del área específica en un 110% para el material 3B-TiO₂ y un 75% para los materiales 1B-TiO₂ y 6B-TiO₂, aproximadamente. Tal incremento en el área superficial de los materiales, se debe a las especies de boro formadas en la superficie del óxido de titanio, que inhiben la sinterización de las partículas del óxido durante el proceso de calcinación. Las propiedades texturales de los materiales sintetizados se muestran en la tabla 3.1.

Tabla 3.1 Propiedades texturales y tamaño de cristalita de los óxidos de titanio sintetizados.

Material	Área específica [m ² /g]	Diámetro promedio de poro [Å]	Volumen de poro [cc/g]	Tamaño de cristalita [nm]
TiO ₂	81.5	57	0.121	11.6
1B-TiO ₂	142	67	0.247	6.8
3B-TiO ₂	172	43	0.196	5.9
6B-TiO ₂	144	38	0.143	5.7

Con base en esta información, se puede afirmar que la adición de boro en los soportes impacta positivamente sobre el área específica de los catalizadores; sin embargo, incrementar el porcentaje del metaloide a un 6 % orienta a un valor límite para la cantidad óptima de boro que resulta en un incremento del área, como se muestra en la figura 3.2.

Se infiere que el decremento en el área específica del material 6B- TiO₂ se debe a una mala dispersión del agente ácido en la matriz del hidróxido de titanio, dando lugar a acumulación de ácido bórico en ciertas regiones de la red porosa. Cuando el material es calcinado, estos agregados forman cristales grandes originando pérdida de área por sinterización y bloqueo de poros. Asimismo, en el difractograma de rayos X de este material, se observa que el pico de

difracción a 28° en la escala 2θ , que corresponde a la fase sassolita del ácido bórico, es muy estrecho e intenso, lo cual indica la presencia de cristales grandes.

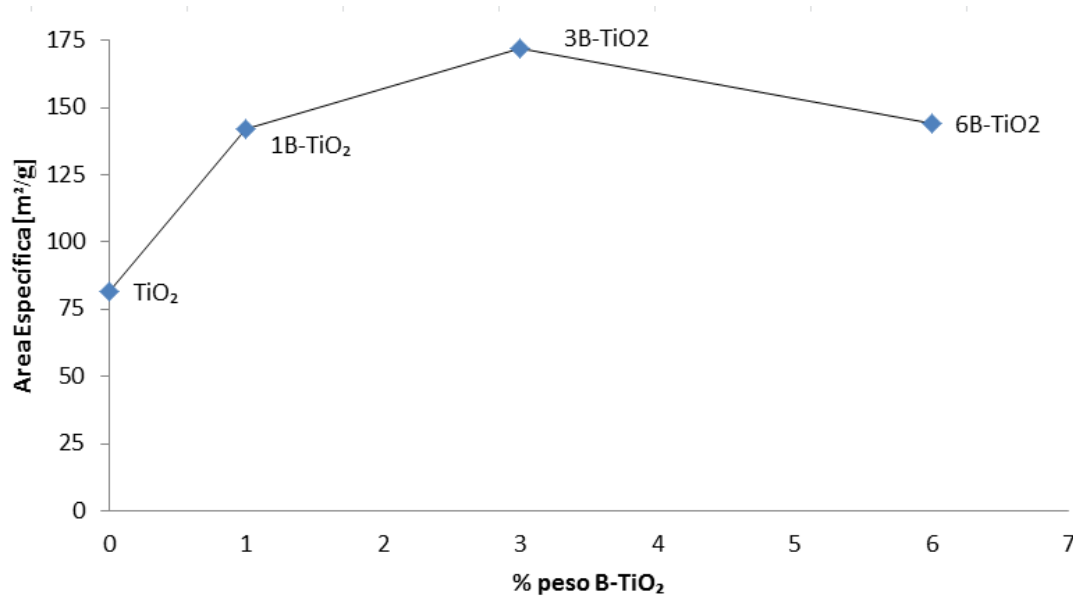


Figura 3.3 Efecto del contenido de boro sobre el área específica.

Las isothermas de adsorción-desorción se muestran en la figuras 3.4. Los cuatro materiales sintetizados presentaron una isoterma tipo IV, que describe un incremento gradual en la adsorción a una presión relativa baja-media, seguido de un incremento exponencial a una presión parcial media-alta, dando lugar a la formación de multicapas y condensación capilar; finalmente, se observa una meseta con un incremento fino de volumen adsorbido, que corresponde al llenado completo de los mesoporos y microporos. Este tipo de comportamiento es característico de materiales mesoporosos, es decir, materiales con tamaños de poros en el intervalo de 2-50 nm, con base en la clasificación IUPAC. Este tipo de isoterma lo presentan la mayoría de los óxidos utilizados como soportes y catalizadores soportados [49, 50, 10].

Además, la isoterma de adsorción-desorción no es totalmente reversible, es decir, presenta un lazo de histéresis, en este caso el ciclo de histéresis es ancho, lo que se traduce en un meseta pronunciada [51]. Esta histéresis es del tipo H2, característico de sólidos que consisten de partículas formadas por agregados (consolidado) o aglomerados (no consolidado) de partículas esféricas, con poros de forma y tamaño no uniformes [49], el cual concuerda con

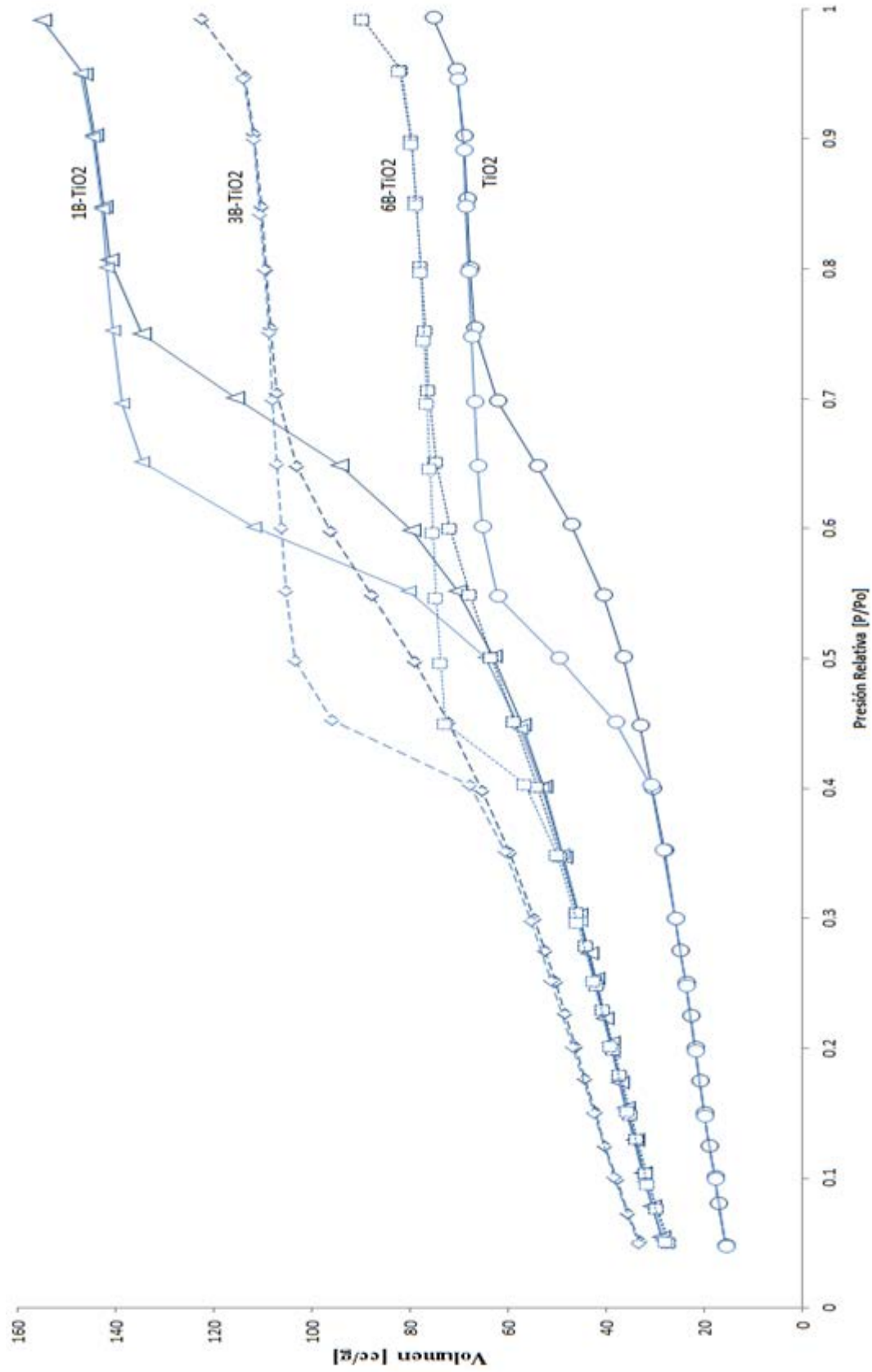


Figura 3.4 Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno de TiO₂, 1B-TiO₂, (c) 3B-TiO₂ y (d) 6B-TiO₂ calcinados a 450 °C.

el método de síntesis sol-gel y la caracterización por microscopía electrónica de barrido.

La distribución de tamaño poros, el diámetro promedio de poro y el volumen de poro se obtuvieron por el método desarrollado por Barrer, Joiyner y Halenda (método BJH) que se basa en la ecuación de Kelvin. Las figuras 3.5 y 3.6 muestran la distribución de tamaño de poro para la rama de adsorción y desorción, respectivamente, de los materiales.

Los materiales presentaron una distribución con tamaño de poro más frecuente en el intervalo de 30 a 65 Å para la rama de adsorción y de 34 a 49 Å para la rama de desorción. De las figuras 3.3 y 3.4 se puede observar que los materiales presentan una distribución de diámetro de poro más estrecha para la rama de desorción y una distribución más amplia para la de adsorción.

Para este trabajo se usó la rama de adsorción para obtener la distribución de tamaño de poro. Elegir la rama de desorción para este cálculo puede llevar a una distribución alejada de la realidad ya que, dicha gráfica muestra una distribución muy homogénea y no concuerda con el tipo del lazo de histéresis, ni con las micrográficas de SEM y tampoco con el método de preparación.

Esto se debe a que los métodos convencionales para el cálculo de la distribución de tamaño de poro, asumen que los procesos fisicoquímicos que ocurren en el llenado-vaciado de un poro son completamente independientes de aquellos que ocurren en los poros vecinos. A partir de un estudio exhaustivo de curvas de scanning Everett llegó a la conclusión de que por el contrario, durante la etapa de desorción, para que un determinado poro pueda evaporarse a una cierta presión debe, además de tener el radio de Kelvin necesario, contar con un camino libre de fluido condensado de modo que pueda llegar al exterior de la muestra en contacto con la fase gaseosa y así poder desorberse [51]. Es decir, la desorción de un poro depende del estado de sus poros vecinos. La probabilidad que tal camino exista dependerá de la cantidad de fluido condensado que aún permanezca en el sólido, lo que da lugar al llamado efecto de bloqueo de poro. Por el contrario, en el proceso de condensación el bloqueo no existe, ya que todos los poros están en contacto con la fase gas, por lo que si algún poro todavía está vacío y rodeado de poros llenos de fluido condensado, solo deberá esperar que la presión sea lo suficientemente alta para que la burbuja de gas en su interior condense y luego se llene de fluido a través del flujo de líquido

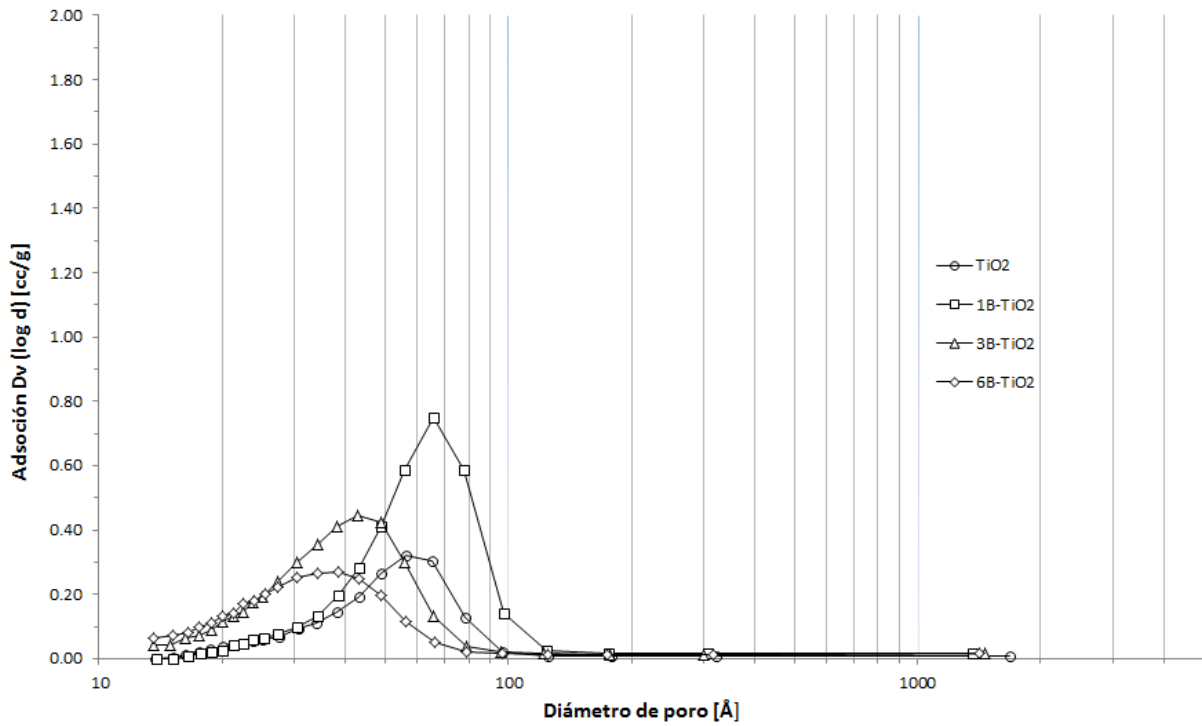


Figura 3.5 Distribución de tamaño de poro de los materiales utilizando la isoterma de adsorción.

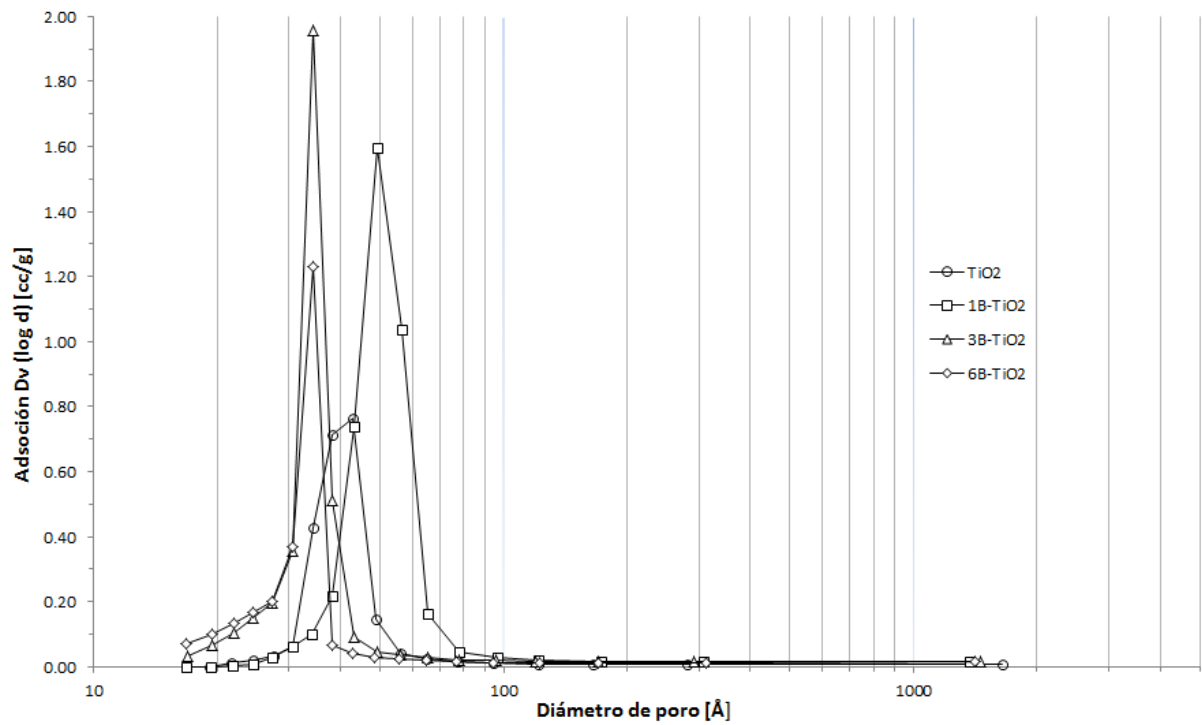


Figura 3.6 Distribución de tamaño de poro de los materiales utilizando la isoterma de desorción.

proveniente de sus poros vecinos. Everett concluyó que en sistemas en donde estuvieran presentes efectos de bloqueo de poros (la mayoría de los materiales naturales) la distribución de tamaño derivada de la rama de desorción dará una información errónea de la estructura poros. [51]

3.3 Microscopía Electrónica de Barrido

La morfología del óxido de titanio puro y dióxido de titanio modificado con 1, 3 y 6 % peso boro se estudió por microscopía electrónica de barrido y sus micrografías se muestran en la figura 3.7

La superficie de los materiales revela que cada uno de ellos está conformado por partículas de geometría esférica, con una heterogeneidad ligera en tamaño en el intervalo de 0.1-1.0 μm , predominando las partículas de 1 μm . Estas partículas forman pequeños aglomerados que forman agregados, que al ser sometidos a un tratamiento de calcinación, sinterizan y forman aglomerados más grandes. Estas esferas sólidas consolidadas forman canales entre ellas, proporcionando porosidad a los materiales.

Este tipo de geometría de poro concuerda con el lazo de histéresis tipo H2 que presentan los materiales, y la forma esférica de las partícula lo hace con el método de síntesis, que es típico de sólidos obtenidos a partir de geles [49].

Por otra parte, la morfología de los materiales también concuerda con el área superficial de los mismos. Así, aglomerados grandes de TiO_2 puro implica un área superficial más baja, fig. 3.7a. En las fig. 3.7b, c y d, correspondientes a los materiales con boro se pueden apreciar algunos aglomerados más pequeños así como aglomerados de partículas más pequeñas, ambos impactan positivamente sobre el área superficial con base en los resultados obtenidos por el método BET.

Cabe mencionar que estos resultados concuerdan con los estudios realizados por Pereira y col. [26] en 2014. Ellos sintetizaron dióxido de titanio puro y modificado con boro por el método sol-gel, utilizando ácido bórico como fuente de boro. Sus estudios por microscopía electrónica de barrido muestra similitud con los reportados con este trabajo, respecto a la mor-

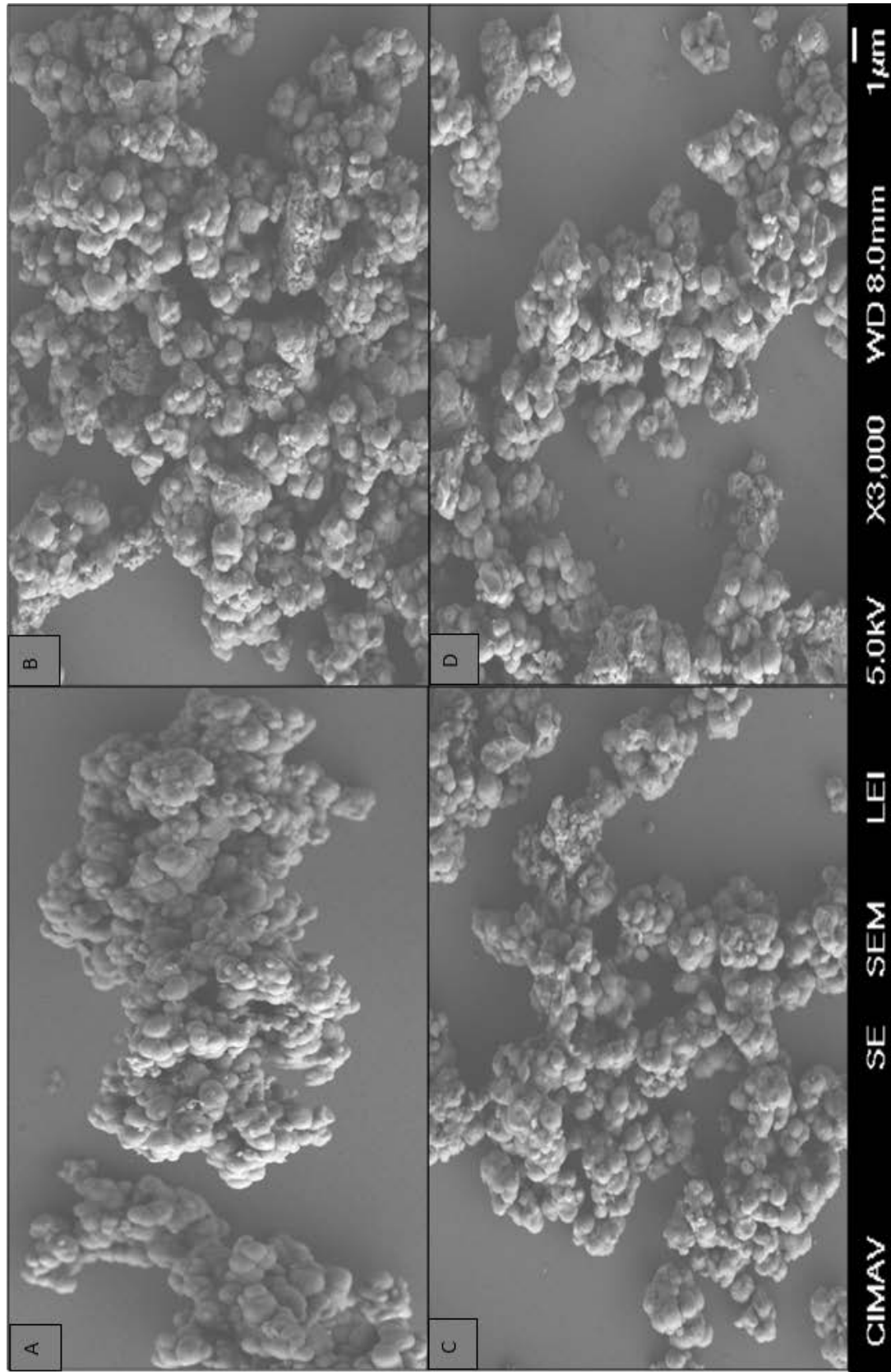


Figura 3.7 Micrografías por MEB de (A) TiO₂, (B) 1B-TiO₂, (C) 3B-TiO₂ y (D) 6B-TiO₂

fología de las partículas y la formación de agregados más pequeños conforme la cantidad de boro incrementa en el soporte.

3.4 Titulación Potenciométrica con *n*-butilamina

La medición de acidez superficial de los catalizadores por medio de titulación potenciométrica con *n*-bta, permitió estimar el número de sitios ácidos y su fuerza ácida. Para la interpretación de los resultados, la máxima fuerza ácida de los sitios (MFA) corresponde al potencial inicial del electrodo (E_i), después de añadir 0.05 ml de una solución titulante de *n*-butilamina a una masa conocida de catalizador suspendida en acetonitrilo, agitada vigorosamente por 3 horas, y el volumen gastado de amina por masa de sólido hasta alcanzar la neutralización, indica la concentración de sitios ácidos. Por otra parte, la fuerza acida de estos sitios puede ser clasificada de acuerdo a la siguiente escala: $E_i > 100$ mV (sitios ácidos muy fuertes), $0 < E_i < 100$ mV (sitios fuertes), $-100 < E_i < 0$ (sitios débiles), $E_i < -100$ mV (sitios muy débiles). [19, 52, 53]

La figura 3.8 presenta la curva de titulación del dióxido de titanio puro, donde el primer punto de la titulación (MFA) tiene un valor de 169 mV, lo cual, de acuerdo con la clasificación reportada para esta técnica, corresponde a sitios ácidos muy fuertes; además, presenta sitios fuertes (0-100 mV), pero la concentración de estos dos últimos es baja. La mayoría de los sitios para este material son débiles ($-100 < E_i < 0$), aproximadamente de 0.25 meq de *n*-butilamina por gramo de catalizador y una mínima cantidad de sitios muy débiles por debajo de los -100 mV.

De acuerdo con la misma clasificación, tanto el material puro como los modificados con boro presentaron una MFA correspondientes a sitios ácidos muy fuertes, con valores de E_i en el rango de 160-210 mV, figura 3.9

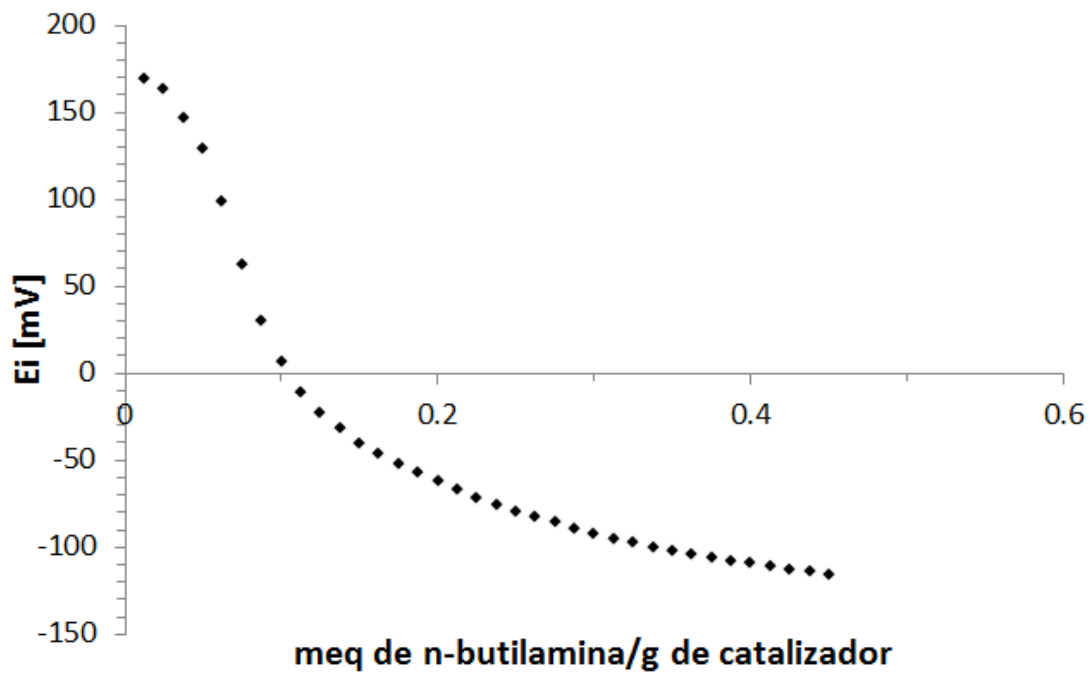


Figura 3.8 Curva de titulación del dióxido de titanio puro.

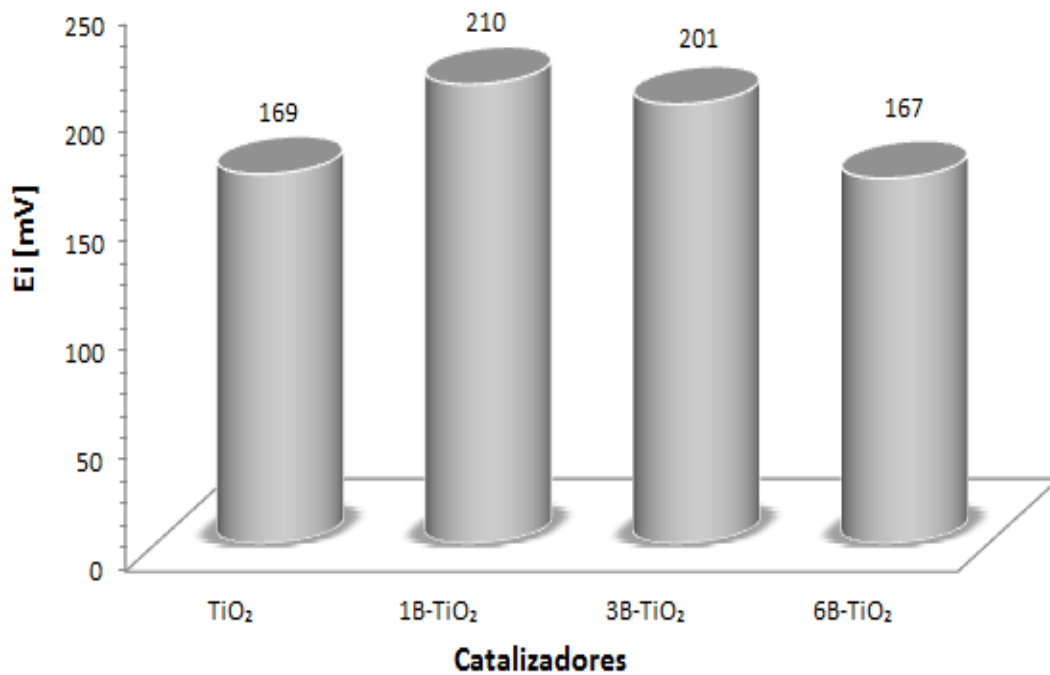


Figura 3.9 Máxima fuerza ácida alcanzada por los materiales sintetizados.

La figura 3.10 ilustra los perfiles de titulación para los cuatro materiales sintetizados, para fines comparativos. Los cuatro materiales tienen sitios ácidos muy fuertes y fuertes, diferenciándose entre sí por la concentración de estos mismos, destacando el material dopado con 6 por ciento boro. La suma de estos dos tipos de sitios para este material presentaron una concentración de 0.51 meq de *n*-butilamina por gramo de catalizador (más del 60% de la acidez total), de los cuales el 75% de estos sitios se atribuyen a sitios ácidos muy fuertes ($E_i > 100$ mV). Referente a los materiales modificados con 1 y 3 por ciento de boro, estos sólidos presentaron sitios ácidos fuertes y muy fuertes con concentraciones de 0.26 y 0.37 meq-*n*-butilamina por gramo de catalizador, respectivamente, pero presenta pendientes más pronunciadas en esta posición, comparadas con el material 6B-TiO₂; es decir, el alto grado de acidez tiende a disminuir más rápidamente.

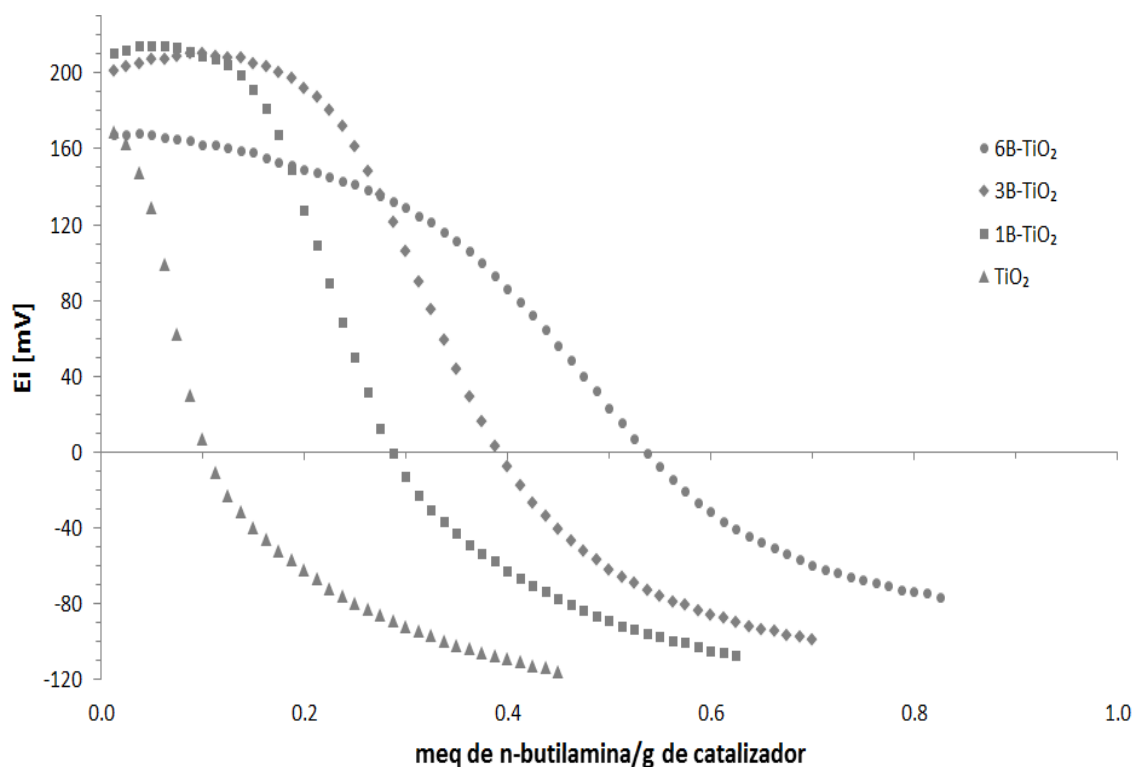


Figura 3.10 Perfiles de titulación potenciométrica para los catalizadores sintetizados

Es importante hacer notar que los resultados muestran una congruencia adecuada, pues el número de sitios ácidos determinados por la titulación de los sólidos aumenta conforme se incrementa el porcentaje de boro en el soporte.

3.5 Deshidratación de 2-propanol

La reacción de deshidratación de 2-propanol fue utilizada como prueba modelo para evaluar y caracterizar propiedades catalíticas como conversión, selectividad y tipo de sitios (ácidos y/o básicos) de los materiales sintetizados con base en dióxido de titanio puro y modificado con 1, 3, y 6 % B-TiO₂.

Todos los materiales mostraron actividad catalítica para las condiciones de reacción. El desempeño de los catalizadores se midió en función de la conversión promedio durante 3 h de reacción, que aumenta conforme el incremento de boro en los materiales. La Tabla 3.2 expone los resultados de conversión y selectividad para los diferentes materiales evaluados en la reacción a 195 °C.

Tabla 3.1 Conversión y selectividad de los materiales sintetizados.

Catalizador	Conversión [%] Promedio	Selectividad		
		Propileno [%]	Di-isopropileter [%]	Acetona [%]
TiO ₂	2	100	-	-
1B-TiO ₂	20	100	-	-
3B-TiO ₂	65	97.6	2.32	-
6B-TiO ₂	87	100	-	-

Además, todos los materiales mostraron buena estabilidad en términos de actividad, debido a que la conversión que concierne a cada material cambió muy lentamente a través de las 3 h de reacción bajo las condiciones de operación mencionadas. La figura 3.11 deja entrever este comportamiento, una línea casi recta de pendiente cero a través del tiempo.

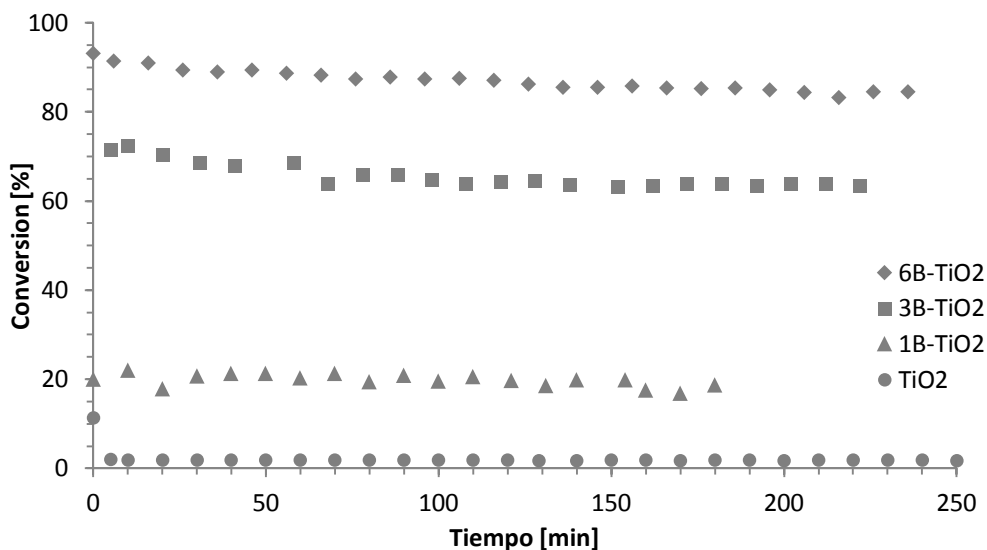


Figura 3.11 Descomposición de 2-propanol por los catalizadores sintetizados, a la temperatura de reacción 195 °C.

La literatura establece que la descomposición de alcoholes vía deshidratación produce olefinas y éteres, en tanto deshidrogenación origina cetonas. Es bien sabido que la reacción de deshidratación requiere de sitios ácidos para que ocurra, mientras que la deshidrogenación precisa de sitios básicos. Los resultados obtenidos indican, con base en los productos de reacción obtenidos, que la serie de catalizadores preparados poseen sitios ácidos. Es importante resaltar que todos los materiales desarrollaron selectividad cercana al 100 % hacia propileno, producto característico de sitios ácidos fuertes por el mecanismo de eliminación E₁. El material 3B-TiO₂ presentó una mínima selectividad (2.3 %) a diisopropiléter, que tiende a cero después de 90 minutos de reacción. Este producto es atribuido a la existencia de sitios ácidos (fuertes y débiles). [21, 34, 50]

Los resultados de esta reacción concuerdan y se complementan con los resultados obtenidos en la titulación potenciométrica. De la primera se obtuvo la acidez relativa de los materiales, esto quiere decir que en las reacciones químicas que demanden acidez para poder proceder (deshidratación de alcoholes, isomerización, alquilación, etc.), los materiales con mayor acidez tendrán un mejor desempeño que los de menor. La selectividad orientada a propileno indica que los sitios dominantes son ácidos. La segunda dio el valor de la acidez total

medida en miliequivalentes de *n*-butilamina por gr. de catalizador, que está en acuerdo con la acidez relativa y la fuerza de los sitios concuerda con la selectividad obtenida.

3.6 Titulación cromatográfica con *n*-butilamina

Existen diversas técnicas que se emplean para determinar la acidez en materiales sólidos como la descomposición de alcoholes y la titulación potenciométrica; sin embargo esta última tiene sus desventajas, entre ellas que la prueba se lleva a cabo en un medio distinto al medio de reacción en el cual se aplicará finalmente el catalizador. Otra técnica utilizada para evaluar cuantitativamente el número de sitios ácidos superficiales y la distribución de ellos es la termodesorción programada de amoníaco. Esta técnica requiere el uso de equipamiento sofisticado que las hace costosas y difíciles de aplicar en los laboratorios escolares de instituciones de educación superior.

Uno de los objetivos de este trabajo de investigación; fue implementar una técnica que sirva como herramienta para la cuantificación de sitios ácidos en un medio idéntico (temperatura y presión) de reacción al cual será sometido el catalizador. La descomposición de 2-propanol fue utilizada como reacción de prueba haciendo uso del cromatógrafo de gases y la microplanta a las mismas condiciones de operación establecidas en la sección anterior.

La figura 3.12 muestra los perfiles de desactivación para los cuatro catalizadores sintetizados, donde se observa claramente el intervalo estable de la conversión para cada catalizador, seguido por una caída abrupta de la misma que corresponde a la primera dosis de *n*-Bta agregada, el procedimiento continua, en el cuál cada pérdida en la conversión corresponde a una inyección de la base.

Para esta técnica, los materiales 3B-TiO₂ y 6B-TiO₂, presentaron tiempos casi iguales para la desactivación. Esto sugiere que presentan una diferencia pequeña en cuanto a concentración de sitios ácidos. Esto se confirma con el volumen gastado de *n*-bta para cada uno de estos dos catalizadores que fue de 7 y 8 µl, respectivamente para cada material. Para los catalizadores 1B-TiO₂ y TiO₂ el consumo de *n*-Bta fue de 5 y 2 µl, en el orden escrito.

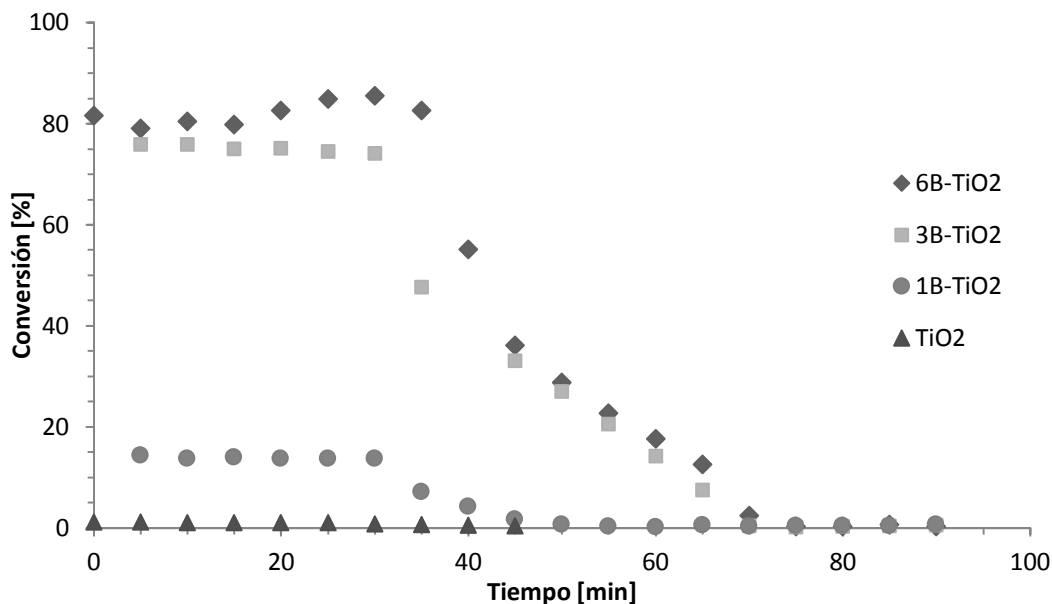


Figura 3.12 Perfiles de desactivación de los catalizadores preparados por envenenamiento de sitios ácidos con n-Bta.

Así bien, se puede establecer que el tiempo de desactivación para una dosis de base y tiempo fijos, el tiempo de desactivación se relaciona con la cantidad de sitios ácidos. En la tabla 3.3 se muestra la concentración de sitios ácidos de cada material obtenida por titulación potenciométrica y cromatográfica con n-butilamina, respectivamente.

Tabla 3.3. Concentración de sitios ácidos por titulación potenciométrica y cromatográfica con n-butilamina

Material	Titulación Potenciométrica	Titulación cromatográfica
	[mmol/gr catalizador]	
6B-TiO ₂	0.824	0.8064
3B-TiO ₂	0.699	0.7056
1B-TiO ₂	0.624	0.5040
TiO ₂	0.449	0.2016

De la tabla se observa que ambas técnicas concuerdan muy bien para los materiales con 3 y 6 % boro, con una pequeña discrepancia para el material 1B-TiO₂. La diferencia en concentración para el material puro se debe a la sensibilidad de ambas técnicas y la baja acidez del material.

Posteriormente los catalizadores desactivados fueron estudiados por espectroscopia infrarroja. La figura 3.13 muestra los espectros de absorción de los materiales envenenados con n-Bta.

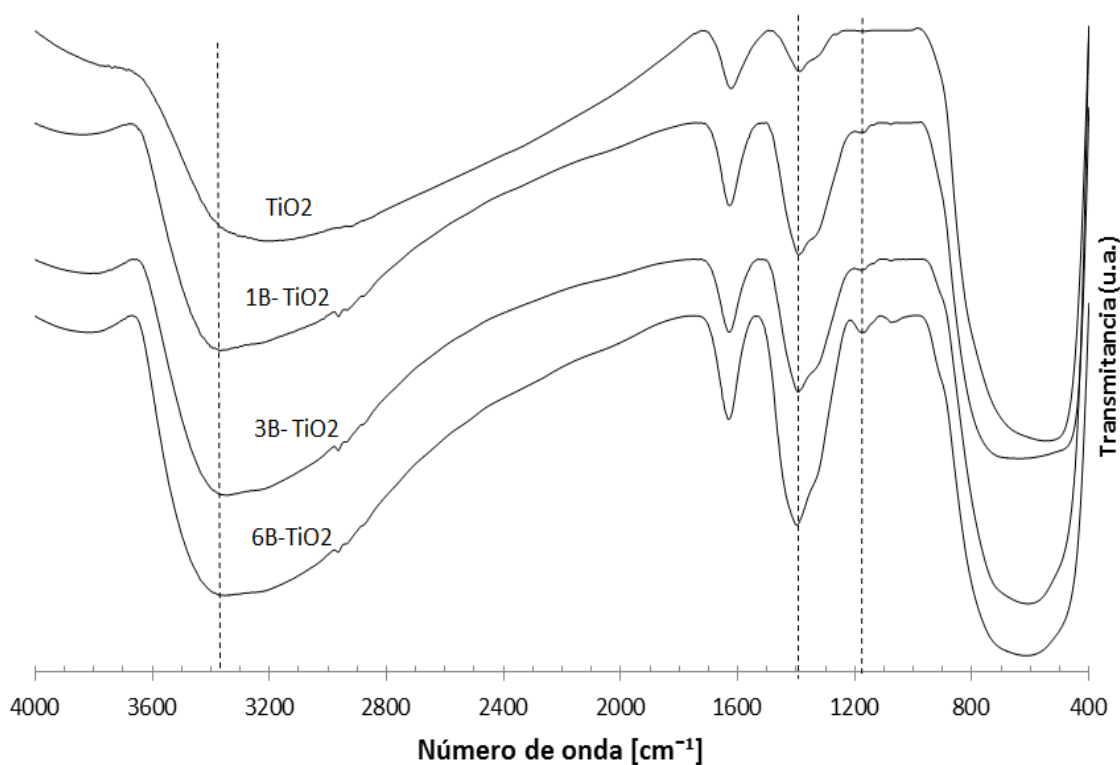


Figura 3.13 Espectros de absorción IR del dióxido de titanio y dióxido de titanio con Boro envenenados con n-Bta.

De estos espectros se observa que la banda de absorción IR a 3200 cm^{-1} para los materiales 3B-TiO_2 y 6B-TiO_2 desaparece mientras que la banda de absorción a 1200 cm^{-1} disminuye en intensidad respecto a los espectros de los materiales frescos. Por otra parte, en el material puro aparece una nueva banda de absorción a 1400 cm^{-1} que no se encontraba presente en el mismo material sin envenenar como se observa en la figura 3.14. Esta señal es característica del enlace N-H, que se relaciona con la adsorción de butilamina sobre los sitios ácidos de los catalizadores. Los picos a 2860 cm^{-1} , 2930 cm^{-1} y 2960 cm^{-1} observados en los materiales sintetizados, pueden ser asignados a tensiones C-H e indicar la presencia de materia orgánica remanente en los sólidos, relacionada con n-butilamina utilizada en la desactivación de los materiales [54].

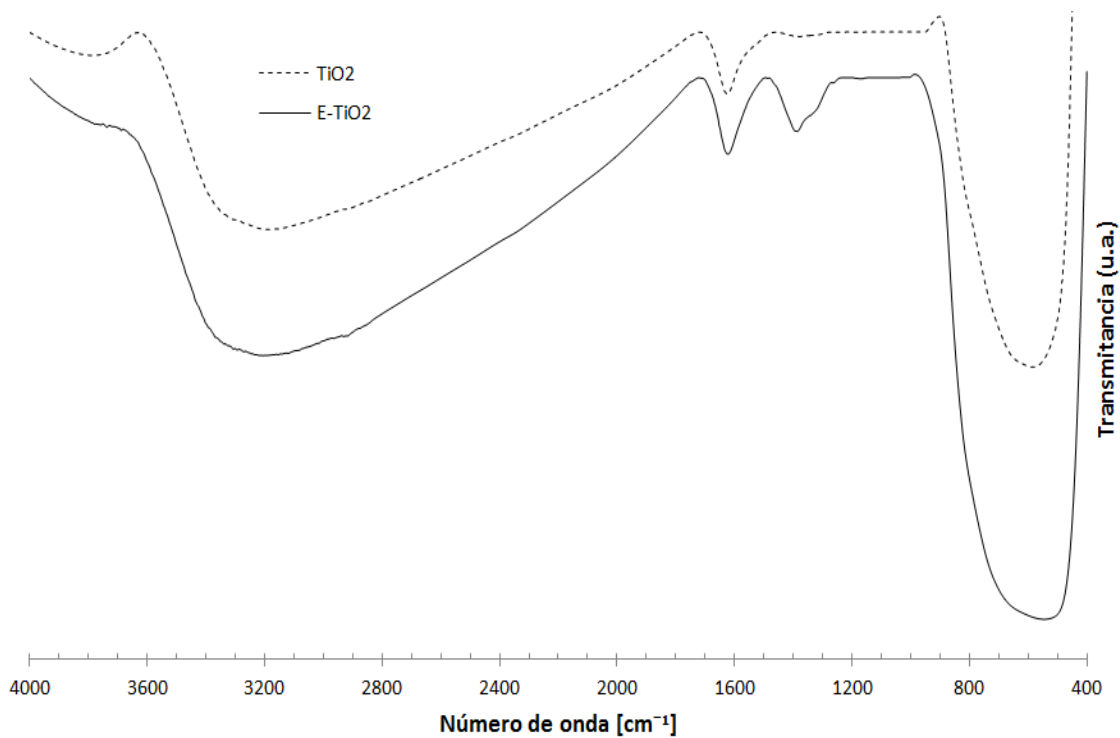


Figura 3.14 Espectro de absorción IR del TiO₂ antes y después del envenenamiento con n-Bta.

Por último, haciendo remembranza, la descomposición de 2-propanol, la titulación potenciométrica y la titulación cromatográfica con n-Bta concuerdan perfectamente; la reacción ocurrió vía deshidratación que es una ruta dependiente de acidez, el 100% de selectividad a propileno indica ausencia o casi nula cantidad de sitios básicos y a mayor concentración de sitios ácidos una mayor conversión y una desactivación más lenta.

CONCLUSIONES

- La adición de boro a la matriz del TiO_2 influyó directamente en la disminución de tamaño de cristal de la fase anatasa. Además, el porcentaje de boro añadido no promueve una transición de fase cristalina después del tratamiento de calcinación.
- La presencia de boro en la estructura de la titania provocó un efecto importante para mejorar las propiedades texturales de los materiales, aumentando el área superficial y manteniendo la mesoporosidad en un rango estrecho.
- Por otra parte, los materiales con boro presentaron un aumento significativo en su acidez superficial en comparación con el material puro. Los cuatro materiales sintetizados mostraron acidez muy fuerte con diferente densidad de sitios ácidos que varían dependiendo del porcentaje en boro.
- La actividad catalítica de los materiales para la deshidratación de 2-propanol se correlaciona en forma directa con la fuerza ácida y la concentración total de sitios ácidos. La ausencia de acetona en los productos de reacción indica que solamente sitios ácidos son formados en estos catalizadores. Así, los resultados obtenidos sitúan al material 6B- TiO_2 con el mejor desempeño para esta reacción en este trabajo.

Así bien el presente trabajo es considerado como un precedente en el área de catálisis ácida, demostrando un efecto promotor del boro en las propiedades ácidas del dióxido de titanio, un material con acidez intrínseca baja que, en su estado puro, desarrolla conversiones bajas o nulas en condiciones de operación suaves en reacciones que demandan acidez.

ANEXOS

ASPECTOS TEÓRICOS DE LAS TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

Espectroscopia infrarroja (IR)

La espectroscopia infrarroja estudia la interacción de la materia y la radiación infrarroja, radiación que corresponde a la región del espectro electromagnético que abarca las longitudes de onda, λ , entre 0.7 y 1000 μm . Esta región se divide a su vez en infrarrojo cercano (λ entre 0.7 y 2.5 μm , o número de ondas, ω , entre 14300 y 4000 cm^{-1}), infrarrojo medio ($\lambda = 2.5$ y 25 μm , $\omega = 4000$ -400 cm^{-1}) e infrarrojo lejano ($\lambda = 2.5$ y 25 μm , $\omega = 400 - 10$ cm^{-1}). En la región del infrarrojo medio se producen las transiciones energéticas debidas a las vibraciones de los enlaces que constituyen una molécula, por este motivo es la región más comúnmente utilizada en espectroscopia IR. La representación de la intensidad de la radiación IR medida en función del número de ondas se denomina espectro IR y permite la identificación de grupos funcionales mediante la comparación de dicho espectro con los existentes en la bibliografía científica. [55]

Los modos de análisis más empleados en espectroscopia infrarroja son la transmisión y la reflectancia difusa. En la espectroscopia IR de transmisión, la muestra, en forma de polvo, se compacta formando un disco o pastilla autosoportada de espesor más o menos controlado. Esta pastilla se coloca perpendicularmente al haz de luz IR, y el espectro se registra a partir de la radiación transmitida. La transmisión IR obedece la ley de Lambert-Beer [56]:

$$A = \log I_0/I = \varepsilon b_0 c \dots \dots \dots (1)$$

donde:

A: es la absorbancia;

I_0 : es la intensidad radiante que entra en la celda;

I: es la intensidad que sale de la celda;

ε : es la absortividad molar;

b_0 : es el camino óptico;

c: es la concentración de las moléculas que absorben.

La modalidad de reflectancia difusa (DRIFT), se emplea en materiales de difícil compactación y/o materiales opacos que no permiten el paso directo de la radiación. La muestra se coloca en un receptáculo dentro de un dispositivo o celda que permite la dosificación y circulación de gases a través de la muestra. Dispone de un sistema de cierre hermético (duomo) con dos ventanas por donde entra y sale la radiación IR. La radiación incidente alcanza la muestra, donde se absorbe, se refracta y se refleja. La radiación difusa reflejada se dirige al detector del espectrómetro mediante un sistema complejo de espejos. Otra ventaja de esta disposición es que permite realizar estudios in situ mientras circula a través de la muestra una corriente gaseosa de interés catalítico. Por tanto, es una potente herramienta para estudiar intermedios de reacción y especies activas [55].

De forma general, un espectrómetro IR consta de una fuente de radiación IR, con un sistema de selección de longitudes de onda y un detector. Inicialmente se empleaban monocromadores como elementos dispersivos, pero hoy en día los equipos comerciales hacen uso del fenómeno de interferencia entre dos haces de radiación. Se habla de espectrómetros por transformada de Fourier (FTIR) [56].

Difracción de rayos X (DRX)

Los sólidos se clasifican como cristalinos o amorfos. Un sólido cristalino muestra generalmente un punto de fusión bien definido. La difracción de rayos X demuestra que un sólido cristalino tiene una estructura regular y ordenada, compuesta de unidades idénticas que se repiten y tienen la misma orientación a través de todo el cristal; la unidad que se repite es un grupo de uno o más átomos, moléculas o iones.

Los Rayos X se descubrieron en 1895 por el físico alemán Röntgen y recibieron ese nombre porque se desconocía su naturaleza en ese momento. Los Rayos X son radiación electromagnética de la misma naturaleza que la luz visible, pero de longitud de onda mucho más corta. Los espaciados interatómicos en los cristales son del orden de 1 \AA . La radiación electromagnética cuya longitud de onda es de 1 \AA corresponde a los rayos X, mientras que la longitud de onda de la luz visible está en el orden de 6000 \AA . Por tanto, los cristales actúan como

redes de difracción de rayos X. Este hecho fue observado por von Laue en 1912, y constituye la base para la determinación de estructuras cristalinas [56].

Los rayos X son producidos en un tubo de rayos X que consiste en dos electrodos metálicos encerrados en una cámara de vacío. Los electrones son producidos por calentamiento de un filamento de tungsteno (cátodo). El cátodo se encuentra en un potencial negativo alto, y los electrones son acelerados hacia el ánodo, que está normalmente a potencial de tierra. Los electrones que tienen una muy alta velocidad, colisionan el ánodo. La pérdida de energía de los electrones debido al impacto con el ánodo metálico se manifiesta como rayos X.

Cuando un cristal de dimensiones pequeñas, se encuentra frente a una película sensible y es irradiado por un haz monocromático de rayos X, aparte del velamiento producido en la película por el haz directo, se observan manchas producidas por haces que surgen en direcciones distintas a la del haz incidente. La existencia de estos haces desviados constituye la evidencia de un fenómeno de difracción de los rayos X por el cristal. [57]

Un rayo difractado puede definirse como un rayo compuesto de un gran número de rayos dispersados que se refuerzan mutuamente. La difracción es, por tanto, esencialmente un fenómeno de dispersión. Los átomos dispersan la radiación incidente en todas direcciones, y en algunas direcciones los rayos dispersados estarán completamente en fase y por tanto se refuerzan mutuamente para formar rayos difractados. Los rayos dispersados estarán completamente en fase si esa diferencia de fase es igual a un número entero n de longitudes de onda:

$$n \lambda = 2 d \text{ sen } \theta \dots\dots\dots(2)$$

esta relación se conoce como Ley de Bragg y establece la condición esencial que debe cumplirse para que ocurra la difracción de un haz de rayos X; donde d es la distancia interplanar, λ es la longitud de onda de los rayos X, n se denomina orden de difracción y debe ser un número entero consistente con $\text{sen } \theta$ menor o igual que 1. [56]

Los análisis de difracción de rayos-X en sólidos se realizan haciendo incidir un haz de rayos de esa frecuencia sobre una muestra preparada, midiendo los ángulos a los cuales se difracta una longitud de onda λ de rayos X definida. El diagrama de difracción de un material se debe al arreglo atómico de la muestra, es decir, cada estructura cristalina posee su propia y

única distribución de planos cristalinos, por eso cada compuesto químico presenta un diagrama de difracción único y distinto. [58]

La mayoría de los catalizadores son sólidos cristalinos tales como las zeolitas, muchos óxidos, metales soportados, sales, etc. Así bien, la difracción de rayos X se convierte en una técnica fundamental para evaluar la naturaleza de las fases cristalinas, su concentración en el sólido y el tamaño de cristal [59].

Fisisorción de nitrógeno (Método BET)

La mayoría de los catalizadores de importancia práctica son porosos y poseen áreas específicas grandes. Aunque la actividad catalítica puede estar solo relacionada indirectamente a esta superficie “total”, la determinación del área superficial se considera ser generalmente un requerimiento importante en la caracterización de catalizadores. Además es usualmente necesario especificar la naturaleza de la estructura porosa ya que esta puede controlar el transporte de los reactantes y productos de una reacción catalítica [60]

En los procedimientos usados para determinar el área superficial y porosidad de los catalizadores existen un número de términos asociados con la caracterización de materiales porosos. Las definiciones son las siguientes:

Sólido poroso: sólido con cavidades o canales que son más profundos que anchos.

Poro abierto: cavidad o canal con acceso a la superficie.

Poro interconectado: poro que se comunica con otros poros.

Poro cerrado: cavidad no conectada a la superficie.

Hueco: espacio entre partículas

Tamaño de poro: anchura de poro – mínima dimensión

Volumen de poro: volumen de poros determinado por un método establecido.

Porosidad: relación del volumen de poro con el volumen aparente de la partícula o granulo

Área superficial: área superficial total determinada por un método particular bajo condiciones establecido.

Área superficial específica: área superficial por unidad de masa de polvo, área determinada por un método particular bajo condiciones establecidas.

Área superficial externa: área superficial fuera de los poros.

Área superficial interna: área de las paredes de los poros.

Diámetro promedio de poro: es el diámetro de la sección transversal de cada poro o cavidad, considerando el diámetro de la sección transversal de un poro cilíndrico que, a efectos catalíticos, se comportase igual que el poro real [60].

Una descripción de la estructura porosa del catalizador se obtiene mediante la distribución de tamaños de poro, que indica el volumen de poro correspondiente a cada valor de diámetro considerado. Los tamaños de poro se han clasificado en tres tipos según su diámetro:

Microporos: 0-2 nm

Mesoporos: 2-50 nm

Macroporos: > 50 nm

No se debe olvidar que los valores de las propiedades texturales dependen del método experimental empleado. Así bien, la adsorción de gases representa la técnica más empleada para determinar el área superficial y la distribución de tamaño de poro de los catalizadores [60].

El procedimiento más extendido para analizar la estructura porosa, se basa en la determinación de la isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno a su temperatura de ebullición (77 K). Consiste en una representación del volumen de N₂ adsorbido por gramo de material frente a la presión de equilibrio, normalmente expresada como presión relativa (P/P_0 , donde P_0 es la presión de saturación del N₂ a 77 K). La cantidad de gas adsorbido a la presión de equilibrio, viene dado por la diferencia entre la cantidad de gas introducida y la requerida para llenar el espacio alrededor del adsorbente; es decir, el volumen muerto, a la presión de equilibrio. La isoterma de adsorción se construye punto a punto mediante introducción de cargas sucesivas de gas sobre el adsorbente, con la ayuda de una técnica volumétrica de dosificación y la aplicación

de las leyes de los gases. El volumen muerto se conoce con precisión, por admisión de un gas cuya adsorción sea despreciable, como es el caso del helio. Antes de la determinación de una isoterma de adsorción, la muestra se desgasifica para eliminar las especies fisisorbidas de la superficie de la misma. El análisis de la morfología de la isoterma (ramas de adsorción-desorción) proporciona información acerca de la textura porosa. La superficie específica se determina por el método de Brunauer, Emmett y Teller (BET). Este método consiste en calcular el volumen de monocapa (V_m) del adsorbato, y a partir de este valor, la superficie específica (S_{BET}) a partir de la ecuación:

$$S_{BET} = \frac{V_m}{Mg} N_A \cdot \sigma \dots\dots\dots(3)$$

dónde:

V_m : volumen de monocapa;

M: volumen molar;

g: masa de la muestra de adsorbente empleado;

N_A : número de Avogadro;

σ : área ocupada por una molécula de adsorbato en la monocapa (para el N_2 es 0.162 nm^2) [53].

El volumen de la monocapa, V_m , se obtiene del ajuste de los datos experimentales de adsorción a la isoterma BET:

$$\frac{P}{V_{ads}(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{C - 1}{V_m \cdot C} \cdot \frac{P}{P_0} \dots\dots\dots(4)$$

siendo:

P: presión parcial del gas que se adsorbe;

P_0 : presión de vapor del gas a la temperatura que se realiza la adsorción;

V_{ads} : volumen de gas adsorbido a la presión P;

C: constante dependiente del calor de condensación y adsorción del adsorbato.

Teniendo en cuenta sólo la zona en que se está formando la monocapa inicial, la representación de los datos experimentales de $P / [V_{ads} (P_0 - P)]$ frente a P/P_0 será una línea recta, cuya pendiente y ordenada al origen permite calcular C y V_m , respectivamente [55].

El método BET desarrollado por Brunauer, Emmet y Teller es reconocido mundialmente como estándar. Se basa en la técnica desarrollada por Langmuir, extendida a la formación de multicapas y presupone que el calor de adsorción de la monocapa es distinto al de las otras capas, pero todas las siguientes capas presentan el mismo calor de adsorción.

Las consideraciones generales de la teoría BET son:

- no existen sitios preferenciales de adsorción (es decir, todos los sitios tienen la misma energía superficial).
- no existen interacciones laterales entre moléculas adsorbidas.
- las fuerzas de condensación son las fuerzas impulsoras en la adsorción.

Método BJH (volumen de mesoporo y distribución de tamaño de mesoporo)

Muchos métodos se han desarrollado para describir el proceso de condensación de adsorción-capilar que tiene lugar en los mesoporos. Aunque cada método tiene ventajas y desventajas, el método BJH es el más utilizado: está diseñado como el método estándar ASTM D 4641/87 y es ampliamente utilizado también por instrumentos comerciales para realizar cálculos sobre mesoporos [49].

La condensación capilar es la fase final del proceso de adsorción de un vapor en un sólido poroso y permite determinar la distribución de tamaños de poros en sólidos mesoporosos.

El estudio de los procesos en los que se presenta condensación capilar se realiza clásicamente mediante la aplicación de la ecuación de Kelvin, la cual se deduce a partir de la ecuación de Young-Laplace, definida para la curvatura de un menisco.

Interfases Curvas

El efecto de la tensión superficial es minimizar el área interfacial resultando en la formación de interfases curvas (los líquidos adoptan forma esférica en ausencia de otras fuerzas). Esta curvatura provoca diferencias de presión entre el interior y el exterior de la fase curvada, lo que, como vamos a ver, tiene al menos dos consecuencias importantes: cambios de la presión de vapor y la capilaridad [56]

Ecuación de Young-Laplace

Esta ecuación, deducida independientemente por Young y Laplace en 1805, describe la dependencia de la presión de una fase con la curvatura de la superficie que la limita. Supongamos una fase α formando una esfera de radio r en el interior de una fase β . Si la fase α es un líquido y la β el vapor se tratará de una gota y en el caso contrario sería una burbuja.

Si la esfera se encuentra en situación estacionaria, las fuerzas que intentan comprimir la esfera (las debidas a la tensión superficial y a la presión exterior) deben estar equilibradas por la fuerza que intenta expandirla (debida a la presión interna). Las fuerzas que tienen su origen en la presión pueden escribirse como el producto de presión por el área, mientras que la debida a la tensión superficial se puede escribir como el trabajo por unidad de longitud:

$$F_{exp} = AP_{in} = 4\pi r^2 P_{in} \dots\dots\dots(4)$$

$$F_{comp} = AP_{ex} + F_{\gamma} = AP_{ex} + \frac{dw}{dr} = 4\pi r^2 P_{ex} + \frac{\gamma dA}{dr} = 4\pi r^2 p^{\beta} + \gamma \frac{8\pi r dr}{dr} \dots\dots(5)$$

donde hemos tomado $A=4\pi r^2$ y $dA=8\pi r dr$ Así, se obtiene que y dividiendo por $4\pi r^2$, se obtiene la ecuación de Young-Laplace para una interfase esférica [55]:

$$P_{in} = P_{ex} + \frac{2\gamma}{r} \dots\dots\dots(6)$$

Dado que $\gamma > 0$ y $r > 0$, la presión en el interior de una superficie curva es mayor que la presión en el exterior y aumenta a medida que r disminuye. En el caso de una interfase plana, $r = \infty$, por lo que $P_{in} = P_{ex}$, la diferencia de presiones se anula. Los efectos de curvatura serán más importantes cuanto más pequeño sea el radio.

La ecuación de Young-Laplace es válida con independencia de la naturaleza de las fases implicadas, ya que no hemos hecho ninguna suposición sobre ellas en su demostración. Además, la ecuación (4.3) puede generalizarse al caso de una superficie curva cualquiera, no necesariamente esférica, cuya curvatura se puede expresar por dos radios, r_1 y r_2 [51]:

$$P_{in} - P_{ex} = \gamma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \dots\dots\dots(7)$$

definiendo:

$$\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) = \frac{2}{r_m} \dots\dots\dots(8)$$

en donde r_m es el radio medio de curvatura, llegamos a una expresión alternativa de la ecuación de Laplace:

$$P_{in} - P_{ex} = \frac{2\gamma}{r_m} \dots\dots\dots(9)$$

La ecuación de Kelvin.

Consideremos ahora el proceso de la condensación capilar. Para un líquido α en equilibrio con su vapor β a temperatura T constante, la condición de equilibrio mecánico está dada por la ecuación (4.6) y para el equilibrio fisicoquímico se debe cumplir que:

$$\mu_\alpha = \mu_\beta \dots\dots\dots(10)$$

donde μ es el potencial químico. Consideremos ahora el efecto de un cambio dr_m a T constante, de la ecuación (4.6) obtenemos:

$$dp^\beta - dp^\alpha = d \left(\frac{2\gamma}{r_m} \right) \dots\dots\dots(11)$$

y además

$$d\mu_\alpha = d\mu_\beta \dots\dots\dots(12)$$

En general cada fase coexistente estará gobernada por una ecuación de Gibbs-Duhem:

$$s^\alpha dT + v^\alpha dp^\alpha + d\mu^\alpha = 0 \dots\dots\dots(13)$$

$$s^\beta dT + v^\beta dp^\beta + d\mu^\beta = 0 \dots\dots\dots(14)$$

donde s^α , s^β y v^α , v^β son las entropías y los volúmenes molares respectivamente. Como estamos trabajando a T constante, la ecuación (4.9) junto con las (4.10) y (4.11) nos conducen a:

$$v^\alpha dp^\alpha = v^\beta dp^\beta \rightarrow dp^\alpha = \frac{v^\alpha}{v^\beta} dp^\beta \dots\dots\dots(15)$$

Luego a la ecuación (4.8) la podemos escribir como:

$$d\left(\frac{2\gamma}{r_m}\right) = \left(\frac{v^\alpha - v^\beta}{v^\alpha}\right) dp^\beta \dots\dots\dots(16)$$

Como el volumen molar del líquido v^α , es muy pequeño en comparación con el del vapor, y suponiendo que el vapor β se comporta como un gas ideal ($v^\beta = RT/p^\beta$)

$$d\left(\frac{2\gamma}{r_m}\right) = -\frac{RT}{v^\alpha} \frac{dp^\beta}{p^\beta} \dots\dots\dots(17)$$

o

$$d\left(\frac{2\gamma}{r_m}\right) = -\frac{RT}{v^\alpha} d\ln p^\beta \dots\dots\dots(18)$$

e integrando desde una superficie plana ($r_m = \infty$ $p = p_0$) hasta una de radio de curvatura r_m

($p = p$) (suponiendo que v^α y α no cambian con p^β y r_m respectivamente).

$$\ln \frac{p}{p_0} = -\frac{2\gamma v_L}{RT} \frac{1}{r_m} \dots\dots\dots(19)$$

donde $v_L (= v^\alpha)$ es el volumen molar del líquido y p_0 es la presión de saturación del vapor, la que corresponde a $r_m = \infty$. A la ecuación (4.16) se le conoce con el nombre de *ecuación de Kelvin*. Y en su deducción se ha supuesto que v_L es independiente de la presión, es decir, el fluido es incompresible. A partir de esta ecuación, podemos ver que, si el vapor está del lado cóncavo de

la interfase líquido-vapor (burbuja), la presión de vapor p será menor que la correspondiente a una interfase plana (presión de saturación p_0). Por lo que, cuanto menor sea el radio de curvatura r_m , menor será la presión a la que condense el vapor. En consecuencia, la condensación capilar del vapor en un dado poro de tamaño r_m ocurrirá a una presión p (menor que p_0), determinada por la ecuación de Kelvin. Siempre y cuando el menisco sea cóncavo. [51]

Relación de r_m con el tamaño de poro.

Es muy importante tener presente que cuando ocurre la condensación capilar en el interior de un poro, este ya tenía sus paredes cubiertas por una capa pre-adsorbida de espesor t , por lo que la condensación capilar no ocurre directamente en el poro mismo, sino más bien en su núcleo interior (core). Consecuentemente r_m en la ecuación de Kelvin se refiere al valor del radio de curvatura del menisco (interfase condensado capilar-vapor) y no al radio del poro. Por la que para relacionar r_m con el radio del poro se requiere:

- Un modelo de la geometría del poro.
- El conocimiento del espesor de la capa preadsorbida t .
- Y el ángulo de contacto θ entre el condensado capilar y el film adsorbido sobre las paredes [51].

Por ejemplo, en un poro cilíndrico cerrado en un extremo el menisco será hemisférico, por lo que los dos radios de curvatura r_1 y r_2 serán iguales entre sí, y por ende iguales a r_m (ecuación 4.5). A partir de simple geometría (figura 4.1) podemos deducir que la relación entre r_m y r_k será:

$$r_k = r_m \cos\theta \dots\dots\dots(20)$$

Ahora bien, en principio el ángulo de contacto θ , entre el líquido y la superficie sólida puede tomar cualquier valor entre 0° y 180° , dependiendo del sistema en particular. En la práctica θ es muy difícil de determinar y, en general va a depender de t (esto es un problema teórico interesante) disminuyendo a medida que t aumenta, posiblemente $\theta \rightarrow 0$ cuando t alcance 3 o 4 diámetros moleculares. A los fines prácticos siempre se toma $\theta=0$.

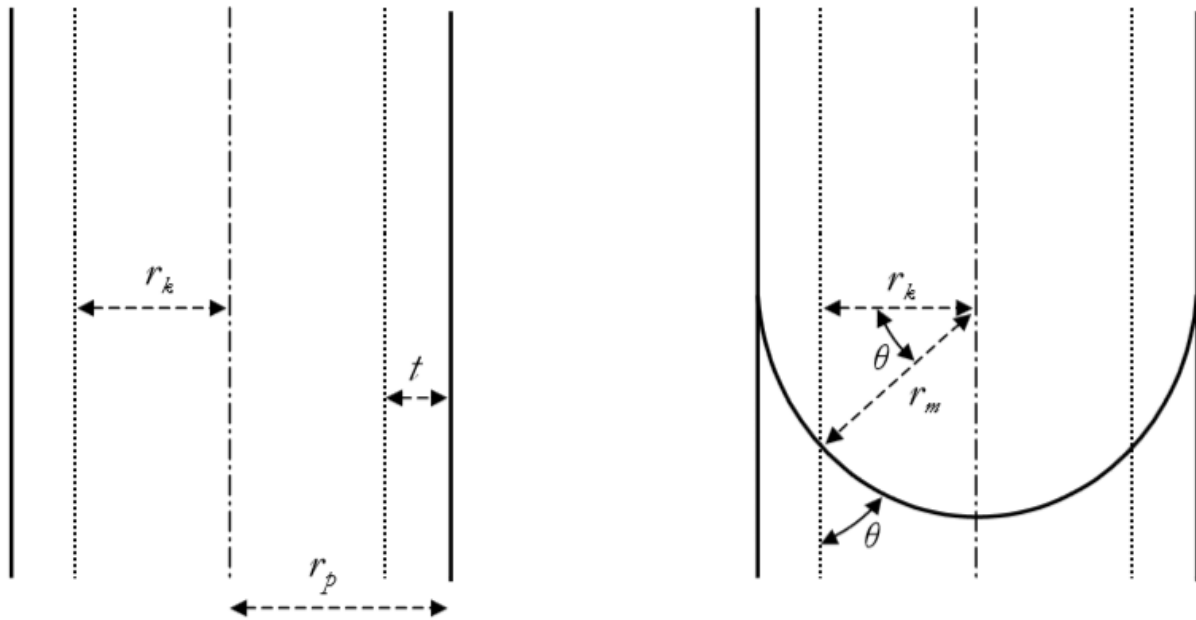


Figura 1. Izquierda: sección transversal de un poro cilíndrico de radio r_p , radio interno r_k y espesor de la capa adsorbida t . Derecha: relación entre el radio de curvatura r_m y el radio interno r_k para un menisco hemisférico; θ es el ángulo de contacto [51].

Descripción del método BJH.

El modelo es simple. En la región de condensación capilar ($p / p_s > 0.4$), cada aumento de presión causa un aumento del espesor de la capa adsorbida sobre las paredes de los poros y la condensación capilar en los poros que tienen un núcleo.

La asunción de un modelo geométrico (generalmente cilíndrico o con forma de hendidura) permite calcular la contribución del espesor de la película adsorbida a la adsorción total y luego al volumen del núcleo. A partir de estos resultados y de la geometría de poro supuesta es posible transformar el volumen de núcleo en el volumen de poro y el tamaño de núcleo en el tamaño de poro. De esta manera, examinando paso a paso la isoterma en el intervalo $0,42 < p / p_s < 0,98$, se puede obtener el volumen de mesoporos y la distribución de tamaños de mesoporos. El límite inferior probablemente se deba al efecto de la resistencia a la tracción, incluso si el problema aún está abierto. La tensión máxima que puede soportar un líquido es igual a su resistencia a la tracción. Puesto que la tensión aumenta a medida que disminuye p / p_s , existe un valor mínimo de p / p_s (entonces de tamaño de poro) en el que puede existir el líquido condensado en los poros. Por el mismo motivo, el cierre del lazo de histéresis tiene lugar siempre en 0,42, utilizando

nitrógeno como adsorbato. El límite superior no tiene razones teóricas. La limitación surge de la dependencia exponencial del tamaño de poro en el que tiene lugar la condensación a partir de la presión relativa. Así, los errores en las mediciones de presión tienen un efecto creciente a medida que la presión se aproxima al valor de saturación. Por otra parte, el efecto de la incertidumbre en la temperatura de la muestra se hace progresivamente mayor como $p / p_s \rightarrow 1$. Puesto que el método da la distribución del volumen de poro contra el tamaño de poro, la elección de un modelo geométrico para los poros permite calcular el Superficie (la superficie de las paredes del mesoporo) en función del tamaño de los poros. Por desgracia, la necesidad de asumir un modelo geométrico afecta más fuertemente a los datos de superficie obtenidos que en el caso del volumen de poros y los resultados requieren confirmaciones independientes, por ejemplo, comparándolas con las obtenidas aplicando el método t-plot (superficie externa a microporos), Porosimetría de mercurio, etc. [49]

Microscopía electrónica

Desde el año 1660 hasta la actualidad el microscopio óptico ha sido fundamental en el conocimiento de lo invisible a los ojos. Aunque su poder de resolución aumentó a través del tiempo con la mejora en la calidad de las lentes, su factor limitante fue la longitud de onda de la luz. [60]

Cuando en 1924 De Broglie publicó su teoría de longitud de onda asociada al movimiento del electrón, Ruska se sintió frustrado porque una vez más el límite del poder de resolución era gobernado por un fenómeno de ondas. Pero, aplicando la fórmula de De Broglie reveló que la longitud de onda asociada con el electrón era cinco órdenes de magnitud más pequeña que la onda de la luz, lo que implicaba de todas maneras un gran avance, al aumentar el poder de resolución. El 7 de Abril de 1931 Ernst Ruska, asombrado y feliz, obtuvo la primera imagen de una grilla metálica con electrones. [61]

Como dice el viejo dicho “una imagen dice más que mil palabras”. La microscopía electrónica provee imágenes, con frecuencia a resolución atómica, que dan una visión de la estructura y morfología en catalizadores heterogéneos. Pero más que solo imágenes, la microscopía conlleva con esto un amplio espectro de métodos instrumentales para entender los materiales del estado sólido. [60]

Componentes fundamentales de un microscopio electrónico

Un microscopio electrónico (ya sea de barrido o de transmisión) está constituido, básicamente, por:

- Cañón de electrones
- Lentes electromagnéticas
- Pantalla

El cañón de electrones de un microscopio electrónico es el responsable de la generación del haz de electrones ya sea por emisión termoiónica o por emisión de campo, estos electrones son acelerados a través de un potencial E en un sistema sometido a vacío, para obtener longitudes de onda menores de 1 \AA . [61]

Interacción del haz de electrones

Cuando el haz de electrones incide sobre un material, hay interacciones entre los electrones incidentes y los átomos que componen la muestra. Un electrón interactúa con la materia de diversas formas. Los electrones incidentes, chocan con la superficie de la muestra e interactúan elástica e inelásticamente con los átomos que la componen. Como consecuencia de esto, se producen rayos x, luz visible, electrones Auger, electrones retrodifundidos, electrones secundarios y si la muestra es delgada, electrones difractados, electrones transmitidos y electrones no dispersados. Cada uno de estos fenómenos se conoce como señal, es portador de una información característica de la muestra y es captado por detectores específicos. De acuerdo al tipo de información que se desea obtener, se seleccionan los detectores y equipos adecuados para ello. [61]

Microscopía electrónica de barrido

En la técnica de microscopía electrónica de barrido, la imagen se obtiene escaneando la superficie en sincronía con un tubo de rayos catódicos (TRC). Las señales emitidas tales como electrones retrodispersados y secundarios son detectados y usados para formar imágenes modulando el brillo en el TRC. La magnificación se determina por la proporción del área escaneada al área de visualización. La señal más usada comúnmente proviene de los electrones secundarios, que son emitidos cuando la muestra es excitada por el cañón de electrones. Estos

electrones son de baja energía (0-100 eV) lo que permite una recolección muy fácil de ellos con un apropiado centellador. La trayectoria libre media pequeña asegura que la señal proviene de la región superficial del espécimen. El número de electrones emitidos depende notablemente del ángulo del espécimen respecto al caño de electrones y del detector. [60]

Titulación potenciométrica con n-butilamina

La palabra titulación tiene el mismo significado que en el método químico cuantitativo, que se utiliza para determinar la concentración desconocida de una especie. Un reactivo llamado titulador, de volumen y concentración conocida (solución estándar o patrón) se utiliza para que reaccione con una solución del analito. Existen varios tipos de titulación en base a la reacción que ocurre en el medio.

La titulación ácido-base se basan en reacciones de neutralización entre el analito y una solución acida o básica que sirve de referencia. Para la determinación del punto final se usan un indicador de pH, un pH-metro, o un medidor de conductancia.

Un pH-metro es un potenciómetro que usa un electrodo cuyo potencial depende de la cantidad de iones presentes en la disolución. Dentro de los diferentes tipos de electrodos se encuentra el electrodo de vidrio, que es un tipo de electrodo selectivo de iones formado por una fina membrana de vidrio. La determinación de pH consiste en medir el potencial que se desarrolla a través de la fina membrana de vidrio que separa dos soluciones con diferente concentración de protones. [61, 62]

Dicho esto la titulación potenciométrica con n-butilamina consiste en neutralizar un material ácido utilizando como agente titulante n-butilamina, que es un compuesto muy básico, monitoreando el cambio de potencial con un pH-metro hasta alcanzar la neutralización.

Descomposición de 2-propanol

Los catalizadores con propiedades ácidas son usados en muchos procesos industriales tales como craqueo, hidrocraqueo, isomerización, polimerización de alquenos y deshidratación de alcoholes. El conocimiento del tipo, número y fuerza de centros ácidos es muy importante cuando intentamos explicar el mecanismo de reacción, que procede en la superficie del catalizador y encontrar el catalizador óptimo para reacciones específicas [64].

Numerosos métodos para determinar el número, fuerza y tipo de centros ácidos (Brønsted y Lewis) han sido desarrollados. Ellos incluyen métodos de titulación, espectroscopia, temperatura programada de desorción de bases quimisorbidas y el uso de reacciones químicas de prueba. Entre todos los métodos los mejores son las reacciones químicas de prueba porque ellas determinan el carácter de la superficie bajo las condiciones de reacción catalítica. Es importante como las propiedades ácidas de la superficie pueden depender de la temperatura. El incremento de la temperatura puede cambiar la fuerza de los centros ácidos como resultado de la desorción de agua o cambios en las distancias de la latice en la estructura de los catalizadores cristalinos [64].

La conversión de alcoholes alifáticos primarios y secundarios a olefinas y/o compuestos carbonilos sobre catalizadores que poseen centros ácidos o básicos ha sido estudiada ampliamente. Los productos de deshidrogenación (aldehídos y cetonas) son formados preferentemente sobre catalizadores básicos, mientras que los productos de deshidratación, olefinas, y éteres son favorecidos cuando sitios ácidos están presentes. La proporción de productos de deshidratación a deshidrogenación no solo depende de la naturaleza del catalizador sino también de la temperatura de reacción. Así, la deshidrogenación se lleva a cabo a una temperatura más alta que la deshidratación debido a su alta energía de activación [65].

La conversión de 2-propanol se relaciona con el número tanto de sitios básicos como ácidos, así que esta reacción se usa como reacción de prueba para caracterizar catalizadores ácido-base. El 2-propanol generalmente deshidrata a propeno sobre catalizadores ácidos y deshidrogena a 2-propanona sobre catalizadores básicos. Estos productos de reacción son considerados muy estables, no sufren reacciones secundarias, por lo tanto son usados para investigaciones precisas de desempeño catalítico [65].

BIBLIOGRAFÍA

1. Smith F. William, Hashemi Javad., Fundamentos de la ciencia e ingeniería de los materiales, Mc Graw Hill, 4th Edición, pág. 2.
2. Cortéz Lajas A., “Estudio y modificación de las propiedades ácidas del TiO₂ mediante la incorporación de iones SO₄⁻²”, Tesis de Maestría, ITCM (DEPI), pag. 4, 2003.
3. Chávez Carvayar J.A., “La ciencia de materiales en el nuevo milenio”, Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM Universidad Veracruzana, Cd. Mendoza, Ver., Noviembre 27, 2000.
4. Aguilar Ríos G., Salmones Blásquez J., Fundamentos de catálisis, Alfaomega, pag. 21, 2003.
5. Ertl G., Knözinger H., Weitkamp J., Handbook of Heterogeneous Catalysis, WILEY-VCH, Vol. 1, 1997.
6. González Torres David., *Determinación de acidez en sólidos catalíticos ZrO₂ y ZrO-SO₄*, Ciencias Básicas e Ingeniería, 1998.
7. Cava A., Lebel J., *Química Orgánica*, Editorial Reverté S.A., pp. 67-68, 1984.
8. Raymond Chang, *Química*, 2002, 107-112.
9. Ulrike Diebold, *The surface science of titanium dioxide*, Surface Science Reports, 48, pp. 53-229, 2002.
10. H. Esteban Benito, T. Del Ángel, *Síntesis y caracterización fisicoquímicas de óxido de titanio y óxido de titanio sulfatado obtenido por hidrólisis térmica de tetracloruro de titanio*, Brazilian Journal of Chemical Engineering, Vol. 31, pp. 737-745, 2014.
11. J. M. Hernández, R. García, *Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de N-TiO₂ – Anatasa*, Superficies y Vacío, 21(4), pp. 1-5, 2008.
12. M. Kanna, S. Wongnawa, *Mixed amorphous and nanocrystalline TiO₂ powders prepared by sol-gel method: Characterization and photocatalytic study*, Materials Chemistry and Physics, 110, pp. 166-175, 2008.
13. C. Su, B.-Y. Hong, C.-M. Tseng, *Sol-gel preparation and photocatalysis of titanium dioxide*, Catalysis Today, 96, pp. 119-126, 2004.
14. J. A. Stride, N. Tuong, *Controlled Synthesis of Titanium dioxide nanostructures*, Trans Tech Publications, pp. 261-294, 2010.

15. A. Linsebigler, G. Lu, J. Yates, *Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results*, Chem. Rev., 95, pp. 735-758, 1995.
16. C. N. Satterfield, *Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice*, McGraw-hill, Inc. Cap. 8, pp. 298-331, 1991.
17. S. M. Gupta, M. Tripathi, *A review of TiO₂ nanoparticles*, Chinese Science Bulletin, Vol. 56, pp. 1639-1657, 2011.
18. Hernández M., Cortez L., *Synthesis of Solid Acid Catalysts Based on TiO₂-SO₄²⁻ and Pt/TiO₂-SO₄²⁻. Applied in n-Hexane Isomerization*, Open Journal of Metal, 3, pp. 34-44, 2013.
19. Pizzio L. R., *Synthesis and characterization of trifluoromethanesulfonic acid supported on mesoporous titania*, Materials Letters, 60, pp. 3931-3935, 2006.
20. Llano B., Restrepo G., Marín J.M., *Efecto de diferentes catalizadores ácidos sobre las propiedades estructurales y fotocatalíticas de óxidos de titanio*, Universidad de Antioquia Colombia.
21. Reta J.L., García R., *Preparation of zirconium oxide modified with borate ions tested in catalytic dehydration of ethanol*, Revista Mexicana de Física, 55, 1, pp. 98-101, 2009.
22. D. Ferdousa y col., *A series of NiMo/Al₂O₃ catalysts containing boron and phosphorus Part I. Synthesis and characterization*, Applied Catalysis A: General, (2004), 260, 137–151.
23. D. Ferdousa y col., *A series of NiMo/Al₂O₃ catalysts containing boron and phosphorus Part II. Hydrodenitrogenation and hydrodesulfurization using heavy gas oil derived from Athabasca bitumen*, Applied Catalysis A: General, 2004, 260, 153–162.
24. Zaleska A. y col., *Photocatalytic activity of boron-modified TiO₂ under visible light: The effect of boron content, calcination temperature and TiO₂ matrix*, Applied Catalysis B: Environmental, 2009, 89, 469-475.
25. D. H. Quiñones, A. Rey, P. M. Álvarez, F.J. Beltrán, G. Li Puma, *Boron doped TiO₂ catalysts for photocatalytic ozonation of aqueous mixtures of common pesticides: Diuron, o-phenylphenol, MCPA and terbuthylazine*, Applied Catalysis B: Environmental, 2014.
26. Pereira R. y col., *Synthesis and characterization of B-doped TiO₂ and their performance for the degradation of metoprolol*, Catalysis Today, 2014.

27. Arregoitia I., Efecto del ión fosfato sobre las propiedades fisicoquímicas de la circonia, Tesis de Maestría, pp. 6, 2012.
28. Bedia García-Matamoros J., *Catalizadores Carbonosos obtenidos mediante Activación Química de Residuos Lignocelulósicos*, Tesis Doctoral, Universidad de Málaga, 2008, 144.
29. J. Bedia, J. M. Rosas, *Preparation and characterization of carbón based acid catalysts for dehydration of 2-propanol*, Carbon 47, pp. 286-294, 2009.
30. J. Bedia, R. Ruiz-Rosas, J. Rodríguez-Marisol, T. Cordero, *A Kinetic study of 2-propanol dehydration on carbón acid catalysts*, Journal of catalysis, 271, pp. 33-42, 2010.
31. R. Valdéz, B. Pawelec, *Effect of the acidity of alumina over Pt, Pd and Pt-Pd (1:1) based catalysts for 2-propanol dehydration reactions*, Fuel 105, pp. 688-594, 2013.
32. Hossein A., Mehdi Z., *Catalytic conversion of alcohols over alumina-zirconia mixed oxide: Reactivity and selectivity*, Applied Catalysis A: General 404, pp. 141-148, 2011.
33. R. Morrison, R. Neilson, *Organic Chemistry, Fifth Edition*, Allyn and Bacon, Inc., Boston, Massachusetts, E.U.A., pp. 282-290.
34. Moreno A., Orozco A., *Aplicación de la descomposición del 2-propanol como técnica de caracterización ácido-base de catalizadores CoMo para hidrotatamiento*, rev.ion 24(2), pp. 57-65, 2011.
35. V.K. Díez, C. R. Apesteguía, *Effect of the chemical composition on the catalytic performance of Mg_yAlO_x catalyst for alcohol elimination reactions*, Journal of Catalysis 215, pp. 220-233, 2003.
36. C. Jeffrey Brinker, George W. Sherer, *Sol-gel science: The physics and chemistry of sol-gel processing*, Academic Press, INC. Pp. 1-50, 1990.
37. Pure & Appl. Chem., Vol. 66, No. 5, pp. 1099-1122, 1994. Printed in Great Britain. © 1994 IUPAC.
38. K.P. de Jong, *Synthesis of solids catalysts*, ©2009 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA, Weinheim, ISBN: 978-3-527-32040-0.
39. J.B Miller, E. I. Ko, *Control of mixed oxide textural and acidic properties by the sol-gel method*, Catalysis Today, 35, 1997, 269-292.

40. R.D. González, T. López, R. Gómez, Sol-Gel preparation of supported metal catalysts, *Catalysis Today*, 35, 1997, 293-317.
41. C.A Milea, C. Bogatu, A. Duta, The influence of parameters in silica sol-gel process, *Bulletin of the Transilvania University of Braşov, Series I*, Vol. 4 (53) No. 1, 2011.
42. Jianye Wen and Garth L. Wilkes, *Organic/Inorganic Hybrid Network Materials by the Sol-Gel Approach*, *Chem. Mater.* 1996, 8.
43. L. Livage, M. Henry, C. Sanchez, Sol-gel chemistry of transition metal oxides, *Prog. Solid St. Chem.* Vol. 18, pp. 259-341, 1988.
44. F. Pina, Supported metal catalyst preparation, *Catalysis Today*, Vol. 41, pp. 129-137, 1998.
45. Pérez D., Acevedo g., *Caracterización de la superficie de γ -alúminas modificadas con boro usando distribuciones de afinidad protónica*, *Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia*, N° 57, pp. 23-30, 2011.
46. Hernández J. M., García L. A., *Síntesis caracterización y evaluación de un ZrO_2 con fase monoclinica*, *Superficies y Vacío* 22(2), pp. 1-9, 2009.
47. Ramón. Ma. L., *Determinación del tamaño de cristal utilizando el software Jade 6.5*, Centro de Investigación de Energía (UNAM), 2007.
48. Zaleska A., Sobczak J., *Preparation and photocatalytic activity of boron-modified TiO_2 under UV and visible light*, *Applied Catalysis B: Environmental* 78, pp. 92-100, 2008.
49. Leofanti G., Padovan M., *Surface área and pore texture of catalysts*, *Catalysis Today* 41, pp. 207-219, 1998.
50. García R. Hernández M., *Evaluación de la acidez superficial de óxido de circonio modificados con tungsteno y molibdeno*, *Revista Boliviana de Química*, 27, No. 1, 2010.
51. Horacio López R, *Caracterización de Medios Porosos y Procesos Percolativos y de Transporte*, Tesis de Grado de Doctor en Física , Universidad Nacional de San Luis, San Luis Argentina, 2004.
52. García R., Robles S., *Determinación de Acidez Superficial en Materiales Sólidos Mediante Titulación Potenciométrica con n-Butilamina*, *Revista Enlace Químico*, Vol. 1 No 10, 2008.
53. Cid R., Pecchi G., *Potentiometric method for determining the number and relative strength of acid sites in colored catalysts*, *Applied Catalysis* 14, pp. 15-21, 1985.

54. Hernández J. M., García R., “*Síntesis, caracterización y actividad fotocatalítica de óxido de titanio modificado con nitrógeno*”, Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, Vol. 50, 5, pp. 245-252, 2011.
55. Ladera Gallardo R., *Desarrollo de catalizadores de Wolframio altamente activos y selectivos para la síntesis de dimetiléter. Efecto de la estructura y de la interacción con el soporte*, Tesis Doctoral, ICP, Universidad Autónoma de Madrid, 2013.
56. Levine I., *Fisicoquímica*, Chemistry Department Brooklyn College, tercera edición, McGRAW-HILL, 1994.
57. Maron S., Prutton C., *Fundamentos de Fisicoquímica*, Editorial Limusa, Décima reimpresión, 1979.
58. Pruneda. B., *Síntesis y Caracterización del nuevo Semiconductor Bi₂YNbO₇*, Tesis de Ingeniería, Universidad de Santiago de Chile, 2012.
59. G. Leofanti, G. Tozzola, M. Padovan, G. Petrini, S. Bordiga, A. Zecchina, *Catalyst characterization: characterization techniques*, Catalysis Today, Vol. 34, pp. 307-327, 1997.
60. Ertl G., Knözinger H., Weitkamp J., *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, WILEY-VCH, Vol. 2, 1997.
61. S. de Lozano V., Yañez M., Morales A., *Principios y prácticas de la microscopía electrónica*, ISBN: 978-987-43-4752-7, primera edición, 2014.
62. Electrodo de vidrio, https://es.wikipedia.org/wiki/Electrodo_de_vidrio. [Consulta: 10 de Noviembre 2016]
63. Potenciómetro y ph metro, <http://www.potenciometroypmetro-nicte-cafer.blogspot.mx>. [Consulta: 10 de Noviembre 2016]
64. Turek W., Haber J., *Dehydration of isopropyl alcohol used as an indicator of the type and strenght of catalyst acid centres*, Applied Surface Science, 252, pp. 823-827, 2005.
65. Campelo J. M., García A., *Conversión of Alcohols (α Methylated Series) on AlPO₄ Catalysts*, Journal of Catalysis, 151, pp. 307-314, 1995.