

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CIUDAD MADERO

División de Estudios de Posgrado e Investigación

Maestría en Ciencias en Ingeniería Química



TESIS

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE B-WO_x/ZrO₂ COMO CATALIZADOR PROTOTIPO PARA LA OBTENCIÓN DE BIOCOMBUSTIBLES

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

Presenta
Ing. Ilsa Larissa Acosta Mendiola

Director de Tesis

DR. RICARDO GARCÍA ALAMILLA

Co-Director de Tesis

Dr. José Guillermo Sandoval Robles



SEP
SECRETARÍA DE
EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO

Instituto Tecnológico de Ciudad Madero

"2019, Año del Caudillo del Sur, Emiliano Zapata"

Cd. Madero, Tams., a 09 de Abril de 2019

OFICIO No.: U1.108/19
ÁREA: DIVISIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
ASUNTO: AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN
DE TESIS

ING. ILSE LARISSA ACOSTA MENDIOLA
No. DE CONTROL GT1071362
PRESENTE

Me es grato comunicarle que después de la revisión realizada por el Jurado designado para su Examen de Grado de Maestro en Ciencias en Ingeniería Química, se acordó autorizar la impresión de su tesis titulada:

"SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE B-WO_x/ZrO₂ COMO CATALIZADOR PROTOTIPO PARA LA OBTENCIÓN DE BIOCOMBUSTIBLES"

El Jurado está integrado por los siguientes catedráticos:

PRESIDENTE :	DR. RICARDO GARCÍA ALAMILLA
SECRETARIO:	DR. JOSÉ GUILLERMO SANDOVAL ROBLES
VOCAL:	DR. JOSÉ LUIS RIVERA ARMENTA
SUPLENTE:	DR. SERGIO ROBLES ANDRADE
DIRECTOR DE TESIS :	DR. RICARDO GARCÍA ALAMILLA
CO-DIRECTOR DE TESIS:	DR. JOSÉ GUILLERMO SANDOVAL ROBLES

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

Excellencia en Educación Tecnológica
"Por mi patria y por mi bien"


DR. JOSÉ AARÓN MELO BANDA
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN



SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA
TECNOLÓGICO NACIONAL
DE MÉXICO
INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CIUDAD MADERO
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
E INVESTIGACIÓN

c.c.p.- Archivo
Minuta

JAMB 'MIAQ' jar*



Av. 1ª de Mayo y Sor Juana I. de la Cruz Col. Los Mangos, C.P. 89440, Cd. Madero, Tam.

Tel. 01 (833) 357 48 20, e-mail: dir01_cdmadero@tecnm.mx

www.tecnm.mx | www.cdmadero.tecnm.mx

Agradecimientos

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el apoyo brindado a través de la beca No. 498056.

Agradezco a mi director de tesis, Dr. Ricardo García Alamilla por su apoyo y dedicación, por guiar esta investigación asesorarme y compartir sus conocimientos conmigo.

A todos mis revisores por sus aportaciones y ayuda para la mejora de este trabajo

A mi familia, por su apoyo incondicional, principalmente a mis padres, Alfredo y Graciela quienes son un ejemplo a seguir, sin ellos este trabajo no habría sido posible. A mis hermanas, Karen y Cristina por creer siempre en mí. A Martín por siempre motivarme a alcanzar mis objetivos y sacar la mejor versión de mí.

INDICE GENERAL

RESUMEN	i
ABSTRACT	iii
INTRODUCCIÓN.....	1
Justificación.....	3
Objetivo general	4
Objetivos específicos.....	4
CAPITULO 1	
1. Antecedentes	6
1.1 Materiales cerámicos	6
1.2 Estudio del óxido de circonio como catalizador	8
1.3 Síntesis de circonia	11
1.3.1 Estudios realizados sobre la síntesis de la circonia.....	11
1.3.2 Método sol-gel.....	13
1.4 Circonia sulfatada	15
1.5 Circonia tungstada	16
1.6 Circonia modificada con boro.....	17
1.7 Aplicación de la Catálisis Heterogénea para la obtención de combustibles alternos	20
1.8 Descomposición de celulosa.....	23
CAPITULO 2	
2. Metodología experimental.....	25
2.1 Síntesis de materiales.....	25

2.1.1 Preparación de óxido de circonio.....	25
2.1.2 Preparación de óxido de circonio modificado con boro	26
2.1.3 Preparación de óxido de circonio modificado con tungsteno	26
2.2 Caracterización de los materiales	28
2.2.1. Análisis térmicos.....	28
2.2.2 Difracción de rayos X	31
2.2.3 Espectroscopia Infrarroja (FT-IR).....	33
2.2.4 Fisisorción de nitrógeno (BET).....	35
2.2.5. Titulación Potenciométrica con n-butilamina	38
2.2.6. Análisis de adsorción de Piridina	39
2.2.7 Pruebas de Actividad Catalítica	42
2.2.8 Análisis termogravimétrico de muestras de celulosa	43
2.2.9 Análisis de composición química por espectroscopia FTIR	44

CAPITULO 3

3. Resultados y discusión	45
3.1 Análisis Térmicos	45
3.2 Difracción de rayos X.....	50
3.3 Espectroscopia Infrarroja (FT-IR)	57
3.4 Titulación potenciométrica con n-butilamina	61
3.5 Adsorción de Piridina seguida de FTIR.....	65
3.6 Descomposición de etanol	72
3.7 Descomposición de metanol	74
3.8 Descomposición de celulosa.....	81
3.9 Análisis de composición química por FT-IR.....	85

CAPITULO 4

4. Conclusiones.....90

Referencias92

Anexos102

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura	Descripción	Página
1.1	Fases cristalinas del ZrO_2	7
1.2	Estructuras postuladas de la silica-alúmina que causan acidez Brönsted y Lewis.	9
1.3	Etapas del proceso Sol-Gel	14
1.4	Esquema de reacción de hidrogenolisis de celulosa. Productos: glucosa 1, sorbitol 2, sorbitán 3, isosorbida 4, xilosa 5, xilitol 6, eritritol 7, glicerol 8, propanodiol 9, etanodiol 10, metanol 11	23
2.1	Esquema de la síntesis de óxido de circonio	26
2.2	Esquema de la preparación de ZrO_2 modificado	27
2.3	Termograma de la descomposición de $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ en atmosfera inerte	29
2.4	Termograma térmico diferencial	30
2.5	Termograma DSC característico para un material polimérico	30
2.6	a) Esquema de la derivación matemática de la Ley de Bragg, b) Esquema del difractometro de rayos x Bragg-Brentano	32
2.7	Tipos de vibraciones moleculares. El símbolo (+) indica un movimiento desde el plano de la página hacia el lector y (-) indica un movimiento desde el plano de la página alejándose del lector.	34
2.8	Adsorción de moléculas de gas en el sólido e Isotermas de adsorción.	35
2.9	Tipos de histéresis	38
2.10	Ácido y base según la perspectiva de Bronsted-Lowry	39
2.11	Ácido y base según la perspectiva de Lewis.	39
2.12	Configuración y características IR de especies de piridina adsorbida en superficies de óxidos metálicos	41

2.13	Esquema de reacción en microplanta instalada en Campus III del ITCM.	42
3.1	Perfiles TG y DSC del ZrO_2 puro.	45
3.2	Perfiles TG y DSC del ZrO_2 modificado con 3% de boro.	46
3.3	Perfiles TG y DSC del ZrO_2 modificado con 4% de boro.	47
3.4	Perfiles TG y DSC del ZrO_2 modificado con 5% de boro.	47
3.5	Perfiles TG y DSC del ZrO_2 modificado con 3% de boro y tungsteno.	48
3.6	Perfiles TG y DSC del ZrO_2 modificado con 3% de tungsteno.	49
3.7	Perfiles TG y DSC del MTA.	49
3.8	Difractograma de ZrO_2	51
3.9	Difractograma de 3B/ ZrO_2 , 4B/ ZrO_2 , 5B/ ZrO_2	52
3.10	Difractograma de 3B/ ZrO_2 3W/ ZrO_2 y 3W-3B/ ZrO_2 .	53
3.11	Espectros FT-IR de ZrO_2 , 3B/ ZrO_2 , 4B/ ZrO_2 y 5B/ ZrO_2	58
3.12	Espectros FT-IR de los materiales: 3W/ ZrO_2 y 3W – 3B/ ZrO_2	60
3.13	Figura 3.13. Incremento de M.F.A. en función al contenido de boro.	62
3.14	Perfiles de neutralización de los materiales ZrO_2 y 3B/ ZrO_2	63
3.15	Perfiles de neutralización de los materiales 4B/ ZrO_2 y 5B/ ZrO_2	63
3.16	Perfiles de neutralización de los materiales 3W/ ZrO_2 y 3W-3B/ ZrO_2	64
3.17	Espectros FTIR de muestras: a) ZrO_2 , b) 3B/ ZrO_2 , c) 4B/ ZrO_2 , d) 5B/ ZrO_2 , e) 3W/ ZrO_2 , f) 3W-3B/ ZrO_2 después de adsorber piridina a temperatura ambiente.	66
3.18	Espectros FTIR de muestras: a) ZrO_2 , b) 3B/ ZrO_2 , c) 4B/ ZrO_2 , d) 5B/ ZrO_2 , e) 3W/ ZrO_2 , f) 3W-3B/ ZrO_2 al evacuar piridina a 100°C.	68
3.19	Espectros FTIR de muestras: a) ZrO_2 , b) 3B/ ZrO_2 , c) 4B/ ZrO_2 , d) 5B/ ZrO_2 , e) 3W/ ZrO_2 , f) 3W-3B/ ZrO_2 al evacuar piridina a 200°C.	69

3.20	Espectros FTIR de muestras: a) ZrO ₂ , b) 3B/ ZrO ₂ , c) 4B/ ZrO ₂ , d) 5B/ ZrO ₂ , e) 3W/ ZrO ₂ , f) 3W-3B/ ZrO ₂ al evacuar piridina a 300°C.	71
3.21	Reacciones de descomposición de etanol	72
3.22	Resultados de conversión y selectividad de los materiales probados en la reacción de deshidratación de etanol	73
3.23	Reacción de Deshidratación de Metanol	74
3.24	Resultados de conversión en la reacción de deshidratación de metanol empleando diferentes catalizadores	76
3.25	Resultados de conversión en la reacción de deshidratación de metanol a 340°C empleando diferentes catalizadores	77
3.26	Selectividad de los materiales: a) ZrO ₂ , b) 3B/ZrO ₂ , c) 3W/ZrO ₂ , d) 3W-3B/ZrO ₂ en la reacción de deshidratación de metanol.	78
3.27	Espectros FTIR de los materiales ZrO ₂ , 3B/ZrO ₂ , 3W/ZrO ₂ y 3W-3B/ZrO ₂ recuperados de la reacción de deshidratación de metanol.	79
3.28	Perfil TG y DSC del material 3W/ZrO ₂ recuperado de la reacción de deshidratación de metanol.	80
3.29	Espectro FT-IR de 3W/ZrO ₂ regenerado.	81
3.30	Perfil TG y DSC de muestra de α –celulosa	82
3.31	Perfil TG y DSC de muestras de celulosa con: a) ZrO ₂ y b) 3B/ZrO ₂	83
3.32	Perfil TG y DSC de muestras de celulosa con: c) 3W/ZrO ₂ y d) 5B/ZrO ₂	84
3.33	Espectro FTIR de Zr (OH) ₄ sin calcinar a) temperatura ambiente, y calcinadas a: b) 139°C, c) 205°C, d) 318°C, e) 428°C, f) 460°C y g) 600°C.	86
3.34	Espectro FTIR de 5B/Zr (OH) ₄ sin calcinar a) temperatura ambiente, y calcinadas a: b) 300°C, c) 430°C, d) 600°C y e) 710°C.	88

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla	Descripción	Página
2.1	Interpretación de Isotermas de adsorción	36
2.2	Interpretación de tipos de histéresis.	37
3.1	Tamaño de cristal determinado por difracción de rayos X	55
3.2	Intensidades relativas y distancias interatómicas determinadas por DRX.	55
3.3	Intensidades relativas y distancias interatómicas determinadas por DRX.	55
3.4	Valores de Máxima Fuerza Acida y cantidad de sitios ácidos de los materiales.	61
3.5	Análisis de señales obtenidas en la desorción de piridina a 100°C.	70
3.6	Análisis de señales obtenidas en la desorción de piridina a 200°C.	70

RESUMEN

En este trabajo de investigación se sintetizó óxido de circonio por el método sol-gel y se modificó con ácido bórico y metatungstato de amonio mediante impregnación ultrasónica con el objetivo de evaluar el efecto del contenido de boro y tungsteno en la circonia.

Se prepararon muestras de óxido de circonio con 3, 4 y 5 % en peso de boro, con 3% en peso de tungsteno y con 3% de boro y tungsteno simultáneamente, calcinadas a 600°C. Se evaluaron las propiedades de los materiales por medio de las siguientes técnicas: análisis termogravimétrico, difracción de rayos x, espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier, titulación potenciométrica con n-butilamina, análisis FTIR de adsorción y desorción de piridina y reacciones de descomposición de alcoholes.

Con la adición de boro y tungsteno al óxido de circonio se retrasó el proceso de cristalización del material. Mediante difracción de rayos se observó que con la modificación de la circonia se logró estabilizar la fase cristalina tetragonal del material. El boro promovió la tendencia amorfa de los materiales. Por medio de espectroscopia infrarroja se identificó la presencia de especies de boro en estructura trigonal y tetraédrica.

Mediante la caracterización de la acidez superficial de los materiales, se observó que con la incorporación de los modificadores al óxido de circonio se obtuvo un incremento en la fuerza ácida del material y en la concentración de sitios ácidos. La máxima fuerza ácida determinada por titulación potenciométrica con n-butilamina fue de 12.9 mV en el óxido puro, mientras que en los materiales modificados con 3% de boro y 3% de boro-tungsteno este valor incrementó a 238.1 y 229.9 mV respectivamente. En los espectros FTIR de desorción de piridina se identificó que el tipo de acidez que poseen los materiales es acidez Lewis. Los materiales impregnados con ácido bórico presentan mayor fuerza ácida.

En este trabajo se llevaron a cabo reacciones de descomposición de etanol y metanol con el objetivo de evaluar la actividad catalítica de los materiales sintetizados. Con el uso de los sólidos catalíticos en reacción se logró transformar los alcoholes en olefinas y éter, compuestos

que se obtienen mediante la deshidratación de alcoholes. Procesos como este requieren de un medio ácido y hacen posible la obtención de compuestos químicos de alto valor, las olefinas ligeras por una parte, son de los productos mayormente usados como materias primas en la industria petroquímica, mientras que el dimetil éter es un compuesto bastante atractivo debido a que puede ser empleado como combustible alternativo, por lo que su producción ha despertado el interés científico e industrial.

En la deshidratación de etanol a 380°C empleando los óxidos metálicos sintetizados, se obtuvo etileno como producto principal. Al emplear la circonia pura se logró un 42% de conversión del alcohol, mientras que con las circonias modificadas con boro se obtuvieron conversiones de hasta 100%.

Por su parte, en la deshidratación de metanol a 340, 360 y 380°C se obtuvo dimetil éter como producto principal, sin embargo los porcentajes de conversión fueron bajos. Los materiales con contenido de tungsteno mostraron mayor estabilidad durante la reacción comparando con los materiales modificados únicamente con boro en donde el porcentaje de conversión disminuye. Adicionalmente los materiales usados en reacción se analizaron por espectroscopia FTIR, se determinó que estos presentan buena estabilidad química.

ABSTRACT

In this work, zirconium oxide was synthesized by sol-gel method and modified with boric acid and ammonium metatungstate by ultrasonic impregnation in order to evaluate the effect of boron and tungsten content in zirconia.

Samples of zirconium oxide were prepared with 3, 4 and 5% wt. of boron, 3% wt. of tungsten and 3% wt. of boron and tungsten simultaneously, and calcined at 600°C. The properties of the materials were evaluated by the following characterization techniques: thermogravimetric analysis, X-ray diffraction, FTIR spectroscopy, n-butylamine titration, FTIR analysis of adsorption and desorption of pyridine and decomposition reactions of alcohols.

The addition of boron and tungsten to the zirconium oxide delayed the crystallization process of the latter. By x-ray diffraction it was observed that modification of zirconia stabilized the tetragonal crystalline phase. Boron promoted the amorphous tendency of materials. By FTIR spectroscopy, the presence of boron species in trigonal and tetrahedral structure was identified.

By surface acidity characterization it was observed that incorporation of modifiers into zirconium oxide results in the increased of acid strength and total acidity of the materials. The maximum acid strength determined by n-butylamine titration was 12.9 mV for pure oxide meanwhile, materials modified with boron and boron-tungsten showed values of 238.1 and 229.9 mV respectively. The type of acidity was identified by pyridine FTIR spectra, the materials showed Lewis acidity. The materials, which incorporated boron in their synthesis, presented the most acid strength.

In this work, decomposition reactions of ethanol and methanol were carried out in order to evaluate the catalytic activity of the synthesized materials. With the use of catalytic solids in the reaction it was possible the transformation of alcohols into olefins and ether, these compounds are obtained by dehydration of alcohols. Processes like this require an acidic medium and make it possible to obtain high-value chemical compounds as light olefins which

are products that are mainly used as raw materials in the petrochemical industry, and dimethyl ether which is a very attractive compound because it can be used as an alternative fuel, so its production has aroused scientific and industrial interest.

In the dehydration of ethanol at 380 ° C using the synthesized metal oxides, ethylene was obtained as the main product. When using pure zirconia, 42% conversion of alcohol was achieved, while with boron-modified zirconia, conversions of up to 100% were obtained.

On the other hand, in the dehydration of methanol at 340, 360 and 380 ° C, diethyl ether was obtained as the main product, however the conversion percentages were low. Materials with tungsten content showed greater stability during the reaction compared with materials modified only with boron where the percentage of conversion decreases. Additionally the materials used in reaction were analyzed by FTIR spectroscopy, it was determined that they present good chemical stability.

INTRODUCCIÓN

La catálisis heterogénea es de gran importancia para los procesos industriales y la economía del mundo ya que permite la conversión de materias primas en productos químicos de alto valor, así como la obtención de combustibles de una manera económica, eficiente y afable con en el medio ambiente.

Los catalizadores heterogéneos son usados en numerosas aplicaciones industriales que van desde la industria química, de alimentos, farmacéutica, automovilística, de polímeros e industria petroquímica. También ha encontrado aplicaciones en áreas emergentes como, celdas de combustibles, química verde, nanotecnología, biotecnología, protección ambiental, y electro catálisis [1]. Algunas de estas aplicaciones requieren soportes o catalizadores con alta estabilidad térmica, elevada área específica y estructura porosa que permita buena difusión del reactante a través del material. La naturaleza del catalizador empleado determina gran parte de las características del proceso y tiene influencia en la eficiencia, seguridad y afabilidad con el medio ambiente [2].

Los óxidos metálicos son materiales ampliamente utilizados como catalizadores, debido a su carácter ácido-básico. El óxido de circonio es reconocido como un ventajoso material catalítico, posee un punto de fusión por arriba de los 2700°C y es estable en condiciones reductoras, esto lo hace un excelente soporte para ser aplicado incluso en condiciones drásticas. Se ha reportado que con el dopaje de ZrO_2 con óxidos tales como óxido de lantano, magnesio, calcio o itrio es posible obtener elevadas áreas superficiales específicas. La adición de otros óxidos como oxoaniones (SO_4^{2-} , WO_4^{2-} y MoO_4^{2-}) tienen efecto en la mejora del área específica y además incrementan la fuerza ácida del material. Con la adición de estos tipos de compuestos al óxido de circonia se logra estabilizar la estructura del material en la fase tetragonal, proporcionando mayor actividad catalítica como consecuencia de la aparición de centros ácidos más fuertes. La circonia sulfatada es un sólido superácido que puede catalizar un gran número de reacciones como la alquilación, acilación e isomerización, por lo que se ha realizado una extensa investigación sobre este material, sin embargo, a pesar de ser más activo en comparación de otros sólidos superácidos como la circonia tungstada, de la cual también se ha puesto un gran

interés en sus propiedades acidas, se ha demostrado que la modificación con tungsteno tiene como ventaja una mayor estabilidad a altas temperaturas y en atmosferas reductoras debido a que las unidades WO_x son más estables que los grupos sulfatos [3]. Por otra parte, algunos estudios acerca del óxido de circonio modificado con boro han concluido que este material presenta propiedades acidas adecuadas para ser aplicado en reacciones orgánicas como la acetilación de alcohol con ácido acético, la metilación selectiva de fenol y la benzoilación de anisol [4, 5,6].

Con el dopaje de óxido de circonio con boro y tungsteno se pretende lograr una mejora en las propiedades estructurales así como elevar la acidez del material, para de esta forma convertirlo en un compuesto más atractivo para reacciones orgánicas, como la descomposición de etanol y metanol. Se han encontrado en literatura una variedad de estudios relacionados al dopaje del ZrO_2 , sin embargo, no se tiene información sobre el estudio de un material ternario en el que se evalué el efecto del óxido de circonio modificado simultáneamente con boro y tungsteno.

Varios métodos se han descrito en literatura como procesos eficaces para obtener circonias con elevadas áreas específicas o a nanoescala, la síntesis por el método sol gel se ha reportado como una ruta con la que es posible obtener soportes de elevada área específica, es una técnica empleada para la obtención de materiales inorgánicos de alta tecnología que incluyen películas delgadas, fibras y polvos. Mediante este proceso se logra la obtención de óxidos metálicos con alta pureza y gran homogeneidad. Al obtener un hidroxigel y posteriormente calcinarlo se obtiene un óxido con fase cristalina que depende del tiempo y temperatura aplicada en la calcinación. En el óxido de circonio, la fase tetragonal es la más prometedora en aplicaciones catalíticas.

El proyecto desarrollado tuvo como objetivo el estudio de los efectos que puede tener el óxido de circonio al ser modificado con boro y tungsteno evaluando las propiedades estructurales del material, su composición, cristalinidad y propiedades ácido-base. La descomposición de alcoholes son reacciones que pueden ser empleadas para investigar el carácter ácido-básico de la superficie de óxidos metálicos, ya que proporcionan una

aproximación a la cantidad de centros ácidos o básicos de acuerdo a la constante de deshidratación o deshidrogenación, respectivamente.

Se evaluó la actividad catalítica de los materiales en reacciones de deshidratación de etanol y metanol, determinando con esto, la acidez relativa en el B-WO_x/ZrO₂ respecto a los materiales B/ ZrO₂ y W/ ZrO₂. La descomposición de metanol es una reacción de gran importancia industrial y medio ambiental, ya que, la deshidratación del alcohol genera dimetil éter (DME) y olefinas como productos. El DME ha sido objeto de estudio debido a su uso como combustible alternativo, tiene un número de cetano y punto de ignición cercano al del diésel. Además de la producción de DME, la deshidratación de metanol promueve la formación de otros productos de relevancia industrial, como la producción de olefinas (Proceso MTO), gasolina (Proceso MTG) e hidrocarburos (MTH), por lo que el estudio de los materiales catalíticos que desempeñen los resultados más óptimos en los procesos antes mencionados [7].

Con la modificación del óxido de circonio se desea obtener un material con mejores propiedades que sea eficaz tanto en reacciones de deshidratación de alcoholes, así como en una amplia variedad de reacciones de interés industrial.

Justificación

El óxido de circonio es un material que puede ser usado como soporte catalítico debido a sus propiedades ácidas las cuales permite su contribución en diversas reacciones como esterificación, hidrogenación de olefinas, isomerización de parafinas ligeras. La descomposición de alcoholes es una reacción que ha tomado importancia debido a que genera productos de alta demanda industrial. Puede producir olefinas, éteres por una parte y cetonas e hidrogeno por otra.

Mediante la síntesis de circonia siguiendo la metodología sol-gel es posible obtener materiales mesoporosos de alta pureza, por lo que se prepararan y estudiaran materiales catalíticos siguiendo esta ruta.

Con el dopaje de óxido de circonio con boro y tungsteno se pretende lograr una mejora en las propiedades estructurales así como elevar la acidez del material, para de esta forma convertirlo en un compuesto más atractivo para reacciones orgánicas, como la descomposición de etanol y metanol, reacciones con las que se obtiene productos de alta demanda: etileno y dimetil éter.

Se han encontrado en literatura una variedad de estudios relacionados al dopaje del ZrO_2 , sin embargo, no se tiene información sobre el estudio de un material ternario en el que se evalué el efecto del óxido de circonio modificado simultáneamente con boro y tungsteno.

Objetivo general

Sintetizar óxido de circonio y estudiar el efecto del contenido de boro y tungsteno mediante el método sol-gel dispersado ultrasónicamente y evaluar sus propiedades acidas mediante la reacción de descomposición de alcoholes.

Objetivos específicos

- Ø Sintetizar los sólidos catalíticos:
 - Dióxido de circonio puro mediante el método sol-gel
 - Dióxido de circonio modificado con boro (3, 4 y 5 % peso) por sol-gel
 - Dióxido de circonio modificado con tungsteno (3% en peso).
 - Dióxido de circonio modificado con boro y tungsteno (3 % en peso de B y W)

- Ø Caracterizar las propiedades estructurales de los materiales mediante análisis termo gravimétrico, difracción de rayos x y microscopia electrónica de barrido.

- Ø Caracterizar las propiedades superficiales de los materiales mediante espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier y análisis de determinación de acidez superficial; titulación potenciométrica con n-butilamina y adsorción y desorción de piridina.

- Ø Caracterizar las propiedades texturales de los materiales mediante análisis de fisisorción de nitrógeno.

- Ø Evaluar la actividad catalítica del material B-WO_x/ZrO₂ en las reacciones de descomposición de alcoholes; metanol y etanol.

1. ANTECEDENTES

1.1 Materiales cerámicos

Los materiales cerámicos cuentan con propiedades como dureza, resistencia a alta temperatura, resistencia al desgaste y corrosión, baja conductividad térmica y eléctrica. Pueden estar compuestos por materiales metálicos y estos a su vez pueden presentar una extensa variedad de combinaciones de elemento por lo que existe una amplia gama de materiales cerámicos con diversas aplicaciones [8].

La estructura de los materiales cerámicos es de lo más compleja. Los enlaces entre átomos son por lo general covalentes o iónicos, estos tipos de enlaces son mucho más fuertes que los enlaces metálicos, como consecuencia, las propiedades en cuanto a dureza y resistencia térmica son mejores en los cerámicos que en los metales respectivos [9].

Los cerámicos se encuentran en forma policristalina, es decir, es un agregado de pequeños cristales. Esta característica tiene influencia en la resistencia y las propiedades de los cerámicos, ya que, entre más fino sea el tamaño del cristal, mayor será la resistencia y tenacidad que éste presente.

Los tipos de materiales cerámicos son carburos, nitruros, silicatos y óxidos metálicos. Dentro de estos últimos existen dos tipos principales: la alúmina y la circonia. El óxido de circonio, conocido también como circonia tiene buena tenacidad, resistencia al choque térmico, desgaste y corrosión, baja conductividad térmica y bajo coeficiente de fricción.

El ZrO_2 se presenta en tres fases cristalinas diferentes, tal como se presenta en la figura 1.1, estas dependen de la temperatura. La fase monoclinica se presenta de forma estable en un intervalo de temperatura que va desde la temperatura ambiente hasta $1170\text{ }^\circ\text{C}$, se emplea para obtener aditivos, pigmentos, inorgánicos, componentes eléctricos y recubrimientos abrasivos.

La fase tetragonal es estable de 1170 °C hasta 2370 °C, se emplea para el manejo de metales fundidos a alta temperatura; por su elevada dureza y resistencia al desgaste se usa para elaborar troqueles de extracción. También se usa en la fabricación de prótesis de cadera, rodilla y piezas dentales por su biocompatibilidad. La fase cubica es estable de 2370 °C hasta su punto de fusión a 2650 °C, posee una excelente conductividad iónica que sirve para el uso como sensor de oxígeno y adsorbente de gases de cámara de vacío [10]

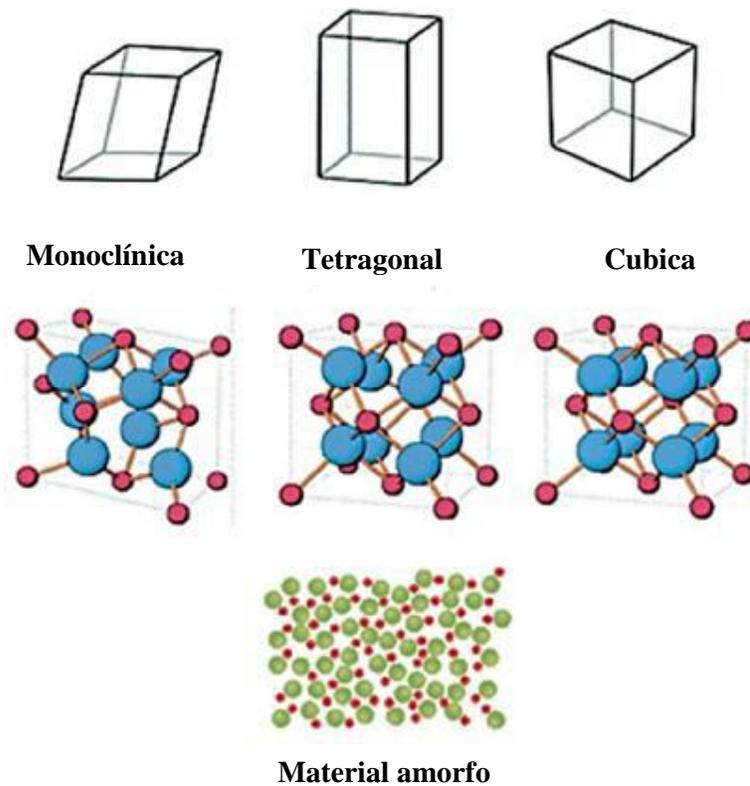


Figura 1.1 Fases cristalinas del ZrO_2 [11].

También puede presentarse la fase tetragonal metaestable a 650°, su presencia se debe a impurezas o efectos en cristalitas. El rango de estabilidad para las diferentes estructuras puede ser modificado introduciendo mezclas de compuestos, así como controlando un gran número de parámetros en la precipitación del hidróxido durante la síntesis. La estructura cristalina del material puede presentar transformaciones debidas a cambios de temperaturas.

La estabilidad de la fase tetragonal se puede lograr mediante la adición de dopantes como CaO MgO, Y₂O₃. La incorporación de estos óxidos crea vacancias dentro de la estructura cristalina, las cuales mantiene el equilibrio entre cargas positivas y negativas, cuando los cationes Zr⁴⁺ son sustituidos por los cationes de estos óxidos con valencia diferente a la del Zr. La circonia monoclinica cuenta con un número de coordinación de los iones Zr⁴⁺ de 7, es estable a temperatura ambiente debido a que su número de coordinación se ve favorecido por la naturaleza covalente de los enlaces Zr-O. Al incrementar la temperatura, la concentración de vacancias de oxígeno aumenta, para acomodar estas vacancias térmicamente generadas la estructura cambia con un numero de coordinación de 8 (fase tetragonal y cubica). La concentración de vacancias además de producirse a altas temperaturas puede ser generada a bajas temperaturas por otros medios como vacío o por la adición de cationes trivalentes o pentavalentes en la red de la circonia [12].

La estructura regular del dióxido de circonio puede ser modificada para un amplio rango de temperatura. Con el dopaje de la circonia con óxidos de calcio, itrio o magnesio se obtiene la circonia parcialmente estabilizada (PSZ), la cual tiene mayor resistencia y tenacidad. Este proceso forma un material con partículas finas de circonia tetragonal en una red cubica.

1.2 Estudio del óxido de circonio como catalizador

Los catalizadores solidos presentan una gran ventaja sobre los catalizadores líquidos. Generalmente se recuperan casi por completo de los productos de reacción sin alguna operación o con procedimientos bastante sencillos, además su disposición es más sencilla y segura. Los catalizadores solidos se caracterizan en su mayoría por una elevada área superficial y un tamaño de partícula pequeño. Debido a que la desactivación por formación de coque es muy común en catálisis heterogénea, los materiales deben presentar una alta estabilidad térmica que les permita soportar los procesos de reactivación, que consisten en quemar las partículas de coque con aire u oxígeno, evitando que el sólido sufra daños, sinterización y pérdida de área superficial.[1]

Los óxidos metálicos como titanias, circonias y alúminas presentan esencialmente estructuras de redes iónicas, su superficie es una situación de defectos en donde las especies

óxido y centros del metal quedan expuestos y coordinadamente insaturados en la superficie. Estos sitios pueden estar asociados con una elevada energía libre y consecuentemente será muy inestable. En orden de estabilizar la superficie, fenómenos de reconstrucción y reacción con las moléculas del ambiente (agua y CO₂) tomaran lugar reduciendo el número de centros coordinadamente insaturados. Sin embargo, estos centros pueden conservarse o generarse desorbiendo el agua y CO₂ adsorbidos en la superficie, mediante tratamientos de calor. Como resultado, la superficie de los óxidos sólidos puede estar constituida por especies de óxidos actuando como sitios básicos y cationes coordinadamente insaturados o grupos hidroxilos superficiales actuando como sitios ácidos Lewis y Bronsted respectivamente [13]. En la figura 1.2 se muestra el caso de la silica-alúmina, el ion aluminio, el cual es trivalente es sustituido por el ion de silicio, el cual es tetravalente, en una red de óxido de sílice que comprende de tetraedros de sílice, la carga neta negativa debe ser estabilizada por un ion positivo, tal como un protón. Este ion positivo se puede producir por disociación de agua, formando un grupo hidroxilo en el átomo del aluminio. En la estructura resultante, tanto el aluminio como el silicio están tetraédricamente coordinados, creando acidez Brönsted. Si el agua es removida por acción térmica, los sitios ácidos Brönsted se convertirán en sitios ácidos Lewis. Este fenómeno también ocurre en catalizadores similares a base de mezclas de óxidos metálicos.

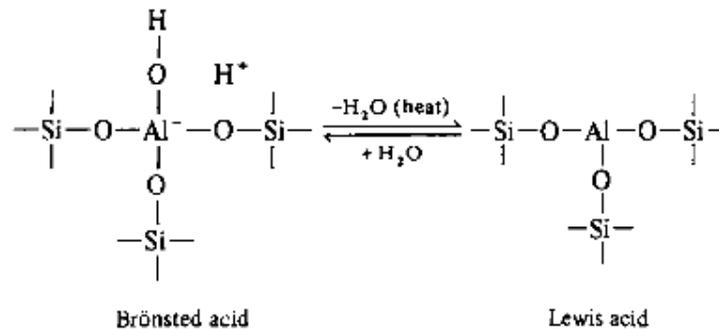


Figura 1.2. Estructuras postuladas de la silica-alúmina que causan acidez Brönsted y Lewis [13].

Los óxidos metálicos son los materiales más ampliamente usados como catalizadores sólidos El óxido de circonio es usado como catalizador o como soporte de catalizadores. Se caracteriza por tener alta resistencia química, es estable a un amplio rango de temperatura,

presenta centros ácidos y básicos, lo que le permite formar parte de procesos catalíticos que requieran propiedades de este tipo.

Un gran número de estudios de caracterización de la circonia pura han mostrado que es un material que posee acidez media del tipo Lewis, una significativa superficie básica y una muy baja acidez del tipo Brønsted [2,93]. Frecuentemente el óxido de circonio preparado como polvo es una mezcla de fases tetragonal y monoclinica y aunque ambas fases poseen sitios ácidos Lewis, la fase tetragonal presenta sitios de mayor fuerza acida.

A pesar de su gran desempeño en procesos catalíticos, presenta como desventaja la disminución del área específica al incrementar la temperatura en un tratamiento térmico, lo que provoca la disminución del volumen del poro. También es susceptible de transformarse de fase tetragonal a monoclinica cuando la temperatura alcanza los 600°C, siendo la fase tetragonal la óptima para aplicaciones en catálisis [8].

La adición de óxidos a la circonia causa el incremento de la superficie específica, estabiliza esta misma a altas temperaturas, mejora las propiedades mecánicas, la actividad y la selectividad, hace posible el control de la acidez y el control de centros activos.

Se ha reportado que la adición de metales como Pt, Pd, Rh, Y, Mg, al ZrO_2 mejora las propiedades del material logrando estabilizar la estructura del material en la fase tetragonal, proporcionando mayor actividad catalítica como consecuencia de la aparición de centros ácidos más fuertes [8].

También se ha estudiado que el óxido de circonio dopado con oxoaniones mejora sus propiedades acidas [14]. La circonia dopada con compuestos como sulfatos fosfatos y heteropoliácidos crea una región deficiente de electrones adicional que puede generar nuevos sitios ácidos e incrementa la fuerza acida Brønsted responsable de mejorar la actividad catalítica en reacciones de isomerización de alcanos [15]. La elevada acidez de sistemas basados en ZrO_2 ha sido explorada en reacciones de importancia industrial como hidratación-deshidratación,

isomerización, oxidación, condensación y conversión por ejemplo de metanol a dimetil-eter [16].

1.3 Síntesis de circonia

1.3.1 Estudios realizados sobre la síntesis de la circonia

La circonia empleada como catalizador o como soporte es efectiva solo cuando el material presenta una alta área superficial específica la cual permanece estable bajo condiciones de proceso. Varios métodos han sido descritos en literatura para obtener elevadas áreas superficiales o circonia a nanoescala usando métodos novedosos de preparación o con la incorporación de ciertos componentes. Métodos hidro-térmicos usando alcóxidos de circonio en solventes orgánicos proporcionan circonias con áreas superficiales de 90-160 m²/g después del tratamiento térmico a 500°C [94].

Chuah y col. [17] estudiaron las condiciones de preparación óptimas de la circonia, reportaron los diferentes parámetros durante la preparación que tienen gran influencia en el área superficial como el tiempo, temperatura de digestión y de calcinación, orden de precipitación, el efecto de la adición de ciertos compuestos. Encontraron que el área superficial del material puede ser mejorada mediante la digestión del precursor, otorgando una conveniente ruta para preparar circonias con una elevada área superficial sin necesidad de ser dopadas. En el estudio proponen que durante la digestión, la estructura del precursor hidróxido cambia. Posteriormente extendieron el estudio al uso de hidróxido de sodio y potasio como agentes precipitantes [18], realizando la precipitación de la circonia hidratada en condiciones alcalinas, así como sometiendo a los materiales a un proceso de digestión durante diferentes intervalos de tiempo. Como resultado se obtuvo que los materiales precipitados con NaOH proporcionaron áreas superficiales más elevadas de hasta 250 m²/g que con la precipitación usando KOH.

Por otra parte, la impregnación de circonia con dopantes aniónicos o catiónicos resulta en una mayor área superficial y estabilidad térmica. Se ha estudiado que la incorporación de óxidos de lantano, magnesio, calcio, níquel, aluminio e Itrio tiene un efecto positivo en la circonia en cuanto al área superficial [19]. Dependiendo de los dopantes es posible incrementar

la estabilidad térmica a una temperatura superior a 900°C. También se ha reportado que aniones como carbonatos, sulfatos y molibdatos pueden estabilizar el área superficial del material. La estabilización de la fase tetragonal por debajo de 1100°C es importante para el uso de la circonia. La fase metaestable de la circonia puede ser observada a baja temperatura cuando ésta se prepara por precipitación con soluciones salinas acuosas o por la descomposición térmica de sales de circonio. También es posible obtener la estructura tetragonal adicionando cationes o aniones a la circonia.

Stichert y col. [20] realizaron un estudio probando circonias sulfatadas en fase monoclinica y fase tetragonal en la reacción de isomerización de n-butano, observaron que a pesar de que la acidez en ambas muestras era similar, el material con estructura tetragonal presentó mayor actividad en reacción, concluyendo que no solo la acidez determina la actividad catalítica de los materiales sino también la estructura cristalina. No obstante, la muestra con estructura monoclinica mostró una actividad catalítica mayor que la descrita en muchas publicaciones.

Una gran cantidad de trabajos sobre el estudio de la circonia se han realizado sintetizando el material por diversos métodos. La precipitación es una de las técnicas más empleadas en un gran número de publicaciones, en donde se utiliza como precursor de circonio el oxiclورو de circonilo ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$) [21, 22,23] y como agente precipitante el amoniaco.

Alternativamente, la estructura porosa del material puede ser estabilizada usando la técnica sol-gel para la síntesis de la circonia. En esta técnica son muchos los parámetros que intervienen, como la composición química de los reactantes, la temperatura y tiempo en las etapas de condensación e hidrolisis y que determinan las características de la circonia. Con la ruta sol-gel se obtienen materiales de elevada área superficial, además es posible obtener un grado de pureza superior, ya que, a diferencia de los métodos comunes de preparación este no involucra la precipitación de sales como nitratos y cloruros que posteriormente deben ser removidos.

1.3.2 Método sol-gel

El proceso sol-gel se clasifica dentro de los llamados procedimientos suaves de síntesis de materiales, muchas veces con base de óxidos metálicos. La obtención de materiales óxidos se lleva a cabo por medio de la preparación de un sol, la gelación del sol y la eliminación del solvente.

Un sol es una dispersión de partículas coloidales sólidas con tamaño inferior a 100 nm en una fase líquida. Un gel es un sólido consistente de dos fases, en donde la fase sólida forma una red que atrapa e inmoviliza a la parte líquida. El crecimiento de las partículas se puede llevar a cabo por difusión entre las fronteras al formar aglomerados. Las condiciones en la superficie o en la frontera entre partículas determinará el proceso de difusión de moléculas o átomos.

Durante la etapa inicial (pre-gelación), ocurren las principales reacciones involucradas en el proceso, los reactantes (alcóxidos y el metal precursor) se hidrolizan y se condensan para formar un gel. La hidrólisis ocurre cuando el agua o una solución de agua/alcohol se adiciona al alcóxido metálico, el cual generalmente se disuelve en alcohol o en algún otro solvente apropiado formando así, especies sumamente reactivas. Esta va seguida de una reacción de condensación o polimerización de estas especies mediante los mecanismos en competencia de alcoxolación, oxolación y olación para formar el gel [24].

Las reacciones de hidrólisis y de condensación del precursor orgánico ocurren simultáneamente y generalmente no llegan a completarse, esto se observa en la figura 1.3. Las condiciones como lo son la temperatura así como, las velocidades relativas de hidrólisis y condensación, en las cuales ocurre la reacción de gelación son importantes, ya que determinan la estructura y la textura del producto final.

El tiempo entre la formación del gel y el secado es conocido como añejamiento, siendo éste también un parámetro importante, en este paso se lleva a cabo el crecimiento del clúster que al unirse a otros forman el gel. Éste gel no es estático durante el añejamiento ya que continúan ocurriendo simultáneamente las reacciones de hidrólisis y condensación, las cuales

endurecen y contraen la estructura polimérica. Además ocurre una remoción del solvente a causa del encogimiento del gel y también puede ocurrir una disolución y re-precipitación de partículas. Estos fenómenos también afectan a las propiedades químicas y estructurales del gel.

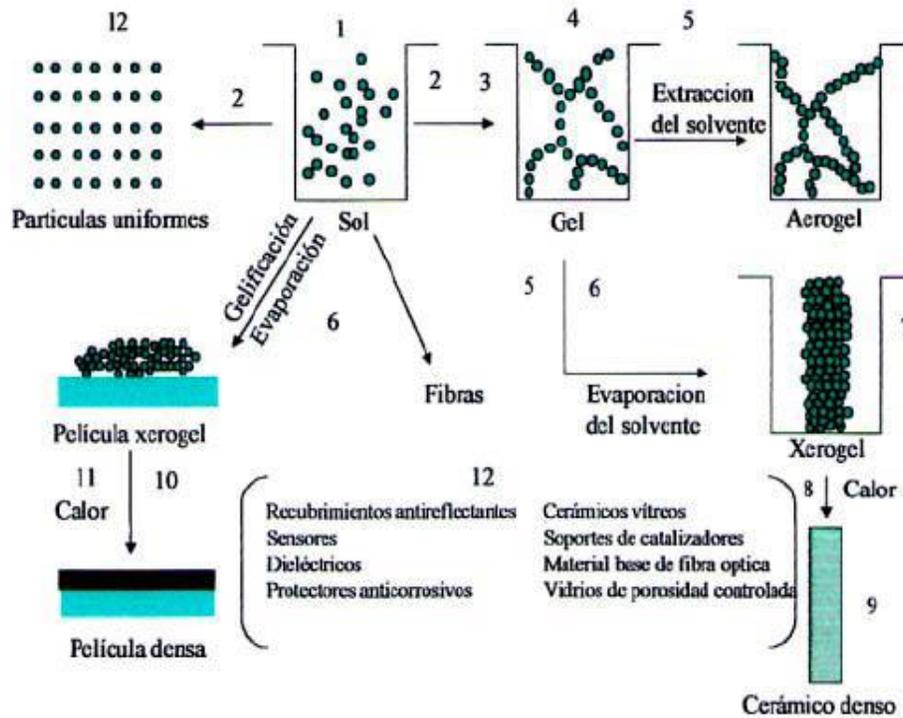


Figura 1.3. Etapas del proceso Sol-Gel: 1) Hidrolisis, 2) Condensación, formación y estabilización del gel, 3) Crecimiento del clúster, 4) Reacciones químicas, 5-6) Secado y evaporación del gel, 7) Obtención de aerogeles o xerogeles, 8) Sinterizado viscoso, 9) Formación de un cerámico, 10-11) Formación de una película densa, 12) Obtención de diversos materiales [25].

En la etapa de postgelación los cambios que ocurren durante el secado y la calcinación del gel incluyen la desorción de agua, la evaporación del solvente, la desorción de residuos orgánicos, reacciones de deshidroxilación y cambios estructurales. La evaporación del solvente durante el secado conduce a la formación de fuerzas capilares, las cuales se originan por la diferencia de energía entre las fases del sólido-vapor y el sólido-líquido, se obtienen geles secos llamados aerogeles o xerogeles. La adición de dopantes se suele llevar a cabo una vez que el material fue secado y se obtuvo un hidróxido. Por último se calcina para obtener un óxido metálico.

1.4 Circonia sulfatada

Las propiedades de la circonia sulfatada fueron primeramente descritas por Holm y Bailey en 1962 [20], sin embargo a partir de que Arata y col. [26,27] reportaron la actividad de la circonia sulfatada en la reacción de n-butano a temperatura ambiente, siendo considerada como un sólido superácido, sus propiedades y potencial uso como catalizador ácido han sido estudiados y extensamente discutidas.

Los oxoaniones como sulfatos y tungstos producen una promoción textural de la circonia y el catalizador presenta una formación preferencial hacia la estructura tetragonal, mientras que la resistencia a la sinterización y área superficial específica es más elevada comparada con la circonia pura después de calcinar a altas temperaturas. Esto es cierto siempre y cuando la calcinación no produzca la descomposición de la capa de oxoanión adsorbida. A temperaturas mayores de 650-700°C las especies de sulfatos se descomponen y la circonia sinteriza rápidamente a la forma monoclinica. La sinterización disminuye el área superficial específica disponible. Para $\text{SO}_4^{2-}\text{-ZrO}_2$ la calcinación a 600-650°C genera catalizadores de 100-120m²/g. una elevada área específica se traduce en una elevada actividad catalítica por unidad de volumen [28].

La circonia sulfatada es más activa que las zeolitas para reacciones de isomerización y alquilación a bajas temperaturas. Sin embargo, posee menos resistencia a la desactivación, por esta razón se ha estudiado la modificación del catalizador con varios metales de transición como Pt, Pd, Ir, Fe y Mn. [29].

La circonia sulfatada ya ha sido empleada en aplicación industrial para procesos de isomerización de parafinas C4-C6 y es comercializada por ejemplo por Süd Chemie (HYSOPAR-SA catalysts) usando platino como promotor en su composición y estructura. Este material trabaja a temperaturas intermedias (180-210°C), entre los de la competencia, alúmina clorada y zeolitas similares a catalizadores $\text{WO}_3\text{-ZrO}_2$, con actividad comparable y posible regeneración.

A consecuencia de la desventaja que presenta la circonia sulfatada al perder las especies sulfatos durante tratamientos térmicos así como la desactivación durante la reacción catalítica se brindó un mayor interés en el óxido de tungsteno soportado en circonia. Arata y col. [30] concluyeron que los sitios superácidos de la circonia tungstada se producen por la interacción entre WO_3 y ZrO_2 cuando este último óxido cristaliza de la forma amorfa a forma tetragonal.

1.5 Circonia tungstada

La circonia tungstada es mayormente investigada por su actividad en la reacción de isomerización esquelética de parafinas, adicionalmente el óxido de tungsteno puede ser usado como precursor en procesos de hidrodesulfuración e hidrotratamiento, WO_3 sobre titania es un catalizador activo para la reducción de NO_x por amonía y se usa industrialmente como soporte para catalizadores SCR basado en vanadia. El óxido de tungsteno soportado en titania-circonia ha sido empleado como catalizador para la descomposición de clorofluorocarbonos.

El carácter ácido de las circonias tungstadas ha sido analizado por adsorción de bases como piridina, 2,6-dimetilpiridina y CO (a baja temperatura), los resultados demuestran la presencia de ambos sitios ácidos; Lewis y Bronsted [3]. La presencia de especies wolframato causa el incremento de la fuerza ácida Lewis, la desaparición de aniones en la superficie que actúan como sitios básicos y la aparición de una fuerte acidez bronsted.

Se han realizado pruebas catalíticas empleando circonias tungstadas conteniendo Pt, la isomerización de n-butano, n-pentano, y n-heptano muestran una elevada actividad bajo condiciones medias, así como altas selectividades a la formación de iso-alcanos, aunque para ello se requieren temperaturas más altas comparada con las empleadas al utilizar circonias sulfatadas [3].

Una extensa investigación sobre la estructura superficial de la circonia tungstada ha mostrado que las especies de tungsteno estabilizan la circonia cristalina en la fase tetragonal y previene la sinterización. La naturaleza de la especie WO_x esparcidas sobre la superficie de ZrO_2 es una cuestión controversial. A bajo contenido de tungsteno está presente como tungstato monomérico tetrahédrico u octahédrico distorsionado, especies oligoméricas y poliméricas se

forman con el incremento en la concentración de tungsteno y coexisten con el óxido cristalino WO_3 a altas concentraciones. La naturaleza de dichas especies de tungstato gobierna las propiedades acidas de los sólidos. La carga de tungsteno consume los sitios ácidos Lewis de la circonia, los grupos politungstos son asociados con los sitios ácidos Bronsted. Sin embargo el origen de la acidez está aún bajo debate [31].

El procedimiento para la preparación de Pt/WO_3-ZrO_2 usualmente comienza con la síntesis de $ZrO(OH)_2$ amorfo el cual es impregnado con tungstato de amonio seguido de la calcinación del sólido, o el $ZrOCl_2$ es co-precipitado con un compuesto de tungsteno. La presencia de tungsteno permite la formación de la fase tetragonal de la circonia y calcinada a altas temperaturas (700-800°C) proporciona un sólido catalítico de elevada acidez [32].

Al estudiar el desempeño catalítico de circonias modificados en reacciones de esterificación y transesterificación [33] se observó que la circonia modificada con azufre presenta una actividad más elevada comparada con las modificadas con tungsteno o con óxido de titanio, sin embargo presenta una pérdida significativa de azufre y disminución de actividad catalítica, mientras que el óxido modificado con tungsteno presenta mayor estabilidad térmica y resulta ser el más adecuado para ser sometido a procesos de regeneración.

Por su parte el estudio de circonia tungstada soportada en sílica realizado por Busto y col. [34] mostró que los materiales cristalizan mayormente en fase tetragonal y muestran actividad en la reacción de 1-buteno, sin embargo la adición de tungsteno a la circonia soportada en cantidades mayores de 7.5 % produce la segregación de la fase WO_3 que bloquean los poros y provoca la disminución del área disponible y como consecuencia disminuye la actividad catalítica.

1.6 Circonia modificada con boro

Como ya se ha mencionado, la modificación del óxido de circonio con aniones, permite mejorar ciertas propiedades del material como el área superficial y acidez. La adición de iones borato a la circonia ha sido muy poco estudiada, sin embargo algunos estudios han demostrado

que puede conferir una elevada actividad catalítica al material para poder ser aplicado en diversas reacciones orgánicas.

Xu y col. [35] encontraron que boria soportada en circonia (B_2O_3/ZrO_2) muestra mayor actividad para la síntesis de ϵ -caprolactama a partir del reordenamiento de Beckmann de oxima ciclohexanona, comparado con catalizadores de circonias dopadas con metales alcalinos, halógenos y iones sulfatos y fosfatos. El material ZrO_2 se obtuvo por precipitación de cloruro de circonilo con NH_4OH controlando el pH final en 10, posteriormente se calcinó a $500^\circ C$ por 8 h y se impregnó por humedad incipiente con una solución de ácido bórico. La reacción se llevó a cabo a $300-320^\circ C$ y se encontró que el aumento en la concentración de óxido de boro incrementa la selectividad a lactama y la concentración de sitios ácidos de fuerza media. También concluyeron que el contenido óptimo de óxido de boro fue 10% B_2O_3 , y que la mejor actividad del catalizador se debe a las especies de boro dispersas en el material, principalmente de estructura trigonal BO_3 .

El estudio de la circonia boratada usada como catalizador ácido en la reacción entre anisol y cloruro de benzoilo para producir 4 y 2-metoxibenzofenona (MBP) realizada por Patil y col. [6], muestra que el sólido B_2O_3/ZrO_2 con 30% mol de óxido de boro, preparado por método de precipitación y calcinado a $500^\circ C$ es un eficiente catalizador para esta reacción. El material tuvo un máximo de conversión de anisol de 91% y selectividades de 93 y 3% a 4-MBP y 2-MBP respectivamente. El material mostró una actividad comparable a la de catalizadores convencionales como zeolita H-beta, circonia sulfatada y $AlCl_3$, y su actividad fue constante después de tres ciclos de reacción. A pesar de que su acidez es inferior comparado con la circonia sulfatada, además de que requiere temperaturas más elevadas de reacción, el catalizador B_2O_3/ZrO_2 presenta como gran ventaja una mayor vida útil.

Malshe y col. [5] estudiaron el comportamiento de la circonia boratada en la reacción de metilación de fenol para obtener o-cresol y 2,6-xilenol. Se sintetizó el hidróxido de circonio mediante el método de precipitación y se impregno con ácido bórico adicionando diferentes concentraciones (5-30% mol de B_2O_3). Los materiales se calcinaron a diferentes temperaturas en el rango de $500-750^\circ C$. La circonia adquirió la fase cristalina cubica después de adicionar

B_2O_3 y fue estable hasta una temperatura de $650^\circ C$. El material con 5% mol de B_2O_3 mostro la mayor actividad catalítica, y una alta estabilidad al no desactivarse después de 150 h de reacción.

Otros autores han reportado el uso de circonia boratada en reacciones como transesterificación de β -cetoesteres, reacción Knoevenagel entre benzaldehído y malononitrilo e hidrogenación parcial de benceno [5, 36, 37], demostrando que la circonia impregnada con ácido bórico presenta un buen comportamiento catalítico debido a la acidez de fuerza media a fuerte que el material presenta.

El óxido de circonio modificado con boro y tungsteno simultáneamente es un material del que se tiene poca información, Osiglio y col. [39, 4] han llevado a cabo algunos trabajos en donde evalúan este tipo de materiales.

En un estudio donde se preparó óxido de circonio modificado con boro empleando diferentes condiciones de preparación [4] los materiales mostraron características amorfas y fuerte acidez, la adición de boro mejoró la estabilidad del óxido hidratado. Se estudiaron los catalizadores en la reacción de acetilación de alcoholes empleando ácido acético como agente acilante y tolueno como solvente. El mejor rendimiento se logró empleando el catalizador con la más alta concentración del precursor óxido ($0.56 \text{ mmoles Zr/cm}^3$), una concentración intermedia de boro (15 g B_2O_3 /100 g soporte) y una temperatura de calcinación relativamente baja ($320^\circ C$).

Posteriormente en otro estudio [39], fueron preparadas muestras de circonia boratada modificada con tungsteno. Estos materiales se prepararon mediante impregnación de ácido bórico por método micelar para obtener circonia boratada y posteriormente impregnarla con solución de metatungstato de amonio. Los sólidos cuyo contenido era únicamente boro mostraron características amorfas y una fuerte acidez, mientras que aquellos con contenido de tungsteno únicamente, mostraron una mayor acidez y la presencia de fase cristalina. El área específica de los materiales disminuyó al adicionar tungsteno a la circonia boratada y al ser probados en la reacción de acetilación de 2- fenoxietanol, se observó un mayor rendimiento por

parte de la circonia boratada modificada con tungsteno, lo cual es relacionado con la fuerte acidez del catalizador.

En un estudio reciente, la circonia se modificó con ácido bórico y/o ácido tungstofosfórico (TPA) calcinado a 320°C y fue usado como catalizador en la producción de acetatos a partir de alcoholes y fenoles [40]. Durante la síntesis del material fue añadido poli etilenglicol como agente formador de poro. Las circonias boratadas, las circonias modificadas con TPA y las circonias dopadas con ambos, boro y TPA, resultaron ser materiales amorfos mesoporosos con sitios ácidos muy fuertes y área superficial específica alrededor de 200, 100 y 150 m²/g respectivamente. Las muestras boratadas o modificadas con TPA dieron una alta selectividad en la esterificación del 2-fenil, etanol con ácido acético, mientras que las muestras modificadas con ambos ácidos (ácido bórico y ácido tungstofosfórico) proporcionaron baja selectividad.

1.7 Aplicación de la Catálisis Heterogénea para la obtención de combustibles alternos

En las últimas décadas, se ha manifestado cierta preocupación debido a las alteraciones climáticas que han causado las emisiones de gases de efecto invernadero emitidos por el consumo masivo de combustibles derivados del petróleo como la gasolina y el diésel, lo cual desencadena el calentamiento global del planeta. El uso de combustibles fósiles genera grandes cantidades de gases contaminantes como monóxido de carbono, dióxido de carbono, NO_x y SO_x que han causado daños en el planeta y se ha convertido en una de las mayores preocupaciones de la humanidad.

Además de los problemas ambientales, la fluctuación de los precios de los combustibles y las crecientes teorías y advertencias sobre la disminución de las reservas de petróleo ha ocasionado la necesidad de desarrollar energías renovables alternas. Es por esto que se ha considerado la reformulación de combustibles diésel, algunos ejemplos incluyen la reducción del contenido de azufre, la adición de compuestos oxigenados, la producción de biodiesel y el uso de combustibles alternos. Estos últimos dos han sido objeto de gran interés en los recientes

estudios científicos. El biodiesel es considerado una alternativa muy prometedora debido a su naturaleza renovable, baja toxicidad y bio-degradabilidad. El biodiesel comprende esteres monoalquilo de largas cadenas de ácidos grasos, se produce a partir de la trans-esterificación de diferentes tipos de aceites como los aceites vegetales (soya, palma, girasol, etc.), grasa animal, y aceite de cocina reutilizado. Estos aceites se hacen reaccionar con un alcohol (metanol o etanol) para formar los esteres de los ácidos grasos predominante en el aceite [41]. La presencia de más de 10% de oxígeno en el biodiesel puede acelerar la velocidad de combustión y minimizar la producción de contaminantes tal como el monóxido de carbono e hidrocarburos aromáticos poli cíclicos. Otras ventajas del biodiesel es su mínima concentración de compuestos de azufre, mejor eficacia de lubricación y número de cetano superior. Como desventaja presenta que la temperatura dentro de los cilindros del motor se eleva debido a la combustión mejorada del combustible.

Por otra parte el uso de Dimetil éter como combustible alternativo ha sido investigado y varias compañías de autos han desarrollado máquinas a base de DME y tecnologías relacionadas [45]. El DME (CH_3OCH_3) puede ser empleado como propelente en formulaciones de aerosol, y como precursor en la síntesis de compuestos orgánicos como dimetil sulfato, acetato de metilo, olefinas ligeras y como combustible alternativo ambientalmente benigno. Tiene un número de cetano y temperatura de ignición similar al diésel y genera una baja concentración de NO_x , humo y ruido de motor comparado con los motores convencionales de diésel, además posee una baja corrosividad, toxicidad y potencial cancerígeno, cuenta con una elevada densidad energética, convirtiéndolo en una alternativa interesante para sustituir combustibles convencionales.

El DME puede producirse a partir de la deshidratación de dos moléculas de metanol sobre catalizadores ácidos tal como se describe en la siguiente ecuación:



Tanto sitios ácidos Lewis como Brønsted pueden catalizar la reacción de metanol a DME. Los materiales catalíticos como sílica alúmina, γ -alúmina y diferentes tipos de zeolitas muestran un buen comportamiento en cuanto conversión y selectividad. Los estudios sobre la obtención de

DME primeramente se centraron primeramente en el uso de γ -alúmina en un rango de temperatura de 200-300° C, sin embargo la presencia de agua como producto de reacción actúa desactivando al material por el bloqueo de los sitios activos por las moléculas de agua. Al estudiar el uso de zeolitas como alternativa, estas mostraron una mayor estabilidad a la presencia de agua y buena conversión y selectividad, sin embargo, la acidez de estos materiales puede promover otras reacciones y generar productos no deseados como hidrocarburos y depósitos de carbón. Las resinas de intercambio iónico es otro de los materiales estudiados que ha mostrado presentar actividad catalítica a bajas temperaturas, lo cual resulta idóneo para la reacción de deshidratación de metanol a DME, ya que a bajas temperaturas se evita la formación de productos subsecuentes (olefinas e hidrocarburos). Para la elección final del catalizador se deberá considerar la combinación de fuerza acida, cantidad de sitios ácidos, resistencia a la presencia de agua y productos secundarios, además de factores como la estabilidad térmica y mecánica, distribución y tamaño de poro y costo. [45].

Además del proceso empleado para la producción de DME (MTD- Metanol a DME), la reacción de deshidratación de metanol también es empleada en el proceso de obtención de Olefinas e hidrocarburos [7]. El DME es el primer producto en la conversión de metanol, posteriormente este se deshidrata para formar etileno o propileno, estas olefinas de bajo peso molecular son de las materias primas de mayor importancia en la industria petroquímica. Se emplean para la producción de plásticos, elastómeros, textiles y variedad de químicos. La producción mundial de etileno y propileno es de más de 140 y 90 millones de toneladas al año, respectivamente y se estima que la demanda de estos compuestos crecerá [46]. Actualmente, el etileno y propileno en su mayoría es producido por craqueo de hidrocarburos derivados de nafta o gas natural [47].

Sin embargo, la producción de dichas olefinas mediante otras rutas ha ganado considerable atención a consecuencia de la alta demanda y el agotamiento en las reservas del petróleo. La conversión catalítica de metanol, bioetanol o mezclas de alcoholes a olefinas y químicos de alto valor ha sido estudiada durante los últimos años. Se ha reportado el uso de catalizadores microporosos tal como zeolitas, sílica alúmina, sílica alumino fosfatos (SAPO) y

catalizadores basados en alúmina logrando obtener altas conversiones y selectividad a valores medios de temperatura [47].

El estudio de catalizadores para ser aplicados en reacciones de transformación de metanol ha sido bastante reportado, sin embargo aún se encuentra en desarrollo debido a que los materiales catalíticos deben contar con propiedades específicas para lograr obtener el producto deseado.

1.8 Descomposición de celulosa

La celulosa es la fuente más abundante de biomasa, es el tercer recurso energético disponible después del carbón y petróleo. Está compuesta de carbón, oxígeno e hidrógeno y ha recibido una gran atención como alternativa renovable para combustibles fósiles. La conversión de biomasa da como resultado la formación de una gran cantidad de compuestos de alto valor como polioles, etilenglicol (EG), 1,2-propilenglicol, así como alcoholes (etanol y metanol).

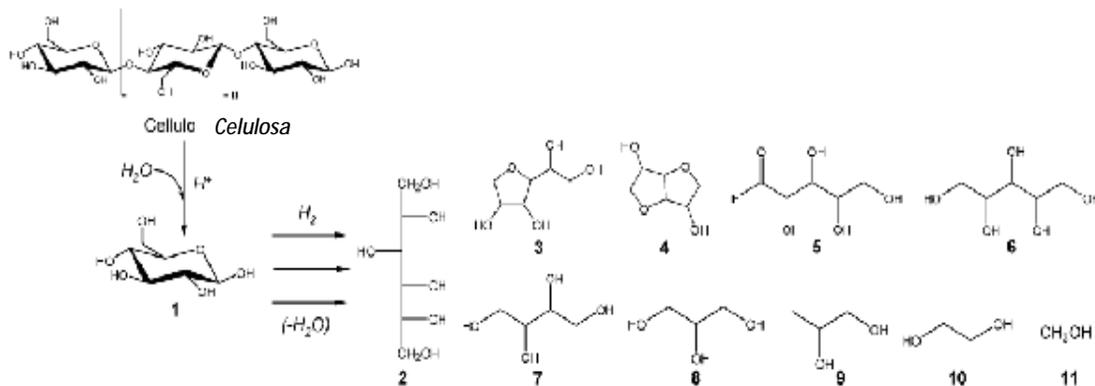


Figura 1.4. Esquema de reacción de hidrogenólisis de celulosa. Productos: glucosa 1, sorbitol 2, sorbitán 3, isosorbida 4, xilosa 5, xilitol 6, eritritol 7, glicerol 8, propanodiol 9, etanodiol 10, metanol 11 [78].

La conversión de celulosa involucra la hidrólisis ácida de celulosa a azúcar y la subsecuente hidrogenación o hidrogenólisis, métodos convencionales también incluyen la sacarificación enzimática, pero solo es usado a pequeña escala debido a varios problemas que

se presentan. En algunos estudios se ha logrado llevar a cabo la conversión de la celulosa, aún existen muchos desafíos, principalmente por la compleja estructura cristalina que la celulosa posee. En orden de facilitar la conversión, el manejo de la celulosa en su forma no cristalina la hará más reactiva. Los tratamientos ácidos son los más usados para lograr el mejor manejo de la celulosa, sin embargo, estos causan corrosión y toxicidad y es por ello que tratamientos empleando catalizadores heterogéneos resultan más factibles desde el punto de vista económico y ambiental. Materiales heteropoliácidos han demostrado ser bastante efectivos en catálisis ácida logrando convertir la celulosa en glucosa, también muestran actividad para la ruptura de enlaces C-C, sin embargo estos materiales tienen un elevado costo [80]. La búsqueda de materiales catalíticos que permitan llevar a cabo la descomposición de celulosa ha recibido gran atención debido a los numerosos compuestos que se obtienen en el proceso, la complejidad de este y las ventajas ambientales que representa.

El óxido de circonio ha sido extensamente estudiado en literatura debido a que es un material bastante prometedor para ser usado como catalizador, posee alta estabilidad química y térmica, además presenta un carácter ácido-básico. Mediante la adición de modificadores a la circonia es posible promover la acidez del material. La incorporación de oxoaniones en el óxido estabilizan la fase tetragonal de la circonia y mejora sus propiedades ácidas. De acuerdo a estas bases descritas en este capítulo, en este trabajo se estudia el óxido de circonio modificado con boro y tungsteno. En literatura se ha reportado varios métodos de síntesis y técnicas de caracterización del material, que incluyen análisis de espectroscopia para la determinación de composición química y naturaleza ácida, difracción de rayos x, análisis térmico y reacciones de caracterización. Como método de síntesis, la técnica sol-gel permite la obtención de materiales de alta pureza. La preparación de catalizadores sólidos con elevada acidez, resistencia térmica y área específica puede hacer posible la obtención de productos químicos de alto valor mediante reacciones de relevancia industrial, como la descomposición de alcoholes de cadena corta para producir olefinas, la síntesis de dimetil éter a partir de metanol y la descomposición de celulosa, considerada una fuente renovable de energía y productos químicos.

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1 Síntesis de materiales

La síntesis de los óxidos de circonio se realizó siguiendo la técnica sol-gel, la modificación del hidróxido de circonio se llevó a cabo por dispersión ultrasónica. Los reactivos empleados para ambos procesos son los siguientes:

2.1.1 Preparación de óxido de circonio

La preparación del material ZrO_2 , se realizó mediante el proceso sol-gel, utilizando como precursor metálico propóxido de circonio IV ($Zr(OCH_2CH_2CH_3)_4$) al 70% de pureza en 1-propanol Sigma-Aldrich, además de 1-propanol ($CH_3CH_2CH_2OH$, 99.7% Sigma-Aldrich) como solvente. Se emplearon las relaciones molares alcohol/alcóxido=12 y agua/alcóxido=8. Con el objetivo de mantener los reactivos en una atmosfera inerte, estos se pesaron y se añadieron a un reactor de vidrio de tres bocas y enchaquetado, dentro de una cámara de atmósfera inerte. El reactor fue sellado y la mezcla fue sometida a agitación vigorosa, controlando la temperatura a 65 °C durante una hora.

Posteriormente, en la etapa de hidrólisis se adicionó una mezcla de alcohol/agua a velocidad de flujo de 2ml/min por medio de una bomba peristáltica Easy Load Modelo 7518-00. La mezcla siguió en agitación por dos horas más para finalizar la reacción. El gel resultante se dejó en añejamiento por un periodo de 72 horas, para después ser sometido a secado a 105° C por 24 horas obteniéndose un hidróxido metálico $[Zr(OH)_4]$.

Se sometió el hidróxido de circonio a un tratamiento de pre-calcinación en una mufla programando el ascenso de temperatura a una velocidad de 10°C/min hasta alcanzar 600°C de temperatura por 3 h, posteriormente se llevó a cabo la calcinación en un horno a atmósfera dinámica bajo flujo de aire, programando el ascenso de temperatura de 10°C/min hasta alcanzar la misma temperatura de 600°C por 3 h, obteniéndose así el ZrO_2 . En la figura 2.1 se esquematiza el proceso de preparación del ZrO_2 .

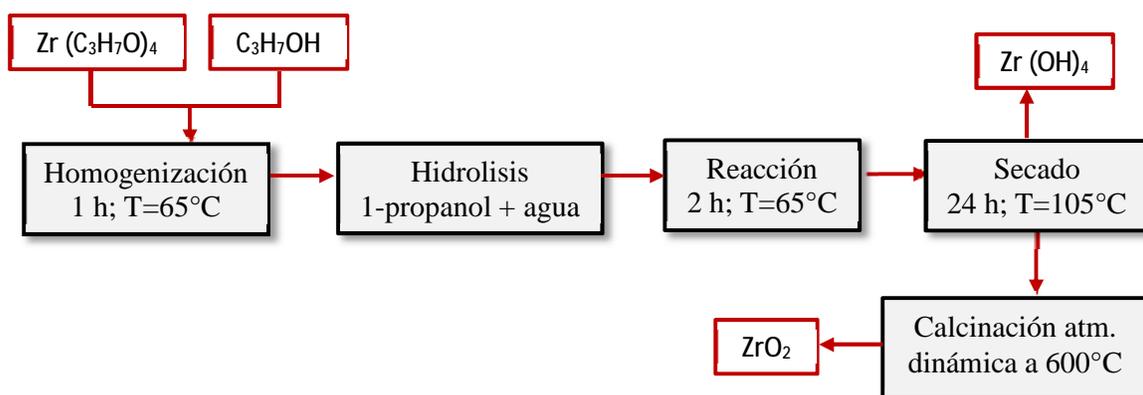


Figura 2.1. Esquema de la síntesis de óxido de circonio

2.1.2 Preparación de óxido de circonio modificado con boro

La modificación del óxido de circonio se realizó por dispersión ultrasónica empleando el precursor $Zr(OH)_4$ y como fuente de boro el ácido bórico (H_3BO_4 , 99.5%, Técnica Química) variando la concentración de boro para obtener B/ZrO_2 con 3.0, 4.0 y 5.0 % en peso teórico de boro. Se agitó la mezcla de $Zr(OH)_4$ con H_3BO_4 en un baño de ultrasonido Crest Ultrasonics modelo CP1200D, por 30 min a potencia sónica y 30 min más a potencia sónica 4 realizando la impregnación de boro al precursor de circonio por un tiempo total de una hora a cada muestra.

Posteriormente el material fue secado bajo las mismas condiciones a las que se obtuvo el hidróxido puro (105°C por 24h) y por último se realizó la pre-calcinación y la calcinación siguiendo el mismo tratamiento que el óxido puro. Los materiales obtenidos se nombraron ZrO_2 , $3B/ZrO_2$, $4B/ZrO_2$ y $5B/ZrO_2$.

2.1.3 Preparación de óxido de circonio modificado con tungsteno

La modificación del óxido de circonio con tungsteno se realizó siguiendo el mismo procedimiento que el realizado al modificar el óxido con boro. Se usó el precursor $Zr(OH)_4$ y como fuente de tungsteno el metatungstato de amonio MTA, $(NH_4)_6H_2W_{12}O_{40} \cdot xH_2O$, 66.5%, Aldrich, adicionando metatungstato para obtener una concentración de 3% en peso teórico de

tungsteno. El material se secó a 105°C por 24 h y se sometió al tratamiento de pre-calcinación y calcinación anteriormente descrito. El óxido obtenido se nombró 3W/ZrO₂.

La preparación del material impregnado con ambos modificadores; boro y tungsteno, se realizó adicionando primeramente una concentración de 3% en peso de boro, siguiendo el mismo método y condiciones de impregnación por dispersión ultrasónica anteriormente descritas. El hidróxido 3B/Zr(OH)₄ se secó a 105°C por 24 h y posteriormente se realizó la impregnación de 3% en peso de tungsteno empleando el MTA. Después de la dispersión ultrasónica de tungsteno en el precursor de óxido de circonio, el material paso nuevamente por el procedimiento de secado y finalmente se calcinó siguiendo el mismo tratamiento térmico que el resto de los materiales (Ver figura 2.2). El material obtenido se nombró 3W-3B/ZrO₂.

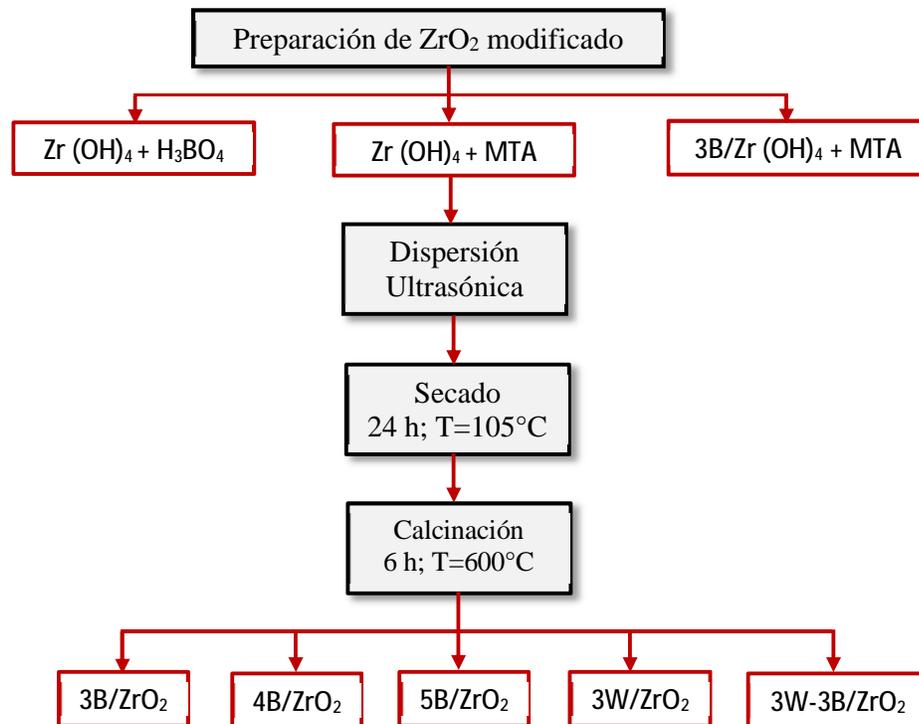


Figura 2.2. Esquema de la preparación de ZrO₂ modificado

2.2 Caracterización de los materiales

Los materiales sintetizados fueron caracterizados mediante diferentes técnicas de análisis con el objetivo de conocer sus propiedades estructurales, naturaleza ácido-base, composición química y morfología. Mediante el análisis de los materiales se pretende estudiar el efecto que tuvo la modificación del óxido de circonio. A continuación, se describe brevemente cada una de las técnicas aplicadas indicando las condiciones a las que se llevó a cabo cada análisis.

2.2.1. Análisis térmicos

Un análisis térmico comprende el estudio de las propiedades de un material cuando es sometido a un calentamiento a altas temperaturas. Por lo regular, la sustancia se somete a un programa de temperatura controlada durante el análisis. Las principales técnicas empleadas para la medición de las propiedades del material de acuerdo al tiempo y temperatura son:

- Diferencia de temperatura >>> Análisis térmico diferencial
- Variación de flujo de calor >>> Calorimetría diferencial de barrido
- Variación de calor >>> Calorimetría
- Cambio de masa >>> Termogravimetría

El perfil termogravimétrico (TG) indica el cambio de masa que sufre la muestra al ser calentada. La información que proporciona es cuantitativa, entre las aplicaciones más importantes están el análisis de composición y perfiles de descomposición de sistemas con múltiples componentes [57]. En la figura 2.3 se muestra el termograma que se obtuvo al aumentar la temperatura de $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ puro a una tasa de $5^\circ\text{C}/\text{min}$, las regiones horizontales corresponden a las regiones a las que los compuestos de calcio permanecen estables.

El perfil térmico diferencial mide la diferencia de temperatura entre la muestra analizada y un material de referencia, ambos sometidos al mismo proceso de calentamiento. La temperatura de la muestra que se encuentra bajo investigación sigue el mismo perfil de

calentamiento hasta que esta alcanza una transición térmica y la temperatura cambia, por medición entre la temperatura de la muestra y el material de referencia se obtiene el termograma, el cual describe los cambios o procesos que ocurren en la muestra estudiada [50].

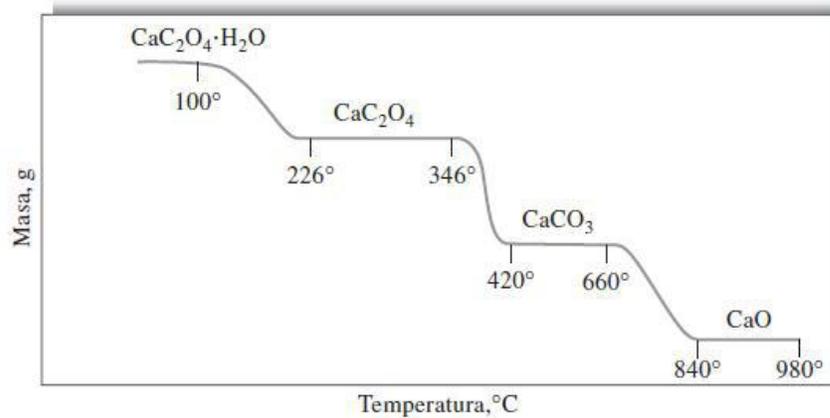


Figura 2.3. Termograma de la descomposición de $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en atmósfera inerte [57]

La técnica de análisis térmico diferencial proporciona información del tipo de transición que ocurre en el material, la cual puede ser endotérmica o exotérmica. La transformación endotérmica produce una disminución de temperatura, por lo que ΔT es negativo, en una transformación exotérmica ocurre un aumento de temperatura y su ΔT es positivo. El termograma del análisis térmico diferencial permite identificar de manera clara los tipos de transformaciones que ocurren en la muestra estudiada, de acuerdo a los picos que genera. Esta técnica se utiliza en el estudio de polímeros, materiales cerámicos y metales. En catalizadores sirve para evaluar el proceso que siguen al descomponerse. De acuerdo a las señales generadas es posible conocer las transformaciones:

Señales endotérmicas: fusión, evaporación, sublimación, deshidratación, deshidroxilación, desorción y pirolisis.

Señales exotérmicas: cristalización, adsorción, oxidación, combustión, hidrogenación y descomposición.

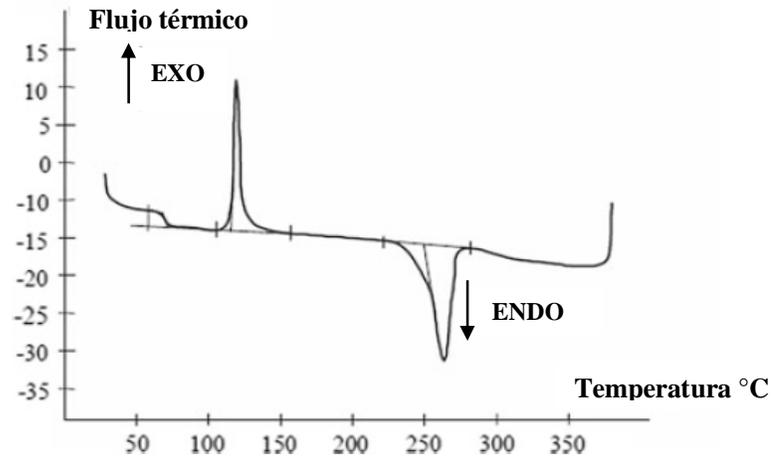


Figura 2.4. Termograma térmico diferencial [50]

La calorimetría diferencial de barrido DSC-por sus siglas en inglés, es el método de análisis térmico más usado por su rapidez, sencillez y disponibilidad. En este la muestra y la referencia se colocan en recipientes especiales en el instrumento. Los calentadores suben la temperatura a una tasa específica o bien, mantienen la calorimetría a una temperatura determinada. El instrumento mide la diferencia en el flujo de calor entre la muestra y la referencia.

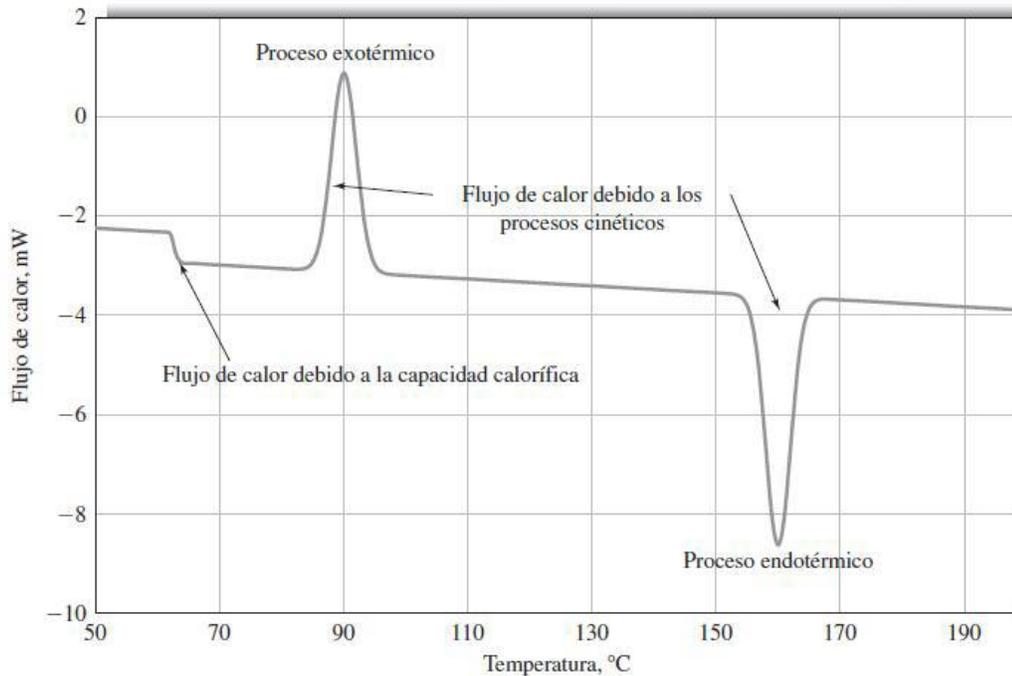


Figura 2.5. Termograma DSC característico para un material polimérico [57].

La diferencia entre la calorimetría de barrido diferencial y el análisis térmico diferencial es que la primera es un método calorimétrico en el que se miden diferencias de energía, en la segunda se registran diferencias de temperatura. Los programas de temperatura para los dos métodos son similares, sin embargo la técnica DSC es una técnica cuantitativa a diferencial del análisis térmico diferencial. En la figura 2.5 se observa el perfil DSC típico de un material polimérico. Un incremento en el flujo de calor evidencia un proceso exotérmico y una disminución indica un proceso endotérmico.

En este trabajo los materiales fueron caracterizados por medio de análisis térmicos con la finalidad de estudiar la descomposición de los sólidos catalíticos. Se emplearon las señales de análisis TGA y DSC, usando un equipo analizador térmico TA Instruments SDT Q600 DSC-TGA. Las muestras (hidróxido de circonio puro y modificado) se analizaron en el intervalo de temperatura ambiente hasta 900°C, con una velocidad de calentamiento de 10°C/min, bajo flujo de aire y mg de 10 ± 2 .

2.2.2 Difracción de rayos X

La técnica de difracción de rayos X es un método de alta tecnología, no destructivo y efectivo para determinar las fases presentes en polvos policristalinos desconocidos. Se basa en el análisis de la radiación difractada por un sólido sobre el cual se incide con un haz monocromático de rayos X con un ángulo variable. La interacción de la radiación con la materia ocurre cuando fotones del haz incidente son desviados sin pérdida de energía, estos constituyen la radiación dispersada que cuenta con la misma longitud de onda que la radiación incidente, lo que origina el fenómeno de difracción. Dos conjuntos de longitud de onda generadas por fuentes puntuales interferirán constructivamente con la materia, si esas dos ondas están en fase. Si esas dos fuentes puntuales son átomos y la distancia entre ellos es d , entonces el ángulo en que las ondas interferirán constructivamente es θ . Como resultado la longitud de onda será igual a $\lambda = 2d \sin \theta$, conocida como la **Ley de Bragg**. La difracción es entonces producida debido a las interferencias constructivas debidas a la periodicidad cristalina del material. Para cada línea de difracción, el ángulo de incidencia de la radiación está relacionado con el espacio interplanar de la estructura.

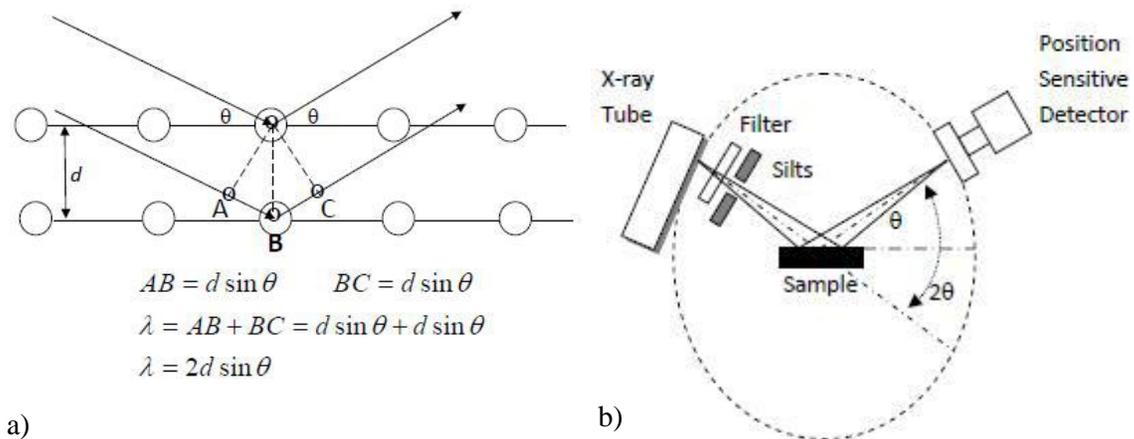


Figura 2.6. a) Esquema de la derivación matemática de la Ley de Bragg, b) Esquema del difractómetro de rayos x Bragg-Brentano [51]

El equipo de difracción de rayos x consiste en un tubo de rayos x, un filtro, rendijas, la muestra y un detector (Figura 2.6). Los rayos x son producidos en el tubo de rayos x, el cual posee una fuente electrones (filamento de tungsteno) que funciona como cátodo y un ánodo (target); al aplicar una alta diferencia de potencial entre estos, los electrones emitidos por el cátodo son fuertemente acelerados hacia el ánodo produciéndose en la colisión radiación. Los rayos x son producidos en el punto de impacto y radian en todas las direcciones, saliendo al exterior del tubo a través de unas ventanas de berilio. La mayor parte de la energía cinética de los electrones es convertida en calor, por lo que el ánodo cuenta con un sistema de enfriamiento. La muestra se coloca en un soporte plano, que puede rotar, el ángulo de rotación es θ y es usado para medir el ángulo de difracción de acuerdo a la ley de Bragg.

La aplicación fundamental de la técnica de rayos X es la determinación cualitativa de la composición de una muestra cristalina. Algunas de sus aplicaciones son:

- Identificación cualitativa de materiales cristalinos
- Determinación cuantitativa de mezclas de materiales cristalinos
- Determinación de estructura cristalina
- Análisis estructural de materiales cristalinos
- Determinación de tamaño de cristalito

- Determinación de porcentaje de cristalinidad
- Medición de películas delgadas

El análisis de difracción de rayos X permite identificar la fase cristalina; monoclinica, tetragonal o cubica, en la que se encuentra el óxido de circonio puro y los óxidos de circonio modificado, además de que el análisis proporciona información sobre el grado de cristalinidad de los materiales. Los análisis de difracción de rayos X se realizaron en el IPICYT; San Luis Potosí. Los patrones de difracción de rayos x se obtuvieron realizando el análisis en un equipo Rigaku Smartlab (Radiación Cu K α), en un rango de escaneo de $2\theta = 20^\circ - 80^\circ$.

2.2.3 Espectroscopia Infrarroja (FT-IR)

La espectroscopia infrarroja es una de las técnicas de espectroscopia más comúnmente usada por químicos orgánicos e inorgánicos. Se basa en la medida de absorción de diferentes frecuencias IR por una muestra posicionada en la trayectoria de la radiación infrarroja. El objetivo principal del análisis es determinar los grupos funcionales que se encuentran en un compuesto. La información de la absorción de radiación infrarroja se presenta en forma de espectro de absorción, mostrando la longitud de onda o número de onda en el eje x y la intensidad de absorción o porcentaje de transmitancia en el eje y. La región del infrarrojo esta comúnmente dividida en tres áreas: Infrarrojo cercano, medio y lejano. La región mayormente usada es el infrarrojo medio, entre 4000 y 400 cm^{-1} .

A temperaturas por arriba del cero absoluto, todos los átomos se encuentran en continua vibración. Cuando la frecuencia de una vibración específica es igual a la frecuencia de la radiación infrarroja dirigida a la molécula, esta absorbe radiación. Los principales tipos de vibraciones moleculares son tensión y flexión, algunos tipos de vibración se muestran en la figura 2.7. La radiación absorbida y la energía asociada son convertidas en este tipo de movimientos. Los movimientos vibracionales individuales son acompañados de movimientos rotacionales, esta combinación origina bandas de absorción, no las líneas discretas observadas en la región media del infrarrojo.

El espectro IR de transformada de Fourier es el más comúnmente usado debido a su rapidez, alta resolución, sensibilidad, precisión y exactitud de longitud de onda. Un espectro FTIR muestra vibraciones características para cada grupo de átomos que posteriormente se identifican en base a la intensidad y el rango de frecuencias a las que se producen. Es una técnica ampliamente utilizada en el estudio de catalizadores sólidos.

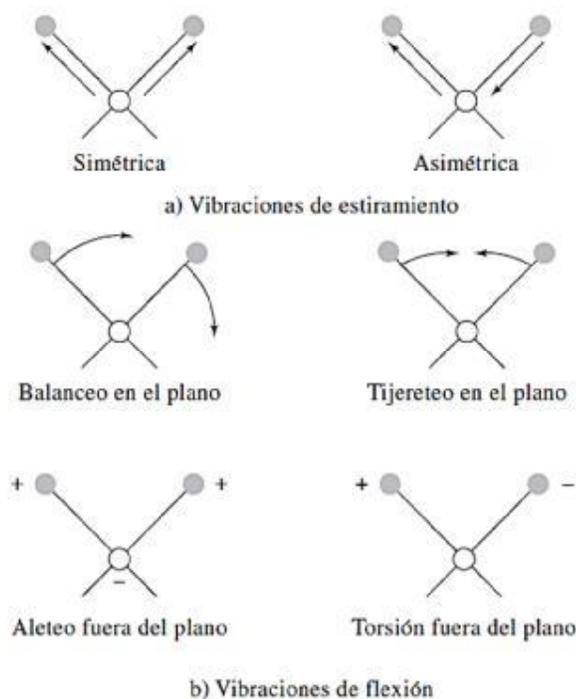


Figura 2.7. Tipos de vibraciones moleculares. El símbolo (+) indica un movimiento desde el plano de la página hacia el lector y (-) indica un movimiento desde el plano de la página alejándose del lector [57].

Mediante el análisis de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier se obtuvo información sobre la naturaleza de los materiales sólidos, identificando los grupos químicos presentes. Los análisis se realizaron en un espectrofotómetro de transformada de Fourier Perkin Elmer Spectrum 100. Se prepararon pastillas de bromuro de potasio empleando aproximadamente 1.6 mg de muestra y 200 mg de KBr. Las muestras se analizaron en el infrarrojo medio, con una resolución de 4 cm^{-1} y 16 escaneos. Se registró un espectro background antes del análisis usando una pastilla de KBr. Los análisis se realizaron en el Campus III del ITCM.

2.2.4 Fisisorción de nitrógeno (BET)

El método BET desarrollado por Brauner, Emmet y Teller se basa en la técnica de Langmuir y presupone que el calor de adsorción de la monocapa es distinto a la de las otras capas, pero todas presentan el mismo calor de adsorción.

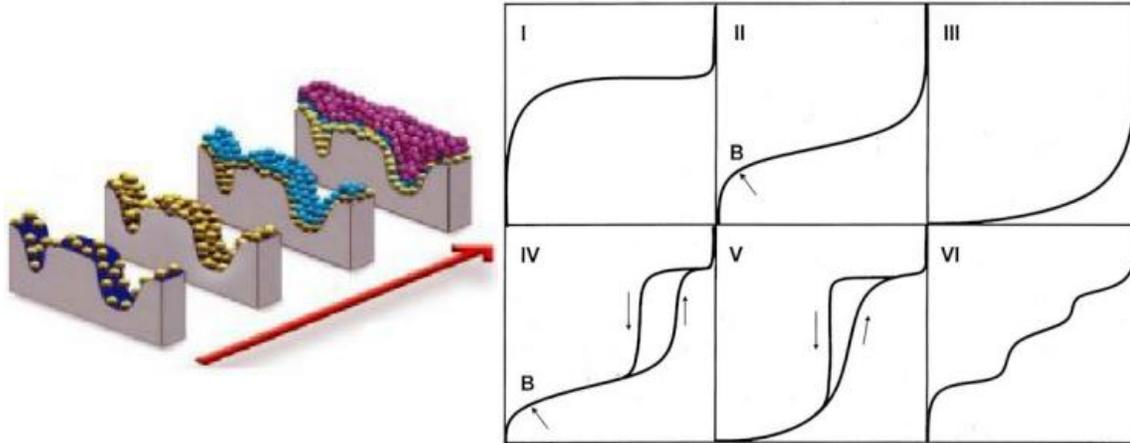


Figura 2.8. Adsorción de moléculas de gas en el sólido e Isothermas de adsorción.

La fisisorción se produce cuando un gas no polar, normalmente nitrógeno, se pone en contacto con un sólido, originándose fuerzas de van der Waals. Al estar en contacto el gas con la superficie del sólido se produce un equilibrio entre las moléculas en fase gaseosa y las adsorbidas, que depende de la presión del gas y temperatura. Las moléculas de gas responden al incremento de la presión fijándose en la superficie de las partículas y de las paredes de los poros accesibles. La información sobre la relación de moléculas adsorbidas y presión a temperatura constante es recogida por un isoterma de adsorción, el cual puede brindar información acerca del volumen de gas adsorbido a determinada presión y mediante esto es posible calcular el área superficial del sólido, el tamaño del poro y su distribución [58].

Tabla 2.1. Interpretación de tipos de isothermas de adsorción.

Tipo	Interpretación
I	Característico de una quimisorción o fisisorción en materiales que cuentan con poros extremadamente finos (microporos). Se identifica por la rápida adsorción inicial en la zona de bajas presiones, debido al llenado de microporos.
II	Es característico de un material que no es poroso o que posiblemente cuente con macroporos y presentan una alta energía de adsorción. Se identifica por la pendiente ascendente debida a la adsorción de monocapa-multicapa sobre la superficie estable.
III	Es característico de un material que no es poroso o que posiblemente cuente con macroporos y presentan una baja energía de adsorción.
IV	Característico de un material que contiene mesoporosidad y posee alta energía de adsorción. A presiones medias comienza la condensación capilar en sólidos mesoporosos. Presenta ciclos de histéresis.
V	Característico de un material que contiene mesoporosidad y posee baja energía de adsorción. Las interacciones adsorbato-adsorbente son débiles.
VI	Puede deberse a si la temperatura está por debajo del punto triple de adsorción. Otra posibilidad es la presencia de múltiples tamaños de poros.

La histéresis aparece en el rango de multicapa de las isothermas de fisisorción, se asocia normalmente con la condensación capilar en la estructura de catalizadores mesoporosos. El fenómeno de histéresis se presenta cuando las curvas de adsorción y desorción siguen diferentes rutas. La distribución de tamaño de poro también influye en la adsorción y desorción de la ramificación del lazo de histéresis. Este fenómeno está estrechamente relacionado con la geometría de los poros presentes en los sólidos.

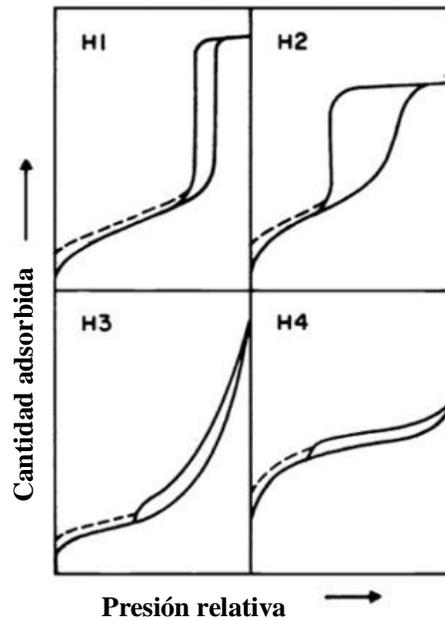


Figura 2.9. Tipos de histéresis

Tabla 2.2. Interpretación de tipos de histéresis.

Tipo	Interpretación
H1	Se observa en materiales mesoporosos con una distribución de tamaño de poro muy estrecha y en aglomerados esferoidales de tamaño uniforme. Se presentan poros sin canales interconectados.
H2	Ocurre en materiales con una distribución de tamaños de poro y morfología no muy bien definida. Presentan canales interconectados.
H3	Es característico de materiales compuestos por partículas laminares como las arcilla, y poros flexibles de tipo rendija.
H4	Característico de sólidos con poros en forma de rendijas muy estrechos.

La determinación de las propiedades estructurales de un material catalítico es de gran importancia ya que, de esto depende su actividad y selectividad en diversas reacciones. Por esto se busca conocer el área superficial, el volumen de poro y el diámetro de poro del óxido de circonio puro y los óxidos modificados con boro y tungsteno por medio del método BET. Los análisis de las propiedades texturales de los catalizadores se realizaron en el CIMAV; Chihuahua.

2.2.5. Titulación Potenciométrica con n-butilamina

En orden de entender el mecanismo de reacción catalítica y predecir la actividad y selectividad, se necesita información cuantitativa del número y fuerza de los centros ácidos o básicos de la superficie de los catalizadores, es por ello que se desarrolló el método indicador para la determinación de la fuerza de los sitios ácidos y el método de titulación indicadora para determinar el número de sitios ácidos, ambos métodos se basan en el estudio de la interacción de las moléculas indicadoras (moléculas sonda) con la superficie de los materiales.

La titulación potenciométrica con n-butilamina en acetonitrilo es un método con el que es posible determinar la acidez superficial de materiales sólidos. El fundamento de esta técnica se basa en que la diferencia de potencial es provocada por el ambiente ácido alrededor de la membrana de electrodo; por lo tanto, el potencial es un indicador de las propiedades ácidas de las partículas sólidas. La titulación consiste en un sólido ácido (material a caracterizar) disperso en un solvente no acuoso (acetonitrilo), al que se le agrega n-butilamina como base.

Introduciendo electrodos apropiados en la suspensión se puede registrar la diferencia de potencial en función de la cantidad de base agregada. Como criterio para interpretar las titulaciones potenciométricas con n-butilamina, el potencial inicial del electrodo (medido en mV) indica la máxima fuerza de los sitios ácidos y el valor a partir del cual se obtiene el meq de n-butilamina/g de sólido disperso indica el número total de sitios ácidos presente en sólido titulado. La fuerza de los sitios activos puede clasificarse según la siguiente escala:

$E > 100 \text{ mV}$	sitios muy fuertes
$0 < E < 100 \text{ mV}$	sitios fuertes
$-100 < E < 0 \text{ mV}$	sitios débiles
$E < -100 \text{ mV}$	sitios muy débiles

La técnica de titulación potenciométrica con n-butilamina se utilizó con el fin de determinar la acidez superficial de los materiales. El análisis se realizó en Campus III del ITCM y la titulación se realizó usando 100 mg de muestra previamente seca, se adicionó 50 ml de acetonitrilo y la suspensión se sometió a agitación. Se adicionó una dosis de solución de n-

butilamina 0.025 N y se mantuvo en agitación por 3 h. Al concluir el tiempo se tomó lectura del potencial eléctrico y se continuó con la titulación hasta alcanzar la neutralización de la suspensión.

2.2.6. Análisis de adsorción de Piridina

Las técnicas para caracterizar las propiedades ácidas de materiales involucran en su mayoría el uso de moléculas sonda y permiten determinar la fuerza y la cantidad de especies adsorbidas por unidad de área superficial o de peso y consecuentemente es posible la medición del número de sitios de adsorción [2]. Sin embargo, el uso de técnicas espectroscópicas es necesario para un completo análisis cualitativo y cuantitativo del fenómeno de adsorción.

Según el enfoque de Bronsted-Lowry, un ácido es un donador de protones y una base es un aceptor de protones. La reacción que ocurre entre un ácido y una base es una transferencia de protones [63]. Bronsted y Lowry consideraron los ácidos y las bases como donadores y aceptores de protones (cargados en forma positiva). En la figura se muestra que la base usa un par de electrones no compartido para remover un protón de un ácido.

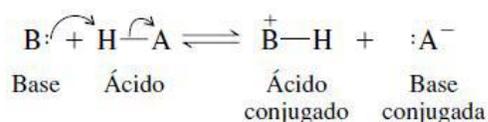


Figura 2.10. Ácido y base según la perspectiva de Bronsted-Lowry [63]

Por otro lado, Lewis adoptó una perspectiva más general y se enfocó en los pares electrónicos (con carga negativa). De acuerdo a la teoría de Lewis, un ácido es un aceptor de pares de electrones y una base es un donador de pares de electrones. Un par de electrones no compartidos de la base de Lewis se usa para formar un enlace covalente entre el ácido y la base de Lewis.

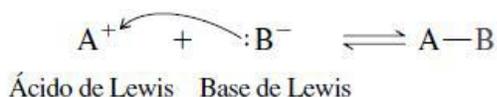


Figura 2.11. Ácido y base según la perspectiva de Lewis [63].

En la superficie de los óxidos metálicos puede encontrarse tanto sitios ácidos Brønsted como Lewis. Los sitios superficiales se forman con la deshidroxilación térmica de óxidos metálicos en forma de sitios ácidos Lewis, sin embargo la adsorción disociativa de H₂O da como resultado grupos OH en la superficie del sólido, los cuales pueden adquirir propiedades de enlace de H y de donador de protones (ácido de Brønsted). La identificación del tipo de sitios ácidos presentes en el catalizador es posible con el uso de espectroscopia infrarroja in situ de moléculas básicas como la piridina adsorbida sobre la superficie del catalizador. La utilización de piridina previamente adsorbida sobre una muestra permite discriminar entre sitios ácidos de Brønsted y de Lewis. La piridina actúa como una base de Lewis fuerte a través del par de electrones de su átomo de nitrógeno que interactúa con los sitios ácidos del sólido. La región de vibración comprendida entre 1400-1700 cm⁻¹ provee información sobre el tipo de sitios ácidos presentes en el material analizado. En la figura 2.12 se muestra la configuración y características del espectro IR de especies de piridina adsorbida observada en superficies de óxidos metálicos. Algunas consideraciones que se deben tener en cuenta en el análisis de adsorción de piridina para estudiar la naturaleza de las superficies con sitios ácidos son las siguientes:

- Antes del registro del espectro, la adsorción de piridina debe ser seguido por la desgasificación a la misma temperatura de la adsorción con el objetivo de eliminar moléculas de piridina fisisorbida para evitar consecuencias espectrales indeseables.
- La formación de enlaces de moléculas de hidrógeno y piridina (Especies HPy) prueba la capacidad de los sitios donadores de enlaces H (superficie con grupos OH).
- La coordinación de moléculas de piridina en la superficie, resultando en la formación de especies LPy (interacción de piridina con sitios Lewis), es indicativa de la exposición en la superficie de sitios metálicos coordinadamente insaturados, sitios ácidos Lewis.
- La protonación de moléculas de piridina para formar iones piridinio da como resultado la formación de especies BPy (interacción de piridina con sitios Bronsted). Lo cual indica la disponibilidad de sitios ácidos Bronsted.

La determinación del tipo de sitios ácidos presentes en los catalizadores es de suma importancia, ya que de esto depende la actividad catalítica y el tipo de reacciones en que puede ser aplicado. El análisis para identificar el tipo de sitios ácidos presentes en la superficie de los óxidos sintetizados se realizó en el IPICYT en San Luis Potosí, empleando la técnica de

espectroscopia FTIR de los materiales puestos en contacto con piridina como molécula básica para su adsorción y desorción a temperatura ambiente, 100, 200 y 300°C.

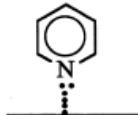
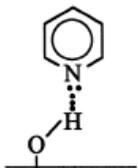
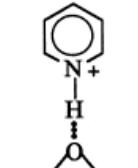
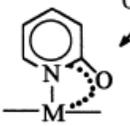
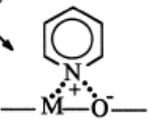
Py Species	T /K	Configuration	vCCN/cm ⁻¹	
			v _{8a}	v _{19b}
PPy	300		1585	1445 & 1435
HPy	300		1600-1580	1447-1440
BPy	300		1640-1630	1540-1500
LPy	300		1633-1600	1460-1445
<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> <p>vC=O at 1580-1560cm⁻¹</p>  <p>α-Pyridone</p> </div> <div style="text-align: center;"> <p>vN⁺-O at 1260-1250 cm⁻¹</p>  <p>Pyridinium oxide</p> </div> </div> <p style="text-align: center;">>300 K OH⁻ >300 K O²⁻</p>				

Figura 2.12. Configuración y características IR de especies de piridina adsorbida en superficies de óxidos metálicos [62].

El análisis se llevó a cabo en un equipo Shimadzu IR Tracer-100, las muestras recibieron un pretratamiento sometiéndolas a un calentamiento a vacío de temperatura ambiente a 300°C en 50 min. Posteriormente se inyectó la piridina, se realizaron 35 barridos.

2.2.7 Pruebas de Actividad Catalítica

Los materiales sintetizados se probaron en reacciones de descomposición de alcoholes en una microplanta de deshidratación de alcoholes acoplada a un cromatógrafo de gases. Las pruebas de actividad se realizaron en una microplanta localizada en el campus III del ITCM.

La microplanta opera a presión atmosférica y flujo continuo. El sistema cuenta con una sección de saturación, que consiste en un saturador de vidrio que permite el arrastre del alcohol mediante el burbujeo de gas (N_2). El saturador se coloca dentro de un baño termostático, con el que se mantiene el alcohol a $10^\circ C$ mediante la recirculación de etilenglicol para controlar la cantidad de reactivo que entra al reactor.

La sección de reacción está constituida por un reactor de vidrio en forma de U que cuenta con un lecho poroso en donde se coloca el catalizador. El reactor se coloca dentro de un horno equipado con un controlador de temperatura y un termopar para medir y controlar la temperatura en el interior del horno.

La sección de análisis consiste en un cromatógrafo de gases marca Varian, modelo 3400, equipada con una columna capilar como fase estacionaria, de 4 m de longitud por 0.32 mm y un detector de ionización de flama.

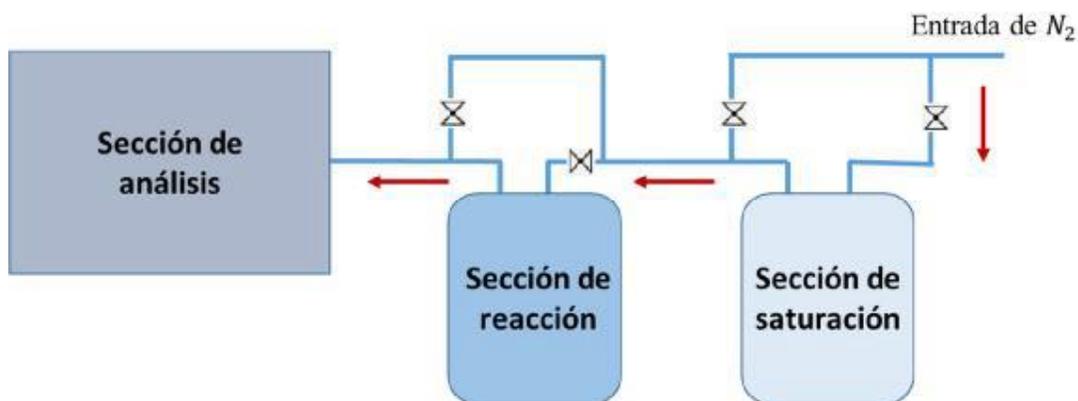


Figura 2.13. Esquema de reacción en microplanta instalada en Campus III del ITCM.

Las secciones de la microplanta se encuentran conectadas mediante tuberías de acero inoxidable (1/8" \varnothing) y válvulas milimétricas para la regulación de flujos, así como resistencias eléctricas para calentar la líneas de entrada y salida del reactor y así, evitar la condensación de reactivos y productos.

2.2.7.1 Descomposición de Etanol

Como primer paso, se realizó un pretratamiento al material catalítico haciendo pasar gas N_2 a $380^\circ C$ con un flujo volumétrico de 40 ml/min por el material situado en el lecho del reactor durante 30 minutos. La reacción se llevó a cabo a una temperatura de $380^\circ C$, con una alimentación de alcohol etílico (Reactivo Baker, 99.90% de pureza) de 0.152 g/h. Se monitoreó la reacción durante una hora. Se probaron en reacción todos los materiales sintetizados.

2.2.7.2 Descomposición de Metanol

Se realizó el pretratamiento del catalizador a $380^\circ C$. La reacción se llevó a cabo a diferentes temperaturas en un intervalo de 340 a $380^\circ C$. Se utilizó una alimentación de metanol (Reactivo Fermont, HPLC, 99.99% de pureza) de 1.15 g/h. La reacción se monitoreó durante dos horas aproximadamente. Se probaron en actividad catalítica los materiales: ZrO_2 , 3B/ ZrO_2 , 3W/ ZrO_2 , 3W-3B/ ZrO_2 .

2.2.8 Análisis termogravimétrico de muestras de celulosa

Se realizaron análisis termogravimétricos de muestras conformadas por 100 mg de α -celulosa y 5 mg de óxido de circonio. Se emplearon para el análisis los siguientes materiales sintetizados: ZrO_2 , 3B/ ZrO_2 , 3W/ ZrO_2 y 5B/ ZrO_2 .

Se emplearon las técnicas de análisis TGA y DSC, usando un equipo analizador térmico TA Instruments SDT Q600 DSC-TGA. Las muestras se analizaron en el intervalo de temperatura ambiente hasta $900^\circ C$, con una velocidad de calentamiento de $10^\circ C/min$, bajo flujo de aire.

2.2.9 Análisis de composición química por espectroscopia FTIR

Con el objetivo de conocer la composición química del óxido de circonio calcinado a las temperaturas en donde se observa cambios de peso y estructurales en el análisis térmico, se realizó un análisis FTIR al material $Zr(OH)_4$ a temperatura ambiente y calcinado a 139, 205, 318, 428, 460 y 600°C, así como al material 5B/ $Zr(OH)_4$, a temperatura ambiente, 300, 430, 600 y 710°C.

Los análisis se realizaron en un espectrofotómetro de transformada de Fourier Perkin Elmer Spectrum 100, mediante la técnica ATR. Las muestras se analizaron en el infrarrojo medio, con una resolución de 4 cm^{-1} y 16 escaneos. Se registró un espectro background antes del análisis. Los análisis se realizaron en el Campus III del ITCM.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Análisis Térmicos

En la figura 3.1 se muestra el perfil termogravimétrico (TG) y calorimetría diferencial de barrido (DSC) correspondiente al hidróxido de circonio puro. Los cambios observados en el perfil DSC, que genera una señal endotérmica centrada a 77°C y una exotérmica a 139°C corresponden a la eliminación de agua adsorbida físicamente [63]. El cambio exotérmico con máximo a 303°C , es atribuido a la eliminación de residuos orgánicos provenientes del alcóxido empleado en la preparación del xerogel [64]. El tercer cambio exotérmico observado a 427°C corresponde a la transformación del material en estado amorfo a fase cristalina [4]. El hidróxido puro experimenta una pérdida de peso total de 16%.

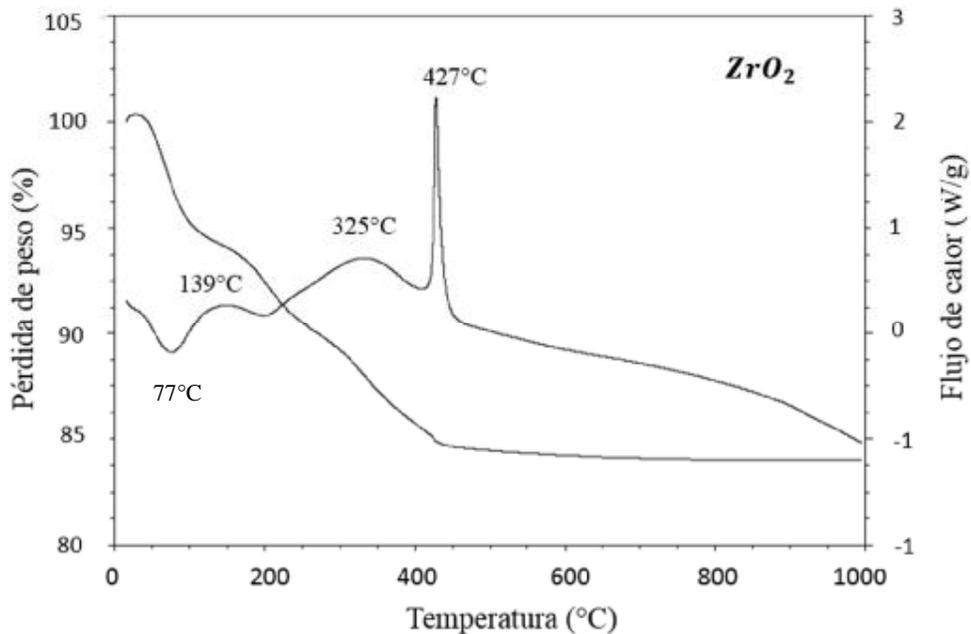


Figura 3.1 Perfiles TG y DSC del ZrO_2 .

En las figura 3.2 a 3.4 se muestra los perfiles TG y DSC para el hidróxido de circonio modificado con 3, 4 y 5% en peso de boro. En el perfil del hidróxido de circonio modificado con 3% de boro (figura 3.2), al igual que su contraparte, el hidróxido puro, se presentan dos

señales debidas a la eliminación de agua retenida físicamente, la primera señal es endotérmica y está localizada a 86°C y la segunda es exotérmica localizada a 145°C. La señal correspondiente a la eliminación de materia orgánica se ubica a 278°C.

En los perfiles de hidróxido de circonio de 4 y 5% de boro (figuras 3.3 y 3.4) se presenta solo una señal correspondiente a la eliminación de agua fisisorbida, esta es endotérmica y se localiza a 69 y 74°C respectivamente. La eliminación de materia orgánica en estos materiales ocurre en forma gradual sin generar señales.

En todos los materiales modificados con boro se observa un desplazamiento en las señales atribuidas al cambio de fase amorfa a fase cristalina, estando ubicadas en un rango de 689 ° C a 703 ° C, siendo este desplazamiento proporcional al aumento en la concentración de boro, esto indica que la presencia de boro incrementa la estabilidad térmica del óxido de circonio [4].

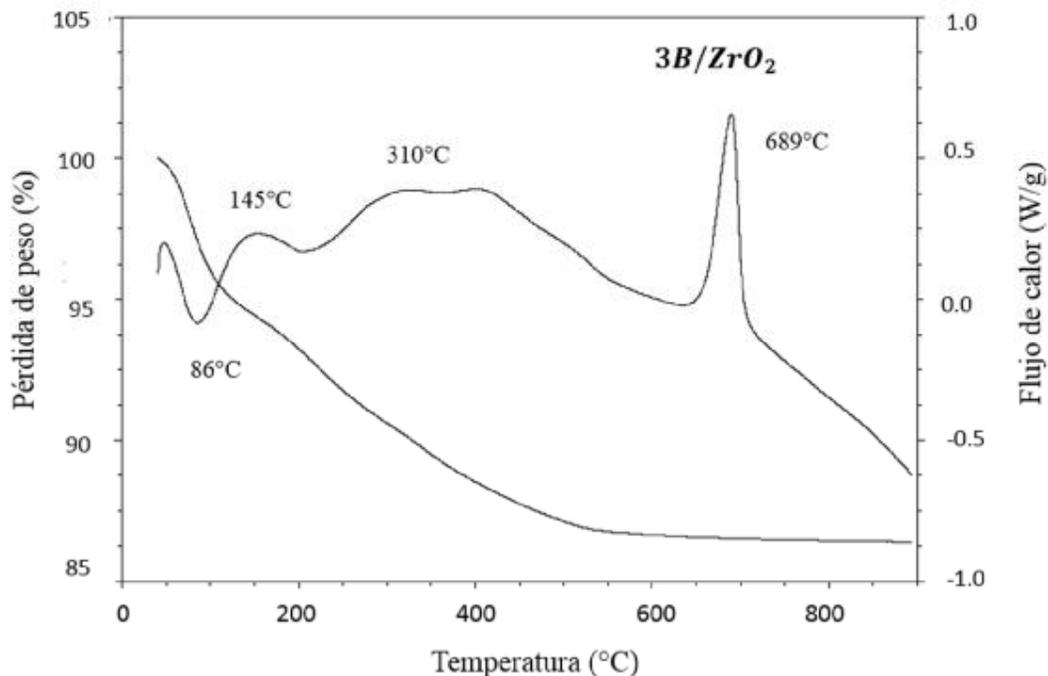


Figura 3.2 Perfiles TG y DSC del ZrO_2 modificado con 3% de boro.

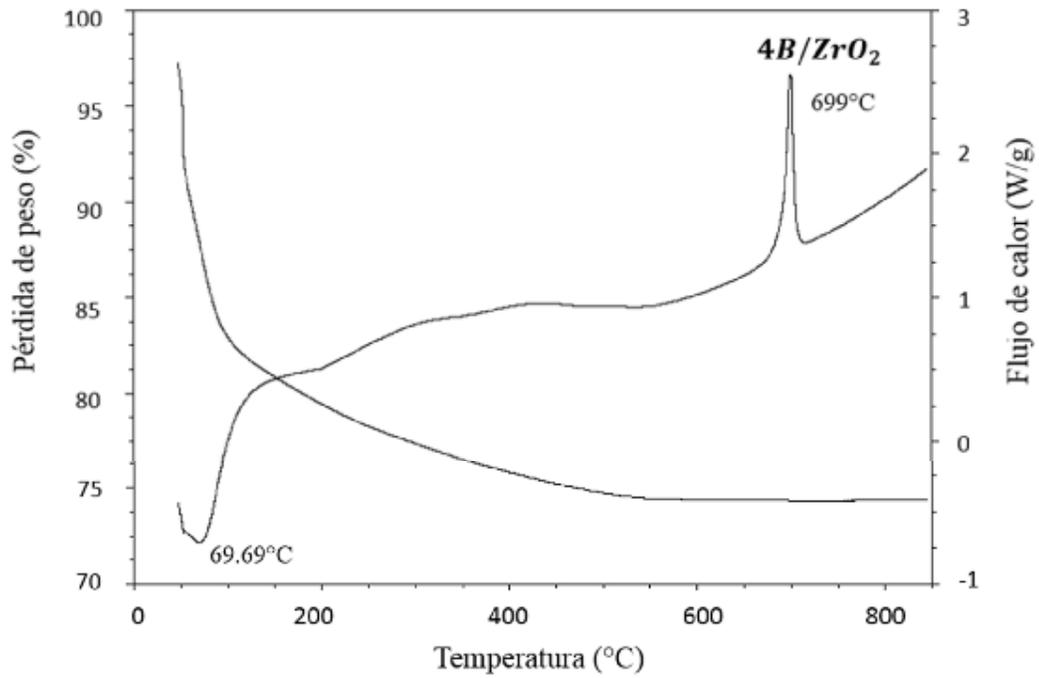


Figura 3.3 Perfiles TG y DSC del ZrO₂ modificado con 4% de boro.

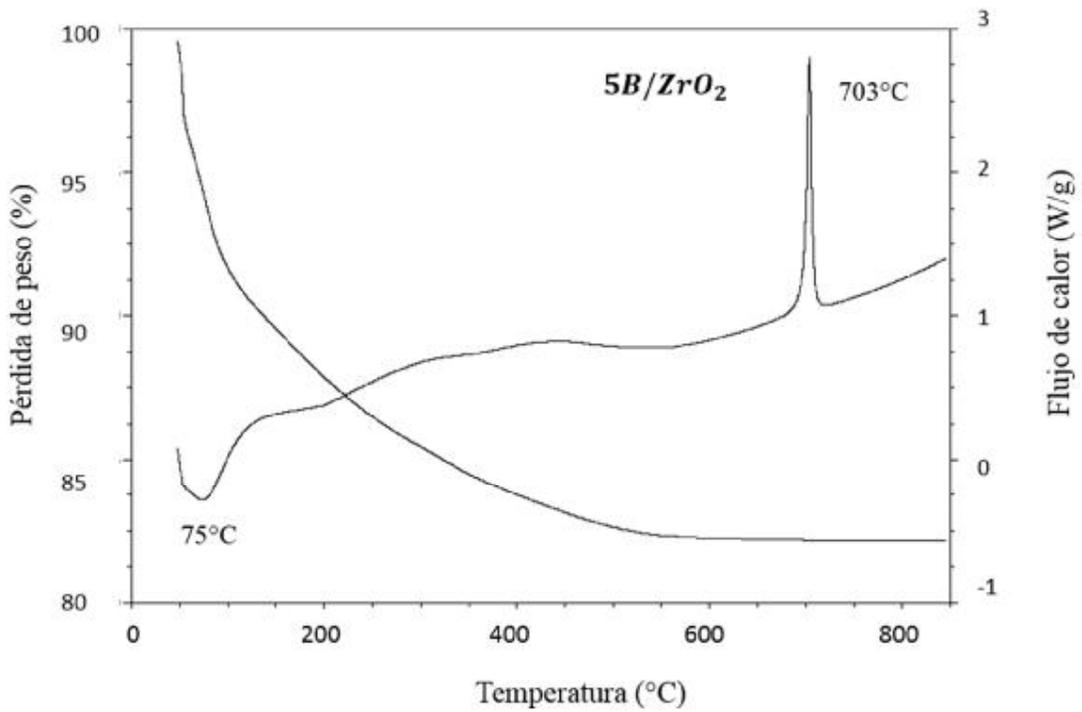


Figura 3.4 Perfiles TG y DSC del ZrO₂ modificado con 5% de boro.

La curva DSC del hidróxido de circonio modificado con 3% de boro y 3% de tungsteno (Figura 3.5) se observa que el análisis generó señales a 78 y 145°C a consecuencia de la pérdida de peso que sufre el material durante la eliminación de agua fisisorbida, la señal exotérmica a 270°C se generó a causa de la eliminación de la materia orgánica presente en el hidróxido. Al igual que en los óxidos boratados, la señal atribuida al cambio de estado amorfo a cristalino sufrió un desplazamiento, ubicándose a 696°C, siendo esta temperatura superior a la temperatura a la cual se lleva el cambio de estado en el material modificado únicamente con 3% de boro.

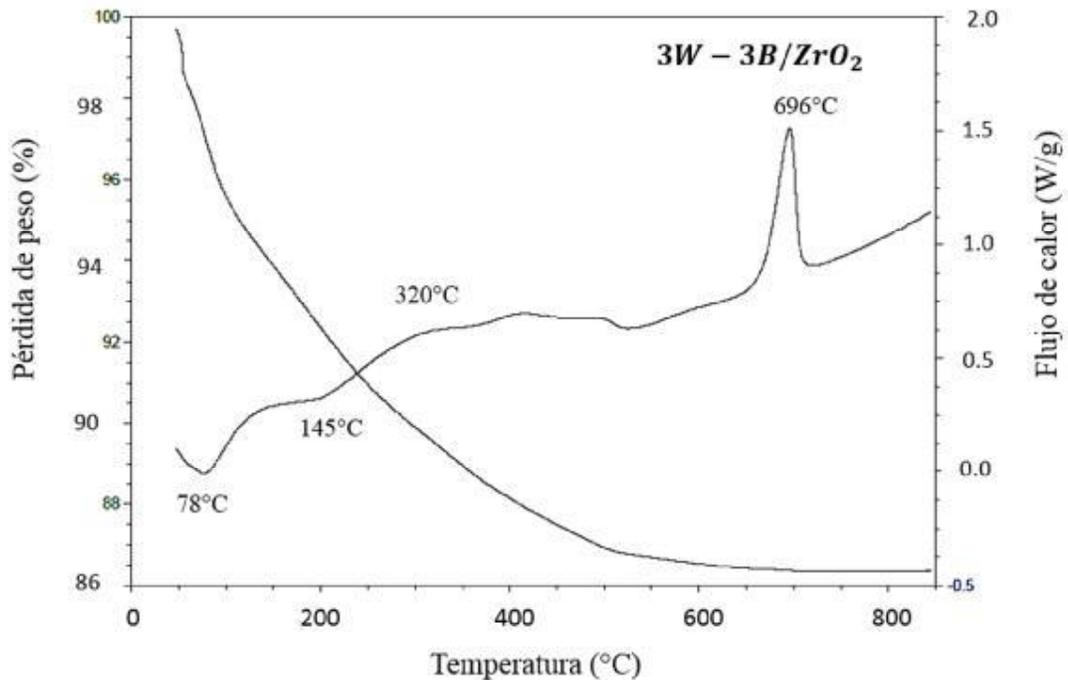


Figura 3.5 Perfiles TG y DSC del ZrO_2 modificado con 3% de boro y tungsteno.

Por su parte, la modificación del hidróxido de circonio únicamente con tungsteno (figura 3.6) generó un perfil con mayor cantidad de señales ubicadas a 87, 211, 430 y 467°C. Las dos últimas son atribuidas a cambios estructurales en el material. Según literatura [65] el metatungstato de amonio (MTA) comienza a descomponerse a los 100°C, perdiendo agua y amoníaco. Entre 200 y 300°C se convierte en un compuesto anhidro y más allá de esta temperatura se forma el WO_3 . En la figura 3.7 se muestra el análisis TG y DSC realizado al metatungstato, se observa que el perfil exhibe señales endotérmicas a 65, 103 y 313°C que son

atribuidas, tal como se mencionó, a la pérdida de agua y la desorción del amoníaco. La formación del óxido WO_3 se lleva a cabo a $445^\circ C$.

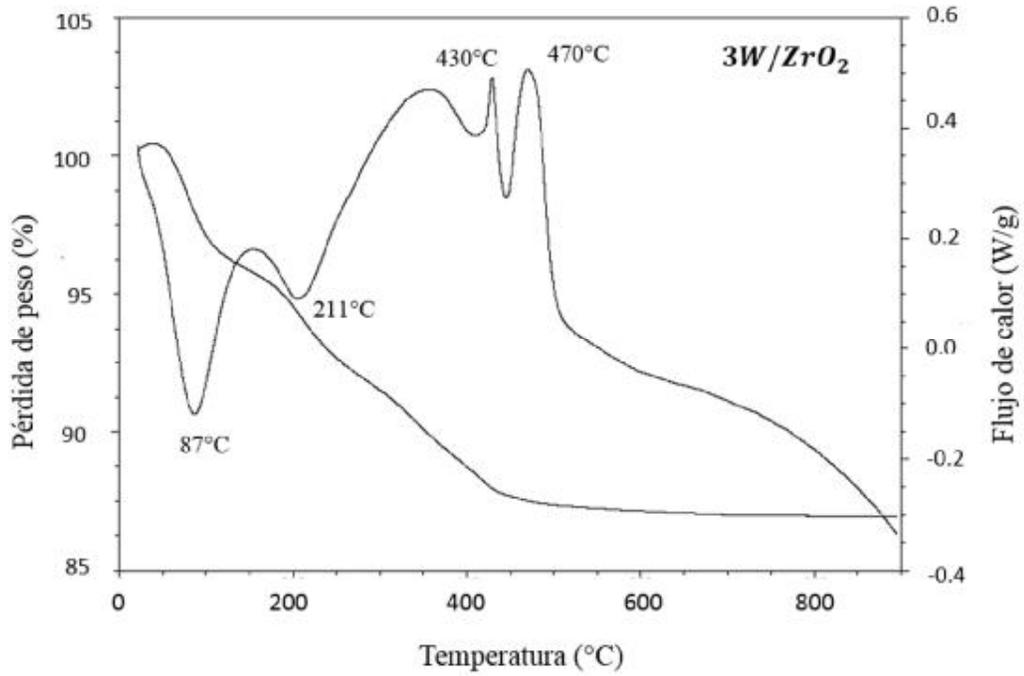


Figura 3.6 Perfiles TG y DSC del ZrO_2 modificado con 3% de tungsteno.

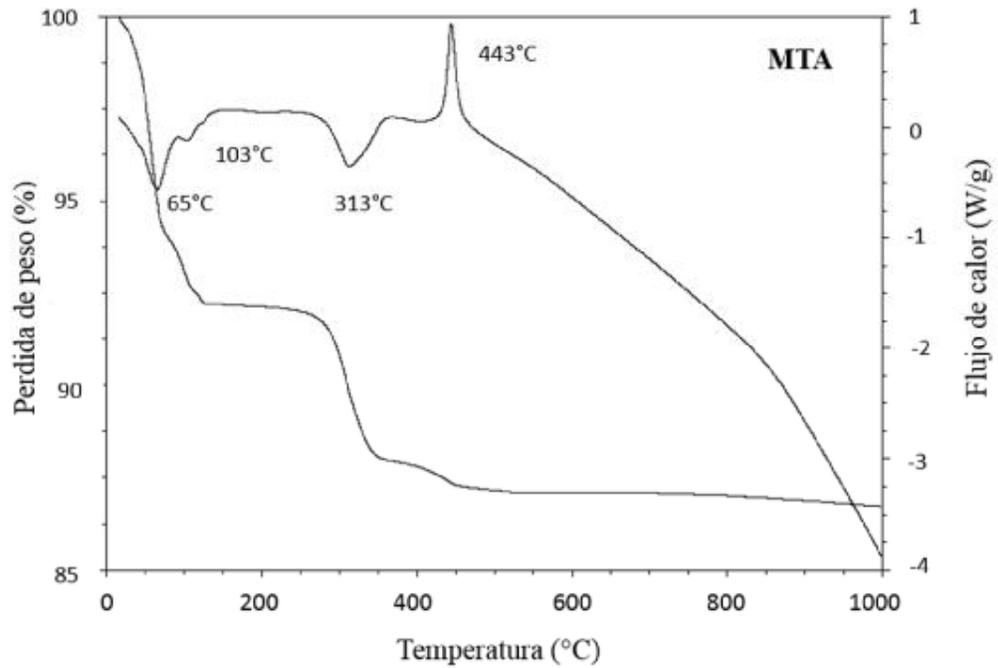


Figura 3.7 Perfiles TG y DSC del MTA.

Al relacionar el perfil DSC del MTA con el material 3W-Zr (OH)₄ se puede interpretar que, las señales ubicadas a 430°C y 470 corresponden a la formación de WO₃ y la transformación del óxido de circonio del estado amorfo a la fase cristalina, respectivamente.

Es de relevancia señalar que la modificación del hidróxido de circonio con 3% de boro generó un desplazamiento mayor de la temperatura a la cual se lleva a cabo el cambio de estado del material amorfo a cristalino comparado al material con 3% de tungsteno. Al incorporar ambos modificadores al hidróxido con las mismas concentraciones 3% de boro y 3% de tungsteno, la temperatura a la cual ocurre el cambio de estado del hidróxido es superior a la observada en los materiales modificados con boro y tungsteno de forma independiente. Esto sugiere que la incorporación de ambos modificadores trae como consecuencia el incremento de la estabilidad térmica del material.

La obtención del óxido de circonio se realizó calcinando el hidróxido a 600°C, de acuerdo al análisis termogravimétrico la pérdida de peso en los materiales cesó a 550-600°C por lo que se eliminó el agua fisisorbida y la materia orgánica presente en los materiales. En el hidróxido sin modificar el cambio de estado amorfo a cristalino ocurre antes de la temperatura de calcinación por lo que se espera que después del proceso de calcinación se obtenga un sólido cristalino, mientras que en los óxidos modificados, se espera que el grado de cristalinidad sea menor debido al desplazamiento que hubo en estas señales.

3.2 Difracción de rayos X

El análisis de Difracción de Rayos X del material ZrO₂ se muestra en la figura 3.8. Se observan señales de difracción que corresponden a la formación de las fases cristalinas tetragonal y monoclinica en el material. Las líneas de difracción ubicadas a $2\theta = 30.22, 34.46, 35.17, 42.88, 50.31, 53.88, 60.16, 62.98$ y 74.58 corresponden a la fase tetragonal del ZrO₂ (tarjeta PDF 01-088-1007). La presencia de la fase monoclinica se observó con señales más débiles ubicadas a $2\theta = 24.05, 28.2, 31.41, 38.8, 45.08, 55.28$ y 65.73 (tarjeta PDF 00-037-1484).

La presencia de la mezcla de fase tetragonal y monoclinica en la circonia ha sido reportada por algunos autores [83,23]. La estructura que presenta la circonia es influenciada por la temperatura de calcinación. Mokhtar y col. [84] reportan que la intensidad de la fase tetragonal incrementa paulatinamente con el incremento en la temperatura de calcinación de 400 a 700°C. A mayores temperaturas se observa la aparición de señales de baja intensidad de la fase monoclinica. Por su parte, Song y Sayari [85] reportan que la circonia calcinada a 550°C presentan la formación de fases tetragonal y monoclinica, la calcinación a una temperatura mayor de 650°C resulta en la formación de una fase monoclinica predominante. No obstante, algunas condiciones y métodos de preparación (temperatura de envejecimiento, pH y tratamientos hidrotérmicos) así como la adición de óxidos al material también tienen gran influencia en el grado de cristalinidad, estructura cristalina, y tamaño de cristal del óxido [84,86].

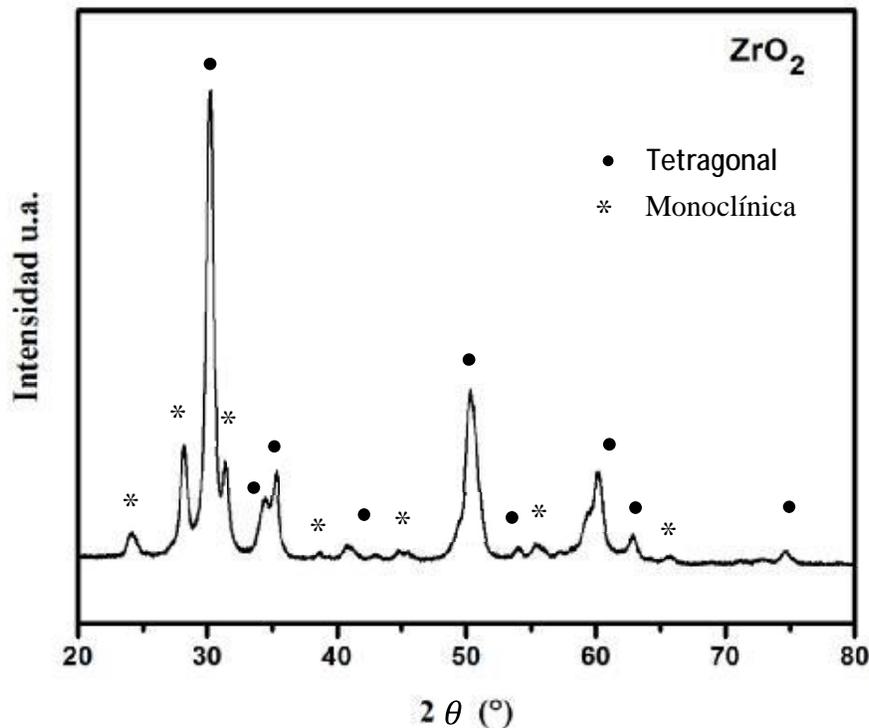


Figura 3.8. Difractograma de ZrO_2

En los difractogramas de los materiales modificados con boro, $3B/ZrO_2$, $4B/ZrO_2$ y $5B/ZrO_2$ presentados en la figura 3.9, se observan señales correspondientes únicamente a la fase

tetragonal del óxido de circonio, esto indica que la incorporación de boro en el material logró estabilizar la estructura cristalina de la circonia en la fase tetragonal. Este comportamiento se ha visto en literatura al modificar el óxido de circonio con oxoaniones y heteropoliácidos. Kantcheva [87] estudiaron que la caracterización de circonias tungstadas preparadas con dos diferentes aniones como precursores, siendo uno de ellos el metatungstato de amonio, dió como resultado la estabilización de la fase $t\text{-ZrO}_2$, esto concuerda con varios estudios en donde se observa este mismo comportamiento debido a la adición de especies WO_x . Por otro lado Zhou y col. [37] reportan que la circonia dopada con boro, usando ácido bórico como precursor exhibe señales únicamente de la fase tetragonal.

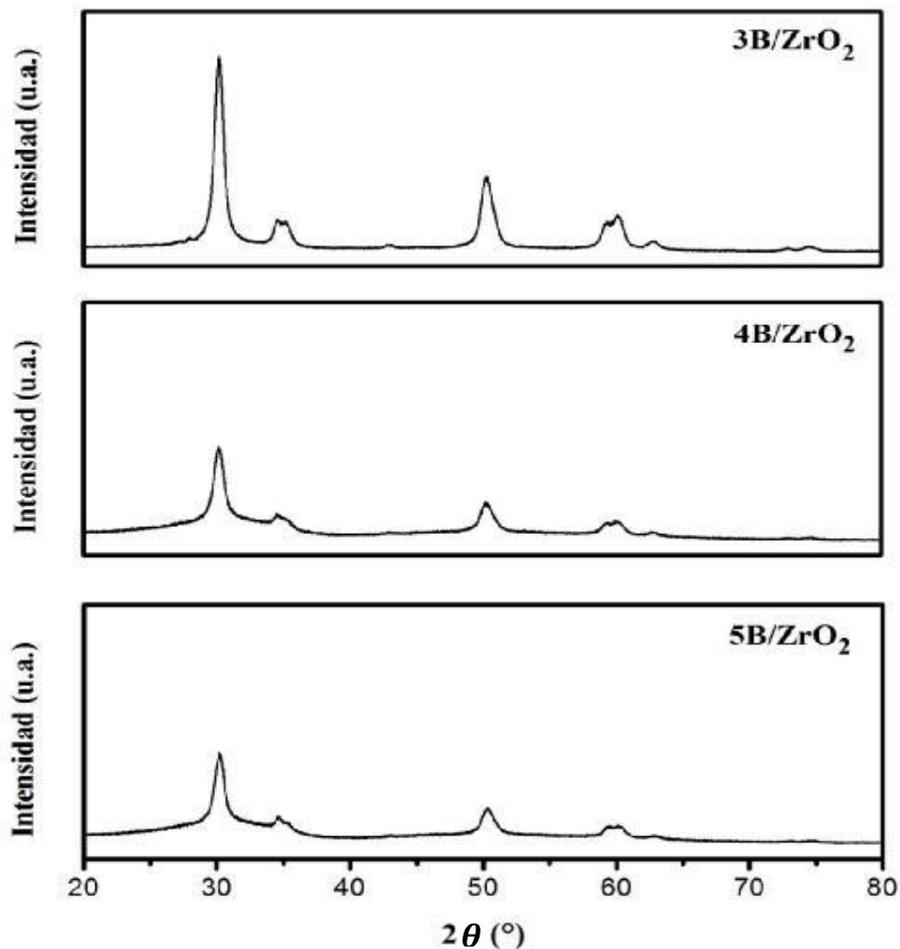


Figura 3.9. Difractogramas de 3B/ZrO₂, 4B/ZrO₂, 5B/ZrO₂

En literatura también se ha documentado que la adición de boro retrasa la cristalización del óxido de circonio y conduce hacia la formación de un material amorfo [6,36]. En este trabajo

se obtuvo un resultado similar, ya que, con el aumento de concentración de boro en los materiales, la intensidad de las señales disminuyó, lo que sugiere que el boro promueve la tendencia amorfa de los materiales, lo cual coincide con los perfiles termo gravimétricos de los materiales, en donde se observó que la adición de boro provocó un retraso en la cristalización de los materiales.

Por otra parte, el difractograma de la circonia modificada con metatungstato de amonio (figura 3.10), muestra aún la señal de baja intensidad a 28.2° característica de la fase monoclinica. El resto de las señales corresponden a la formación de la fase cristalina tetragonal, observándose un patrón muy semejante al del óxido modificado con 3% de boro.

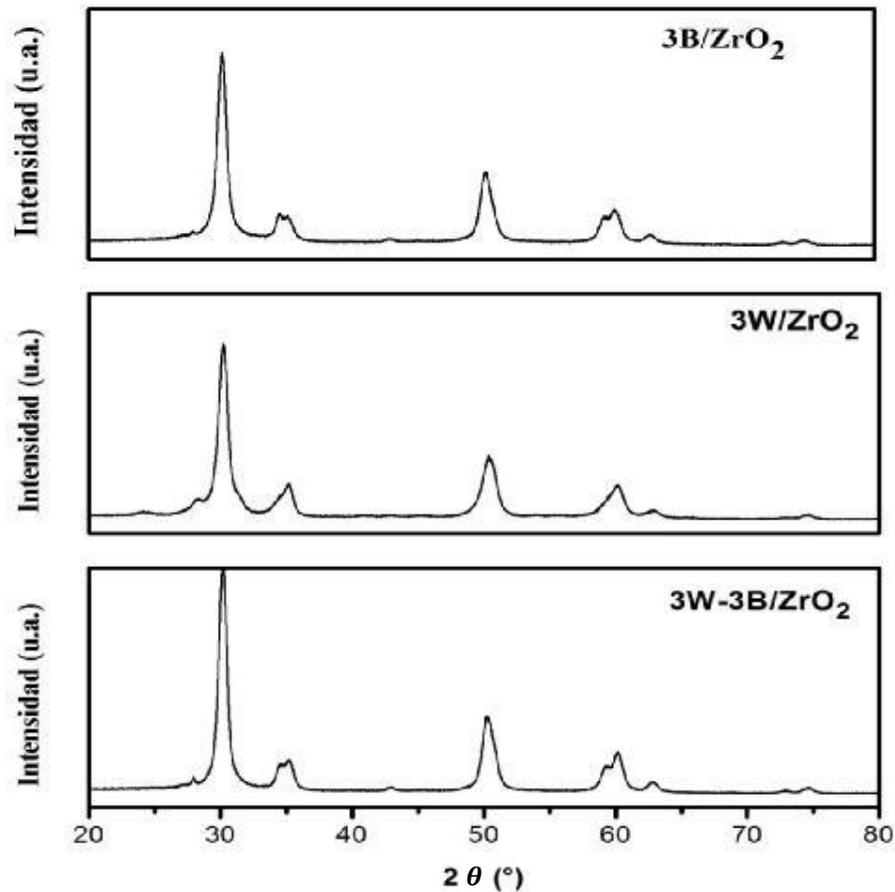


Figura 3.10. Patrón de Difracción de rayos x de $3B/ZrO_2$, $3W/ZrO_2$ y $3W-3B/ZrO_2$.

Al adicionar boro y tungsteno a la circonia (Figura 3.10), el difractograma del material 3W-3B/ZrO₂ muestra al igual que el material 3W/ZrO₂, la señal de baja intensidad a 28.2° característica de la fase monoclinica, mientras que las señales de la fase tetragonal se observan con mayor intensidad comparada a las señales presentes en la circonias boratadas e incluso a la circonia pura, lo que indica un mayor grado de cristalinidad por parte de dicho material.

La estabilización de la fase tetragonal de los materiales con contenido de tungsteno concuerda con estudios realizados por Kaucký y col. [66] sobre circonias tungstadas, en donde la circonia pura calcinada a 700°C cristalizó principalmente en fase monoclinica, mientras que la circonia tungstada calcinada a la misma temperatura resultó en la formación de una fracción predominante de fase tetragonal.

Adicionalmente, se observó que los difractogramas de los óxidos de circonio modificados con boro, exhiben picos ensanchados a diferencia del óxido puro, que exhibe picos más estrechos. Este comportamiento indica que la impregnación con ácido bórico inhibió el crecimiento del cristalito e hizo posible obtener una buena dispersión de boro en el material. Para corroborar esto, se determinó el tamaño de cristal de acuerdo a la ecuación de Debye-Scherrer

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta}$$

En donde D es el tamaño promedio del cristal, k es el factor de corrección (k=0.9), λ es la longitud de onda del haz de rayos X ($\lambda = 0.15406$ nm), θ es el ángulo de difracción de Bragg y β es el ancho a la altura media denominado FWHM (Full Width at Half Maximum) el cual se calculó empleando el software Origin Pro 8. El cálculo se realizó tomando la señal ubicada en $2\theta=30.2$, señal característica de la fase tetragonal. La tabla 3.1 reporta los resultados obtenidos para los diferentes materiales analizados.

Se observa que el tamaño de cristal disminuye al incorporar boro en el óxido, efectivamente, el aumento en la concentración de boro inhibió el crecimiento del cristalito. La adición de tungsteno por otro lado, dio lugar a la formación de cristalitos de mayor tamaño que los obtenidos con la adición de boro.

Tabla 3.1 Tamaño de cristal determinado por difracción de rayos X

Material	Tamaño de cristal (nm)
ZrO ₂	11.5
3B/ZrO ₂	9.1
4B/ZrO ₂	5.4
5B/ZrO ₂	5.2
3W/ZrO ₂	9.9
3W-3B/ZrO ₂	11.2

Tabla 3.2. Intensidades relativas y distancias interatómicas determinadas por DRX.

2θ	d (Å)	H k l	Fase	ZrO ₂		3B/ZrO ₂	
				d (Å)	I/I0	d (Å)	I/I0
28.17	3.165	-1 1 1	M	3.165	22.44	3.176	1.65
30.27	2.950	1 0 1	T	2.958	100	2.960	100
35.24	2.544	1 1 0	T	2.55	17.9	2.551	12.16
50.37	1.810	1 1 2	T	1.813	35.58	1.814	37.18
60.19	1.536	2 1 1	T	1.539	17.23	1.538	16.66

Tabla 3.3. Intensidades relativas y distancias interatómicas determinadas por DRX.

2θ	3W/ZrO ₂		4B/ZrO ₂		5B/ZrO ₂		3W-3B/ZrO ₂	
	d (Å)	I/I0	d (Å)	I/I0	d (Å)	I/I0	d (Å)	I/I0
28.17	3.161	7.31	---	---	---	---	3.192	3.32
30.27	2.960	100	2.957	100	2.962	100	2.965	100
35.24	2.546	17.47	2.543	12.74	2.549	13.01	2.551	12.58
50.37	1.813	35.03	1.814	36.09	1.811	34.79	1.817	33.07
60.19	1.537	17.25	1.541	15.50	1.536	14.25	1.538	17.25

En las tablas 3.2 y 3.3 se reporta el valor de las intensidades relativas y distancias interatómicas de las señales indicativas de la fase tetragonal y monoclinica observada en los difractogramas del óxido puro y los óxidos modificados. También se presenta las distancias interatómicas y los índices de Miller obtenidos de los patrones de referencia mencionados anteriormente.

Los cambios en las posiciones de las señales 2θ y como consecuencia en las distancias interatómicas pueden ser causados por cambios de temperatura, tensión o un dopante sustitutivo [90]. En el caso de los materiales analizados, las distancias interatómicas de los óxidos modificados determinadas por las señales t-ZrO₂ tienen valores cercanos a las del óxido puro, siendo esto un indicativo de que no se formaron aglomerados de W o B que afectara la estructura de la circonia ya que, la migración de especies W o WO_x a la red cristalina de ZrO₂ afectaría sus parámetros [88]. No se detectaron señales en $2\theta=23-25^\circ$ que evidencien la formación de cristalitos de WO₃, ni a $2\theta=27.6^\circ$ correspondiente a la formación de B₂O₃, indicando una fuerte interacción de MTA y ácido bórico con el ZrO₂. Los enlaces de B y W con la red Zr-O inhiben el crecimiento de unidades estructurales en el ZrO₂ y por ello la sinterización del mismo, estabilizando la fase tetragonal del óxido [89].

Los valores en las intensidades obtenidas muestran primeramente la ausencia de la señal a $2\theta=28.17^\circ$ de la fase monoclinica en los materiales modificados con 4 y 5 % de boro. Esta línea de difracción aparece en los difractogramas de los óxidos con tungsteno disminuyendo el valor de I/I₀ al incorporar boro en el material 3W-3B/ZrO₂, esto indica que la incorporación de boro tiene un mejor efecto en cuanto a la estabilización de la fase tetragonal o que el aumento en la carga de compuestos sustitutivos en la red de la circonia promovió la estabilización de la fase.

Los resultados obtenidos con la técnica de difracción de rayos x, sugieren que tanto el boro como el tungsteno lograron estabilizar la estructura de la circonia en fase tetraédrica e inhibieron el tamaño de cristalito. No se detectó señales de difracción adicionales a las señales características de la circonia, por lo que se puede inferir que se logró una buena dispersión de

las especies de boro y tungsteno en el soporte o la formación de cristalitos tan pequeños que no pueden ser detectados por la técnica.

La obtención de un óxido con fase tetragonal altamente dispersada contribuye a que el material tenga un mejor desempeño catalítico, ya que esta fase es la responsable de promover la actividad catalítica en reacciones que requieren un medio ácido [34]. Por otra parte, el menor grado de cristalización y tamaño pequeño de cristalitos tiene un efecto favorecedor en cuanto al área superficial disponible para llevar a cabo la reacción.

3.3 Espectroscopia Infrarroja (FT-IR)

El espectro de absorción IR del material ZrO_2 se muestra en la figura 3.11 a. En la región asignada a la frecuencia de estiramiento de los enlaces O-H ($3800-3000\text{ cm}^{-1}$) se presenta una señal centrada a 3384 cm^{-1} . Esta banda poco pronunciada es debida a los grupos hidroxilos, indicando la presencia de agua fisisorbida en el material [63]. El espectro IR también presenta una señal a 1619 cm^{-1} , esta es atribuida a vibraciones de flexión de los enlaces $-(H-O-H)-$ [67]. En la región de $800-400\text{ cm}^{-1}$ o región de la huella digital se presenta una intensa banda con una señal a 518 cm^{-1} , la cual es atribuida a estiramientos Zr-O, propios del material analizado.

En los espectros IR de los óxidos de circonio modificados con boro (Figura 3.11 b,c,d), las señales atribuidas a los estiramientos de enlaces O-H se presentan con una mayor intensidad a $3204-3226\text{ cm}^{-1}$ comparado con el óxido de circonio puro, esto se puede deber a que el agua fisisorbida presenta una mayor interacción con las especies de boro adicionadas. La banda característica a estiramientos de enlace Zr-O se presenta en los óxidos boratados, disminuyendo su intensidad a mayor concentración de boro.

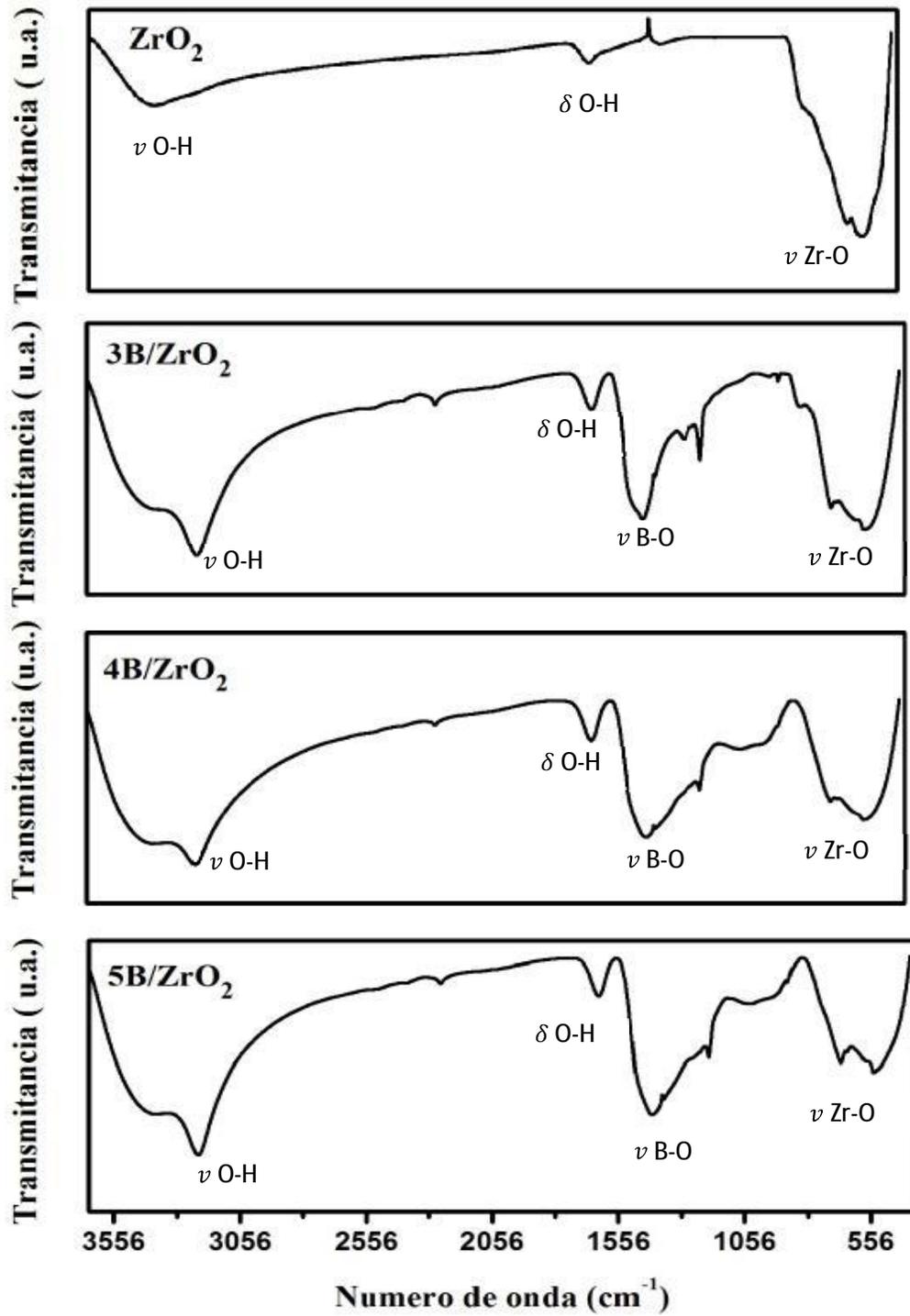


Figura 3.11. Espectros FT-IR de los materiales: ZrO_2 , $3B/ZrO_2$, $4B/ZrO_2$ y $5B/ZrO_2$

En la región de $1500\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ se presentan señales atribuidas a enlaces B-O, estas corroboran la presencia de boro, el cual puede estar en dos diferentes estructuras, trigonal y tetraédrica. De acuerdo a Xu y col. [35], la absorción cerca de números de onda de 1460 , 1190 y 885 cm^{-1} indica la formación de especies BO_3 . De manera similar, Osiglio y col. [4] deducen que la banda extendida entre 1120 y 1550 cm^{-1} es atribuida a boro tricordinado, mientras que las bandas observadas debajo de 1100 cm^{-1} su asignación resulta difícil, ya que, el boro en coordinación tetraédrica y trigonal presentan bandas en la misma región de número de onda. Por su parte, Zhu y col. [91], analizaron muestras de $\text{B}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ y concluyeron que las bandas a 1460 y 1190 cm^{-1} en los espectros IR representan la formación de unidades BO_3 , las cuales aparecen en el espectro del ácido bórico el cual contiene únicamente estas unidades. Las bandas a $1300\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ y $1050\text{-}1150\text{ cm}^{-1}$ corresponden a la formación de unidades BO_4 , las cuales también aparecen en el espectro de bórax (compuesto de unidades BO_3 y BO_4). También observaron que las unidades BO_3 incrementan con el incremento del contenido de boro.

Los espectros IR de las muestras analizadas modificadas con boro, presentan una banda bien definida con señales entre 1407 y 1430 cm^{-1} , así como señales a 1200 cm^{-1} atribuidas a las especies BO_3 presentes. La circonia modificada con 3% de boro presenta una minúscula señal a 894 cm^{-1} , la cual se desplaza e intensifica a mayor concentración de boro, indicando la presencia de BO_4 [72].

Con el aumento en la concentración de boro en los óxidos, las señales correspondientes a la presencia boro en ambas estructuras: trigonal y tetraédrica incrementa, lo que coincide con varios estudios de materiales modificados con boro [92, 35]. Duarte y col [72] determinaron que cargas elevadas de boria en alúminas dan como resultado la formación de BO_3 y el posterior desarrollo de unidades BO_4 .

Adicionalmente se observa bandas con señales centradas a 2260 cm^{-1} atribuidas a estiramientos del enlace O-H, el cual podría estar en interacción con el boro, B-OH.

Al estudiar la actividad catalítica del material $\text{B}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ en la producción de ϵ -caprolactama, una reacción que requiere un catalizador con fuerza ácida de intermedia a fuerte, Xu y col. [35] concluyeron que en cuanto a la composición química del material, el mejor desempeño del catalizador se logra cuando existe una combinación de especies de boro, principalmente en estructura trigonal.

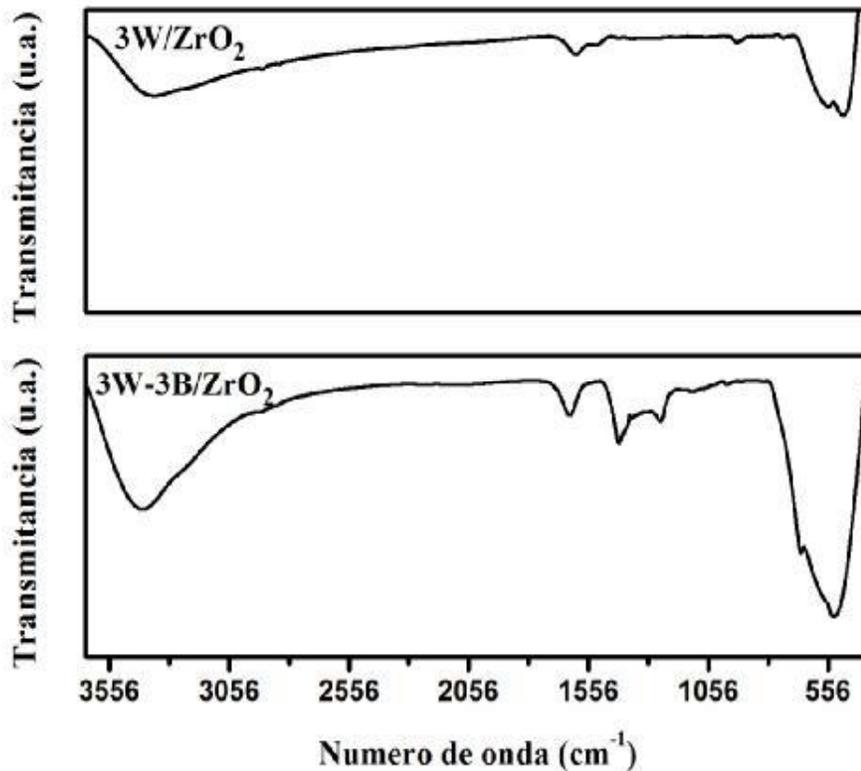


Figura 3.12. Espectros FT-IR de los materiales: $3W/ZrO_2$ y $3W - 3B/ZrO_2$

El análisis realizado a los óxidos modificados con tungsteno (Fig. 3.12), muestra que el espectro IR del material $3W/ZrO_2$ presenta señales idénticas al del material puro debido a que las señales que generan las especies de tungsteno (W-O) se presentan en la región $800-400\text{ cm}^{-1}$, misma en donde se identifica las señales de estiramiento de enlace Zr-O. En el espectro del óxido con contenido de boro y tungsteno, se muestra la señal característica del óxido de circonio ($\nu\text{ Zr-O}$) y las señales atribuidas a la presencia de boro en estructura tetraédrica y trigonal, además de las señales correspondientes a la identificación de enlaces O-H observadas en el óxido modificado únicamente con tungsteno. La señal presente en la región de $800-400\text{ cm}^{-1}$ se observa con mayor intensidad comparada con el resto de los materiales modificados, mientras que las señales atribuidas a enlaces O-H y enlaces B-O, presenta menor intensidad comparado con los óxidos boratados.

Con el análisis de espectroscopia IR se corroboró la presencia de boro en los óxidos sintetizados e impregnados con ácido bórico. El boro que forma parte de la composición de la circonia se encuentra principalmente en estructura trigonal en todos los óxidos boratados.

3.4 Titulación potenciométrica con n-butilamina

La acidez superficial de los materiales se determinó mediante la técnica de titulación potenciométrica con n-butilamina (n-BTA). En la tabla 3.1 se reporta el valor de la máxima fuerza acida (M.F.A) alcanzada por el óxido de circonio puro y los óxidos modificados con boro y tungsteno.

Se observa que para el material puro se presentó un valor de M.F.A que corresponde a un tipo de acidez fuerte ($0 < E < 100$ mV), mientras que para los materiales modificados, la adición de boro y tungsteno tuvo como resultado un aumento en la acidez superficial, obteniendo valores equivalentes a un tipo de acidez muy fuerte ($E > 100$ mV), siendo superior la máxima fuerza ácida del material modificado con 3 % de boro, seguida del material con 3% de concentración de boro y tungsteno. En la figura 3.13 se observa el efecto que tuvo la incorporación de boro en el óxido de circonio. Además de que el valor de M.F.A. incrementa considerablemente comparado con el óxido puro, se observa que el material con la menor concentración de boro alcanzó el valor más alto de M.F.A. el cual disminuye ligeramente con el aumento en el contenido de boro.

Tabla 3.4. Valores de Máxima Fuerza Acida y cantidad de sitios ácidos de los materiales

<i>Material</i>	<i>M.F.A. (mV)</i>	<i>meq de n-BTA /g</i>
ZrO₂	13	0.175
3B/ZrO₂	238	0.287
4B/ ZrO₂	200	0.325
5B/ ZrO₂	194	0.362
3W/ZrO₂	113	0.3
3W-3B/ZrO₂	230	0.325

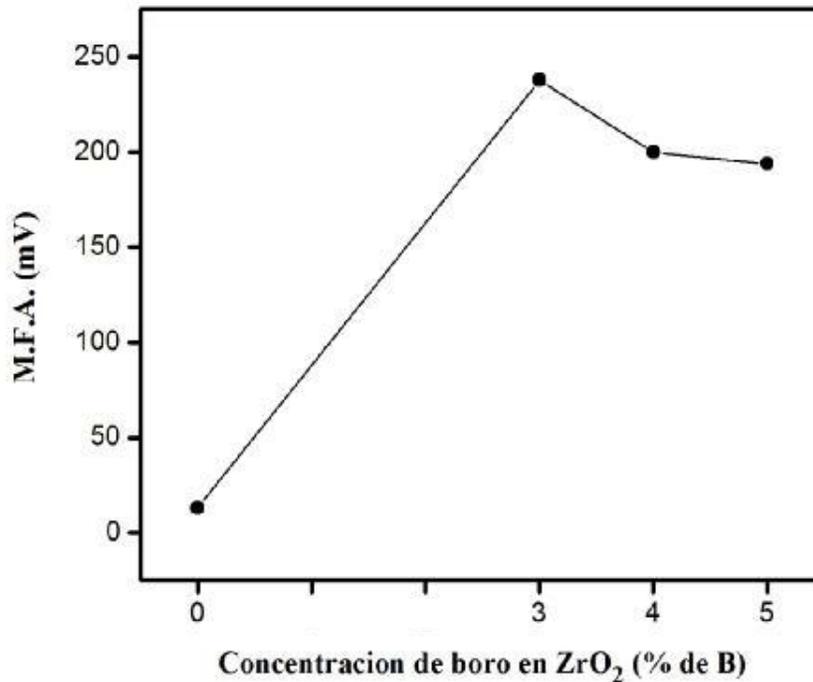


Figura 3.13. Incremento de M.F.A. en función al contenido de boro.

Con respecto a la cantidad de sitios ácidos presentes en los materiales, en la figura 3.14 se presenta la curva de neutralización del óxido de circonio puro, en el que se observa que la concentración total de sitios ácidos es 0.175 meq/g. Los perfiles se encuentran divididos en secciones que indican el tipo de acidez, 1) sitios ácidos muy débiles, 2) sitios ácidos débiles, 3) sitios ácidos fuertes y 4) sitios ácidos muy fuertes. La mayor concentración de sitios ácidos para el óxido puro corresponde a acidez débil y muy débil.

Los perfiles de neutralización de los materiales modificados con boro se presentan en las figuras 3.14-3.15, en donde es posible distinguir que la incorporación de boro en los materiales tuvo como consecuencia el incremento en la fuerza ácida. A diferencia del óxido puro, los materiales boratados presentan la aparición de sitios ácidos muy fuertes.

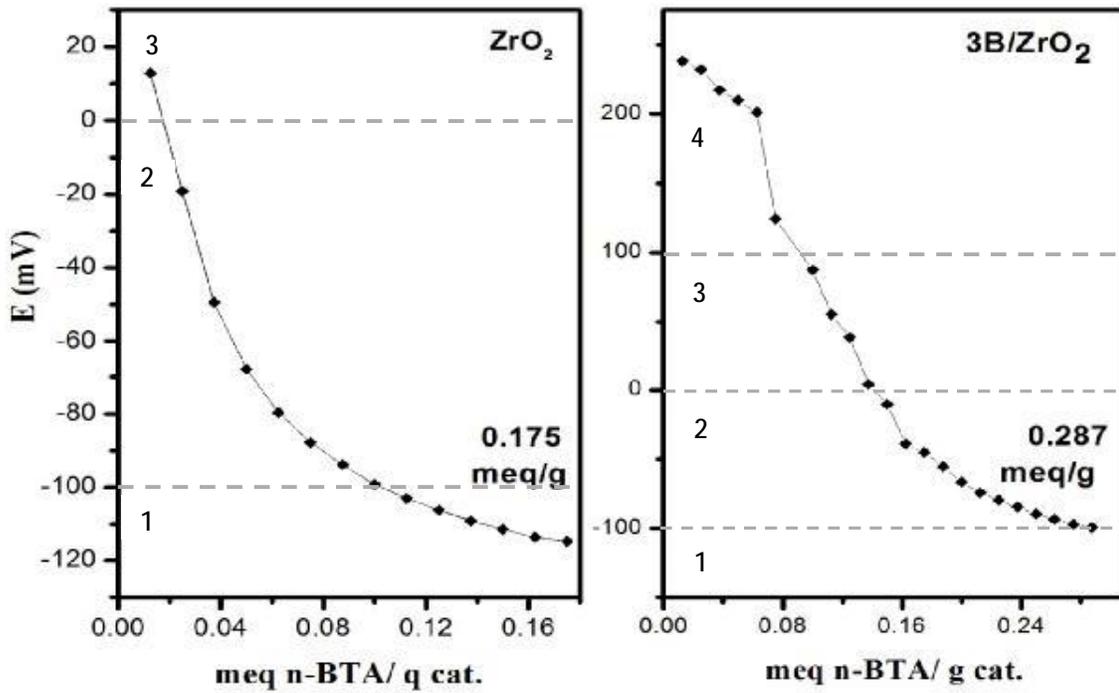


Figura 3.14. Perfiles de neutralización de los materiales ZrO_2 y $3B/ZrO_2$

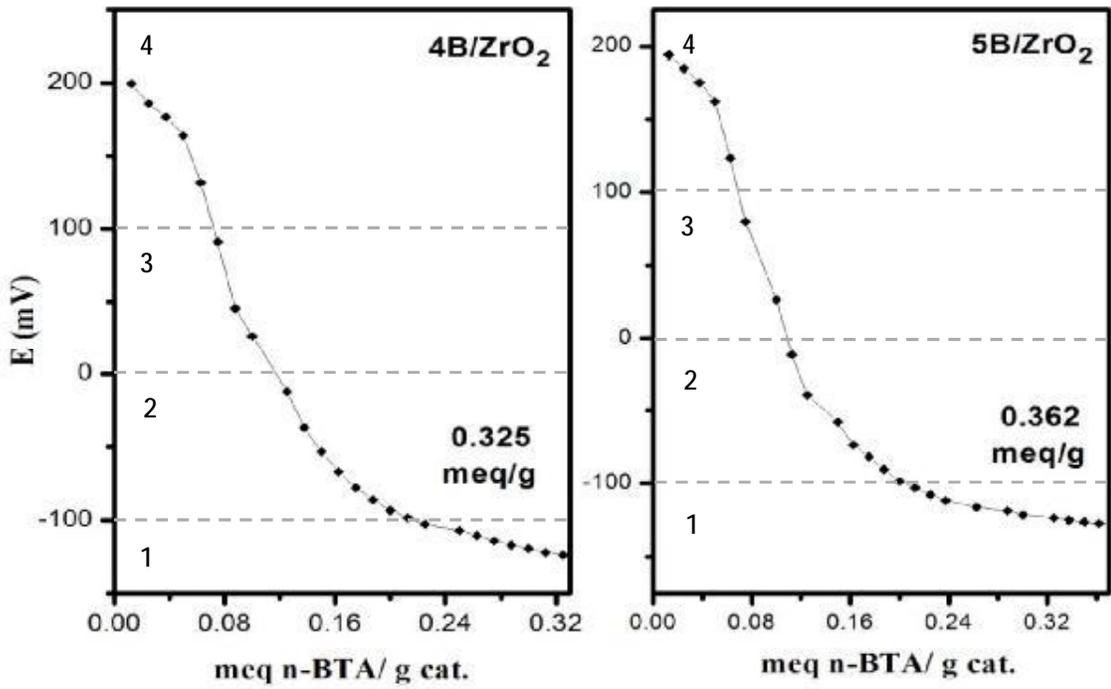


Figura 3.15. Perfiles de neutralización de los materiales $4B/ZrO_2$ y $5B/ZrO_2$

La concentración total de sitios ácidos es de 0.287, 0.325 y 0.362 meq de n-BTA /g para los materiales 3B/ZrO₂, 4B/ZrO₂, 5B/ZrO₂ respectivamente, siendo el óxido de circonio modificado con la mayor concentración de boro el que presenta una mayor cantidad de sitios ácidos, a pesar de que el valor de M.F.A es inferior, esto indica que el aumento en la concentración de boro promovió el aumento de la cantidad de sitios ácidos, lo cual se puede deber a una mejor dispersión del boro en el soporte.

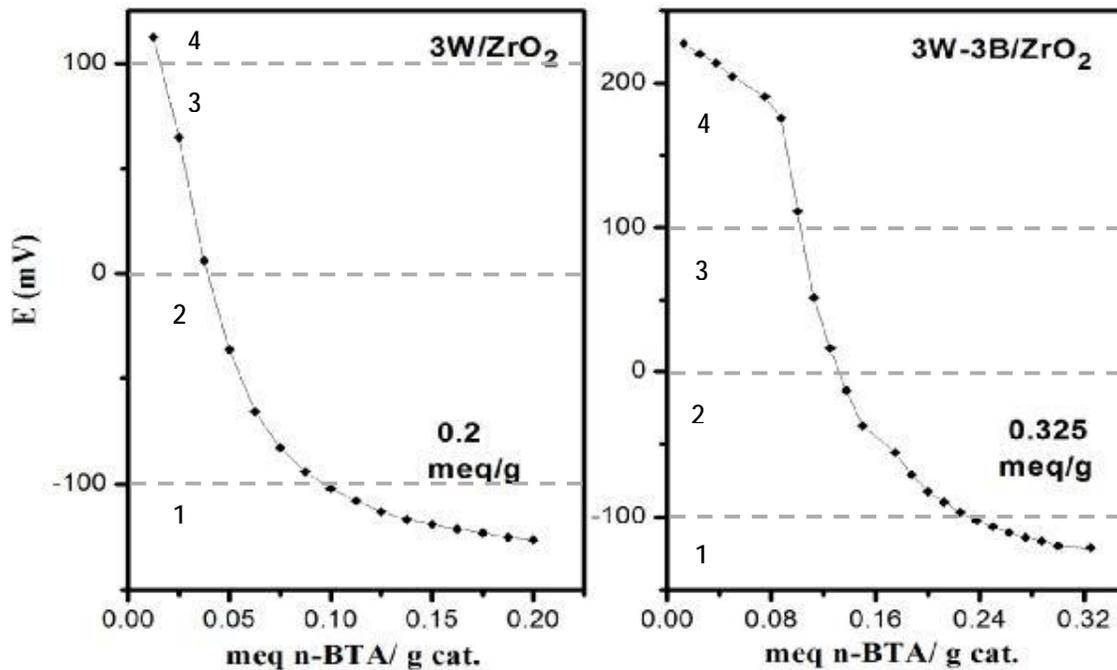


Figura 3.16. Perfiles de neutralización de los materiales 3W/ZrO₂ y 3W-3B/ZrO₂

En la evaluación de la acidez superficial de los materiales impregnados con metatungstato de amonio (figura 3.16), se obtuvo que la concentración total de sitios ácidos determinada para el óxido modificado únicamente con tungsteno es de 0.2 meq/g, en el perfil de neutralización se puede observar que el material presenta en su mayoría sitios de acidez muy debil, mientras que, el óxido de circonio modificado con boro y tungsteno, obtuvo una concentración de sitios ácidos de 0.325 meq/g de catalizador y a diferencia del material 3W/ZrO₂, el perfil de neutralización del 3W-3B/ZrO₂, muestra una mayor cantidad de sitios ácidos fuertes y muy fuertes.

En catálisis heterogénea la actividad catalítica depende de los sitios activos presentes en este, por lo que la presencia de sitios ácidos en el catalizador es importante, ya que estos actúan como sitios activos en donde se llevan a cabo los procesos de transformación. La cantidad de sitios ácidos, la fuerza de estos y su distribución son parámetros diferentes que complementan la caracterización del material. Con el análisis de tales parámetros en este trabajo, se identificó el aumento en la cantidad de sitios ácidos y el incremento en la fuerza de estos en los óxidos modificados, lo que trae como consecuencia una mejora en la actividad catalítica.

3.5 Adsorción de Piridina seguida de FTIR

La figura 3.17 muestra los espectros de los materiales de óxido de circonio puro y modificados obtenidos en la adsorción de piridina a temperatura ambiente. El espectro de óxido de circonio puro muestra dos intensas bandas a 1442 cm^{-1} y 1587 cm^{-1} correspondientes a modos vibracionales de sitios ácidos Lewis coordinados con piridina [68].

Al modificar el óxido de circonio con boro, los materiales presentan señales que de igual manera, son atribuidas a sitios ácidos del tipo Lewis en coordinación con piridina a 1485 y 1587 cm^{-1} , estas señales muestran menor intensidad comparado con su homólogo puro, sin embargo, se observa la aparición de nuevas bandas de baja intensidad ubicadas alrededor de 1622 - 1633 cm^{-1} , atribuidas a sitios ácidos tipo Lewis. Adicionalmente, se observa una señal poco intensa alrededor de 1485 y 1535 cm^{-1} asociadas simultáneamente a sitios ácidos Bronsted y Lewis [68], aunque la señal a 1540 cm^{-1} que indica la presencia de sitios ácidos del tipo Bronsted no se presenta en ninguno de los materiales estudiados.

La aparición de señales próximas a 1622 cm^{-1} es un comportamiento que ya había sido observado en materiales con contenido de boro., tal es el caso del trabajo de Zhou y col. [37] quienes sintetizaron óxido de circonio dopado con boro mediante el método de precipitación. El espectro de desorción de piridina del óxido de circonio puro presentó señales atribuidas a sitios ácidos tipo Lewis a 1606 y 1444 cm^{-1} , mientras que en los materiales dopados con boro, emergieron nuevas bandas a más altos números de onda; 1626 y 1460 cm^{-1} , puntualizando que no hay evidencia en literatura de una interacción directa entre piridina y boro. Las señales a

1606 y 1444 cm^{-1} disminuyeron su intensidad, tal como se observó en los materiales estudiados en este trabajo.

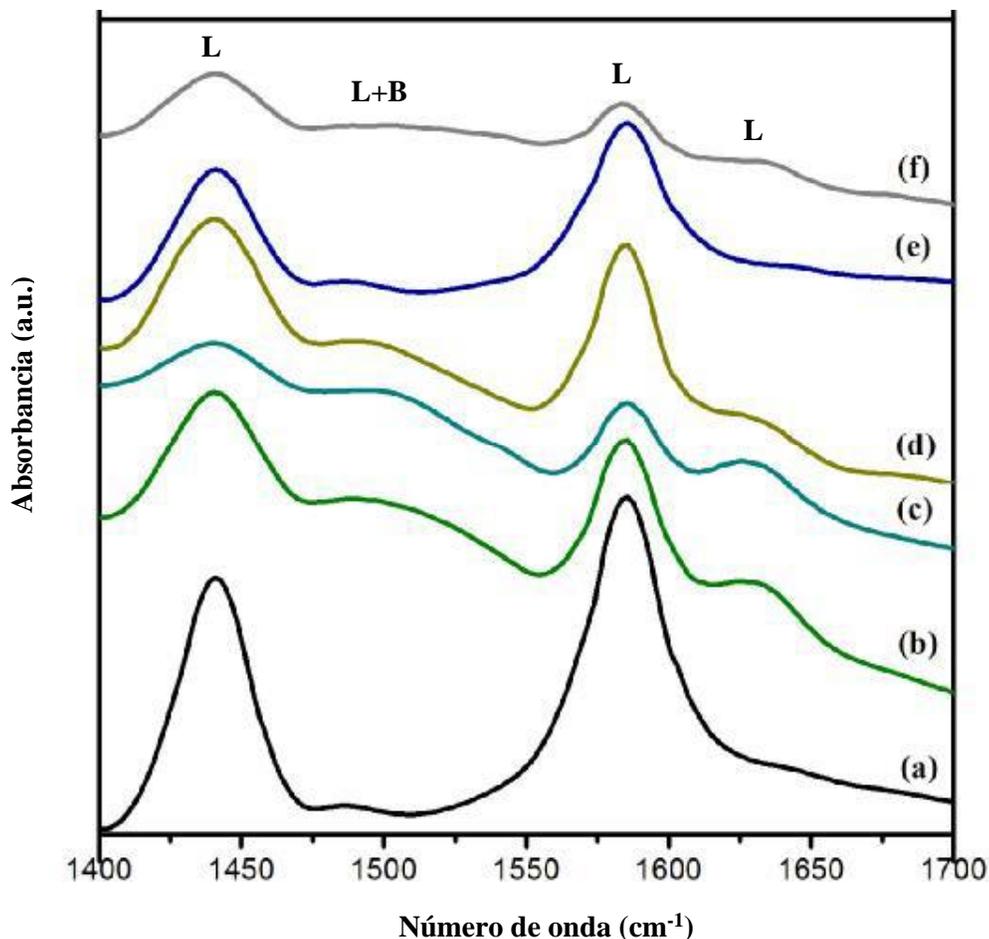


Figura 3.17. Espectros FTIR de muestras: a) ZrO_2 , b) $3\text{B}/\text{ZrO}_2$, c) $4\text{B}/\text{ZrO}_2$, d) $5\text{B}/\text{ZrO}_2$, e) $3\text{W}/\text{ZrO}_2$, f) $3\text{W}-3\text{B}/\text{ZrO}_2$ después de adsorber piridina a temperatura ambiente.

Ravindra y col. [69] encontraron que la aparición de nuevas bandas a 1495 y 1626 cm^{-1} en los materiales SiO_2 con B_2O_3 , correspondientes a la coordinación de la piridina con sitios ácidos del tipo Lewis, se debe a que el sitio ácido de Lewis se localiza en los átomos de silicio y debido a la presencia del átomo de boro con deficiencia de electrones la acidez del tipo Lewis incrementa por efecto inductivo. Un comportamiento similar al del óxido de silicio modificado con boro se espera para el óxido de circonio boratado.

Una mayor interacción entre el catión ácido de Lewis y la fuerza básica del adsorbato (piridina), trae como resultado una perturbación vibracional del adsorbato que en muchos casos consiste en un cambio de frecuencia vibracional, cuanto mayor es el cambio, mayor es la interacción y consecuentemente mayor es la fuerza ácida del sitio Lewis sobre la superficie [70]. El cambio de posición de algunas bandas muy sensitivas (como es el caso de modo 8a localizado a 1583 cm^{-1}) a mayor número de onda puede ser tomada como medida de fuerza ácida Lewis de los sitios superficiales

Los óxidos impregnados con tungsteno al igual que los materiales modificados con boro muestran las señales indicativas de sitios ácidos Lewis a 1442 y 1587 cm^{-1} , así como la señal atribuida a sitios ácidos Bronsted y Lewis simultáneamente; no obstante, ambos materiales impregnados con 3% de tungsteno no muestran la presencia de sitios ácidos Bronsted. Algunos estudios han reportado que la incorporación de tungsteno al óxido de circonio puede producir el incremento de la fuerza ácida del tipo Lewis y la generación de nuevos sitios ácidos tipo Bronsted, sin embargo en el caso de los materiales estudiados en este trabajo, esto no ocurre, pudiendo deberse a la baja concentración de tungsteno adicionada a la circonia. Por otra parte, la señal observada a 1622 cm^{-1} en los materiales con contenido de boro no se presenta en el material $3\text{W}/\text{ZrO}_2$, pero si en el material $3\text{W}-3\text{B}/\text{ZrO}_2$, lo cual confirma que la aparición de esta señal se debe a la incorporación de boro.

También se observa que en los espectros de los óxidos modificados obtenidos al evacuar la piridina a temperatura ambiente, el material $5\text{B}/\text{ZrO}_2$, presenta las señales de más alta intensidad, esto coincide con los resultados obtenidos en el análisis de titulación potenciométrica con n-butilamina, en donde el material presentó la mayor concentración de sitios ácidos.

Las concentraciones de los sitios ácidos Lewis y Brönsted puede ser determinado por la intensidad de las bandas, mientras que la fuerza de los sitios ácidos se obtiene al evaluar las señales en la termodesorción de la piridina [71].

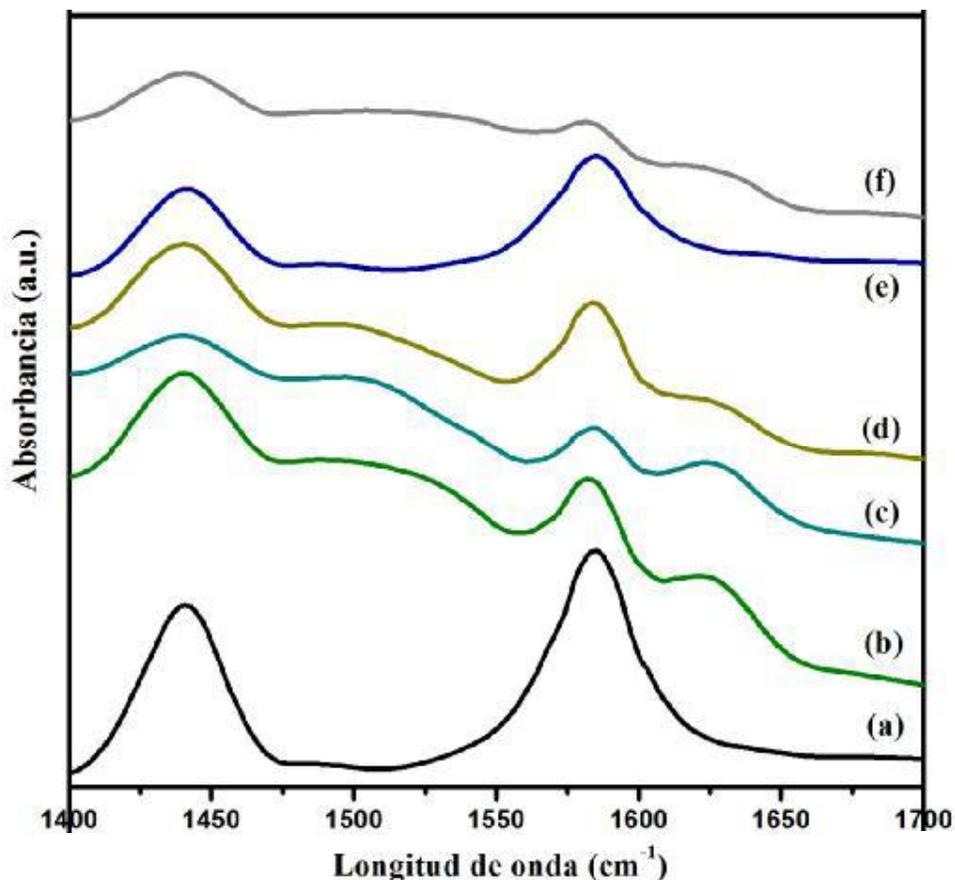


Figura 3.18. Espectros FTIR de muestras: a) ZrO_2 , b) $3\text{B}/\text{ZrO}_2$, c) $4\text{B}/\text{ZrO}_2$, d) $5\text{B}/\text{ZrO}_2$, e) $3\text{W}/\text{ZrO}_2$, f) $3\text{W}-3\text{B}/\text{ZrO}_2$ al evacuar piridina a 100°C .

En la figura 3.18 se presentan los espectros de los materiales al evacuar la piridina a 100°C , se aprecia que todos los materiales continúan mostrando señales de elevada intensidad. La circonia pura, y las circonias modificadas con 3 y 5% de B, así como el material con 3% de tungsteno muestran las señales de mayor intensidad; sin embargo, en los espectros obtenidos al desorber la piridina a 200°C (Figura 3.19), la intensidad de las señales a 1442 y 1587 cm^{-1} en los materiales ZrO_2 , $3\text{B}/\text{ZrO}_2$, $3\text{W}/\text{ZrO}_2$ y $3\text{W}-3\text{B}/\text{ZrO}_2$ disminuye considerablemente. Los espectros de los óxidos con 4 y 5% de boro obtenidos al evacuar la piridina a 200°C , continúan mostrando las señales indicativas de sitios ácidos Lewis; el material con mayor contenido de boro, $5\text{B}/\text{ZrO}_2$, muestra las señales de mayor intensidad, lo que indica que la incorporación de boro de forma dió como resultado la obtención de óxidos de circonio con mayor fuerza ácida,

el aumento en la concentración de boro tuvo un efecto en el aumento de la fuerza ácida de los óxidos.

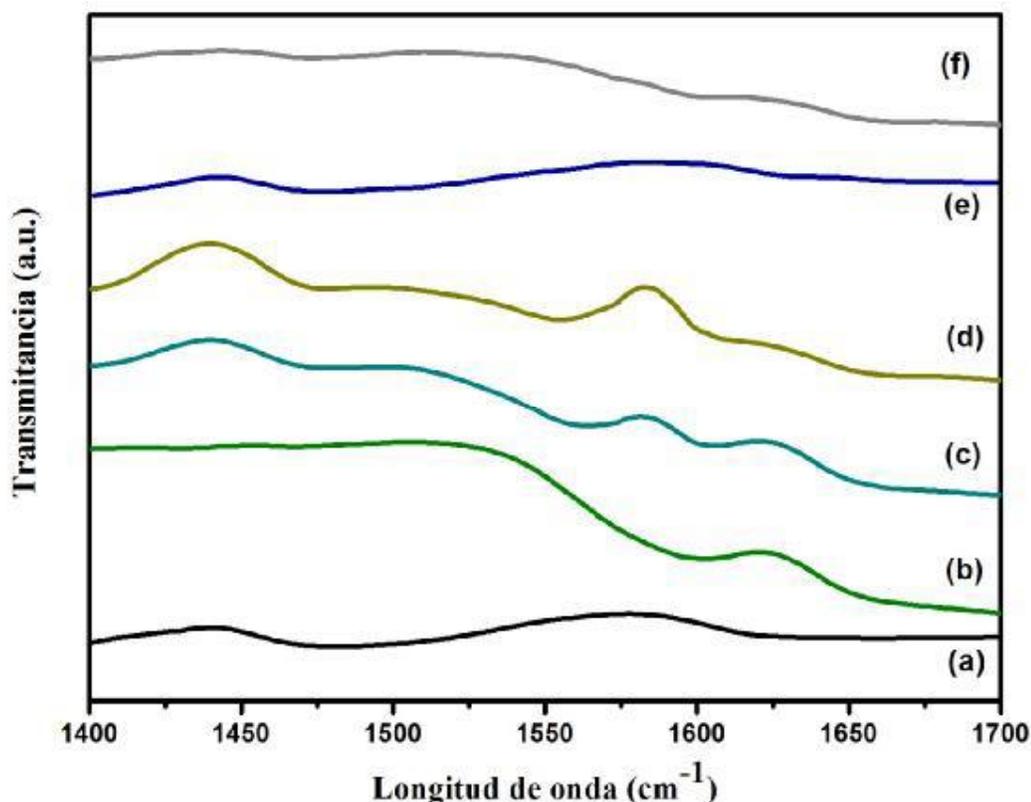


Figura 3.19. Espectros FTIR de muestras: a) ZrO_2 , b) $3\text{B}/\text{ZrO}_2$, c) $4\text{B}/\text{ZrO}_2$, d) $5\text{B}/\text{ZrO}_2$, e) $3\text{W}/\text{ZrO}_2$, f) $3\text{W}-3\text{B}/\text{ZrO}_2$ al evacuar piridina a 200°C .

Las tablas 3.5 y 3.6 reportan el valor de A_{des}/A_0 , que representa la fracción de sitios ácido Lewis que aún contiene piridina después de la desorción y puede ser interpretada como medida de fuerza ácida de los sitios ácidos presentes. A_0 es el valor de la intensidad integrada de la señal generada durante la adsorción de piridina a temperatura ambiente y A_{des} es el valor de la intensidad integrada de la señal generada durante la desorción de piridina a 100 y 200°C . También se presenta el valor de la intensidad de las señales de los espectros obtenidos en la desorción de piridina. Como ya se había mencionado, al evacuar la piridina a 100°C el material que genera señales de mayor intensidad es la circonia pura, la cual presenta una mayor fracción de piridina adsorbida; sin embargo, la fracción de piridina retenida por los sitios ácidos en el resto de los materiales es mayor de 0.50, las señales generadas alrededor de 1625 cm^{-1} a

consecuencia de la adición de boro presentan una fracción de piridina retenida de 0.95 a 0.99, lo que indica que, la mayor parte de la piridina que se encontraba en interacción con los sitios ácidos permaneció retenida.

Tabla 3.5. Análisis de señales obtenidas en la desorción de piridina a 100°C

Posición	1442 cm ⁻¹		1587 cm ⁻¹		1625 cm ⁻¹	
	A _{des} /A ₀	I _{des}	A _{des} /A ₀	I _{des}	A _{des} /A ₀	I _{des}
ZrO ₂	0.90	0.286	0.99	0.367	----	---
3B/ZrO ₂	0.78	0.114	0.64	0.133	0.95	0.028
4B/ZrO ₂	0.81	0.033	0.71	0.068	0.99	0.039
5B/ZrO ₂	0.70	0.118	0.63	0.151	0.99	0.015
3W/ZrO ₂	0.88	0.166	0.85	0.174	---	---
3W-3B/ZrO ₂	0.95	0.081	0.49	0.036	0.99	0.009

Al incrementar la temperatura de desorción se observa que el material 5B/ZrO₂ presenta las más altas intensidades, indicando que conserva un mayor número de sitios ácidos, en cuanto a la fracción de piridina retenida, el material 4B/ZrO₂ resulta tener la más alta fracción aunque la cantidad de sitios ácidos aparentemente es inferior. También se observa que a pesar de que el óxido de circonio puro generó señales de sitios ácidos con la más alta intensidad al adsorber piridina, la fracción retenida al evacuarla es muy pequeña al igual que en el material 3W/ZrO₂, lo que confirma la poca fuerza ácida que estos poseen.

Tabla 3.6. Análisis de señales obtenidas en la desorción de piridina a 200°C

Posición	1442 cm ⁻¹		1587 cm ⁻¹		1625 cm ⁻¹	
	A _{des} /A ₀	I _{des}	A _{des} /A ₀	I _{des}	A _{des} /A ₀	I _{des}
ZrO ₂	0.11	0.037	0.32	0.066	---	---
3B/ZrO ₂	0	0	0	0	0.99	0.025
4B/ZrO ₂	0.80	0.034	0.66	0.058	0.10	0.035
5B/ZrO ₂	0.58	0.164	0.55	0.124	0.57	0.009
3W/ZrO ₂	0.12	0.019	0.19	0.021	---	---
3W-3B/ZrO ₂	0.17	0.015	0	0	0.99	0.017

Por otra parte, resulta interesante mencionar que la señal generada a 1625 cm^{-1} a consecuencia de la incorporación de boro, continua presentándose en todos los materiales al evacuar la piridina a 200°C con una elevada fracción de piridina retenida, incluso en los materiales $3\text{B}/\text{ZrO}_2$ y $3\text{W}-3\text{B}/\text{ZrO}_2$ para los cuales desaparecen el resto de las señales.

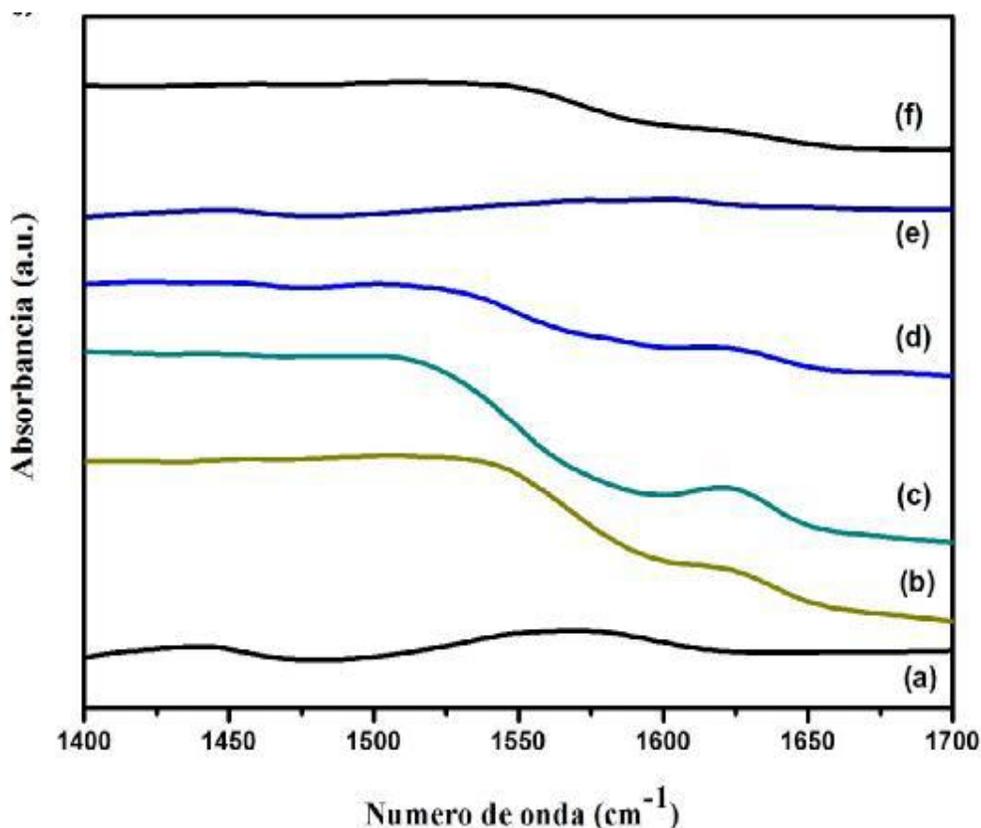


Figura 3.20. Espectros FTIR de muestras: a) ZrO_2 , b) $3\text{B}/\text{ZrO}_2$, c) $4\text{B}/\text{ZrO}_2$, d) $5\text{B}/\text{ZrO}_2$, e) $3\text{W}/\text{ZrO}_2$, f) $3\text{W}-3\text{B}/\text{ZrO}_2$ al evacuar piridina a 300°C .

Adicionalmente, se presentan los espectros de las muestras obtenidos al evacuar la piridina a 300°C (figura 3.20), en donde los materiales con contenido de boro continúan mostrando las señales ubicadas alrededor de 1622 cm^{-1} , el hecho de que aún se observen dichas señales indica la presencia de sitios ácidos muy fuertes, esto corrobora el incremento de la fuerza ácida consecuencia de la adición de boro, como ya se había mencionado, el corrimiento de la banda a 1587 cm^{-1} a números de onda mayores (1625 cm^{-1}) puede ser tomada como medida de fuerza ácida.

Mediante la caracterización de las propiedades ácidas de los materiales realizada con ambas técnicas: titulación con n-butilamina y envenenamiento con piridina, se determinó que en los óxidos modificados con boro se logró un mayor incremento de la fuerza ácida que en el óxido modificado con tungsteno.

3.6 Descomposición de etanol

Los sólidos sintetizados fueron probados en la reacción de descomposición de etanol con el objetivo de evaluar su comportamiento catalítico. Mediante la descomposición de alcoholes es posible investigar la naturaleza ácido-base de los materiales así como caracterizar su acidez relativa.

Se ha reportado que la descomposición de etanol sobre materiales catalíticos puede seguir tres posibles rutas; deshidratación intramolecular para producir etileno, deshidratación intermolecular para producir dietil-éter (DEE) y deshidrogenación del alcohol para producir acetaldehído [73].

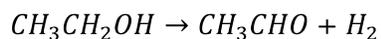
Bajo atmósfera inerte la producción de etileno y DEE se debe a las reacciones de deshidratación que ocurren sobre los sitios ácidos del catalizador, mientras que la reacción de deshidrogenación ocurre sobre los sitios básicos del catalizador.



Etanol Etileno



Etanol DEE



Etanol Acetaldehído

Figura 3.21. Reacciones de descomposición de etanol

Previos estudios sobre la actividad catalítica de sólidos ácidos probados en este tipo de reacción, han concluido que a bajas temperaturas se obtiene dietil éter como producto principal mientras que a altas temperaturas la selectividad hacia etileno incrementa, lo que podría deberse a la descomposición del dietil éter formado [74].

En este trabajo, al probar los materiales a una temperatura de reacción de 380°C el producto principal fue etileno. La figura 3.22 muestra los resultados de la conversión y selectividad durante la reacción de descomposición de etanol, el óxido de circonio puro logró una conversión de 42%, al modificarlo con boro y boro-tungsteno la actividad catalítica mejora notablemente alcanzando una conversión de 98 a 100%. El óxido impregnado únicamente con tungsteno logró una conversión de 93.8%, siendo la conversión más baja lograda por un óxido modificado. Cabe mencionar, que en los resultados obtenidos en la titulación potenciométrica con n-butilamina, este material obtuvo el segundo valor más bajo de M.F.A. después de la circonia pura, mientras que en los espectros obtenidos en la termodesorción de piridina a 200°C, la circonia pura y la circonia impregnada con tungsteno muestran una fuerza ácida inferior al resto de los materiales, por lo que la actividad catalítica desempeñada por los materiales refleja la relación que existe entre la fuerza ácida y la conversión en la reacción que logran los materiales.

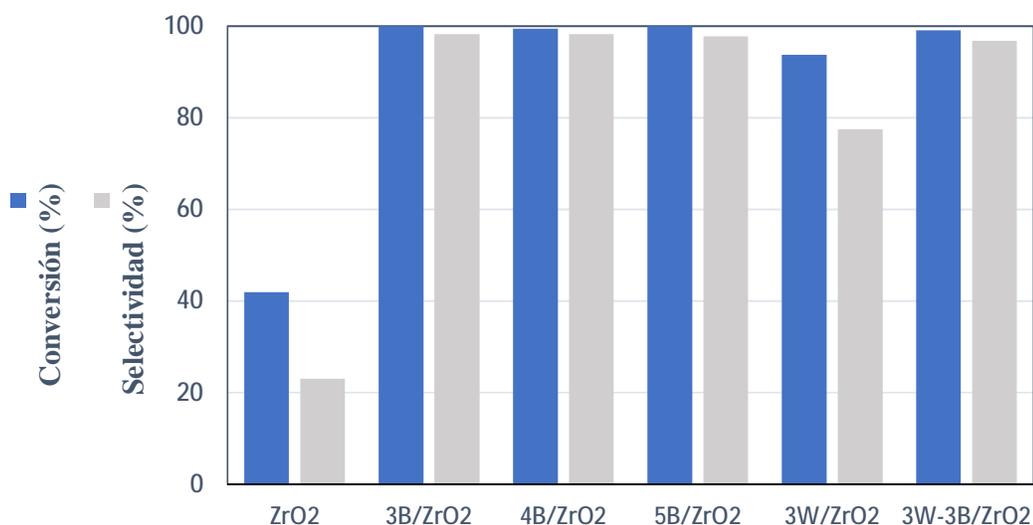


Figura 3.22. Resultados de conversión y selectividad a etileno de los materiales probados en la reacción de deshidratación de etanol

Todos los materiales evaluados en la reacción de descomposición de etanol presentaron selectividad predominantemente hacia etileno, como producto secundario se obtuvo el DEE en muy bajas concentraciones. En la reacción empleando los materiales ZrO_2 y W/ZrO_2 también se formó etileno como producto principal, sin embargo se obtuvo una mayor cantidad de DEE comparado con el resto de los materiales.

Además de la influencia de la temperatura en la selectividad de la reacción, se ha reportado que la acidez tipo Lewis promueve la formación de etileno como producto principal [75,76]. Pan y col. [47] reportaron que en la reacción de deshidratación de etanol usando óxido de circonio comercial y el material mesoporoso modificado con circonio Zr-KIT-6 se obtuvo una mayor selectividad hacia etileno con el material Zr-KIT-6 a consecuencia de una mayor acidez del tipo Lewis.

El comportamiento catalítico de los óxidos estudiados en este trabajo sugiere que la acidez tipo Lewis tiene influencia en la selectividad de la reacción debido a que por medio del análisis de envenenamiento con piridina, los materiales con contenido de boro presentaron una mejora en la fuerza ácida Lewis posteriormente, al probarlos en reacción, se observó una mayor producción de etileno y significativa formación de DEE.

3.7 Descomposición de metanol

El metanol puede transformarse en productos químicos de interés comercial como formaldehído, metilterbutiléter (MTBE), ácido acético, olefinas, gasolinas, dimetil éter (DME), hidrogeno, etanol, dimetoximetano y formiato de metilo. Mediante la deshidratación del alcohol usando catalizadores de carácter ácido el metanol se transforma a dimetiléter, éste a su vez se puede deshidratar y producir olefinas ligeras como etileno y propileno, finalmente, estas pueden reaccionar para formar parafinas, olefinas pesadas, aromáticos y naftenos por transferencia de hidrogeno, alquilación y poli condensación.

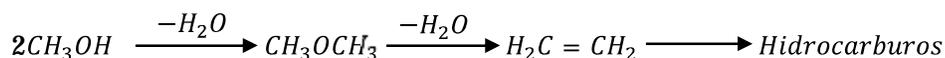


Figura 3.23. Reacción de Deshidratación de Metanol

La deshidratación de metanol requiere catalizadores con una alta especificidad y durabilidad. El catalizador debe tener una óptima acidez y selectividad, usualmente la presencia de sitios ácidos fuertes en el catalizador promoverá reacciones secundarias para generar hidrocarburos no deseados lo cual puede llevar a la formación de coque [77]. Los catalizadores más eficientes estudiados son sólidos ácidos porosos tal como zeolitas, sílice-alúmina, alúminas y óxidos metálicos. La naturaleza de los sitios ácidos (tipo y fuerza) tiene gran influencia en la deshidratación del alcohol [44]. Aunque los materiales zeolíticos son muy activos en reacción debido a la fuerte acidez tipo Brönsted, tienden a desactivarse rápidamente debido a que sus centros ácidos fuertes pueden llevar a la formación de productos no deseados como hidrocarburos y depósitos de carbón. [49].

Con el fin de estudiar el comportamiento catalítico de las circonias sintetizadas en este trabajo, se probaron los materiales en la reacción de descomposición de metanol que, como ya se ha mencionado es una reacción con cierto grado de dificultad ya que se requiere una óptima combinación entre el número de sitios ácidos, la fuerza ácida que estos poseen, la resistencia a la desactivación por agua y a la formación de productos secundarios.

Se evaluó el comportamiento catalítico de los materiales: ZrO_2 , 3B/ ZrO_2 , 3W/ ZrO_2 , 3W-3B/ ZrO_2 , en la fig. 3.24 se muestra los resultados de conversión alcanzados por los materiales a diferentes temperaturas.

La reacción con el óxido puro casi no mostró conversión del alcohol, mientras que los óxidos modificados presentan un porcentaje de conversión superior a consecuencia de la mejora de las propiedades ácidas que presentaron estos materiales. Sin embargo, el porcentaje de conversión alcanzada por los materiales modificados es bajo en su mayoría. La conversión de metanol se vio favorecida con el aumento de temperatura, los materiales que muestran una mayor actividad catalítica son los óxidos con contenido de tungsteno. Se puede observar que el material 3W-3B/ ZrO_2 generó un aumento en la actividad catalítica al incrementar la temperatura a 380°C alcanzando una conversión de 89%.

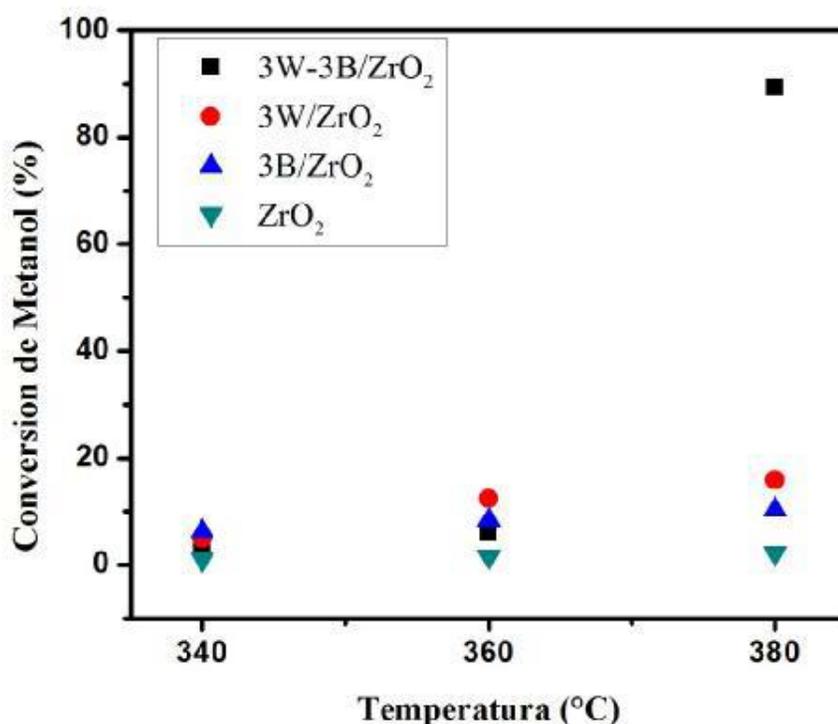


Figura 3.24. Resultados de conversión en la reacción de deshidratación de metanol empleando diferentes catalizadores

En la figura 3.25 se presenta el porcentaje de conversión del metanol en el transcurso de una hora de reacción a 340°C. El óxido modificado con 3% de boro presenta un porcentaje de conversión del metanol superior al del resto de los materiales en los primeros minutos de reacción, pero al transcurrir el tiempo, la conversión disminuye, esto es debido a la formación incipiente de carbón en la superficie del catalizador; por otra parte, la deshidratación del alcohol causa la formación de agua in-situ, la cual afecta la acidez de este tipo de catalizadores. Los óxidos con tungsteno, muestran una actividad más estable, el material modificado únicamente con tungsteno propició una mayor conversión del metanol.

Los productos formados en la reacción fueron el DME y olefinas ligeras, estos se formaron a consecuencia de la deshidratación del metanol. En la figura 3.26 se presenta la selectividad de los materiales al llevar a cabo la reacción a 340°C.

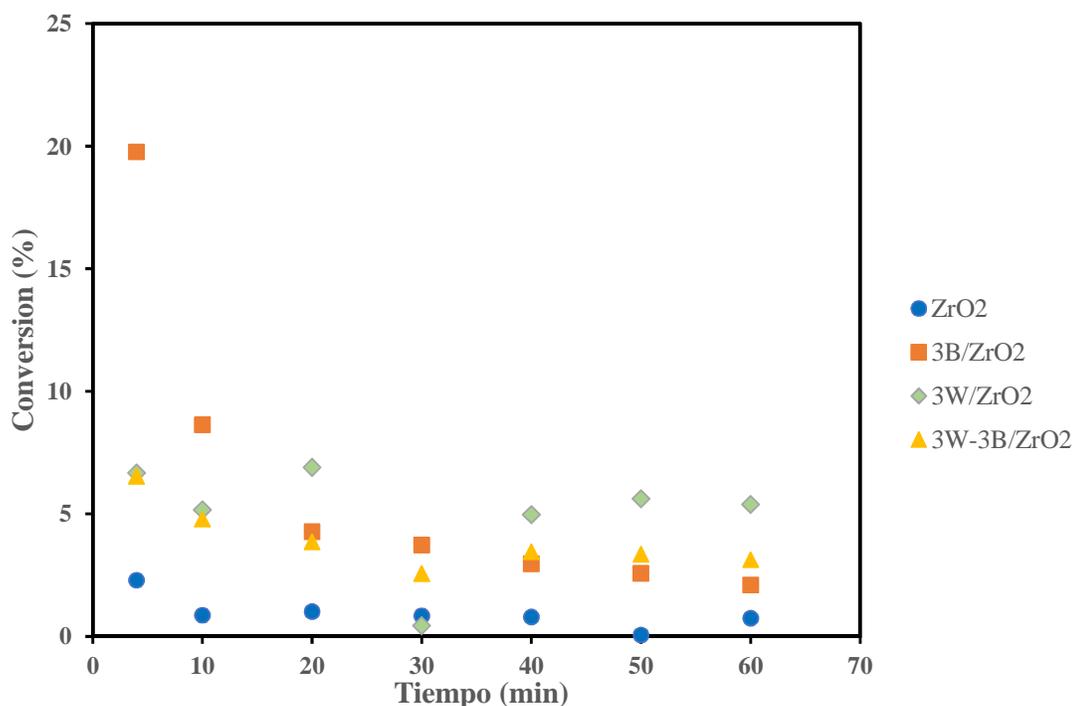


Figura 3.25. Resultados de conversión en la reacción de deshidratación de metanol a 340°C empleando diferentes catalizadores

El DME fue el producto principal en la reacción y el porcentaje de olefinas ligeras obtenido es muy bajo para todos los materiales probados.

En el caso antes mencionado de la conversión obtenida por parte del material 3B/ZrO₂, la conversión superior del alcohol al inicio de la reacción resultó en una menor selectividad a DME. La deshidratación del éter a olefinas puede deberse a la mayor fuerza ácida por parte del material, tal como se reportó en los resultados de la titulación con n-butilamina.

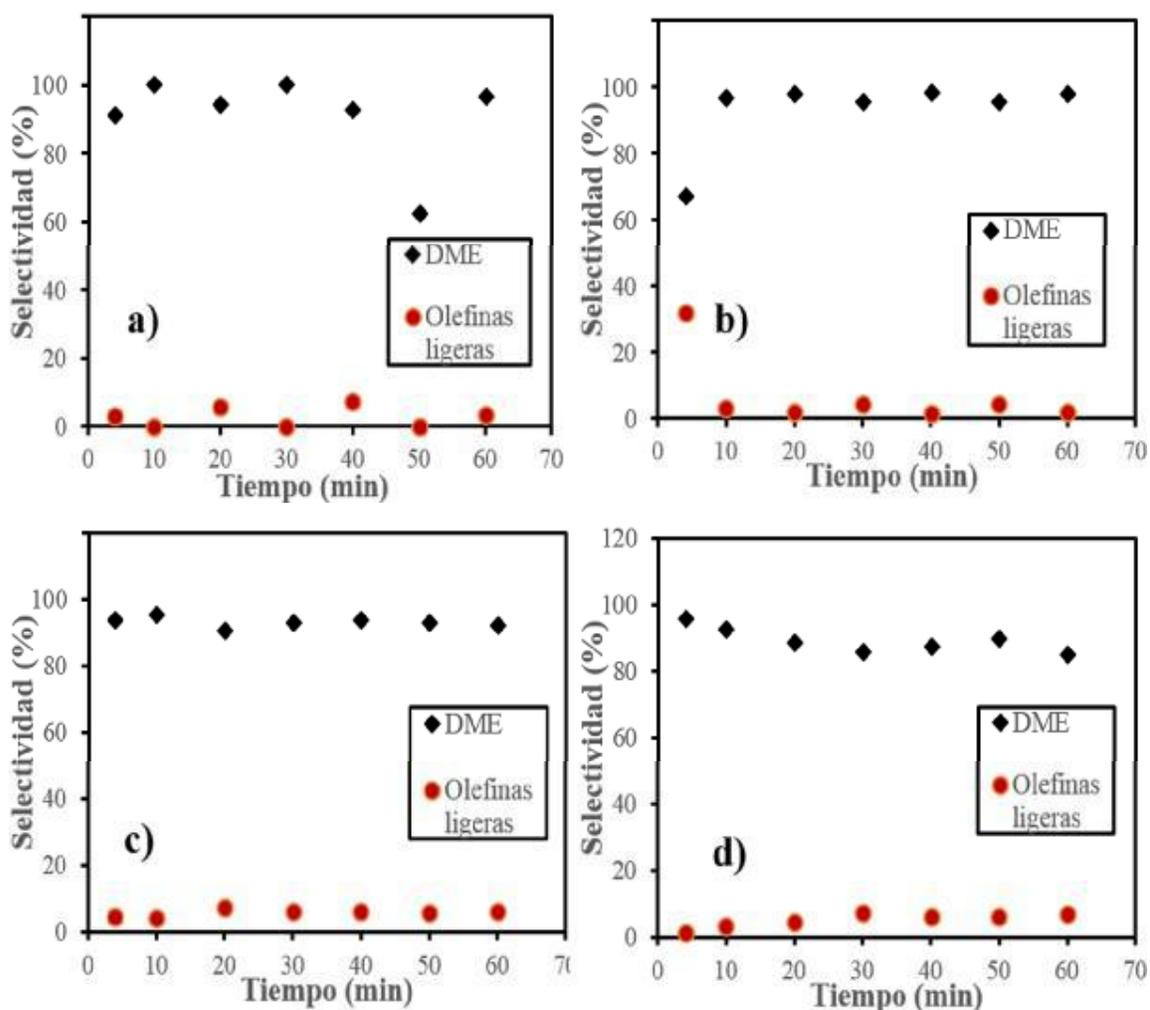


Figura 3.26. Selectividad de los materiales: a) ZrO_2 , b) $3B/ZrO_2$, c) $3W/ZrO_2$, d) $3W-3B/ZrO_2$ en la reacción de deshidratación de metanol.

Se realizó un análisis de espectroscopia FT-IR a los catalizadores empleados en la reacción de deshidratación de metanol con el objetivo de verificar su estabilidad química. Los espectros IR de los óxidos probados en reacción se muestran en las figura 3.27. No se presentan señales adicionales a las identificadas previamente en los materiales frescos, y se observa que las señales de enlaces B-O en estructura tetraédrica y trigonal identificadas en los materiales frescos se preservan, lo que indica que las especies de boro adicionadas se encuentran fuertemente enlazadas en la matriz de la circonia.

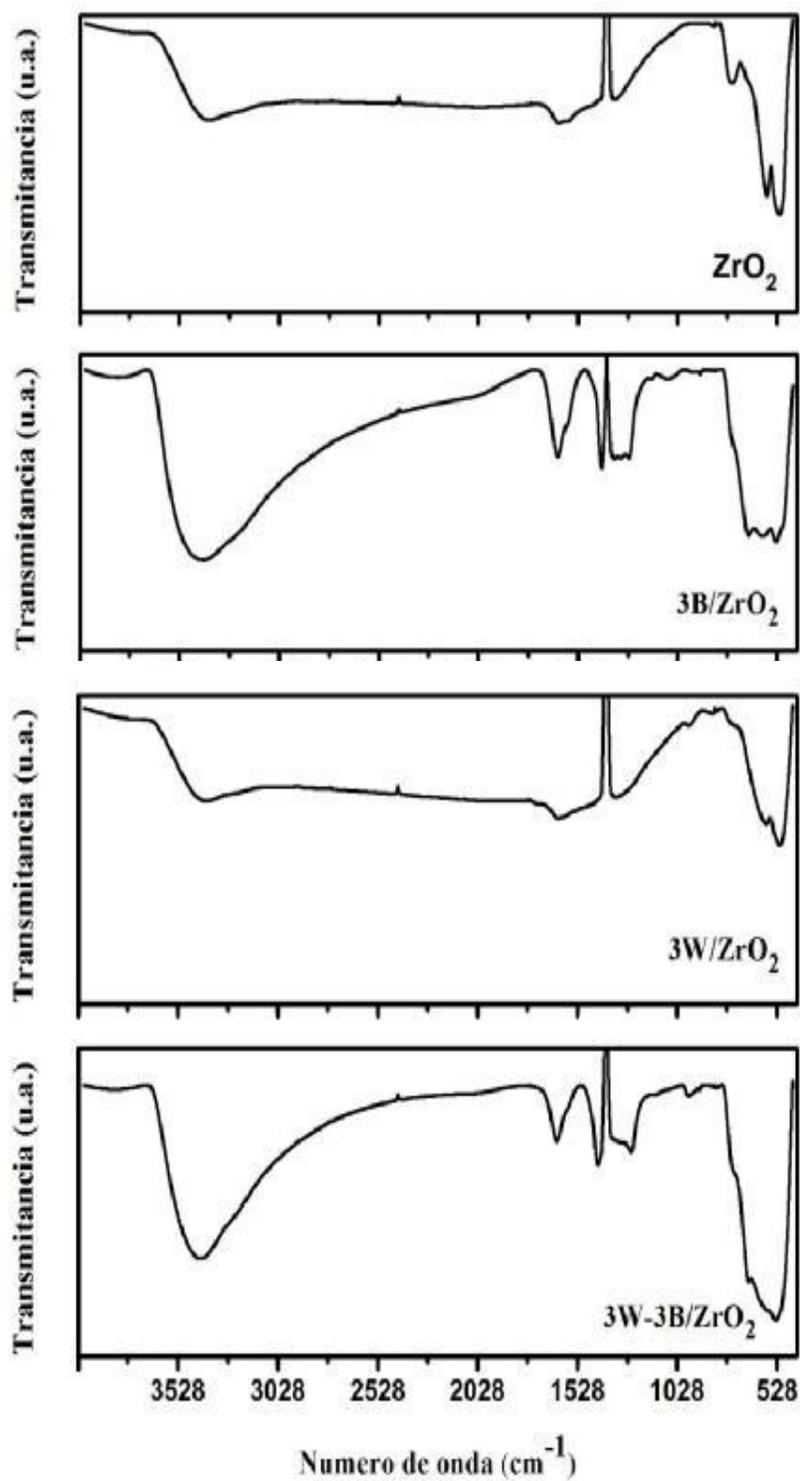


Figura 3.27. Espectros FTIR de los materiales ZrO₂ y 3B/ZrO₂ 3W/ZrO₂ y 3W-3B/ZrO₂ recuperados de la reacción de deshidratación de metanol.

Los catalizadores con tungsteno: 3W/ZrO₂ y 3W-3B/ZrO₂, recuperados después de la reacción presentaron un color gris oscuro, lo que indica la formación de una capa incipiente de coque sobre la superficie del catalizador. Durante los procesos de transformación de compuestos orgánicos sobre catalizadores sólidos ácidos se presenta la formación de productos pesados retenidos en los poros o en la superficie de los catalizadores. Este proceso causa la desactivación de los materiales catalíticos a causa del taponamiento de los sitios activos en los poros de los mismos [95].

Con el objetivo de analizar los sólidos catalíticos recuperados de la reacción, se realizó un análisis térmico del material 3W/ZrO₂ el cual mostró la coloración más oscura de los materiales evaluados en la deshidratación de metanol. En la figura 3.28 se presenta el perfil TG y DSC del óxido recuperado después de reacción. En el perfil TG se observa la pérdida de peso en el rango de 100 a 300°C que genera una señal exotérmica a 155°C correspondiente a la eliminación de agua adsorbida físicamente por el catalizador, además una amplia señal de pérdida de peso en el rango de 300 a 480°C que genera una señal exotérmica en la curva DSC podría ser causada por la remoción de materia orgánica, en este caso, carbón depositado en la superficie del sólido catalítico. No se observan señales de pérdida de peso posterior a los 480°C adicionales, lo que sugiere que el material no sufre cambios en cuanto a su estructura.

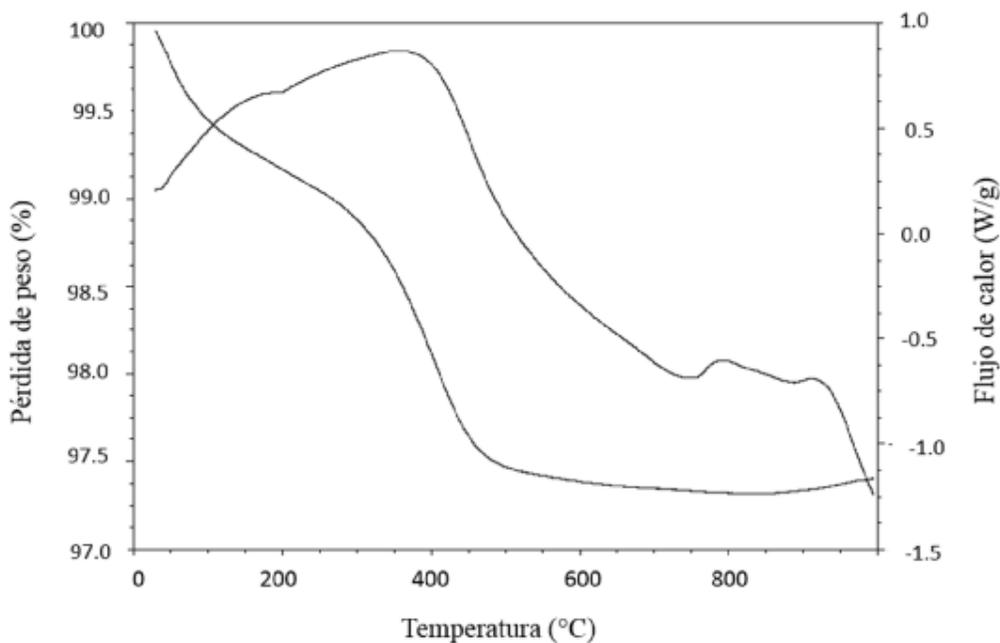


Figura 3.28. Perfil TG y DSC del material 3W/ZrO₂ recuperado de la reacción de deshidratación de metanol.

Posterior a la reacción, también se llevó a cabo un proceso de regeneración al material 3W/ZrO₂, que consistió en un tratamiento térmico a la temperatura de calcinación de los materiales, 600°C por una hora. Al final del tratamiento, el material perdió su coloración oscura regresando a su estado original, esto confirma la formación de depósitos de carbón sobre la superficie del óxido. Se realizó un análisis FTIR al material regenerado (Figura 3.29). El espectro resultante al compararlo con el material fresco tiene una mejor resolución en cuanto a las señales a 1600 cm⁻¹ a 3250 cm⁻¹, esto sugiere la presencia de un mayor contenido de humedad y/o grupos OH en el material regenerado.

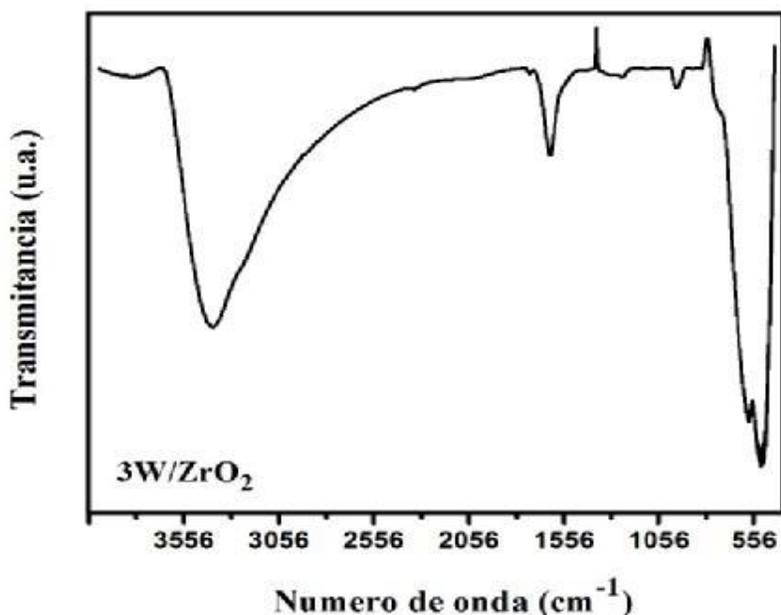


Figura 3.29. Espectro FT-IR de 3W/ZrO₂ regenerado.

3.8 Descomposición de celulosa

Se realizó un análisis térmico de muestras de alfa celulosa (Sigma Aldrich) mezcladas con algunos de los catalizadores sintetizados en este trabajo con el objetivo de evaluar la descomposición de celulosa y el efecto que tienen los catalizadores en el proceso. Se usó una relación de 5:100 entre las muestras de circonia y la celulosa. En la figura 3.29 se presenta el perfil ATG y DSC de la muestra de celulosa, se observa que el proceso de pérdida de peso inicia

a los 50°C, la etapa en la que ocurre una mayor pérdida de peso es en el rango de temperaturas que va de 305°C a 337°C, en el intervalo de 337 a 474°C se presenta una menor pérdida de peso.

En las figuras 3.30 y 3.31 se presentan los perfiles TG y DSC de la descomposición de celulosa empleando la circonia pura y circonia modificada con boro y tungsteno de forma independiente. En el perfil TG de la muestra de celulosa con ZrO_2 se observa que el proceso de pérdida de peso inicia a 25°C, la etapa en la que ocurre una máxima pérdida de peso es en el intervalo de 300-350°C y en el intervalo de 350 a 490°C se presenta una pérdida de peso menor. Este comportamiento ocurre de manera similar con todas las muestras analizadas. En los perfiles TG de las muestras de celulosa con contenido de óxido de circonio con boro y tungsteno el intervalo donde ocurre la mayor pérdida de peso inicia a 295°C y termina a 497°C, siendo este un intervalo mayor de pérdida de peso a diferencia de la muestra de celulosa que se descompone de 305 a 274°C.

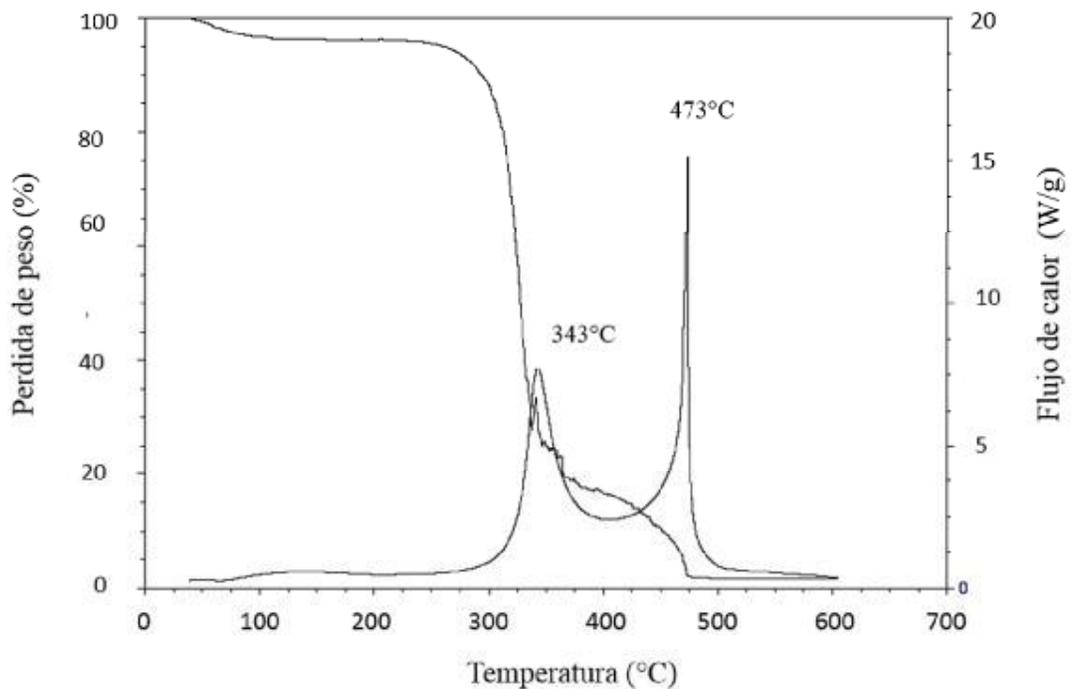


Figura 3.30. Perfil TG y DSC de muestra de α –celulosa

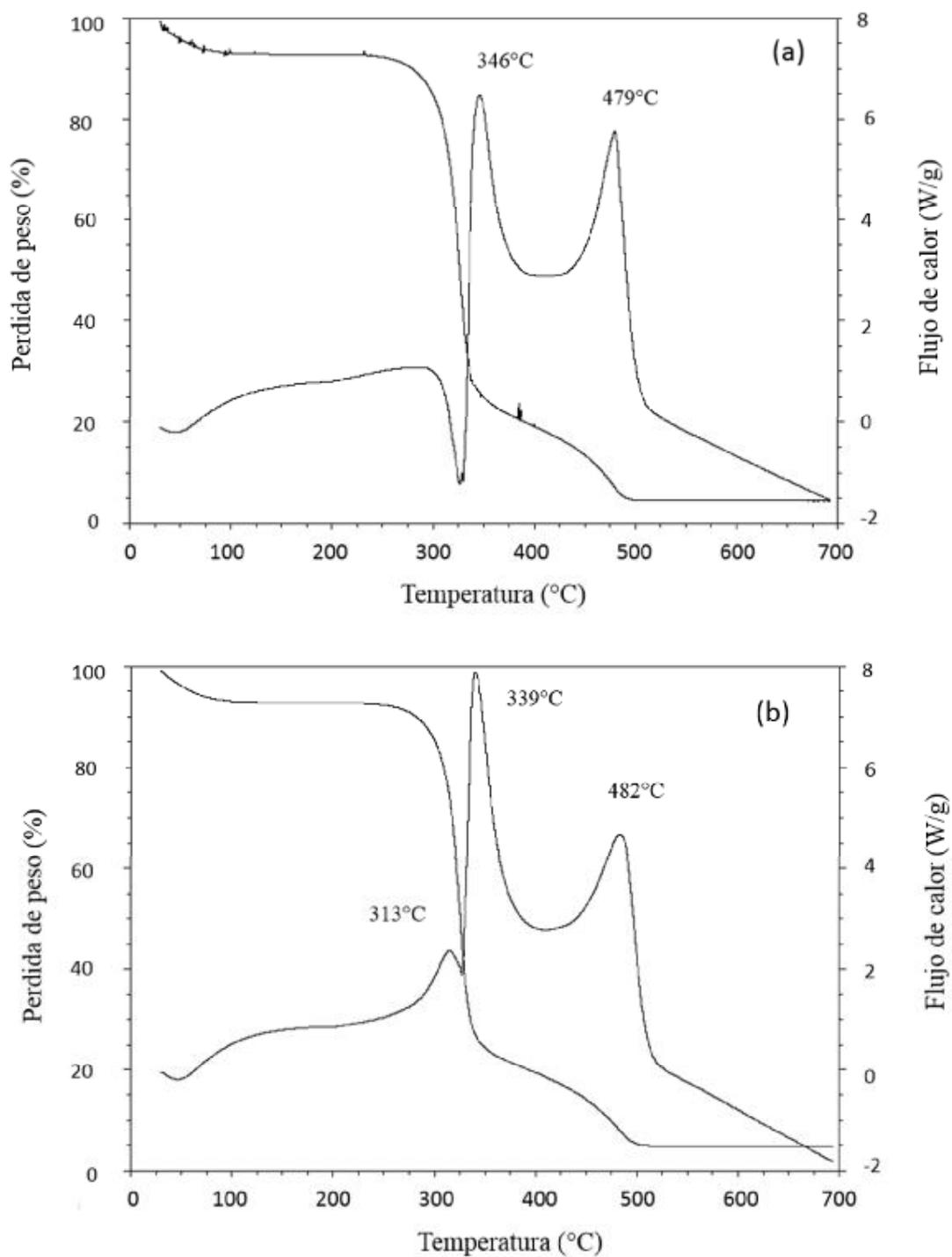


Figura 3.31. Perfil TG y DSC de muestras de celulosa con:
c) ZrO_2 y d) $3B/ZrO_2$

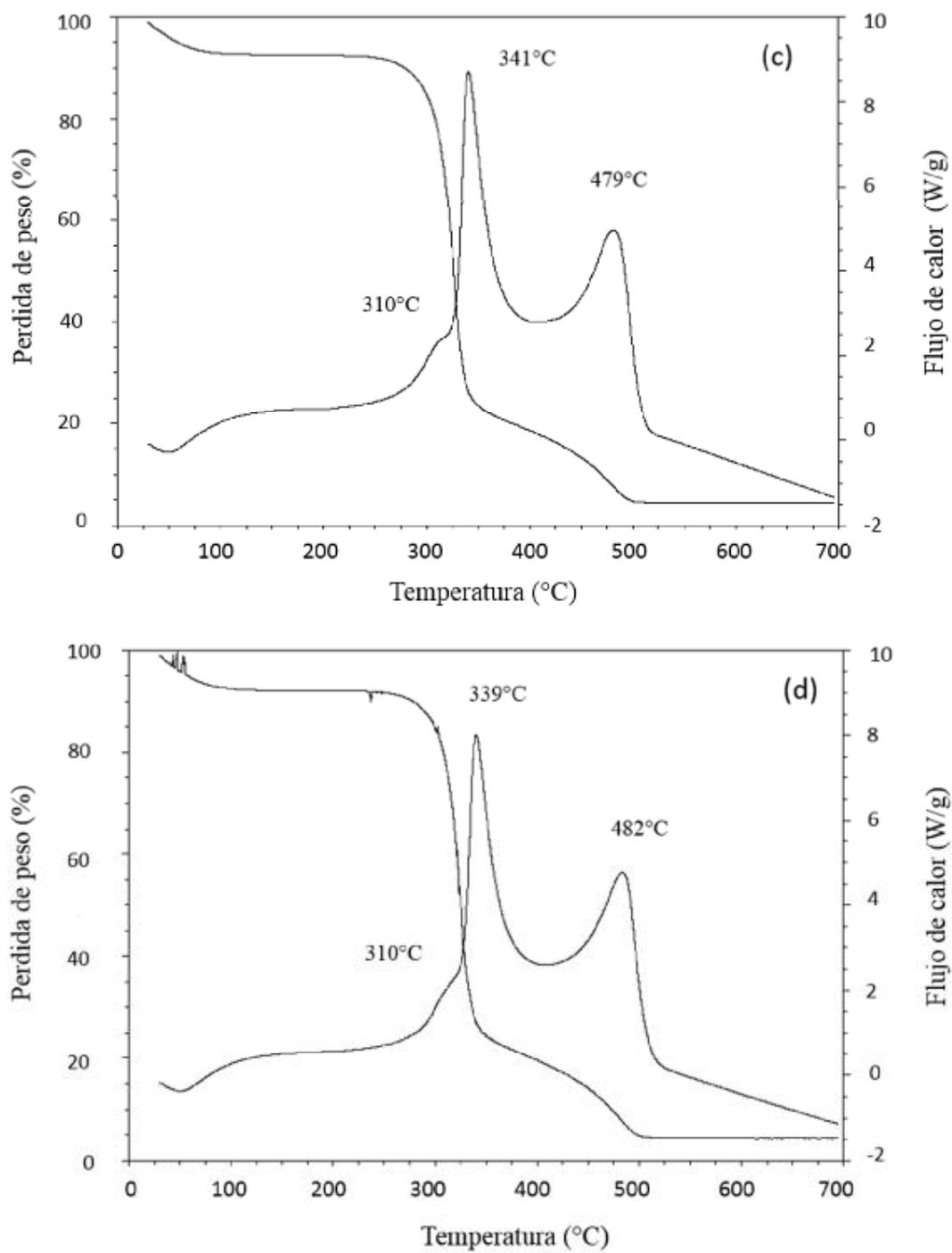


Figura 3.32. Perfil TG y DSC de muestras de celulosa con:
 c) 3W/ZrO₂ y d) 5B/ZrO₂

En el perfil de calorimetría diferencial de barrido de la muestra de celulosa se generó dos señales exotérmicas a 343 y 473°C. Al llevar a cabo el análisis con la muestra de celulosa con óxido de circonio puro se generó de manera similar, dos señales exotérmicas a 346 y 479°C, adicionalmente se observa una señal endotérmica a 327°C que no aparece en el perfil de la muestra de celulosa.

En los perfiles de muestras de celulosa con los óxidos modificados se presentan tres señales exotérmicas a 313, 339 y 482°C aproximadamente. De acuerdo a Gunnar y col [81] la pérdida de peso que genera una señal a 200-300°C corresponde a la descomposición de hemicelulosa que no fue completamente removida en el material; la etapa en donde ocurre la máxima remoción de material volátil y que genera señales a 339-346°C en el caso de las muestras analizadas en este trabajo, corresponde a la descomposición de celulosa, señales del material a temperaturas mayores puede deberse a la descomposición de lignina.

Las señales DSC correspondientes a la descomposición de celulosa en las muestras que contienen los óxidos impregnados con ácido bórico, se presentan a una temperatura ligeramente diferente a la observada con la muestra de celulosa y celulosa con ZrO_2 , siendo menor la temperatura de descomposición de celulosa en las muestras con los óxidos modificados.

También se observa que estas señales, se presentan con mayor intensidad al adicionar los materiales modificados. De acuerdo a Carrier y col [82], mediante las curvas del análisis térmico es posible determinar la cantidad de celulosa, hemicelulosa y lignina que las muestras poseen. La mayor intensidad de las señales puede indicar un mayor contenido o mayor descomposición de la celulosa.

3.9 Análisis de composición química por FT-IR

Se realizó un análisis de espectroscopia infrarroja a muestras de los materiales $Zr(OH)_4$ y $5B/Zr(OH)_4$ calcinadas a diferentes temperaturas con el objetivo de conocer la composición

química que estos poseen a dichas temperaturas. En la figura 3.32 se muestran los espectros FT-IR de las muestras de $Zr(OH)_4$ a temperatura ambiente (t.a.), 139, 205, 318, 428, 460 y 600°C.

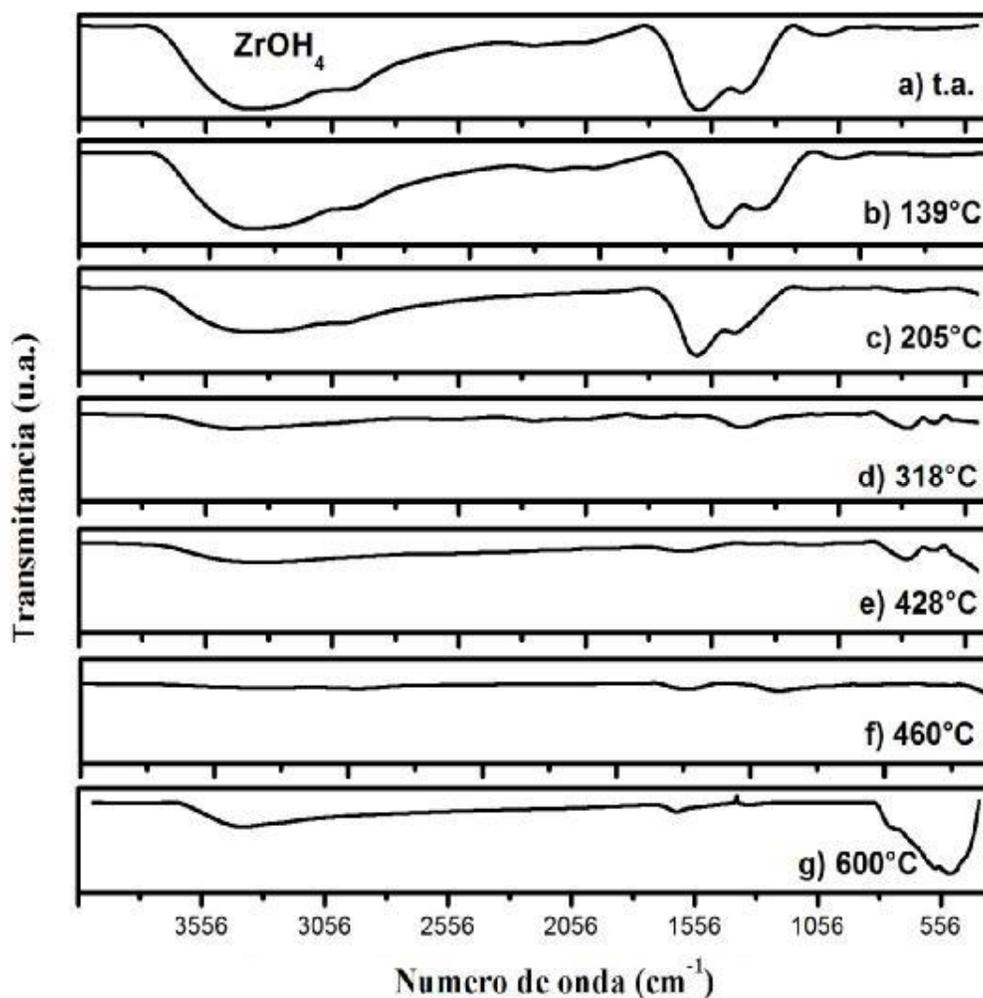


Figura 3.33. Espectro FTIR de $Zr(OH)_4$ sin calcinar a) temperatura ambiente, y calcinadas a: b) 139°C, c) 205°C, d) 318°C, e) 428°C, f) 460°C y g) 600°C.

En el espectro del material $Zr(OH)_4$ a temperatura ambiente, se observa una banda bastante pronunciada en la región asignada a estiramiento de los enlaces O-H ($3800-3000\text{ cm}^{-1}$), así como señales centradas a 1385 y 1549 cm^{-1} aproximadamente atribuidas a vibraciones de flexión de grupos CH_2 y CH_3 , además una señal de baja intensidad que indica la presencia de enlaces C-O

y O-H en acoplamiento [93]. Estas señales identificadas se deben a la presencia de agua fisisorbida y materia orgánica proveniente del propóxido de circonio y el propanol que se usó para la síntesis del material y que se encuentran dispersos en el hidróxido. Al someter al material a calentamiento a 139°C y posteriormente a 205°C, estas señales continúan apareciendo pero con menor intensidad, ya que el incremento de la temperatura provoca la evacuación del agua y compuestos orgánicos de la circonia.

En el espectro IR de la muestra calentada a 318°C las señales que indican la presencia de residuos orgánicos desaparecen y la señal atribuida a la presencia de agua fisisorbida aparece con una muy baja intensidad. Este análisis de las especies químicas presentes en las muestras a distintas temperaturas coincide con los resultados del análisis termogravimétrico anteriormente discutido (ver figura 3.1), en donde las señales exotérmicas a 139 y 318°C se atribuyeron a la eliminación de agua fisisorbida y residuos orgánicos. Al incrementar la temperatura de calcinación a 428 y 460°C solo se observa señales de muy baja intensidad que corresponden a enlaces O-H en la región de 3800-3000 cm^{-1} y enlaces Zr-O en la región de 800-400 cm^{-1} . Esta última señal característica del óxido de circonio aparece una vez que se eliminó los residuos del precursor pudiendo indicar la formación de la red de la circonia. En el análisis térmico del material, el perfil DSC muestra una señal centrada en 428°C que se atribuyó al cambio del material del estado amorfo a estado cristalino, sin embargo, en los espectros IR del material es hasta los 600°C cuando la señal de enlaces Zr-O se presenta bien definida.

Los espectros FTIR del material 5B/Zr (OH)₄ calcinados a distintas temperaturas se presentan en la figura 3.33. En el espectro IR del hidróxido boratado a temperatura ambiente (figura 3.33 a) se presenta la señal atribuida a enlaces O-H (región de 3800-3000 cm^{-1}), una señal de baja intensidad centrada a 1654 cm^{-1} atribuida a vibraciones de flexión de los enlaces (H-O-H) y señales que corresponden a enlaces B-O a 900 y 1362 cm^{-1} asignadas a especies BO₄ y BO₃ respectivamente. Al aumentar la temperatura de calcinación a 300 y 430°C incrementa la intensidad de estas señales, debido probablemente a una mayor interacción de las especies de boro en la matriz de la circonia una vez que los residuos del precursor orgánico fueron evacuados. El calentamiento del material a mayores temperaturas: 600 y 710°C, provoca que la

señal que indica la presencia de especies de boro en estructura tetragonal disminuye y desaparece a 710°C.

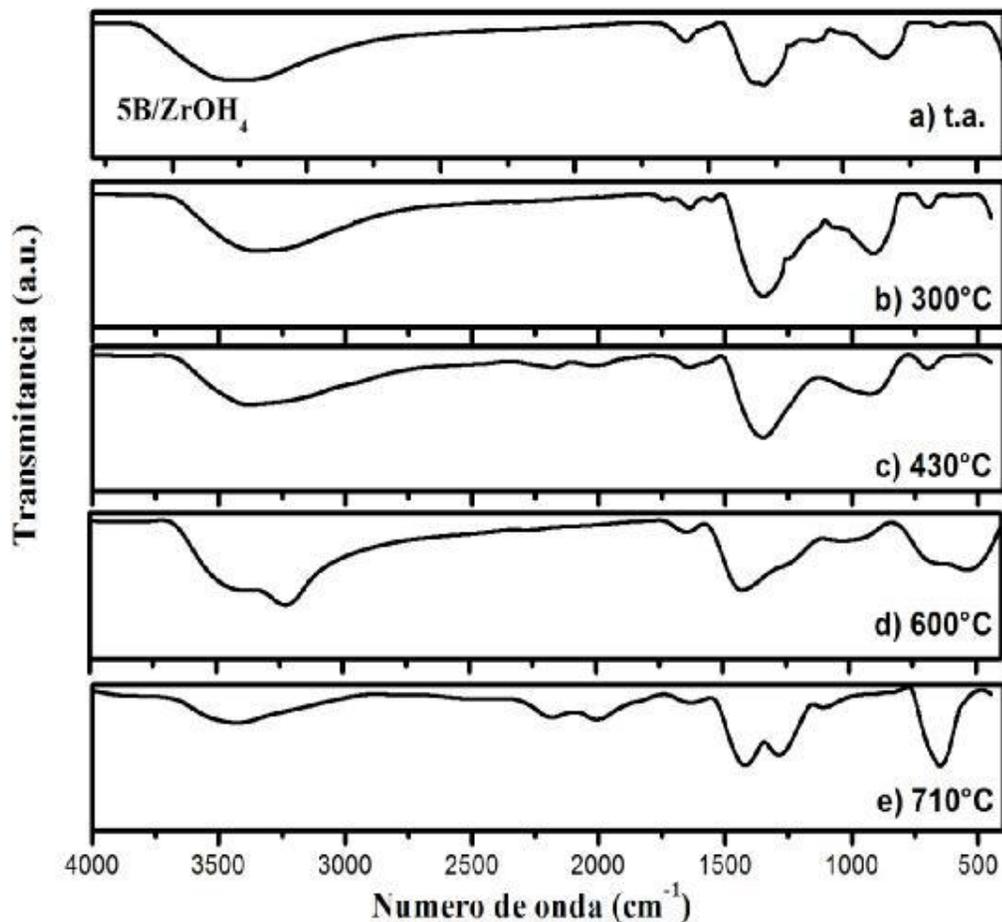


Figura 3.34. Espectro FTIR de 5B/Zr (OH)₄ sin calcinar a) temperatura ambiente, y calcinadas a: b) 300°C, c) 430°C, d) 600°C y e) 710°C.

También se observa la formación de una señal adicional centrada a 1292 cm⁻¹ en el óxido boratado y calentado a 710°C, la cual también corresponde a la presencia de boro en estructura trigonal. Sato y col [92], concluyeron que las especies BO₄ sufren un cambio reversible a especies BO₃ durante el proceso de deshidratación. Al analizar el catalizador boria-alúmina por espectroscopia B¹¹ MAS NMR, en su estado hidratado el material exhibió señales asignadas a boro en estructura BO₃ y BO₄, posteriormente al ser calcinado a 500°C por 3 h, la señal de

unidades de boro BO_4 desapareció, esto podría deberse a que las unidades BO_3 en la superficie se forman a partir de la deshidratación de las especies BO_4 . Este mismo comportamiento se presentó en el catalizador $\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$. De manera similar, en la circonia boratada analizada en este trabajo, se obtuvo que el incremento en la temperatura ocasiona que la señal de especies BO_4 decrezca, posiblemente a consecuencia de la deshidratación del material.

Adicionalmente, la señal asignada a enlaces Zr-O aparece con muy baja intensidad en los espectros IR del material calcinado a 300 y 430°C y aumenta su intensidad con el incremento en la temperatura de calentamiento, observándose una banda más intensa y bien definida a 710°C. En el análisis térmico del material (ver figura 3.4), el perfil DSC muestra una señal a 704°C que se atribuyó al cambio del material de estado amorfo a estado cristalino, lo que coincide con la señal bien definida característica de la red de la circonia observada en el espectro IR a 710°C.

4. CONCLUSIONES

El estudio del óxido de circonio sintetizado por el método sol-gel y modificado con boro y tungsteno permitió analizar el efecto que tiene la adición de boro y tungsteno en forma independiente y en forma de material ternario.

La impregnación ultrasónica del óxido de circonio con ambos modificadores, boro y tungsteno trae como consecuencia el incremento de la estabilidad térmica del material, retrasa la cristalización y estabiliza la estructura cristalina de la circonia en fase tetragonal.

Se logró una buena dispersión de las especies de boro y tungsteno en el soporte y se observó que la adición de boro genera un menor grado de cristalinidad que el identificado en el óxido con tungsteno.

Se observó un efecto favorecedor en la acidez de los materiales, la incorporación de boro tuvo como consecuencia el incremento en la fuerza acida, además promovió el aumento de la cantidad de sitios ácidos.

Los materiales presentaron únicamente sitios ácidos Lewis, el óxido con mayor contenido de boro presentó la mayor fuerza acida y más alta cantidad de sitios ácidos. Las propiedades ácidas de los óxidos son más favorables en los óxidos modificados con boro o con la combinación de boro y tungsteno.

Los sólidos catalíticos fueron activos en la reacción de deshidratación de etanol, con la incorporación de boro y boro-tungsteno la actividad catalítica mejora notablemente alcanzando hasta un 100 % de conversión, siendo el producto principal de reacción el etileno.

Al ser probados en la reacción de descomposición de metanol, los materiales catalíticos mostraron actividad, sin embargo el porcentaje de conversión alcanzado fue bajo.

En esta reacción los catalizadores más activos y estables en reacción fueron los óxidos con contenido de tungsteno.

Las muestras de óxido de circonio modificadas dieron lugar a la transformación del metanol a DME. La mayor acidez por parte de los materiales impregnados con ácido bórico puede ser causa de la deshidratación del éter a olefinas.

Los materiales catalíticos sintetizados y probados en la reacción de descomposición de metanol presentan alta estabilidad química y térmica, no obstante se presentó la formación de depósitos de carbón en la superficie de los materiales con contenido de tungsteno. Al realizar un proceso de regeneración en el óxido modificado con tungsteno, los residuos orgánicos lograron ser eliminados.

Al explorar el efecto que tienen los óxidos modificados en la descomposición de celulosa, se observó que causan una pequeña aceleración en la degradación de esta.

REFERENCIAS

- [1] Ertl G., Knözinger H., Schüth Ferdi., Weitkamp J., (2008), Handbook of Heterogeneous Catalysis, Volume 1, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Germany.
- [2] Busca Guido (2007), Acid Catalyst in Industrial hydrocarbon Chemistry, Chemical Reviews, Vol. 107, No. 11 pp. 5366-5410.
- [3] M. Scheithauer, T.K Cheung, R.E. Jentoft, R.K. Grasselli, B.C. Gates, H.Knözinger, (1998) "Characterization of WO_x/ZrO_2 by Vibrational Spectroscopy and n-Pentane Isomerization Catalysis", Journal of Catalysis, Vol. 180, pp. 1-13.
- [4] L. Osiglio, G. Romanelli, M. Blanco, (2010) Alcohol acetylation with acetic acid using borated zirconia as catalyst, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 316, pp. 52-58.
- [5] K.M. Malshe, P.T. Patil, S.B. Umbarkar, M.K. Dongare, (2004), "Selective C-methylation of phenol with methanol over borate zirconia solid catalyst", Journal of Molecular Catalysis, 212, pp. 337-344.
- [6] Patil. Pratap T. Kusum M. Malshe, Pradeep Kumar, Mohan K. Dongare, Erhard Kemnitz, (2002), Benzoylation of anisole over borate zirconia solid acid catalyst, Catalysis Communications 3, pp. 411-416.
- [7] Catizzone Enrico, Aloise A., Migliori M., Giordano G., (2015), Dimethyl ether synthesis via metanol dehydration: Effect of zeolite structure.
- [8] Hernández J.M., Garcia R., Sandoval G., Melo J.A., Garcia L.A., (2014), "Effect of the addition of phosphotungstic acid on the thermal stability of Zirconium oxide", *Dyna*, Vol. 81, No. 183, pp. 107-114.
- [9] Kapalkjian S., Schmid S., (2002), Manufactura, ingeniería y tecnología, cuarta edición, Pearson educación.
- [10] Teterycz H., Klimkiewicz R., Laniecki Marek, (2003), "The role of Lewis acidic centers in stabilized zirconium dioxide", *Applied catalysis A: General* 249, pp. 313-326.

-
- [11] Morales G. Juan C., Corzo L. Alberto, Alarcón C. Hugo, Lazo H. Darío, (2017), Síntesis y caracterización de películas de (WO₃) vía sol-gel mediante técnica de recubrimiento por inmersión, *Rev. Soc. Quim. Perú*, 83 (4).
- [12] Muñoz-Tabares J. A., Una visión general de los cerámicos de circonia-estructura, propiedades aplicaciones.
- [13] Satterfield Charles N., (1996), *Heterogeneous Practice in Industrial Practice*, Krieger Publishing Company.
- [14] Cortez L.A., Hernández J.M., Castillo A., Rivera J.L., Sandoval G., García L.A., García A., (2006), "Isomerización de n-Pentano mediante óxidos de circonio dopados con Ion borato", *Revista Mexicana de Ingeniería Química Vol. 5, No 3, pp. 321-327*
- [15] Cortes-Jacome M.A., Toledo J.A., Angeles-Chavez C., Aguilar M., Wang J.A., (2005), Influence of synthesis methods on Tungsten Dispersion, Structural Deformation, and Surface Acidity in Binary WO₃-ZrO₂ System, *J. Phys. Chem B*, 109, 22730-22739.
- [16] Rutkowska Iwona A., Wadas Anna, Kulesza Pawel J., (2016), Mixed layered WO₃/ZrO₂ films (with and without rhodium) as active supports for PTrU nanoparticles: enhancement of oxidation of ethanol, *Electrochimica acta* 210, 575-587.
- [17] Chuah G.K., Jaenicke S., Cheong S.A., Chan K.S., (1996), The Influence of preparation conditions on the surface area of zirconia, *Applied Catalysis A: General* 145, 267-284.
- [18] Chuah G.K., Jaenicke S., (1997), The preparation of high surface area zirconia-Influence of precipitating agent and digestion, *Applied Catalysis A: General* 163, 261-273.
- [19] Chuah G.K. Jaenicke S., Liu S.H., Hu X.C., (2001) Surface properties of mesoporous catalytic supports, *Applied Surface Science* 169-170, 253-258.
- [20] Stichert W., Schüth F., Kuba S., Knözinger H., (2001) Monoclinic and Tetragonal High Surface Area Sulfated Zirconias in Butane Isomerization: CO Adsorption and Catalytic Results, *Journal of Catalysis* 198, 277-28.
- [21] Myronyuk T.V., Orlyk S.N., (2007) Role of redox and acidic properties of CoO/ZrO₂(SO₄²⁻) catalysts in CH₄-SCR of NO, *Catalysis Today* 119, 152-155.

-
- [22] Ross-Medgaarden E.I., Knowles W.V., Kim T., Wong M.S., Zhou W., Kiely C.J., Wachs I.E., (2008) New insights into the nature of the acidic catalytic active sites present in ZrO₂-supported tungsten oxide catalysts, *Journal of Catalysis* 256, 108-125.
- [23] Devassy B.M., Lefebvre F., Halligudi S.B., (2005) Zirconia-supported 12-tungstophosphoric acid as a solid catalysts for the synthesis of linear alkyl benzenes, *Journal of Catalysis* 231, 1-10.
- [24] Lopez T., El proceso Sol-Gel, Capitulo 2, documento PDF,
- [25] Morales G. Juan C., Corzo L. Alberto, Alarcón C. Hugo, Lazo H. Darío, (2017) Síntesis y caracterización de películas de (WO₃) vía sol-gel mediante técnica de recubrimiento por inmersión, *Rev. Soc. Quim. Perú*, 83 (4).
- [26] Arata K. (1996) Preparation of superacids by metal oxides for reactions of butanes and pentanes, *Applied Catalysis A: General* 146, pp. 3-32.
- [27] Arata K., Matsushashi H., Hino M., Nakamura, (2003) Synthesis of solid superacids and their activities for reactions of alkanes, *Catalysis Today* 81, pp. 17-30.
- [28] Busto, K. Shimizu, C.R. Vera, J.M. Grau, C.L. Pieck, M.A. D'Amato, M.T Causa, M. Tovar, (2008) "Influence of hydrothermal aging on the catalytic activity of sulphated zirconia", *Applied Catalysis A: General*, 348, pp. 173-182.
- [29] Yadav G.D, Nair J.J., (1999) Sulfated zirconia and its modified versions as promising catalysts for industrial processes, *Microporous and Mesoporous Materials* 33, 1-48.
- [30] Di Gregorio F., Keller N., Keller V., (2008) Activation and isomerization of hydrocarbons over WO₃/ZrO₂ catalysts II. Influence of tungsten loading on catalytic activity: Mechanism studies and correlation with surface reducibility and tungsten surface species, *Journal of Catalysis* 256, pp. 159-171.
- [31] Vu T.N., J. van Gestel, Gilson J.P., Collet C., Dath J.P., Duchet J.C., (2005) Platinum tungstated zirconia isomerization catalysts Part I. Characterization of acid and metal properties, *Journal of Catalysis* 231, 453-467.

- [32] Kaucky Dalibor, Wichterlová Blanka, Dedecek Jiri, Sobalik Zdenek, Jakubec Ivo, (2011) Effect of the particle size and surface area of tungstated zirconia on the WO_x nuclearity and n-heptane isomerization over Pt/WO₃-ZrO₂, *Applied Catalysis A: General* 307, 83-93.
- [33] Lopez D.E., Goodwin J. G., Bruce D. A., Furata S., (2008) Esterification and transesterification using modified-zirconia catalysts, *Applied Catalysis A: General* 339, pp. 76-83.
- [34] Busto M., Lovato M. E., Vera C. R., Shimizu K., Grau J. M., (2009) Silica supported tungsta-zirconia catalysts for hydroisomerization-cracking of long alkanes, *Applied Catalysis A: General* 355, pp. 123-131.
- [35] Xu B. Q., Cheng S.B., Jiang S., Zhu Q.M., (1999) Gas phase Beckmann rearrangement of cyclohexanone oxime over zirconia-supported boria catalyst, *Applied Catalysis A: General* 188, 361-368.
- [36] Sinhamahapatra A., Pal P., Tarafdar A., Bajaj H.C., Panda A. B., (2013) Mesoporous Borated Zirconia: A Solid Acis Base Bifunctional Catalyst, *ChemCatChem*, 5, 331-338.
- [37] Zhou G., Pei Y., Zheng J., Fan K., Qiao, M., Sun B., Zong B., (2014) Doping effects of B in ZrO₂ on structural and catalytic properties of Ru/B-ZrO₂ catalysts for benzene partial hydrogenation, *Journal of catalysis* 311, 393-403.
- [38] Madje B.R., Patil P.T., Shundalkar S.S., Benjamin S.B., Shingare M.S., Dongare M.K., (2004) Facile transesterification of B-ketoesters under solvent-free condition using borate zirconia solid acid catalyst, *Catalysis Communications*, 5, 353-357.
- [39] L. Osiglio, A.G. Sathicq, G. Romanelli, M. Blanco, (2012) Borated zirconia modified with ammonium metatungstate as catalyst in alcohol acetylation, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 359, pp. 97-103.
- [40] Osiglio L., Sathicq G., Pizzio L., Romanelli G., Blanco M., (2017) "Preparation of acetates catalyzed by boric acid and/or tungstophosphoric acid modified zirconia obtained employing polyethylene glycols as pore forming agents", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 426, 88-96.

-
- [41] Cardona A. Carlos A., (2009) Perspectivas de la producción de biocombustibles en Colombia: contextos latinoamericano y mundial, *Revista de Ingeniería*, Universidad de los Andes Bogotá, Colombia, No. 29.
- [42] Gopinath S., Sahaya Murphin Kumar P., Yasar Arafath K.A., Thiruvengadaravi K.V., Sivanesan S., Baskaralingam P., (2017) Efficient mesoporous $\text{SO}_4^{2-}/\text{Zr-KIT-6}$ solid acid catalyst for Green diésel production from esterification of oleic acid, *Fuel* 203, 488-500.
- [43] Akarmazyan S. Panagiotopoulou P., Kambolis A., Papadopoulou C., Kondarides D., (2012) Methanol dehydration to dimethylether over Al_2O_3 catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental*.
- [44] Nash C.P., Ramanathan A., Ruddy D.A., Behl M., Gjersing E., Griffin M., Zhu H., Subramaniam B., Schaidle J., Hensley J.E., (2016) Mixed alcohol dehydration over Bronsted and Lewis acidic catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 510, 110-124.
- [45] Hosseininejad S., Afacan A., Hayes R.E., (2012) Catalytic and kinetic study of methanoldehydration to dimethyl ether, *Chemical Engineering Research and Design*, 90, 825-833.
- [46] Li X., Kant A., He Y., Thakkar H., Atanga M., Rezaei F., Ludlow D., Rownaghi A., (2016) Light olefins from renewable resources: Selective catalytic dehydration of bioethanol to propylene over zeolite and transition metal oxide catalysts, *Catalysis Today*.
- [47] Pan Q., Ramanathan A., Snavely W.K., Chaudhari R.V., Subramaniam B., (2014) Intrinsic Kinetics of Ethanol Dehydration Over Lewis Acidic Ordered Mesoporous Silicate, *Zt-KIT-6*, *Top Catal*, 57, 1407-1411.
- [48] Avhad M.R., Marchetti J.M., (2015) Innovation in solid heterogeneous catalysis for the generation of economically viable and ecofriendly biodiesel: A review, *Catalysis Reviews*.
- [49] Transformación catalítica selectiva de Metanol sobre catalizadores basados en óxidos metálicos mixtos, Zamora Blanco Segundo, Tesis doctoral, Centro de Tecnología Química, Universidad Politécnica de Valencia, Mayo 2017.

-
- [50] Calorimetry and Thermal Methods in Catalysis, Springer Series in Materials Science, Volume
- [51] Introduction to X-Ray Powder Diffraction Data Analysis, Speakman Scott A., Center for Materials Science and Engineering at MIT, Documento PDF, 2010.
- [52] Elements of X-Ray Diffraction, B.D. Cullity, Addison-Wesley Publishing Company, USA, 1956.
- [53] Ramon G. Luisa, Jimenez J. Antonio, Manual básico de operación del equipo de difracción de rayos-x Rigaku DMAX 2200 Version 2006, Centro de Investigación en Energía, Universidad Nacional Autónoma de México, 2006.
- [54] Connolly James R., (2012) Introduction to X-Ray Powder Diffraction, Diffraction Basics, Part 2, Spring.
- [55] Prácticas de caracterización de materiales, Difracción R-X, documento PDF, disponible en línea.
- [56] Sherman Hsu C.P., Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry, Chapter 15, Infrared Spectroscopy, Sexta edición, Cengage Learning.
- [57] Skoog Douglas A., Holler F. James., Crouch Stanley R., Principios de análisis instrumental
- [58] Condon James, (2006) Surface Area and Porosity Determinations by Physisorption, Measurements and Theory, Elsevier.
- [59] Fenómenos de superficie. Adsorción, Fisicoquímica de alimentos, Viades T. Josefina, Documento pdf, 2013.
- [60] Superficies sólidas: adsorción y catálisis heterogénea, Apuntes de Química Física Avanzada, Universidad de Valencia, documento PDF.
- [61] Paukshtis E.A., Yurchenko E.N., (1983) Study of the Acid-Base Properties of Heterogeneous Catalysts by Infrared Spectroscopy, Russian Chemical Reviews, 52 (3), 426-454.
- [62] Pecchi G., Cid R., (1985) Potentiometric Method for Determining the number and relative strength of acid sites, Applied Catalysis, 14, 15-21.

- [63] Carey Francis A., (2006) *Química Orgánica*, sexta edición Mc Graw Hill.
- [62] Mohamed I.Z., Muhammad A. H., Fakhryia A., Pasupulety L., (2001) In situ FTIR spectra of pyridine adsorbed on SiO₂-Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂ and CeO₂: general considerations for the identification of acid sites on surfaces of finely divided metal oxides, *A:Physicochemical and Engineering Aspects* 190 261-274.
- [63] Hernández Enríquez J.M., García Serrano L.A., García Alamilla R., Cortez Lajas L.A., Cueto Hernández A., (2009) Síntesis, caracterización y evaluación catalítica de un ZrO₂ con fase monoclinica, *Superficies y vacío* 22 (2) 1-9.
- [64] Melada S., Ardizzone S. A., Bianchi C. L., (2004) Sulphated zirconia by sol-gel route. The effects of the preparative variables, *Microporous and mesoporous materials* 73, pp. 203-209.
- [65] Lassner E., Schubert Wolf-Dieter, (1999) *Tungsten; Properties, Chemistry, Technology of the Element, Alloys, and Chemical Compounds*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, USA,.
- [66] D. Kaucký, B. Wichterlová, J. Dedecek, Z. Sobalik, I. Jakubec, (2011) “Effect of the particle size and surface area of tungstated zirconia on the WO_x nuclearity and n-heptane isomerization over Pt/WO₃-ZrO₂”, *Applied Catalysis A: General*, Vol. 397, pp. 82-93.
- [67] Arregoitia Quezada M.I., Garcia Alamilla R., Hernandez Enriquez J. M., Paraguay F., Garcia Serrano L. A., Rivera Armenta J.L., (2017) “Effect of the method and impregnation time on the surface acidity of zirconia modified with boron”, *J Sol-Gel Technology* 82:28-39.
- [68] Goscianska J., Ziolk M., Gibson E., Daturi M., (2010) Meso-macroporus zirconia modifies with niobia as support for platinum-Acidic and basic properties, *Catalysis Today*, 152, 33-41.
- [69] D. B. Ravindra, Y.T. Nie, S. Jaenicke, G.K. Chuah, (2004) “Isomerization of alpha-pinene oxide over B₂O₃/SiO₂ and Al-MSU catalyst”, *Catalysis Today*, Vol. 96, pp. 147-153.
- [70] Busca G., (1998) Spectroscopic characterization of the acid properties of metal oxide catalysts, *Catalysis Today* 41, pp. 191-206.

-
- [71] Datka J., Turek A., Jehng J., Wachs I., (1992) Acidic properties of supported Niobium Oxide Catalysts: An Infrared Spectroscopy Investigation, *Journal of Catalysis*, 135, pp. 186-199.
- [72] Duarte de Farias A., Lavogade A., Ziarelli F., Caldarelli S., Fraga M., Appel L., (2004) Boria modified alumina probed by metanol dehydration and IR spectroscopy, *Applied Surface Science* 227, pp. 132-138.
- [73] Esteban Benito H., Garcia Alamilla R., Hernandez Enriquez J.M., Paraguay Delgado F., Lardizabal Gutierrez D., Garcia P., (2015) Porous Silicates Modified with Zirconium Oxide and Sulfate Ions for Alcohol Dehydration Reactions, *Advances in Materials Science and Engineering*, 1-11.
- [74] Varisli D., Dogu T., Dogu G., (2010) Petrochemicals from ethanol over a W-Si-based nanocomposite bidisperse solid acid catalyst, *Chemical Engineering Science*, 65, 153-159.
- [75] Pan Q., Ramanathan A., Snavely W.K., Chaudhari R.V., Subramariam B., (2014) Intrinsic Kinetics of Ethanol Dehydration Over Lewis Acidic Ordered Mesoporous Silicate, Zr-KIT-6, *Top Catal*, 57, 1407-1411.
- [76] Xiao Y., Li X., Yuan Z., Li J., Chen Yong, (2009) Catalytic Dehydration of Ethanol to Ethylene on TiO₂/4^a Zeolite Composite Catalyst, *Catal Lett*, 311, 130-308.
- [77] Naik Sajo P., Bui V. Ryu T., Miller J.D., Zmierczak W., (2010) Al-MCM-41 as methanol dehydration catalyst, *Applied Catalysis A:General*, 381, 183-190.
- [78] Palkovits R., Tajvidi K., Procelewska J., Rinaldi R., Ruppert A., (2010) Hydrogenolysis of cellulose combining mineral acids and hydrogenation catalysts, *Green Chemistry*, 12, 925-1112.
- [79] Ramchandran D., Rjagopalan N., Strathmann T., Singh V., (2013) Use of treated effluent water in ethanol production from cellulose, *Biomass and Bioenergy*, 56, 22-28.

-
- [80] Almohalla M., Rodriguez-Ramos I., Ribeiro L., Orfao J., Pereira M.F.R., Guerreiro-Ruiz A., (2017) Cooperative action of heteropolyacids and carbon supported Ru catalysts for the conversion of cellulose, *Catalysis Today*, 5.
- [81] Gunnar Gronli M., Varhegyi G., Di Blasi C., (2002) Thermogravimetric Analysis and Devolatilization Kinetics of Wood, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41, 4201-4208.
- [82] Carrier M., Loppinet-Serani A., Denux D., Lasnier J.M., Ham-Pichavant F., Cansell F., Aymonier C., (2011) Thermogravimetric analysis as a new method to determine the lignocellulosic composition of biomass, *Biomass and Bioenergy*, 35, 298-307.
- [83] Gutierrez Alejandro A., Castillo P., Ramirez G., Ramis G., Busca G., (2016) Redox and acid reactivity of wolframyl centers on oxide carriers: Brønsted, Lewis and redox sites, *Applied Catalysis A: General* 216, 181-194.
- [84] Mokhart Mohamed, Basabel Sulaiman N., Ali Tarek T., (2013) Effect of synthesis methods for mesoporous zirconia on its structural and textural properties, *J. Mater. Sci.*, 48, 2705-2713.
- [85] X. Song, A. Sayari, (2006) Sulfated Zirconia-Based Strong Solid-Acid Catalysts: Recent Progress, 38:3, 329-412.
- [86] Hong E., Baek Sung W., Shin Mi., Suh Young-Woong, Shin Chae-Ho, (2017) Effect of aging temperature during refluxing on the textural and surface acidic properties of zirconia catalysts, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 54, 137-145.
- [87] Kantcheva M., Koz C., (2007) Spectroscopic characterization of tungstated zirconia prepared by equilibrium adsorption from hydrogen peroxide solutions of tungsten (VI) precursors, *J. Mater. Sci.*, 42, 6074-6086.
- [88] Torres-Garcia E., Rosas G., Ascencio J.A., Haro-Poniatowski E., Perez R., (2004) Evidence of the Surface layer in tungstated zirconia, *Appl. Phys. A* 79, 401-406.

-
- [89] Hernández Enríquez J.M., García Alamilla R., Páramo García U., Silva Rodríguez R., (2013) Síntesis química, estudios de caracterización y reactividad de un material catalítico a base de $ZrO_2 \cdot H_3PW_{12}O_{40}$, *Quim. Nova*, Vol. 36, 7, 937-941.
- [90] Speakman S., Introduction to X-Ray Powder Diffraction, Data Analysis, Center for Materials Science and Engineering at MIT, (document PDF).
- [91] Zhu LY., Wang X.Q., Zhang G.H., Ren Q., Xu D., (2011) Structural characterization and photocatalytic activity of B_2O_3/ZrO_2-TiO_2 mesoporous fibers, *Applied Catalysis B: Environmental* 103, 428-435.
- [92] Sato S., Kuroki M., Sodesawa T., Nozaki F., Maciel G.E., (1995) Surface structure and acidity of alumina-boria catalysts, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 104, 171-177.
- [93] Lee J.H., Shin C.H., Suh Y.W., (2017) Higher Bronsted acidity of WO_x/ZrO_2 catalysts prepared using a high-surface area zirconium oxhydroxide, *Molecular Catalysis* 438, 272-279.
- [94] Inoue M., Kominami H., Inui T., (1993) *Appl. Catal. A*, 97, L-25.
- [95] Guisnet M., Magnoux P., (2001) "Organic chemistry of coke formation", *Applied Catalysis A: General* 212, 83-96.

Anexo 1

TRABAJOS DERIVADOS DEL PRESENTE PROYECTO DE TESIS

Participación a congresos:

10° Congreso Internacional de la Academia Mexicana Multidisciplinaria, marzo del 2018, Tampico Tamaulipas México, con el trabajo:

“Síntesis y Caracterización de B-WO_x/ZrO₂”

XV Encuentro de Participación de la Mujer en la Ciencia, del 23-25 de mayo del 2018, León Guanajuato, México, con el trabajo:

“Estudio de las propiedades acidas y estructurales de circonias modificadas”

Memorias de congreso

Memoria de XV Encuentro de Participación de la Mujer en la Ciencia

Título del trabajo: “Estudio de las propiedades acidas y estructurales de circonias modificadas”

ISSN: 2448-5063

