



Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

Facultad de Ciencias Fisico-Matemáticas

REACCIÓN DE ALDOLIZACIÓN CON
NANOMATERIALES DE ZrO_2 DOPADOS CON IONES
DE Li , Na

Tesis presentada al

Colegio de Física

como requisito parcial para la obtención del grado de

Licenciado en Física

por

Eduardo Alejandro Valdez Torija

asesorado por

Director externo: Ph. D. José Albino Moreno Rodriguez

Asesor externo: DR. José Genaro Carmona Gutiérrez

Puebla Pue.
Julio de 2014

Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

Facultad de Ciencias Fisico-Matemáticas

REACCIÓN DE ALDOLIZACIÓN CON
NANOMATERIALES DE ZrO_2 DOPADOS CON IONES
DE Li , Na

Tesis presentada al

Colegio de Física

como requisito parcial para la obtención del grado de

Licenciado en Física

por

Eduardo Alejandro Valdez Torija

asesorado por

Director externo: Ph. D. José Albino Moreno Rodríguez

Asesor externo: DR. José Genaro Carmona Gutiérrez

Puebla Pue.
Julio de 2014

Índice general

| | |
|--|-----------|
| 1. CUANTIFICACIÓN DEL CARÁCTER BÁSICO DE NANOCATALIZADORES DE ZrO_2 DOPADOS CON IONES DE LITIO Y SODIO | 1 |
| 1.1. Introducción | 1 |
| 2. ANTECEDENTES | 5 |
| 2.0.1. Abundancia Natural | 5 |
| 2.0.2. Propiedades Físicas y Toxicidad | 5 |
| 2.0.3. Óxidos de Circonio | 5 |
| 3. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA | 7 |
| 4. JUSTIFICACION. | 9 |
| 5. HIPOTESIS | 11 |
| 6. OBJETIVOS | 13 |
| 6.1. OBJETIVO GENERAL | 13 |
| 6.1.1. OBJETIVO PARTICULARES | 13 |
| 7. PARTE EXPERIMENTAL | 15 |
| 7.1. Desarrollo experimental. | 15 |
| 7.2. Preparación del nanocatalizador ZrO_2 | 15 |
| 7.3. Preparación de nanocatalizadores Li/ZrO_2 -1-400 y Na/ZrO_2 -1-400. | 16 |
| 8. Técnicas de caracterización. | 19 |
| 8.1. Espectroscopia Infrarroja (FTIR). | 19 |
| 8.2. Reflectancia Difusa. (Espectroscopia UV-VIS). | 19 |
| 8.3. Adsorción de CO_2 por Espectroscopia Infrarroja. | 19 |
| 8.4. Difracción de Rayos X. | 23 |
| 8.5. Técnicas de Adsorción Física (Caracterización Textural). | 23 |
| 9. RESULTADOS Y DISCUSIÓN. | 25 |
| 9.1. Espectroscopia Infrarroja. | 25 |
| 9.2. Reflectancia Difusa. (Espectroscopia UV-VIS). | 27 |
| 9.3. Estudio de las propiedades ácido-base en la superficie del nanocatalizador ZrO_2 por espectroscopia infrarroja. | 29 |
| 9.4. Estudio de Difracción de Rayos X. | 32 |
| 9.5. Técnica de Adsorción Física (Caracterización Textural). | 34 |
| 9.6. Isotermas de Adsorción-Desorción. | 35 |

| | |
|--------------------------------------|-----------|
| 9.6.1. Áreas Específica BET. | 37 |
| 10. CONCLUSIONES. | 39 |

Capítulo 1

CUANTIFICACIÓN DEL CARÁCTER BÁSICO DE NANOCATALIZADORES DE ZrO_2 DOPADOS CON IONES DE LITIO Y SODIO

1.1. Introducción

El método de síntesis fina llamado sol-gel respecto a los métodos tradicionales de síntesis de nanocatalizadores que se siguen utilizando (impregnación, precipitación o intercambio iónico), es considerado el más importantes y favorable para la síntesis y desarrollo de nuevos y renovados nanocatalizadores. Las ventajas altamente potenciales que presentan estos nanocatalizadores se traducen en productos catalíticos que presentan propiedades fisicoquímicas, ópticas, electrónicas y fotocatalíticas más favorables que aquellos materiales sintetizados por métodos tradicionales. [1, 4]. Estas ventajas son: una mayor homogeneidad y pureza de los nanocatalizadores, mejor control microestructural de las partículas metálicas, áreas específicas BET altas, buena estabilidad térmica de los metales soportados, distribución de tamaño de poro bien definido, facilidad en la adición de elementos metálicos en los materiales, obtención de estructuras inorgánicas generadas en la solución y un excelente grado de control en la hidroxilación del soporte, la creación y control de nanopartículas indispensables para muchos procesos industriales, entre otras. La innovación y re-estructuración de las propiedades fisicoquímicas, ópticas, electrónicas y fotocatalíticas de los nanocatalizadores sintetizados por el método fino dependen de varios factores, los más predominantes son: la agregación de impurezas a través de soluciones salinas (iones metálicos) de elementos de la tabla periódica de Mendeleiev en la malla del nanocatalizador y el tratamiento térmico que se le da al nanocatalizador [5, 21] .

Las ventajas o desventajas fisicoquímicas de la sustancia dopante (impureza) que le confieren al nanocatalizador generalmente dependen de la presencia de átomos coordinados en forma incompleta, los cuales tienen orbitales "d" disponibles. Pauling propone la existencia de tres tipos de orbitales "d" asociados a cada átomo en el estado sólido:

- a) Los orbitales *d* de enlace, los cuales participan en enlaces híbridos del tipo "dsp".
- b) Los orbitales *d* metálicos, que se encuentran involucrados en la conducción eléctrica.

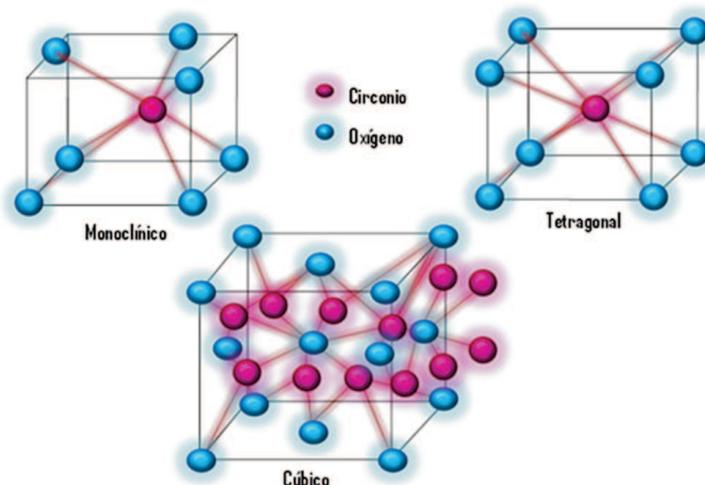


Figura 1.1: Estructuras cristalinas del ZrO_2 .

- c) Los orbitales d atómicos, que son de no enlace. El porcentaje de carácter d es una medida del grado de participación de los electrones d en los enlaces híbridos dsp . [22]

Algunos óxidos metálicos del bloque d , se clasifican como semiconductores, porque presentan la propiedad de conducir corriente eléctrica y el calor bajo ciertas condiciones físicas. A los semiconductores que pierden oxígeno se les llama de tipo " n " (negativo), como: ZnO , Fe_2O_3 , V_2O_5 entre otros y los semiconductores que ganan oxígeno son del tipo " p " (positivo), como: ZrO_2 , TiO_2 , NiO , CaO y Cu_2O entre otros. [23].

En su estado nativo o en forma natural, el óxido de circonio (ZrO_2) es clasificado como un semiconductor de tipo p . Presenta tres tipos de estructuras cristalinas: monoclinica, tetragonal y cúbica (fluorita) [25, 26], figura 1.1 .

De las tres estructuras cristalinas, la tetragonal no se encuentra a temperatura ambiente; sin embargo, se ha reportado una estructura tetragonal metaestable a $400\text{ }^\circ\text{C}$, a partir del método tradicional de precipitación de alguna de sus sales en solución acuosa o por calcinación de las respectivas sales a temperaturas bajas [27, 28]. La fase tetragonal del ZrO_2 por el método sol-gel es la más estable, ésta se transforma a monoclinica por diversos factores como pueden ser el tratamiento térmico o por la adición de impurezas. La forma cúbica metaestable no está común, pero Benedetti reporta esta fase cristalina cuando al ZrO_2 es dopado con una solución altamente concentrada en iones de sodio [29]. El ZrO_2 monoclinico a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ se convierte en tetragonal. Este cambio de fase se caracteriza por considerable variación en las dimensiones.

De acuerdo a las propiedades mecánicas, estructurales y electrónicas que presenta el ZrO_2 sintetizado por sol-gel, este material se emplea en varios procesos industriales, naturales y del sector salud, por que presenta un alto punto de fusión y baja conductividad térmica a temperaturas altas. El ZrO_2 es usado como un escudo térmico [30, 33], en la producción de hidrocarburos a partir de CO_2 e H_2 (reacción de isosíntesis) [34, 35], en la isomerización e hidrogenación del 1-buteno [36],

CAPÍTULO 1. CUANTIFICACIÓN DEL CARÁCTER BÁSICO DE NANOCATALIZADORES DE ZRO₂ DOPADOS CON IONES DE LITIO Y SODIO

1.1. INTRODUCCIÓN

en la deshidratación e hidrogenación de alcoholes [37, 38] entre otras reacciones, como censor de oxígeno [39, 40], y en la fabricación de celdas carburantes [41].

Además, el ZrO₂ ha demostrado ser un soporte óptimo en varias reacciones químicas, como por ejemplo en el envenenamiento con Cu en la síntesis del metanol a partir de CO₂ e H₂ [42], con La-Cu en la reducción de NO con CO [43], con Rh en la hidrogenación de CO y CO₂ a hidrocarburos [44], con Pt en la oxidación del propano a CO₂ [45], con Au en la oxidación de CO [46], con WS₂ en la hidrodesulfuración de tiofeno [47] y últimamente, en las reacciones de acoplamiento oxidativo del metano a través de dopantes metálicos básicos [48, 51].

De acuerdo a las propiedades cerámicas del ZrO₂, éste presenta una combinación de fuerza y resistencia mecánica, alto punto de fusión e inertes al ataque químico, lo que permite la aplicación de estos materiales a una gran variedad de condiciones de trabajo [52, 56], como aislantes y componentes estructurales en motores diesel adiabáticos en la industria automotriz [57], la fabricación de materiales de corte, refractarios, fibras y recubrimientos aislantes, en la industria del vidrio se utiliza como agente nucleante para la obtención de vitrocerámicos, en la industria de la fabricación de esmaltes y pigmentos como opacante y para obtención de cerámicos [58].

Capítulo 2

ANTECEDENTES

El circonio presenta un número atómico de 40, se encuentra en el grupo IV y en el período 5 del sistema periódico de Mendeleiev debajo de titanio y encima del hafnio. Su mineral más importante es el circón (ZrSiO_4), el cual se conoció ya desde los tiempos más antiguos con el nombre de jacinto y más tarde como jargón. La palabra circón se cree que es de origen árabe y puede derivarse de Zerk que significa piedra preciosa o gema o de Zargún que significa color de oro. Hasta 1789 no se conocía que el circón estaba mezclado con una estructura cristalina diferente y fue con los estudios analíticos realizados por M. H. Klaproth que revelaron la existencia de un óxido de circonio a partir del mineral ZrSiO_4 , para el cual propuso el nombre alemán Zirkonerde y el latino tierra circonio [59, 60].

2.0.1. Abundancia Natural

El circonio consta del 0.016% (162 ppm) de la corteza terrestre. No se presenta en estado elemental, sino que se encuentra principalmente en forma de óxido y silicato. Los minerales más comunes del circonio son: circón (ZrSiO_4) que es el mineral de circonio más corriente en forma tetragonal, cuya densidad es de 4.02 a 4.86 y la Badeleyita (ZrO_2) presente en la naturaleza en forma de cristales monoclinicos con densidad de 5.50 a 6.03. Los yacimientos más abundantes del ZrO_2 están localizados principalmente en Brasil, Estados Unidos de Norte América y Australia [59, 60]

2.0.2. Propiedades Físicas y Toxicidad

El circonio (Zr) como elemento tiene color gris plateado, muy parecido al del acero al que también se acerca en densidad y resistencia, es dúctil a altas temperaturas. Es considerado como un elemento completamente atóxico. Los compuestos insolubles de circonio administrados a los animales por vía intravenosa e intratraqueales han resultado inocuos. En ratones a los que se dio por vía bucal solución acuosa de lactato de circonio y sodio se observó gran reducción de la flora intestinal sin ningún efecto pernicioso en los animales. Los preparados de circonio han demostrado ser eficaces para el tratamiento de la alergia al zumaque venenoso y otras dermatosis. Es utilizado como desodorantes y el circonio metálico ha resultado satisfactorio para fabricar instrumentos quirúrgicos y suturas. [59, 60]

2.0.3. Óxidos de Circonio

Se conocen tres óxidos de circonio: ZrO , ZrO_2 y el ZrO_3 y de éstos solo el dióxido (ZrO_2) es estable en condiciones ordinarias, figura 2.1 . El monóxido de circonio (ZrO) se observa comúnmente por el espectroscopio como un componente de las estrellas y se ha producido fugazmente en el

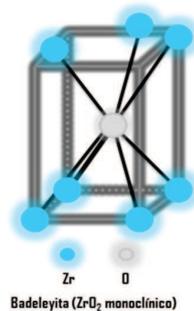


Figura 2.1: Estructura aproximada de la badeleyita del ZrO₂ monoclinico. Las distancias Zr-O varían entre 2.04 y 2.26 Å y los ángulos O-Zr-O entre 72 y 91°. La distancia entre Zr y los oxígenos más próximos es de 3.77 Å.

horno del arco eléctrico. El ZrO₂ no es afectado químicamente por ningún agente a la temperatura ordinaria. Por calentamiento con álcalis (bases solubles en agua) o con sales que por el calor liberan álcalis. El dióxido de circonio es transformado en circonatos y se considera como biológicamente inerte para las plantas y los animales, pero se le atribuye alguna acción insecticida. [59, 60] El ZrO₂ es también usado como fórmulas de abrasivos y pulidores; catalizadores (en reacciones de esterificación en fase vapor), componente de aleaciones (para promover la resistencia del calor), componente de colores de cerámica, componente de cuerpos dieléctricos, resistencia de hornos eléctricos revestidos para caucho y plásticos, agente luminoso por incandescencia, activador de luminóforos, pigmento en esmaltes y vidriados, agente de purificación (por adsorción), sustancia radiopaca para radiografía, materia prima para la fabricación de circonio metálico y de compuestos de circonio, componente de refractarios, aislante térmico.

El ZrO₂ hidratado se disuelve bien en soluciones concentradas de ácidos minerales, pero es poco o nada soluble en los ácidos débiles o diluidos. No se afecta de modo visible por los álcalis, pero se disuelve lentamente en soluciones de carbonato potásico o amónico, con formación de carbonato-circonilatos. Por calentamiento energético del óxido hidratado se obtiene el ZrO₂, compuesto blanco e insoluble que se caracteriza por su dureza, su punto de fusión singularmente alto (2 700 °C) y su pasividad excepcional frente a ácidos y álcalis. De acuerdo a lo anterior, se utiliza para la fabricación de crisoles y como material refractario en hornos. Una de las formas de ZrO₂ (badeleyita) es isomorfa y posee una estructura en la cual los átomos metálicos se encuentran heptacoordinados en una forma muy irregular, figura 2.1. Los compuestos de ZrO₂ presentan en sus espectros infrarrojos bandas en la región 850 cm⁻¹ a 900 cm⁻¹, que pueden suponerse características de la presencia de grupos Metal=Oxígeno. Sin embargo, es probable que estas bandas estén asociadas con los modos antisimétricos de los grupos Zr-O-Zr. [59, 60]

Capítulo 3

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Las fases cristalográficas del ZrO_2 (tetragonal, monocónica y cúbica) son de cierto modo metaestables. La estabilidad de estas formas cristalográficas dependen fundamentalmente por dos factores: la temperatura y la agregación de impurezas en su respectiva malla. Por lo tanto, se propone en este trabajo de investigación de tesis estabilizar la fase tetragonal del ZrO_2 a altas temperaturas ($T \leq 400^\circ C$) y al mismo tiempo incrementar su carácter básico del óxido anfótero mediante la adición de iones de metales alcalinos como el Litio (Li) y sodio (Na). La modificación de las propiedades fisicoquímicas de estos nanocatalizadores se podría aplicar en procesos de aldolización en donde se utiliza soluciones básicas concentradas de NaOH que son altamente corrosivas para los procesos industriales y muy peligrosos para el ser humano.

Capítulo 4

JUSTIFICACION.

En la mayoría de los procesos industriales se utilizan productos altamente corrosivos de tipo ácido (H_2SO_4 , HNO_3) y básico (KOH y NaOH) como productos finales o intermedios del proceso y muchas veces no se tiene la responsabilidad adecuada para manipular y tratar dichos productos, por lo que son demasiado peligrosos para el personal y el medio ambiente que esta en contacto diario con ellos. Por lo tanto en este trabajo de investigación- tesis se propone sustituir y eliminar totalmente sustancias altamente corrosivas y peligrosas como el NaOH en procesos industriales, como por ejemplo en procesos de aldolización por nuevos y renovados nanocatalizadores basados en ZrO_2 y dopados con impurezas de iones alcalinos de litio y sodio al 1% en peso (Li/ZrO_2 -70 y Na/ZrO_2 -70). Estos nanocatalizadores altamente básicos serán más adecuados y poco o nada corrosivos con las instalaciones industriales y el medio ambiente y no tan peligrosos al manipuleo y contacto en seres humanos.

Capítulo 5

HIPOTESIS

1. Los iones de metales alcalinos de Li y Na aumentarán el carácter básico del nanocatalizador de ZrO_2 -70
2. Cuando los nanocatalizadores de Li/ZrO_2 -70 y Na/ZrO_2 -70 se tratan térmicamente a 400°C , aumentará el carácter básico de éstos.

Capítulo 6

OBJETIVOS

6.1. OBJETIVO GENERAL

Sintetizar nanomateriales de Li/ZrO₂-400 y Na/ZrO₂-400 al 1 % en peso de metal por el método sol-gel.

6.1.1. OBJETIVO PARTICULARES

1. Realizar la síntesis del óxido de circonio puro (ZrO₂), así como de nanocatalizadores de óxido de circonio dopado con iones de litio y sodio al 1 % en peso de metal por el proceso sol-gel, a 70°C.
2. Estudiar las propiedades fisicoquímicas, ópticas, electrónicas y el carácter básico de los nanocatalizadores de Li/ZrO₂-1-400 y Na/ZrO₂-1-400 respecto a las propiedades fisicoquímicas y de acidez de los nanocatalizadores patrón ZrO₂-70 y ZrO₂-400; así como de los nanocatalizadores de Li/ZrO₂-1-70 y Na/ZrO₂-1-400, en función de la temperatura de calcinación (400°C).
3. Estabilizar la fase tetragonal a 400°C que presenta el nanocatalizador de ZrO₂-70; así como al dopar el ZrO₂-70 con iones de litio y sodio a 70°C y 400°C.
4. Optimizar las propiedades fisicoquímicas, electrónicas y ópticas del ZrO₂ con la ayuda de los iones de metales alcalinos.

Capítulo 7

PARTE EXPERIMENTAL

7.1. Desarrollo experimental.

Se realizaron tres síntesis de nanocatalizadores por separado: ZrO_2 -70 (referencia), óxido de titanio dopados con iones de litio y sodio a partir de $LiCl \cdot 2H_2O$ (ACS reactivo, $\geq 90\%$ Sigma-Aldrich) y $NaCl \cdot 2H_2O$ (ACS reactivo, $\geq 98\%$ Sigma-Aldrich), estos últimos se etiquetan como: Li/ZrO_2 -70 y Na/ZrO_2 -70 por el método sol-gel. Todos los nanocatalizadores (ZrO_2 -70, Li/ZrO_2 -70 y Na/ZrO_2 -70) se sintetizaron en las mismas condiciones en forma separada, manteniendo constante la temperatura, volumen de agua desionizada, alcohol, n-butoxido de titanio IV y agitación. Se usó un sistema de reflujo a $70^\circ C$ con una parrilla de calentamiento con agitación integrada, como se muestra en la figura 7.1 .

7.2. Preparación del nanocatalizador ZrO_2 .

En un reactor de vidrio de tres bocas previamente instalado en una manta de calentamiento con agitación integrada, se preparó una solución homogénea que consta de 143 mL de butanol y 31 mL de agua desionizada. En el sistema de reflujo, se agita la solución y se incrementa la temperatura de ambiente a $70^\circ C$.

Cuando se mantiene la temperatura a $70^\circ C$, se adiciona gota a gota 29 mL de n-butóxido de circonio [$Zr(But)_4$, sigma aldrich 98 %] durante 4 horas manteniendo una relación molar de $H_2O/Zr(But)_4 = 20/1$ y de $EtOH/Zr(But)_4 = 5/1$. Después de la adición del $Zr(But)_4$, los parámetros de la síntesis se mantienen por 24 horas hasta la formación del gel, figura 7.1 . Posteriormente se evapora el solvente de los materiales obtenidos a $70^\circ C$ en una mufla marca âFelisaâ por doce horas. Se toman dos gramos del nanocatalizador ZrO_2 -70 y se activan térmicamente a una temperatura de $400^\circ C$. La velocidad de calcinación fue de tres grados por minuto, manteniendo la temperatura por cuatro horas. Los nanocatalizadores se etiquetan como: ZrO_2 -400. El esquema 1 de la figura 7.2 , representa la síntesis del ZrO_2 -400.

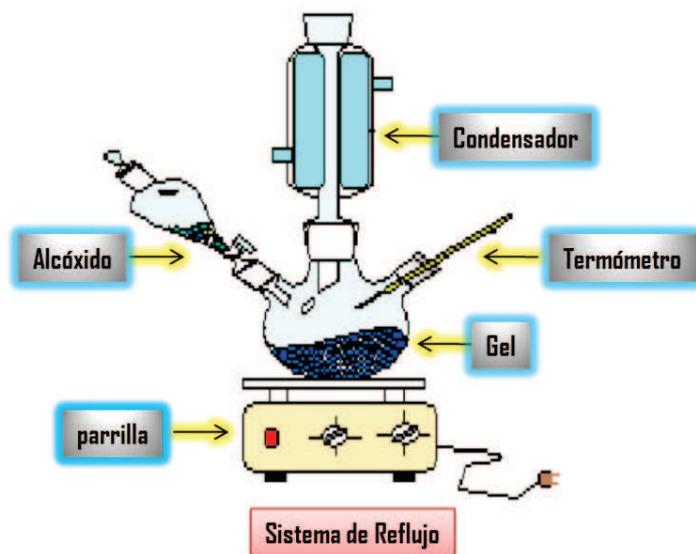


Figura 7.1: Sistema de re flujo. Síntesis de nanocatalizadores ZrO₂-70, Li/ZrO₂-1-70 y Na/ZrO₂-1-70.

7.3. Preparación de nanocatalizadores Li/ZrO₂-1-400 y Na/ZrO₂-1-400.

De forma similar que la preparación de los nanocatalizadores de ZrO₂-400 se obtuvieron los nanocatalizadores de ZrO₂ dopados al 1% en peso de litio y sodio, preparados en forma independiente. Se prepararon dos soluciones con diferente precursor de metal alcalino. A una se adicionó 0.61 14 g de LiCl y en otra 0.2543 g de NaCl. Para cada una se siguió el mismo procedimiento que el proceso anterior de acuerdo al esquema número 1. Los nanocatalizadores se etiquetan como: Li/ZrO₂-1-400 y Na/ZrO₂-1-400, respectivamente.

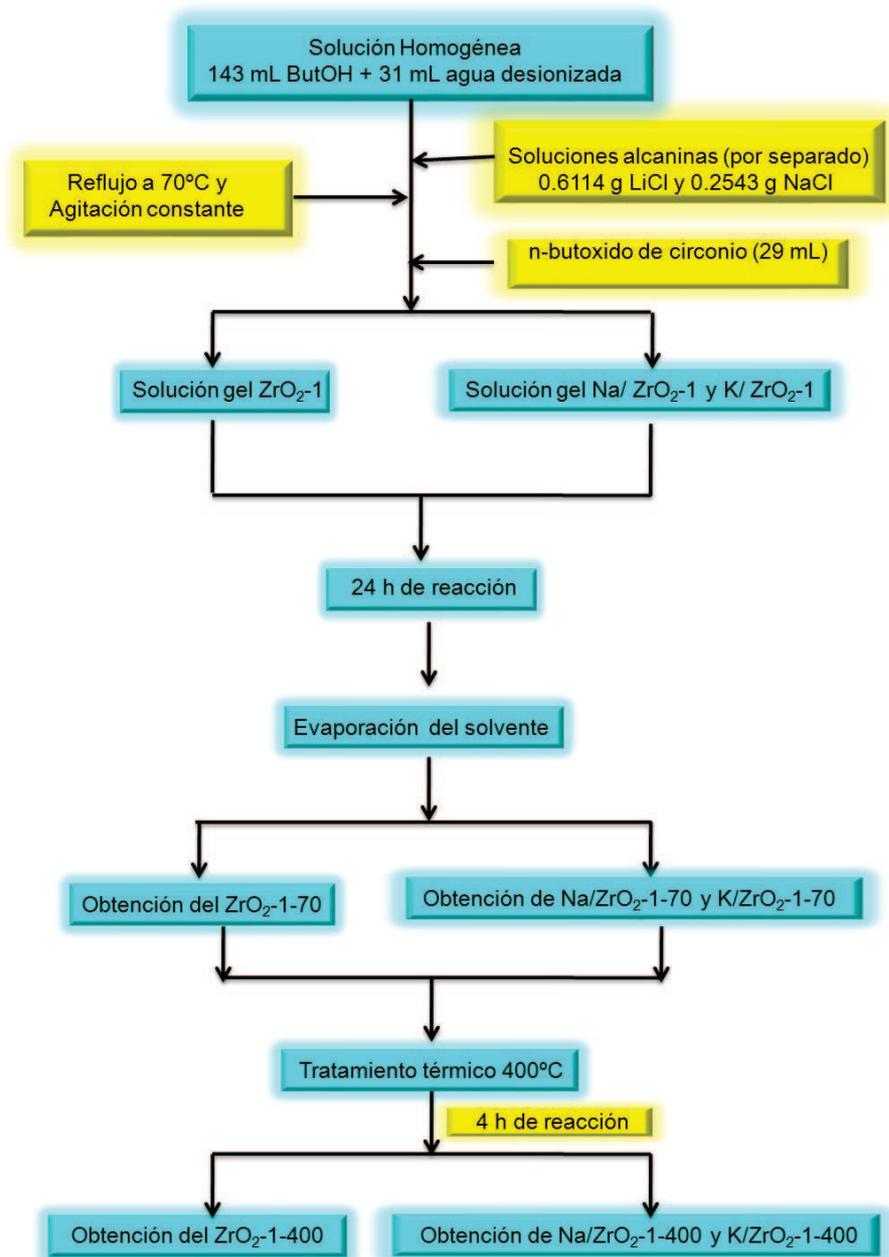


Figura 7.2: "Esquema 1". Síntesis de nanocatalizadores ZrO₂-400, Li/ZrO₂-1-400 y Na/ZrO₂-1-400.

Capítulo 8

Técnicas de caracterización.

8.1. Espectroscopia Infrarroja (FTIR).

El equipo utilizado fue un espectrofotometro FTIR de Perkin Elmer. La pastilla obtenida para dicha caracterización consiste en una mezcla de 10 % muestra y 90 % de KBr (como aglutinante). A esta mezcla se le aplicó una presión de cinco toneladas hasta formar una pastilla con las características deseadas para dicho análisis. El estudio de FTIR nos determinará los grupos funcionales presentes en los nanocatalizadores de ZrO_2-400 , $Li/ZrO_2-1-400$ y $Na/ZrO_2-1-400$.

8.2. Reflectancia Difusa. (Espectroscopia UV-VIS).

En este trabajo se estudió el comportamiento de los nanomateriales de ZrO_2-400 , $Li/ZrO_2-1-400$ y $Na/ZrO_2-1-400$, en la región ultravioleta del espectro electromagnético. En esta región se presenta la transición fundamental desde la banda de valencia a la banda de conducción, cuando se excitan los electrones de valencia con fotones o energía térmica. De esta forma, se determinan tipos de transiciones como las debidas a impurezas, vacancias o entre sub-bandas de conducción. Los espectros de reflectancia difusa fueron obtenidos en un espectrofotómetro Varian Cary 1 con una esfera de integración acoplada. La muestra de referencia fue MgO con 100 % de reflectancia.

8.3. Adsorción de CO_2 por Espectroscopia Infrarroja.

Este método prueba las propiedades de los centros de adsorción. Se caracteriza mediante el espectro de absorción de moléculas adsorbidas en ellos y mediante el cambio en la intensidad de las bandas asociadas con grupos funcionales de la superficie.

La interacción de los ácidos con los centros básicos probablemente ocurre en dos etapas, como lo muestran las siguientes ecuaciones:



Donde: HX es la superficie del nanocatalizador.

B_s son los sitios básicos que presenta el nanocatalizador.

B_s es la adsorción de la molécula prueba (CO_2) en el sitio básico del nanocatalizador.

B_sH^+ es el complejo activado básico en la superficie del nanocatalizador.

CAPÍTULO 8. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.

8.3. ADSORCIÓN DE CO₂ POR ESPECTROSCOPIA INFRARROJA.

Por analogía con la determinación de las propiedades ácidas, la basicidad de superficie puede estudiarse por el método del enlace de hidrógeno (-H) y por el método IP. Es conveniente caracterizar la fuerza de los centros a través del PA y usar los valores de pK_a sólo dentro de grupos definidos de ácidos. Por lo tanto, todo lo reportado para los centros ácidos es válido en el estudio de la basicidad de superficie. Es importante la selección adecuada de la molécula prueba en el desarrollo de métodos para el estudio de la basicidad de superficie. La molécula de CO₂ es una molécula equitativamente pequeña con propiedades ácidas, que frecuentemente se usa como molécula sonda en la investigación de sitios básicos de superficie. La adsorción de CO₂ presenta diferentes tipos de coordinación en superficie de los óxidos, dando coordinaciones superficiales semejantes a bicarbonatos y carbonatos [61]. Esta técnica consiste de la adsorción de la molécula prueba en el sólido de interés mientras se barre la superficie con un flujo de gas inerte aplicando una rampa de temperatura lineal y un detector que mide la cantidad de ácido desorbido durante el proceso. La medición cuantitativa de la cantidad del ácido desorbido y la temperatura a la cual ocurre la desorción da información sobre las propiedades básicas intrínsecas y extrínsecas del material.

La molécula de CO₂ es generalmente usada como una molécula prueba para identificar sitios básicos en la superficie de un catalizador. El estudio de adsorber especies de CO₂ sobre ZrO₂ ha sido descrito [62, 63]. Especies como carbonato bidentado y bicarbonato, ambos coordinados a un ión superficial de Zr se encontraron sobre la superficie de ZrO₂, después de adsorber CO₂ en el intervalo de temperatura de 373 a 573 K [62]. De hecho, las diferentes especies superficiales formadas bajo la adsorción de CO₂ dan información de la existencia de sitios básicos como grupos hidroxilo básicos y centros con O²⁻ o sitios pares ácido-bases (centros con Zr⁴⁺-O²⁻) [64].

Las bandas que aparecen en el espectro de infrarrojo entre 1800 y 1200 cm⁻¹ están relacionadas con las estructuras de los carbonatos y carboxilatos, estas bandas con frecuencia aparecen en pares: una sobre 1600 cm⁻¹ y la otra a 1300 cm⁻¹. Se tiene un gran número de datos experimentales los cuales se han podido clasificar de acuerdo a su estructura y posición de las bandas [65]. Esquema 2 (figura 8.1). La descomposición de todas estas estructuras produce CO₂, y pueden considerarse como estados intermediarios de oxidación del CO sobre la superficie del óxido de circonio. La absorción de CO por encima de la temperatura ambiente sobre los óxidos de metales de transición usualmente se da únicamente sobre estructuras de 1 al 6 del esquema 2, y no lleva a la producción de formas de ligamento del tipo carbonilo quienes absorben en el espectro IR en el intervalo de 1800 a 2200 cm⁻¹.

Las estructuras 1, 2, 3, 4 y 5 del esquema 2, son formadas en la interacción de CO con dos átomos de oxígeno o con los grupos OH⁻ superficiales, las estructuras 6 y 7 son producidas por interacción con un átomo de oxígeno y grupo OH⁻. [65, 75].

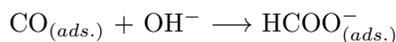
La explicación de las especies químicas en la adsorción del CO₂ sobre la superficie del nanocatalizador es:

- I. Carbonato no coordinado CO₃²⁻ del esquema 1 punto 1, es una vibración asimétrica de alargamiento entre 1415 a 1470 cm⁻¹. Usualmente está firmemente adherido a la superficie y se descompone a altas temperaturas.
- II. Carbonato monodentado del esquema 2 punto 2, presenta un doblete vibracional asimétrico de alargamiento entre 1420 a 1540 cm⁻¹, y vibraciones asimétricas de alargamiento entre 1330 a 1390 cm⁻¹ y una banda adicional ν_{CO} entre 980 a 1050 cm⁻¹. La estabilidad térmica es alta, cerca de la estabilidad del carbonato no coordinado.
- III. Carbonato bidentado del esquema 2 punto 3, presenta un doblete de vibraciones asimétricas de alargamiento entre 1600 a 1670 cm⁻¹ (esquema 2.3) y vibraciones asimétricas de alargamiento entre 1280 a 1310 cm⁻¹ (esquema 2.3) y una banda de vibración asimétrica, ν_{COO^-} entre 980 a 1050 cm⁻¹, además una futura banda en 830 cm⁻¹. La estabilidad térmica de esta estructura es reportada como más baja en relación con las dos anteriores.
- IV. Carbonato punteado del esquema 2 punto 4, presenta doblete ancho de vibraciones asimétricas de alargamiento entre 1780 a 1840 cm⁻¹ (esquema 2.4), una vibración asimétrica de

CAPÍTULO 8. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.
8.3. ADSORCIÓN DE CO₂ POR ESPECTROSCOPIA INFRARROJA.

alargamiento entre 1250 a 1280 cm⁻¹ (esquema 2.4) y una banda asimétrica de alargamiento ν_{COO^-} en 1000 cm⁻¹, esta estructura no es tan común como las anteriores.

- V. Ión bicarbonato, CO₃H⁻ del esquema 2 punto 5, presenta un doblete vibracional asimétrico de alargamiento entre 1615 a 1630 cm⁻¹ (esquema 2.5), una vibración asimétrica de alargamiento entre 1400 a 1500 cm⁻¹ (esquema 2.5) y una banda asimétrica de alargamiento O-H ν_{OH^-} aproximadamente en 3600 cm⁻¹ y la vibración de δ_{OH} aproximadamente en 1225 cm⁻¹. Esta estructura supone la existencia de grupos OH⁻ y oxígeno en superficie, su estabilidad térmica es baja y la descomposición ocurre a una temperatura mayor que al ambiente.
- VI. Ión carboxilato, COO⁻: (esquema 2.6), presenta un doblete vibracional asimétrico de alargamiento a 1570-1630 cm⁻¹ (esquema 2.6.), una vibración asimétrica de alargamiento a 1350-1390 cm⁻¹ (esquema 2.6.), no con las bandas a 1000 cm⁻¹. La estabilidad térmica es algo más baja que aquellos carbonatos.
- VII. Ión formato HCOO⁻ del esquema 2.7, presenta un *l* vibracional asimétrico de alargamiento entre 1580 a 1620 cm⁻¹ (esquema 2.7), una vibración asimétrica de alargamiento entre 1340 a 1390 cm⁻¹ (esquema 2.6) y una banda de vibración de la unión C-H entre 2740 a 2850 cm⁻¹. Esta estructura es formada por la reacción:



Su estabilidad térmica es más alta que la del ión bicarbonato.

En este trabajo de tesis-investigación, el carácter básico se determinó mediante la adsorción de CO₂. Se hicieron pastillas autosoportadas de la muestra sólida de aproximadamente 1 cm² de superficie, con un peso aproximado de 10 y 15 miligramos. Se colocaron en un portamuestras de acero el cuál se colocó en una celda pirex equipada para la realización de tratamientos in situ sellada con ventanas de fluoruro de calcio. Se hace vacío y se incrementa la temperatura hasta 450° C. Posteriormente se pasar un flujo de piridina o CO₂ durante 15 minutos y finalmente con vacío mientras que se incrementa linealmente la temperatura. Se observan los espectros cada 50° C en el intervalo de 1700 a 1400 cm⁻¹.

CAPÍTULO 8. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.
8.3. ADSORCIÓN DE CO₂ POR ESPECTROSCOPIA INFRARROJA.

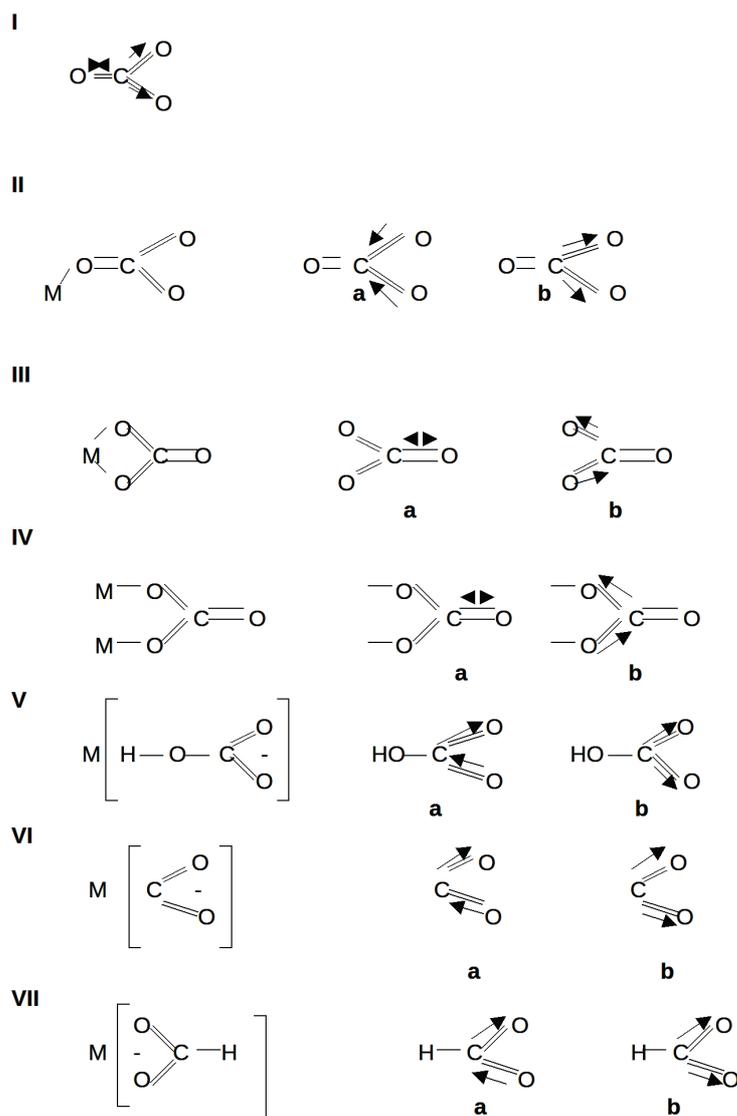


Figura 8.1: Estructura de los carbonatos y carboxilatos.

8.4. Difracción de Rayos X.

Los difractogramas de difracción rayos X de los nanocatalizadores de ZrO_2 -400, Li/ ZrO_2 -1-400 y Na/ ZrO_2 -1-400 fueron obtenidos con la ayuda de un difractómetro Siemens D 500 acoplado a un tubo de rayos X de cobre, la longitud de onda del $CuK\alpha$ fue seleccionada con un filtro de níquel. El patrón de DRX de las fases cristalógraficas que presenta el ZrO_2 se presenta en la figura 8.2.

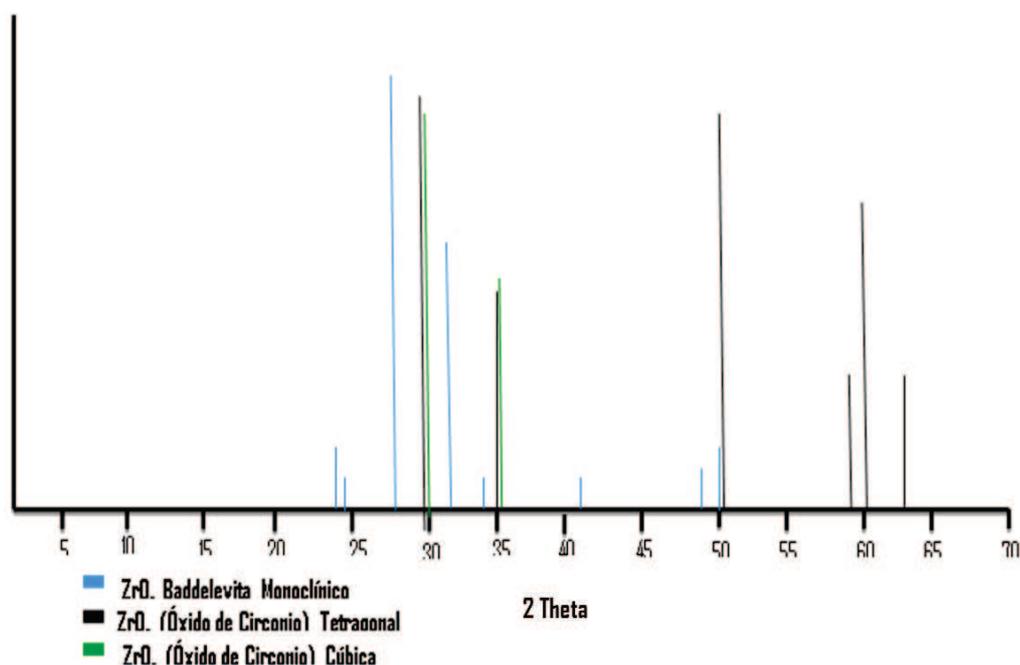


Figura 8.2: Difractograma del ZrO_2 .

8.5. Técnicas de Adsorción Física (Caracterización Textural).

La textura de un sólido comprende el área superficial, el tamaño de poros, así como la forma y el volumen total de poros, estos parámetros son los responsables de la actividad de un sólido cuando éste se encuentra en un medio reactivo. La porción de la fase activa de un catalizador, es normalmente dispersada en toda el área específica que comprende todos los poros del sólido [76, 77].

CAPÍTULO 8. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.

8.5. TÉCNICAS DE ADSORCIÓN FÍSICA (CARACTERIZACIÓN TEXTURAL).

El uso de medidas de adsorción de gases para la determinación del área superficial y la distribución del tamaño de poro de una variedad de materiales sólidos, tales como adsorbentes industriales, catalizadores, pigmentos y materiales cerámicos y de construcción. La medida de adsorción en la interfase gas/sólido forma también parte esencial de muchas investigaciones fundamentales y aplicadas sobre la naturaleza y el comportamiento de las superficies sólidas. La metodología clásica para caracterizar la textura de un sólido poroso se puede resumir por los siguientes pasos:

1. La identificación de la isoterma experimental de una de los cinco tipos BET. Estas dan el tamaño de poro predominante del material para ser determinado: microporo (ancho $w < 2$ nm), mesoporo ($2 \text{ nm} < w < 50 \text{ nm}$) y macroporo ($w > 50 \text{ nm}$).
2. La identificación del lazo de histéresis observado, con uno de los cinco tipos descritos por Bóer. Estos dan la forma del poro, ya sea cilíndrico, esférico, cuello de botella, entre otros, para su determinación.
3. La determinación del área específica (S_{BET}), y la constante BET (C_{BET}) que depende del tipo de interacción superficie-adsorbato, usando el modelo BET.
4. Análisis de la gráfica t que compara la isoterma experimental con la isoterma estándar de un material no poroso. La configuración del análisis cualitativo descrito en los pasos 1 y 2 y las mediciones del área superficial t (S_t).
5. La caracterización cuantitativa:
 - a) El área superficial BET y la distribución del volumen de microporos (VB), son calculados por el método Brunauer.
 - b) El volumen total de microporos (VDR), es calculado por la ecuación de Dubinin-Radushkevich.
 - c) El área específica acumulada (S_{cum}^{BdB}) y el volumen específico acumulado (V_{cum}^{BdB}), de mesoporos son calculados por el método Broekhoff-De Boer.

Capítulo 9

RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

9.1. Espectroscopia Infrarroja.

La figura 9.1 presenta los espectros de FTIR de los nanomateriales ZrO_2 -70, ZrO_2 -400, Li/ZrO_2 -1-70, Li/ZrO_2 -1-400, Na/ZrO_2 -1-70 y Na/ZrO_2 -1-400.

El espectro de FTIR del nanocatalizador de ZrO_2 presenta una banda de absorción intensa y ancha de absorción en 3405 cm^{-1} , correspondiendo al modo de absorción de alargamiento de las especies O-H ($\nu_{\text{O-H}}$) del agua, etanol e hidroxilación del gel (Zr-OH). Además se observan dos pequeñas bandas de absorción en 3730 cm^{-1} correspondiendo a los grupos OH- terminales y en 3780 cm^{-1} de los grupos OH- puentes [79]. En 2951 cm^{-1} de absorción se presentan bandas de vibración de tipo alargamiento de los grupos C-H metilos y metilenos ($\nu_{\text{C-H}}$) presentes en el material ZrO_2 . La absorción entre 2365 cm^{-1} a 2016 cm^{-1} , se presentan las interacciones de las especies C-O del CO_2 atmosférico. Hacia 1619 cm^{-1} se observan las interacciones de tipo flexión ν_{OH} de los grupos OH^- , las cuales se deben a la humedad y a grupos hidroxilos de la superficie del material, del solvente y a la deformación δ_{HOH} del agua coordinada [79]. En 1572 cm^{-1} se ubican los modos de vibración de alargamiento tipo asimétricas ν_{COO^-} de iones carboxilato. En 1350 cm^{-1} se observa una banda de adsorción correspondiente a las vibraciones tijeras δ_{CH_3} y flexión de los grupos C-H. La banda de adsorción localizada en 1028 cm^{-1} , corresponde a vibraciones de tipo alargamiento de los grupos C-C ($\nu_{\text{C-C}}$), y C-O ($\nu_{\text{C-O}}$), las cuales se deben a especies metoxi puente [80], así como a solventes, productos y subproductos de la reacción de síntesis del material [81, 82]. A regiones de baja energía del espectro, se observa una gran banda ancha entre 479 cm^{-1} , en esta banda ancha se pueden observar ligeras bandas de absorción entre 851 cm^{-1} y 603 cm^{-1} , correspondiendo a vibraciones de tipo flexión de los grupos Zr-O [82, 83].

Cuando el nanocatalizador ZrO_2 es tratado a 400° C , se observan una disminución de la intensidad de los modos de vibración de alargamiento y de flexión de los grupos funcionales presentes en el ZrO_2 , como: $\nu_{\text{O-H}}$ y δ_{CH_3} .

Además se presenta una banda ancha de vibración a regiones de alta energía correspondiente a los modos de vibración $\nu_{\text{Zr-O}}$. Las bandas de absorción del nanocatalizador ZrO_2 a 400° C que no se observan en el espectro de FTIR son: $\nu_{\text{C-H}}$, ν_{COO^-} , $\nu_{\text{C-C}}$, $\nu_{\text{C-O}}$ y $\nu_{\text{Zr-O}}$, esto se debe a la evaporación de los residuos orgánicos que no llegaron a reaccionar.

En los nanocatalizadores de Li/ZrO_2 -1-70 se observan bandas de vibración de los modos alargamiento y flexión ($\nu_{\text{O-H}}$) de las especies O-H del solvente, agua y nanocatalizador hidroxilizado en 3425 cm^{-1} y 1627 cm^{-1} respectivamente. En 2033 cm^{-1} se localizan los modos de vibración de alargamiento ($\nu_{\text{C-O}}$) las especies C-O del CO_2 atmosférico. Hacia 1575 cm^{-1} se localizan los modos de vibración de alargamiento asimétricos ν_{COO^-} de iones carboxilato. En 1350 cm^{-1} se observa una banda de adsorción correspondiente a las vibraciones tijeras δ_{CH_3} y flexión de los grupos C-H. La banda de adsorción localizada en 1028 cm^{-1} , corresponde a vibraciones de tipo alargamiento de

CAPÍTULO 9. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.
9.1. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA.

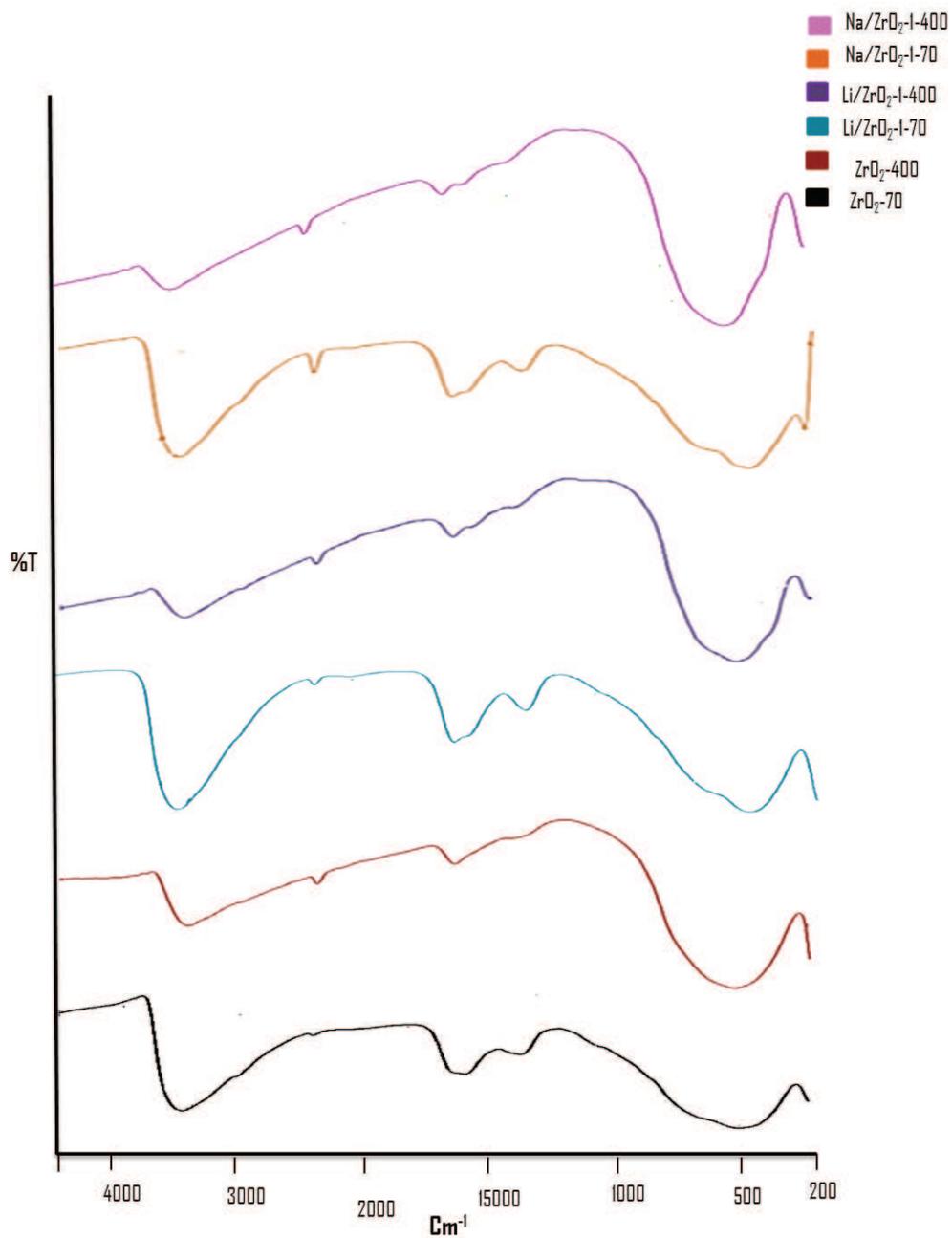


Figura 9.1: FTIR de los nanocatalizadores ZrO₂-70, ZrO₂-400, Li/ZrO₂-1-70, Li/ZrO₂-1-400, Na/ZrO₂-1-70 y Na/ZrO₂-1-400.

CAPÍTULO 9. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

9.2. REFLECTANCIA DIFUSA. (ESPECTROSCOPIA UV-VIS).

los grupos C-C (ν_{CC}), y C-O (ν_{CO}), las cuales se deben a especies metoxi puente [81]. Entre 479 cm^{-1} y 603 cm^{-1} , existen las vibraciones de tipo extensión de los grupos Zr-O [82, 83]. A 400 °C los modos vibracionales de alargamiento y extensión presentes en los nanomateriales de Li/ZrO₂-1-400 están presentes en el nanoreservorio con una intensidad muy reducida. El comportamiento de los espectros de FTIR y los modos vibracionales de alargamiento y extensión de los nanocatalizadores Na/ZrO₂-1-70 y Na/ZrO₂-1-400 es de una forma similar que los nanocatalizadores de Li/ZrO₂-1-70 y Li/ZrO₂-1-400 respectivamente.

9.2. Reflectancia Difusa. (Espectroscopia UV-VIS).

Los espectros de UV-VIS de los materiales ZrO₂-70, ZrO₂-400, Li/ZrO₂-1-70, Li/ZrO₂-1-400, Na/ZrO₂-1-70 y Na/ZrO₂-1-400, se presentan en la figura 9.2.

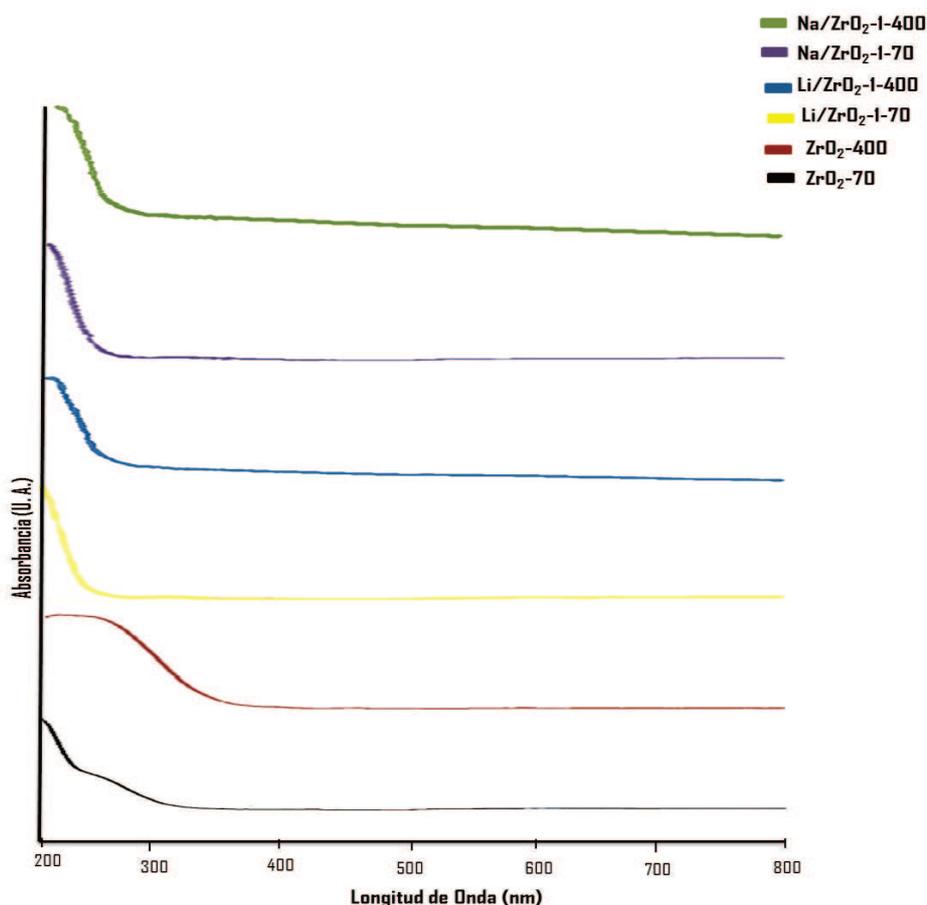


Figura 9.2: UV-VIS de los materiales ZrO₂-70, ZrO₂-400, Li/ZrO₂-1-70, Li/ZrO₂-1-400, Na/ZrO₂-1-70 y Na/ZrO₂-1-400..

CAPÍTULO 9. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

9.2. REFLECTANCIA DIFUSA. (ESPECTROSCOPIA UV-VIS).

El espectro de UV-VIS del nanocatalizador ZrO_2-70 se ubica a regiones de mayor energía, presenta una excitación electrónica en la región ultravioleta tipo C y cuando es sometido a una temperatura de $400^\circ C$ (ZrO_2-400) presenta una excitación electrónica hacia regiones de baja energía, tiende a desplazarse a la región visible.

Al dopar los nanocatalizadores de ZrO_2 con iones litio ($Li+$) y sodio ($Na+$) a $70^\circ C$ (Li/ZrO_2-1-70 y Na/ZrO_2-1-70) presentan una adsorción similar hacia regiones de baja energía del espectro electromagnético (figura 9.2). Al someter estos nanocatalizadores a $400^\circ C$ ($Li/ZrO_2-1-400$ y $Na/ZrO_2-1-400$), los espectros de dichos nanocatalizadores ligeramente se desplazan hacia regiones de alta energía, presentándose la absorción entre los límites de la radiación ultravioleta tipo C y B (figura 9.2).

En el cuadro 9.1 se muestran las propiedades electrónicas y ópticas de los nanocatalizadores ZrO_2-70 , ZrO_2-400 , Li/ZrO_2-1-70 , $Li/ZrO_2-1-400$, Na/ZrO_2-1-70 y $Na/ZrO_2-1-400$.

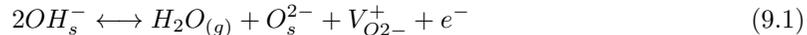
| Materiales | $\lambda(nm)$ | E_g (eV) | ν (Hz) | Región espectral |
|------------------|---------------|------------|----------------------|------------------|
| ZrO_2-70 | 249 | 5.0 | 1.2×10^{15} | UV-C-UV-B |
| ZrO_2-400 | 340 | 3.6 | 8.8×10^{14} | UV cercano |
| Li/ZrO_2-1-70 | 239 | 5.0 | 1.2×10^{15} | UV UV-C-UV-B |
| Na/ZrO_2-1-70 | 239 | 5.0 | 1.2×10^{15} | UV-C-UV-B |
| $Li/ZrO_2-1-400$ | 262 | 4.8 | 1.1×10^{15} | UV-C-UV-B |
| $Na/ZrO_2-1-400$ | 266 | 4.6 | 1.1×10^{15} | UV-C-UV-B |

Cuadro 9.1: Valores de E_g de ZrO_2-70 , ZrO_2-400 , Li/ZrO_2-1-70 , $Li/ZrO_2-1-400$, Na/ZrO_2-1-70 y $Na/ZrO_2-1-400$

De acuerdo a los datos reportado en el cuadro 9.1, se observa que al dopar el ZrO_2-70 con iones de litio y sodio al 1%, no se modifica el valor de la energía de banda prohibida (E_g) respecto al valor que presenta el catalizador de referencia (ZrO_2-70) de 5.0 eV. Sin embargo, al tratarlos térmicamente a $400^\circ C$, el valor de la E_g de los nanocatalizadores $Li/ZrO_2-1-400$ y $Na/ZrO_2-1-400$ disminuye de 5.0 eV (ZrO_2-70) a 4.8 eV ($Li/ZrO_2-1-400$) y 4.6 eV ($Na/ZrO_2-1-400$) respectivamente. Este comportamiento es característico para los semiconductores de banda directa. El nanocatalizador de ZrO_2-70 y los dopados con iones de Li y Na absorben en la región espectral del ultravioleta lejano e intermedio, solo el nanocatalizador de ZrO_2-400 absorbe en la región espectral del ultravioleta cercano.

De acuerdo al valor de la E_g en los nanocatalizadores tratados térmicamente a $400^\circ C$, se presentan transición se presenta desde el máximo de la banda de valencia al mínimo de la banda de conducción. Desde el punto de vista de la Teoría de Campo Ligando [84], corresponde a la transición del estado electrónico de no enlace (η) y del estado electrónico P_i (π), al estado final de P_i de antienlace (π^{**}) [85]. Desde el punto de vista de orbitales moleculares, el borde superior de la banda de valencia está compuesto por orbitales atómicos $2p$ del oxígeno, los cuales forman orbitales p de enlace, mientras que la parte más baja de la banda de conducción, las bandas se encuentran formadas principalmente por orbitales atómicos $4d$ del Zr. El tratamiento térmico sobre los nanocatalizadores favorece en gran medida el carácter semiconductor del soporte, en donde las transiciones de enlace son principalmente del tipo $\pi \rightarrow \pi^*$.

De los resultados obtenidos por FTIR, el comportamiento en el corrimiento del borde de absorción hacia altas energías podría ser debido principalmente por la deshidroxilación de la superficie del sólido y por la formación de vacancias de oxígeno [86].



Mientras que la disminución de la E_g como función del tratamiento térmico, denota la formación de defectos, El mecanismo propuesto para la formación de vacancias podría llevarse a cabo mediante la desorción de oxígeno superficial.



CAPÍTULO 9. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

9.3. ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES ÁCIDO-BASE EN LA SUPERFICIE DEL NANOCATALIZADOR ZrO₂ POR ESPECTROSCOPIA INFRARROJA.



Debido a que para desorber el oxígeno superficial de la red son necesarias altas temperaturas.

9.3. Estudio de las propiedades ácido-base en la superficie del nanocatalizador ZrO₂ por espectroscopia infrarroja.

El tipo de coordinación inye en la simetría de estos ligandos de modo que diferentes especies superficiales pueden distinguirse por sus bandas de adsorción. Las bandas características de adsorción de CO₂ y las posibles especies superficiales (bicarbonatos y carbonatos), se presentan en el cuadro 9.2.

| Modo vibracional | CO ₂ (gas) (cm ⁻¹) | Ión Carbonato (cm ⁻¹) | Carbonato Inidentado (cm ⁻¹) | Carbonato Bidentado (cm ⁻¹) | Carbonato orgánico puenteado (cm ⁻¹) | Bicarbonato (cm ⁻¹) |
|------------------|---|-----------------------------------|--|---|--|---------------------------------|
| 1 | 1337 | 1020-1090 | 1300-1370 | 1590-1630 | 1750-1850 | 1290-1410 |
| 2 | 667 | 860-8180 | 1040-1080 | 1020-1030 | — | 990-1050 |
| 3 | 2349 | 1420-1470 | 670-690 | 660-680 | — | — |
| 4 | — | 680-750 | 1260-1270 | 1260-1270 | 1150-1280 | 1620-1660 |
| 5 | — | — | 740-760 | 740-760 | — | 695-705 |
| 6 | — | — | 830-840 | 830-840 | — | 830-840 |

Cuadro 9.2: Valores de Eg de ZrO₂-70, ZrO₂-400, Li/ZrO₂-1-70, Li/ZrO₂-1-400, Na/ZrO₂-1-70 y Na/ZrO₂-1-400

Los espectros de adsorción de CO₂ de IR de los nanocatalizadores Li/ZrO₂-1-400 muestran en la figura 9.3.

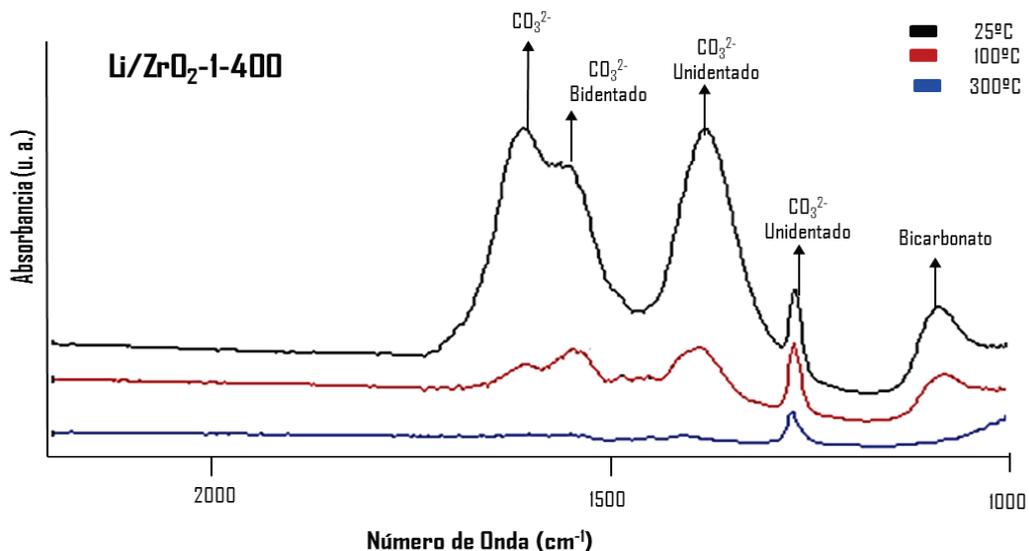


Figura 9.3: Espectros de absorción de CO₂ de FTIR de Li/ZrO₂-1-400.

CAPÍTULO 9. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

9.3. ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES ÁCIDO-BASE EN LA SUPERFICIE DEL NANOCATALIZADOR ZrO₂ POR ESPECTROSCOPIA INFRARROJA.

De acuerdo a la clasificación de Knözinger [87, 88] y lo reportado en la literatura [88, 89], las bandas de absorción de los nanocatalizadores de Li/ZrO₂-1-400 en la región de 1609 cm⁻¹, 1484 cm⁻¹ y 1451 cm⁻¹ corresponden a los modos de vibración (*sCO*) de vibraciones asimétricas y simétricas de alargamiento de las especies CO (especies bicarbonato). En 1264 cm⁻¹ se ubica el modo vibracional (*OH*) el cual se debe a especies hidrogenocarbonatos, los cuales son formados por la adsorción del CO₂ sobre grupos hidroxilo básicos, se considera que algunos de los diferentes tipos de grupos OH persisten después de la activación térmica del óxido metálico. Los grupos OH se coordinan para un solo catión insaturado, el siguiente mecanismo se ha propuesto, [90, 92], de acuerdo al esquema 3 (figura 9.4).

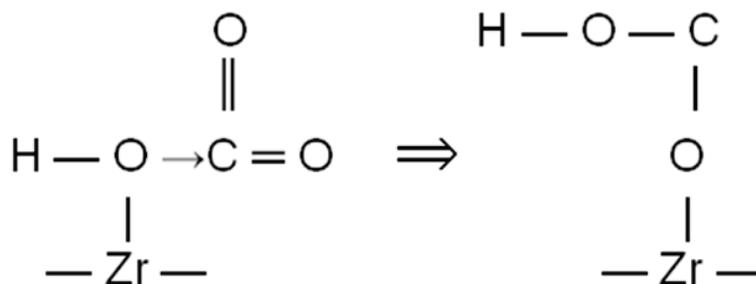


Figura 9.4: Esquema 3. Propuesta de la interacción del carbonato con el nanocatalizador de ZrO₂

La formación de hidrogenocarbonatos sobre la superficie del ZrO₂ es coherente por la presencia de hidroxilos terminales. Las especies bicarbonato son originadas a partir de la reacción de la molécula ácida de CO₂ con los grupos OH terminales están unidas a un solo par de oxígeno, [90, 92]. Las bandas de vibración en 1556 cm⁻¹ y 1091 cm⁻¹ corresponden a los modos vibracionales asimétricos de alargamiento (*C=O*) y (*sC=O*) correspondientes a las especies carbonato bidentado [87, 92].

De forma similar aparecen las bandas de vibración de los nanomateriales Na/ZrO₂-1-400 respecto a los nanomateriales Li/ZrO₂-1-400, como se muestra en la figura 9.5. En esta figura, se percibe una variación mínima de intensidad en las de vibración. Esto puede deberse al menor carácter básico que presenta el ión litio respecto al ión sodio.

En el cuadro número 9.3, se muestran los resultados del estudio de basicidad de los nanocatalizadores Li/ZrO₂-1-400 y Na/ZrO₂-1-400. La magnitud numérica nos representa las respectivas bandas de adsorción de CO₂ de acuerdo a las vibraciones de los grupos de carbonato y bicarbonatos. Proponiendo dos grupos de especies de carbonato y bicarbonato en la matriz del nanomaterial ZrO₂-70.

CAPÍTULO 9. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

9.3. ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES ÁCIDO-BASE EN LA SUPERFICIE DEL NANOCATALIZADOR ZrO_2 POR ESPECTROSCOPIA INFRARROJA.

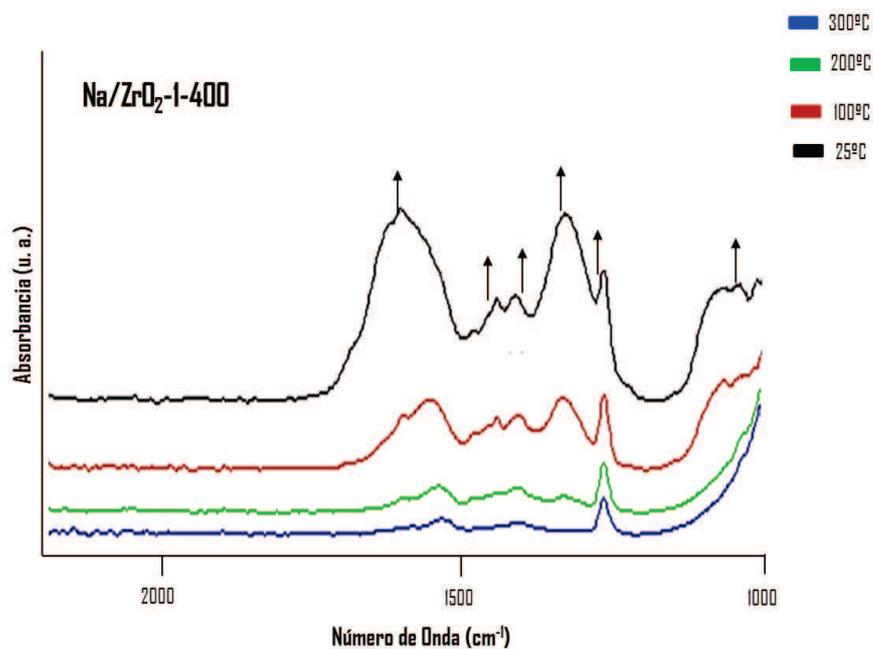


Figura 9.5: Espectros de absorción de CO₂ de FTIR de Na/ZrO₂-1-400.

De acuerdo al estudio de adsorción de CO₂ en los nanomateriales de Li/ZrO₂-1-400 y Na/ZrO₂-1-400, se puede establecer que tiende ligeramente ser más básico el nanomaterial dopado con iones sodio, porque existe un ligero máximo en las bandas vibracionales tratadas desde 100 °C hasta 400 °C, como se puede observar en las curvas de color rojo, verde y azul de la figura 9.5, correspondiente a los espectros de adsorción de los nanomateriales de Na/ZrO₂-1-400, respecto a las curvas de la figura número 9.3 de los nanomateriales Li/ZrO₂-1-400.

CAPÍTULO 9. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.
9.4. ESTUDIO DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X.

| Catalizador (400 C) | Adsorción de CO ₂ por FTIR (cm ⁻¹) Modo vibracional | | | | | | | | | |
|------------------------|--|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | | 1 | 2 | | | | 3 | 4 | 5 | 6 |
| Li/ZrO ₂ -1 | | 1609 | 1556 | | | | 1379 | 1264 | 1091 | |
| Na/ZrO ₂ -1 | 1628 | 1609 | 1561 | 1489 | 1446 | 1417 | 1331 | 1264 | 1063 | 1038 |

Cuadro 9.3: Bandas de adsorción de CO₂ en FTIR para los materiales Li/ZrO₂-1-400 y Na/ZrO₂-1-400

9.4. Estudio de Difracción de Rayos X.

En la figura 9.6, se presenta el difractograma de los nanocatalizadores ZrO₂-70 y ZrO₂-400. La intensidad fue determinada escaneando por pasos en el intervalo de 2θ entre 10° y 80°, con un tamaño de paso de 0.02° y un tiempo de medición de dos segundos por minuto. En el análisis se usaron los factores atómicos de dispersión por los átomos neutros de "International Tables for X-Ray Crystallography" [93].

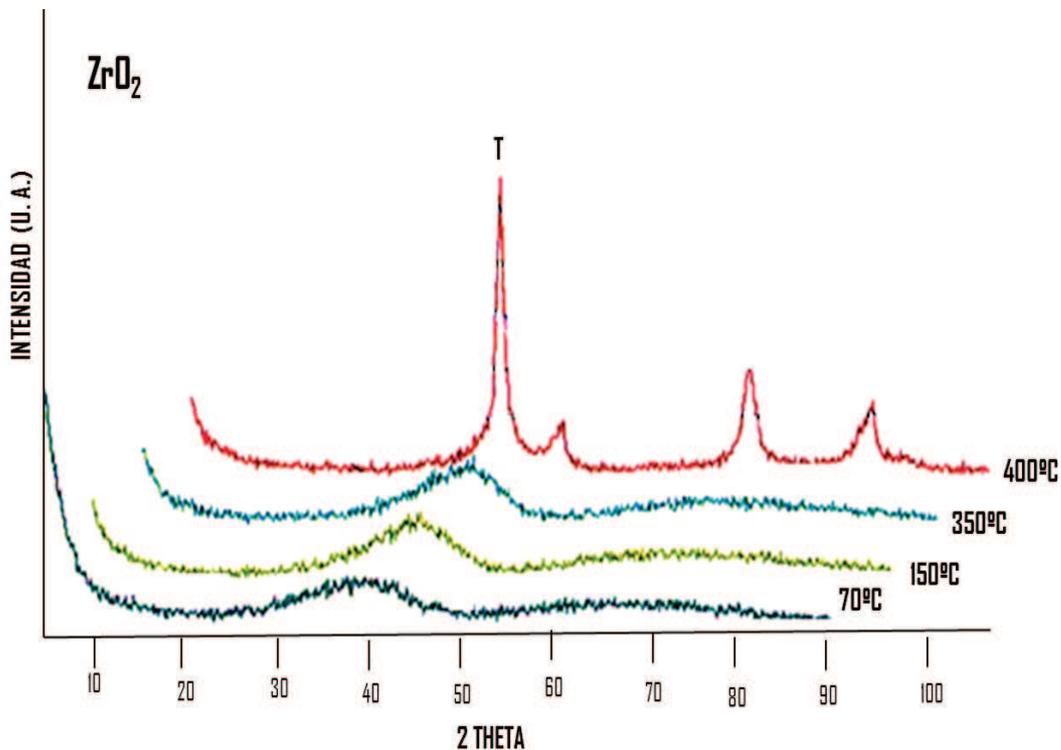


Figura 9.6: Difractograma de los nanocatalizadores ZrO₂-70 y ZrO₂-400.

CAPÍTULO 9. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.
9.4. ESTUDIO DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X.

El nanocatalizador ZrO_2 -70 es amorfo y a medida que se va incrementando la temperatura de calcinación se observa la cristalinidad del nanocatalizador hacia una fase tetragonal en un ángulo de difracción de $2\theta = 30.2^\circ$ con una distancia interplanar $d = 2.949 \text{ \AA}$, $2\theta = 50.5^\circ$ $d = 1.804 \text{ \AA}$, $d = 2.542 \text{ \AA}$, $2\theta = 35.3^\circ$ y $2\theta = 60.1^\circ$ $d = 1.535$. Incrementándose la intensidad de la banda de difracción a 400°C . Este incremento puede deberse a la evaporación gradual del solvente, agua y algunas sustancias orgánicas presentes en los poros del material, haciendo que los átomos de dichos materiales se vayan reestructurando hacia una nueva fase cristalográfica, en un mínimo de energía superficial. En la figura 9.7, se presentan los difractogramas del nanocatalizador Li/ZrO_2 -1-70 y Li/ZrO_2 -1-400.

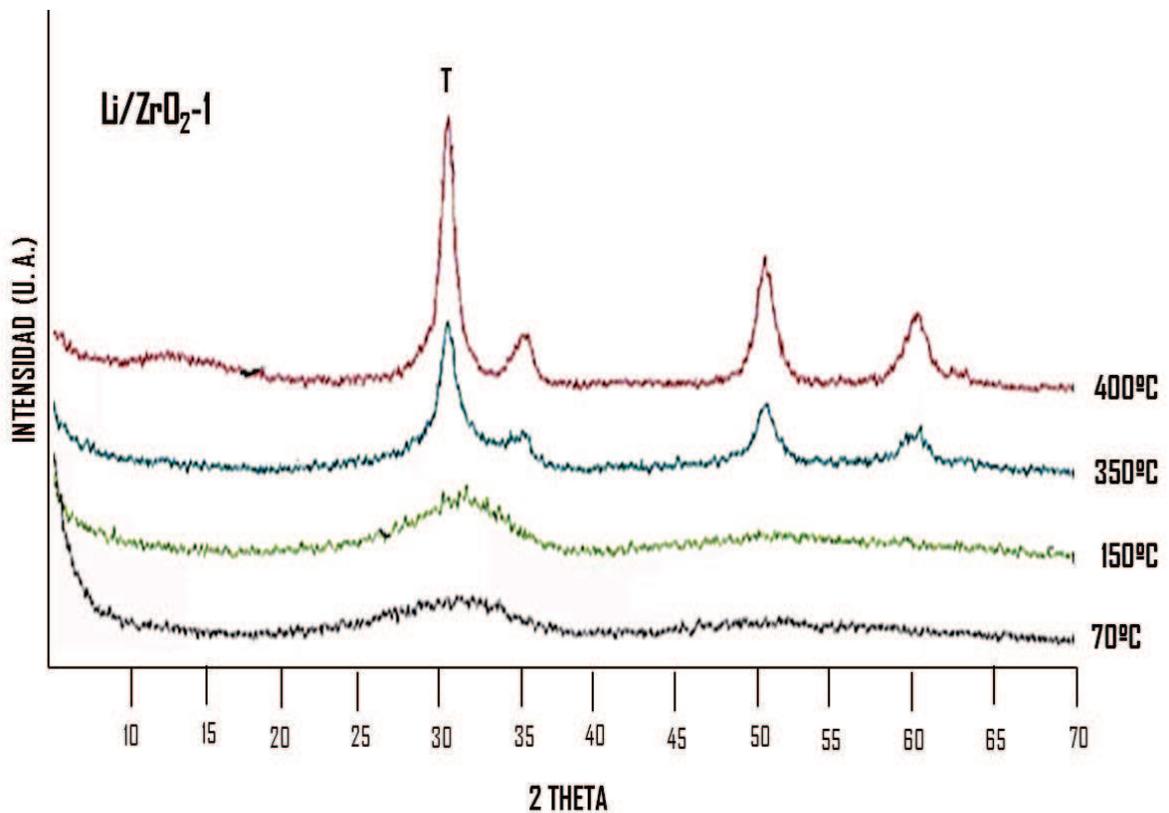


Figura 9.7: Difractogramas de RX de los materiales Li/ZrO_2 -1-70 y Li/ZrO_2 -1-400.

El nanocatalizador de Li/ZrO_2 -1-70 es totalmente amorfo. Se observa que a 200°C se desarrolla la fase tetragonal incrementándose la intensidad del pico cristalográfico a 400°C . Respecto al nanocatalizador de Na/ZrO_2 -1 se presenta la fase tetragonal hasta los 400°C , a temperaturas inferiores a esta, es totalmente amorfo, como se observa en el difractograma número 9.8.

CAPÍTULO 9. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.
9.5. TÉCNICA DE ADSORCIÓN FÍSICA
(CARACTERIZACIÓN TEXTURAL).

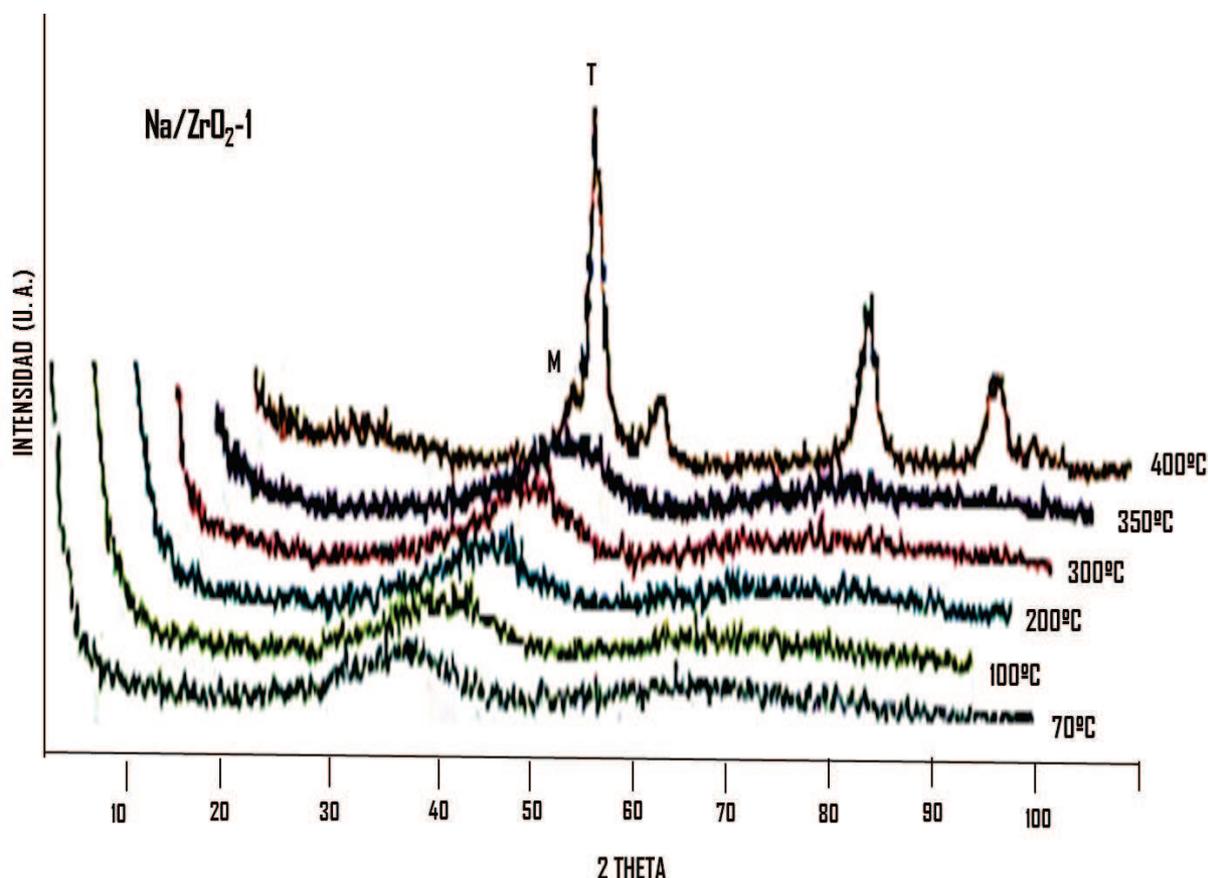


Figura 9.8: Difractogramas de RX de los materiales Na/ZrO₂-1-70 y Na/ZrO₂-1-400.

Por lo tanto, el tamaño del ión alcalino influye en la evolución de la fase tetragonal del nanocatalizador ZrO₂. La fase tetragonal evoluciona a 200 °C con iones Li mientras que con iones Na evoluciona a los 400 °C. Sin dopar el nanocatalizador ZrO₂, la fase tetragonal se observa a los 300 °C.

9.5. Técnica de Adsorción Física (Caracterización Textural).

La caracterización textural de todos los nanocatalizadores estudiados para esta técnica (ZrO₂-200, ZrO₂-400, Li/ZrO₂-1-200, Li/ZrO₂-1-400, Na/ZrO₂-1-200 y Na/ZrO₂-1-400), consiste en la determinación del área específica por el método BET en m²g⁻¹, la estimación del diámetro de poro (\bar{A}) y el tipo de la isoterma de adsorción/desorción.

9.6. Isotermas de Adsorción-Desorción.

Las isotermas de adsorción/desorción de nitrógeno a la temperatura de 76 K, de los nanocatalizadores ZrO_2 -200, ZrO_2 -400, Li/ZrO_2 -1-200, Li/ZrO_2 -1-400, Na/ZrO_2 -1-200 y Na/ZrO_2 -1-400 se presentan en la figura 9.9.

Las isotermas de adsorción-desorción de los nanocatalizadores estudiados para esta técnica (ZrO_2 -200, ZrO_2 -400, Li/ZrO_2 -1-200, Li/ZrO_2 -1-400, Na/ZrO_2 -1-200 y Na/ZrO_2 -1-400), no pueden ser identificadas con uno de los cinco tipos de isotermas teóricas de BDDT, así como los lazos de histéresis observados, no corresponden a uno de los cinco modelos propuestos por De Boer [94].

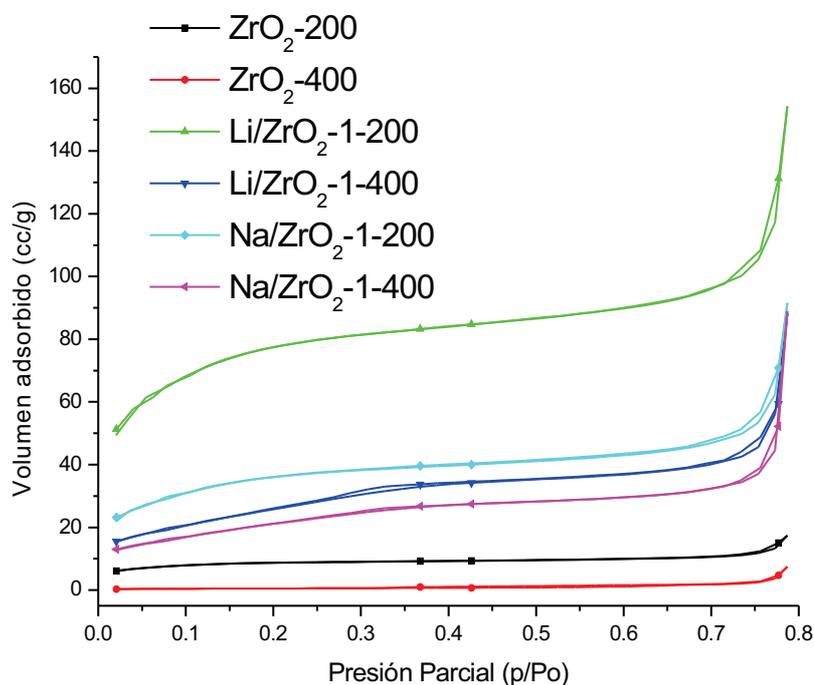


Figura 9.9: Isotermas de los nanocatalizadores de ZrO_2 -200, ZrO_2 -400, Li/ZrO_2 -1-200, Li/ZrO_2 -1-400, Na/ZrO_2 -1-200 y Na/ZrO_2 -1-400

No obstante, se dará una explicación del análisis textural, tratando de relacionar la forma de la isoterma de adsorción-desorción obtenida con respecto a los modelos teóricos de BET, así también el lazo de histéresis presente en los materiales.

CAPÍTULO 9. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

9.6. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN.

Todos los nanocatalizadores presentan una isoterma que se relaciona con la isoterma de tipo IV, de acuerdo a la clasificación de isotermas propuesta por BDDT (Brunauer, Deming, Deming, Teller), más comúnmente conocida como clasificación de Brunauer, Emmett y Teller (BET) [95, 96]. Este tipo de isoterma la presentan los sólidos mesoporosos y los materiales de tipo xerogel, en donde el material se encuentra en forma de placas y en la separación entre placa y placa se originan la condensación capilar [95]. La descripción de la isoterma de adsorción-desorción para los nanocatalizadores estudiados, se describe de la siguiente manera:

- a) En la curva de adsorción se presentan tres tipos de fenómenos capilares. El primero corresponde a una adsorción monomolecular, explicada por la teoría de Irving Langmuir. Este fenómeno se puede observar a presiones relativas bajas ($p/p_0 \approx 0.1$), en la isoterma de adsorción, la cual nos indica la presencia de microporos ($x \approx 20 \text{ \AA}$) en el nanocatalizador. La segunda etapa de la curva de adsorción, a una adsorción multimolecular, explicada por la teoría de BET, este fenómeno se presenta en una determinada región de la isoterma de adsorción (en la "meseta" de la isoterma de adsorción de cada nanocatalizador). En esta región se encuentran los mesoporos ($20 \text{ \AA} \times 500 \text{ \AA}$). El tercer fenómeno se refiere a la condensación capilar y generalmente se asocia a presiones relativamente altas en la isoterma de adsorción ($p/p_0 \approx 1$). En esta región de la isoterma de adsorción se presentan los macroporos ($x \approx 500 \text{ \AA}$). Figura 9.9 .
- b) Los puntos de desorción evaluados experimentalmente, no coinciden con los puntos de adsorción, dando lugar al surgimiento de lazos de histéresis (tipo H₂ de acuerdo a la clasificación de De Boer). La presencia del lazo de histéresis generalmente es asociada a diferente forma de adsorción-desorción del gas en los poros de los nanocatalizadores.
- c) Este tipo de isoterma son características, para sólidos que están constituidos por aglomerados cristalinos y por sólidos en forma de placas.

Cuando se incrementa la temperatura a 400° C, los nanocatalizadores presentan una isoterma de adsorción-desorción muy fina, en donde el lazo de histéresis se observa muy estrecho y paralelo al eje P/P₀, lo que indica que el sólido está formado por esferas desordenadas [94, 95, 96]. En lo general casi no se observa ningún efecto en la forma de las isotermas de adsorción-desorción en los materiales por presencia de iones de metales alcalinos en ZrO₂, son embargo existe una ligera inclinación del lazo de histéresis a presiones relativas mayores a 0.8, en donde se origina el fenómeno de condensación capilar.

9.6.1. Áreas Específica BET.

Los resultados del estudio textural en la medición del área específica por el método BET en m^2g^{-1} y la estimación del diámetro de poro en Å , de los nanocatalizadores ZrO_2 -200, ZrO_2 -400, Li/ZrO_2 -1-200, Li/ZrO_2 -1-400, Na/ZrO_2 -1-200 y Na/ZrO_2 -1-400 se muestran en el cuadro 9.4 .

| Nanocatalizadores. | As (m^2/g) | Dp (Å) |
|--------------------------|------------------------------|-------------------|
| ZrO_2 -200 | 203.0 | 40.0 |
| ZrO_2 -400 | 134.0 | 56.0 |
| Li/ZrO_2 -1-200 | 244.0 | 300.0 |
| Li/ZrO_2 -1-400 | 143.0 | 360.0 |
| Na/ZrO_2 -1-200 | 287.0 | 23.0 |
| Na/ZrO_2 -1-400 | 124.0 | 60.0 |

Cuadro 9.4: Áreas Superficiales BET de los nanocatalizadores ZrO_2 -200, ZrO_2 -400, Li/ZrO_2 -1-200, Li/ZrO_2 -1-400, Na/ZrO_2 -1-200, Na/ZrO_2 -1-400

Los nanocatalizadores tratados térmicamente a 200°C , presentan un área superficial de $203\text{ m}^2/\text{g}$ (ZrO_2 -200) a $287\text{ m}^2/\text{g}$ (Na/ZrO_2 -1-200); es decir el SBET se incrementa cuando el nanocatalizador de ZrO_2 -200 se dopa con iones de sodio. Esto probablemente se deba al tamaño del radio iónico de los metales alcalinos. Cuando se tratan térmicamente a 400°C , se observa una tendencia de disminución del SBET, esto probablemente se daba que las cavidades y poros presentes en el material sufran cambios continuos y la estructura tienda a una forma de cristalización momentáneamente estable a dicha temperatura, la cual, junto con el poros y cavidades del material se van transformando y re-estructurándose cada vez más a una estructura cristalográfica aún más estable que la anterior, en donde las especies atómicas tienden a alcanzar su nivel de mínima energía, quedando una estructura cristalina estable única y fija. De acuerdo a la distribución de poro, se observan nanomateriales microporosos de forma casi unimodal para los nanocatalizadores de referencia, ZrO_2 -200 y ZrO_2 -400, así como para los nanocatalizadores dopados al 1% de litio y sodio a 200°C (Li/ZrO_2 -1-200 y Na/ZrO_2 -1-200), mientras que los nanocatalizadores dopados con las impurezas de Li y Na tratados a 400°C (Li/ZrO_2 -1-400 y Na/ZrO_2 -1-400) tienden hacer mesoporosos de forma unimodal. Figura 9.10 .

Las observaciones anteriores, se pueden explicar de acuerdo a los tratamientos térmicos de 400°C :

1. El gel es secado y su volumen disminuye, la pérdida de éste es igual al volumen del líquido evaporado (agua más etanol). La red del óxido de circonio se deforma debido a que las fuerzas capilares causan una contracción del sólido. Esta etapa finaliza cuando llega a un punto crítico y esto sucede cuando las fuerzas intermoleculares aumentan debido al empaquetamiento del gel. La densidad del material aumenta y el material llega a ser más resistente a posteriores contracciones del sólido.
2. Los líquidos fluyen a través de los poros y llegan a la superficie para después evaporarse.
3. Durante esta etapa, no sucede variación en la disminución de la red, en su lugar se lleva a cabo una deshidroxilación en su superficie.

CAPÍTULO 9. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.
9.6. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN.

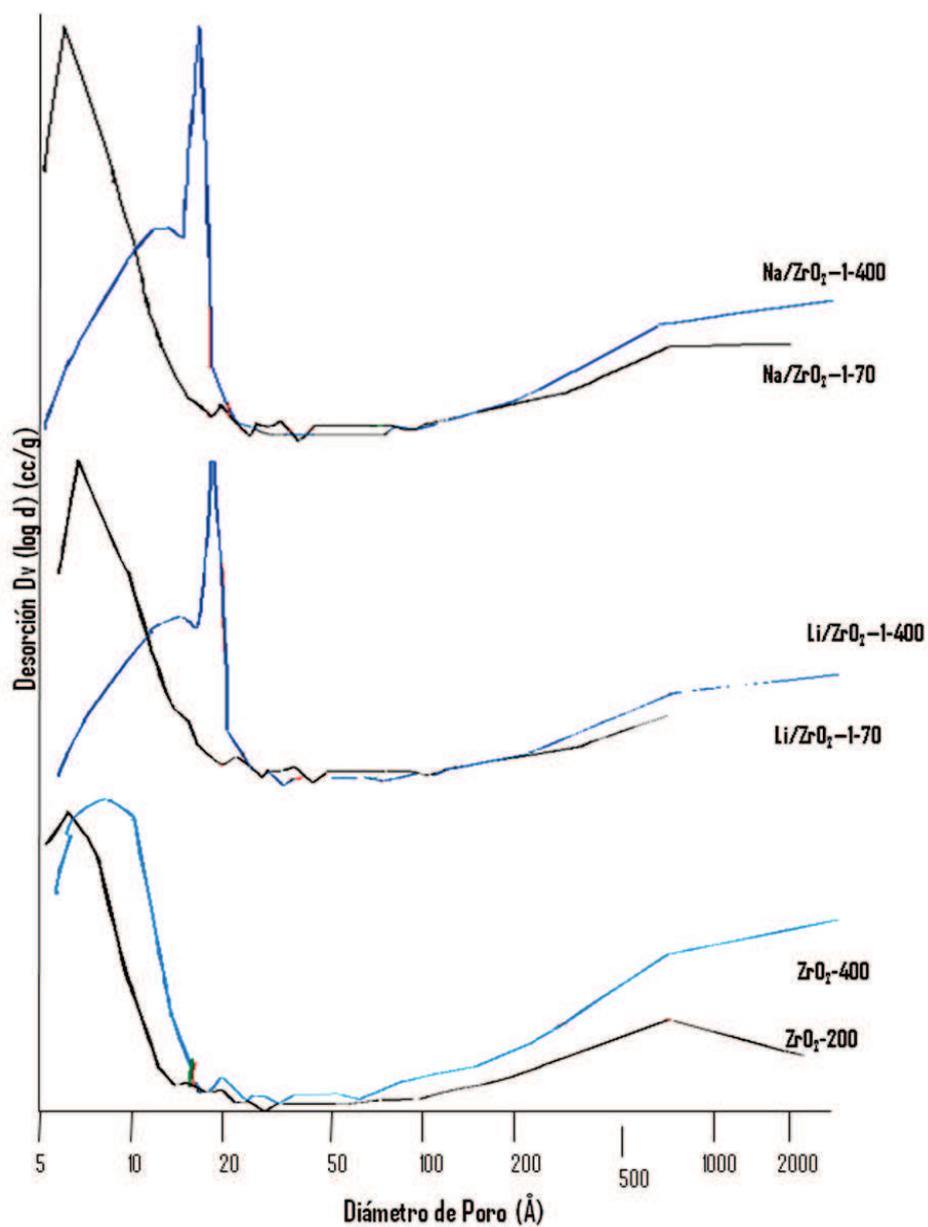


Figura 9.10: Distribución del diámetro de poro de los nanocatalizadores ZrO_2-200 , ZrO_2-400 , $Li/ZrO_2-1-200$, $Li/ZrO_2-1-400$, $Na/ZrO_2-1-200$, $Na/ZrO_2-1-400$.

Capítulo 10

CONCLUSIONES.

De acuerdo a los resultados obtenidos de los nanocatalizadores en estudio se proponen las siguientes conclusiones:

1. Sé obtuvieron nanomateriales de ZrO_2-70 , Li/ZrO_2-1-70 , y Na/ZrO_2-1-70 y los tratados térmicamente a $400^\circ C$ (ZrO_2-400 , $Li/ZrO_2-1-400$, y $Na/ZrO_2-1-400$) por el método sol-gel.
2. Se incrementaron las propiedades básicas del óxido de circonio, adicionándole iones de metales alcalinos, principalmente de Na de acuerdo al estudio por Adsorción de CO_2 por FTIR.
3. Los nanomateriales ZrO_2-70 , Li/ZrO_2-1-70 , y Na/ZrO_2-1-70 sé deshidroxilan al aumentar la temperatura hasta una alta contracción de la red estructural de los materiales, evidenciándose la forma cristalina tetragonal del ZrO_2-70 .
4. Las bandas de vibraciones de tipo alargamiento y de flexión se desplazan hacia regiones de alta y la intensidad de las bandas disminuye al aumentar la temperatura de $70^\circ C$ hasta $400^\circ C$, debido a la deshidroxilación del material.
5. El precursor de iones de metales alcalinos tienden a desplazar las bandas de los espectros de FTIR hacia regiones de alta energía.
6. Existe una transferencia de carga electrónica entre el oxígeno y el circonio de los materiales, generando una homogeneidad de centros activos vacancias-huecos.
7. Con el aumento de la temperatura a $400^\circ C$, se favorecen las propiedades electrónicas de los nanocatalizadores, tendiendo a comportarse como un semiconductor, por que disminuye la energía de banda prohibida, de $5.0 eV$ (ZrO_2-70) a $4.6 eV$ ($Na/ZrO_2-1-400$).
8. Se origina defectos estructurales al incrementar la temperatura de $70^\circ C$ a $400^\circ C$ en el ZrO_2 . La concentración de ion de metal alcalino (15), así como el precursor de metal alcalino (Li y Na) tiende a favorecer la existencia de vacancias en la red del ZrO_2-70 . Las cuales se deben al fenómeno de desorción de oxígeno superficial.
9. Se obtuvo la fase cristalográfica tetragonal en los nanocatalizadores de referencia (ZrO_2-400) y dopados con iones de litio y sodio a $400^\circ C$. Así como se observa la evolución de la fase cristalina monoclinica del ZrO_2 únicamente para los nanocatalizadores $Na/ZrO_2-1-400$.
10. Se incrementa el área específica BET (SBET) para los nanocatalizadores dopados con Li y Na a $200^\circ C$, de $203 m^2/g$ (ZrO_2-200) a $290 m^2/g$ para los nanocatalizadores Na/ZrO_2-200 . Para los nanocatalizadores tratados a $400^\circ C$, el SBET disminuye de $134 m^2/g$ (ZrO_2-400) a $124 m^2/g$ (Na/ZrO_2-400).

CAPÍTULO 10. CONCLUSIONES.

11. Se propone el estudio de cuantificación de la fuerza del carácter básico que presentan los nanocatalizadores ZrO_2 -200, ZrO_2 -400, Li/ZrO_2 -1-200, Li/ZrO_2 -1-400, Na/ZrO_2 -1-200, Na/ZrO_2 -400 por métodos de TPD (temperatura programada de desorción) y TPR (temperatura programada de reducción).
12. Se propone en estudios posteriores, la aplicación de estos nanocatalizadores en la reacción de aldolización de acetona, para probar la eficacia de los mismos.

Bibliografía

- [1] I. M. Ziolk, J. Kujawa, J. Czyzniewska, Y. Nowak, A. Aboulayt, O. Saur, J. C. Lavalley, *Appl. Catal. (A)*, 177, 109 (1998).
- [2] I. F. Audry, P. E. Hoggan, J. Saussey, J. C. Lavalley, H. Lauron-Pernot and M. Le Govic, *J. Catal.*, 168, 471 (1997).
- [3] A. Raymond and Y. Ko Edmond, *J. Catal.*, 171, 191 (1997).
- [4] G. K. Chuah, S. Jaenicke, *Appl. Catal. (A)*, 163, 261 (1997).
- [5] S. V. Filimonova, A. V. Nosov, M. Scheithauer and H. Knözinger, *J. of Catal*, 198, 89 (2001).
- [6] G. Fetter, P. Bosch and T. López, *J. of sol-gel Sci. and Tech.*, 23, 199 (2002).
- [7] T. Takeguchi, S. Furukawa and M. Inoue, *J. of Catal*, 202, 14 (2001).
- [8] S. Chen and S. Luo, *Ind. Eng. Chem. Res.* 39, 547 2000.
- [9] J. Kristóf, S. Daolio, A. De Battisti, C. Piccirillo, J. Mihály and E. Horváth, *Langmuir*, 15, 1498 (1999)
- [10] M. I. Zaki, M. A. Hasan and L. Pasupulety, *Langmuir* 17, 768 (2001).
- [11] J. A. Navío, M. C. Hidalgo, G. Colón, S. G. Botta and M. I. Litter, *Langmuir*, 17, 202 (2001).
- [12] H. Ishikawa, J. N. Kondo and K. Domen, *J. Phys. Chem. B*, 103, 3229 (1999).
- [13] E. V. Benvenutti, L. Franken and C. C. Moro, *Langmuir* 15, 8140 (1999).
- [14] S. Zafeiratos and S. Kennou, *J. Phys. Chem. B*, 106, (1), 41 (2002).
- [15] T. Ozaki, T. Masui, K. Machida, G. Adachi, T. Sakata and H. Mori, *Chem. Mater.* 12, 643 (2000).
- [16] P. Afanasiev, *J. of Alloys and Compounds* 340, 74 (2002).
- [17] P. Fornasiero, N. Hickey, J. Kašpar, C. Dossi, D. Gava and M. Graziani, *J. of Catal*, 189, 326 (2000)
- [18] M. F. García, A. M. Arias, A. I. Juez, C. Belver, A. B. Hungría, J. C. Conesa and J. Soria, *J. Of Catal*, 194, 385 (2000).
- [19] C. K. Narula, L. P. Haack, W. Chun, H.-W. Jen and G. W. Graham, *J. Phys. Chem. B*, 103, 3634 (1999).
- [20] T. P. Raming, W. E. van Zyl and H. Verweij, *Chem. Mater*, 13, 284 (2001).

- [21] Y. W. Zhang, Y. Y. S. Jin, S. J. Tian, G. B. Li, J. T. Jia, C. S. Liao and C. H. Yan, *Chem. Mater.*, 13, 372 (2001).
- [22] Monserrat Robles Escamilla, *Síntesis y Caracterización de Nanoreservorios de ZrO₂ con Extracto de Estevia Rabaudiana, Sol-gel*, Depto. De Química General. Facultad de Ciencias Químicas, BUAP, 2010.
- [23] E. Sánchez, "Síntesis y Caracterización de los Catalizadores de TiO₂ y Pt/TiO₂", Tesis de Maestría, UAM-I, Depto. de Catálisis, 1992.
- [24] Isabel Rodríguez Romero, *Estudio de la Actividad Fotocatalítica de Nanocatalizadores de ZrO₂ Dopado con iones Bivalentes de Cu y Mn en la Degradación del Azul de Metileno*, Depto. De Química General. Facultad de Ciencias Químicas, BUAP, marzo, 2013.
- [25] O. A. Chimal "estudio espectroscópico del sistema Cu/TiO₂ sol-gel", tesis de maestría, UAM-I, Depto. de Catálisis. (1998).
- [26] R. H. Nielsen, J. H. Schlewitz, H. Nielsen, in: M. Grayson, D. Eckroth (Eds.), *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, vol. 24, 3rd ed., Wiley, New York, 863, (1984).
- [27] C. B. Azzoni and A. Paleari, *Solid State Ionics*, 44, 267 (1991).
- [28] D. Tichit, D. Elalami and F. Figueras, *Appl. Catal. A: General*, 145 (1996).
- [29] A. Benedetti, G. Fagherazzi, F. Pinna, S. Polizzi, *J. Mater. Sci.*, 25, 1473 (1990)
- [30] A. Z. Khan and E. Ruckenstein, *J. Catal.*, 139, 304 (1993).
- [31] K. J. Yoon, H. L. Tung, *Appl. Catal. A.*, 159, 59 (1997).
- [32] T. Yamaguchi, *Catal. Today* 20, 199 (1994).
- [33] P. Reyer-Didier and H. Werke, *Ind Ceram.*, 839, 449 (1989).
- [34] Water S. Postula, Zhentao Feng, C. V. Philip, Aydin Akgerman, Rayford G. Anthony, *Conversion of Synthesis Gas to Isobutylene over ZrO₂ based catalysts*, *J. of Catal.*, 145, 126 (1994).
- [35] Z. Feng, W. S. Postula, C. Erkey, C. V. Philip, R. G. Anthony, "Selective formation of isobutane and isobutene from synthesis gas over ZrO₂ catalysts prepared by a modified sol-gel method", *J. of Catal.*, 148, 84 (1994).
- [36] G. M. Pajonk, El Tanany, A, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 47, 167 (1992).
- [37] T. López, R. Gómez, F. Tzompantzi, O. Novaro, *ZrO₂/SiO₂ sol-gel catalysts: Effect of the surface heterogeneity on the selectivity of 2-propanol decomposition*, *Langmuir* 13, 970 (1997).
- [38] T. Yamaguchi, H. Sasaki and K. Tanabe, *Chemical Letters* 1017 (1973).
- [39] Q.-M. Yuan, J.-Q. Tan and Z.-G. Jin, *J. Am. Ceram. Soc.* 69, 265 (1986).
- [40] J. Fouletier, *Ceramurgia*, 25, 209 (1995).
- [41] Y. Ohno, Y. Kaga and S. Nagatta, *Electr. Eng. Jpn.*, 107, 59 (1987).
- [42] Amenomiya, Y., *Appl. Catal.*, 30, 57 (1987).
- [43] Mizuno, N., Yamato M., Tanaka, M., *J. Of Catal.*, 132, 560 (1991).

- [44] Iizuka, T., Tanaka, Tanabe, K., *J. Of Catal.*, 76, 1 (1982).
- [45] C. P. Hubbard, K. Otto, H. S. Gandhi, "propane oxidation over platinum supported on ZrO₂", *J. of Catal.*, 139, 268 (1993).
- [46] A. Knell, P. Barnickel, A. Baiker, A. Wokarn, "CO oxidation over ZrO₂/Au Catalysts: activity, deactivation behaviour and reaction mechanism", *J. of Catal.*, 137, 306 (1992).
- [47] K. Saiprasad Rao, H. Ramakrishna, G. Murali, "Catalytic functionalities of WS₂/ZrO₂", *J. of Catal.*, 133, 146 (1992).
- [48] K. J. Yoon, S. W. Seo, *Appl. Catal. (A)*, 161, L5 (1997).
- [49] K. J. Yoon, H. L. Tung, *Appl. Catal. (A)*, 159, 59 (1997).
- [50] S. C. Kim, S. J. Kim, E. Y. Yu, *Appl. Catal. (A)*, 150, 63 (1997).
- [51] K. Nagaoka, T. Karasuda and K-I Aika, *J. Catal.*, 181, 160 (1999).
- [52] B. Fegley, Jr., P. White and H. K. Bowen, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 64, 1115 (1985).
- [53] P. D. L. Mercera, J. G. Van Ommen, E. B. M. Doesburg, A. J. Burggraaf and J. R. H. Ross, *Appl. Catal.*, 71, 363 (1991).
- [54] K. Tanabe, *Mat. Chem. Phys.*, 13, 347 (1985).
- [55] D. Aguilar tesis de maestría, "estudio del proceso de cristalización del sistema binario SiO₂-ZrO₂ sintetizado por el método sol-gel", Monterrey, Nuevo León, 4 (1998).
- [56] S. E. Paje and J. Llopis, *Appl. Phys. A*, 59, 569 (1994).
- [57] Stevens, R., "Zirconia and zirconia ceramics", Magnesium Elektron publication, No. 113, 56 (1986).
- [58] M. Inoue, H. Kominami and T. Inui, *Appl. Catal. A.*, 97, L-25 (1993).
- [59] R. H. Nielsen, J. H. Schlewitz, H. Nielsen, in: M. Grayson, D. Eckroth (Eds.), *Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, vol. 24, 3rd de Wiley, New York, 1984.
- [60] Frank Albert Cotton, Geoffrey Wilkinson, *Química Inorgánica Avanzada*, Limusa Wiley 1981.
- [61] K. Siegbahn, Ed., *Alpha-Beta and Gamma-Ray Spectroscopy*, North-Holland Publ., Amsterdam, 1965.
- [62] Camplo, J. M.; Chiment, M. S.; Martinas, J. M., *Appl. Catal A:Gen.* 3(1982)315.
- [63] Hino, M.; Arata, K. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1982)315.
- [64] Ob. Cit. Gregg y Singg. pp 287.
- [65] S Hastrom, C. Nordling and K. Z. Siegbahn, *Phys.*, 178, 433 (1964).
- [66] Izumi, Y.; Urabe; K.; Onaka, M. *Zeolite, Clay and Heteropoliacids in Organic*
- [67] *Reaction Kodansha/VCH, Tokio, 1992.*
- [68] Izumi, Y.; Hasebe, R.; Urabe, K. *J. Catal.* 84(1983)402.
- [69] Rocchiccioli-Delcheff, C; Amirouche, M.; Herve, G.; Fournier, M.; Che, M.; Tatibout,
- [70] *J.M. J. Catal.* 126(1990)591.

- [71] Barton, D. G.; Shtein, M.; Wilson, R. D.; Soled, S. L.; Iglesia, E. J. *Phys. Chem. B* 103(1999)630.
- [72] Damyyanova, S.; Fierro, J. L. G. *Appl. Catal. A: Gen.* 144(1996)59.
- [73] Edwards, J. C.; Thiel, C.; Benac, B.; Knifton, J. F. *Catal. Lett.* 51(1998)77.
- [74] Okuhara, T.; Nishimura, T.; Watanabe, H.; Misono, M. *J. Mol. Catal.* 74(1992)247.
- [75] J. M. Dominguez, Seminario de catalizadores textural de soportes y catalizadores, 29 abril 1996.
- [76] Sing, K. S. W.; Everett, D. H.; Haul, R. A.; Moscou, L.; Pierotti, R. A.; Rouquero, J.; Siemieniewska, T. *Pure Appl. Chem.* 57 603 (1985).
- [77] Ebbing and D. Darrell, *Química General. México.* McGraw-Hill. Quinta edición (2009).
- [78] Gracia, F., Holgado, J. P., Caballero, A., Gonzalez-Elipe, A. R., *J. Phys. Chem. B.*, 108 (45) 17466-17476 (2004).
- [79] R. T. Yang, J. P. Chen, E. S. Kikkides, and L. S. Cheng, J. E. Cichanowicz, *Ind. Eng. Chem. Res.* 31, 1440-1445 (1992).
- [80] Otsuka, K, Yamanaka, I. *Catal. Today*, 57, 71 (2000).
- [81] Rodriguez, J., Gómez, M., Lindquist, S. E., Granqvist, C. G. *Thin Solid Films*, 360, 250 (2000).
- [82] Ohno, T., Sarukawa, M. *J. Phys. Chem. B*, 105, 2417-2420 (2001).
- [83] Subramanian, V. Wolf, E. E., K. Amat, P. V. *J. Am. Chem. Soc.* 126, 4943-4950 (2004).
- [84] L. A. Grunes, R. D. Leapman, C. N. Wilker and R. Hoffman, *Phys. Rev. B*, 25, 7157 (1982).
- [85] M. Tzompantzi, "Síntesis y Caracterización de ZrO₂ y ZrO₂-SiO₂ vía sol-gel", Tesis de Doctorado, 2002.
- [86] E. Sánchez "Síntesis y Caracterización de los catalizadores de TiO₂ y Pt/TiO₂", Tesis de Doctorado 2000.
- [87] M.I. Zaki, M. A. Hasan and L. Pasupulety, *Langmuir*, 17, 768 (2001).
- [88] J. Kondo, H. Abe, Y. Sakata, K. Maruya, K. Domen, T. Onishi, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1, 84 (1988).
- [89] M. Bensitel, V. Moravek, J. Lamotte, O. Sauer, J-C. Lavalley, *Spectrochim. Acta* 43A, 1487 (1987).
- [90] Hino, M., Arata, K. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1148 (1979).
- [91] Larsen, G.; Loreto, F.; Nasity, M.; Petkovu, Shobe, D. S. *J. Catal.* 164, 246 (1996).
- [92] International Centre for Diffraction Data, PCPDFWIN v. 1.30, 2005.
- [93] Emma Elisa Ortiz Islas, "Síntesis y Estudio de Nuevos Materiales Preparados por el Proceso Sol-Gel de Titania Modificada con Diferentes Iones", UAM-I, Depto. de Catálisis, 2005.
- [94] Sing, K. S. W.; Everett, D. H.; Haul, R. A.; Moscou, L.; Pierotti, R. A.; Rouquero, J.; Siemieniewska, T. *Pure Appl. Chem.* 57, 603 (1985).
- [95] Davis, B. H.; Keogh, R. A.; Srinivasan, R. *Catal. Today* 20, 219 (1994).