



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES

ZARAGOZA



SÍNTESIS Y CARACTERIZACION DEL SISTEMA POLIMERICO  
 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-NiO}$  OBTENIDO A PARTIR DEL PROCESO SOL-GEL

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

INGENIERA QUIMICA

P R E S E N T A:

ATENEA JOSEFINA CHONG SANTIAGO

ASESOR DE TESIS:

DR. ROBERTO MENDOZA SERNA

MEXICO, D.F.

OCTUBRE 2013





UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTONOMA DE  
MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS  
SUPERIORES "ZARAGOZA"

DIRECCIÓN

JEFE DE LA UNIDAD DE ADMINISTRACIÓN

ESCOLAR  
PRESENTE.

Comunico a usted que al alumno(a) Chong Santiago Atenea Josefina con número de cuenta 30412982-5 de la carrera Ingeniería Química, se le ha fijado el día 4 del mes de octubre de 2013 a las 14:00 horas para presentar su examen profesional, que tendrá lugar en la sala de exámenes profesionales del Campus II de esta Facultad, con el siguiente jurado:

PRESIDENTE	I.Q. EDUARDO VÁZQUEZ ZAMORA
VOCAL	DR. ROBERTO MENDOZA SERNA
SECRETARIO	DR. JOSÉ ÁNGEL ZAMORANO ROJAS
SUPLENTE	MTRO. VÍCTOR ALBERTO CORVERA PILLADO
SUPLENTE	Q.F.B. ERIK ABEL DE LOS SANTOS MATA

El título de la tesis que se presenta es: **Síntesis y caracterización del sistema polimérico SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-NiO obtenido a partir del proceso Sol-Gel.**

Opción de Titulación: Tesis profesional

ATENTAMENTE  
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"  
México, D. F. a 9 de septiembre de 2013.

DR. VÍCTOR MANUEL MENDOZA NUÑEZ  
DIRECTOR  
DIRECCION

RECIBÍ:  
OFICINA DE EXÁMENES PROFESIONALES  
Y DE GRADO

Vo.Bo.

DR. ROBERTO MENDOZA SERNA  
JEFE DE LA CARRERA DE I.Q.



## **AGRADECIMIENTOS**

A la Universidad Nacional Autónoma de México que me brindó la oportunidad de formar parte de ella. Sin lugar a duda este trabajo no pudo haberse realizado sin la formación que recibí durante cinco años en la Facultad de Estudios Superiores Zaragoza.

Gracias al Dr. Roberto Mendoza Serna quien ha venido guiando desde hace un año mi formación no solamente académica, sino como persona.

Se agradece el apoyo otorgado por el Q.F.B. Erick Abel de los Santos Mata por la enseñanza sobre la utilización correcta de los equipos de espectroscopia UV-Vis y espectroscopia FT-IR.

Agradezco a la QFB Leticia García Montes de Oca, Técnico Académico del Instituto de Ingeniería UNAM, por el análisis de propiedades texturales de las muestras.

A todos mis profesores de la licenciatura en Ingeniería Química que me enseñaron tanto de la profesión como de la vida, impulsándome siempre a seguir adelante.

Quiero dar las gracias a la gente que revisó con paciencia este trabajo, e hicieron sus aportaciones, mis sinodales:

**I.Q. EDUARDO VÁZQUEZ ZAMORA**

**DR. JOSÉ ÁNGEL ROJAS ZAMORANO**

**DR. ROBERTO MENDOZA SERNA**

**MTRO. VÍCTOR ALBERTO CORVERA PILLADO**

**Q.F.B. ERIK ABEL DE LOS SANTOS MATA**

“Por mi raza hablará el espíritu “

José Vasconcelos



## INDICE

Introducción .....	1
Objetivos .....	3
Capítulo I: Catálisis .....	6
1.1 Componentes de un catalizador .....	7
1.1.1 Propiedades físicas, químicas y catalíticas .....	8
1.2 Tipos de catalizadores .....	10
1.2.1 Comparación entre catalizadores homogéneos y heterogéneos .....	13
1.2.2 Usos y aplicaciones .....	14
1.3 Características de los catalizadores .....	15
1.4 Catalizadores soportados .....	16
1.4.1 Elección de los soportes .....	17
1.5 Catalizadores y soportes catalíticos .....	19
1.5.1 Aportes de la sílice .....	19
1.5.2 Aportes del $ZrO_2$ .....	20
1.5.3 Aportes del $TiO_2$ .....	21
1.5.4 Aportes de los óxidos mixtos $SiO_2-ZrO_2$ .....	22
1.5.5 Aportes de los óxidos mixtos $SiO_2-TiO_2$ .....	22
1.6 Elección de un catalizador .....	23
Capítulo II: Generalidades del Proceso Sol-Gel .....	24
2.1 Conceptos Generales .....	26
2.2 Etapas del proceso Sol-Gel .....	26

2.2.1 Hidrolisis y policondensación.....	27
2.2.2 Gelación.....	28
2.2.3 Añejamiento.....	28
2.2.4 Secado y calcinación.....	28
2.3 Características de los materiales por Sol Gel.....	30
2.3.1 Materiales inorgánicos (materiales cerámicos).....	30
2.3.2 Materiales híbridos (orgánicos-inorgánicos).....	31
2.4 Precursores utilizados en el proceso Sol-Gel.....	33
2.5 Usos y aplicaciones.....	35
2.6 Ventajas y desventajas.....	36
2.7 Catalizadores por Sol-Gel.....	37
2.8 Preparación de catalizadores.....	38
2.8.1 Método por precipitación.....	39
2.8.2 Método por fusión.....	39
2.8.3 Método por impregnación.....	40
Capítulo III: Caracterización de los catalizadores.....	42
3.1 Espectroscopia Ultravioleta Visible (UV-Vis).....	45
3.1.1 Transiciones $\sigma \rightarrow \sigma^*$ .....	48
3.1.2 Transiciones $n \rightarrow \pi^*$ y $\pi \rightarrow \pi^*$ .....	48
3.2 Espectroscopia FTIR.....	49
3.2.1 Espectrofotómetro de Infrarrojo.....	50
3.3 Análisis Termogravimétrico (TGA).....	52



3.3.1 Interpretación de curvas TGA .....	54
3.4 La Isotherma adsorción-desorción .....	54
3.4.1 Tipos de Isothermas de adsorción- desorción .....	56
3.4.2 Caracterización de sólidos mesoporosos a través de la adsorción física de gases .....	58
Capítulo IV: Aplicaciones potenciales de los catalizadores de Níquel.....	60
Capítulo V: Síntesis de los catalizadores .....	61
5.1 Sistema de reacción para la síntesis de materiales por Sol-Gel.....	61
5.2 Síntesis del catalizador polimérico de SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> -NiO .....	62
5.2.1 Condiciones ambientales y temperatura .....	62
Capítulo VI: Síntesis experimental de los catalizadores .....	63
6.1 Gelación .....	67
6.2 Secado-Trituración.....	68
6.3 Calcinación.....	74
6.4 Análisis Termogavimetrico .....	75
6.5 Propiedades texturales de adsorción-desorción de N <sub>2</sub> .....	77
Capítulo VII: Caracterización experimental de los catalizadores .....	78
7.1 Caracterización por UV-Vis .....	78
7.1.1 Agente modificador acacH .....	79
7.2 Caracterización por Espectroscopia FTIR.....	86
7.3 Análisis Termogavimetrico (TGA) .....	111
7.4 Área superficial y Porosidad.....	117
7.4.1 N <sub>2</sub> a 77 K como adsorbato .....	118

Capítulo VIII: Análisis y discusión de resultados .....	120
Capítulo IX: Conclusiones y perspectivas .....	122
Bibliografía .....	123
Lista de Tablas .....	129
Lista de Imágenes .....	131
Lista de Fotografías .....	131
Lista de Figuras .....	133
Glosario.....	135
Nomenclatura y símbolos .....	137
Apéndice A: Materias Primas .....	138
Apéndice B: Material.....	140
Apéndice C: Equipo .....	142
Apéndice D: Trabajos en Congresos .....	146



# INTRODUCCIÓN



En la actualidad, la mayoría de la producción de numerosos intermediarios orgánicos sintéticos usados para hacer plásticos, fibras, elastómeros, colorantes, pesticidas, resinas, pigmentos, medicamentos, etc.; involucran etapas de catálisis. El uso de catalizadores está tan extendido que prácticamente participan en el 90% de los procesos químicos.

El desarrollo de nuevos productos ha contribuido a mejorar nuestras condiciones de vida, aumentando la calidad de esta así como la transformación de nuestro entorno. Un factor indispensable para alcanzar un desarrollo tecnológico propio es la formación de ingenieros químicos que sean capaces de desempeñar las diversas actividades profesionales que les han sido encomendadas y analizar en cada caso la repercusión de su actividad profesional en la sociedad en que vive.

En esta Tesis se pretende desarrollar una estrategia experimental para obtener soles homogéneos del sistema polimérico  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-NiO}$  a partir del proceso sol-gel y la caracterización de los soles por UV-Vis, FTIR, y del sólido obtenido realizar un estudio termogravimétrico y la determinación de sus propiedades texturales para su aplicación potencial como catalizador.

A partir de esta metodología se pretendía encontrar un equilibrio químico entre estos componentes  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-NiO}$  e igualar su velocidad de reacción, para obtener un sistema homogéneo a escala macroscópica.

En el primer capítulo, se describe de manera general para que se usen los catalizadores y que aplicaciones tienen en la industria, así como su definición, características, clasificación, etc.

En el segundo capítulo se presenta un breve resumen acerca del método Sol-Gel, y una revisión acerca de los materiales que son utilizados por este método, cuáles son sus etapas, las características de los materiales obtenidos por este método, las

aplicaciones, ventajas y desventajas. También se describen los diferentes métodos de separación y en qué consisten.

Las técnicas de caracterización de materiales a utilizar en este trabajo son presentados en el tercer capítulo.

El cuarto capítulo hace referencia sobre las aplicaciones que tiene el Níquel en la Industria Química.

El quinto capítulo describe de manera general la síntesis de los soles a partir de los cuales se producen catalizadores.

En el sexto capítulo se detalla la síntesis experimental de los catalizadores.

El séptimo capítulo describe la caracterización experimental de los catalizadores.

El octavo capítulo presenta el análisis de los resultados y su discusión.

Las conclusiones y perspectivas de este trabajo de investigación se presentan en el noveno capítulo.

Los apéndices A, B , C y D contienen las materias primas, el equipo utilizado, los cálculos y las relaciones molares que se aplicaron en este trabajo experimental así como los trabajos relacionados con esta Tesis, presentados en el III Congreso Internacional AMIDIQ 2013.



## OBJETIVO



Sintetizar soles homogéneos del sistema polimérico  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-NiO}$  a partir de un proceso estándar de preparación de hidrolisis y polimerización de compuestos metal-orgánicos.

Empleando el proceso Sol-Gel, como una herramienta viable para obtener una alta pureza y homogeneidad de los catalizadores junto con la caracterización por UV-Vis y FTIR desarrollándose en el laboratorio de investigación ET-PA-24 ubicado en el edificio de tecnología de la carrera de Ingeniería Química de la Facultad de Estudios Superiores Zaragoza, UNAM, Campus II e indicando sus aplicaciones potenciales en el área catalítica.

## HIPOTESIS

La síntesis de catalizadores a través del proceso sol-gel, ofrecen alternativas para favorecer el grado de conversión de una reacción, que sea de interés desde el punto de vista científico e industrial, o que sean útiles en los procesos de separación gas-agua.

Para ello es necesario la determinación de enlaces como: el níquel al oxígeno como principal fase activa, confirmar la quelación del Ti y la existencia de los enlaces  $\text{Si-O-Ni}$  y  $\text{Si-O-Ti}$ , permite afirmar que los catalizadores sintetizados por Sol-Gel poseen dichas características, siendo de esta forma, la mejor alternativa para su selección.

## JUSTIFICACION

Una de las finalidades principales en la elaboración de una tesis se debe a que el alumno debe utilizar los principios de la ciencia para desarrollar y proporcionar tecnologías que mejoren la calidad de vida de las personas, promover el empleo, fomentar el avance económico y social y proteger el medio ambiente; aplicando los

conocimientos adquiridos durante su formación profesional o también que al egresar sea capaz de solucionar problemas propios de su campo, uno de ellos sería la aportación de esta investigación a la Institución que le permitió adquirir conocimientos y brindó la oportunidad de realizarse como profesionista.

Es necesario que la Facultad de Estudios Superiores Zaragoza, cuente con materiales actuales, sobre las áreas potenciales en las cuales se pueda desarrollar satisfactoriamente el Ingeniero Químico, como el caso de esta propuesta de trabajo de Tesis, en la cual se desarrolla una estrategia experimental para la síntesis y caracterización del sistema polimérico  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-NiO}$  a partir del proceso Sol-Gel.

### **A L C A N C E**

El objetivo de la tesis es la síntesis de soles homogéneos del sistema polimérico  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-NiO}$  a partir de un proceso estándar de preparación de hidrolisis y polimerización de compuestos metal-orgánicos, utilizando los reactivos disponibles en el laboratorio y aplicando las técnicas del proceso Sol-Gel. Los soles se desarrollan a partir de un sol de silicio denominado sol stock obteniendo un total de 4 soles del sistema  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-NiO}$  con una concentración diferente los cuales se emplean para su análisis.

Estos 4 soles de cada especie se subdividen en cantidades iguales para registrar los tiempos de gelación, de esta manera se pueden observar los cambios en su comportamiento físico.

La caracterización de los soles se va a llevar a cabo empleando los equipos: el UV-Vis y el FTIR que analizan los soles a temperatura ambiente.

El mismo FTIR se encarga de analizar los polvos, los cuales previamente eran soles. Dichos equipos son herramientas que nos permiten identificar el avance de la reacción de polimerización determinándolo de manera cualitativa por medio de espectros (graficas). La espectroscopia de UV-Vis se lleva a cabo en un Espectrofotómetro Perkin Elmer Lambda 10 y la espectroscopia FTIR en un Espectrofotómetro Varian

640/IR, estos equipos se encuentran dentro de las instalaciones del laboratorio ET-PA-24.

Se realizó un Análisis Termogravimétrico, para comprobar la estabilidad térmica que tiene el sistema, y así verificar cuales son los rangos de temperatura en los cuales debe operar este sistema, cuyo análisis se lleva a cabo en un TGA-i 1500.

La determinación de las propiedades texturales se realizó en el Edificio 5, del Instituto de Ingeniería, UNAM; en un equipo BEL JAPAN, el analizador es Bel Sorp Mini II y el desgasificador es Bell Prep II.

Catalizadores de Ni son de interés en una gran cantidad de procesos tales como: la oxidación parcial del  $\text{CH}_4$  <sup>[1]</sup>. Al incluir el NiO a una matriz de  $\text{SiO}_2$  sus propiedades catalíticas han sido evaluadas en la hidrogenación del benceno <sup>[2,3]</sup>, en reacciones de hidrohalogenación <sup>[4]</sup>, la descomposición de  $\text{CH}_4$  para producir CO libre de hidrogeno <sup>[5]</sup>, y para la hidrodeclorinación del 1,3-diclorobenceno y en la hidrobrominación del 1,3-dibromobenceno <sup>[6]</sup>.

Otros autores han observado que la actividad catalítica aumenta cuando se agrega un tercer componente como es el caso del  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en la reacción de dimerización del  $\text{C}_2\text{H}_4$  <sup>[7]</sup>, también para evaluar el equilibrio de fases y la energía libre de Gibbs cuando el tercer componente es  $\text{CaO}$  <sup>[8]</sup>.

Lo anterior justifica la incorporación de un tercer componente como puede ser el  $\text{TiO}_2$  ya que abre amplias posibilidades para su utilización en procesos que contempla la Ingeniería Química.

Tanto la síntesis y la caracterización de los materiales en su fase sol y polvo se realizó en el laboratorio de investigación ET-PA-24 ubicado en el primer piso del edificio de Tecnología de la carrera de Ingeniería Química de la Facultad de Estudios Superiores Zaragoza, UNAM, Campus II.



## CAP.1: CATÁLISIS



El término catálisis fue empleado por Berzelius en 1836 para describir el efecto que se producía en un sistema reactivo de la presencia de una sustancia capaz de modificar la velocidad de una reacción, sin que dicha sustancia modifique la reacción.

La palabra catálisis viene de dos palabras griegas: el prefijo *kata* que significa disminución y el verbo *lysis* cuyo significado es romper. Berzelius probablemente utilizó el vocablo catálisis para denotar la ruptura de las fuerzas que inhiben la reacción entre moléculas<sup>[1]</sup>.

Catálisis es el proceso a través del cual se acelera una reacción química. Generalmente involucra a una especie, conocida como catalizador definido como una sustancia química que aumenta la velocidad de reacción química, interviniendo en ella pero sin llegar a formar parte de los productos resultantes de la misma. El catalizador promueve un mecanismo alternativo en el cual la energía de activación disminuye en comparación a la que habría en ausencia del mismo.

De acuerdo con los conceptos de Langmuir, Hougen y Watson<sup>[9]</sup>, las reacciones que tienen lugar en la superficie de los catalizadores sólidos transcurren a través de una serie de procesos físicos y químicos que se pueden representar por las siguientes etapas:

- Difusión de los reactivos a la superficie del catalizador
- Adsorción de los reactivos sobre la superficie del catalizador
- Reacción de las especies adsorbidas sobre la superficie del catalizador
- Desorción de los productos
- Difusión de los productos desde la superficie del catalizador

La actividad, la selectividad y la vida de un catalizador dependen de la naturaleza de la fase activa y del soporte utilizado. Se entiende por actividad a la cantidad reactante



# CAP. 1: C A T Á L I S I S

---

que se transforma bajo determinadas condiciones operacionales (temperatura, presión, velocidad espacial) al entrar en contacto con el catalizador, y selectividad de un producto como la cantidad obtenida de este producto con relación al total de los productos<sup>[9]</sup>.

## 1.1 Componentes de un catalizador

La mayoría de los procesos en catálisis utilizan catalizadores sólidos. Estos sólidos, de composición altamente compleja (en ocasiones llegan a tener 10 o más elementos en su fórmula), pueden ser descritos en forma de tres componentes elementales: la fase activa, el soporte y el promotor<sup>[10]</sup>.

La fase activa, es la responsable de la actividad catalítica. Esta fase activa puede ser una sola fase química o un conjunto de ellas, sin embargo, se caracteriza porque ella sola puede llevar a cabo la reacción en las condiciones establecidas.

Sin embargo, esta fase activa puede tener un costo muy elevado, como en el caso de los metales nobles (Platino, Paladio, Rodio, etc.) o puede ser muy sensible a la temperatura (caso de los sulfuros de Molibdeno y Cobalto), por lo cual se requiere de un soporte para dispersarla, estabilizarla y proporcionarle buenas propiedades mecánicas.

El soporte es la matriz sobre la cual se deposita la fase activa y el que permite optimizar sus propiedades catalíticas. Este soporte puede ser poroso y por lo tanto presentar un área superficial por gramo elevada.

Los soportes pueden ser amorfos ( $\text{SiO}_2$ , carbón), o cristalinos, como las zeolitas o la alúmina.

El promotor es aquella sustancia que incorporada a la fase activa o al soporte en pequeñas proporciones, permite mejorar las características de un catalizador en cualquiera de sus funciones de actividad, selectividad o estabilidad. Se conocen dos

# CAP. 1: C A T Á L I S I S

tipos de promotores: texturales, los que contribuyen a dar mayor estabilidad a la fase activa, y electrónicos, los que aumentan la actividad. Los casos más conocidos como promotores son el Potasio (electrónico) y la Alúmina (textural) en el catalizador de Hierro para la síntesis del Amoniaco.

## 1.1.1 Propiedades Físicas

*Tabla 1-1.- Propiedades físicas de los catalizadores*

<b>Resistencia mecánica de la partícula (kg cm<sup>-2</sup>)</b>	Es la fuerza necesaria para romper una partícula en la dirección axial o radial
<b>Tamaño de la partícula (nm)</b>	Es el diámetro y/o longitud de las pastillas del catalizador
<b>Volumen de los poros (cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>)</b>	Es el volumen de los poros comprendidos en un gramo de catalizador sólido  Volumen de macro, meso y microporos
<b>Tamaño de los poros (nm)</b>	Macroporos (dp > 50 nm) Mesoporos (dp = 3-50 nm) Microporos (dp < 3 nm)
<b>Superficie específica (m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>)</b>	Es la superficie total (incluida la del interior de los poros) comprendida en un gramo de sólido.  Superficie microporosa

# CAP. 1: C A T Á L I S I S

## Propiedades Químicas

Tabla 1-2.- Propiedades químicas de los catalizadores

<b>Composición</b>	Porcentaje en peso de los diferentes elementos en el catalizador
<b>Concentración de centros activos</b>	<p>Número de centros activos por gramo de catalizador</p> <p>Superficie cubierta de centros activos por gramo de sólido</p> <p>La concentración de centros activos es función de la carga metálica de fase activa y de su dispersión o fracción expuesta a los reactivos</p> $D_m = N_0/N_T$ <p><math>N_0</math> número de átomos o moléculas superficiales</p> <p><math>N_T</math> número total de átomos o moléculas de la fase catalíticamente activa</p> <p>La dispersión puede variar entre 0 y 1, y es inversamente proporcional al tamaño del cristal</p>
<b>Acidez</b>	<p>Centros de Bronsted: capacidad para dar protones</p> <p>Centros Lewis: capacidad para capturar electrones</p> <p>La acidez juega un papel importante en numerosos procesos catalíticos (craqueo, isomerización, polimerización)</p>

# CAP. 1: C A T Á L I S I S

## Propiedades catalíticas

Son la actividad, selectividad y estabilidad del catalizador. Son propiedades dinámicas, ya que suelen modificarse con el tiempo de uso del catalizador.

*Tabla 1-3.- Propiedades catalíticas*

<b>Actividad</b>	Conversión  Velocidad de reacción  Moles convertidos/unidad de tiempo referida a diferentes bases (volumen de reactor, masa de catalizador, área superficial de catalizador, ...)  Frecuencia o número de rotación  Es el número de moléculas convertidas o producidas por centro activo catalítico y por segundo
<b>Selectividad</b>	Propiedad que permite modificar solamente la velocidad de una reacción determinada, no afectando a las demás  Se evalúa como la cantidad o velocidad de producción de uno de los productos con relación al total de productos
<b>Estabilidad</b>	Pérdida de actividad en unas determinadas condiciones de reacción debido a la disminución del número de centros activos disponibles (fenómenos de desactivación)

## 1.2 Tipos de catalizadores

De acuerdo con las condiciones en las que se llevan a cabo las reacciones es posible separar el fenómeno catalítico en tres dominios independientes.

a) Catálisis homogénea: Donde todas las especies cinéticamente activas, comprendido el catalizador, constituyen una misma fase, con una velocidad de reacción similar en todos los puntos. Se considera también en esta rama el caso en

## CAP. 1: C A T Á L I S I S

---

que uno de los reactivos es un gas y que los otros, con el catalizador, pertenecen a una misma fase líquida. Debido a la solubilidad del gas, la transformación se produce en todo el líquido y no en la interfase gas-líquido. La naturaleza de los productos tampoco influye.

En este tipo de catálisis las velocidades son generalmente elevadas, los venenos inofensivos y la posibilidad de estudio de mecanismos de reacción más fácil para poder aislar las especies intermedias<sup>[10]</sup>.

b) Catálisis heterogénea: El catalizador es insoluble en los sistemas químicos en los cuales provoca la transformación y forma una fase distinta muy a menudo sólida. Existen dos fases y una superficie de contacto. La reacción se lleva a cabo en esta superficie de contacto y el fluido es una reserva de moléculas por transformar o que ya reaccionaron.

Como la reacción química se pasa en dos dimensiones, al menos uno de los reactivos debe ser adsorbido químicamente. La catálisis heterogénea está limitada al estudio de reacciones provocadas en las moléculas por el campo de fuerza del sólido y se limita a algunos angstroms. Debe hacerse notar que la mayor parte de catalizadores sólidos son metales, óxidos, sulfuros metálicos o sales (sulfatos silicatos, fosfatos) con alta energía reticular<sup>[10]</sup>.

Comúnmente la clasificación de los catalizadores heterogéneos se da de acuerdo con la naturaleza de la fase activa y esta es en: óxidos metálicos, sulfuros metálicos y metales.

Los metales de transición se ocupan debido a que presenta diversos estados de oxidación, lo cual les ayuda a formar complejos que favorecen las reacciones de óxido-reducción ya que actúan como fuente o receptores de electrones. Como sitio activo son capaces de quimisorber los reactivos, conformando especies que favorecen las reacciones.

## CAP. 1: C A T Á L I S I S

Aunque algunos óxidos de los metales de transición también son ocupados como soportes, ya que representan la propiedad de poder ser reducibles, lo cual les da la capacidad de adsorber especies atómicas.

En la siguiente tabla se muestran algunos ejemplos de las fases activas y de los soportes típicamente utilizados en la industria <sup>[12]</sup>.

*Tabla 1-4.- Ejemplos de materiales usados como Catalizadores y su uso en la industria*

Material	Uso	Proceso
Ni	Fase	Hidrogenación
Pd	Fase	Hidrogenación
Pt	Fase	Deshidrogenación, Oxidación
Cu	Fase	Oxidación, Combustión
Ag	Fase	Oxidación
Zn	Fase	Hidrogenación
HgCl <sub>2</sub>	Fase	Hidrogenación
Cr (óxido)	Catalizador	Combustión
(VO) <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O	Catalizador	Oxidación selectiva
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Soporte	Reacción Fischer-Tropsch
TiO <sub>2</sub>	Soporte	Oxidación
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Soporte	Desulfuración
SiO <sub>2</sub>	Soporte	Hidrogenación
CeO <sub>2</sub>	Soporte	Oxidación
AlPO <sub>4</sub>	Soporte	Polimerización

Como podemos observar la mayoría de los materiales para la fase activa son metales de los grupos VIII e IB del sistema periódico. Los metales más utilizados son: Fe, Co, Ni y Cu (metales 3d); Rh, Pd y Ag (metales 4d) y el Pt (metales 5d). El Rutenio (4d) e Ir (5d) tienen solo aplicaciones limitadas, en el caso del Iridio, probablemente porque las fuentes de Iridio son raras y de alto precio. El Osmio es excluido como componente

# CAP. 1: C A T Á L I S I S

de catalizador porque su oxido es toxico y el Oro (Au, metal 5d) que hasta hace poco tiempo se consideraba que tenía poca o hasta nula actividad catalítica.

## 1.2.1 Comparación entre catálisis homogénea y heterogénea

*Tabla 1-5.-Comparación entre catálisis homogénea y heterogénea*

	<b>Homogénea</b>	<b>Heterogénea</b>
<i>Eficiencia</i>		
Centros activos	Todos	Solo átomos superficiales
Concentración cat.	Baja	Alta
Selectividad	Alta	Media-Alta
Problemas de difusión	Prácticamente ausente	Reacción controlada por T.M.
Condiciones de reacción	Medias (50-200°C)	Medio-severas
Aplicabilidad	Baja	Numerosos procesos
Perdida de actividad	Pérdidas de sitios activos	Sinterización, envenenamiento
<i>Propiedades del catalizador</i>		
Estructura/Estequiometria	Definida	No definida
Estabilidad térmica	Baja	Alta
Separación del cat.	Generalmente laboriosa	Lecho fijo: no necesaria
Reciclado del cat.	Posible	No necesaria
Costo/perdidas de cat.	Alto	Bajo o nulo

# CAP. 1: C A T Á L I S I S

---

## Ventajas y desventajas

### Catálisis Homogénea

- La reacción se realiza en una sola fase
- Esto implica solubilidad del catalizador en el medio de reacción
- Aproximadamente 10-15% de los procesos industriales

### Catálisis Heterogénea

- Se requiere al menos dos fases para llevar a cabo la reacción
- 85-90% de los procesos industriales

## 1.2.2 Usos y aplicaciones

Se estima que el 90% de todos los productos químicos producidos comercialmente involucran catalizadores en alguna etapa del proceso de su fabricación.

Los catalizadores homogéneos son efectivos para hidrogenaciones e isomerizaciones y las reacciones que tienen interés industrial son principalmente la hidroformilación, la carbonilación y la polimerización.

Para los catalizadores heterogéneos. Una recopilación muy simple de catalizadores sólidos y de las reacciones que estos llevan a cabo condujo a Roginskii <sup>[2]</sup> a proponer una relación entre las propiedades electrónicas y catalíticas.

Los metales de transición Fe, Ni, Pt, Pd, Cu, etc.; son buenos catalizadores en reacciones que incluyen hidrogeno e hidrocarburos (hidrogenación, deshidrogenación, hidrogenólisis). Esto se debe a que esas moléculas interaccionan fácilmente con la superficie de esos metales.

Los catalizadores industriales deben poseer alta actividad, selectividad apropiada y una larga vida.



# CAP. 1: C A T Á L I S I S

---

Para que estos requerimientos se cumplan, los catalizadores deben poseer un área superficial grande y térmicamente estable. Estas características físicas así como las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores, dependen fuertemente del método de preparación <sup>[10]</sup>.

Por lo general, la actividad de un catalizador disminuye con el tiempo. En el desarrollo de un nuevo proceso catalítico, la vida del catalizador suele ser una consideración económica muy importante. La suspensión de un proceso y de las unidades auxiliares de separación y preparación para regenerar o remplazar un catalizador resulta prohibitiva con excepción de momentos que requieran de suma atención. En muchos casos se han descubierto sustancias muy catalíticas que han tenido que descartarse debido a que resulta imposible mantener su actividad y la regeneración no era práctica. En algunos sistemas, la actividad catalítica disminuye tan lentamente, que solo se requiere regenerar o sustituir el catalizador después de un periodo de meses o años.

## **1.3 Características de los catalizadores**

Las características generales de los catalizadores pueden resumirse como sigue <sup>[3]</sup>:

- Un catalizador acelera la reacción al proporcionar otros posibles mecanismos para la formación de productos, siendo la energía de activación de cada etapa catalítica inferior a la de la reacción homogénea (no catalítica)
- En el ciclo de la reacción, los centros de catálisis activos se combinan con al menos un reactante y quedan libres al parecer el producto. El centro liberado se puede recombinar con otro reactante para producir otro ciclo, y así sucesivamente
- Se requieren cantidades de centros catalíticos comparativamente pequeñas para formar grandes cantidades del producto

# CAP. 1: C A T Á L I S I S

---

- La conversión de equilibrio no es alterada por la catálisis. Cualquier catalizador que acelere la reacción directa en un sistema en equilibrio también cataliza la reacción inversa
- El catalizador puede afectar radicalmente a la selectividad

Los catalizadores pueden ser: Porosos, Tamices moleculares, Monolíticos, Soportados y No soportados.

Poroso: Es el catalizador que contiene un área considerable debido a sus poros.

Tamices moleculares: En estos materiales los poros son tan pequeños que solo admiten moléculas pequeñas, pero impiden la entrada de las de gran tamaño, y se derivan de sustancias naturales, como ciertas arcillas y zeolitas, o bien son totalmente sintéticos como es el caso de algunos alumino-silicatos cristalinos. Estos tamices constituyen la base de catalizadores altamente selectivos; los poros controlan el tiempo de residencia de diversas moléculas cerca de la superficie catalíticamente activa, hasta un grado que en esencia permite que solo las moléculas deseadas reaccionen.

Monolíticos: Estos pueden ser porosos o no porosos, se emplean en procesos donde son importantes la caída de presión y la eliminación de calor.

Soportados: Es cuando el catalizador consta de diminutas partículas sobre un material activo dispersado sobre una sustancia menos activa llamada soporte, con frecuencia, el material activo es un metal puro o una aleación metálica.

No soportados: Es cuando no consta de esas diminutas partículas mencionadas en el catalizador soportado solo para diferenciar uno de otro.

## **1.4 Catalizadores soportados**

Los catalizadores metálicos soportados, tienen una gran aplicación en la industria petroquímica y su actividad catalítica se relaciona con la dispersión del metal activo

## CAP. 1: C A T Á L I S I S

---

en el soporte. Los metales que presentan mayor actividad catalítica, son aquellos que pertenecen a los grupos VIIB, VIIIB y IB de la tabla periódica de los elementos.

En catálisis heterogénea los catalizadores son utilizados en forma de polvos de granulometría variable o esferas porosas. La elección del soporte adecuado, depende en gran parte del objetivo para el cual se requiere el catalizador, así los soportes de baja área específica se eligen cuando el metal es muy activo.

El soporte puede aumentar el área específica del catalizador metálico y por consiguiente también puede aumentar su actividad catalítica.

El soporte desempeña un doble papel: dispersar y estabilizar al metal activo, el cual se puede imaginar como un conjunto de cristalitos metálicos, por efecto de la temperatura<sup>[13]</sup>.

Los soportes más usados son:

- Arcillas naturales, como bentonita y bauxita
- Carbón activado
- Geles sintéticos, como: Oxido de Silicio, Oxido de Aluminio, Oxido de Titanio, Oxido de Magnesio, Oxido de Zirconio, etc.
- Zeolitas naturales y sintéticas

### 1.4.1 Elección de soportes

Un soporte es requerido para depositar los componentes activos, aumentando el área de contacto al mejorar la dispersión y la estabilización, con lo que se logra una mayor actividad específica en la reacción, ya que a mayor área de contacto con la parte activa, mayor conversión a productos de reacción.

Los materiales que se emplean como soportes son muy variados y se clasifican de acuerdo con sus diferentes características texturales y estructurales, por ejemplo:

## CAP. 1: C A T Á L I S I S

---

alúmina ( $\alpha$ ,  $\gamma$ ,  $\eta$ ), sílice, vidrio molido, piedra pómez, silico-aluminatos, óxidos de zinc, carbón activado, óxido de titanio, asbesto, etc. Otro de los objetivos que se busca al soportar un metal es prevenir la sinterización del metal manteniendo dispersas a las partículas. La afirmación de que no existe interacción química entre el metal y el soporte, y que la interacción del soporte es puramente física, cada vez es menos aceptada, pues existen muchas evidencias que sugieren que las diferencias entre los metales soportados y los no-soportados, pueden atribuirse a efectos del soporte.

La selección del soporte depende en gran parte de la aplicación requerida. Soportes con áreas pequeñas son útiles cuando los metales son extremadamente activos, soportes con áreas grandes nos proporcionan condiciones de actividad y estabilidad máxima. En la selección del soporte también se debe tomar en cuenta el efecto de este sobre la selectividad hacia ciertos productos.

La actividad catalítica de los óxidos semiconductores depende de los defectos de la estructura de los cuales se pueden generar por adición de iones. El método de preparación de estos materiales debe tener en cuenta reducir al mínimo las impurezas y depositar el metal sobre la superficie del soporte sin formar cúmulos [14-15].

En los materiales cerámicos modificados orgánicamente los cuales son híbridos orgánicos-inorgánicos mezclados como sistemas poliméricos, los componentes inorgánicos tienden a impartir durabilidad, resistencia al rayado, y mejoran la adhesión a sustratos metálicos, mientras que los componentes orgánicos contribuyen a incrementar la densidad, la flexibilidad, y compatibilidad funcional con otros sistemas poliméricos orgánicos<sup>[16]</sup>.

El método Sol-gel permite la síntesis de materiales inorgánicos, orgánicos e híbridos, cuyas propiedades pueden ser modificadas o seleccionadas mediante la elección de condiciones de síntesis y precursores adecuados. Es por esto que los

# CAP. 1: C A T Á L I S I S

---

geles de sílice modificados se han usado recientemente como soportes físicos para la retención o dosificación controlada de muchos tipos de compuestos <sup>[17]</sup>.

## **1.5 Catalizadores y soportes catalíticos**

Para conocer al detalle la importancia de los catalizadores y soportes catalíticos se presentan algunos a continuación:

### **1.5.1 Aportaciones de la sílice**

El progreso de la reacción de condensación de los soles de sílice, da lugar finalmente a la formación de un gel, que consiste en este caso en una red de enlaces Si-O-Si interconectada en tres dimensiones. Los geles de sílice son obtenidos, tanto en medio ácido como en medio básico <sup>[18]</sup>.

Los alcoxi-silanos juegan un papel importante en los materiales compuestos por sílice y son usados para la preparación de vidrios, cerámicas y soportes para catalizadores por el proceso Sol-Gel.

El óxido de silicio actualmente tiene una gran cantidad de aplicaciones, las dispersiones coloidales de sílice se pueden combinar con pigmentos, colorantes orgánicos, partículas metálicas y una gran cantidad de compuestos químicos, antes que gelifique.

Se le ha dado importancia a la modificación química de la superficie de la sílice con sustancias orgánicas, intercambiando los grupos hidroxilos por grupos etoxi, fenil y otros grupos orgánicos lo cual permite obtener cambios drásticos en las propiedades adsorptivas. La sílice recubierta con grupos etoxi es un fuerte repelente al agua y atrayente de grupos orgánicos.

La estructura física de la sílice se puede escribir como un agregado de corpúsculos elementales de forma esférica irregular con diámetros del orden de 100 nm.

## CAP. 1: C A T Á L I S I S

---

El sistema poroso de estos aglomerados se forma por los espacios que existen entre cada ramificación de la molécula.

La estructura porosa de la sílice caracterizada por el área específica, el volumen de poro y el diámetro de poro, dependen del tamaño y el empaquetamiento de su morfología.

La sílice tiene muchas aplicaciones: como adsorbente, como catalizador para la oxidación de NO a NO<sub>2</sub>, como soporte de catalizadores metálicos, así como para la formación de óxidos mixtos.

### **1.5.2 Aportaciones del ZrO<sub>2</sub>**

El óxido de zirconio es conocido por sus convenientes propiedades físico-químicas (resistencia al choque térmico, al desgaste, a la corrosión, buena tenacidad y bajo coeficiente de fricción, entre otras) <sup>[19]</sup>; mismas que le han dado cabida en muchas aplicaciones. Sus propiedades acido-base lo hacen un alcóxido adecuado para importantes aplicaciones en procesos catalíticos como la isomerización de parafinas, hidrogenación de olefinas, deshidrogenación de alcoholes y otros usos tecnológicos. Como sucede con la mayoría de los materiales catalíticos, las propiedades electrónicas, estructurales y texturales, dependen del método de preparación <sup>[20-21]</sup>.

El óxido de zirconio tiene propiedades cerámicas tales como: resistencia química, estabilidad térmica, alta resistencia mecánica y conductividad iónica a altas temperaturas. Por lo anterior, ha sido ampliamente utilizado en aplicaciones tecnológicas tan variadas como: vitrocerámicos, materiales compuestos (compositos) y sensores de oxígeno. Dependiendo de factores como el método de preparación, pH, temperatura y mecanismo cinético, la zirconia sintética muestra tres fases cristalinas: monoclinica, tetragonal y cubica <sup>[22]</sup>.

## CAP. 1: C A T Á L I S I S

---

En la catálisis se puede correlacionar la actividad catalítica con la fase cristalina en la que se encuentra el sistema, y se ha demostrado que la fase tetragonal del  $ZrO_2$  es la que presenta mayor actividad catalítica<sup>[23-24]</sup>.

En su forma tetragonal exhibe una mejor propiedad textural y es empleado en mayor medida en catálisis. Se ha demostrado que el dióxido de zirconio incorporado con metales de transición desarrolla características superficiales muy interesantes y en muchos casos mejora tanto la selectividad como su actividad<sup>[25]</sup>.

### 1.5.3 Aportaciones del $TiO_2$

A partir de la década de los 70's los catalizadores a base de titania ( $TiO_2$ ), encuentran sus primeras aplicaciones comerciales en el control de la contaminación ambiental y se hacen objeto de una serie de estudios científicos. Se encontró que los catalizadores de titania podían ser utilizados en la reducción catalítica selectiva (SCR) de los óxidos de Nitrógeno ( $NO_x$ ) con Amoniac. Este proceso se emplea para eliminar los  $NO_x$  que se encuentran en los gases de emisión de los efluentes de combustión estacionarias. Actualmente la aplicación más importante de los procesos catalíticos se encuentra en el campo de los convertidores catalíticos para automóviles y en los procesos SCR.

La titania presenta propiedades semiconductoras, por lo cual aprovechando estas propiedades se usa como un fotocatalizador en la fotodegradación catalítica de contaminantes orgánicos en sistemas acuosos. Los compuestos orgánicos se pueden oxidar a  $CO$  y  $H_2O$  a temperatura ambiente con catalizadores de  $TiO_2$  en presencia de la luz UV. La luz UV excita a los electrones desde la banda de valencia a la banda de conducción de los catalizadores semiconductores, produciendo huecos. Los pares electrón-hueco pueden iniciar reacciones redox con especies superficiales. Este fenómeno fotoquímico se está aprovechando para llevar a cabo procesos químicos de oxidación y reducción por lo que el  $TiO_2$  ha atraído considerablemente la atención para utilizarse como un fotocatalizador con

## CAP. 1: C A T Á L I S I S

---

grandes aplicaciones en problemas del medio ambiente principalmente en la purificación del aire y del agua.

Además de la titania como soporte de metales es típica para la observación de la llamada “interacción metal soporte” (SMSI) que es uno de los fenómenos más estudiados en catálisis <sup>[26]</sup>.

### **1.5.4 Aportaciones de los óxidos mixtos de $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$**

Los óxidos mixtos de  $\text{ZrO}_2$  y  $\text{SiO}_2$ , preparados por la técnica Sol-Gel, son materiales propuestos para ser utilizados como catalizadores, o soportes de catalizadores en procesos petroquímicos. Por ejemplo, se ha demostrado su utilidad en la reacción de isomerización de n-hexano a alto octano, empleando catalizadores bifuncionales de zirconia-sílice en productos tales como 2,2 dimetilbutano y 2,3 dimetilbutano.

Una alta dispersión de zirconia cubica es producida cuando la zirconia es coprecipitada con sílice. La mezcla de óxidos exhibe una gran área superficial y están altamente hidroxilados. Debido a su refractoriedad, esta mezcla de óxidos son difíciles de producir por técnicas convencionales de fusión y, por lo tanto, el método Sol-Gel ha sido ampliamente usado para la preparación a bajas temperaturas <sup>[22]</sup>.

### **1.5.5 Aportaciones de los óxidos mixtos de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$**

Los óxidos mixtos titanio-silicio han sido un foco notable de investigación debido a sus posibles aplicaciones en catálisis y en óptica.

El  $\text{TiO}_2$ , principalmente en su forma cristalina anatasa, es el material más ampliamente utilizado en estudios de degradación fotocatalítica. No obstante, aspectos como el tamaño de partícula y áreas superficiales pobres, han motivado el desarrollo de sistemas soportados, en los cuales el  $\text{SiO}_2$  ha surgido como un



## CAP. 1: C A T Á L I S I S

---

soporte adecuado para mejorar los procesos fotocatalíticos, dado que es un material químicamente inerte, con una gran área superficial y no sensible a la radiación UV<sup>[27]</sup>.

### 1.6 Elección del catalizador

Para elegir un catalizador es necesario determinar el tipo de reacción que se va a llevar a cabo, las variables de operación del sistema y las propiedades físico-químicas del material, puesto que son parámetros que debemos satisfacer procurando cumplir con los requerimientos óptimos para nuestro proceso catalítico.

Dentro del mercado existe una gran variedad de catalizadores de los cuales podemos echar mano y conocerlos nos da una amplia gama de posibilidades de selección, sin embargo la tarea no es fácil por lo cual tenemos que limitar y definir de manera correcta lo que necesitamos, de otra forma la selección puede llegar a ser incorrecta o poco efectiva provocando baja eficiencia en la actividad y selectividad del catalizador.

Los más destacados y conocidos son los que se elaboran con metales como el Platino, Rutenio, Paladio, Níquel, Cobalto, Hierro, Cobre, Óxidos metálicos y soportes (como son el  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  y óxidos mixtos como el  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ , entre otros). De esta manera se determina que existe una gran variedad de catalizadores puesto que estos mismos se pueden alternar o combinar de forma conjunta.

Actualmente se han comenzado a sintetizar nuevos materiales, lo que permite resolver la problemática de la selección de catalizadores siendo una buena alternativa ya que de esta manera se sintetiza el material conforme a las necesidades del cliente.





## CAP.2: GENERALIDADES DEL PROCESO SOL-GEL



La técnica Sol-Gel es una herramienta experimental utilizada por la ciencia de materiales, para el desarrollo de novedosos materiales con aplicaciones tecnológicas importantes <sup>[28]</sup>.

El proceso Sol-Gel es una ruta química que permite fabricar materiales amorfos y policristalinos de forma relativamente sencilla. Se pueden obtener nuevos materiales por los métodos tradicionales de fabricación que son muy difíciles de lograr, tales como combinaciones de óxidos ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ , etc.), además de poder contaminarlos con iones de tierras raras o colorantes orgánicos. Las estructuras únicas, microestructuras y compuestos que pueden hacerse con el proceso Sol-Gel abren muchas posibilidades para aplicaciones prácticas, por nombrar algunas tenemos la fabricación de componentes ópticos, preformas para fibras ópticas, recubrimientos dieléctricos, superconductores, guías de onda, nanopartículas, celdas solares, etc. Su utilidad radica en que necesita menor temperatura en comparación con los métodos tradicionales de fabricación de vidrios por fusión.

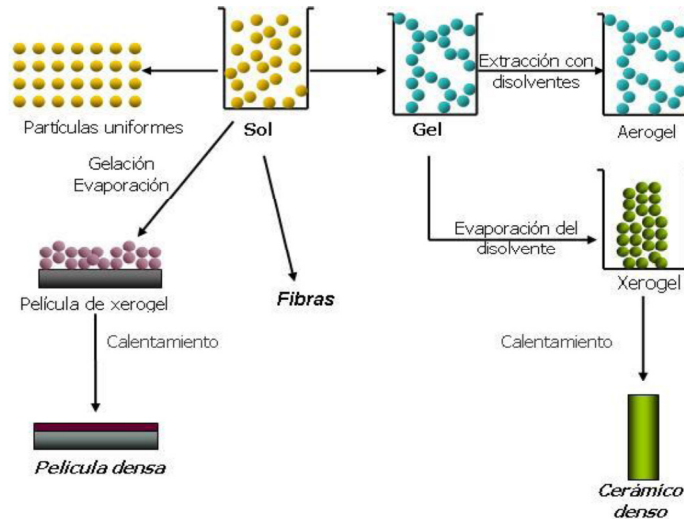
Brinker y Scherer han definido al método Sol-Gel como “la obtención de materiales cerámicos por medio de la preparación de un sol, la gelación del sol y la eliminación del disolvente” <sup>[29]</sup>.

El método Sol-Gel es una ruta química que inicia con la síntesis de una suspensión coloidal de partículas sólidas o cúmulos en un líquido (sol) y la hidrólisis y condensación de este sol para formar un material sólido lleno de disolvente (gel).

El disolvente se le extrae al gel simplemente dejándolo reposar a temperatura ambiente durante un periodo de tiempo llamado envejecimiento, en el cual el gel se encogerá expulsando el disolvente y el agua residual. Al término del tiempo de envejecimiento, por lo general aún se tienen disolventes y agua en el material, y

## CAP. 2: GENERALIDADES DEL PROCESO SOL-GEL

además de que el tamaño del poro es considerable. Para solucionar esto se somete a un tratamiento térmico, al final del cual se obtiene el material en forma de monolito o de película delgada. El proceso Sol-Gel se esquematiza a continuación.



*Imagen 2-1.-Proceso Sol-Gel*

El Sol-Gel ofrece muchas ventajas incluyendo que el proceso utiliza bajas temperaturas y homogeneidad a nivel molecular, en particular es útil para preparar óxidos complicados de metal, materiales híbridos orgánico-inorgánico sensibles a la temperatura, etc.

El procedimiento Sol-Gel es uno de los métodos de síntesis de materiales que presenta un gran interés en la actualidad. El Sol suele producirse a partir de una sal inorgánica o un precursor molecular, esencialmente alcóxidos metálicos. En el seno del sistema se forma una red molecular debido a reacciones de condensación de especies hidrolizadas, y la microestructura que se conforma depende fuertemente de las condiciones experimentales. La hidrólisis del precursor molecular, su reacción con el agua, usualmente se realiza en presencia de un catalizador ácido o básico de cual permite un control de la velocidad y extensión de la reacción de hidrólisis. Diferentes ácidos han sido utilizados: HCl; HNO<sub>3</sub> o CH<sub>3</sub>COOH. El mayor problema que se presenta en la obtención de cerámicos

## CAP. 2: GENERALIDADES DEL PROCESO SOL-GEL

multicomponentes, es la conformación de un gel homogéneo debido a que las velocidades de hidrólisis y condensación de los alcóxidos metálicos correspondientes a los cationes de interés pueden ser diferentes.

### **2.1 Conceptos generales**

Coloide: Dispersiones de partículas finamente divididas de un material en otro, denominado medio de dispersión. El límite superior del tamaño de las partículas en estado coloidal puede considerarse como aproximadamente 0.2 nm ( $0.2 \times 10^{-4}$  cm).

Sol: Es una suspensión coloidal de partículas sólidas en un líquido. Las partículas de un sol son bastante pequeñas típicamente para permanecer suspendidas en un líquido por movimiento Browniano.

Gel: Es un sol en el cual las partículas suspendidas están sueltas, organizadas en una disposición dispersa, pero definida tridimensionalmente, dando cierta rigidez y elasticidad a la mezcla. El término gel comprende numerosas combinaciones de sustancias que pueden ser clasificadas en las siguientes categorías:

- a) Estructuras laminadas bien ordenadas
- b) Redes poliméricas covalentes que están completamente desordenadas
- c) Redes de polímeros formados a través de agregación física que están predominantemente desordenadas
- d) Estructuras particulares desordenadas

### **2.2 Etapas del Proceso Sol-Gel**

El proceso Sol-Gel comprende una serie de etapas, cada una de las cuales será determinante en las características del sólido amorfo obtenido; dichas etapas son:

- Hidrólisis y policondensación
- Gelación
- Añejamiento

## CAP. 2: GENERALIDADES DEL PROCESO SOL-GEL

- Secado y calcinación

### **2.2.1 Hidrolisis y policondensacion**

En esta etapa los reactivos se hidrolizan y condensan para formar el gel. La hidrolisis ocurre cuando el alcóxido y el agua se mezclan utilizando como disolvente un alcohol, obteniéndose como producto secundario el alcohol correspondiente al grupo alquil del alcóxido. Se obtendrán diferentes tipos de intermediarios que finalmente se transforman en gel con una considerable cantidad de agua en su estructura.

Las reacciones ocurren casi simultáneamente y generalmente no se completan.

Las variables que influyen sobre estas reacciones son:

- Temperatura
- Naturaleza y concentración del electrolito
- Naturaleza del disolvente
- Tipo de precursor alcóxido

La cantidad de agua adicionada es importante. Si esta es grande, la hidrolisis tiende a completarse y la polimerización vendrá en forma desordenada produciéndose polímeros ramificados que dan como resultado la disminución del área superficial. Sin embargo, para cantidades pequeñas de agua habrá varios grupos –OR del alcóxido que no son remplazados por grupos OH provocando que se forme un polímero lineal de mayor área superficial.

Según sean las características del sólido que se desee obtener, se utilizan diferentes catalizadores ácidos o básicos tales como HCl, HNO<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>COOH, NH<sub>4</sub>OH, etc.

## CAP. 2: GENERALIDADES DEL PROCESO SOL-GEL

En la reacción de condensación, reaccionan los grupos alcoxi (-M-OR) con los grupos hidroxilo (-M-OH) para formar metal-oxanos y esta determina la estructura primaria de los geles y sus propiedades.

### **2.2.2 Gelación**

El punto de gelación es fácil de observar cualitativamente pero es difícil de medir analíticamente.

En esta etapa las partículas de sol crecen y chocan, está ocurriendo la condensación, y se forman macropartículas. El sol se convierte en gel cuando es capaz de soportar un esfuerzo elástico, a este punto se le conoce como punto de gelación. El sol cambia de ser un fluido viscoso a un gel elástico.

### **2.2.3 Añejamiento**

Cuando un gel mantiene líquido en sus poros, su estructura y propiedades continúan cambiando después del punto de gelación. A este proceso se le llama añejamiento. Durante esta etapa pueden ocurrir simultanea o separadamente: policondensación, sinéresis (contracción espontánea del gel como resultado de la expulsión de líquido de sus poros, esto se atribuye a la formación de nuevos enlaces por reacciones de condensación), decrecimiento irreversible del área superficial por procesos de disolución y reprecipitación, y cambios de fase.

Durante el añejamiento hay cambios en propiedades texturales del gel, tales como: tamaño del poro, porosidad y área superficial.

### **2.2.4 Secado y calcinación**

Los fenómenos que ocurren durante el secado y calcinación son: evaporación del disolvente, evaporación de agua, desaparición de residuos orgánicos, deshidroxilación y cambios estructurales y microestructurales.

## CAP. 2: GENERALIDADES DEL PROCESO SOL-GEL

Durante el secado se presenta una contracción considerable de la red hasta formar un gel de mayor resistencia, que se transforma en un sólido poroso.

Al secado también se le conoce como xerogel.

Un gel se define como seco, cuando toda el agua físicamente adsorbida es eliminada completamente.

El proceso de secado, en general, se lleva a cabo a temperaturas de 100 a 180°C, posteriormente el tratamiento térmico a temperaturas arriba de 200°C hace que el gel se haga más denso hasta llegar a formar un vidrio, el cual ha perdido las impurezas y residuos orgánicos que pudiera contener después del secado.

La calcinación dará al óxido una estructura bien determinada y una adecuada resistencia mecánica<sup>[33]</sup>.



## CAP. 2: GENERALIDADES DEL PROCESO SOL-GEL

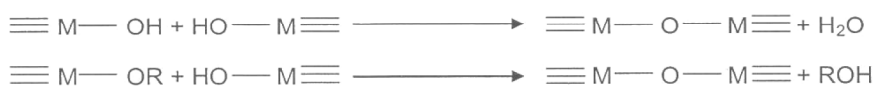
### Precursor

$M(OR)_m$  donde M: metal correspondiente al alcóxido  
m: valencia  
R: alquil ( $CH_3$ ,  $C_2H_5$ ,  $C_3H_7$ , etc.)

### Hidrólisis



### Condensación



### Productos

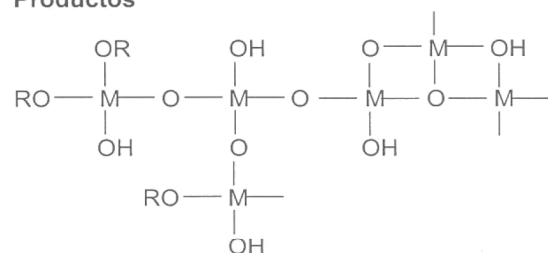


Imagen 2-2.- Reacciones que ocurren durante la síntesis del método Sol-Gel

## 2.3 Características de los materiales por Sol-Gel

### 2.3.1 Materiales inorgánicos (materiales cerámicos)

El método Sol-Gel es el más empleado dada su capacidad para controlar las propiedades texturales y de superficie de los óxidos compuestos. El cual se basa en reacciones de hidrólisis y policondensación de un alcóxido de un metal, para producir óxidos puros y homogéneos<sup>[27]</sup>.

Por medio de este proceso pueden producirse a bajas temperaturas, óxidos inorgánicos homogéneos con propiedades deseables de resistencia, transparencia óptica, durabilidad química, porosidad diseñada y resistencia térmica, en contraste con las elevadas temperaturas de fusión requeridas en la producción de vidrios

## CAP. 2: GENERALIDADES DEL PROCESO SOL-GEL

inorgánicos convencionales. Muchas aplicaciones de estos materiales incluyen, películas protectoras y porosas, capas ópticas, capas dieléctricas y electrónicas, superconductores <sup>[34]</sup>, semiconductores <sup>[35]</sup>, refuerzo de fibras, biomateriales <sup>[36-37]</sup> y catalizadores.

Por este método, se pueden obtener nuevos materiales que por otros métodos de fabricación son muy difíciles de obtener, como por ejemplo, óxidos mixtos ( $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ ,  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ , etc.); además de poder introducir impurezas con iones de cualquier elemento de la tabla periódica.

### **2.3.2 Materiales híbridos (orgánicos-inorgánicos)**

Desde hace varios años el método Sol-Gel también se está utilizando para sintetizar materiales híbridos orgánico-inorgánicos. Las reacciones involucradas en esta síntesis son las mismas que las que rigen el proceso Sol-Gel para la obtención de materiales inorgánicos puros.

En este sentido, la obtención de materiales híbridos se lleva a cabo incorporando polímeros inorgánicos en la propia red inorgánica. Los materiales así obtenidos se les conoce con el nombre de Ormosiles, Ceramers o Polyceramers. La característica más importante de estos materiales híbridos se basa en que las moléculas orgánicas deben estar lo más dispersas posibles en todo el material, consiguiéndose así una distribución homogénea a nivel molecular <sup>[38]</sup>.

Cuando la red inorgánica es de sílice, los materiales híbridos obtenidos se les denominan ORMOSILES (ORGanically MODified SILicates). Los ORMOSILES son compuestos orgánicos-inorgánicos a nivel nanométrico molecular. La estructura inorgánica se sintetiza mediante la técnica Sol-Gel a partir de precursores moleculares inorgánicos, y los compuestos orgánicos son introducidos en los geles mezclándolos con los alcóxidos metálicos (fuente de material inorgánico) en un disolvente común, o bien impregnando el gel con el compuesto orgánico.

## CAP. 2: GENERALIDADES DEL PROCESO SOL-GEL

El desarrollo de los materiales híbridos orgánico–inorgánico está basado fundamentalmente en la incorporación de especies oligoméricas y poliméricas con grupos funcionales apropiados en una red inorgánica constituida fundamentalmente de enlaces Si-O-Si. Dado que, la dispersión de sílice a nivel molecular es imposible, es necesaria la utilización de precursores (tetraalcoxilanos) que generen la red orgánica mediante reacciones de hidrólisis y policondensación dentro de polímeros orgánicos solubles<sup>[38]</sup>.

Las materias primas que se utilizan de forma fundamental para la obtención de materiales híbridos son los alcóxido de silicio, en los que alguno de los radicales está substituido por uno no hidrolizable. El alcóxido más utilizado es el TEOS (tetraetilortosilicato), ya que posee una velocidad de hidrólisis que puede ser controlada, a la vez que permite su copolimerización con otros alcóxidos alquilo substituidos de silicio<sup>[38]</sup>.

La incorporación de moléculas o polímeros orgánicos en una red inorgánica por el proceso Sol-Gel está influenciada por una serie de factores tales como: impedimentos estéricos, reactividad del alcóxido precursor, reactividad del grupo orgánico, reducción de conexión de la red, comportamiento de la densificación, etc. Además de estos factores, los oligoméricos pueden ser hidrofóbicos así como hidrofílicos de acuerdo al número de grupos-OH que presenten, por lo tanto, es de gran importancia que se produzca la unión de los grupos orgánicos a la red inorgánica en los primeros momentos de la policondensación, para así evitar fenómenos de separación de fases debido a diferencias hidrofílicas de las dos redes<sup>[39]</sup>.

Muchos trabajos han demostrado que es posible utilizar polímeros orgánicos para la obtención de materiales híbridos. Para ello se debe poseer un polímero cuyas terminaciones sean grupos silanol. De esta forma estos polímeros pueden reaccionar no solo con el TEOS hidrolizado (con los grupos Si-OH), sino también

## CAP. 2: GENERALIDADES DEL PROCESO SOL-GEL

con los grupos hidroxilo de otros alcóxidos tales como los de Titanio, Aluminio, Zirconio, etc. <sup>[38]</sup>

La morfología del gel resultante está determinada por la velocidad del proceso de separación de fases para formar el gel, el cual depende de la solubilidad de los constituyentes y la velocidad de polimerización de la sílice.

El control de las variables: temperatura, concentración de orgánicos, peso molecular de los polímeros, concentración del disolvente, son una serie de factores a tener en cuenta en la formación de materiales híbridos <sup>[39]</sup>.

### **2.4 Precursores utilizados en el Proceso Sol-Gel**

Las materias primas que se emplean en el proceso Sol-Gel para la preparación de materiales se denominan precursores moleculares. Esta posibilidad de preparar o sintetizar materiales a partir de precursores moleculares, permite un mejor control del proceso.

Los tetraalcoortosilicatos más comunes utilizados en el proceso son los tetraetilortosilicato ( $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ) y los tetrametilortosilicatos ( $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ ), y se abrevian como TEOS y TMOS, respectivamente.

En la tabla 2-6 se enlistan las propiedades y las fórmulas de varios tetraalcoortosilicatos utilizados en el proceso Sol-Gel. En orden para reducir la funcionalidad (número potencial de sitios disponibles para formar enlaces Si-O-Si) de precursores alcóxidos, se imparte un carácter orgánico para reducir el sistema siloxano. Es también posible utilizar precursores organotrialcoortosilicato ( $\text{R}'\text{Si}(\text{OR})_3$ ) o diorganodialcoortosilicato ( $\text{R}'_2\text{Si}(\text{OR})_2$ ) donde  $\text{R}'$  representa un sustituyente orgánico no hidrolizable. En la tabla 2-7 se enlistan las propiedades y las fórmulas de algunos organotrialco que han sido utilizados en el proceso Sol-Gel. Por supuesto, la industria del silicón se basa en polidiorgánosiloxanos y muchas posibilidades existentes para los sustituyentes orgánicos.

## CAP. 2: GENERALIDADES DEL PROCESO SOL-GEL

*Tabla 2-6.-Propiedades físicas de los Tetraalcoxysilanos*

Compuesto	P.M	bp	n <sub>D</sub> (20°)	d (20°)	η (ctsks)	Mom. Dip.
Tetramethoxysilano TMOS	152.2	121	1.3688	1.02	5.46	1.71
Tetraethoxysilano TEOS	208.3	169	1.3838	0.93	-	1.63
Tetra- <i>n</i> -propoxysilano	264.4	224	1.401	0.916	1.66	1.48
Tetra- <i>n</i> -butoxysilano	320.5	115	1.4126	0.899	2.00	1.61
Tetrakis(2-methoxyethoxysilano)	328.4	179	1.4219	1.079	4.9	-

Los geles silicatos también han sido sintetizados usando precursores oligomericos. El etil silicato 40 es una forma comercial de etilpolisilicato que resulta cuando el etanol es usado en la producción del TEOS contiene un poco de agua. El agua adicional del cloruro de hidrogeno por producto resulta en una hidrolisis parcial y una condensación de tetraetilortosilicato. En la práctica, las condiciones de reacción se eligen para que den en una ignición de SiO<sub>2</sub> equivalente al 40% en peso para una mezcla de etilortosiloxanos con un promedio de 5 oligómeros por átomo de sílice.

*Tabla 2-7.-Propiedades físicas de los Organoalcoxysilanos*

Compuesto	P.M.	Pb °C	d	Mom.dip.	n <sub>D</sub>	η
Methyltriethoxysilano	178.3	141	0.895	1.72	1.3832	-
Methyltrimethoxysilano	136.22	102	0.955	1.6	1.3696	0.5
Methyltri- <i>n</i> -propoxysilano	220.4	83	0.88	-	-	-
Feniltriethoxysilano	240.37	132	0.996	1.85	1.4718	-
Vinytriethoxysilano	190.31	160	0.907	1.69	1.396	0.7

Klemperer y colaboradores han promovido el uso de oligómeros específicos como los “bloques de construcción molecular” para la construcción de sistemas silicatos con arquitecturas precisas y controladas.

## CAP. 2: GENERALIDADES DEL PROCESO SOL-GEL

El uso de precursores específicos se realiza por las consideraciones cinéticas o de compatibilidad con precursores de otros elementos de redes formándose en la síntesis de sistemas multicomponentes de gel silicato.

Los precursores oligoméricos son deseables cuando es necesario incrementar el contenido de silicato de una disolución o cuando la subestructura lo requiera.

### **2.5 Usos y aplicaciones**

El conocimiento del proceso Sol-Gel y sus alcances ha permitido el estudio de los mecanismos de reacción de este proceso, así como la producción y diseño de materiales como: nanopartículas, composites, materiales híbridos con aplicaciones específicas en sensores, semiconductores catalizadores y fotocatalizadores, absorbentes, materiales de encapsulamiento para liberación controlada de drogas, biomateriales, materiales ópticos, películas delgadas por mencionar sólo algunas.

Recientemente se ha mostrado gran interés en la producción de materiales con tamaños nanométricos. Dentro de estos materiales podemos mencionar a los híbridos, lo cual permite incorporar partículas de diferentes tamaños a una matriz orgánica con aplicaciones muy variadas tales como materiales termoluminiscentes para detectores de luz UV y rayos gamma, o bien, para recubrimientos con el fin de modificar la resistencia de la superficie de dispositivos electrónicos. Estos nanomateriales abren una gran brecha al área de la medicina con fines curativos de enfermedades tales como el cáncer, diabetes, etc., que son la principal causa de mortandad en este siglo.

La nanomedicina tiene como finalidad encapsular fármacos en nanodispositivos del orden de las enzimas, células, proteínas, etc.; e ir liberando dicho fármaco en forma controlada hasta llegar al órgano blanco de manera selectiva.

## CAP. 2: GENERALIDADES DEL PROCESO SOL-GEL

Otra aplicación importante es la fabricación de membranas con nanopartículas en la que pueden ser atrapados iones metálicos pesados para el control de contaminantes.

Una meta ambiciosa de procesamiento sería combinar las condiciones químicas del proceso sol-gel con una extensión de química supramolecular para desarrollar estructuras con autoensamblaje. Estos procesos proveen el potencial para sintetizar materiales de un amplio rango de escalas, esta estrategia ha sido descrita como “panoscopia”.

### **2.6 Ventajas y desventajas**

El método Sol-Gel es una alternativa en la preparación de catalizadores o soportes metálicos. Algunas de las ventajas potenciales que presenta este método con respecto a las técnicas tradicionales de síntesis son las siguientes:

- Mayor homogeneidad y pureza de los materiales obtenidos
- Mejor control micro estructural de las partículas metálicas
- Mejor estabilidad térmica de los metales soportados
- Áreas específicas (BET) altas
- Mejor estabilidad térmica de los metales soportados
- Distribución de tamaño de poro adecuado
- Facilidad en la adición de elementos de los materiales
- La obtención de estructuras inorgánicas pueden ser generadas en la disolución
- Un excelente grado de control en la hidroxilación del soporte

Este proceso, como lo establece Mackenzie, presenta ciertas ventajas con respecto a los métodos tradicionales para preparar los mismos materiales antes citados. Dentro de estas ventajas se encuentran las siguientes:

## CAP. 2: GENERALIDADES DEL PROCESO SOL-GEL

- Los precursores utilizados en el proceso Sol-Gel (alcóxidos metálicos) pueden ser purificados fácilmente
- Los materiales obtenidos presentan gran homogeneidad y pureza
- Se pueden introducir tazas metálicas en las redes del sólido final
- Existe la formación de pre-redes inorgánicas en la disolución
- La velocidad de reacción en las propiedades del sólido final pueden ser controladas desde la primera etapa del proceso
- Se puede controlar el grado de hidroxilación en la superficie del sólido final
- La estructura de los geles obtenidos, puede ser controlada, desde la reacción de hidrólisis mediante la adición de catalizadores ácidos o básicos

Dentro de las desventajas encontramos:

- Alto costo de la materia prima
- Mayor contracción de los materiales durante el proceso
- Residuos hidroxilo
- Residuos de carbón
- Residuos nocivos de soluciones orgánicas
- Mayor tiempo de procesamiento

### **2.7 Catalizadores por Sol-Gel**

Una de las nuevas rutas químicas para la obtención de materiales catalíticos es el proceso Sol-Gel, el cual ha sido considerado como una tecnología potencialmente útil en la preparación de materiales catalíticos altamente eficientes <sup>[44]</sup>, ya que presenta la ventaja de controlar las propiedades físicas y químicas de los sólidos desde el principio de su preparación.

El procedimiento Sol-Gel para la síntesis de catalizadores metálicos soportados sobre sílice permite obtener altas áreas superficiales con distribución de tamaños de poros alrededor de 4 nm, a través de precursores metal-orgánicos que se



## CAP. 2: GENERALIDADES DEL PROCESO SOL-GEL

hidrolizan cuidadosamente con control de pH y temperatura de la reacción de condensación <sup>[45]</sup>.

Cuando existe un fenómeno de interacción entre el metal y el soporte, el catalizador adquiere propiedades muy particulares tanto en la actividad catalítica como en la vida útil del mismo.

### **2.8 Preparación de catalizadores**

Los métodos y técnicas experimentales para la preparación de catalizadores son particularmente importantes, pues la composición química no es en sí misma suficiente para determinar la actividad. Las propiedades físicas, tales como área de superficie, tamaño de poros, tamaño de partícula y estructura de la misma, también tienen influencia sobre la actividad. Estas propiedades quedan determinadas en buena parte por los procedimientos de preparación.

En realidad el método de preparación utilizado depende de las características físico-químicas que se esperan obtener en el catalizador. Dado que las propiedades del catalizador dependen grandemente del método de preparación; resulta que la calidad final del catalizador depende a su vez de:

- Cada uno de los pasos de la preparación
- Calidad de los materiales de la preparación

En este panorama recientemente se han observado ciertas generalizaciones, que se utilizan como punto de partida para fundamentar la técnica de la preparación de los catalizadores.

La preparación de catalizadores depende, en general de variables como:

- Las respectivas reacciones químicas y las transformaciones físicas que ocurren en la preparación.

## CAP. 2: GENERALIDADES DEL PROCESO SOL-GEL

- Las leyes de la química (inorgánica) y física que gobiernan dichas transformaciones.
- Las variables de operación en las operaciones unitarias utilizadas como son temperatura, flujo volumétrico, presión.
- Parámetros utilizados en las disoluciones de preparación: concentración, pH, tiempo.
- Equipo utilizado en la preparación
- Transformación Hidrotermica

Operaciones unitarias involucradas en la preparación de catalizadores: Decantado, Filtrado, Lavado, Secado, Calcinado, Molido, Mallado, Mezclado, Moldeado (pelletización), Activación.

### **2.8.1 Método por Precipitación**

Los catalizadores se preparan por precipitación mezclando una disolución con otra disolución o suspensión. El precipitado se lava, se filtra y se seca. Posteriormente se calcina y se muele en polvo fino. Se suele añadir grafito o ácido esteárico como agente aglutinante y el polvo se comprime en tabletas. Generalmente los líquidos de los lavados pueden contener altas concentraciones en metales y son necesarios dispositivos de almacenamiento que deben incluirse en el costo final de la manufactura del catalizador.

### **2.8.2 Método por Fusión**

Los catalizadores basados en óxidos metálicos pueden ser preparados por fusión. La fusión sólo es posible para catalizadores que son conductores a altas temperaturas. Muchos óxidos son aislantes a temperatura ambiente, llegan a ser conductores a altas temperaturas. La masa de catalizador se dispone en un horno eléctrico. Una vez finalizado el proceso se disgrega en pequeñas piezas y se

## CAP. 2: GENERALIDADES DEL PROCESO SOL-GEL

muelen. El aspecto final del catalizador es muy irregular y con piezas de diferentes tamaños.

### **2.8.3 Método por Impregnación**

El método de impregnación es el procedimiento más general para la preparación de catalizadores soportados, en este proceso se distinguen las siguientes etapas [1].

- Preparación del soporte poroso. Generalmente el soporte (sílice, alúmina, magnesia, titania, zirconia, etc.), se somete a un tratamiento térmico para limpiar su superficie, sin llegar a condiciones extremas que pueden alterar sus propiedades fisicoquímicas
- Impregnación. El soporte se pone en contacto con una solución acuosa de una sal que contiene al compuesto a impregnar. Si toda la disolución desaparece por la adsorción del soporte, se denomina impregnación incipiente. En caso de que la cantidad de disolución sea superior a la capacidad de adsorción del soporte, el disolvente se elimina por evaporación o bien se separa la disolución sobrante
- Secado. En el secado por lo general se utilizan sistemas convencionales y la temperatura a la cual se realiza no excede más allá de los 100°C
- Descomposición. En la mayoría de los casos la sal impregnada debe descomponerse para formar el óxido correspondiente. Este paso se realiza sometiendo al material a un tratamiento térmico adecuado
- Activación y estabilización. En esta etapa se incluyen todos los tratamientos específicos que activan o estabilizan el catalizador preparado

La impregnación da lugar a diferentes perfiles radiales de concentración de la fase activa sobre el soporte, lo que influye en el comportamiento catalítico del sólido obtenido.

## CAP. 2: GENERALIDADES DEL PROCESO SOL-GEL

La actividad que presentan los catalizadores se encuentra relacionada directamente con efectos de metal-soporte, metal-metal, con el grado de dispersión del metal y con el área específica del soporte.

Los métodos tradicionales utilizados en la preparación de catalizadores presentan algunos parámetros que no se pueden controlar, como son:

- Que el precursor metálico no se fije homogéneamente sobre la superficie del soporte
- Que el precursor metálico tienda a cristalizar (sinterización)



### CAP.3: CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES



Los métodos espectroscópicos de análisis se basan en la medida de la radiación electromagnética emitida o absorbida por la materia. Los métodos de absorción como es el caso de la espectroscopia en el infrarrojo, están basados en la disminución de la potencia (o atenuación), de la radiación electromagnética como consecuencia de la absorción que se produce en su interacción con la materia.

Las técnicas espectroscópicas se clasifican según la región del espectro electromagnético que se encuentre involucrado. La radiación electromagnética es un conjunto de radiaciones que se transmite a través del espacio a grandes velocidades, muchas de sus propiedades se explican considerando a la radiación como onda, la cual está perfectamente caracterizada por su longitud de onda y su energía.

El espectro electromagnético abarca una serie de radiaciones que van desde los rayos gamma, seguido de los rayos X, que son considerados de longitud de onda pequeña y de alta energía, hasta las ondas de radio que es una radiación de longitud de onda grande y baja energía. La radiación infrarroja se ubica entre el visible y las microondas (Imagen 3-3).

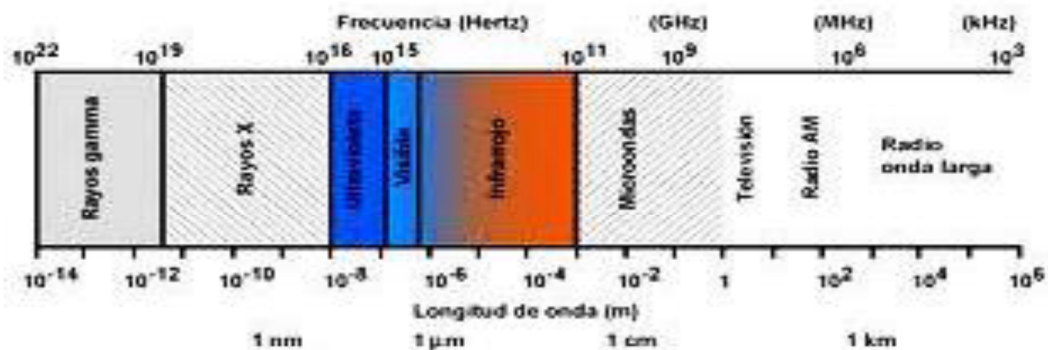


Imagen 3-3.- Las clases de transiciones en moléculas, causadas por absorción de radiación de diversas regiones del espectro electromagnético

## CAP. 3: CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

---

La actividad que presentan los catalizadores se encuentra relacionada directamente con efectos de metal-soporte, metal-metal, con el grado de dispersión del metal y con el área específica del soporte.

La luz visible, infrarroja y ultravioleta son ejemplos de radiación electromagnética. Todas ellas viajan a la velocidad de la luz pero se diferencian en cuanto a su longitud de onda y frecuencia. Las ondas magnéticas viajan como fotones (paquetes de energía sin masa) <sup>[46]</sup>.

Para poder conocer las propiedades físicas y químicas de los catalizadores preparados se les realizan una serie de pruebas, las cuales proporcionan información referente al depósito de los materiales en el soporte, el tamaño de las partículas, estados de oxidación de los metales y/o cantidad de metal depositado.

La caracterización de un catalizador nos proporciona tres tipos de información:

- Composición química y estructura
- Textura y propiedades mecánicas.
- Actividad y selectividad catalítica.

### **Composición química y estructura.**

Se refiere al estudio de la composición, estructura y proporciones de las fases individuales presentes, la composición en la superficie; la naturaleza y proporciones de los grupos funcionales que pueden estar presentes.

### **Textura y propiedades mecánicas.**

Trata de la forma y tamaño de las unidades de catalizador, estructura de poro, área superficial total, disposición de las fases individuales entre sí.

## CAP. 3: CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

---

El estudio de las propiedades mecánicas se refiere a aquellas que son de importancia a nivel industrial, tales como: resistencia a la abrasión, dureza, resistencia al choque térmico, etc.

### **Actividad catalítica.**

Es una medida cuantitativa de la habilidad de un catalizador de acelerar una reacción química bajo condiciones específicas. Se habla entonces de velocidad de reacción, o alguna cantidad relacionada con la velocidad de reacción por unidad de cantidad de catalizador, además de incluir selectividad a productos.

En el espectro UV-Vis generalmente solo se aprecian dos o tres grandes bandas. Las bandas son anchas porque los electrones pueden tener muchos niveles energéticos dependiendo del entorno (vibraciones y/o rotaciones), de manera que lo que se suele representar como un nivel energético en realidad son muchos subniveles y son posibles todas las transiciones. El espectrofotómetro recoge todas estas pequeñas variaciones de absorción y da una banda ancha.

Un espectro infrarrojo representa una impresión digital de una prueba con picos de absorción que corresponden a las frecuencias de vibraciones entre las uniones de los átomos que conforman el material.

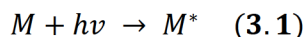
Porque cada material diferente es una combinación única de átomos, ninguno de los dos compuestos produce un mismo espectro infrarrojo exacto. Por consiguiente, la espectroscopia infrarroja puede dar como resultado una identificación positiva (análisis cuantitativo), de cada clase diferente de material. Además, el tamaño de los picos en el espectro es una indicación directa de la cantidad de material presente<sup>[47]</sup>.

### 3.1 Espectroscopia Ultravioleta Visible (UV-Vis)

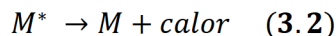
Este tipo de espectroscopia involucra la absorción de luz por una molécula causando la promoción de un electrón de un estado electrónico basal a un estado electrónico excitado. La longitud de onda empleada se encuentra entre 190 y 800 nm.

Del intervalo total de longitudes de onda que se proporcionan a la molécula, solo se absorben aquellas que producen este cambio. Posteriormente la molécula regresa a su estado inicial disipando la energía.

La absorción de radiación ultravioleta y visible por una especie M, puede considerarse como un proceso en dos etapas, la primera de las cuales corresponde a la excitación, indicada por la ecuación:



Donde  $M^*$  representa la partícula atómica o molecular en su estado electrónico excitado que se produce como resultado de la absorción del fotón  $hv$ . Este estado de excitación tiene un tiempo de existencia muy breve ( $10^{-8}$  a  $10^{-9}$  s), y desaparece a través de alguno de los diferentes procesos de relajación. Los tipos más comunes de la relajación comprenden la conversión de la energía de excitación en calor, es decir:



También puede existir relajación por descomposición de  $M^*$  para formar nuevas especies químicas; un proceso de este tipo se denomina reacción fotoquímica. La relajación también puede dar lugar a la reemisión de radiación fluorescente o fosforescente.



### CAP. 3: CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

---

La absorción de la radiación ultravioleta o visible, se produce por lo general como consecuencia de la excitación de los electrones de enlace; debido a esto, la longitud de onda de los picos de absorción se puede correlacionar con los tipos de enlace existentes en la especie que se estudia.

Por lo tanto la espectroscopia de absorción resulta valiosa para la identificación de los grupos funcionales en una molécula. También proporciona un medio bastante selectivo para el análisis cuantitativo de compuestos cuyos enlaces producen absorción.

La intensidad de la radiación absorbida por una muestra depende de la interacción entre la radiación electromagnética, el sistema de electrones de la molécula y su polaridad en el estado excitado. La intensidad de absorción puede expresarse como transmitancia (T),

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (3.3)$$

Dónde:  $I$  es la intensidad de la radiación que sale de la muestra e  $I_0$  es la intensidad de la radiación incidente, aunque es más conveniente el uso de la Absorbancia, que es el logaritmo de la transmitancia,

$$A = \log T = \frac{\log I}{I_0} \quad (3.4)$$

Esta técnica de caracterización es utilizada para describir el comportamiento electrónico que se puede presentar en la estructura de un sólido.

#### **Especies químicas absorbentes que contienen electrones**

Las especies químicas de este grupo comprenden moléculas e iones inorgánicos, así como varios aniones inorgánicos.

### CAP. 3: CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

---

Todos los compuestos orgánicos pueden absorber radiación electromagnética porque todos contienen electrones de valencia que pueden ser excitados a niveles de energía más altos. Las energías de excitación asociadas con los electrones que forman la mayoría de los enlaces sencillos son altas; por lo tanto la absorción por este tipo de electrón se limita a la región llamada ultravioleta en el vacío ( $\lambda < 180$  nm), donde los componentes de la atmósfera absorben también fuertemente.

La absorción de radiación ultravioleta y visible de longitud de onda más larga se restringe a números limitados de grupos funcionales (llamados cromóforos) que tienen electrones de valencia con energías de excitación relativamente bajas.

Los electrones que contribuyen a las características de la absorción de una molécula son: 1) los que participan directamente en la formación de enlaces entre átomos y se asocian así con más de un átomo; 2) los electrones exteriores no enlazados o no compartidos, situados principalmente en átomos como oxígeno, halógenos, azufre y nitrógeno.

Los orbitales moleculares asociados con los enlaces sencillos en las moléculas se designan como orbitales sigma ( $\sigma$ ) y los electrones correspondientes son electrones  $\sigma$ . El doble enlace en las moléculas contiene dos tipos de orbitales moleculares: un orbital sigma ( $\sigma$ ) correspondiente a uno de los pares de electrones de enlace, y un orbital molecular pi ( $\pi$ ) asociado con el otro.

Además de los electrones  $\sigma$  y  $\pi$ , muchas moléculas contienen electrones que no forman enlaces. Estos electrones no compartidos, se representan con el símbolo  $n$ .

### 3.1.1 Transiciones $\sigma$ - $\sigma^*$

Aquí un electrón de un orbital de enlace o de una molécula es excitado al correspondiente orbital antienlace por la absorción de radiación. Se describe entonces la molécula como que se encuentra en el estado excitado  $\sigma$ ,  $\sigma^*$ . Con relación a las otras transiciones posibles, la energía requerida para inducir una transición  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  es grande y corresponde a las frecuencias radiantes de la región de ultravioleta al vacío.

Los compuestos saturados que contienen átomos con pares de electrones compartidos (electrones sin enlace) pueden presentar transiciones  $n \rightarrow \sigma^*$ .

Generalmente estas transiciones requieren menos energía y pueden provocarse por radiación en la región de 150 a 250 nm; el mayor número de picos de absorción aparece por debajo de los 200 nm.

Los requerimientos de energía para este tipo de transiciones dependen principalmente de la clase de enlace atómico y en menor extensión de la estructura de la molécula.

Los máximos de absorción para la formación del estado  $n$ ,  $\sigma^*$  tienden a desplazarse a longitudes de onda más cortas en presencia de disolventes polares como agua o etanol.

### 3.1.2 Transiciones $n \rightarrow \pi^*$ y $\pi \rightarrow \pi^*$

La mayoría de las aplicaciones de la espectroscopia de absorción a compuestos orgánicos se basan en transiciones de electrones  $n$  o  $\pi$  al estado excitado  $\pi^*$ . Las energías requeridas para estos procesos llevan los picos de absorción a una región espectral experimentalmente conveniente (200 a 700 nm). Ambas transiciones requieren la presencia de un grupo funcional insaturado para

## CAP. 3: CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

---

proporcionar los orbitales  $\pi$ . Hablando en sentido estricto el termino cromóforo se aplica a estos centros absorbentes insaturados.

*Tabla 3-8.- Características de transiciones electrónicas entre orbitales  $\sigma$ ,  $\pi$  y  $n$ .*

Transición	$\lambda$ (nm)	Ejemplo
$\sigma \rightarrow \sigma^*$	< 200	Hidrocarburos saturados
$\pi \rightarrow \pi^*$	200-500	Alquenos, alquinos aromáticos
$n \rightarrow \pi^*$	160-260	H <sub>2</sub> O, CH <sub>3</sub> OH, CH <sub>3</sub> Cl
$n \rightarrow \pi^*$	250-600	Carbonilos, nitro, nitrato, carbonilo

### 3.2 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR)

La región del infrarrojo del espectro abarca la radiación con números de onda comprendidos entre 12800 y 10  $\text{cm}^{-1}$ , que corresponden a longitudes de onda de 0.78 a 1000 nm. Según las técnicas experimentales y las aplicaciones, la región infrarroja total puede subdividirse en tres regiones denominadas infrarrojo cercano, medio y lejano.

El principio de funcionamiento de ésta espectroscopia se basa en la excitación de los modos de vibración y rotación de los enlaces entre los átomos al ser irradiados con un haz de luz infrarroja.

Cada molécula, según las características de sus enlaces absorberá radiación de una o varias longitudes de onda específicas por lo que podrá ser identificada.

Los espectros de absorción, emisión y reflexión en el infrarrojo, de especies moleculares, se pueden explicar asumiendo que todos son el resultado de los distintos cambios energéticos producidos en las transiciones de las moléculas de unos estados de energía vibracionales y rotacionales a otros.

## CAP. 3: CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

---

Para interactuar radiación en el infrarrojo, una molécula debe sufrir un cambio neto en el momento dipolar como consecuencia de su movimiento de vibración o de rotación.

Solo en estas circunstancias, el campo eléctrico alterno de la radiación puede interactuar con la molécula, y provocar cambios en la amplitud de alguno de sus movimientos. Si la frecuencia de la radiación coincide exactamente con la frecuencia de los modos de vibración de la molécula, tiene lugar una transferencia neta de energía que origina un cambio en la amplitud de la vibración molecular, la consecuencia es la absorción de radiación.

Los niveles de energía vibracionales también están cuantizados, y para la mayoría de las moléculas las diferencias de energía entre los estados cuantizados corresponden a la región del infrarrojo medio. En el espectro infrarrojo de un sólido la rotación está muy restringida y las líneas discretas vibracionales/rotacionales desaparecen, quedando sólo los picos vibracionales algo ensanchados.

### **3.2.1 El espectrofotómetro de Infrarrojo**

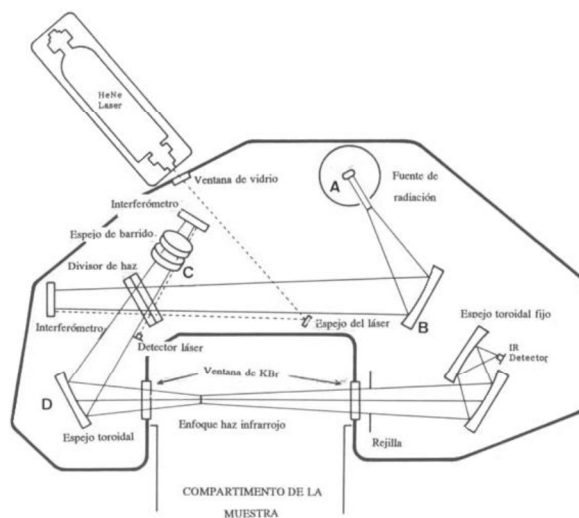
Los instrumentos para la medida de la absorción en el infrarrojo requieren una fuente de radiación continua y un detector sensible a la radiación, en el infrarrojo, la fuente Globar, es una barra de carburo de silicio de 5 cm de longitud y 0.5 cm de diámetro, se calienta eléctricamente hasta temperaturas de 1500 K, tiene una radiación estable entre 1 y 40  $\mu\text{m}$  ( $10000\text{-}250\text{ cm}^{-1}$ ). El detector fotoconductor, consiste en una delgada película de un material semiconductor colocada sobre una superficie de vidrio no conductora y sellada en una cámara al vacío para proteger al semiconductor de la atmósfera.

La absorción de radiación impulsa electrones de valencia no conductores a estados conductores de mayor energía, disminuyendo así la resistencia eléctrica del semiconductor. Se colocan en serie un fotoconductor, una fuente de voltaje y

### CAP. 3: CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

una resistencia; el descenso de voltaje en la resistencia está relacionado con la intensidad de la radiación electromagnética del Espectrofotómetro con Transformada de Fourier.

En la imagen 3-4 se muestra un esquema óptico de un espectrofotómetro basado en la transformada de Fourier. En él se observa que el rayo infrarrojo es generado en la fuente A y posteriormente colimado y dirigido hacia el interferómetro C por medio de un espejo fijo B.



*Imagen 3-4.- Espectrofotómetro por transformada de Fourier*

El rayo del láser de Helio-Neón sigue a la radiación infrarroja a través del interferómetro con objeto de determinar el desplazamiento del espejo móvil y para conocer la longitud de onda a la que se produce la absorción de radiación.

La información que puede proveer FT-IR<sup>[48]</sup>, es la siguiente:

- Puede identificar materiales desconocidos
- Puede determinar la calidad o la consistencia de una muestra
- Puede determinar la cantidad de componentes de una mezcla

## CAP. 3: CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

---

La espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier es preferida sobre métodos dispersivos del filtro o de análisis espectral infrarrojo por varias razones:

- Es una técnica no destructiva
- Provee un método preciso de medida que no requiere calibración externa
- Puede aumentar velocidad, coleccionando una tomografía cada segundo
- Puede incrementar la sensibilidad
- Tiene mayor rendimiento específico óptico
- Es mecánicamente simple con solo una parte en movimiento

### **3.3 Análisis Termogavimétrico (TGA)**

El análisis termogavimétrico (Thermogravimetric Analyzer) es una técnica experimental en el cual la masa de una muestra es medida como una función de temperatura o tiempo de la muestra. La muestra es típicamente calentada a una velocidad constante (medición dinámica), pero también puede ser asignado a programas de temperatura no lineal, tal como los utilizados en los experimentos con TGA donde la muestra está controlada (SCTA). La elección del programa de temperatura al tipo de información de la muestra. Además, la atmosfera utilizada en los experimentos con TGA juega un rol importante y puede ser reactivo, con oxidación o inerte.

Los resultados de una medición de TGA son usualmente mostrados en una curva TGA en la cual la masa o por ciento masa es graficado contra la temperatura y/o tiempo. Una presentación alternativa y complementaria es utilizar la primera derivada de la curva TGA con respecto a la temperatura o el tiempo. Esto muestra la velocidad en la cual el cambio de masa es conocida como la diferencia termogavimétrica o la curva DTG.

### CAP. 3: CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

---

El cambio de masa procede cuando la muestra pierde material en varias formas diferentes o reacciona con la atmosfera circundante. Esto produce etapas en la curva TGA o picos en la curva DTG.

Un número de factores deben ser considerados para los experimentos TGA de la muestra:

- La muestra debería ser representativa del material analizado
- La masa de la muestra debería ser adecuada para la precisión requerida para la prueba
- La muestra debería ser cambiada tan poco como sea posible por el proceso de preparación de la muestra
- La morfología de la muestra influencia la velocidad de difusión de reacción
- En el mismo tiempo esto también afecta la transferencia de calor en la muestra

La masa utilizada en el experimento también influencia la velocidad de la pérdida de peso debido al mismo proceso de difusión y de transferencia de calor.

Las medidas termogavimétricas están influenciadas por varios factores como los siguientes:

- Métodos de parámetros: velocidad de calentamiento, atmosfera (aire, nitrógeno, argón, presión, humedad)
- Preparación de la muestra: tamaño de la partícula, homogeneidad y morfología de la muestra; cristales, cuarzo, polvo fino
- Efectos instrumentales tales como el flujo de gas y la flotabilidad. Estos efectos pueden ser reducidos o eliminados por la presentación de la curva de sustracción
- Cambios en las propiedades físicas de la muestra durante la medición, por ejemplo, un cambio en emisividad (el cual afecta la transferencia de calor en



la muestra y desde el horno a la muestra) o el volumen (el cual guía o conduce a un cambio en la flotabilidad)

### 3.3.1 Interpretación de las curvas TGA

En adición a la curva TGA, un número de otras curvas pueden ser utilizadas para propósitos de interpretación:

- La primera derivada (curva de DTG, velocidad de cambio de masa)
- La curva DTA (muestra eventos exotérmicos o endotérmicos similares a DSC); las curvas DTA pueden ser interpretadas de la misma manera como las curvas de DSC
- El EGA, el análisis de gas desarrollado, la línea FTIR, o las medidas MS de gases desarrollados

Determinación de contenido

El contenido en porcentaje, G, puede ser calculado desde la pérdida de masa,  $\Delta m$ , y la masa de muestra inicial,  $m_0$ , como sigue:

$$G[\%] = \frac{\Delta m}{m_0} \times 100\% \quad (3.6)$$

### 3.4 La isoterma de adsorción- desorción

La adsorción se produce por las fuerzas de interacción entre el sólido y las moléculas del gas. Básicamente estas fuerzas son de dos clases: físicas y químicas, las que dan lugar a la *fisiodsorción* y a la *quimisorción* respectivamente. En la adsorción física las interacciones predominantes son de tipo van der Waals, mientras que en la adsorción química las interacciones semejan enlaces químicos.

### CAP. 3: CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

---

La cantidad de gas adsorbido por la muestra es proporcional a la masa  $m$  de la muestra, y depende de la temperatura  $T$ , la presión  $p$  del vapor y de la naturaleza del sólido y del gas. Con lo que si  $n$  es la cantidad de gas adsorbido, expresado en moles por gramo de sólido tenemos que:

$$n = f(p, T, gas, solido) \quad (3.7)$$

Para un gas adsorbido sobre un determinado sólido mantenido a una temperatura constante, la ec. (3.7) se simplifica a:

$$n = f(p)_{T, gas, solido} \quad (3.8)$$

Si la temperatura es mantenida por debajo de la temperatura crítica de condensación del vapor podemos escribir la ecuación anterior como:

$$n = f(p/p_0)_{T, gas, solido} \quad (3.9)$$

la cual es una forma más usual. Aquí  $p_0$  es la presión de saturación del vapor del gas. Las ecuaciones (3.8) y (3.9) son las expresiones generales que definen la isoterma de adsorción, es decir, la relación a temperatura constante entre la cantidad de gas adsorbido y la presión (o la presión relativa  $p/p_0$ ).

Las isotermas de adsorción, son agrupadas convenientemente en seis clases, según la clasificación de la IUPAC (Imagen 3-5).

## CAP. 3: CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

---

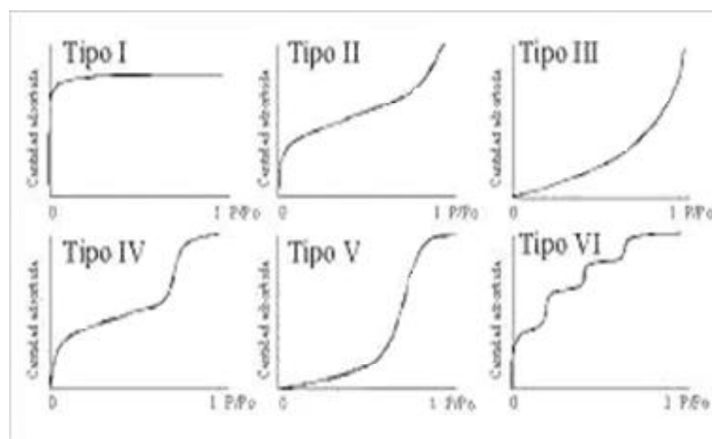


Imagen 3-5.- Tipos de Isothermas de adsorción

Los primeros cinco tipos de la clasificación (I a V) fueron propuestos originalmente por Brunauer S., Deming L. S., Deming W. S. y Teller E. y es conocida como la clasificación BDDT3, también referenciada como clasificación de Brunauer. La isoterma del Tipo VI es más reciente y se le conoce como isoterma escalonada, es una clase poco común pero es interesante desde el punto de vista teórico.

### 3.4.1 Tipos de Isothermas de adsorción- desorción

*Tipo I:* La isoterma es cóncava respecto al eje de la presión relativa ( $p/p_0$ ), aumenta rápidamente a baja presión ( $p/p_0 < 1 \times 10^{-3}$ ). Esta clase de isothermas es característica de materiales microporosos.

La alta energía de adsorción de los microporos produce que el gas se adsorba a bajas presiones. Una vez que se ha completado todo el volumen de los microporos la isoterma permanece en un valor casi constante sobre un amplio rango de presiones.

*Tipo II:* A bajas presiones es cóncava respecto al eje de la presión relativa ( $p/p_0$ ), luego aumenta linealmente y finalmente se vuelve convexa. Puede ser

### CAP. 3: CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

---

interpretada como la formación de una capa adsorbida cuyo espesor es incrementado progresivamente a medida que aumenta la presión. Si la rodilla de la isoterma es pronunciada, se asume que en el punto B (el punto donde comienza la sección cuasilineal de la isoterma) se ha completado la formación de la capa monomolecular (*monocapa.*) y empieza la formación de las capas multimoleculares (*multicapas*). La ordenada del punto B nos da una estimación de la cantidad de adsorbato requerido para cubrir por unidad de masa, la superficie del sólido con una capa monomolecular (*capacidad de monocapa*).

Esta clase de isoterma es característica de sólidos no-porosos o de adsorbentes macroporosos. La total reversibilidad de la isoterma de adsorción-desorción, es decir, la ausencia del lazo de histéresis, es una condición que se cumple en este tipo de sistemas.

*Tipo III:* es convexa respecto al eje de la presión relativa ( $p/p_0$ ) en todo el rango de presión. Esta característica es indicativa de interacciones débiles entre el adsorbato y el adsorbente. En la práctica no es común encontrarse con este tipo de isotermas.

*Tipo IV:* a bajas presiones se comporta como la del Tipo II, siendo el rasgo distintivo de esta isoterma su lazo de histéresis. Es característica de los sólidos mesoporosos. Como veremos más adelante la aparición del ciclo de histéresis se debe a que el proceso de llenado de los mesoporos está gobernado por el fenómeno de condensación capilar y por las propiedades percolativas del sólido.

*Tipo V:* del mismo modo que las de Tipo III, esta clase de isotermas se obtienen cuando las interacciones entre el adsorbato y el adsorbente son débiles. La presencia del lazo de histéresis está asociada con el mecanismo de llenado y vaciado de los poros. En la práctica es poco usual encontrarse con este tipo de isotermas.

*Tipo VI:* o isoterma escalonada es la menos común de todas las isotermas. Se le asocia con la adsorción capa por capa sobre superficies que son altamente homogéneas respecto del adsorbato. La forma del escalón depende de la temperatura y de los detalles del sistema.

La anterior clasificación es necesariamente una simplificación de la realidad, en donde uno puede encontrarse con casos límite difíciles de clasificar y con isotermas de formas más complejas. Además, es habitual subdividir cada tipo de isotermas en nuevos sub-tipos.

### **3.4.2 Caracterización de sólidos mesoporosos a través de la adsorción física de gases**

La adsorción de nitrógeno se ha convertido en el método estándar y de uso general para el análisis de tamaño de poros en materiales mesoporosos.

Hay diversas razones por la que se considera al nitrógeno ( $N_2$ ) como el mejor adsorbtivo para el análisis de tamaño en los mesoporos. En primer lugar el espesor de las multicapas de  $N_2$  es altamente insensible a los diferentes tipos de adsorbentes. En segundo lugar la misma isoterma puede ser usada para el análisis de tamaño y para el cálculo de la superficie específica. Sin embargo, es cada vez más habitual el uso de otro adsorbtivo complementario para una mejor caracterización del material.

Virtualmente todos los procedimientos computacionales usados para el análisis de los datos de adsorción asumen que los poros son rígidos y con una geometría bien definida. La mayoría de los investigadores representan a los sólidos mesoporosos como arreglos regulares de cilindros, esferas, placas paralelas, etc.; sin embargo son muy pocos los adsorbentes reales cuya forma sea exactamente alguna de esas. Por lo que es importante tener en cuenta que la mayoría de los adsorbentes de importancia tecnológica son compuestos de redes

### CAP. 3: CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

---

porosas de una gran complejidad, interconectadas entre si y de geometría irregular.



## CAP.4: APLICACIONES POTENCIALES DE LOS CATALIZADORES DE NÍQUEL

---



El Níquel como catalizador se usa en una gran variedad de procesos industriales y en síntesis orgánicas, gracias a su estabilidad y gran actividad catalítica a temperatura ambiente.

Se usa en la reducción de compuestos con enlaces múltiples (insaturados), como alquinos, alquenos, nitrilos, dienos, compuestos aromáticos y carbonilos. Además reduce enlaces heteroatómicos, como el enlace N-O del grupo nitro  $\text{NO}_2$  y las nitrosaminas. También se usa en la alquilación reductiva de las aminas y en la aminación de los alcoholes.

Catalizadores de Níquel también se emplean con frecuencia en una variedad de reacciones catalíticas, tales como metanol  $\text{Cu/SiO}_2$  para el reformado con vapor, deshidrogenación, hidrogenólisis y éster <sup>[49-50]</sup>, y  $\text{Ni/SiO}_2$  para la hidrogenación, hidrogenólisis, y reformado de metano <sup>[51-52]</sup>. En la preparación de catalizadores, la mejora de la dispersión de los metales y las necesidades de diseño de la estructura de poros son particularmente importantes para el rendimiento de alta actividad catalítica. Convencionalmente,  $\text{Cu/SiO}_2$   $\text{Ni/SiO}_2$  han sido preparados por métodos de impregnación e intercambio iónico.

La investigación de Nakanishi et al., acerca de la preparación de una disolución en base de  $\text{Ni/SiO}_2$  muestran una alta dispersión de las partículas de Ni cuando se utiliza ácido cítrico como un aditivo en la disolución <sup>[53-54]</sup>.

Los materiales de óxidos inorgánicos porosos han recibido mucha atención debido al aumento de sus diversas aplicaciones atractivas en el ámbito de la catálisis, intercambio iónico, adsorción y separación <sup>[55-56]</sup>.







## CAP.5: SÍNTESIS DE LOS CATALIZADORES



Para realizar la síntesis de los materiales por Sol-Gel, se debe elegir el catalizador que se pretende desarrollar junto con los sistemas de preparación en sol y en polvo identificando las variables para cada caso.

### 5.1 Sistema de reacción para la síntesis de materiales por Sol-Gel

Se preparó un Sol de Si (Sol Stock) que es una solución de TEOS, EtOH, H<sub>2</sub>O y HCl (la concentración del HCl fue 1.0 molar), la relación molar (TEOS: EtOH: H<sub>2</sub>O: HCl) fue 0.2691:1.031:0.2611:0.00019, respectivamente.

Para la preparación de soportes o catalizadores se utiliza un sistema de reacción como se muestra en la fotografía 5-1y 5-2.

#### Materiales

Matraz de tres bocas	Pipeta Graduada
Tapones para el matraz	Probeta Graduada
Soporte universal	Embudo
Pinzas de tres dedos	Termómetro
Agitador magnético	Papel filtro

#### Equipo

Reóstato

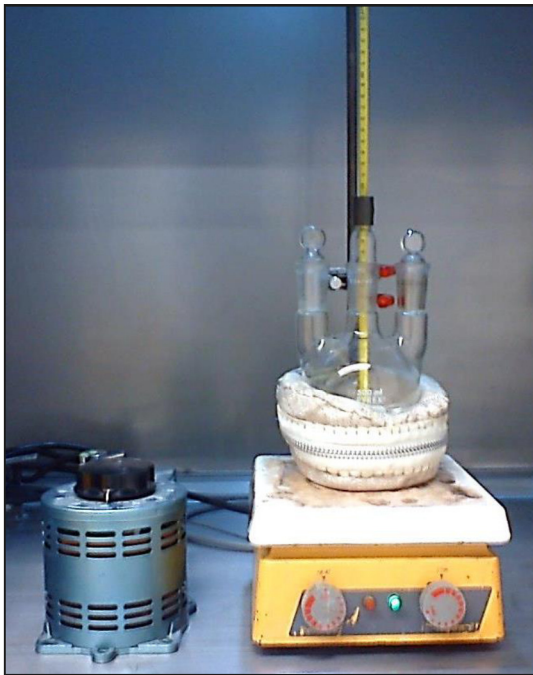
Canasta de calentamiento

Parrilla eléctrica con agitación

Balanza Analítica

Estufa

## CAP.5: SÍNTESIS DE LOS CATALIZADORES



Fotografía 5-1.- Sistema de reacción para la síntesis de materiales por Sol-Gel



Fotografía 5-2.- Sol A2

### **5.1.1 Síntesis del catalizador polimérico $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-NiO}$**

La síntesis de materiales de  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-NiO}$  se conforma de una fase activa y un soporte.

Para este sistema  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-NiO}$ , las relaciones molares son 90%, 8% y 2% en peso, respectivamente.

### **5.1.2 Condiciones ambientales y temperatura**

Las condiciones ambientales serán las de la Ciudad de México con una presión de 586 mmHg y una temperatura ambiente promedio de 20°C. La temperatura que se llevará a cabo durante la preparación del Sol-A2 será de 60°C.



## CAP.6: SÍNTESIS EXPERIMENTAL DE CATALIZADORES



En este capítulo se realiza una breve descripción de la metodología empleada, para la síntesis y caracterización del sistema en estudio.

Las características de los materiales utilizados se encuentran en el Apéndice.

La síntesis se lleva a cabo de la siguiente manera:

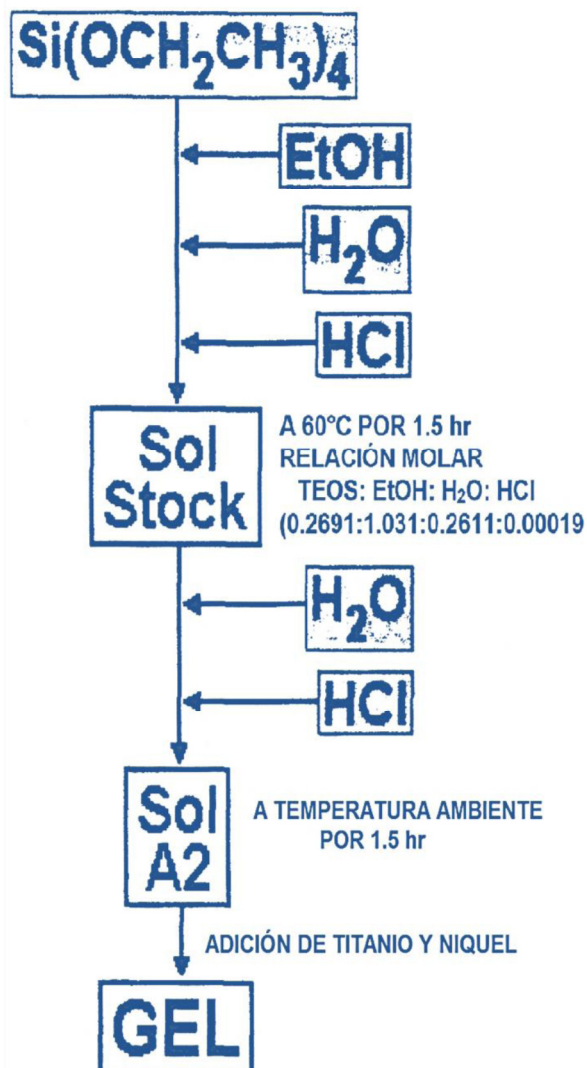


Imagen 7-6.- Preparación del Sol de Si, Sol Stock y Sol A2

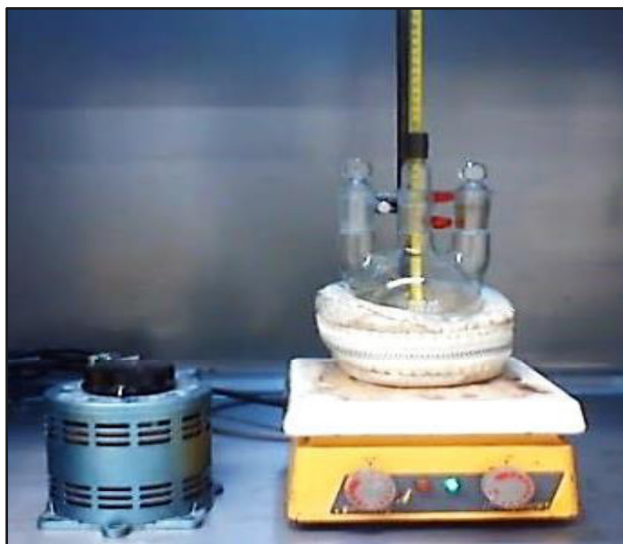
De acuerdo a los cálculos realizados, en un matraz con agitación se agregaron las siguientes cantidades de reactivos: TEOS-60ml, EtOH-60ml,  $\text{H}_2\text{O}$ -4.7ml, HCl-0.19ml.

Se dejó agitando la solución, hasta que esta alcanzará una temperatura de  $60^\circ\text{C}$  (se toma de referencia esta temperatura ya que de todos los disolventes la temperatura del EtOH es la más baja). Llegando a este punto, se mantuvo la temperatura constante durante una hora y media.

Se adicionaron:  $\text{H}_2\text{O}$ - 6.129ml, HCl- 3ml, y se dejó agitando la mezcla durante dos horas, con el objetivo de dejar enfriar la mezcla. (Fotografía 6-3).

## CAP. 6: SÍNTESIS EXPERIMENTAL DE CATALIZADORES

Se agregaron dos gramos de caolín durante 10 minutos con el propósito de que este mineral retirara un poco de  $H_2O$  de la mezcla. Se filtró la solución, obteniendo el Sol-A2. (Fotografía 6-4).



Fotografía 6-3.- Sistema de reacción



Fotografía 6-4.- Sol A2 filtrado

En un matraz se agregaron las siguientes cantidades de reactivos: EtOH-5ml, Ti  $(OPr^i)_4$ - 0.3175ml (disolución I), se dejó agitando durante cinco minutos.

Se adicionaron EtOH-3ml, acacH-0.2373ml (disolución II) y se dejó agitando cinco minutos, esta disolución se agregó a la disolución I. Se dejó agitando cinco minutos. Se obtuvo el Sol de Ti quelado con acacH (disolución III). (En esta fase se observa el cambio de coloración de color blanco a amarillo).

Se agregaron 25.15ml-Sol A2, a la disolución III, se dejó agitando cinco minutos.

Finalmente se agregaron 0.07924gr – Ni  $(C_5H_8O_2)$ , se deja en constante agitación, hasta observar que la disolución está totalmente transparente (Fotografía 6-5). Se obtiene el Sol de  $SiO_2$ - $TiO_2$ -NiO.

## CAP. 6: SÍNTESIS EXPERIMENTAL DE CATALIZADORES



Fotografía 6-5.-Sol de  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-NiO}$ .



Fotografía 6-6.-Muestras para caracterización y gelificación

Se realizó el mismo procedimiento, (Fotografía 6-6 y 6-7) para otras tres muestras en las cuales se aumentó la concentración de Ni y Ti de la siguiente manera:

Tabla 6-9.-Cantidades de Níquel y Titanio adicionadas a los Soles

Sol	Cantidad	Concentración de Titanio y Níquel
Muestra 1	25.15ml	<b>0.3175ml de <math>\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4</math></b> <b>0.07924gr de <math>\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)</math></b>
Muestra 2	25.15ml	<b>0.3175ml de <math>\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4</math></b> <b>0.1gr de <math>\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)</math></b>
Muestra 3	25.15ml	<b>0.4ml de <math>\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4</math></b> <b>0.1gr de <math>\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)</math></b>
Muestra 4	25.15ml	<b>0.4ml de <math>\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4</math></b> <b>0.15gr de <math>\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)</math></b>

## CAP. 6: SÍNTESIS EXPERIMENTAL DE CATALIZADORES

---



*Fotografía 6-7.-Muestras de Soles recién preparados*

Con las muestras obtenidas se llevó un registro de la evolución de dicho sistema. A los soles obtenidos se aplicaron técnicas de caracterización de espectroscopia FTIR y espectroscopia UV-Vis, cuando fueron recién preparados, y se realizaron estas pruebas varias veces hasta la gelificación total. (Fotografía 6-8 y 6-9).



*Fotografía 6-8.-Equipo UV-Vis Perkin Elmer lambda 10*



*Fotografía 6-9.-Equipo FT-IR, Varian 640/IR*

## CAP. 6: SÍNTESIS EXPERIMENTAL DE CATALIZADORES

### 6.1 Gelación

En las siguientes fotografías se aprecia el cambio de fase líquida a gel, así como la gelificación total y la cristalización.



*Fotografía 6-10.-Muestra en fase gel*



*Fotografía 6-11.-Muestras en diferente avance de reacción*

A partir del Sol A2 se prepararon los soles del sistema de  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-NiO}$  en los que el Ti se queló con acacH. En la Tabla 6-10 se reporta el tiempo de gelación de los soles polimerizados a temperatura ambiente.

*Tabla 6-10.-Tiempo de gelación para muestras de los Soles con diferente concentración*

Sol	Tiempo de gelación	Observaciones
Muestra 1	45 días	Gel que mantiene su transparencia y su tonalidad amarillo claro
Muestra 2	48 días	El gel conserva su transparencia y color inicial, un amarillo oro
Muestra 3	52 días	Gel con una transparencia de color amarillo ámbar intenso
Muestra 4	44 días	Se aprecia un gel homogéneo presenta un color ligeramente verde claro



*Fotografía 6-12.- Muestras geladas*

## 6.2 Secado-Trituración

Una vez que las muestras se gelificaron, se destaparon los frascos, permitiendo que los geles se secaran aún más y que de esta manera se eliminara el etanol en exceso.



*Fotografía 6-13.- Muestras geladas, eliminando el exceso de componentes*



## CAP. 6: SÍNTESIS EXPERIMENTAL DE CATALIZADORES

Dichas muestras se colocaron en un horno a una temperatura de 60°C, hasta observar la formación de cristales.

Posteriormente estos cristales pasaron a ser triturados con un mortero hasta obtener un polvo fino que se utiliza para la preparación del catalizador.



*Fotografía 6-14.- Secado de las muestras en el horno a 60°C*



*Fotografía 6-15.-Xerogeles de las cuatro muestras*

## CAP. 6: SÍNTESIS EXPERIMENTAL DE CATALIZADORES

A continuación se observan los cristales, así como los polvos obtenidos después de la trituración:



Fotografía 6-16.-Sol de  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-NiO}$  (M-1)



Fotografía 6-17.-Gel de  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-NiO}$  (M-1)



Fotografía 6-18. Xerogel de  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-NiO}$  (M-1)



a)



b)

Fotografía 6-19.-Muestra 1 del sistema de  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-NiO}$ : a) Xerogel, b) Xerogel triturado

CAP. 6: SÍNTESIS EXPERIMENTAL DE CATALIZADORES



Fotografía 6-20.-Sol de  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-NiO}$  (M-2)



Fotografía 6-21.-Gel de  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-NiO}$  (M-2)



Fotografía 6-22.Xerogel de  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-NiO}$  (M-2)



a)



b)

Fotografía 6-23.-Muestra 2 del sistema de  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-NiO}$ : a) Xerogel, b) Xerogel triturado

CAP. 6: SÍNTESIS EXPERIMENTAL DE CATALIZADORES



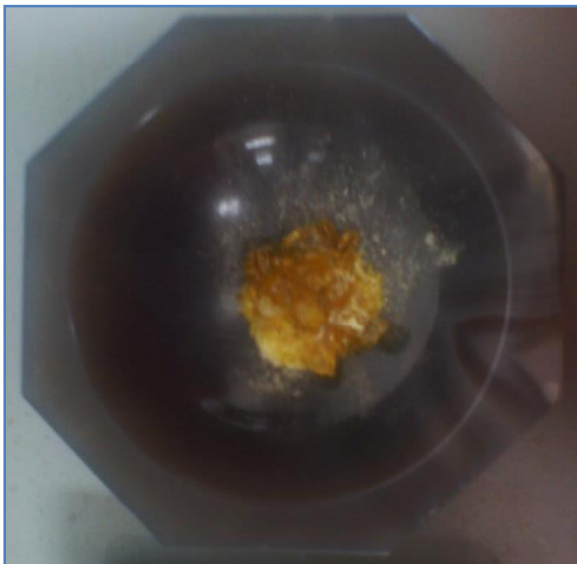
Fotografía 6-24.-Sol de  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-NiO}$  (M-3)



Fotografía 6-25.-Gel de  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-NiO}$  (M-3)



Fotografía 6-26.-Xerogel de  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-NiO}$  (M-3)



a)



b)

Fotografía 6-27.-Muestra 3 del sistema de  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-NiO}$ : a) Xerogel, b) Xerogel triturado

## CAP. 6: SÍNTESIS EXPERIMENTAL DE CATALIZADORES



Fotografía 6-28.-Sol de  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-NiO}$  (M-4)



Fotografía 6-29.-Gel de  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-NiO}$  (M-4)



Fotografía 6-30.-Xerogel de  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-NiO}$  (M-4)



a)



b)

Fotografía 6-31.-Muestra 4 del sistema de  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-NiO}$ : a) Xerogel, b) Xerogel triturado

Con los polvos obtenidos a esta temperatura, una cantidad fue designada para realizar espectroscopia FTIR y con la cantidad restante se llevó a cabo un Análisis Termogravimétrico.

### 6.3 Calcinación

Para realizar el análisis por espectroscopia FTIR se llevó a cabo la calcinación de los Xerogeles obtenidos con la trituración a las siguientes temperaturas: 200°C, 400°C y 600°C.

Se colocaron las 4 muestras en la estufa programable, hasta llegar a dichas temperaturas.

*Fotografía 6-32.- Calcinación del sistema de  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-NiO}$  a 200°, 400° y 600°C*



Una vez que se llegó a la temperatura deseada, se procedieron a analizar las muestras de los polvos obtenidos a las cuales se aplicaron técnicas de caracterización de espectroscopia FTIR.

*Fotografía 6-33.-Equipo FT-IR, Varian 640/IR*



#### 6.4 Análisis Termogavimetrico

Se utilizó el equipo TGA-i 1500 para llevar a cabo el Análisis Termogavimetrico de las cuatro muestras, utilizando los siguientes parámetros:

VARIABLE	
Temperatura inicial	25°C
Temperatura final	1000°C
Velocidad de calentamiento	10°C
Frecuencia de muestreo	1
Gas	Aire seco

El instrumento TGA-i 1500 trabaja con un controlador y un software asociado, que provee la interfase grafica usuario-maquina además de permitir la construcción de sistemas de análisis térmico. El instrumento opera en un intervalo de temperaturas de 25 °C a 1500 °C.

## CAP. 6: SÍNTESIS EXPERIMENTAL DE CATALIZADORES

Fotografía 6-34.-Equipo TGA-i 1500



Fotografía 6-35.-Muestra de  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-NiO}$  para calcinar a  $1000^\circ\text{C}$





## CAP. 6: SÍNTESIS EXPERIMENTAL DE CATALIZADORES

---

### 6.5 Propiedades Texturales a través de adsorción-desorción de N<sub>2</sub>.

De las cuatro muestras se seleccionaron solo dos, considerando las limitaciones que implica el hecho de que este equipo no está disponible en el laboratorio ET-PA-24 (Fotografía 6-36 y 6-37, Equipo del Instituto de Ingeniería, UNAM), además considerando las muestras que contienen una mayor cantidad de TiO<sub>2</sub> y NiO que le proporcionan al material mayor estabilidad térmica y mecánica así como propiedades catalíticas si lo que se pretende es producir un catalizador. En base a lo anterior se seleccionaron las muestras 3 y 4 y se les determinaron las siguientes propiedades texturales: área superficial, volumen de poro y diámetro de poro promedio, a las siguientes temperaturas: 200°C, 400°C y 600°C.

*Fotografía 6-36.-Equipo BEL-JAPAN*



*Fotografía 6-37.- Analizador Bel Sorp Mini II*







## CAP.7: CARACTERIZACIÓN EXPERIMENTAL DE CATALIZADORES



La caracterización nos permite conocer e identificar propiedades y características de los materiales en estudio principalmente de manera cualitativa, permitiendo tener la ventaja de seguir el comportamiento o los cambios que suceden durante una reacción química.

Para ello se usa la espectroscopia UV-Vis para determinar grupos funcionales de las muestras y la espectroscopia FTIR para determinar los enlaces que se forman a nivel molecular. Estas herramientas se implementan en el catalizador de  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-NiO}$  en sus distintas concentraciones de Titanio y Níquel, para evaluar la calidad del producto en forma de sol y polvo.

La caracterización en UV-Vis es usada para las muestras en sol, la espectroscopia FTIR son para muestras en sol y polvo, para lo cual se lleva un seguimiento continuo para evaluar su comportamiento a través del tiempo.

Las muestras de  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-NiO}$  en estudio tienen variaciones en la concentración de Titanio y Níquel. Por medio de los espectros, se observaran las propiedades de cada uno de ellos dando a conocer las especies químicas que se encuentran presentes.

### 7.1 Caracterización por UV-Vis

La caracterización de una muestra por UV-Vis se obtiene por medio de un espectro que es la representación de la absorbancia (A) en función de la longitud de onda ( $\lambda$ ), este grafico presenta bandas con máximos y mínimos que son indispensables para la determinación de sustancias; la absorbancia emplea unidades arbitrarias (u.a.) y la longitud de onda en nanómetros (nm).

Los soles de  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-NiO}$  presentan un color amarillo, el color se debe a la absorción e radiación en cierta parte de la región visible del espectro electromagnético (200-400 nm). Generalmente, la absorción alcanza hasta las regiones del infrarrojo cercano y el ultravioleta próximo y se asocia con la excitación de electrones del complejo, desde niveles bajos de energía a otros de mayor contenido <sup>[64]</sup>.

Después de hacer una revisión bibliográfica, se encontró muy poca información en la literatura relativa a la caracterización UV-Vis de estos sistemas, por lo cual su estudio es de interés.

### **7.1.1 Agente modificador (acacH)**

De acuerdo al color amarillo de los soles se esperaban obtener bandas en los espectros de UV-Vis en la región visible correspondiente (577-597 nm) <sup>[65]</sup>. Pero como el acacH tiene electrones  $\pi$  deslocalizados, manifiesta una absorción característica en la región ultravioleta cercana o en la de longitudes de onda más cortas del espectro visible. Esto se manifiesta generalmente con la aparición de bandas de absorción intensas que son el resultado de transiciones electrónicas  $\pi \rightarrow \pi^*$  (excitación de electrones de un orbital  $\pi$  ligante de energía más a otro orbital  $\pi^*$  antiligante de energía superior) <sup>[66,67]</sup>.

En la imagen 7-7 se presenta la reacción del acacH con los precursores de Ti y las especies que se producen.

CAP. 7: CARACTERIZACIÓN EXPERIMENTAL DE CATALIZADORES

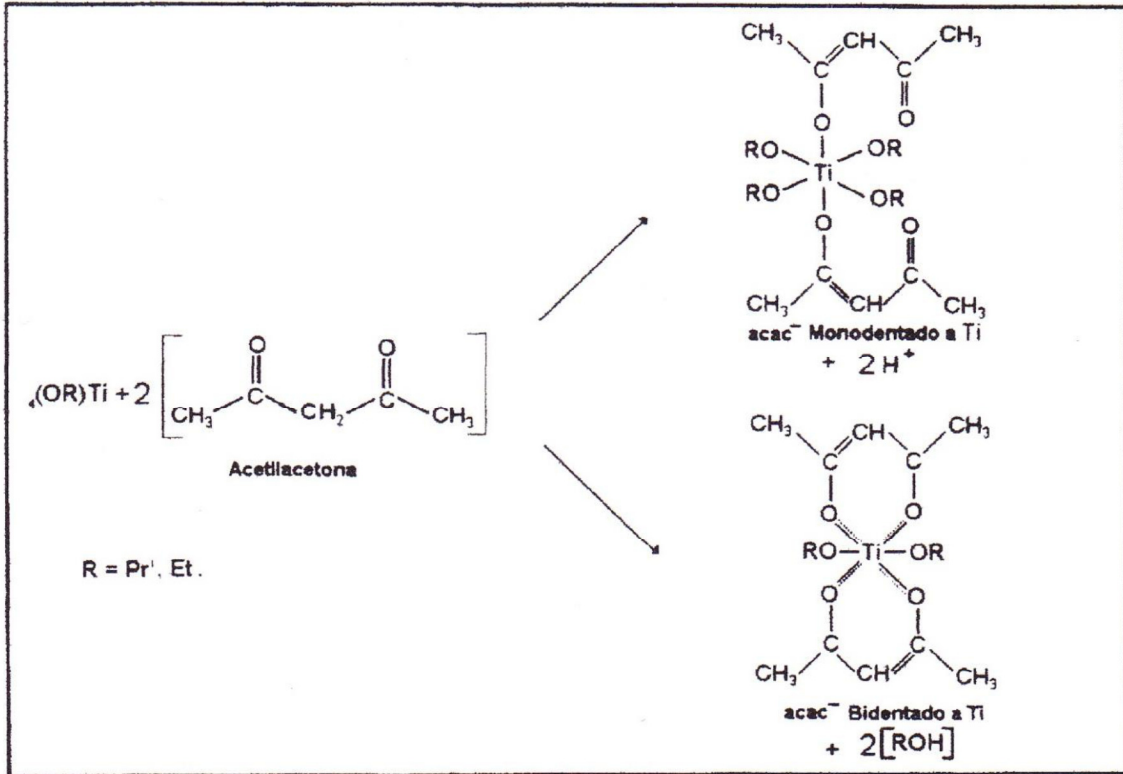
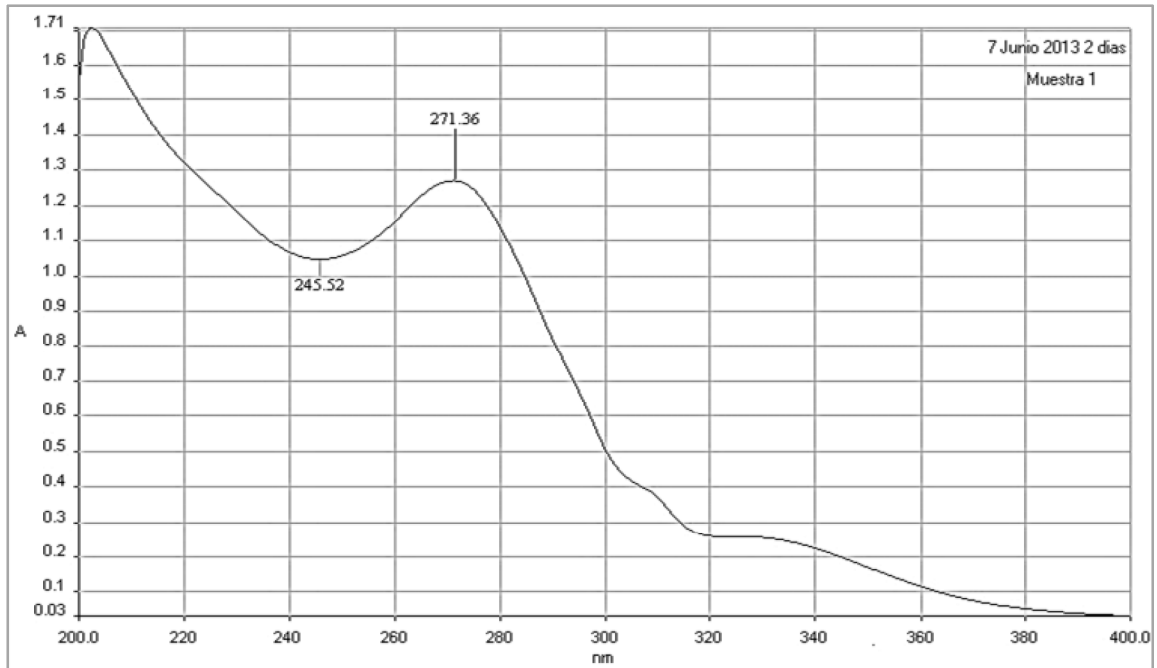


Imagen 7-7.-acacH enlazado al Ti como ligante monodentado y como ligante bidentado quelado <sup>[68, 69,70, 71]</sup>

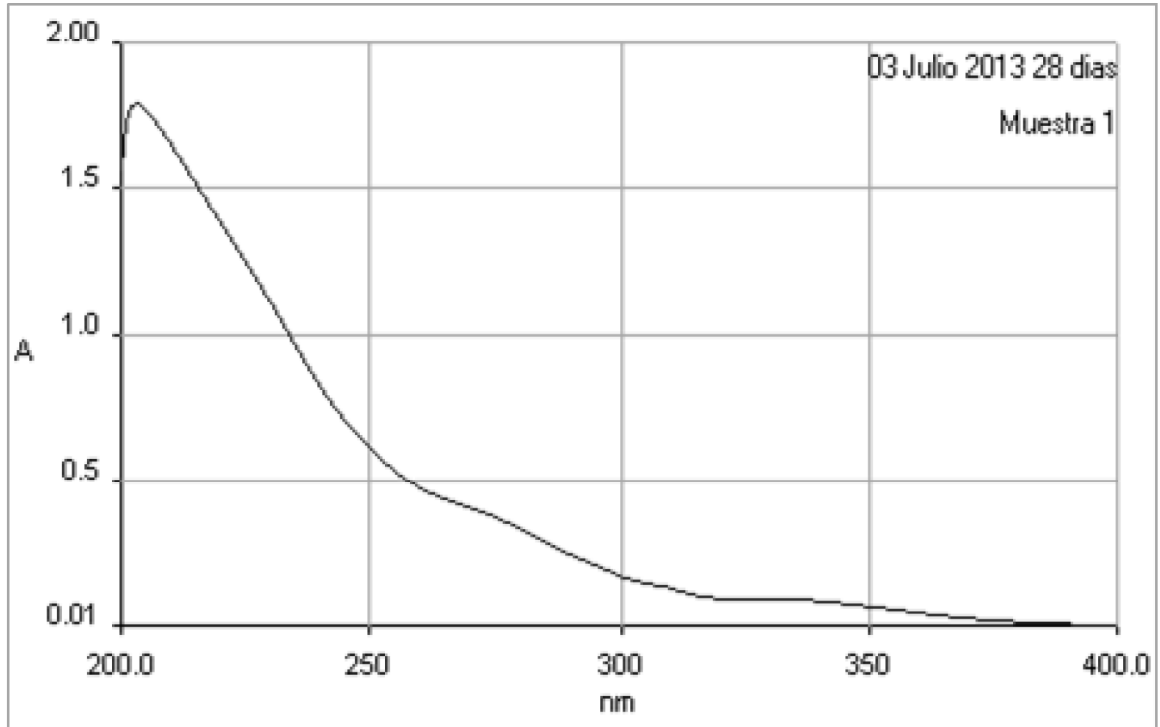
En las siguientes figuras se presentan los espectros de los soles recién preparados de SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-NiO de las 4 muestras con 2 y 28 días de envejecimiento. El comportamiento es muy similar ya que las bandas que se manifiestan a los dos días de preparación sufren diferencias significativas al cabo de 28 días de envejecimiento como consecuencia del avance de la polimerización. La diferencia en las bandas iniciales de las muestras con 2 días de preparación es consecuencia de la variación en la concentración de Titanio y Níquel.

**CAP. 7: CARACTERIZACIÓN EXPERIMENTAL DE CATALIZADORES**

*Figura 7-1.- Espectro de UV-Vis Sol de SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-NiO después de 2 días- Muestra 1*



*Figura 7-2.- Espectro de UV-Vis Sol de SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-NiO después de 28 días- Muestra 1*



CAP. 7: CARACTERIZACIÓN EXPERIMENTAL DE CATALIZADORES

Figura 7-3.- Espectro de UV-Vis Sol de  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-NiO}$  después de 2 días- Muestra 2

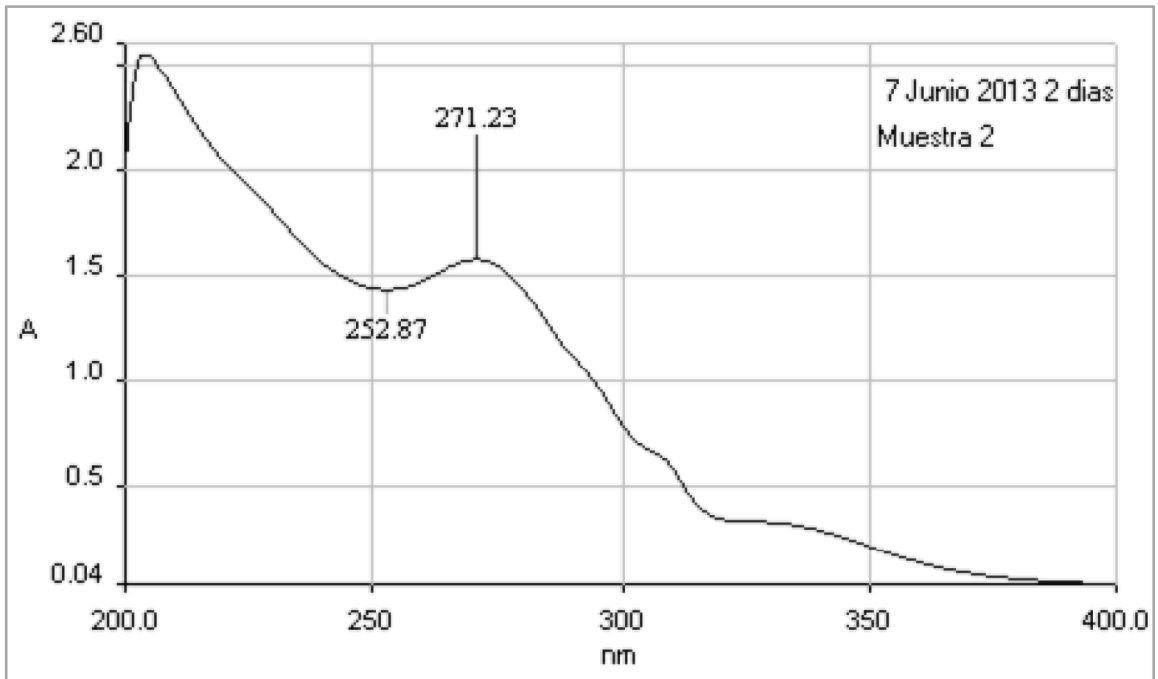
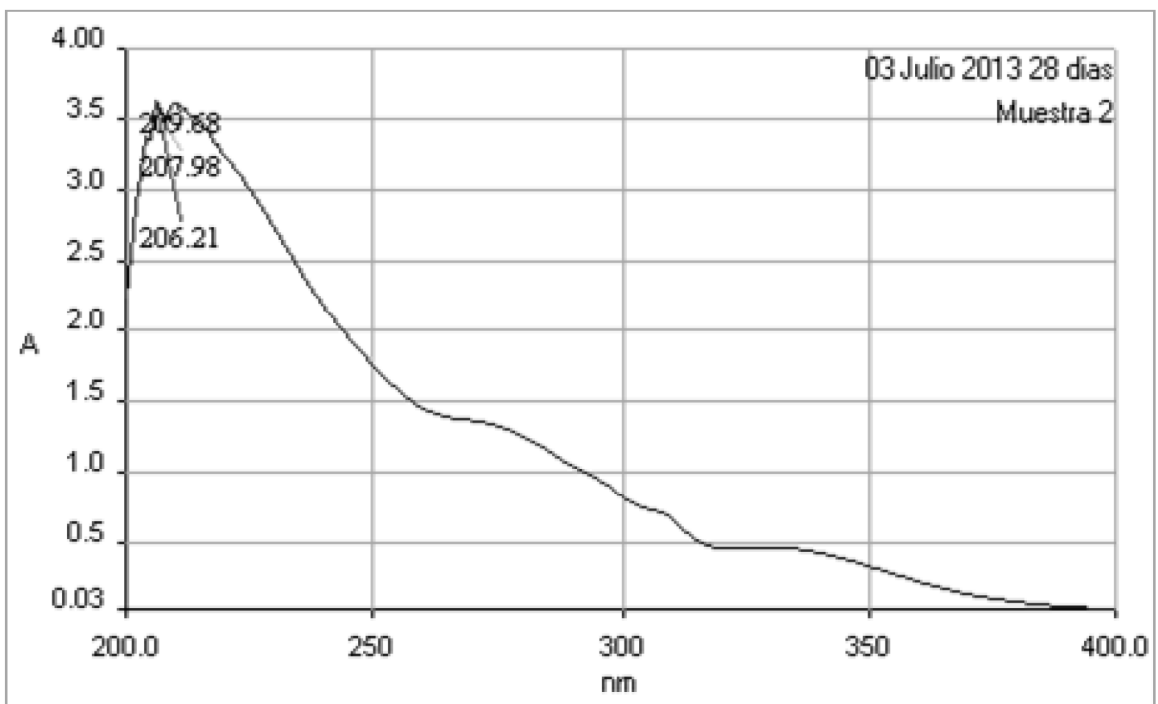
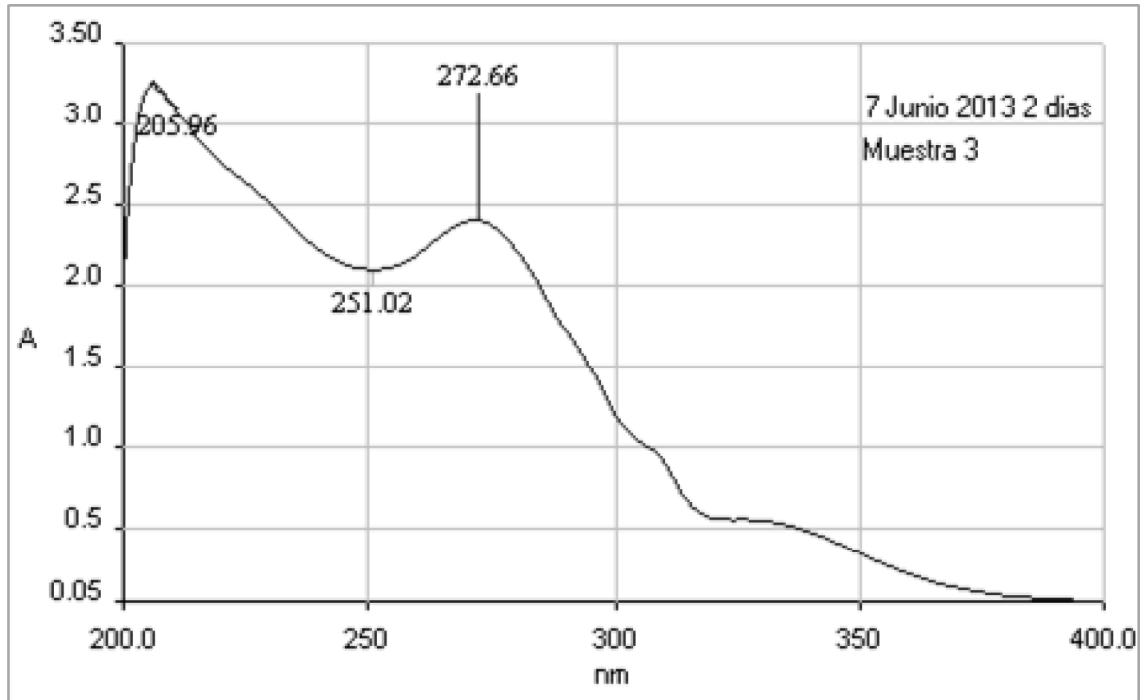


Figura 7-4.- Espectro de UV-Vis Sol de  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-NiO}$  después de 28 días- Muestra 2

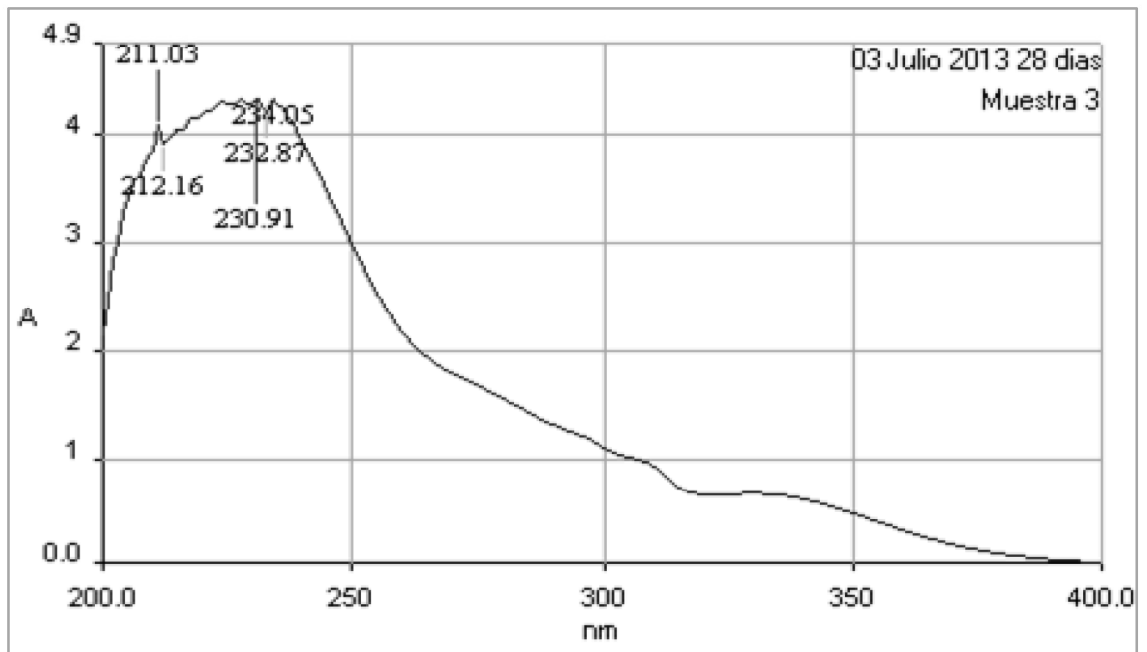


**CAP. 7: CARACTERIZACIÓN EXPERIMENTAL DE CATALIZADORES**

*Figura 7-5.- Espectro de UV-Vis Sol de SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-NiO después de 2 días- Muestra 3*



*Figura 7-6.- Espectro de UV-Vis Sol de SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-NiO después de 28 días- Muestra 3*





**CAP. 7: CARACTERIZACIÓN EXPERIMENTAL DE CATALIZADORES**

Figura 7-7.- Espectro de UV-Vis Sol de  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-NiO}$  después de 2 días- Muestra 4

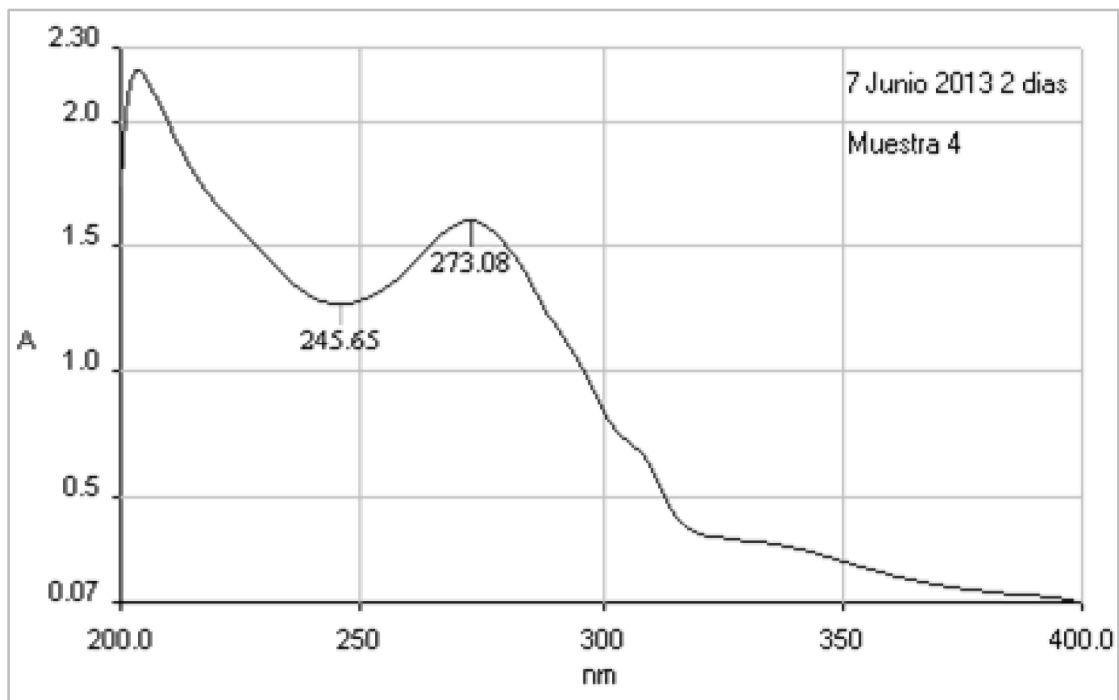
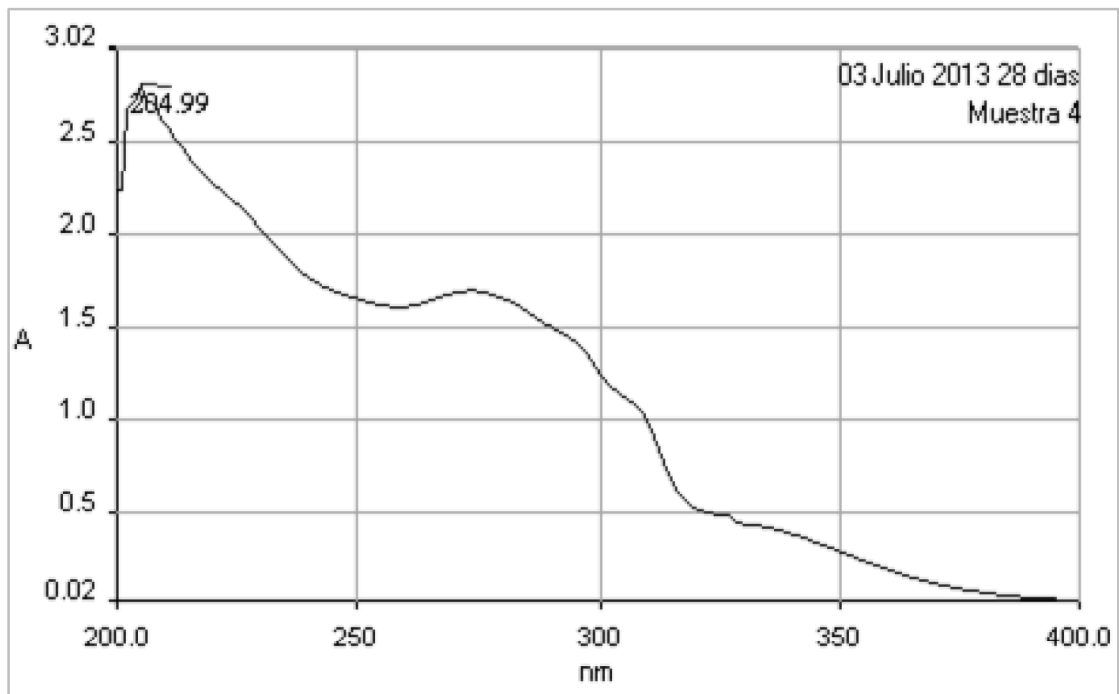
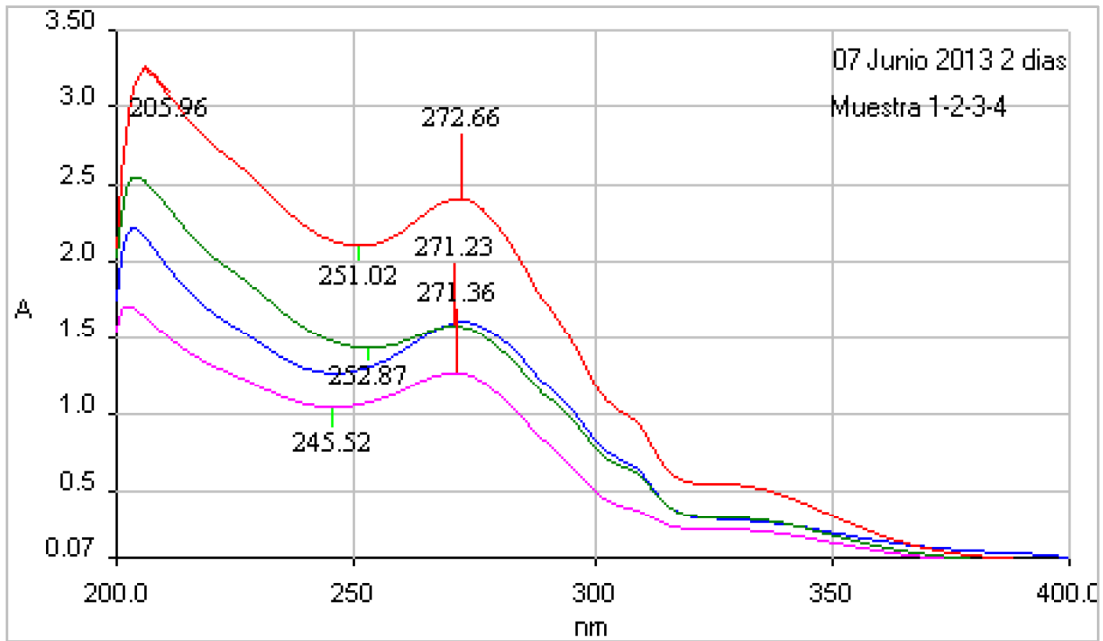


Figura 7-8.- Espectro de UV-Vis Sol de  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-NiO}$  después de 28 días- Muestra 4

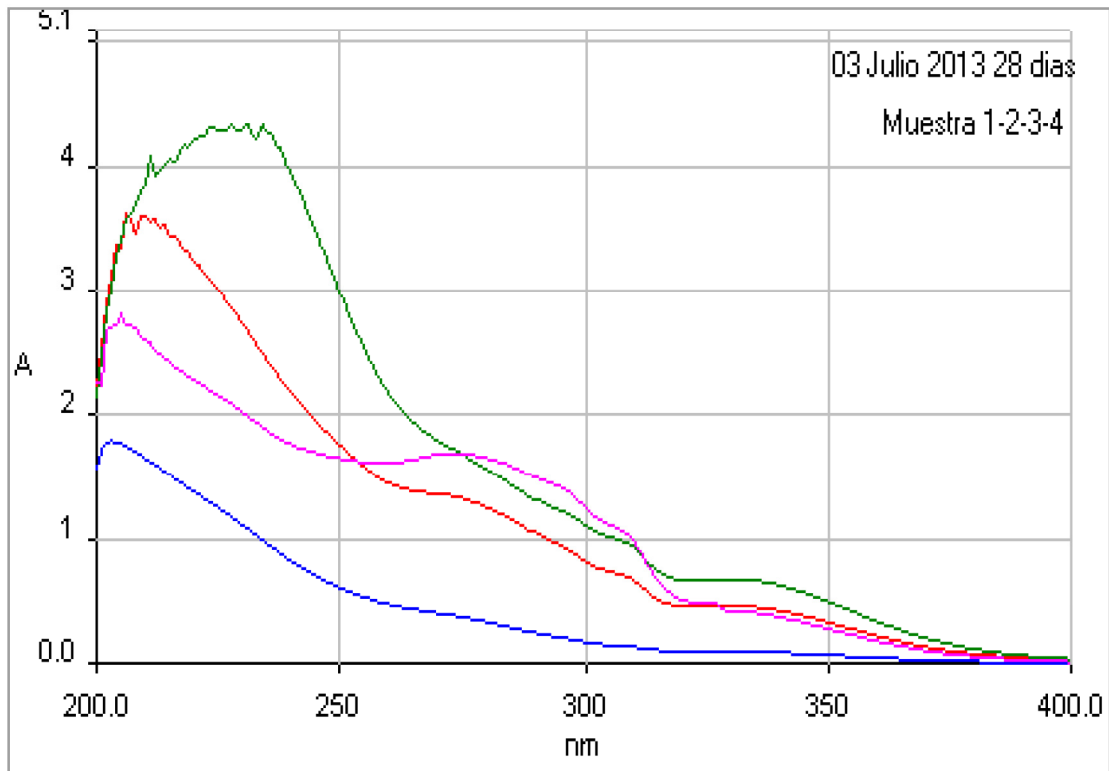


**CAP. 7: CARACTERIZACIÓN EXPERIMENTAL DE CATALIZADORES**

*Figura 7-9.- Espectro de UV-Vis de las cuatro muestras de Sol de  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-NiO}$  después de 2 días*



*Figura 7-10.- Espectro de UV-Vis de las cuatro muestras del sistema polimérico de  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-NiO}$  después de 28 días*



## CAP. 7: CARACTERIZACIÓN EXPERIMENTAL DE CATALIZADORES

*Tabla 7-11.- Determinación de la presencia de sustancias por espectroscopia UV-Vis para las cuatro muestras de sol de SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-NiO después de 2 días de preparación*

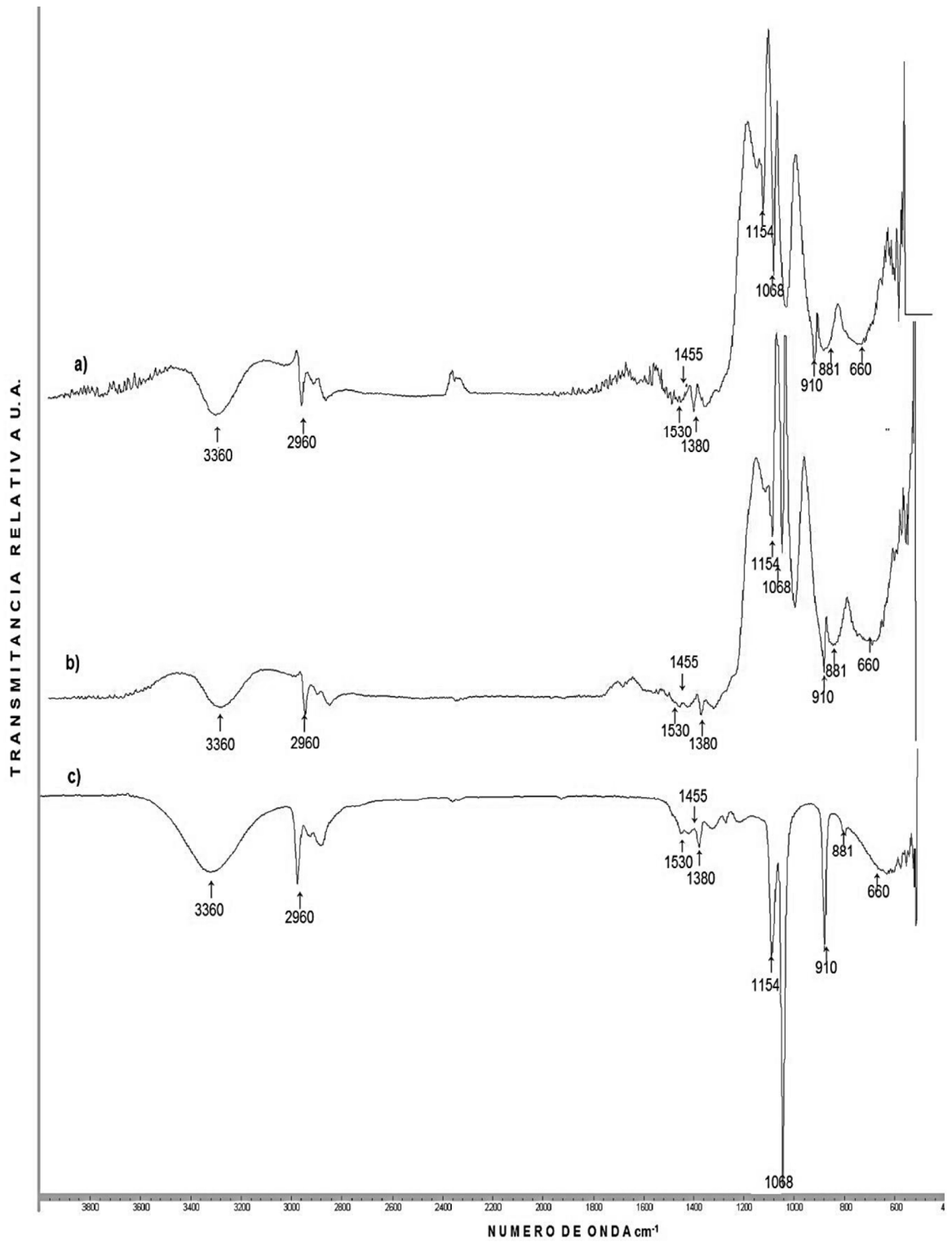
Espectros	Días	Bandas	Longitud de onda (nm)	Absorbancia (u.a.)
Muestra 1	2	1	245.52	1.06
		2	271.36	1.27
Muestra 2	2	1	252.87	1.47
		2	271.23	1.59
Muestra 3	2	1	205.96	3.25
		2	251.02	2.15
		3	272.66	2.4
Muestra 4	2	1	245.65	1.3
		2	273.08	1.6

### **7.2 Caracterización por Espectroscopia FTIR**

Para comprobar experimentalmente si la polimerización de las especies químicas es la esperada teóricamente, se emplea el FTIR, la cual es una herramienta que nos sirve para designar compuestos químicos presentes en una muestra.

**CAP. 7: CARACTERIZACIÓN EXPERIMENTAL DE CATALIZADORES**

*Figura 7-11.- Espectros FT-IR del sistema de SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-NiO Muestra 1*



Los espectros de infrarrojo de los soles se obtuvieron en la región de 4000-400 $\text{cm}^{-1}$  en todos los casos.

En la figura 7-11 aparecen los espectros de IR de los soles: 7-11 a) sistema de  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-NiO}$  con 2 días de preparación de la Muestra 1, 7-11 b) sistema de  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-NiO}$  con 28 días de preparación de la Muestra 1 y 7-11 c) sistema de  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-NiO}$  en polvo de la Muestra 1.

En los tres espectros se observan las mismas bandas que se discuten a continuación.

Las bandas a 3360  $\text{cm}^{-1}$  corresponden a la tensión del enlace  $\text{-OH}$  unido al silicio [72]. Las siguientes bandas muy intensas a 2960  $\text{cm}^{-1}$  corresponden a las vibraciones de tensión asimétrica y simétrica del enlace  $\text{C-H}$  del grupo  $\text{CH}_3$  [73]. Las bandas a 1530  $\text{cm}^{-1}$  corresponden al alargamiento  $\text{C-C}$  y  $\text{C-O}$  de grupos  $\text{acac}^-$  enlazados a  $\text{Ti}$  [74, 75]. El alargamiento  $\text{C=C}$  [76] se deben a las bandas con 1455  $\text{cm}^{-1}$ . Unas bandas a 1380  $\text{cm}^{-1}$  corresponden a la extensión de  $\text{C-O-Ti}$  [76]. Las bandas a 1154  $\text{cm}^{-1}$  corresponden al  $\text{-OH}$  extensión en  $\text{Si-OH}$  [77, 78]. Las bandas a 1068  $\text{cm}^{-1}$  se deben al  $\text{Si-O-Ni}$  [79, 80]. Las bandas muy agudas a 1053  $\text{cm}^{-1}$  corresponden a la vibración de tensión del enlace  $\text{Si-O}$  en  $\text{Si-O-Si}$  [76]. Las bandas a 910  $\text{cm}^{-1}$  corresponden a  $\text{Si-O-Ti}$  [81]. Las bandas agudas a 881  $\text{cm}^{-1}$  se deben a las vibraciones de anillos  $\text{Si-O}$  [82]. Las bandas con 660  $\text{cm}^{-1}$  corresponden al enlace  $\text{Ti-O-Ti}$  [83].

La asignación de las bandas se presenta en la tabla 7-12.

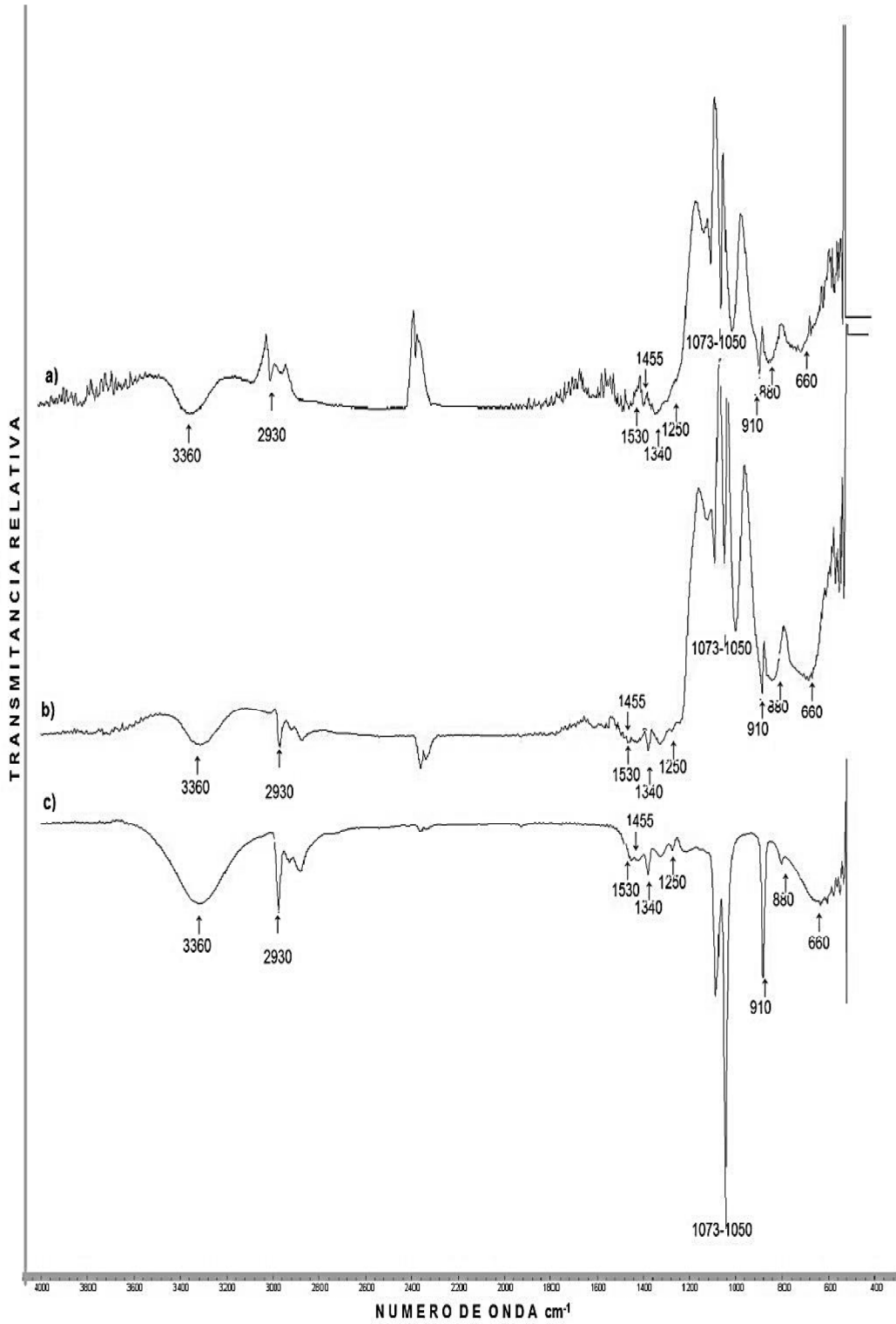
**CAP. 7: CARACTERIZACIÓN EXPERIMENTAL DE CATALIZADORES**

*Tabla 7-12.- Asignación de bandas de la espectroscopia FT-IR para la muestra 1 del sistema polimérico de SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-NiO*

Asignación	Numero de onda en cm <sup>-1</sup>		
	Sol		Polvo
	2 días	28 días	
Bandas de tensión del enlace –OH unido al silicio [72]	3360	3360	3360
Vibraciones de tensión asimétrica y simétrica del enlace C-H del grupo CH <sub>3</sub> [73]	2960	2960	2960
Alargamiento C-C y C-O de grupos acac <sup>-</sup> enlazados a Ti [74,75]	1530	1530	1530
Alargamiento C=C [76]	1455	1455	1455
Extensión C-O-Ti [76]	1380	1380	1380
OH extensión en Si-OH [77, 78]	1154	1154	1154
Si-O-Ni [79,80]	1068	1068	1068
Vibración de tensión del enlace Si-O en Si-O-Si [76]	1053	1053	1053
Enlace Si-O-Ti [81]	910	910	910
Anillos Si-O [82]	881	881	881
Ti-O-Ti [83]	660	660	660

CAP. 7: CARACTERIZACIÓN EXPERIMENTAL DE CATALIZADORES

Figura 7-12.- Espectros FT-IR del sistema de SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-NiO Muestra 2



En la figura 7.12 aparecen los espectros de IR de los soles: 7-12 a) sistema de SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-NiO con 2 días de preparación de la Muestra 2, 7-12 b) sistema de SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-NiO con 28 días de preparación de la Muestra 2 y 7-12 c) sistema de SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-NiO en polvo de la Muestra 2.

En los tres espectros se observan las mismas bandas que se discuten a continuación. Las bandas a 3360 cm<sup>-1</sup> corresponden a la tensión del enlace -OH unido al silicio [72]. Las siguientes bandas muy intensas a 2930 cm<sup>-1</sup> corresponden a las vibraciones de tensión asimétrica y simétrica del enlace C-H del grupo CH<sub>3</sub> [73]. Las bandas a 1530 cm<sup>-1</sup> corresponden al alargamiento C-C y C-O de grupos acac- enlazados a Ti [74, 75]. El alargamiento C=C [76] se deben a las bandas con 1455 cm<sup>-1</sup>. Unas bandas a 1340 cm<sup>-1</sup> corresponden a la extensión de C-O-Ti [76]. Las bandas a 1250 cm<sup>-1</sup> corresponden al -OH extensión en Si-OH [77,78]. Las bandas a 1073 cm<sup>-1</sup> se deben Si-O-Ni [79, 80]. Las bandas muy agudas a 1050 cm<sup>-1</sup> corresponden a la vibración de tensión del enlace Si-O en Si-O-Si [76]. Las bandas a 910 cm<sup>-1</sup> corresponden a Si-O-Ti [81]. Las bandas agudas a 880 cm<sup>-1</sup> se deben a las vibraciones de anillos Si-O [82]. Las bandas con 660 cm<sup>-1</sup> corresponden al enlace Ti-O-Ti [83].

La asignación de las bandas se presenta en la tabla 7-13.



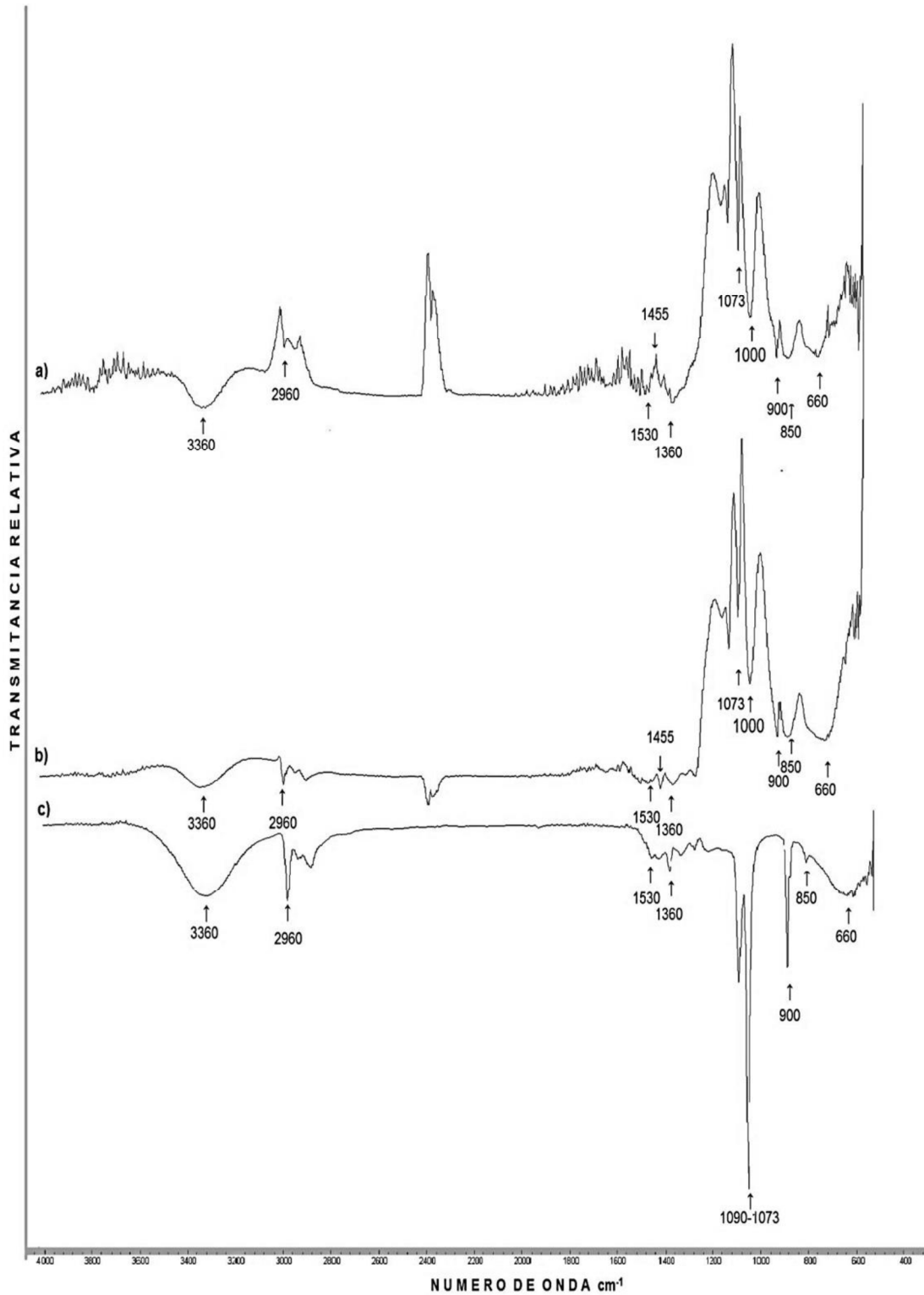
**CAP. 7: CARACTERIZACIÓN EXPERIMENTAL DE CATALIZADORES**

*Tabla 7-13.- Asignación de bandas de la espectroscopia FT-IR para la muestra 2 del sistema polimérico de SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-NiO*

Asignación	Numero de onda en cm <sup>-1</sup>		
	Sol		Polvo
	2 días	28 días	
Bandas de tensión del enlace –OH unido al silicio [72]	3360	3360	3360
Vibraciones de tensión asimétrica y simétrica del enlace C-H del grupo CH <sub>3</sub> [73]	2930	2930	2930
Alargamiento C-C y C-O de grupos acac <sup>-</sup> enlazados a Ti [74,75]	1530	1530	1530
Alargamiento C=C [76]	1455	1455	1455
Extensión C-O-Ti [76]	1340	1340	1340
OH extensión en Si-OH [77, 78]	1250	1250	1250
Si-O-Ni [79,80]	1073	1073	1073
Vibración de tensión del enlace Si-O en Si-O-Si [76]	1050	1050	1050
Enlace Si-O-Ti [81]	910	910	910
Anillos Si-O [82]	880	880	880
Ti-O-Ti [83]	660	660	660

CAP. 7: CARACTERIZACIÓN EXPERIMENTAL DE CATALIZADORES

Figura 7-13.- Espectros FT-IR del sistema de  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-NiO}$  de la Muestra 3



En la figura 7-13 aparecen los espectros de IR de los soles: 7-13 a) sistema de SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-NiO con 2 días de preparación de la Muestra 3, 7-13 b) sistema de SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-NiO con 28 días de preparación de la Muestra 3 y 7-13 c) sistema de SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-NiO en polvo de la Muestra 3.

En los tres espectros se observan las mismas bandas que se discuten a continuación.

Las bandas a 3360 cm<sup>-1</sup> corresponden a la tensión del enlace -OH unido al silicio [72]. Las siguientes bandas muy intensas a 2960 cm<sup>-1</sup> corresponden a las vibraciones de tensión asimétrica y simétrica del enlace C-H del grupo CH<sub>3</sub> [73]. Las bandas a 1530 cm<sup>-1</sup> corresponden al alargamiento C-C y C-O de grupos acac<sup>-</sup> enlazados a Ti [74,75]. El alargamiento C=C [76] se deben a las bandas con 1455cm<sup>-1</sup>. Unas bandas a 1360 cm<sup>-1</sup> corresponden a la extensión de C-O-Ti [76]. Las bandas a 1150 cm<sup>-1</sup> corresponden al -OH extensión en Si-OH [77, 78]. Las bandas a 1090 cm<sup>-1</sup> se deben al Si-O-Ni [79, 80]. Las bandas muy agudas a 1050 cm<sup>-1</sup> corresponden a la vibración de tensión del enlace Si-O en Si-O-Si [76]. Las bandas a 900 cm<sup>-1</sup> corresponden a Si-O-Ti [81]. Las bandas agudas a 850 cm<sup>-1</sup> se deben a las vibraciones de anillos Si-O [82]. Las bandas con 660 cm<sup>-1</sup> corresponden al enlace Ti-O-Ti [83].

La asignación de las bandas se presenta en la tabla 7-14.

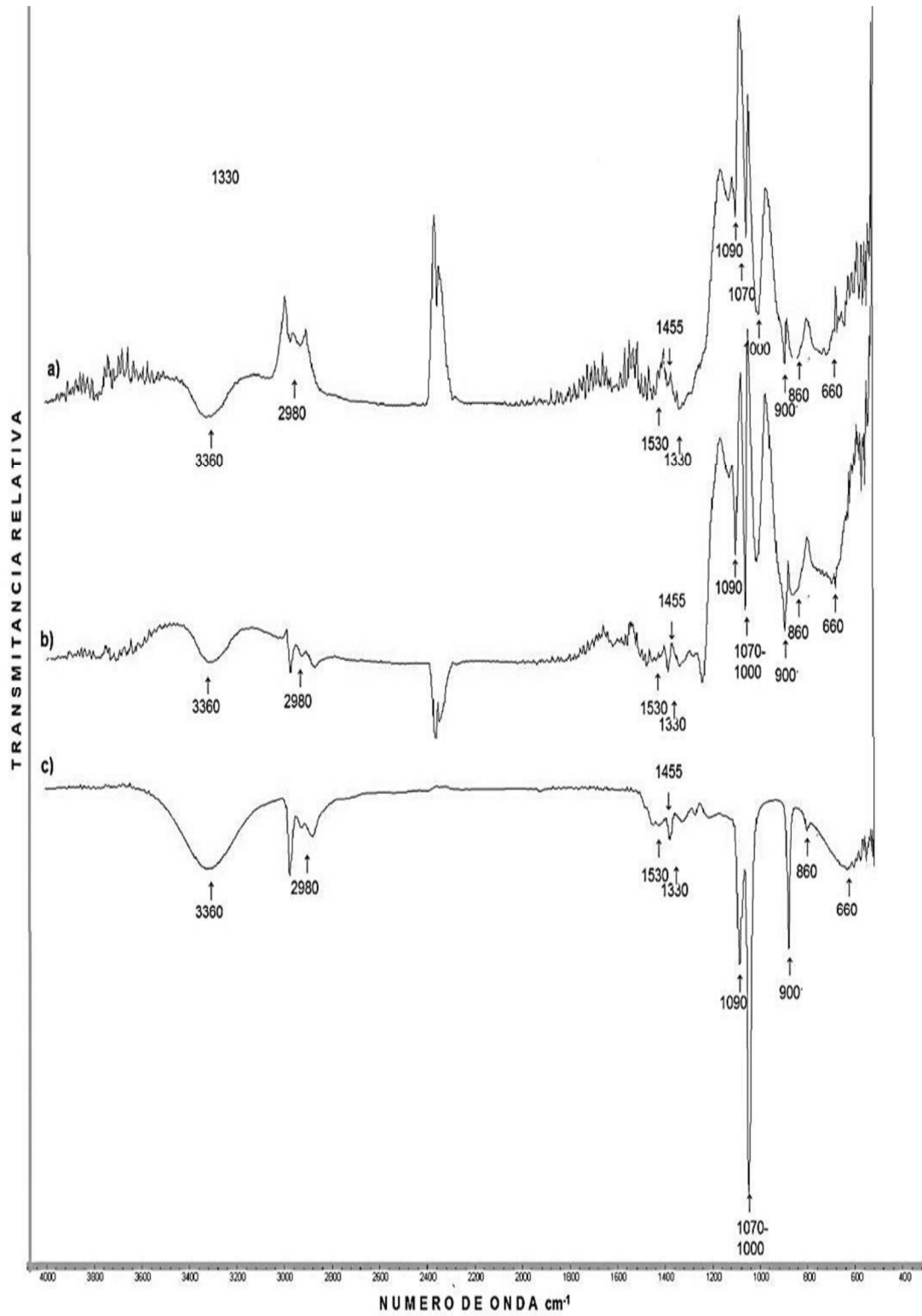
CAP. 7: CARACTERIZACIÓN EXPERIMENTAL DE CATALIZADORES

*Tabla 7.14.- Asignación de bandas de la espectroscopia FT-IR para la muestra 3 del sistema polimérico de SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-NiO*

Asignación	Numero de onda en cm <sup>-1</sup>		
	Sol		Polvo
	2 días	28 días	
Bandas de tensión del enlace –OH unido al silicio [72]	3360	3360	3360
Vibraciones de tensión asimétrica y simétrica del enlace C-H del grupo CH <sub>3</sub> [73]	2960	2960	2960
Alargamiento C-C y C-O de grupos acac <sup>-</sup> enlazados a Ti [74,75]	1530	1530	1530
Alargamiento C=C [76]	1455	1455	1455
Extensión C-O-Ti [76]	1360	1360	1360
OH extensión en Si-OH [77, 78]	1000	1000	1000
Si-O-Ni [79,80]	1073	1073	1073
Vibración de tensión del enlace Si-O en Si-O-Si [76]	1090	1090	1090
Enlace Si-O-Ti [81]	900	900	900
Anillos Si-O [82]	850	850	850
Ti-O-Ti [83]	660	660	660

CAP. 7: CARACTERIZACIÓN EXPERIMENTAL DE CATALIZADORES

Figura 7-14.- Espectros FT-IR del sistema de  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-NiO}$  de la Muestra 4



En la figura 7-14 aparecen los espectros de IR de los soles: 7-14 a) sistema de SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-NiO con 2 días de preparación de la Muestra 4, 7-14 b) sistema de SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-NiO con 28 días de preparación de la Muestra 4 y 7-14 c) sistema de SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-NiO en polvo de la Muestra 4.

En los tres espectros se observan las mismas bandas que se discuten a continuación.

Las bandas a 3360 cm<sup>-1</sup> corresponden a la tensión del enlace -OH unido al silicio [72]. Las siguientes bandas muy intensas a 2960 cm<sup>-1</sup> corresponden a las vibraciones de tensión asimétrica y simétrica del enlace C-H del grupo CH<sub>3</sub> [73]. Las bandas a 1530 cm<sup>-1</sup> corresponden al alargamiento C-C y C-O de grupo acac<sup>-</sup> enlazados a Ti [74, 75]. El alargamiento C=C [76] se deben a las bandas con 1455cm<sup>-1</sup>. Unas bandas a 1360 cm<sup>-1</sup> corresponden a la extensión de C-O-Ti [76]. Las bandas a 1150 cm<sup>-1</sup> corresponden al -OH extensión en Si-OH [77, 78]. Las bandas a 1090 cm<sup>-1</sup> se deben al Si-O-Ni [79, 80]. Las bandas muy agudas a 1050 cm<sup>-1</sup> corresponden a la vibración de tensión del enlace Si-O en Si-O-Si [76]. Las bandas a 900 cm<sup>-1</sup> corresponden a Si-O-Ti [81]. Las bandas agudas a 850 cm<sup>-1</sup> se deben a las vibraciones de anillos Si-O [82]. Las bandas con 660 cm<sup>-1</sup> corresponden al enlace Ti-O-Ti [83].

La asignación de las bandas se presenta en la tabla 7-15.

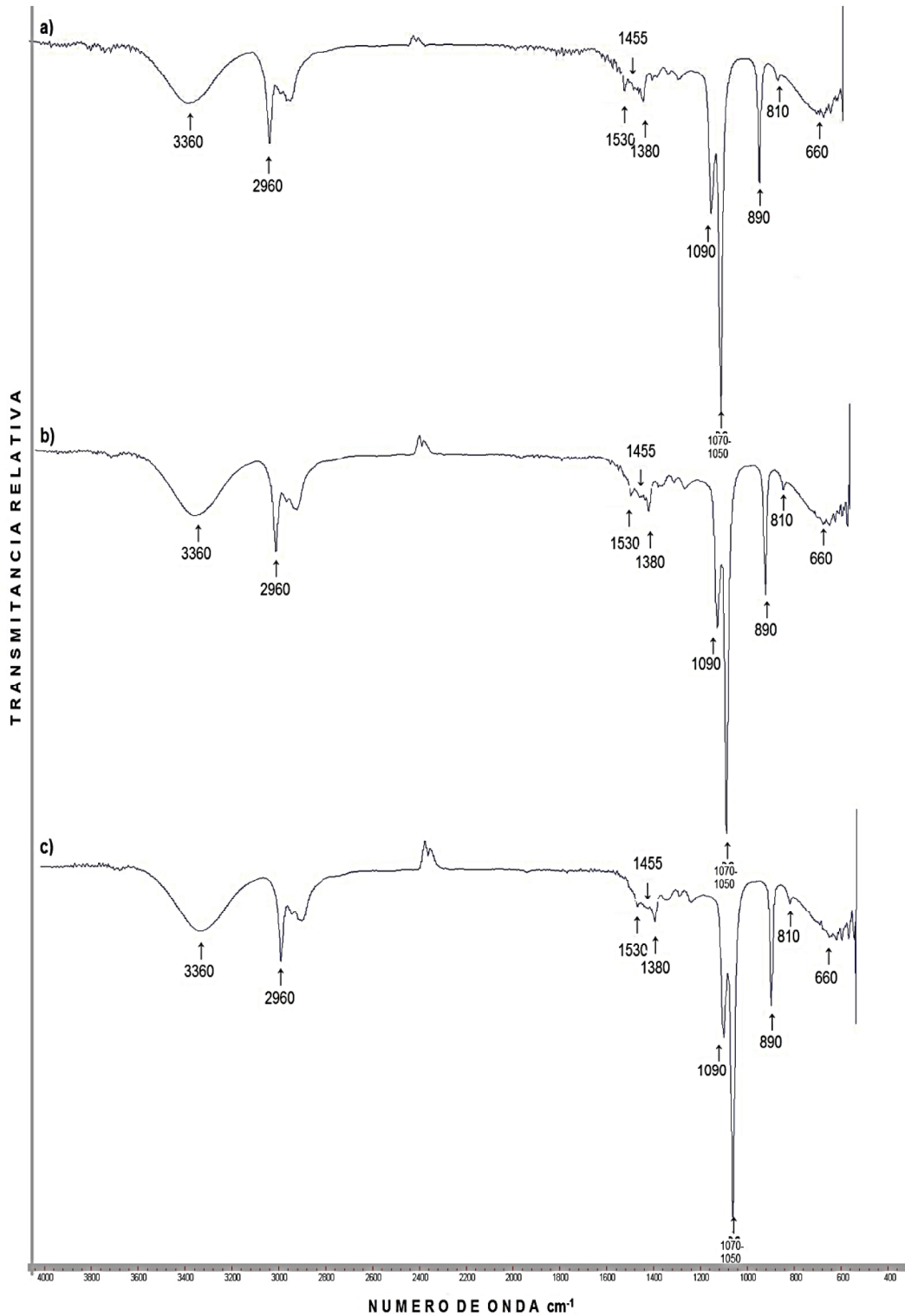
**CAP. 7: CARACTERIZACIÓN EXPERIMENTAL DE CATALIZADORES**

*Tabla 7-15.- Asignación de bandas de la espectroscopia FT-IR para la muestra 4 en sol y en polvo del sistema polimérico de SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-NiO*

Asignación	Numero de onda en cm <sup>-1</sup>		
	Sol		Polvo
	2 días	28 días	
Bandas de tensión del enlace –OH unido al silicio [72]	3360	3360	3360
Vibraciones de tensión asimétrica y simétrica del enlace C-H del grupo CH <sub>3</sub> [73]	2980	2980	2980
Alargamiento C-C y C-O de grupos acac <sup>-</sup> enlazados a Ti [74,75]	1530	1530	1530
Alargamiento C=C [76]	1455	1455	1455
Extensión C-O-Ti [76]	1330	1330	1330
OH extensión en Si-OH [77, 78]	1000	1000	1045
Si-O-Ni [79,80]	1090	1090	1090
Vibración de tensión del enlace Si-O en Si-O-Si [76]	1070	1070	1070
Enlace Si-O-Ti [81]	900	900	900
Anillos Si-O [82]	860	860	795
Ti-O-Ti [83]	660	660	660

CAP. 7: CARACTERIZACIÓN EXPERIMENTAL DE CATALIZADORES

Figura 7-15.- Espectros FT-IR del sistema polimérico de  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-NiO}$  llevado a  $200^\circ$ ,  $400^\circ$  y  $600^\circ\text{C}$  de la Muestra 1





En la figura 7-15 aparecen los espectros de IR del sistema polimérico de SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-NiO: 7-15 a) sistema de SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-NiO llevado a 200° C de la Muestra 1, 7-15 b) sistema de SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-NiO llevado a 400° C de la Muestra 1 y 7-15 c) sistema de SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-NiO llevado a 600° C de la Muestra 1.

En los tres espectros se observan las mismas bandas que se discuten a continuación. Las bandas a 3360 cm<sup>-1</sup> corresponden a la tensión del enlace -OH unido al silicio [72]. Las siguientes bandas muy intensas a 2960 cm<sup>-1</sup> corresponden a las vibraciones de tensión asimétrica y simétrica del enlace C-H del grupo CH<sub>3</sub> [73]. Las bandas a 1530 cm<sup>-1</sup> corresponden al alargamiento C-C y C-O de grupos acac<sup>-</sup> enlazados a Ti [74, 75]. El alargamiento C=C [76] se deben a las bandas con 1455cm<sup>-1</sup>. Unas bandas a 1380 cm<sup>-1</sup> corresponden a la extensión de C-O-Ti [76]. Las bandas a 1090 cm<sup>-1</sup> corresponden al -OH extensión en Si-OH [77,78]. Las bandas muy agudas a 1050 cm<sup>-1</sup> corresponden a la vibración de tensión del enlace Si-O en Si-O-Si [76] y estas se traslapan con las bandas a 1060 cm<sup>-1</sup> se Si-O-Ni [79, 80]. Las bandas a 890 cm<sup>-1</sup> corresponden a Si-O-Ti [81]. Las bandas agudas a 810 cm<sup>-1</sup> se deben a las vibraciones de anillos Si-O [82]. Las bandas con 660 cm<sup>-1</sup> corresponden al enlace Ti-O-Ti [83].

La asignación de las bandas se presenta en la tabla 7-16.

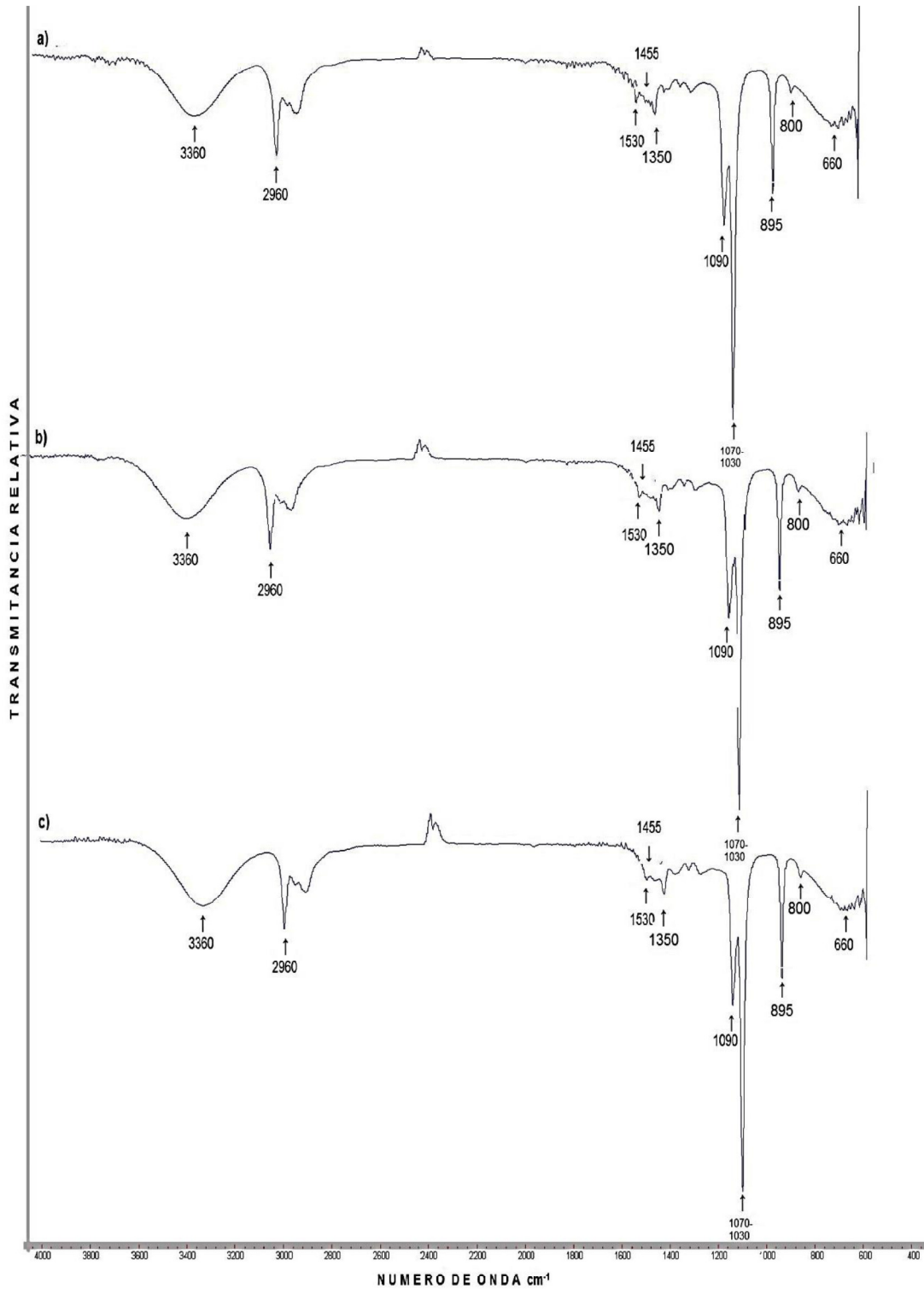
**CAP. 7: CARACTERIZACIÓN EXPERIMENTAL DE CATALIZADORES**

*Tabla 7.16.- Asignación de bandas de la espectroscopia FT-IR para la muestra 1 del sistema polimérico de SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-NiO llevado a 200°, 400° y 600°C*

Asignación	Numero de onda en cm <sup>-1</sup>		
	200°	400°	600°
Bandas de tensión del enlace –OH unido al silicio [72]	3360	3360	3360
Vibraciones de tensión asimétrica y simétrica del enlace C-H del grupo CH <sub>3</sub> [73]	2960	2960	2960
Alargamiento C-C y C-O de grupos acac <sup>-</sup> enlazados a Ti [74,75]	1530	1530	1530
Alargamiento C=C [76]	1455	1455	1455
Extensión C-O-Ti [76]	1380	1380	1380
OH extensión en Si-OH [77, 78]	1050	1050	1045
Si-O-Ni [79,80]	1090	1090	1090
Vibración de tensión del enlace Si-O en Si-O-Si [76]	1070	1070	1070
Enlace Si-O-Ti [81]	890	890	890
Anillos Si-O [82]	810	810	716
Ti-O-Ti [83]	660	660	660

CAP. 7: CARACTERIZACIÓN EXPERIMENTAL DE CATALIZADORES

Figura 7-16.- Espectros FT-IR del sistema polimérico de  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-NiO}$  llevado a  $200^\circ$ ,  $400^\circ$  y  $600^\circ\text{C}$  de la Muestra 2



En la figura 7-16 aparecen los espectros de IR del sistema polimérico de SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-NiO: 7-16 a) sistema de SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-NiO llevado a 200° C de la Muestra 2, 7-16 b) sistema de SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-NiO llevado a 400° C de la Muestra 2 y 7-16 c) sistema de SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-NiO llevado a 600° C de la Muestra 2.

En los tres espectros se observan las mismas bandas que se discuten a continuación. Las bandas a 3360 cm<sup>-1</sup> corresponden a la tensión del enlace -OH unido al silicio [72]. Las siguientes bandas muy intensas a 2960 cm<sup>-1</sup> corresponden a las vibraciones de tensión asimétrica y simétrica del enlace C-H del grupo CH<sub>3</sub> [73]. Las bandas a 1530 cm<sup>-1</sup> corresponden al alargamiento C-C y C-O de grupos acac<sup>-</sup> enlazados a Ti [74, 75]. El alargamiento C=C [76] se deben a las bandas con 1455cm<sup>-1</sup>. Unas bandas a 1350 cm<sup>-1</sup> corresponden a la extensión de C-O-Ti [76]. Las bandas a 1090 cm<sup>-1</sup> corresponden al -OH extensión en Si-OH [77, 78]. Las bandas muy agudas a 1090 cm<sup>-1</sup> corresponden a la vibración de tensión del enlace Si-O en Si-O-Si [76] y estas se traslapan con las bandas a 1070 cm<sup>-1</sup> se Si-O-Ni [79, 80]. Las bandas a 895 cm<sup>-1</sup> corresponden a Si-O-Ti [81]. Las bandas agudas a 800 cm<sup>-1</sup> se deben a las vibraciones de anillos Si-O [82]. Las bandas con 660 cm<sup>-1</sup> corresponden al enlace Ti-O-Ti [83].

La asignación de las bandas se presenta en la tabla 7-17.

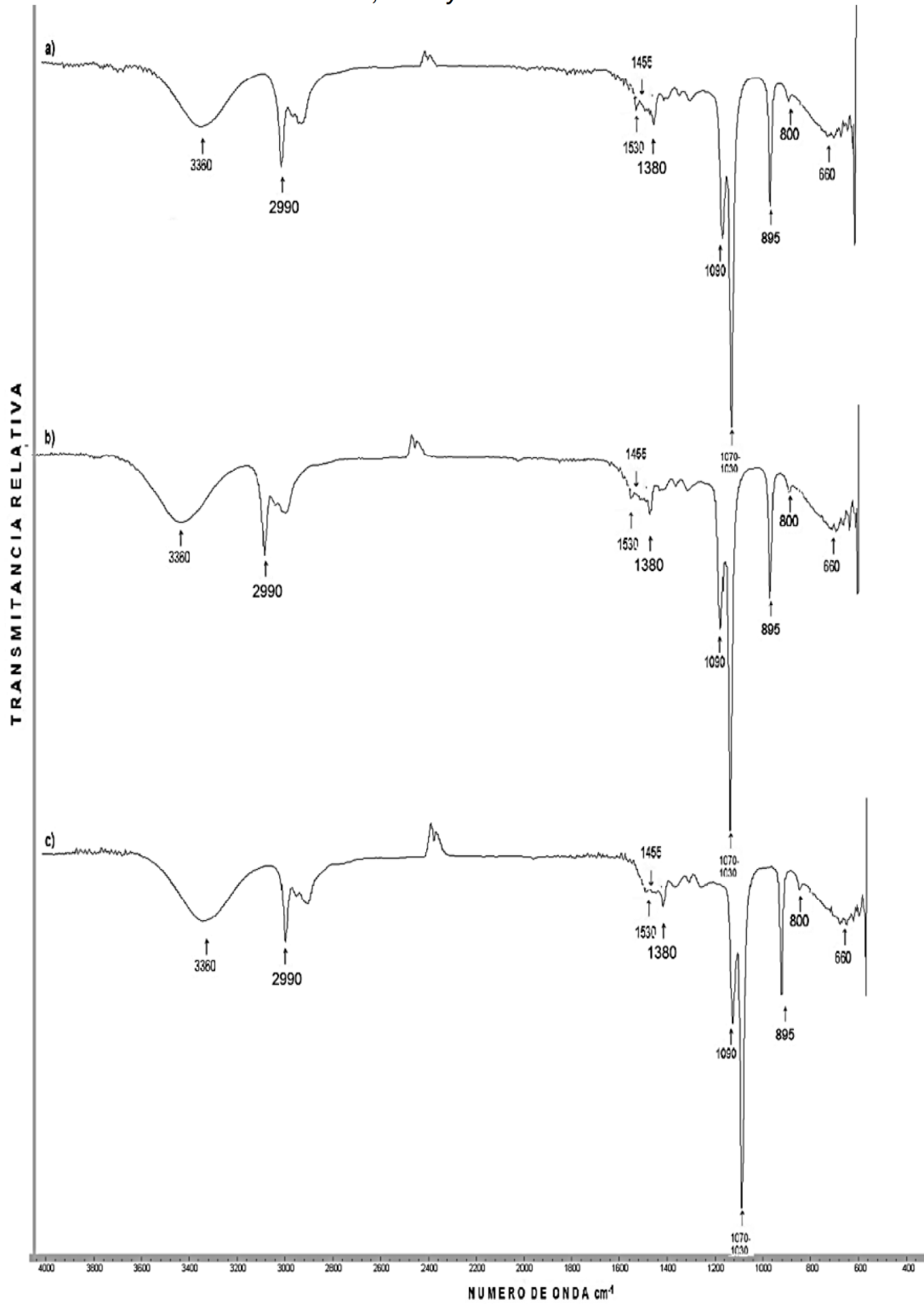
**CAP. 7: CARACTERIZACIÓN EXPERIMENTAL DE CATALIZADORES**

*Tabla 7.17.- Asignación de bandas de la espectroscopia FT-IR para la muestra 2 del sistema polimérico de SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-NiO llevado a 200°, 400° y 600°C*

Asignación	Numero de onda en cm <sup>-1</sup>		
	200°	400°	600°
Bandas de tensión del enlace –OH unido al silicio <sup>[74]</sup>	3360	3360	3360
Vibraciones de tensión asimétrica y simétrica del enlace C-H del grupo CH <sub>3</sub> <sup>[73]</sup>	2960	2960	2960
Alargamiento C-C y C-O de grupos acac <sup>-</sup> enlazados a Ti <sup>[74,75]</sup>	1530	1530	1530
Alargamiento C=C <sup>[76]</sup>	1455	1455	1455
Extensión C-O-Ti <sup>[76]</sup>	1350	1350	1350
OH extensión en Si-OH <sup>[77, 78]</sup>	1090	1090	1090
Si-O-Ni <sup>[79,80]</sup>	1070	1070	1070
Vibración de tensión del enlace Si-O en Si-O-Si <sup>[76]</sup>	1030	1030	1030
Enlace Si-O-Ti <sup>[81]</sup>	895	895	895
Anillos Si-O <sup>[82]</sup>	800	800	800
Ti-O-Ti <sup>[83]</sup>	660	660	660

CAP. 7: CARACTERIZACIÓN EXPERIMENTAL DE CATALIZADORES

Figura 7-17.- Espectros FT-IR del sistema polimérico de  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-NiO}$  llevado a 200°, 400° y 600°C de la Muestra 3



En la figura 7-17 aparecen los espectros de IR del sistema polimérico de SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-NiO: 7-17 a) sistema de SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-NiO llevado a 200° C de la Muestra 3, 7-17 b) sistema de SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-NiO llevado a 400° C de la Muestra 3 y 7-17 c) sistema de SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-NiO llevado a 600° C de la Muestra 3.

En los tres espectros se observan las mismas bandas que se discuten a continuación. Las bandas a 3360 cm<sup>-1</sup> corresponden a la tensión del enlace -OH unido al silicio [72]. Las siguientes bandas muy intensas a 2990 cm<sup>-1</sup> corresponden a las vibraciones de tensión asimétrica y simétrica del enlace C-H del grupo CH<sub>3</sub> [73]. Las bandas a 1530 cm<sup>-1</sup> corresponden al alargamiento C-C y C-O de grupos acac<sup>-</sup> enlazados a Ti [74, 75]. El alargamiento C=C [76] se deben a las bandas con 1455cm<sup>-1</sup>. Unas bandas a 1380 cm<sup>-1</sup> corresponden a la extensión de C-O-Ti [76]. Las bandas a 1090 cm<sup>-1</sup> corresponden al -OH extensión en Si-OH [77, 78]. Las bandas muy agudas a 1030 cm<sup>-1</sup> corresponden a la vibración de tensión del enlace Si-O en Si-O-Si [76] y estas se traslapan con las bandas a 1060 cm<sup>-1</sup> se Si-O-Ni [79, 80]. Las bandas a 895 cm<sup>-1</sup> corresponden a Si-O-Ti [81]. Las bandas agudas a 800 cm<sup>-1</sup> se deben a las vibraciones de anillos Si-O [82]. Las bandas con 660 cm<sup>-1</sup> corresponden al enlace Ti-O-Ti [83].

La asignación de las bandas se presenta en la tabla 7-18.

**CAP. 7: CARACTERIZACIÓN EXPERIMENTAL DE CATALIZADORES**

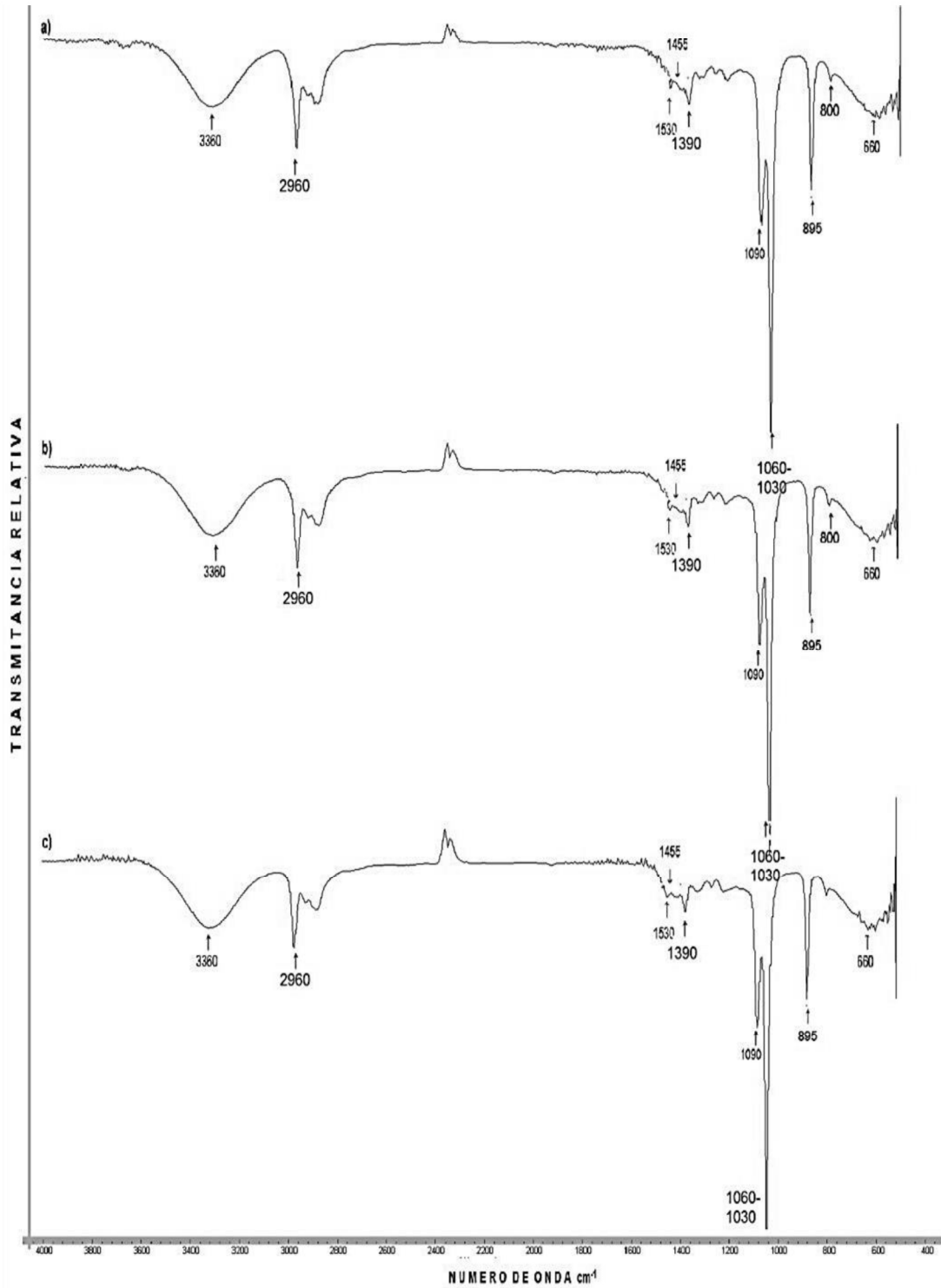
*Tabla 7-18.- Asignación de bandas de la espectroscopia FT-IR para la muestra 3 del sistema polimérico de SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-NiO llevado a 200°, 400° y 600°C*

Asignación	Numero de onda en cm <sup>-1</sup>		
	200°	400°	600°
Bandas de tensión del enlace –OH unido al silicio [72]	3360	3360	3360
Vibraciones de tensión asimétrica y simétrica del enlace C-H del grupo CH <sub>3</sub> [73]	2990	2990	2990
Alargamiento C-C y C-O de grupos acac <sup>-</sup> enlazados a Ti [74,75]	1530	1530	1530
Alargamiento C=C [76]	1455	1455	1455
Extensión C-O-Ti [76]	1380	1380	1380
OH extensión en Si-OH [77, 78]	1090	1090	1090
Si-O-Ni [79,80]	1070	1070	1070
Vibración de tensión del enlace Si-O en Si-O-Si [76]	1030	1030	1030
Enlace Si-O-Ti [81]	895	895	895
Anillos Si-O [82]	800	800	800
Ti-O-Ti [83]	660	660	660



CAP. 7: CARACTERIZACIÓN EXPERIMENTAL DE CATALIZADORES

Figura 7-18.- Espectros FT-IR del sistema polimérico de  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-NiO}$  llevado a 200°, 400° y 600°C de la Muestra 4



En la figura 7-18 aparecen los espectros de IR del sistema polimérico de SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-NiO: 7-18 a) sistema de SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-NiO llevado a 200° C de la Muestra 4, 7-18 b) sistema de SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-NiO llevado a 400° C de la Muestra 4 y 7-18 c) sistema de SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-NiO llevado a 600° C de la Muestra 4.

En los tres espectros se observan las mismas bandas que se discuten a continuación. Las bandas a 3360 cm<sup>-1</sup> corresponden a la tensión del enlace -OH unido al silicio [72]. Las siguientes bandas muy intensas a 2990 cm<sup>-1</sup> corresponden a las vibraciones de tensión asimétrica y simétrica del enlace C-H del grupo CH<sub>3</sub> [73]. Las bandas a 1530 cm<sup>-1</sup> corresponden al alargamiento C-C y C-O de grupos acac<sup>-</sup> enlazados a Ti [74, 75]. El alargamiento C=C [76] se deben a las bandas con 1455cm<sup>-1</sup>. Unas bandas a 1390 cm<sup>-1</sup> corresponden a la extensión de C-O-Ti [76]. Las bandas a 1090 cm<sup>-1</sup> corresponden al -OH extensión en Si-OH [77, 78]. Las bandas muy agudas a 1030 cm<sup>-1</sup> corresponden a la vibración de tensión del enlace Si-O en Si-O-Si [76] y estas se traslapan con las bandas a 1060 cm<sup>-1</sup> se Si-O-Ni [79, 80]. Las bandas a 895 cm<sup>-1</sup> corresponden a Si-O-Ti [81]. Las bandas agudas a 800 cm<sup>-1</sup> se deben a las vibraciones de anillos Si-O [82]. Las bandas con 660 cm<sup>-1</sup> corresponden al enlace Ti-O-Ti [83].

La asignación de las bandas se presenta en la tabla 7-19.

**CAP. 7: CARACTERIZACIÓN EXPERIMENTAL DE CATALIZADORES**

*Tabla 7-19.- Asignación de bandas de la espectroscopia FT-IR para la muestra 4 del sistema polimérico de SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-NiO llevado a 200°, 400° y 600°C*

Asignación	Numero de onda en cm <sup>-1</sup>		
	200°	400°	600°
Bandas de tensión del enlace –OH unido al silicio [72]	3360	3360	3360
Vibraciones de tensión asimétrica y simétrica del enlace C-H del grupo CH <sub>3</sub> [73]	2960	2960	2960
Alargamiento C-C y C-O de grupos acac <sup>-</sup> enlazados a Ti [74,75]	1530	1530	1530
Alargamiento C=C [76]	1455	1455	1455
Extensión C-O-Ti [76]	1390	1390	1390
OH extensión en Si-OH [77, 78]	1090	1090	1090
Si-O-Ni [79,80]	1060	1060	1060
Vibración de tensión del enlace Si-O en Si-O-Si [76]	1030	1030	1030
Enlace Si-O-Ti [81]	895	895	895
Anillos Si-O [82]	800	800	800
Ti-O-Ti [83]	660	660	660

### 7.3 Análisis Termogavimetrico (TGA)

Los termogramas se presentan en las figuras 7-19 a 7-22, las líneas punteadas permiten determinar, a partir de la pérdida de masa total, la temperatura a partir de la cual se presenta el sistema polimérico SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-NiO. En todas las muestras fueron observadas dos perdidas de masa.

En la muestra 1 la primera pérdida de masa ocurre en el intervalo de 25-100°C y está asociada a un pico endotérmico. Estos cambios son debido a la eliminación del disolvente y H<sub>2</sub>O [84, 85,86]. La segunda pérdida de masa fue observada en el intervalo 100-500°C y está asociada a un pico exotérmico. Corresponde a la calcinación de residuos orgánicos y a la evaporación de agua liberada por la policondensación de los grupos silanol [83, 84,86, 87, 88].

Las pérdidas de masa de las muestras 2,3 y 4 se reportan en la Tabla 7-20.

*Tabla 7-20.-Resultados de TGA para el Xerogel de la muestra 4 del sistema polimérico de SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-NiO calcinado a 200°, 400° y 600°C*

	Pérdida de Masa (%)	Temperatura (°C)
Muestra 1	11- Endotérmico	25-100
	15- Exotérmico	100-500
Muestra 2	10-Endotermico	25-100
	16-Exotermico	100-500
Muestra 3	11-Endotermico	25-100
	15-Exotermico	100-500
Muestra 4	10-Endotermico	25-100
	15-Exotermico	100-500

Figura 7-19.- Termograma del sistema de  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-NiO}$  llevada a  $60^\circ\text{C}$  Muestra 1

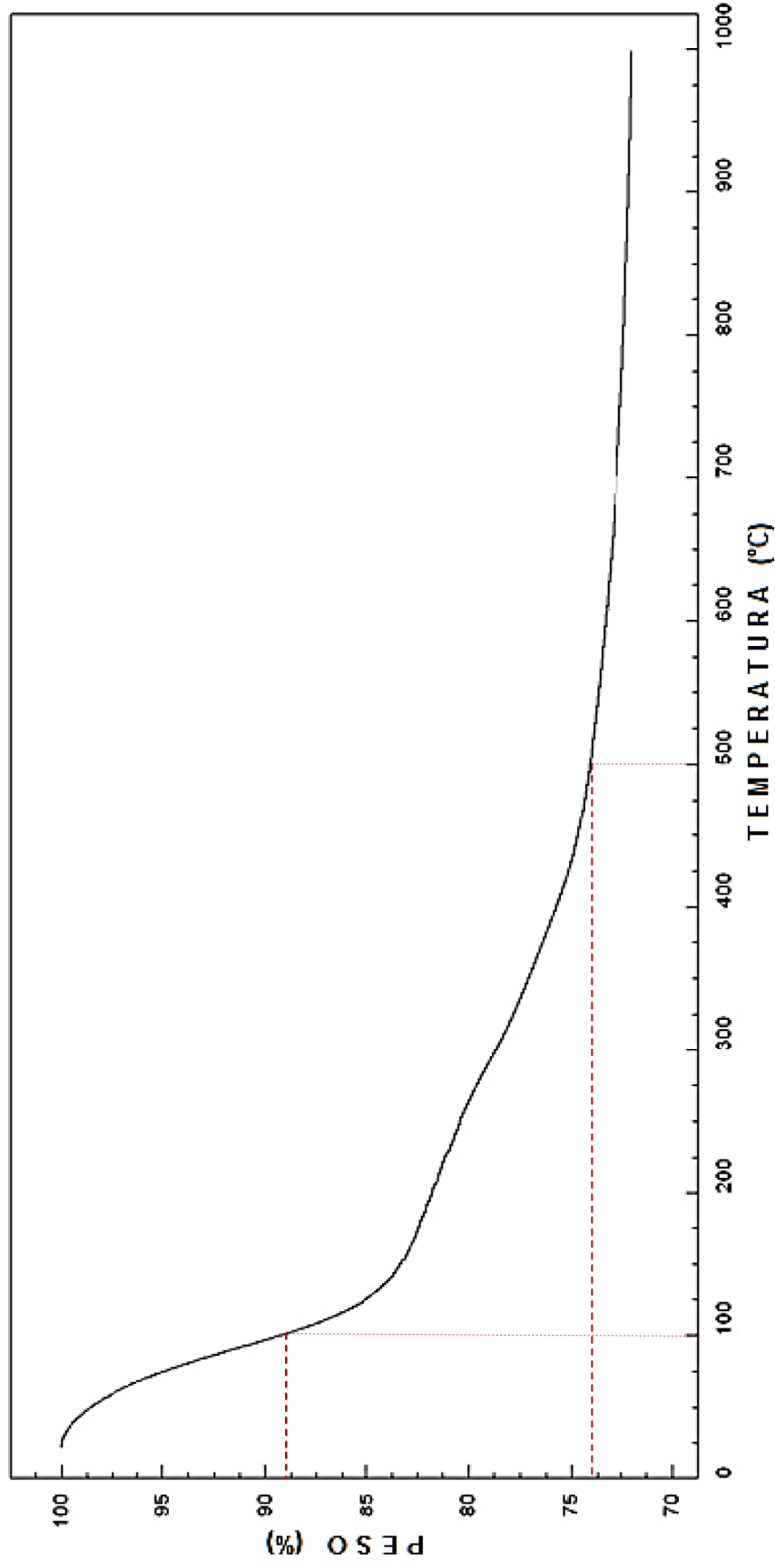
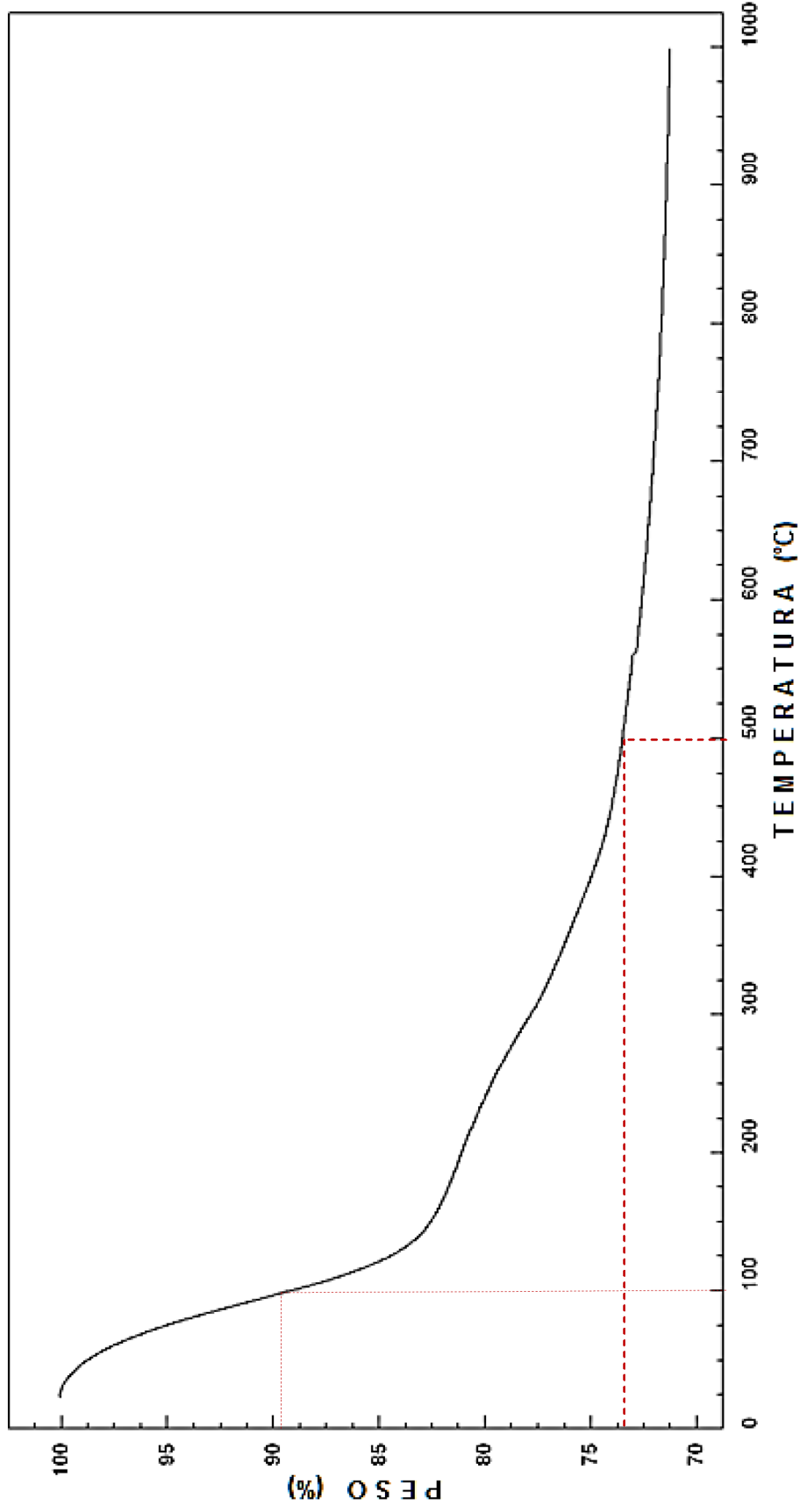


Figura 7-20.- Termograma del sistema de  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-NiO}$  llevada a  $60^\circ\text{C}$  Muestra 2



CAP. 7: CARACTERIZACIÓN EXPERIMENTAL DE CATALIZADORES

Figura 7-21.- Termograma del sistema de  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-NiO}$  llevada a  $60^\circ\text{C}$  Muestra 3

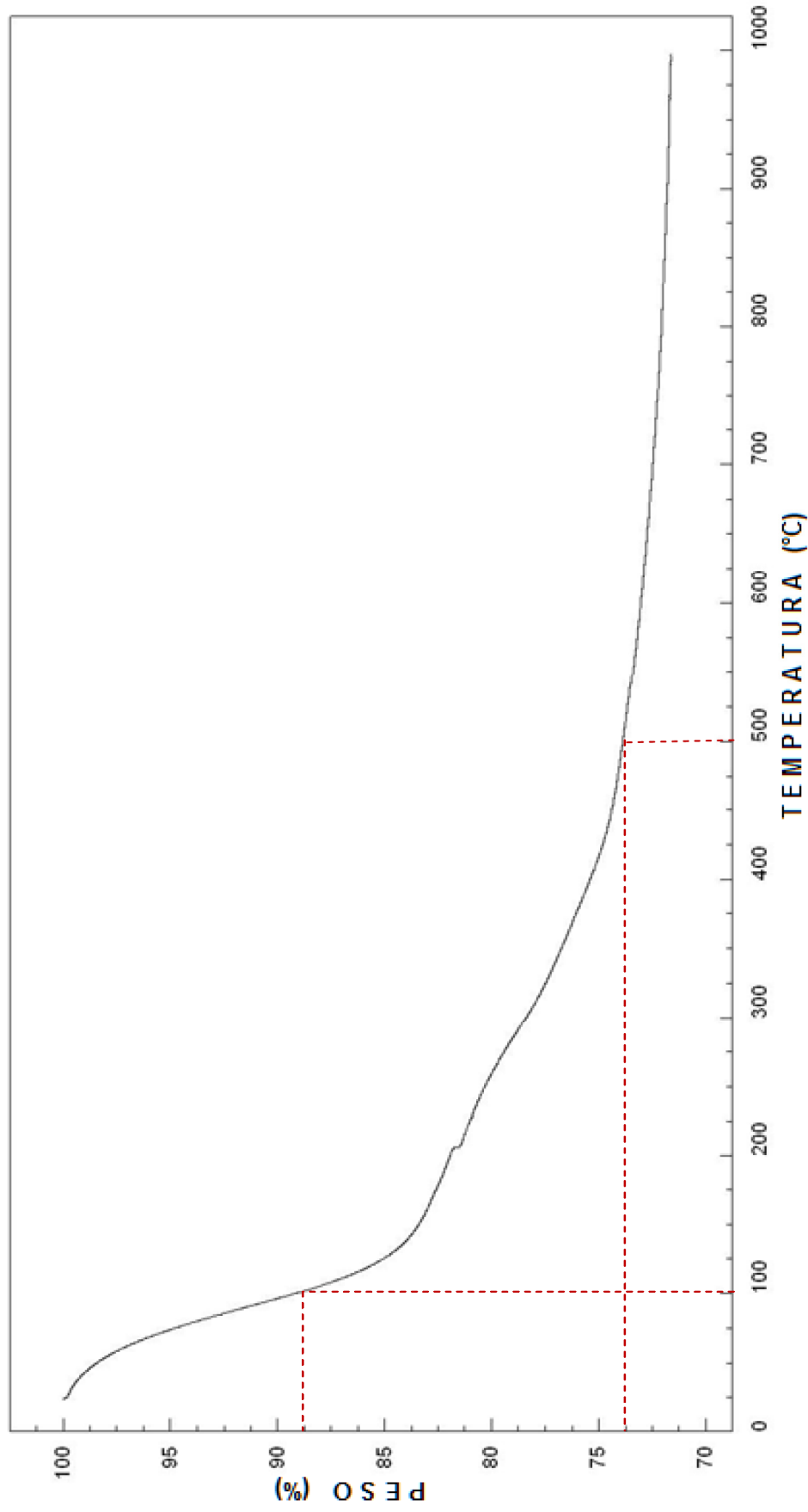


Figura 7-22.- Termograma del sistema de  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-NiO}$  llevada a  $60^\circ\text{C}$  Muestra 4

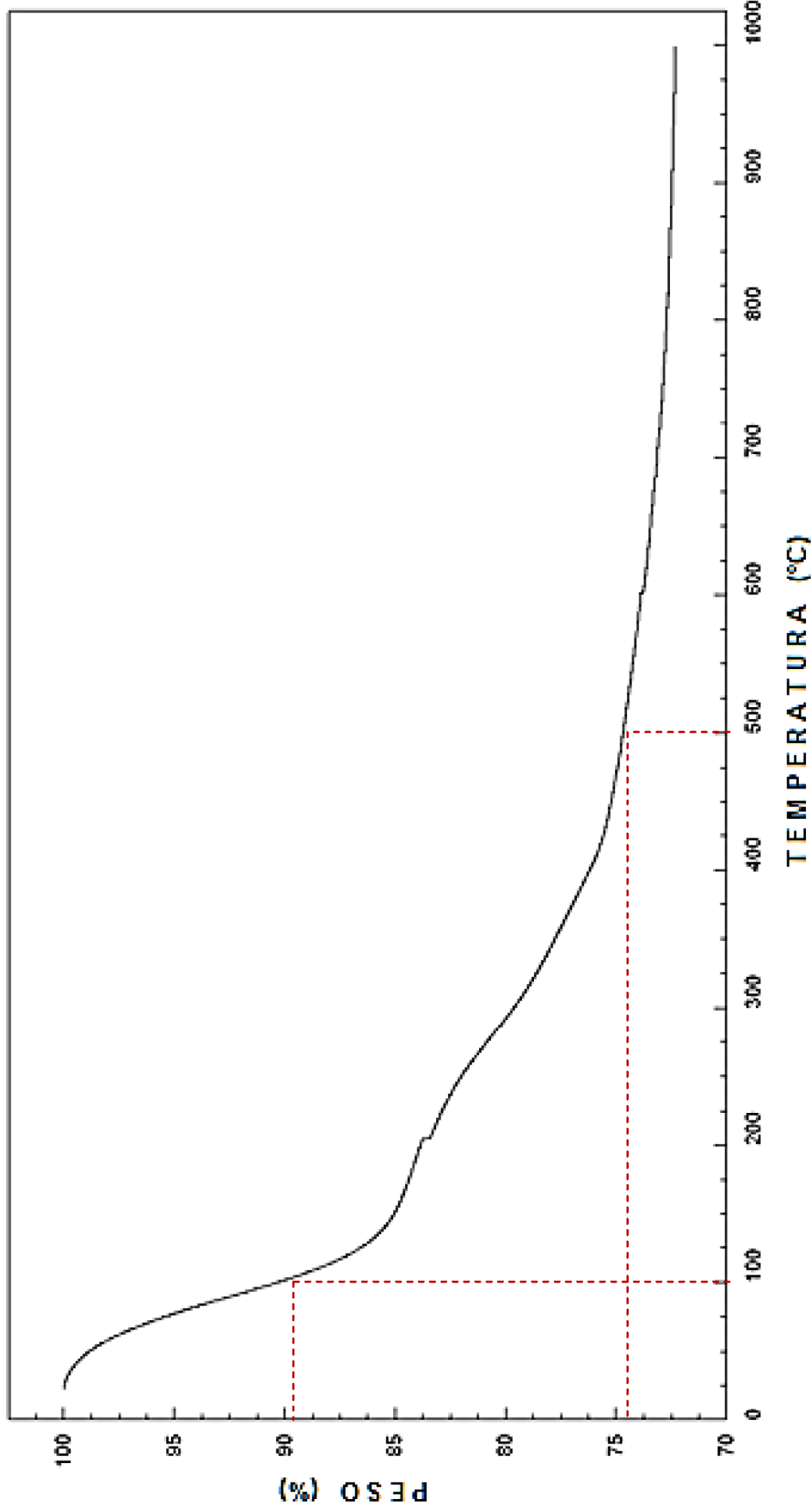
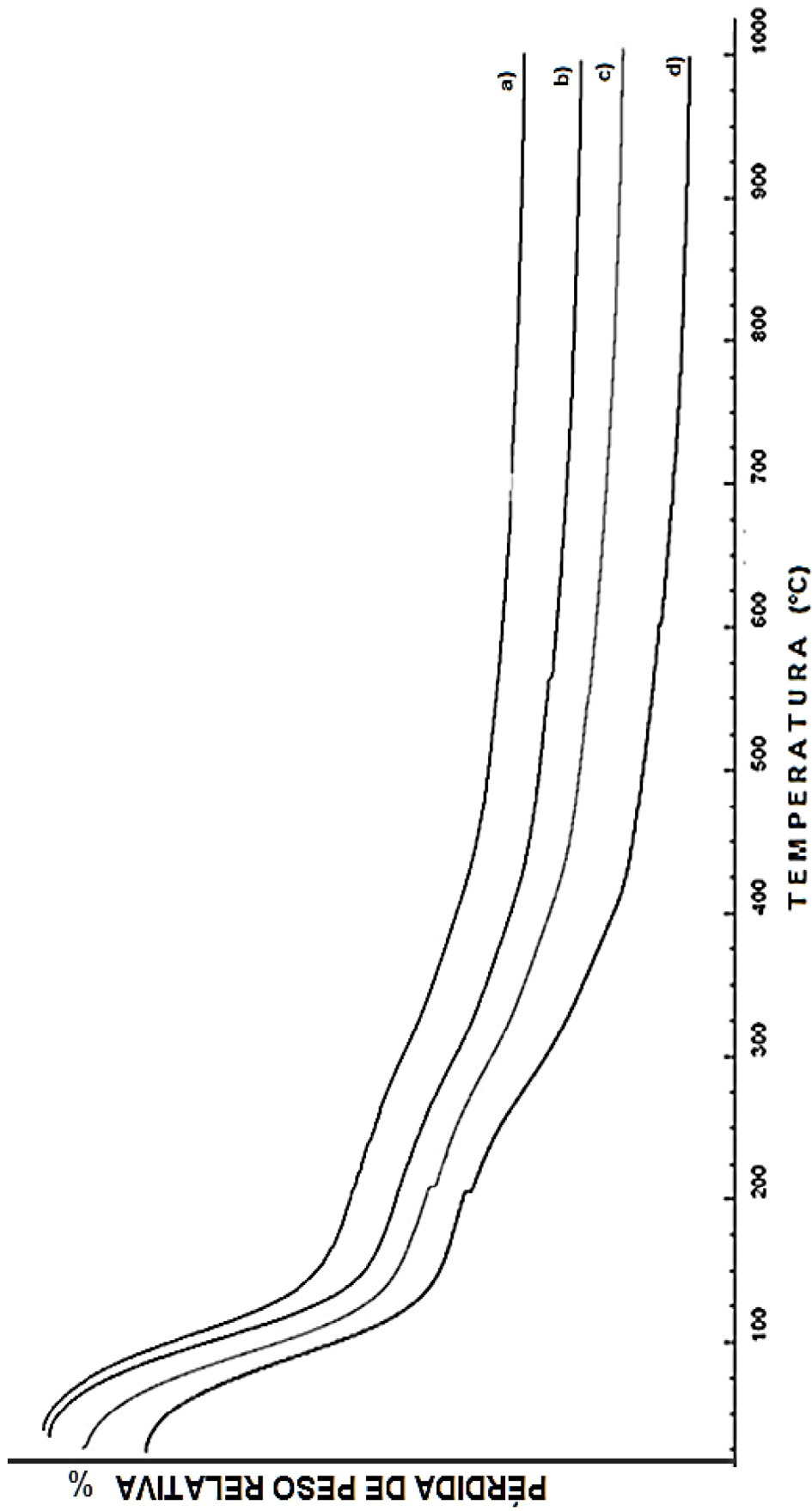




Figura 7-23.- Termograma del sistema de  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-NiO}$  de las cuatro muestras



A partir del estudio termogravimétrico se aprecian cambios mínimos en los contenidos de agua, disolvente y material orgánico.

Esto coincide con la estrategia experimental, ya que los cambios en composición de los precursores son los que influyen en la temperatura a partir de la cual se obtienen los óxidos deseados. Esto nos permite asegurar la estabilidad térmica de las cuatro muestras analizadas.

### **7.4 Área Superficial y Porosidad**

Las isothermas de adsorción de sólidos se utilizan para determinar el área superficial; si el sólido es poroso se puede determinar también la distribución del tamaño de poro. Se han reportado isothermas de adsorción utilizando diversos gases como adsorbatos; algunos de ellos son: N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, Ar, CO, CO<sub>2</sub>, etc., [89,90]. A partir de los datos de la isoterma de desorción se construyen las curvas de distribución de tamaño de poro [91, 92,93].

Las isothermas del tipo I, según la clasificación de Segal, Gregg y Sin [94] son características de sólidos microporosos. Para Gregg y Sing, la interpretación detallada de estas isothermas es controversial, porque considera al área superficial de sólidos microporosos de dudosa validez. Estos autores también argumentan que solamente se puede calcular el volumen total de microporos de una isoterma de tipo I, con una determinación de la distribución del tamaño de poro.

Las bases de la clasificación del tamaño de poro corresponden al efecto de adsorción característica que se manifiesta en la isoterma. En microporos la interacción es significativamente mayor que en poros grandes debido a la proximidad de las paredes, y la cantidad adsorbida aumenta (a una presión relativa dada) [96].

Se han reportado isothermas de adsorción-desorción con N<sub>2</sub> como adsorbato a 77K, para el SiO<sub>2</sub>, y el TiO<sub>2</sub>, y en ambos casos son isothermas de tipo I con diámetros de poro menor de 2 nm. Para el óxido mixto SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>, De Lange <sup>[97]</sup> reporta isothermas de tipo I con diámetros de poro menores que 5 nm.

#### **7.4.1 N<sub>2</sub> a 77 K como adsorbato**

En esta sección se presentan los resultados correspondientes a las áreas superficiales de sólidos que se sometieron a diferentes tratamientos térmicos. La finalidad de este estudio fue confirmar la existencia de microporos en los sólidos calcinados, y determinar cómo influye la sinterización en las propiedades superficiales de los óxidos.

Se seleccionaron las muestras 3 y 4 por su mayor contenido de TiO<sub>2</sub> y NiO. El área superficial aparente BET (S<sub>a</sub>, m<sup>2</sup>/g) se calculó usando un área de sección transversal de N<sub>2</sub>=16.2 Å.

Las isothermas de adsorción-desorción son de Tipo I, de acuerdo con la clasificación de Segal, Gregg y Sing <sup>[94]</sup>. Los resultados de área superficial están en un intervalo de 200 - 361 m<sup>2</sup>/g, correspondiendo a un diámetro de poro promedio de 2.1 – 2.51 nm. Los resultados indican que se obtuvieron materiales microporosos. Nosotros interpretamos la baja histéresis en la sección de desorción como la existencia de poros cilíndricos uniformes. Las áreas y el volumen de poro para las muestras analizadas aparecen en la Tabla 7-21 y 7-22.

## CAP. 7: CARACTERIZACIÓN EXPERIMENTAL DE CATALIZADORES

Tabla 7-21.- Área Superficial BET ( $S_a$ ) y Volumen de poro ( $V_p$ ), valores para Xerogeles de  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-NiO}$  calcinados a 200°, 400° y 600°C. Muestra 3

Muestra 3	$S_a$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$V_p$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	Diámetro de poro Prom. [nm]
200 °C	361.22	0.1998	2.2127
400 °C	273.34	0.1595	2.3346
600 °C	200.06	0.1290	2.4256

Tabla 7-22.- Área Superficial BET ( $S_a$ ) y Volumen de poro ( $V_p$ ), valores para Xerogeles de  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-NiO}$  calcinados a 200°, 400° y 600°C. Muestra 4

Muestra 4	$S_a$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$V_p$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	Diámetro de poro Prom. [nm]
200 °C	359.68	0.1968	2.1881
400 °C	291.61	0.1707	2.3414
600 °C	204.53	0.1496	2.5124



## CAP.8: ANÁLISIS Y DISCUSION DE RESULTADOS

---



En este capítulo se hace una presentación y discusión de los resultados obtenidos mediante las diferentes técnicas de análisis empleadas para el sistema preparado.

Se observa lo siguiente:

La estrategia experimental diseñada permitió después de varios intentos, utilizando diversas relaciones molares de los precursores metálicos participantes, determinar composiciones adecuadas y obtener para los cuatro sistemas soles homogéneos a una escala macroscópica, es decir, a simple vista no se aprecia una separación de fases.

Por espectroscopia de Ultravioleta Visible se logró observar el avance de la polimerización, ya que la diferencia entre los espectros entre 2 y 28 días es consecuencia de la aparición y desaparición de especies químicas durante el proceso de envejecimiento hasta la gelificación, la cual se lleva a cabo en más de 30 días a temperatura ambiente para las cuatro muestras analizadas.

Por espectroscopia FTIR se logró determinar los enlaces químicos deseados en el sistema, es decir, los enlaces Si-O-Ti y Si-O-Ni lo cual es una evidencia de la homogeneidad del sistema a escala micro, incluso esta homogeneidad prevalece aún después del tratamiento térmico ya que los enlaces se mantienen e incluso se intensifican en 200, 400 y 600°C.

Los estudios termogravimétricos confirman la estabilidad térmica de los materiales ya que los sólidos deseados se obtienen a 500°C, esto se observa en los termogramas de las cuatro muestras en las que a partir de una pérdida de peso de aproximadamente 25% se logra eliminar toda el agua, disolvente y material orgánico usados en la síntesis.

A partir de las propiedades texturales se observa que los materiales tienen un área específica considerable si lo que se desea es que este material sea utilizado como

## CAP. 8: ANÁLISIS Y DISCUSION DE RESULTADOS

un catalizador y que además su diámetro de poro promedio es reducido, razón por la cual a partir de los soles también es posible producir membranas para la separación de gases.



## CAP.9: CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS



Se logró el objetivo de esta Tesis, ya que se sintetizó y caracterizó por técnicas convencionales disponibles, el sistema polimérico  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-NiO}$ . Demostrando las bondades de proceso Sol-Gel en cuanto al ahorro considerable de energía que se logra mediante esta técnica en comparación con procesos convencionales como es la fusión, que también permitirían su preparación.

Las técnicas de caracterización empleadas logran demostrar la homogeneidad del sistema a escala molecular lo cual abre la posibilidad de que tanto la estrategia experimental diseñada como las técnicas de caracterización utilizadas abran un abanico de posibilidades en cuanto a la utilización de este material o similares, obtenidos mediante este procedimiento para su utilización en áreas de la Ingeniería Química como son la catálisis, ya que los materiales presentan una considerable área específica e incluso los materiales finales debido a su estabilidad térmica podrían ser utilizados en procesos industriales donde se requiera llevar a cabo reacciones químicas a elevada temperatura. En cuanto a procesos de separación cabe la posibilidad de que estos materiales puedan ser utilizados en películas y/o membranas favoreciendo el estudio y mejorando los procesos de separación, ya que básicamente los materiales obtenidos analizados a diversas temperaturas son estables térmicamente y mantienen una estructura microporosa.







## BIBLIOGRAFIA



- [1] Song, Hoon Sub., 2010. Thesis: "CH<sub>4</sub> Reforming for synthesis gas production over supported Ni catalysis". University of Waterloo, Ontario Canada.
- [2] Ai Qin Zhang, Rongbin Zhang, Ning Zhang, Sanguo Hong, Ming Zhang, Kinetics and Catalysis, 2010.
- [3] Marina A. Ermakova, Dmitry Y. Ermakova, Applied Catalysis A: General. Volume 245, Issue 2, 10 June 2003, pages 277-288.
- [4] Keane Mark A., Applied Catalysis A: General. Volume 271, Issue 1-2, 10 September 2004, pages 109-118.
- [5] Richard A. Couttenye, Marianela Hoz de Vila, Steven L. Suib. Journal of Catalysis Volume 233, Issue 2, 25 July 2005, pages 317-326.
- [6] K.V. Murthy, Patricia M. Patterson, Gary Jacobs, Burtron M. Davis, Mark A. Keane.; Journal of Catalysis. Volume 223, Issue 1, 1 April 2004, pages 74-86.
- [7] A. L. Lapidus, A. A. Slinkin, L. N. Rudakova, T. N. Mrshenkova, M. I. Loktev, T. S. Papko, Va. T. Eidus. Bulletin of the Academy of Sciences of the URSS, 1974, Volume 23, Issue 9, pages 1880-1884.
- [8] Mukhopadhyay, Sukanya and Jacob, KT, 1995. Metallurgical and Materials Transactions A, 26(9), pages 2311-2315.
- [9] J. Blanco y R. Linares, Catálisis: Fundamentos y aplicaciones industriales, Trillas, México (1976).
- [10] Fuentes, S. Díaz G. Catalizadores. ¿La piedra filosofal del Siglo XX? 2º ed. Ed. Fondo de Cultura Económica, México (1997).
- [11] Smith, J.M. Ingeniería de la cinética química, 6º impr. Ed. Continental. México (1997).
- [12] Haruta, M., CATTECH 6,3 (2002), 102-109.
- [13] García C.I. Síntesis y caracterización de catalizadores Pt/MgO por el proceso Sol-Gel (1991).
- [14] S. J. Thomson and G. Webb, Heterogeneous Catalysis
- [15] J. R. Anderson, Structure of metallic Catalysts.
- [16] Mendoza, E., García C. Recubrimientos por Sol-Gel sobre sustratos de acero inoxidable, revisión del estado del arte. (2007) 103.
- [17] García-Perulero I., Murcia Mascaros S. Síntesis y caracterización de materiales híbridos orgánico-inorgánico de APS/PDMS. Bol. Soc. Esp. Ceram. (2003) 389.

## BIBLIOGRAFIA

---

- [18] Morales N., Montes J. Alarcón H., Obtención de óxido de silicio por el método Sol-Gel. Revista de la facultad de Ciencias de la UNI. (2008)33.
- [19] Kalpakijan, S., Schmid, S.R, "Manufactura, ingeniería y Tecnología", Pearson educación, México (200)206.
- [20] Ehrhart, G., Cappen, B., Roobe, O., Boy, P.H., Turell, S., et al., Thin Sol. Films, 496 (2006) 227.
- [21] Srdic, V.V., Winterer, M., J. Europ. Ceram.Soc., 26 (2006).
- [22] Aguilar D., Torres-Gonzales L., Torres-Martínez L. Estudio de la cristalización de  $ZrO_2$  en el sistema Sol-Gel:  $ZrO_2-SiO_2$ . Ciencia UANL. (2003) 53.
- [23] Aguilar D.H., Torres-Gonzales L.C., Torres-M. Chem.158, (2000) 349.
- [24] Comelli, R.A., Vera, G.R., Patera, J.M., J. Catal., 96 (1995) 151.
- [25] Castro L., Reyes P. Synthesis and Characterization of Sol-Gel  $Cu-ZrO_2$  and  $Fe-ZrO_2$  Catalysts. Journal of Sol-Gel Science and Technology (2002) 159.
- [26] Haller, G.L.; Desasco, D.F. Adv. Catal. 36 (1989) 173.
- [27] Llano B., Marín J. Restrepo G. Síntesis, caracterización y evaluación fotocatalítica de óxidos mixtos Titanio-Silicio. Scientia Et Technica (2007) 319, 320.
- [28] Guozhong Cao. Nanostructures and Nanomaterial Synthesis, Properties and Applications Ed. Imperial College Press. MA, USA (2004) 82.
- [29] H. Schmidt, Journal of Non-Crystalline Solids 100 (1988) 51-64.
- [30] Brinker C. J., Scherer G.W. Sol-Gel Science. The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing Academic Press San Diego, CA (1990) xi.
- [31] H. Basch y H.B. Gray, Inorg.Chem.6 (1967) 365.
- [32] Bautista R., Ortiz C. Vera E. Influencia del tipo de sinterizado en el comportamiento anticorrosivo de recubrimientos Sol-Gel (2008) 6.
- [33] Guillen L.M., Ayuar R. Soportes de Alumina-Titania por el proceso Sol-Gel (1991) 1-4.
- [34] Nenartaviciene, g., Beganskiene, A., Tautkus, S., Jasaitis, D., Kareiva, A., Chem. Phys., 332, (2007) 225.
- [35] Hu, L., Song, H., Pan, G., Yan B., Qin R., et al., J. Lumin., 127 (2007) 371.
- [36] López, T., Ortiz E., Quintana P., Gonzales R.D., Colloids Surf. A, 300 (2007).

## BIBLIOGRAFIA

---

- [37] Pappas, G.S., Liats, P., Kartsonakis I.A., Danilidis I., Kordas G., J. Non-Crystal. Sol., 354 (2008) 755.
- [38] Téllez L., Rubio F., Peña-Alonso. Rubio J. Seguimiento por espectroscopia infrarroja (FT-IR) de la copolimerización de TEOS (tetraetilortosilicato) y PDMS (polidimetilsiloxano) en presencia de tbt (tetrabutiltitanio) Bol. Soc. Esp. Ceram. V., 43 (2004) 883, 884, 887, 888.
- [39] M.J. Velasco, J. Rubio y J.L. Oteo. Estudio por espectroscopia infrarroja de la reacción de hidrólisis y policondensación del TEOS en presencia de PDMS. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. Vol. 40 Núm. 1 Enero-Febrero (2001) 37.
- [40] Pierre A.C. Introduction to Sol-Gel Processing Kluwer Academic Publishers.USA (1998) 6.
- [41] G. Carturan, G. Facchin, V. Gottardi and G. Navazio. J. Non-Cryst. Solids. 63 (1984) 273.
- [42] Santos P.L. Método de síntesis de nuevos materiales basados en metales de transición. Revista de Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquía (2004) 57.
- [43] J.D. Mackenzie. J. Non-Cryst. Solids. 48 (1982) .
- [44] E. A. Pope, S., Sakka and L.C. Klein, Sol-Gel Science and Technology, Ceramic Transactions, Vol. 55, Weaterville, Ohio (1995).
- [45] Lambert C.K., Gonzales, R.D., Rh/SiO<sub>2</sub> catalysts prepared by Sol-Gel method. Microporous Materials, 8, (1997) 179-188.
- [46] Brenier, R., Mugnier, J., Mirica, E., Appl. Surf. Sci., 143 (1999) 85
- [47] Introduction to Fourier Transform Infrared Spectrometry. Thermo Nicolet Corporation. (2001) 2,3.
- [48] Skoog D., Holler F., Nieman T. Principios de análisis instrumental, 5° ed. Ed. McGraw-Hill. México (1989) 176.
- [49] Sekizawa K, Yano S, Eguchi K, Arai H (1998) Appl. Catal. A 169:291
- [50] Brands DS, Poels EK, Bliet A (1999) Appl. Catal. A 184:279
- [51]. Ermakova MA, Ermakov Yu D (2003) Appl. Catal A 245:277
- [52] Keane MA (2004) Appl. Catal. A 271:109
- [53] Cauqui MA Rodríguez-Izquierdo JM (1992) J Non-Cryst Solids 147/148:724
- [54] Takanishi R, Sato S, Sodesawa T, Kato M, Yoshii T (1999) Chem. Lett. 305

## BIBLIOGRAFIA

---

- [55] Barrer RM (1982) Hydrothermal chemistry of zeolites. Academic Press, London
- [56] Davis ME (2002) Nature 417:813
- [57] Méndez-Vivar, J., Mendoza-Serna, R., Gómez-Lara, J., and Gaviño, R., Journal of Sol-Gel Science and Technology 8, 235-241 (1997).
- [58] Méndez-Vivar, J., Mendoza-Serna, R., Valdez-Castro, L., Journal of Non-Crystalline Solids 288, 200 (2001).
- [59] X. Liu, C.-M.Chun, I.A. Aksay, and W-H.Shih, Ind. Eng. Chem. Res. 39, 684 (2000).
- [60] Z. Congshen, H. Lisong, G. Fuxi, and J. Zhonghong, Journal of Non-Crystalline Solids 63, 105 (1984).
- [61] Méndez-Vivar, J., Bosch, P., Lara, V.H., and Mendoza-Serna, R., Journal of Porous Materials 9, 231 (2002).
- [62] Méndez-Vivar, J. and Brinker, C.J., Journal of Sol-Gel Science and Technology 2, 393-397, (1994).
- [63] W.C. LA Course, S. Kim, Ceramic Engineering and Science Proceedings 8, 1128-1134 (1987).
- [64] F. Babonneau, "Si, O Liquid NMR and Si CP-MAS NMF Characterization of Siloxane - Oxide Materials , (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> SiO/TiO, (CH<sub>3</sub>) SiO/ZrO<sub>2</sub> in: Better Ceramics Through Chemistry VI, vol.346, A.K. 346, Cheetham, C.J. Brinker, M.L. Mecartney and C. Sanchez (Eds.), MRS Pittsburgh, PA, 1994, p. 949-960.
- [65] M. Alonso y E.J. Finn, "Física Vol. II Campos y Ondas", Fondo Educativo Interamericano, S. A., Primera edición en español, (1967), p. 792.
- [66] C. F. Bell, Principles and applications of metal chelation. (Oxford University Press, UK 1977). P.120
- [67] D. Sutton, " Espectros Electrónicos de los Complejos de los Metales de Transición", Editorial Reverte, S. A., Primera edición española, (1975), p. 119
- [68] M. Guglielmi and G. Carturan, " Precursors for Sol-Gel Preparations", Journal of Non-Crystalline Solids, 100(1988)16-30.
- [69] A. Yamamoto and S. Kambara, "Structures of the Reaction Products of Tetraalkoxytitanium with Acetylacetone and Ethyl Acetoacetate", Journal of the American Chemical Society, Vol.79 Aug. 20, (1957) 4344-4348.
- [70] G. Yi and M. Sayer, "An Acetic Acid/Water Based Sol-Gel PZT Process II: Formation of a Water Based Solution ", Journal of Sol-Gel Science and Technology, 6(1996) 75-82.

## BIBLIOGRAFIA

---

- [71] W.C. LA Course, S. Kim, "Sol-Gel Processes for Fibers and Films of Multicomponent Materials", *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, 8 (1987) 1128-1134.
- [72] Duran, C. Serna, V. Fornes, and J.M. Fernández Navarro, *J. Non- Cryst. Solids* 82, 69 (1986).
- [73] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compound*, 5<sup>th</sup> ed. (John Wiley and Sons, USA, 1997), p.356.
- [74] A. Léaustic, F. Babonneau and J. Livaqe, "Structural Investigation of the Hydrolysis-Condensation Process of Titanium Alkoxides Ti(OR), (OR= OPr<sup>i</sup>, OEt) Modified by Acetylacetone 1. Study of the Alkoxide Modification", *Chemistry of Materials*, Vol. 1, No. 2, (1989) 240-247.
- [75] C. Sánchez, F. Babonneau, S. Doeuff and A. Leauatic, "Chemical Modifications of Titanium Alkoxide Precursors", in *Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics*. Eds. J.D. Mackenzie and D.R. Ulrich, Wiley (1988), p. 77-87.
- [76] C.J. Pouchert (Ed.), *The Aldrich Lybrary of Infrared Spectra*, 3<sup>rd</sup> ed. (Aldrich Chemical, Milwaukee, WI, 1981), p.252.
- [77] T. López, J. Mendez-Vivar, T. Zamudio, and M. Villa, *Mater. Chem. Phys.* 30, 161 (1992).
- [78] C. J. Pouchert (Ed.), *The Aldrich Lybrary of Infrared Spectra*, 3<sup>rd</sup> ed. (Aldrich Chemical, Milwaukee, WI, 1981), p.246.
- [79] X. Liu, C.-M. Chun, I.A. Aksay, and W-H.Shih, *Ind. Eng. Chem. Res.* 39, 684 (2000).
- [80] J. Méndez-Vivar, J., Bosch, P., Lara, V.H., and Mendoza-Serna, R., *Journal of Porous Materials* 9, 23 (2002).
- [81] J. Méndez-Vivar, J., Mendoza-Serna, R., Valdez-Castro, L., *Journal of Non-Crystalline Solids* 288, 200 (2001)
- [82] J. Mendez-Vivar, P. Bosch, V.H. Lara, R. Mendoza Serna, *Journal of Sol-gel Science and Technology* 25, 249-254, 2002.
- [83] A. Pirson, A. Mohsine, P. Marchot, B. Michaux, O. Van Cantfort and J. P. Pirard, "Synthesis of SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> Xerogels by Sol-Gel Process", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*,(1995) 179-185.
- [84] T. Hayashi, T. Yamada, H. Saito, "Preparation of titania -silica glasses by the gel method", *Journal of Materials Science*, 18(1983) 3137-3142.
- [85] C. Ji-Jian and W. Doug-Wei,"Structural Transformation of the TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> System Gel during Heat-Treatment", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 100(1988) 288-291.

## BIBLIOGRAFIA

---

- [86] A. Duran, C. Serna, V. Fornes and J.M. Fernandez Navarro, "Structural Considerations about SiO<sub>2</sub> Glasses prepared- by Sol-Gel", Journal of Non-Crystalline Solids, 82(1986) 69-77
- [87] M. Ramirez-del-Solar, N. de la Rosa-Fox, L. Esquivias, and J. Zarzycki, " Effect of the Method of Preparation on the Texture of TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> Gels " , Journal of Non-Crystalline Solids, 121(1990) 84-89.
- [88] P. F. James, "The Gel to Glass Transition: Chemical and Microstructural Evolution", Journal of Non-Crystalline Solids, 100 (1988) 93-114.
- [89] S. Brunauer, P.H. Emmet and E. Teller, "Adsorption of Gases in Multimolecular Layers", Journal of the American Chemical Society, Vol. 60, Feb. (1938) 309-319.
- [90] J. Koresh and. Soffer, "Study of Molecular Sieve Carbons, Part 1 . - Pore Structure, Gradual Pore Opening and Mechanism of Molecular Sieving", Journal of Chemical Society Faraday Transactions I, 76(1980) 2457-2471.
- [91] A.F.M. Leenaars, K. Keiser, A. J. Burggraaf, "The preparation and characterization of alumina membranes with ultra- fine pores, Part 1. Micro structural investigations on non-supported membranes", Journal of Materials Science, 19 (1984) 1077-1088.
- [92] S. Brunauer, R.S.H. Mikhail and E.E. Bodor, "Pore Structure Analysis without a Pore Shape Model", Journal of Colloid and Interface Science, 24(1967) 451-463.
- [93] Quantachrome Corporation, Autosorb 1, Gas Sorption Systems, Manual 5/97, AS-1, P/N 05061, p.11-8.
- [94] D. Segal, "Chemical synthesis of advanced ceramic materials", Chemistry of Solid State Materials 1, Eds. A.R. West and H. Baxter, Cambridge University Press, (1989), p.149.
- [95] R.J.R. Uhlhorn, K. Keiser and A.J. Burggraaf, "Gas transport and separation with ceramic membranes Part II. Synthesis and separation properties of microporous membranes" Journal of Membrane Science, 66(1992) 271-287.
- [96] S.J. Gregg and K.S.W. Sing, " Adsorption, Surface Area and Porosity", Second Edition, Academic Press Inc.(1982),p. 25
- [97] O. Glatter, "Data Evaluation in Small Angle Scattering: Calculation of the Radial Electron Density Distribution by Means of Indirect Fourier Transformation", Acta Physica Austriaca, 47(1977) 83-102.



## LISTA DE TABLAS



<i>Número</i>	<i>Página</i>
1. Propiedades físicas de los catalizadores.....	1-8
2. Propiedades químicas de los catalizadores.....	1-9
3. Propiedades catalíticas.....	1-10
4. Ejemplos de materiales usados como catalizadores y su uso en la industria.....	1-12
5. Comparación entre catalizadores homogéneos y heterogéneos.....	1-13
6. Propiedades físicas de los Tetraalkoxysilanos.....	2-34
7. Propiedades físicas de los Organoalkoxysilanos.....	2-34
8. Características de transiciones electrónicas entre orbitales $\sigma$ , $\pi$ y $n$ .....	3-49
9. Cantidades de Níquel y Titanio adicionadas a los Soles..	6-65
10. Tiempos de gelación para las muestras de los Soles con diferente concentración.....	6-67
11. Determinación de la presencia de sustancias por espectroscopia UV-Vis para las cuatro muestras de sol de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-NiO}$ después de 2 días de preparación.....	7-86
12. Asignación de bandas de la espectroscopia FTIR para la muestra 1 en sol y en polvo del sistema polimérico de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-NiO}$ .....	7-89
13. Asignación de bandas de la espectroscopia FTIR para la muestra 2 en sol y en polvo del sistema polimérico de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-NiO}$ .....	7-92
14. Asignación de bandas de la espectroscopia FTIR para la muestra 3 en sol y en polvo del sistema polimérico de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-NiO}$ .....	7-95

## LISTA DE TABLAS

---

15. Asignación de bandas de la espectroscopia FTIR para la muestra 4 en sol y en polvo del sistema polimérico de SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-NiO.....7-98
16. Asignación de bandas de la espectroscopia FT-IR para la muestra 1 del sistema polimérico de SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-NiO llevado a 200°, 400° y 600° .....7-101
17. Asignación de bandas de la espectroscopia FT-IR para la muestra 2 del sistema polimérico de SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-NiO llevado a 200°, 400° y 600° .....7-104
18. Asignación de bandas de la espectroscopia FT-IR para la muestra 3 del sistema polimérico de SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-NiO llevado a 200°, 400° y 600° .....7-107
19. Asignación de bandas de la espectroscopia FT-IR para la muestra 4 del sistema polimérico de SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-NiO llevado a 200°, 400° y 600° .....7-110
20. Resultados de TGA para el Xerogel de la muestra 4 del sistema polimérico de SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-NiO calcinado a 200°, 400° y 600°C .....7-111
- 21.- Área Superficial BET (Sa) y Volumen de poro (Vp), valores para Xerogeles de SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-NiO calcinados a 200°, 400° y 600°C. Muestra 3 .....7-119
- 22.- Área Superficial BET (Sa) y Volumen de poro (Vp), valores para Xerogeles de SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-NiO calcinados a 200°, 400° y 600°C. Muestra 4 .....7-119





## LISTA DE FIGURAS



### IMAGENES

1. Proceso Sol-Gel.....2-25
2. Reacciones que ocurren durante el método Sol-Gel.....2-30
3. Las clases de transiciones en moléculas, causadas por absorción de radiación de diversas regiones del espectro electromagnético.....3-42
4. Espectrofotómetro por transformada de Fourier .....3-51
5. Tipos de isotermas de adsorción .....3-56
6. Preparación del Sol de Si, Sol Stock y Sol A2 .....6-63
7. acacH enlazado al Ti como ligante monodentado y como ligante bidentado quelado .....7-80

### FOTOGRAFIAS

1. Sistema de reacción para la síntesis de materiales por Sol-Gel.....5-62
2. Sol A2 .....5-62
3. Sistema de reacción .....6-64
4. Sol A2 filtrado .....6-64
5. Sol de SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-NiO.....6-65
6. Muestras para caracterización y gelificación .....6-65
7. Muestras de Soles recién preparados .....6-66
8. Equipo para espectros UV-Vis Perkin Elmer lambda 10..6-66
9. Equipo FT-IR, Varian 640/IR .....6-66
10. Muestra en fase gel .....6-67
11. Muestras en diferente avance de reacción .....6-67
12. Muestras geladas .....6-68
13. Muestras geladas, eliminando el exceso de componentes.....6-68

## LISTA DE FIGURAS

---

14. Secado de las muestras a 60°C .....	6-69
15. Xerogeles de las cuatro muestras.....	6-69
16. Sol de SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> -NiO (Muestra 1).....	6-70
17. Gel de SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> -NiO (Muestra 1).....	6-70
18. Xerogel de SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> -NiO (Muestra 1) .....	6-70
19. Muestra 1 del sistema SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> -NiO: a) Xerogel, b) Xerogel triturado.....	6-70
20. Sol de SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> -NiO (Muestra 2).....	6-71
21. Gel de SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> -NiO (Muestra 2).....	6-71
22. Xerogel de SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> -NiO (Muestra 2) .....	6-71
23. Muestra 2 del sistema SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> -NiO: a) Xerogel, b) Xerogel triturado.....	6-71
24. Sol de SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> -NiO (Muestra 3).....	6-72
25. Gel de SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> -NiO (Muestra 3).....	6-72
26. Xerogel de SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> -NiO (Muestra 3) .....	6-72
27. Muestra 3 del sistema SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> -NiO: a) Xerogel, b) Xerogel triturado.....	6-72
28. Sol de SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> -NiO (Muestra 4).....	6-73
29. Gel de SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> -NiO (Muestra 4).....	6-73
30. Xerogel de SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> -NiO (Muestra 4) .....	6-73
31. Muestra 4 del sistema SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> -NiO: a) Xerogel, b) Xerogel triturado.....	6-73
32. Calcificación del sistema de SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> -NiO a 200°, 400° y 600°C .....	6-74
33.-Equipo FT-IR, Varian 640/IR .....	6-74
34.-Equipo TGA-i 1500 .....	6-76
35.-Muestra de SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> -NiO para calcinar a 1000°C.....	6-76
36.- Equipo BEL-JAPAN .....	6-77
37.- Analizador Bel Sorp Mini II .....	6-77

## LISTA DE FIGURAS

---

### Número

1. Espectro de UV-Vis Sol de  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-NiO}$  después de 2 días Muestra 1.....7-81
2. Espectro de UV-Vis Sol de  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-NiO}$  después de 28 días Muestra 1.....7-81
3. Espectro de UV-Vis Sol de  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-NiO}$  después de 2 días Muestra 2.....7-82
4. Espectro de UV-Vis Sol de  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-NiO}$  después de 28 días Muestra 2.....7-82
5. Espectro de UV-Vis Sol de  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-NiO}$  después de 2 días Muestra 3.....7-83
6. Espectro de UV-Vis Sol de  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-NiO}$  después de 28 días Muestra 3.....7-83
7. Espectro de UV-Vis Sol de  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-NiO}$  después de 2 días Muestra 4.....7-84
8. Espectro de UV-Vis Sol de  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-NiO}$  después de 28 días Muestra 4.....7-84
9. Espectro de UV-Vis de las cuatro muestras de sol de  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-NiO}$  después de 2 días.....7-85
10. Espectro de UV-Vis de las cuatro muestras de sol de  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-NiO}$  después de 28 días .....7-85
11. Espectros FTIR del sistema de  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-NiO}$  Muestra 1.....7-87
12. Espectro FTIR del sistema de  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-NiO}$  Muestra 2.....7-90
13. Espectros FT-IR del sistema de  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-NiO}$  Muestra 3.....7-93
14. Espectros FT-IR del sistema de  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-NiO}$  Muestra 4.....7-96

## LISTA DE FIGURAS

---

15. Espectros FTIR del sistema polimérico de  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-NiO}$  llevado a  $200^\circ$ ,  $400^\circ$  y  $600^\circ\text{C}$  de la Muestra 1.....7-99
16. .- Espectros FTIR del sistema polimérico de  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-NiO}$  llevado a  $200^\circ$ ,  $400^\circ$  y  $600^\circ\text{C}$  de la Muestra 2.....7-102
17. Espectros FTIR del sistema polimérico de  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-NiO}$  llevado a  $200^\circ$ ,  $400^\circ$  y  $600^\circ\text{C}$  de la Muestra 3.....7-105
18. Espectros FTIR del sistema polimérico de  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-NiO}$  llevado a  $200^\circ$ ,  $400^\circ$  y  $600^\circ\text{C}$  de la Muestra 4.....7-108
19. Termograma del sistema de  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-NiO}$  llevado a  $60^\circ\text{C}$  Muestra 1.....7-112
20. Termograma del sistema de  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-NiO}$  llevado a  $60^\circ\text{C}$  Muestra 2.....7-113
21. Termograma del sistema de  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-NiO}$  llevado a  $60^\circ\text{C}$  Muestra 3.....7-114
22. Termograma del sistema de  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-NiO}$  llevado a  $60^\circ\text{C}$  Muestra 4.....7-115
23. Termograma del sistema de  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-NiO}$  de las cuatro muestras.....7-116



## GLOSARIO

---



**Absorción.** Es el proceso por el cual dicha radiación es captada por la materia.

**Adsorbato.** Sustancia adsorbida en la superficie de un adsorbente: el adsorbato se adhiere sobre la superficie del adsorbente por un proceso de adsorción.

**Adsorción.** Es un proceso por el cual átomos, iones o moléculas son atrapados o retenidos en la superficie de un material

**Alcóxido.** Son aquellos compuestos del tipo **ROM**, siendo **R** un grupo alquilo, **O** un átomo de oxígeno y **M** un ion metálico u otro tipo de catión.

**Catálisis.** Es el proceso por el cual se aumenta la velocidad de una reacción química, debido a la participación de una sustancia llamada catalizador y las que desactivan la catálisis son denominados inhibidores.

**Coloide.** Es un sistema formado por dos o más fases, principalmente: una continua, normalmente fluida, y otra dispersa en forma de partículas; por lo general sólidas. La fase dispersa es la que se halla en menor proporción. Normalmente la fase continua es un líquido, pero pueden encontrarse coloides cuyos componentes se encuentran en otros estados de agregación.

**Compositos.** Son materiales sintéticos que están mezclados heterogéneamente y que forman un compuesto. Están compuestos por moléculas de elementos variados.

**Disolución.** Mezcla homogénea de dos o más sustancias que forman una única fase: las disoluciones más usuales se obtienen disolviendo un sólido en un líquido.

**Espectroscopia.** Es el estudio de la interacción entre la radiación electromagnética y la materia, con absorción o emisión de energía radiante.

## GLOSARIO

---

**Homogeneidad.** La mezcla en la que los distintos elementos que la componen están totalmente interrelacionados entre sí y no se distinguen unos de otros

**Isotermas de adsorción.** Describe el equilibrio de la adsorción de un material en una superficie a temperatura constante. Representa la cantidad de material unido a la superficie (el adsorbato) como una función del material presente en la fase gas o en la disolución.

**Polimerización.** Es un proceso químico por el que los reactivos, monómeros (compuestos de bajo peso molecular) se agrupan químicamente entre sí, dando lugar a una molécula de gran peso, llamada polímero, o bien una cadena lineal o una macromolécula tridimensional.

**Precursor.** Es una sustancia indispensable o necesaria para producir otra mediante una reacción química. Son los compuestos químicos que constituyen una primera etapa en un proceso químico y que actúan como sustrato en las etapas posteriores.

**Xerogel.** Red polimérica sin ningún líquido en su interior.



## NOMENCLATURA Y SIMBOLOS



<b>A</b>	Absorbancia
<b>AcacH</b>	2,4- pentanodiona Acetilacetona
<b><math>\epsilon</math></b>	Porosidad
<b>EtOH</b>	Etanol
<b>FT-IR</b>	Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier
<b>M</b>	Peso molecular
<b>N<sub>2</sub></b>	Nitrógeno
<b>nm</b>	Nanómetros
<b>p</b>	Presión
<b>T</b>	Temperatura
<b>Si (OEt)<sub>4</sub></b>	TEOSTetraetoxido de Silicio
<b>R</b>	Radio de poro
<b>R</b>	Constante de los gases
<b>NiO</b>	Oxido de Níquel
<b>SiO<sub>2</sub></b>	Dióxido de Silicio
<b>TiO<sub>2</sub></b>	Dióxido de Titanio
<b>Ti (OPr)<sub>4</sub></b>	Isopropoxido de Titanio
<b>u. a.</b>	Unidades Arbitrarias
<b>UV-Vis</b>	Espectroscopia Ultra visible







# APÉNDICE

---



## A APÉNDICE: MATERIAS PRIMAS



## A APÉNDICE: MATERIAS PRIMAS

---

A continuación se presenta una lista de materias primas empleadas para el desarrollo de este trabajo.

### **Tetraethyl-Ortosilicato (TEOS) 98%**

Formula  $\text{CH}_3\text{H}_2\text{OSiO}_4$

Peso Molecular 208.33gr

Densidad 0.933 gr/ml

### **Ácido Clorhídrico a 1M**

Formula HCl

Peso Molecular 36.5gr

Densidad 1.92gr/ml

### **Etanol Desnaturalizado-Anhidro (EtOH)**

Formula  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$

Peso Molecular 46.1gr

Densidad 0.7911gr/ml

### **Agua Desmineralizada**

Formula  $\text{H}_2\text{O}$

Peso Molecular 18gr

Densidad 1gr/ml

### **Caolín**

Formula  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$

Densidad 2.6gr/ml

### **Titanio 98%**

Formula  $\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$

Peso Molecular 284.26gr

Densidad 1.033gr/ml

### **Acetilacetona (acacH)**

Formula  $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$

Peso Molecular 100.1gr

### **Níquel 95%**

Formula  $(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)_2\text{Ni}$

Peso Molecular 256.91gr

### **Material**

Matraz de tres bocas

Tapones para el matraz

Soporte universal

Pinzas de tres dedos

Agitador magnético

Pipeta Graduada

Probeta Graduada

Embudo



# B APÉNDICE

---

## B APÉNDICE: EQUIPO



## B APÉNDICE: EQUIPO

---

### **Equipo**

Reóstato

Canastilla

Parrilla eléctrica con agitación

Balanza Analítica

Estufa

### **Equipo para caracterización**

#### ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA VISIBLE (UV-Vis)

Los espectros de UV-Vis se obtuvieron en un Espectrofotómetro Perkin Elmer Lambda 10 en un intervalo de 200-400 nm usando celdas de cuarzo.

#### ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

Se utilizó un Espectrofotómetro Varian 640-IR usando placas de platino.

#### ANÁLISIS TERMOGAVIMETRICO

Los estudios se realizaron en un equipo TGA-i 1500 usando 10 mg de muestra utilizando aire seco, la temperatura inicial de 25°C y la temperatura final de 1000°C, la velocidad de calentamiento de 10°C y la frecuencia de muestreo de 1.

#### AREA SUPERFICIAL Y POROSIDAD

Las propiedades texturales de adsorción-desorción de las muestras calcinadas a 200°C, 400°C y 600°C fueron obtenidas en el analizador Bel Sorp Mini II y el desgasificador: Bell Prep II, el equipo utilizado es de la marca BEL-JAPAN.





## C APÉNDICE: CALCULOS

---

## C APÉNDICE: CÁLCULOS



## C APÉNDICE: CALCULOS

A continuación se presentan los cálculos empleados para el desarrollo de este trabajo.

	Volumen (ml)	Densidad (gr/ml)
<b>TEOS</b>	60	0.933
<b>EtOH</b>	60	0.7911
<b>H<sub>2</sub>O</b>	4.7	1
<b>HCl</b>	0.19	1.92

$$60\text{ml Si(OEt)}_4 \left( 0.933 \frac{\text{gr Si(OEt)}_4}{\text{ml Si(OEt)}_4} \right) \left( \frac{1\text{mol Si(OEt)}_4}{208\text{gr Si(OEt)}_4} \right)$$

$$= 0.2691 \text{ mol de TEOS}$$

$$60 \text{ ml EtOH} \left( 0.7911 \frac{\text{gr EtOH}}{\text{ml EtOH}} \right) \left( \frac{1 \text{ mol EtOH}}{46 \text{ gr EtOH}} \right)$$

$$= 1.031 \text{ mol de EtOH}$$

$$4.7\text{ml H}_2\text{O} \left( 1 \frac{\text{gr H}_2\text{O}}{\text{ml H}_2\text{O}} \right) \left( \frac{1 \text{ mol H}_2\text{O}}{\text{gr H}_2\text{O}} \right) = 0.2611 \text{ mol de H}_2\text{O}$$

$$0.19\text{ml HCl} \left( \frac{1 \text{ mol HCl}}{1000\text{ml HCl}} \right) = 1.94 \times 10^{-4} \text{ mol de HCl}$$

## C APÉNDICE: CALCULOS

Sistema Relación

Si(OEt) <sub>4</sub> :	EtOH:	H <sub>2</sub> O:	HCl	TEOS:	EtOH:	H <sub>2</sub> O:	HCl
<b>0.2691:</b>	1.	0.2611:	1.94x10-4	<b>60:</b>	60:	4.7:	0.11
	031:			<b>0.2691:</b>	1.031:	0.2611:	1.94x10-4
:	3.831:	0.9702:	7.0605x10-	<b>1:</b>	3.831:	2.3:	0.624
			4				
<b>1:</b>	3.831:	2.3:	0.624				

$$\frac{2.31}{1(0.2611)} = 0.621 \text{ mol}$$

$$\text{Peso Molecular} = \frac{\text{Masa}}{\text{Moles}}$$

$$18 \frac{\text{gr}}{\text{mol}} (0.621 \text{ mol}) = 11.189 \text{ gr}$$

$$\rho = \frac{11.189 \text{ gr}}{1 \text{ gr/ml}} = 11.189 \text{ ml}$$

$$\frac{0.624}{1(0.2611)} = 0.167 \text{ mol}$$

$$36.5 \frac{\text{gr}}{\text{ml}} (0.167 \text{ mol}) = 6.129 \text{ gr de HCl} \rightarrow \text{masa}$$

$$V = \frac{6.129 \text{ gr}}{1.92 \text{ gr/mol}} = 3.192 \text{ ml}$$

$$3.192 \text{ ml} - 0.19 \text{ ml} = 3 \text{ ml de HCl}$$

$$90 \text{ ml TEOS} \rightarrow 168.9 \text{ ml Sol} - A2$$

$$13.4 \text{ ml TEOS} \rightarrow \frac{50.3}{2} = 25.15 \text{ ml Sol} - A2$$

$$13.4 \text{ ml TEOS} \left( \frac{0.933 \text{ gr/ml}}{208.33 \text{ gr/mol}} \right) = 0.06 \text{ mol} \left( 208.33 \frac{\text{gr}}{\text{mol}} \right)$$

$$= 12.5019 \text{ gr de TEOS}$$

$$0.06 \text{ mol TEOS} \left( \frac{60 \frac{\text{gr}}{\text{mol}} \text{ SiO}_2}{208.33 \frac{\text{gr}}{\text{mol}} \text{ TEOS}} \right) = 0.01728 \text{ mol} \left( 60 \frac{\text{gr}}{\text{mol}} \right)$$

$$= 1.0368 \text{ gr de SiO}_2$$

## C APÉNDICE: CALCULOS

---

1.0368gr de  $SiO_2$  → 90%

0.09216gr de  $TiO_2$  ← 8%

0.02304 gr de  $NiO$  ← 2%

$$0.09216gr \text{ de } TiO_2 \left( \frac{284.26 \text{ gr/ml } Ti(OPr^i)_4}{79.867 \text{ gr/ml } TiO_2} \right)$$
$$= \frac{0.328012gr \text{ de } Ti(OPr^i)_4}{1.033 \text{ gr/ml}} = 0.3175ml \text{ } Ti(OPr^i)_4$$

$$\frac{0.09216gr \text{ de } TiO_2}{79.867 \text{ gr/ml } TiO_2} = 0.01153mol \text{ de } TiO_2$$

→ 0.002307mol de *acacH*

$TiO_2$  : *acacH*

1 : 2

$$\frac{0.002307mol \text{ de } acacH (100.1 \text{ gr / mol de } acacH)}{0.973 \text{ gr/ml}}$$

= 0.2373ml de *acacH*

$$0.02304gr \text{ de } NiO \left( \frac{256.91 \text{ gr/ml}}{74.6928 \text{ gr/ml}} \right) = 0.07924gr \text{ de } Ni(C_5H_8O_2)$$

25.15 ml de Sol – A2



# DAPÉNDICE

---

## D APÉNDICE: TRABAJOS EN CONGRESOS





## SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL SISTEMA SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-NiO OBTENIDO POR EL PROCESO SOL-GEL

Atenea Josefina Chong Santiago<sup>a</sup>, Maritza Fernández Cruz<sup>a</sup>, Lucila Valdez Castro<sup>b</sup>, Dominga Ortiz Bautista<sup>a</sup>, Roberto Mendoza Serna<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Carrera de Ingeniería Química, Facultad de Estudios Superiores Zaragoza, UNAM, México, Batallón 5 Mayo s/n esq. Prol. Plutarco Elías Calles, Col. Ejercito de Oriente, México, D.F., CP 09230, México.

<sup>b</sup> Departamento de Ingeniería en Biotecnología, Universidad Politécnica de Puebla, Tercer carril del Ejido Serrano, San Mateo Cuanala s/n, Juan C. Bonilla, Puebla, Pue., CP 72640, Puebla, México.

### Resumen

En este trabajo se desarrollo una estrategia experimental para sintetizar soles homogéneos del sistema polimérico SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-NiO a partir de un proceso estándar de preparación de hidrólisis y polimerización de compuestos metal-orgánicos. Puesto que el átomo metálico del Ti tiene número de coordinación mayor que 4, el alcóxido precursor fue quelado con acetilacetona para satisfacer su número de coordinación y evitar la formación de precipitados. Los soles recién preparados fueron caracterizados por espectroscopía FTIR para confirmar la quelación del Ti y la existencia de los enlaces Si—O—Ni y Si—O—Ti, y por espectroscopía UV-Vis para apreciar el avance de la polimerización.

*Palabras clave:* Síntesis, Sol-Gel, SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-NiO.

### Introducción

El proceso sol-gel es la síntesis de una red de óxido mediante polimerización de precursores moleculares en disolución. Dos características que hacen atractivo éste proceso son la posibilidad de conformar materiales únicos por polimerización de un compuesto metalorgánico, y la baja temperatura requerida durante el proceso. Catalizadores de Ni son de interés en una gran cantidad de procesos tales como: la oxidación parcial del CH<sub>4</sub> [1]. Al incluir el NiO a una matriz de SiO<sub>2</sub> sus propiedades catalíticas han sido evaluadas en la hidrogenación del benceno [2,3], en reacciones de hidrohlogenación [4], la descomposición de CH<sub>4</sub> para producir CO libre de hidrogeno [5], y para la hidrodeclorinación del 1,3-diclorobenceno y en la hidrodebrominación del 1,3-dibromobenceno [6]. Otros autores han observado que la actividad catalítica aumenta cuando se agrega un tercer componente como es el caso del Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la reacción de dimerización del C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> [7], también para evaluar el equilibrio de fases y la energía libre de Gibbs cuando el tercer componente es CaO [8]. Lo anterior justifica la incorporación de un tercer componente como puede ser el TiO<sub>2</sub> ya que abre amplias posibilidades para su utilización en procesos que contempla la Ingeniería Química.

### Metodología

El proceso sol-gel más común se basa en la hidrólisis y condensación de precursores metálicos en disolventes alcohólicos y permite la preparación de sistemas poliméricos multicomponentes. En este trabajo los soles se prepararon a partir de los precursores: Si(OEt)<sub>4</sub>, Ti(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, y (C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Ni. El sol de Si fue preparado por un proceso de catálisis ácida de dos pasos, el precursor de Ti fue quelado con acetilacetona (acacH) y el precursor de Ni se disolvió el EtOH previo a la adición del sol formado por el Si-Ti. La fase experimental se presenta en la Figura 1.

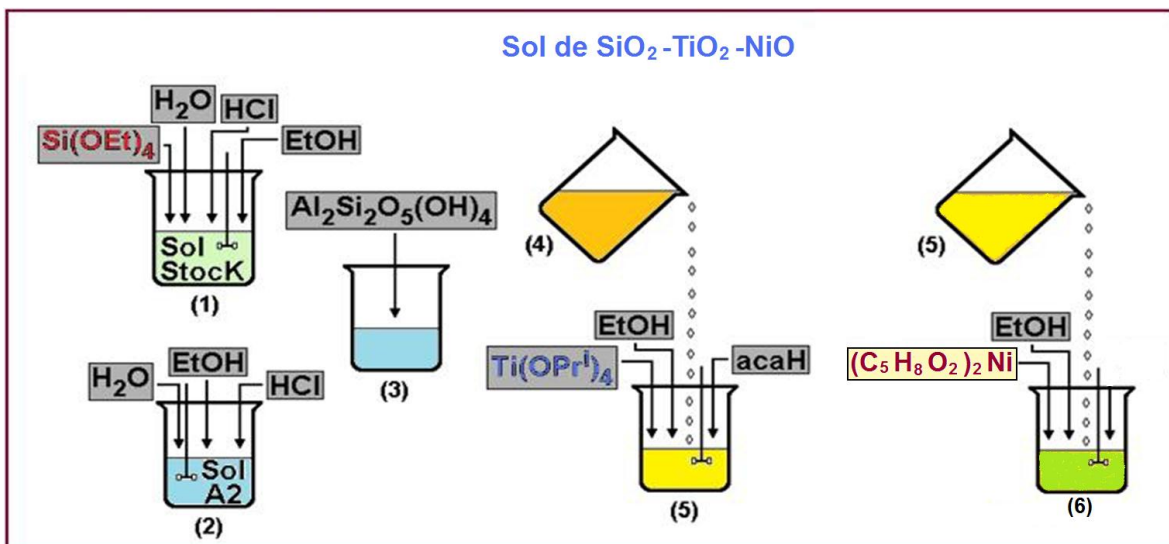


Figura 1. Estrategia experimental.

## Resultados

En la Figura 2 se observan el sol homogéneo recién preparado y el correspondiente gel obtenido después de 15 días a temperatura ambiente. En las Figura 3 se muestran los espectros de FTIR del sol precursor de Si y del sol de SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-NiO obtenidos en un Espectrofotómetro Varian 640-IR. La quelación del Ti correspondiente al enlace COO—Ti se observa con la banda a 1530.9 cm<sup>-1</sup> [9], las bandas correspondientes a los enlaces Si—O—Si que en el sol A2 aparece 1073.8 cm<sup>-1</sup> [10], éste enlace así como los enlaces Si—O—Ni y Si—O—Ti se observan traslapados en las bandas de 1068.4 y 1016.1 cm<sup>-1</sup> [11-13]. En la Figura 4 se muestran los espectros de UV-Vis obtenidos en un Espectrofotómetro Perkin Elmer Lambda 10 del sol híbrido recién preparado, y con 11 días del avance de la polimerización, en el sol recién preparado se observa una banda a 205 nm que corresponde al disolvente EtOH [9], otra banda a 270 nm la cual corresponde al acacH libre [14], y otra banda a 330 nm que correspondiente al acac<sup>-</sup> enlazado al Ti como un ligante bidentado [15].



Figura 2. Soles de SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-NiO transparentes, recién preparado y gelificado.

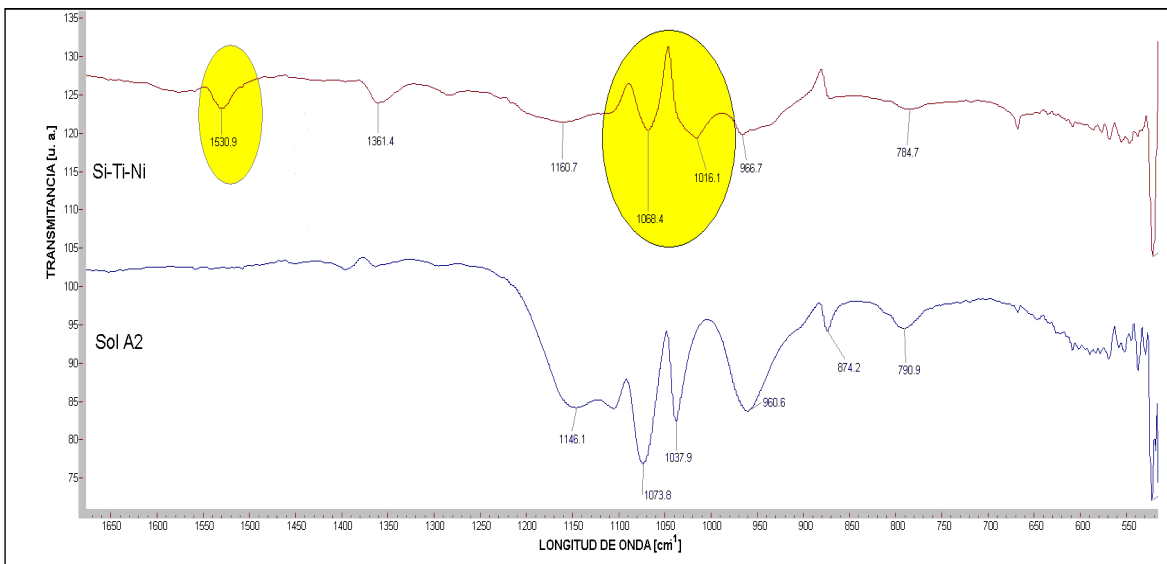


Figura 3. Espectros FTIR del sol precursor de SiO<sub>2</sub> y del sol de SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-NiO recién preparado.

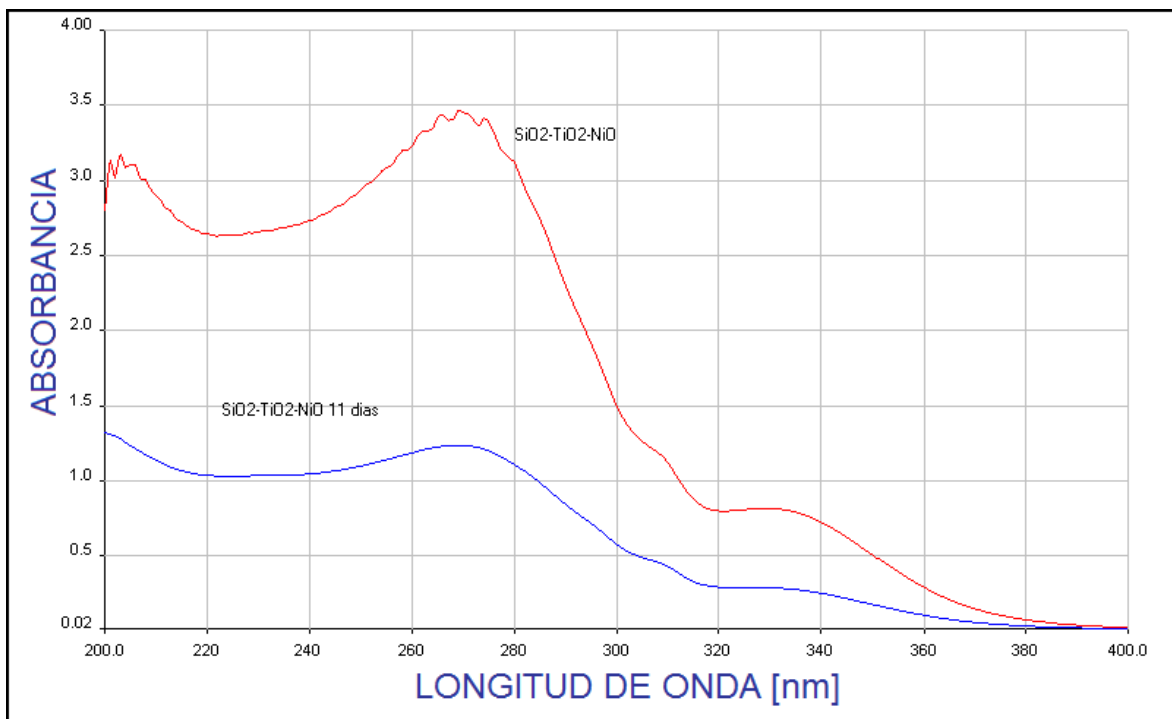


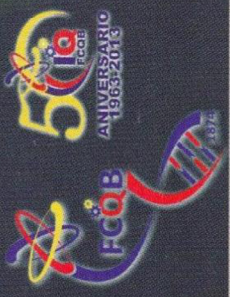
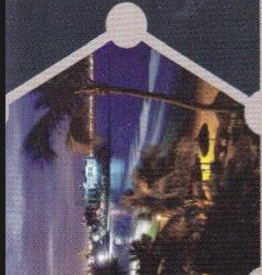
Figura 4. Espectros UV-Vis del sol recién preparado y con 11 días de envejecimiento.

### Conclusiones

A partir del diseño de la estrategia experimental se obtuvieron soles homogéneos a escala macroscópica ya que desde su preparación y hasta su gelificación, siguen siendo transparentes. Por espectroscopía FTIR se demostró la existencia de las bandas características de los enlaces Si—O—Ni y Si—O—Ti y los espectros de UV-Vis demuestran los cambios que sufre el sistema como consecuencia del avance de la polimerización.

## Referencias

1. Song, Hoon Sub., 2010. Thesis: "CH<sub>4</sub> Reforming for synthesis gas production over supported Ni catalysis". University of Waterloo, Ontario Canada.
2. Aiqin Zhang, Rongbin Zhang, Ning Zhang, Sanguo Hong, Ming Zhang, Kinetics and Catalysis, 2010.
3. Marina A. Ermakova, Dmitry Y. Ermakova, Applied Catalysis A: General. Volume 245, Issue 2, 10 June 2003, pages 277-288.
4. Keane Mark A., Applied Catalysis A: General. Volume 271, Issue 1-2, 10 September 2004, pages 109-118.
5. Richard A. Couttenye, Marianela Hoz de Vila, Steven L. Suib. Journal of Catalysis. Volume 233, Issue 2, 25 July 2005, pages 317-326.
6. K.V. Murthy, Patricia M. Patterson, Gary Jacobs, Burtron M. Davis, Mark A. Keane.; Journal of Catalysis. Volume 223, Issue 1, 1 April 2004, pages 74-86.
7. A. L. Lapidus, A. A. Slinkin, L. N. Rudakova, T. N. Mrshenkova, M. I. Loktev, T. S. Papko, Va. T. Eidus. Bulletin of the Academy of Sciences of the URSS, 1974, Volume 23, Issue 9, pages 1880-1884.
8. Mukhopadhyay, Sukanya and Jacob, KT, 1995. Metallurgical and Materials Transactions A, 26(9), pages 2311-2315.
9. Méndez-Vivar, J., Mendoza-Serna, R., Gómez-Lara, J., and Gaviño, R., Journal of Sol-Gel Science and Technology 8, 235-241 (1997).
10. Méndez-Vivar, J., Mendoza-Serna, R., Valdez-Castro, L., Journal of Non-Crystalline Solids 288, 200 (2001).
11. X. Liu, C.-M. Chun, I.A. Aksay, and W-H. Shih, Ind. Eng. Chem. Res. 39, 684 (2000).
12. Z. Congshen, H. Lisong, G. Fuxi, and J. Zhonghong, Journal of Non-Crystalline Solids 63, 105 (1984).
13. Méndez-Vivar, J., Bosch, P., Lara, V.H., and Mendoza-Serna, R., Journal of Porous Materials 9, 231 (2002).
14. Méndez-Vivar, J. and Brinker, C.J., Journal of Sol-Gel Science and Technology 2, 393-397, (1994).
15. W.C. LaCourse, S. Kim, Ceramic Engineering and Science Proceedings 8, 1128-1134 (1987).



**AMIDIQ**

Academia Mexicana  
de Investigación y Docencia  
en Ingeniería Química, A.C.

**La Academia Mexicana de Investigación y Docencia en Ingeniería Química, A.C.**

**“La Ingeniería Química en la Biotecnología y la Energía”**

Otorga el presente

# RECONOCIMIENTO

a:

Atenea Josefina Chong Santiago, Maritza Fernández Cruz, Lucila Valdez Castro,  
Dominga Ortiz Bautista, Roberto Mendoza Serna

Por la presentación del trabajo:

**“Síntesis y Caracterización del sistema SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-NiO obtenido por el proceso Sol-Gel”**

ID: 632

**XXXIV Encuentro Nacional y III Congreso Internacional de la AMIDIQ**  
llevado a cabo del 7 al 10 de mayo de 2013 en el Puerto de Mazatlán, Sinaloa, México.

  
**Dr. Rubén González Nuñez**  
PRESIDENTE DE AMIDIQ

  
**Dr. Jesús Alberto Ochoa Tapia**  
PRESIDENTE DEL COMITÉ TÉCNICO

  
**Dr. Jorge Milán Carrillo**  
PRESIDENTE DEL COMITÉ ORGANIZADOR



## SÍNTESIS DE SISTEMAS HÍBRIDOS TERNARIOS OBTENIDOS POR EL PROCESO SOL-GEL

Roberto Mendoza Serna<sup>a</sup>, Atenea Josefina Chong Santiago<sup>a</sup>, Lucila Valdez Castro<sup>b</sup>, Marina Caballero Díaz<sup>a</sup>, Erik Abel de los Santos Mata<sup>a,c</sup>

<sup>a</sup> Carrera de Ingeniería Química, Facultad de Estudios Superiores Zaragoza, UNAM, México, Batallón 5 Mayo s/n esq. Prol. Plutarco Elías Calles, Col. Ejercito de Oriente, México, D.F., CP 09230, México.

<sup>b</sup> Departamento de Ingeniería en Biotecnología, Universidad Politécnica de Puebla, Tercer carril del Ejido Serrano, San Mateo Cuanala s/n, Juan C. Bonilla, Puebla, Pue., CP 72640, Puebla, México.

<sup>c</sup> Carrera de Química Farmacéutico Biológica, Facultad de Estudios Superiores Zaragoza, UNAM, México.

### Resumen

En este trabajo, se desarrolló una estrategia experimental para obtener soles híbridos ternarios homogéneos de  $[\text{SiO}_2\text{-PDMS}]\text{-ZrO}_2\text{-CuO}$  y  $[\text{SiO}_2\text{-PDMS}]\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$  por el proceso sol-gel. Los soles se prepararon a partir de  $\text{Si}(\text{OEt})_4$ , PDMS,  $\text{Zr}[\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3]_4$ ,  $(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)_2\text{Cu}$ ,  $\text{Al}(\text{OPr}^i)_4$  y  $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{Mg}$ . En ambos casos el precursor de Si fue un sol de tetraetilortosilicato y polidimetilsiloxano (TEOS-PDMS) prehidrolizado. El agente quelante empleado para controlar la reactividad química de los precursores de Zr y Al y evitar su precipitación fue acetilacetona (2, 4 pentanodiona, acacH). La polimerización de los soles hasta su gelación se hizo a temperatura ambiente (20 °C). Las técnicas de caracterización empleadas fueron espectroscopías UV-Vis y FTIR.

### Introducción

En este tipo de materiales el polímero orgánico suministra flexibilidad, baja densidad, tenacidad y deformabilidad; la parte inorgánica contribuye con la dureza de la superficie, resistencia mecánica, transparencia y alto índice de refracción [1]. Así estos materiales combinan las ventajas del procesado sol-gel en cuanto al uso de precursores metal-orgánicos, disolventes orgánicos y baja temperatura de proceso, con las características específicas de los polímeros orgánicos como componentes hidrofóbicas/hidrofílicas. El desarrollo de los materiales híbridos orgánico-inorgánico está basado fundamentalmente en la incorporación de especies oligoméricas y poliméricas con grupos funcionales apropiados en una red inorgánica constituida fundamentalmente de enlaces Si-O-Si.

### Metodología

Síntesis de soles: Se prepararon soles inorgánicos para los sistemas  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-CuO}$  y  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$  de acuerdo a un procedimiento descrito anteriormente [2]. Para los soles híbridos se prepararon tres disoluciones iniciales, la primera de ellas contiene TEOS, PDMS, HCl, EtOH y  $\text{H}_2\text{O}$ , la cual se agitó durante 1.5 horas a 60 °C, y se dejó enfriar para posteriormente incorporar una mayor cantidad de  $\text{H}_2\text{O}$  y HCl. La segunda disolución contiene el precursor de Zr, EtOH y acacH, se agitó por 10 minutos, con la primera y segunda disolución si obtuvo un sol híbrido binario [3], al cual se le incorporo el sol de  $(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)_2\text{Cu}$  previamente disuelto en EtOH. La tercera disolución contiene el precursor de Al, EtOH y acacH, se agitó por 10 minutos, con la primera y tercera disolución si obtuvo un sol híbrido binario [3], al cual se le incorporo el sol de  $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{Mg}$  previamente disuelto en EtOH. Ambos soles ternarios se mezclan en un matraz de vidrio en agitación constante.

Transcurrido el tiempo de reacción, la disolución se vierte en contenedores de plástico, donde se deja reaccionar hasta la gelificación.

## Resultados

En la Figura 1 se observan los soles transparentes lo cual es un criterio para decir que estos son homogéneos a escala macroscópica. En la Figura 2 se muestran los espectros de UV-Vis obtenidos en un Espectrofotómetro Perkin Elmer Lambda 10 de soles híbridos recién preparados, y con 11 días del avance de la polimerización para tener una estimación del tiempo de gelificación del sol, se aprecian cambios mínimos en los espectros, básicamente solo se aprecia una banda en la región 270 – 310 nm la cual es característica del EtOH y del  $\text{acac}^-$  enlazado a los metales como ligante bidentado [4]. En las Figuras 3 y 4, se muestran los espectros de FTIR obtenidos en un Espectrofotómetro Varian 640-IR, de los soles híbridos recién preparados, en los dos sistemas se observan las bandas a  $1260$  y  $807\text{ cm}^{-1}$  las cuales son asignada al enlace  $\text{Si-CH}_3$  del PDMS [5], la banda a  $848\text{ cm}^{-1}$  es debida a la copolimerización del TEOS-PDMS [6]. Las bandas restantes se asignan en las Tablas 1 y 2.



Figura 1.- Soles de  $[\text{SiO}_2\text{-PDMS}]\text{-ZrO}_2\text{-CuO}$  y  $[\text{SiO}_2\text{-PDMS}]\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$  transparentes.

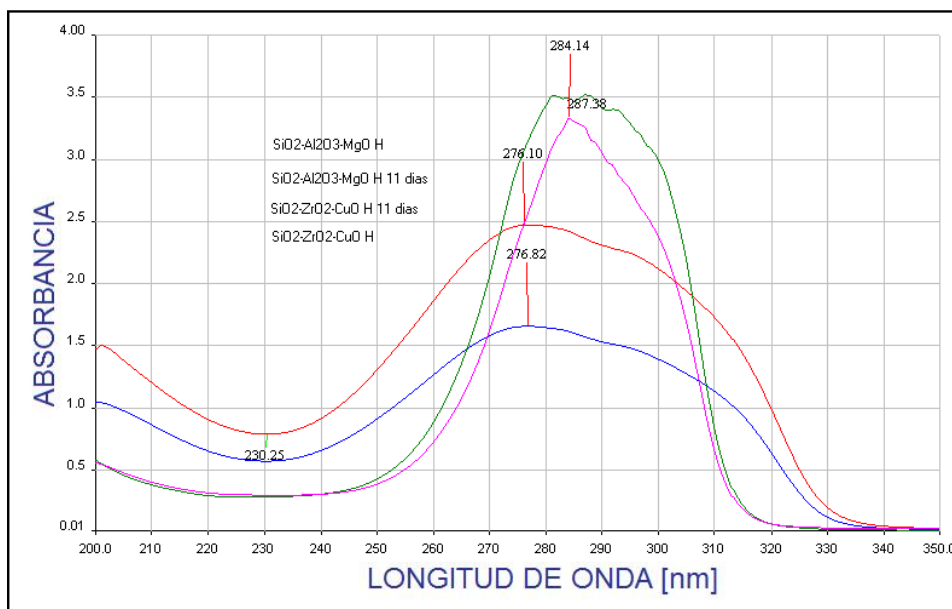


Figura 2.- Espectros UV-Vis de los soles recién preparados y con 11 días de envejecimiento.



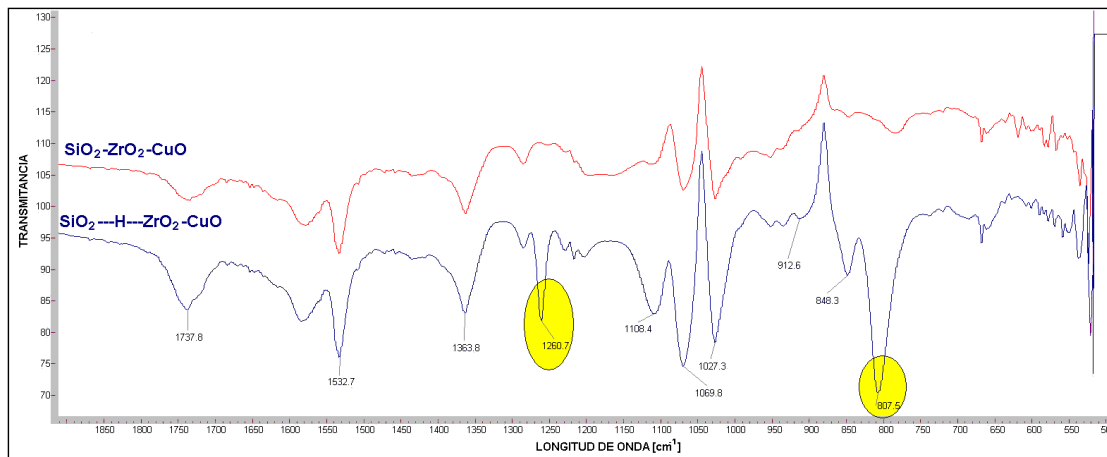


Figura 3.- Espectros FTIR de los soles  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-CuO}$  y  $[\text{SiO}_2\text{-PDMS}]\text{-ZrO}_2\text{-CuO}$  recién preparados.

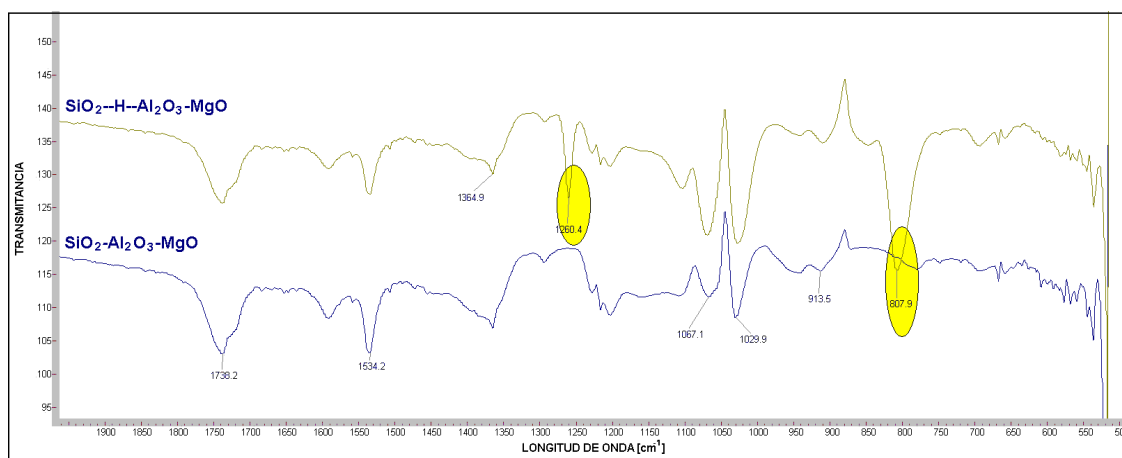


Figura 4.- Espectros FTIR de los soles  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$  y  $[\text{SiO}_2\text{-PDMS}]\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$  recién preparados.

Tabla 1.- Asignación de las bandas FTIR de los soles  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-CuO}$  y  $[\text{SiO}_2\text{-PDMS}]\text{-ZrO}_2\text{-CuO}$ .

Asignación	Si-Zr-Cu	(Si-Zr-Cu)-H
Alargamiento C=C y C-O acac <sup>-</sup>	1590 1532.7	
Alargamiento C-O-M (M: Zr, Cu)	1363.8 1295	
Si-CH <sub>3</sub> del PDMS		1260.7 807
Alargamiento de Si-OH	1108	
Alargamiento Si-O en Si-O-Si (lineal)	1069.8	
Alargamiento Si-O en Si-O-Si (disiloxano)	1027.3	
Si-O-M (M: Zr, Cu)	1108.4- 912.6	
TEOS – PDMS copolimerización		848.3
Anillos de Si-O-M (M: Zr, Cu)	680 670	

Tabla 2.- Asignación de las bandas FTIR de los soles  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$  y  $[\text{SiO}_2\text{-PDMS}]\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ .

Asignación	Si-Al-Mg	(Si-Al-Mg)-H
Alargamiento C=C y	1580	
C-O acac <sup>-</sup>	1533	
Alargamiento C-O-M (M: Al, Mg)	1363.8	
	1290	
Si-CH <sub>3</sub> del PDMS		1260.7
		808
Alargamiento de Si-OH	1108	
Alargamiento Si-O en Si-O-Si (lineal)	1067	
Alargamiento Si-O en Si-O-Si (disiloxano)	1027	
Si-O-M (M: Al, Mg)	1200- 913	
TEOS – PDMS copolimerización		870
Anillos de Si-O-M (M: Al, Mg)	680	
	670	

### Conclusiones

Se sintetizaron soles inorgánicos e híbridos homogéneos de los sistemas  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-CuO}$  y  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$  a partir del proceso sol-gel. El avance de la polimerización no es tan evidente por espectroscopía UV-Vis después de 11 días de haber preparado los soles. La copolimerización en los soles híbridos y la presencia de los enlaces Si-O-M se demostró por espectroscopía FTIR.

### Referencias

1. Chen, Q., N. Miyata, T. Kokubo, T. Nakamura: "Effect of heat treatment on bioactivity and mechanical properties of PDMS-modified  $\text{CaO-SiO}_2\text{-TiO}_2$  hybrids via sol-gel process". *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, Vol. 12, 515-522, 2001.
2. L. Valdez-Castro, J. Méndez-Vivar and R. Mendoza Serna, *Journal of Porous Materials* 8, 303-309, (2001).
3. Roberto Mendoza-Serna, Lucila Valdez Castro, Maritza Fernández-Cruz, Ricardo Rosas-Cedillo. Síntesis y Caracterización del Sistema Híbrido  $\text{SiO}_2\text{-PDMS-TiO}_2$  obtenido por Sol-Gel (PB-25), "15 CONVENCION CIENTIFICA DE INGENIERIA Y ARQUITECTURA, I CONGRESO INTERNACIONAL DE INGENIERIA QUIMICA, BIOTECNOLOGIA Y ALIMENTARIA (CIIQBA 2010). La Habana, Cuba, 29 de Noviembre - 3 de Diciembre de 2010. Publicado en Memorias ISBN: 978-959-261-317-1, pags. 1-6.
4. W.C. LaCourse, S. Kim, *Ceramic Engineering and Science Proceedings* 8, 1128-1134 (1987).
5. T. Yabuta, K. Tsuru, S. Hayakawa and A. Osaka, *J. Sol-Gel Sci. & Tech.*, 31 (2004) 273.
6. M. Fukushima, E. Yasuda, H. Kita, M. Shimizu, Y. Hoshikawa and Y. Tanabe, In "Proceedings of the 29<sup>th</sup> International Conference on Advanced Ceramics and Composites- Advances in Bioceramics and Biocomposites", edited by M. Misuno (2005) p. 103.



La Academia Mexicana de Investigación y Docencia en Ingeniería Química, A.C.

“La Ingeniería Química en la Biotecnología y la Energía”

Otorga el presente

# RECONOCIMIENTO

a:

Roberto Mendoza Serna, Atenea Josefina Chong Santiago, Lucila Valdez Castro,  
Marina Caballero Díaz, Erik Abel De los Santos Mata

Por la presentación del trabajo:

“Síntesis de Sistemas Híbridos Ternarios obtenidos por el proceso Sol-Gel”

ID: 634

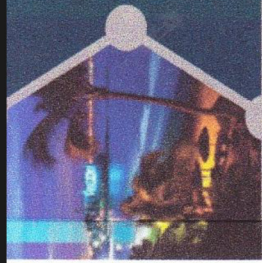
XXXIV Encuentro Nacional y III Congreso Internacional de la AMIDIQ  
llevado a cabo del 7 al 10 de mayo de 2013 en el Puerto de Mazatlán, Sinaloa, México.

Dr. Rubén González Núñez  
PRESIDENTE DE AMIDIQ

Dr. Jesús Alberto Ochoa Tapia  
PRESIDENTE DEL COMITÉ TÉCNICO

Dr. Jorge Milán Carrillo  
PRESIDENTE DEL COMITÉ ORGANIZADOR





**AMIDIQ**

Academia Mexicana  
de Investigación y Docencia  
en Ingeniería Química, A.C.

**La Academia Mexicana de Investigación y Docencia en Ingeniería Química, A.C.**

*“La Ingeniería Química en la Biotecnología y la Energía”*

Otorga el presente

# RECONOCIMIENTO

a:

**Atenea Josefina Chong Santiago**

como participante en el

**XXXIV Encuentro Nacional y III Congreso Internacional de la AMIDIQ**  
llevado a cabo del 7 al 10 de mayo de 2013 en el Puerto de Mazatlán, Sinaloa, México.

**Dr. Rubén González Núñez**  
PRESIDENTE DE AMIDIQ

**Dr. Jesús Alberto Ochoa Tapia**  
PRESIDENTE DEL COMITÉ TÉCNICO

**Dr. Jorge Milán Carrillo**  
PRESIDENTE DEL COMITÉ ORGANIZADOR

