



**BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA  
DE PUEBLA**

---

---

**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**

**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA GENERAL**

**“APLICACIÓN DE NANOMATERIALES DE  $\text{Li}^+/\text{ZrO}_2$ -1-600 EN  
REACCIÓN DE ALDOLIZACIÓN”**

**TESIS  
PARA OBTENER EL TÍTULO DE:  
LICENCIATURA EN QUÍMICO FARMACOBIOLOGO**

**PRESENTA:  
JOSÉ MANUEL BADILLOTÉLLEZ**

**DIRECTOR DE TESIS:  
Ph. D. JOSÉ ALBINO MORENO RODRÍGUEZ**

**Enero 2016**

# Índice

1. INTRODUCCION.....	1
2. ANTECEDENTES.....	3
2.1.    Oxido de circonio.....	3
2.2.    Empleo del $ZrO_2$ .....	6
2.3.    Propiedades Básicas del Óxido de Circonio.....	7
2.4.    Propiedades Ácido-Base ( $H_{0, max}$ ) del Óxido de Circonio.....	10
2.5.    Sitios Pares Ácidos-Bases.....	12
2.6.    Comportamiento catalítico del $ZrO_2$ .....	13
2.6.1  Actividad catalítica.....	13
2.7.    Condensación Aldólica.....	15
2.8.    Deshidratación de aldeos.....	17
2.9.    Nanomateriales.....	17
2.10.  Proceso sol-gel.....	21
3. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	22
4. JUSTIFICACIÓN.....	23
5. HIPÓTESIS.....	23
6. OBJETIVOS.....	24
6.1  Objetivo general.....	24
6.2  Objetivo particular.....	24
7. PARTE EXPERIMENTAL.....	25
7.1  Síntesis del nanocatalizador de $ZrO_2$ -70.....	26
7.2  Síntesis del nanocatalizador de $Li^+/ZrO_2$ 1-70.....	26
7.3  Actividad Catalítica de los nanocatalizadores de $ZrO_2$ -600 y $Li^+/ZrO_2$ 1-600.....	28

<b>8. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.....</b>	<b>29</b>
<b>8.1 Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).....</b>	<b>29</b>
<b>8.2 Difracción de rayos X (DRX).....</b>	<b>29</b>
<b>8.3 Espectroscopia Ultravioleta-Visible (UV-VIS).....</b>	<b>30</b>
<b>8.4 Adsorción Física de N<sub>2</sub> con Quanta Chrome Instrument.....</b>	<b>31</b>
<b>8.5 Actividad Catalítica de los nanocatalizadores ZrO<sub>2</sub>-600 y Li<sup>+</sup>/ZrO<sub>2</sub>-1-600.....</b>	<b>32</b>
<b>9. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....</b>	<b>33</b>
<b>9.1 Espectroscopia IR con transformadas de Fourier (FTIR).....</b>	<b>33</b>
<b>9.2 Refractancia Difusa. (Espectroscopia UV-VIS).....</b>	<b>36</b>
<b>9.3 Estudio de Difracción de Rayos X.....</b>	<b>39</b>
<b>9.4 Técnica de Adsorción Física (Caracterización Textural).....</b>	<b>41</b>
<b>9.4.1 Isotermas de Adsorción-Desorción.....</b>	<b>42</b>
<b>9.4.2 Áreas Específica BET.....</b>	<b>45</b>
<b>9.5 Estudio de Actividad Catalítica.....</b>	<b>49</b>
<b>10. CONCLUSIONES.....</b>	<b>52</b>
<b>11. BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>54</b>

# “APLICACIÓN DE NANOMATERIALES DE Li+/ZrO<sub>2</sub>-1-600 EN REACCIÓN DE ALDOLIZACIÓN”

## I. INTRODUCCIÓN.

En la elaboración de nanocatalizadores se emplean muchos métodos por ejemplo los tradicionales como impregnación, precipitación e intercambio iónico. El método más común la síntesis de nanocatalizadores es el método sol-gel porque respecto a los anteriores métodos se obtienen productos con mejores y óptimas características fisicoquímicas, con gran homogeneidad textural y alta pureza de los productos obtenidos, áreas BET grandes y fundamentalmente el costo de síntesis es más económico, porque de un solo paso se adiciona la impureza y al mismo tiempo se controla el tamaño de partícula [1-4].

Los catalizadores formados por óxidos metálicos se clasifican de acuerdo a su conductividad eléctrica en óxidos semiconductores y óxidos no conductores. Los óxidos presentan cierta conductividad eléctrica y ganan o pierden oxígeno por la acción del calor y radiación electromagnética (UV). En este grupo se encuentran la mayoría de los óxidos de los elementos de las tres series de transición. La facilidad con que intercambian oxígeno superficial les permite ser buenos catalizadores en procesos de oxidación parcial o total. Además las propiedades ácido-base de los óxidos metálicos, pueden ser modificadas con tratamientos alcalinos tales como la adición de sodio o la adición de aniones como sulfatos, molibdatos, tungstanatos, entre otros iones con ciertas características ácido-básicas.

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<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> entre otros y los semiconductores que ganan oxígeno son del tipo “p” (positivo), como: ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, NiO, CaO y Cu<sub>2</sub>O entre otros. Figura 1.

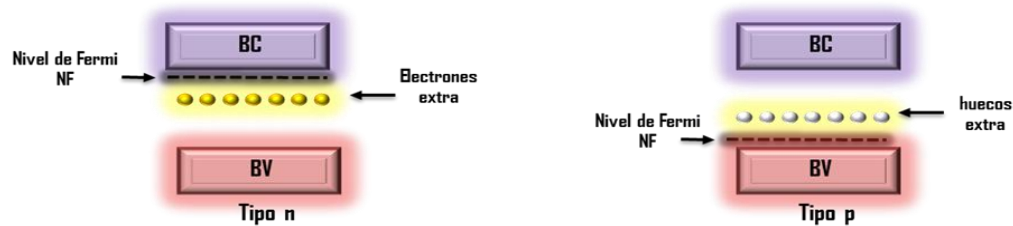


Figura 1. Semiconductores tipo-n y tipo-p (NF es el nivel de Fermi).

Dentro de los óxidos metálicos fundamentales en diversos procesos industriales, ambientales y del sector salud se tiene al óxido de circonio (ZrO<sub>2</sub>), el cual es empleado como catalizador porque presentan propiedades mecánicas, estructurales y electrónicas, además, el ZrO<sub>2</sub> ha demostrado ser un excelente soporte en varias reacciones químicas: en el envenenamiento con Cu, en la síntesis del metanol a partir de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>, con La-Cu en la reducción de NO con CO, con Rh en la hidrogenación de CO y CO<sub>2</sub> a hidrocarburos, con Pt en la oxidación del propano a CO<sub>2</sub>, con Au en la oxidación de CO, con WS<sub>2</sub> en la hidrodesulfuración de tiofeno y últimamente, en las reacciones de acoplamiento oxidativo del metano a través de dopantes metálicos básicos [5, 6].

Se ha sugerido que las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores de ZrO<sub>2</sub> modificados o dopados con ciertos metales alcalinos (NaCl), muestran un buen funcionamiento catalítico para el acoplamiento oxidativo del metano y sugieren que la sal de sodio básica, puede ser un precursor más efectivo que una sal neutra [7-9].

## II ANTECEDENTES.

### 2.1 Óxido de circonio.

El óxido de circonio ( $ZrO_2$ ), también conocido erróneamente como circonia (no circón) es un óxido cristalino blanco. En forma natural presenta una estructura cristalina monoclinica (baddeleyita), figura 2.



Figura 2. Estructura cristalina de la baddeleyita.

El  $ZrO_2$  también se presenta en forma cúbica, denominado óxido de circonio cúbico, encontrándose raramente en la naturaleza como minerales de tazheranite  $(Zr, Ti, Ca)O_2$ . El  $ZrO_2$  con esta fase se sintetiza en varios colores para utilizarlo como gema. El  $ZrO_2$  cúbico (o circonita), es el diamante de imitación más conocido. Figura 3.



Figura 3. Estructura cristalina cúbica del  $ZrO_2$  (natural y sintética)

El óxido de circonio puro presenta tres formas polimórficas dependiendo de la temperatura: La fase cúbica (grupo espacial  $Fm\bar{3}m$ ) tiene una estructura tipo fluorita (centrada en las caras-fcc) es estable a temperaturas desde  $2\ 370^{\circ}\text{C}$  y hasta la fusión ( $2\ 680^{\circ}\text{C}$ ). La fase tetragonal (grupo espacial  $P4_2/nmc$ ) es estable a temperaturas entre  $1\ 150^{\circ}\text{C}$  y  $2\ 370^{\circ}\text{C}$  y tiene una celda primitiva centrada en el cuerpo (bcc), [10-15].

En la literatura es común que se describa la celda tetragonal en términos de la estructura tipo fluorita (figura 4), con sus ejes aproximadamente paralelos a los de la fase cúbica. Esto se logra mediante una rotación de  $45^{\circ}$  de los ejes  $a$  y  $b$  y tiene como objetivo facilitar la comparación directa de la fase tetragonal con la fase cúbica y monoclinica durante el análisis de las transformaciones de fase. Finalmente la fase monoclinica (grupo espacial  $P2_1/c$ ) es estable a temperaturas por debajo de  $850^{\circ}\text{C}$ .



Figura 4. Estructura cristalina de la fluorita.

La fase ortorrómbica inestable (figura 5), también ha sido reportada a altas presiones y temperaturas.



Figura 5. Estructura cristalina Ortorrómbica del  $ZrO_2$ .

Otros factores para la estabilización de las estructuras cristalinas del óxido de circonio se dan mediante la síntesis de los materiales— así por ejemplo el precursor de circonio— el pH de la reacción— temperatura y presión—[16-19].

La figura 6 muestra las estructuras más comunes del  $ZrO_2$  (monoclínica, tetragonal y cúbica).

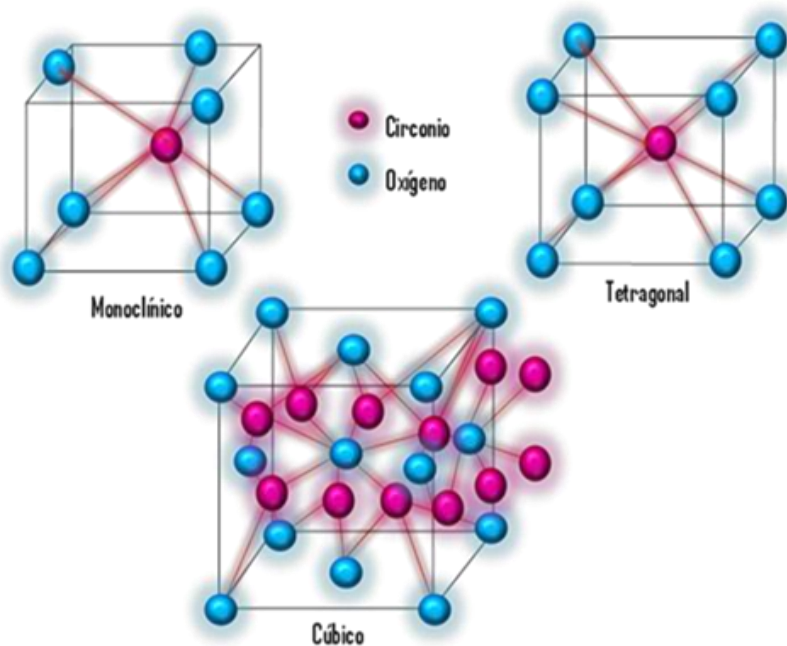


Figura 6. Estructuras cristalinas del óxido de circonio.

Algunas propiedades del  $ZrO_2$  se muestran en la tabla 1, [20].

Tabla 1. Propiedades físicas del óxido de circonio.

General	Datos
Nombre	Óxido de circonio (IV)
Formula molecular	$ZrO_2$
Estado de agregación	Sólido
Apariencia	Polvo blanco
Densidad	$5680 \text{ kg/m}^3$
Masa molar	$123.218 \text{ g/mol}$
Punto de fusión	2988 K
Punto de ebullición	4573 K
Solubilidad	HF, $H_2SO_4$

## 2.2 Empleo del $ZrO_2$ .

Por su baja conductividad térmica a altas temperaturas y por su punto de fusión, el  $ZrO_2$  sintetizado por el método sol-gel, es utilizado como escudo térmico [21], en reacciones de isosíntesis (producción de hidrocarburos a partir de  $CO_2$  e  $H_2$ ) [22, 23], hidratación y deshidratación de alcoholes, con  $WS_2$  en la hidrodesulfuración de tiofeno [24], en reacciones de acoplamiento oxidativo del metano a través de dopantes metálicos básicos [25]. Como aislante y componente estructural en motores diesel adiabáticos en la industria automotriz [26], en 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. En el campo de la

cerámica avanzada se han aprovechado las propiedades eléctricas, como electrolitos sólidos, catalizadores sólidos, celdas de combustible y cerámicas piezoeléctricas [27]. Es utilizado como desodorante y en forma metálica ha resultado satisfactorio para fabricar instrumentos quirúrgicos y suturas. El óxido de circonio impuro (de tipo industrial) se emplea para fabricar crisoles (que soportan cambios bruscos de temperatura).

### **2.3 Propiedades Básicas del Óxido de Circonio.**

La fuerza básica de una superficie sólida se define como la habilidad de la superficie para convertir un ácido adsorbido eléctricamente neutro a su base conjugada, así como la habilidad de la superficie para donar un par de electrones hacia un ácido adsorbido. La cantidad de base (sitios básicos) sobre un sólido se expresa como el número (o milimol, mmol) de sitios básicos por unidad de peso o por unidad de área superficial del sólido. Algunas veces es llamada simplemente basicidad.

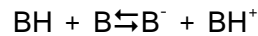
Existen dos métodos para la medida de la fuerza y la cantidad de los sitios básicos: el método de titulación del ácido benzoico usando indicadores y el método de adsorción de un ácido gaseoso.

#### **a) Método de titulación del ácido benzoico usando indicadores.**

Cuando el indicador ácido eléctricamente neutro se adsorbe sobre un sólido básico, desde una solución no polar, el color del indicador ácido se cambia hacia cae de su base conjugada, de tal forma que el sólido tiene la fuerza básica necesaria para compartir pares de electrones hacia el ácido. Así de esta forma es posible determinar la

fuerza básica, por el cambio de color del indicador ácido observado sobre el intervalo de valores  $pK_a = pK_{BH}$ .

De la reacción de un indicador ácido BH con un sólido básico B:



La fuerza básica  $H_-$  de B está dada por la ecuación:

$$H_- = pK_a + \log [B^-]/[BH].$$

Dónde:

$[BH]$  es la concentración de la forma ácida del indicador.

$[B^-]$  es la concentración de la forma básica.

El primer cambio perceptible en el color del indicador ácido ocurre cuando cerca del 10% de la capa adsorbida del indicador se encuentra en la forma básica; es decir, cuando la razón  $[B^-]/[BH] = 0.1/0.9 (= 0.11)$ . Por lo que el incremento en la intensidad de color es solo perceptible a simple vista cuando cerca del 90% del indicador está en su forma básica, es decir,  $[B^-]/[BH] = 0.9/0.1 (= 9)$ . Así el cambio de color inicial y el subsecuente cambio en la intensidad se observa a valores de  $H_-$  igual a  $pK_{BH} - 1$  y  $pK_{BH} + 1$  respectivamente. Así se asume que color intermedio aparece cuando la forma básica alcanza el 50%, es decir,  $[B^-]/[BH] = 1$ , cuando  $H_- = pK_{BH}$ .

La cantidad de sitios básicos puede ser medida por titulación de una suspensión en benceno de un sólido sobre el cual un indicador se ha adsorbido en la forma de su base conjugada, con ácido benzoico disuelto en benceno. El ácido benzoico titulado es una

medida de la cantidad de sitios básicos (en  $\text{mmol g}^{-1}$  o  $\text{mmol m}^{-2}$ ) teniendo una fuerza básica que corresponde al valor de  $\text{pK}_{\text{BH}}$  del indicador usado [5].

La tabla 2 muestra los indicadores ácidos neutros utilizados en el método de titulación del ácido benzoico y la magnitud de  $\text{pK}_{\text{a}}$ .

Tabla 2. Indicadores usados para la medición de las propiedades básicas

Indicadores	Color		$\text{pK}_{\text{a}}^{+1}$
	Forma ácida	Forma básica	
Azul de bromotimol	Amarillo	verde	7.2
Fenolftaleina	Color tenue	rojo	9.3
2,4,6-trinitroanilina	Amarillo	anaranjado-rojizo	12.2
2,4-dinitroanilina	Amarillo	violeta	15.0
4-cloro-2-nitroanilina	Amarillo	naranja	17.2
4-nitroanilina	Amarillo	naranja	18.4
4-cloroanilina	Color tenue	rosa <sup>+2</sup>	26.5 <sup>+3</sup>
Difenilmetano	Color tenue	amarillo-naranja	35.0
Cumeno	Color tenue	rosa	37.0

<sup>+1</sup> $\text{pK}_{\text{a}}$  del indicador, BH, (=  $\text{pK}_{\text{BH}}$ )

<sup>+2</sup> El color desaparece con la adición de ácido benzoico.

<sup>+3</sup> Este valor se estima de los datos de Stewart, R and Dolman D: Can, J. Chem, 45, 925 (1967).

## 2.4 Propiedades Ácido-Base ( $H_{0, \max}$ ) del Óxido de Circonio.

La fuerza ácida ( $H_0$ ), se expresa por los valores de  $pK_a$  del ácido conjugado de indicadores básicos, mientras la fuerza básica ( $H_-$ ) se expresa por el valor  $pK_a$  de indicadores ácidos. Debido a que los indicadores usados para medir la basicidad son diferentes de los de medir la acidez es imposible determinar la distribución de la fuerza ácido-base en una escala común. Recientemente, un nuevo método que determina la basicidad en varias bases fuertes de muestras sólidas, por el uso de indicadores Hammett, que se muestran en la tabla 3.

Tabla 3. Acidez, basicidad y  $H_{0, \max}$ .

sólidos	BASICIDAD/ mmol g <sup>-1</sup>				ACIDEZ / mmol g <sup>-1</sup>					
	$H_0 \geq 1.5$	$H_0 \geq 3.3$	$H_0 \geq 4.0$	$H_0 \geq 6.8$	$H_0 \leq -3$	$H_0 \leq 1.5$	$H_0 \leq 3.3$	$H_0 \leq 4.0$		
	$H_0 \leq 6.8$				$H_{0, \max}$					
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> activada	0.30	0.10	0.06	0.01	0	0	0	0	0	8.0
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.43	0.22	0.16	0.01	0	0	0	0	0	7.2
ZrO <sub>2</sub>	0.08	0.03	0.02	0.01	0	0	0	0	0	9.5
TiO <sub>2</sub>	0.52	0.10	0.06	0	0	0	0	0	0.01	5.5
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.27	0.04	0.02	0	0	0	0	0	0.01	8.0
ZnO		0.07	0.05	0	0	0	0	0	0.00	6.4
									5	
BaO		0.09	0.06	0.05	0	0	0	0	0	15
MoO <sub>3</sub>	0.03	0	0	0		0	0.02	0.04	0.05	2.1
MgSO <sub>4</sub> <sup>+1</sup>	0.03	0.02	0		0	0	0	0.16	0.32	3.4
MgWO <sub>4</sub>	0.23	0.03	0		0	0	0	0	0.05	4.0
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0				0	0.02	0.05	0.06	0.07	2.0

WO <sub>3</sub>	0				0	0.01	0.06	0.04	0.14	1.3
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.05	0.07	0.03	0	0	0	0	0	0.00	6.6
									3	
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.16	0.05	0.02	0.01	0	0	0	0	0	8.5
SrO	0.14	0.04	0.02	0.01	0	0	0	0	0	9.0
ZnSO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	0				0	0.07	0.07	0.02	0.30	1.5
CuSO <sub>4</sub>					0	0.11	0.22	0.22	0.28	0
CuSO <sub>4</sub> ·½H <sub>2</sub> O	0.03	0.01	0.01	0	0	0	0	0	0.00	6.0
									3	
MnSO <sub>4</sub> <sup>+2</sup>	0				0	0.14	0.28	0.30	0.30	0.2
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	0				0	0.13	0.20	0.43	0.67	-1.0
AlPO <sub>4</sub>	0.61	0.08	0.07	0	0	0	0	0	0.01	6.0
Zn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	0.64	0.04	0.04	0	0	0	0	0	0.02	5.2
<sub>2</sub> O										
CaWO <sub>4</sub>	0.07	0.01	0.02	0	0	0	0	0	0.01	5.0
Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	0.50	0.03	0.06	0.03	0	0	0	0	0	12
CaCO <sub>3</sub>	0.14	0.03	0.02	0	0	0	0	0	0.01	6.0
Ba(OH) <sub>2</sub>	0.13	0.03	0.02	0.01	0	0	0	0	0	9.0
Mg(OH) <sub>2</sub>	0.09	0.03	0.02	0	0	0	0	0	0	6.8
NiSO <sub>4</sub> <sup>+3</sup>	0.46	0			0	0	0.44	0.43		2.0

<sup>+1</sup> MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O calcinada a 673K, 3 h.

<sup>+2</sup> MnSO<sub>4</sub> calcinado a 523K, 4 h.

<sup>+31</sup> NiSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O calcinado a 573K. 4 h.

A través de este método, ambas propiedades ácidas-básicas se pueden determinar sobre una escala común  $H_0$ , en donde la fuerza de los sitios básicos se expresa por  $H_0$  de los sitios ácidos conjugados, además se encontró que el valor de la fuerza  $H_0$  de los sitios ácidos es aproximadamente igual al valor de la fuerza  $H_0$  de los sitios básicos, esta magnitud igual de fuerza se representan como  $(H_{0, \max})$ , que es prácticamente un parámetro para representar las propiedades ácido-básico sobre la superficie de un sólido.

La fuerza básica  $H_0$  de los sitios básicos se define como la fuerza ácida  $H_0$  de los ácidos conjugados de los sitios básicos.

## 2.5 Sitios Pares Ácidos-Bases.

Aún en aquellas reacciones en las cuales se catalizan solo por sitios ácidos, los sitios básicos también actúan más o menos como sitios activos en conjunto con sitios ácidos. Los catalizadores que tienen sitios de pares ácido-base compatibles, muestran actividad pronunciada, aún si la fuerza ácido-base de un catalizador bifuncional es mucho más débil que la fuerza ácida o básica de una simple base o ácido. Por ejemplo, el  $ZrO_2$  es un compuesto ácido o básico débil, muestra una mayor gran actividad para romper el enlace C-H que los ácidos fuertes  $SiO_2-Al_2O_3$  o las bases fuertes MgO. Esta cooperación entre los sitios ácidos y los básicos es sorprendentemente poderosa para algunas reacciones particulares y provoca reacciones altamente selectivas. Así es conveniente conocer, no solo la fuerza de los sitios ácidos y básicos sino también la orientación de los pares de sitios ácido-base (distancia entre sitios ácidos y básicos, tamaño de los sitios ácidos y básicos, etc.). Para caracterizar la naturaleza de un sitio par ácido-base, por el análisis de TPD, se usa fenol. El fenol se adsorbe en sitios, ácidos  $SiO_2-Al_2O_3$ , como en sitios básicos MgO.

Recientemente se ha encontrado que el fenol se adsorbe en  $ZrO_2$ , en donde la temperatura de adsorción del fenol es más grande que los sitios ácidos y básicos de los materiales  $SiO_2-Al_2O_3$  y  $MgO$ , es decir, el fenol se adsorbe fuertemente sobre el  $ZrO_2$  y débilmente en  $SiO_2-Al_2O_3$ , mientras que en la  $MgO$  la fuerza de adsorción es intermedia. Por lo tanto, el  $ZrO_2$  presenta una mayor actividad y selectividad que el  $SiO_2-Al_2O_3$  y  $MgO$  hacia la formación de nitrilos a partir de alquilaminas, debido a su carácter bifuncional[28].

## **2.6 Comportamiento catalítico del $ZrO_2$ .**

### **2.6.1 Actividad catalítica.**

La actividad específica es llamada también velocidad de la reacción ( $v$ ) y se define como los moles de reactivo transformados por segundo y por gramo de catalizador. La velocidad de la reacción está determinada por el porcentaje de conversión total de la reacción (%CT) (definido como la concentración del reactivo que pasa por la superficie del catalizador menos las concentraciones de los productos formados en la reacción) y por los parámetros experimentales de trabajo como el flujo ( $f$ ), la presión de vapor del reactivo ( $P_v$ ), la masa del catalizador ( $m$ ) y la temperatura de reacción ( $T$ ). Los resultados son expresados a condiciones normales de presión y de temperatura ( $P = 760$  mmHg,  $T = 273$  K).

La actividad química de una reacción se calcula a través de la siguiente ecuación:

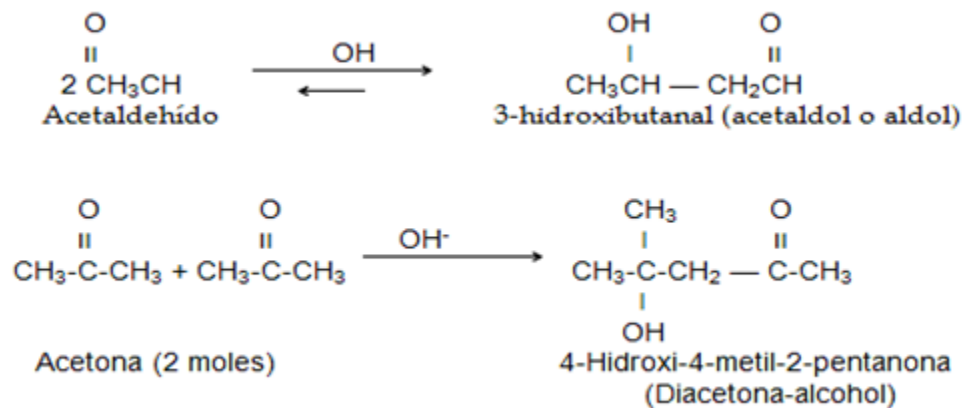
$$V = \frac{f}{22400} + \frac{P_v}{760} + \frac{10^3}{m} + \frac{273.15}{T} + \frac{\%CT}{100}$$

Existen parámetros que son necesarios a controlar durante el proceso catalítico y que influyen en la velocidad de reacción:

- a) El paso de reactivo sobre el catalizador de una forma constante nos permite seguir el proceso catalítico conforme transcurre el tiempo además de permitir el estudio del comportamiento catalítico por el autoenvenenamiento por depósitos de carbón. Esto se logra manteniendo la presión parcial del saturador a una temperatura constante y con esto mantener constante el paso de reactivo por la superficie catalítica.
- b) Temperatura de reacción, la cual debe mantenerse constante pues la modificación de ésta modifica las actividades específicas.
- c) Masa catalítica, la cual al modificarse se altera la actividad catalítica, además si consideramos que se trabaja en un régimen diferencial en donde tiene que ocurrir un equilibrio de adsorción de reactivos y una desorción de productos, disminuyendo la probabilidad de que ocurra una nueva adsorción.

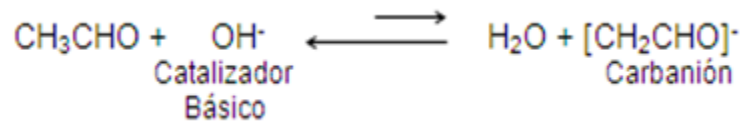
## 2.7 Condensación Aldólica.

Cuando un aldehído o cetona se trata con una base tal como NaOH acuoso, el iónenolato resultante puede reaccionar con un grupo carbonilo de otra molécula de aldehído o cetona. El resultado es la adición de una molécula de aldehído o cetona u otra, de manera tal que el carbono  $\alpha$  de la primera queda unido al carbono carbonílico de la segunda, como se muestra en las siguientes reacciones.

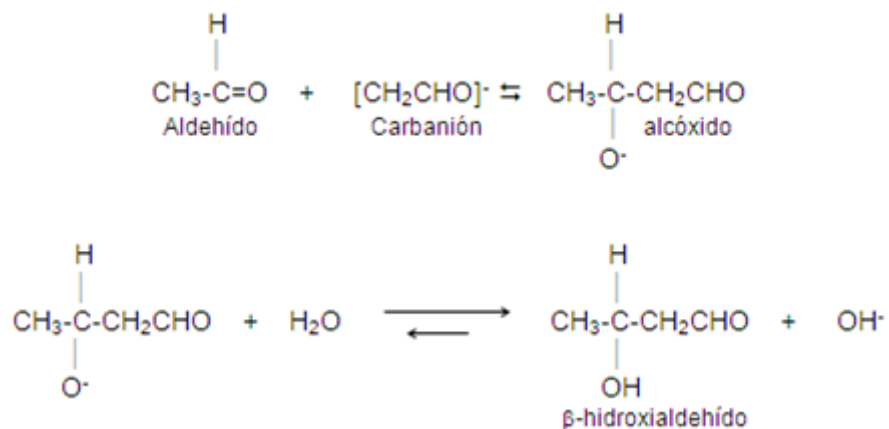


Si el aldehído o la cetona no contienen un hidrógeno de tipo  $\alpha$ , no puede realizarse una condensación aldólica. Las cetonas sufren la condensación aldólica, pero el equilibrio no favorece al producto de condensación de la cetona, aunque existen numerosos procesos de laboratorio que se pueden emplear para inducir condensaciones de cetonas de tipo aldólico, la reacción no es tan útil con las cetonas como con los aldehídos. Esta reacción se llama reacción de condensación aldólica. La palabra "aldol", deriva de aldehído y alcohol, describe al producto que es un  $\beta$ -hidroxialdehído. Una reacción de condensación es aquella en que dos o más moléculas se combinan dando una molécula mayor con o sin pérdida de otra molécula pequeña (tal como agua). La condensación Aldólica es una reacción de adición, en la que no se pierde una molécula pequeña.

La condensación aldólica transcurre si el acetaldehído se trata con hidróxido de sodio acuoso diluido, se origina una concentración baja de iones enolato. La reacción es reversible y a medida que el ion enolato reacciona.



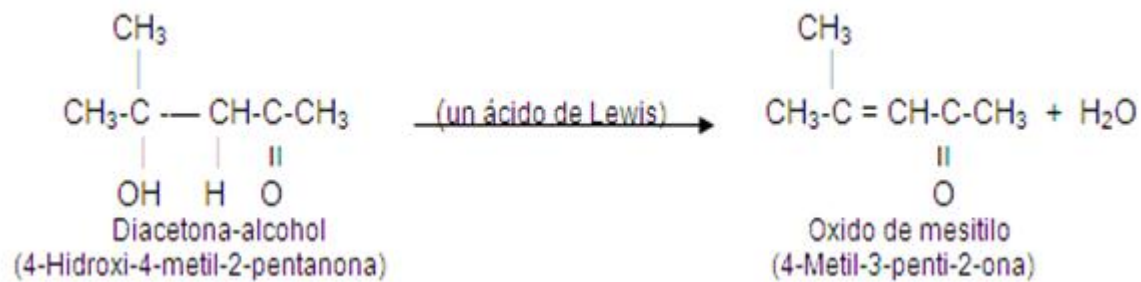
El ion enolato reacciona con otra molécula del acetaldehído por adición al carbono carbonílico, para formar un ion alcóxido, que abstrae un protón del agua para dar el producto aldol.



En la condensación Aldólica, el grupo carbonilo cumple dos funciones: proporciona el enlace no saturado donde se lleva a cabo la adición y confiere acidez suficiente a los hidrógenos  $\alpha$  para posibilitar la formación del carbanión.

## 2.8 Deshidratación de alcoles.

Los  $\alpha$ -hidroxialdehídos y cetonas que se obtienen de las condensaciones aldólicas pueden deshidratarse con gran facilidad. Los productos principales tienen el doble enlace carbono-carbono entre los átomos de carbono  $\alpha$  y  $\beta$  [29].



## 2.9 Nanomateriales.

Los nanomateriales son materiales con propiedades morfológicas más pequeñas que un micrómetro ( $\mu\text{m}$ ) en al menos una dimensión. A pesar del hecho de que no hay consenso sobre el tamaño mínimo o máximo de un nanomaterial, algunos autores restringen su tamaño entre 1 a 100 nm. Una definición lógica situaría la nanoescala entre la microescala [30-32].

De esta forma, muchas de las propiedades de los materiales dependen de cómo se comporten los electrones que se mueven en su seno o de cómo estén ordenados los átomos en la materia. En un material nanométrico, el movimiento de los electrones está muy limitado por las dimensiones del propio material (confinamiento cuántico). Además, la proporción de átomos en la superficie con respecto al interior es con mucho, más alta que en materiales de tamaño más elevado. Por consiguiente, si se reducen las dimensiones de un material, se modifican sus propiedades y en consecuencia se pueden

diseñar nanomateriales con propiedades fisicoquímicas adecuadas para cualquier aplicación tecnológica del mismo, dichas propiedades son superiores a las del bulto del material [33-34].

Debido a la manipulación en las dimensiones tan pequeñas que se manejan (del orden de nanómetros), los estudiosos del tema, han realizado diferentes aproximaciones para una clasificación de nanomateriales algunos de los cuales se establecen en la tabla 4.

Tabla 4. Clasificación de nanomateriales respecto a diferentes parámetros.

Clasificación	Ejemplo
<p>Dimensión.</p> <p>a) 3 dimensiones &lt; 100 nm</p> <p>b) 2 dimensiones &lt;100 nm</p> <p>c) 1 dimensión &lt; 100 nm</p>	<p>Partículas, puntos cuánticos, esferas huecas, etc.</p> <p>Tubos, fibras, cables, plaquetas, etc.</p> <p>Películas, multicapas, revestimientos, etc.</p>
<p>Composición de fases.</p> <p>a) Sólidos de fase simple</p> <p>b) Sólidos de multifases</p> <p>c) Sistemas de multifases</p>	<p>Partículas cristalinas, amorfas y capas, etc.</p> <p>Matrices compuestas, partículas cubiertas, etc.</p> <p>Coloides, aerogeles, ferrofluidos, etc.</p>
<p>Procesos manufacturados.</p> <p>a) Reacción fase gas.</p> <p>b) Reacción fase líquida.</p> <p>c) Procesos mecánicos.</p>	<p>Síntesis de flama, condensación, CVD, etc.</p> <p>Sol-Gel, precipitación, procesos hidrotérmicos, etc.</p> <p>Fabricación de balines, deformación plástica, etc.</p>

Los nanomateriales son de gran importancia a nivel industrial, ecológico y del sector salud, fundamentalmente por su tamaño nanométrico, por la capacidad de efectos cuánticos a nivel atómico que se presentan y por su gran revolución científico-industrial que satisface las grandes necesidades sociales, como se muestra en la tabla 5.

Tabla 5. Propiedades superficies a nivel nanométrico y su potencial aplicación.

Propiedades Superficiales	Aplicaciones
Propiedades húmedas. Antiadhesivos, hidrofóbicos.	Antigrafitis, antisucios, efecto-Lotus, superficies limpiadores para textiles y cerámicas, etc.
Propiedades térmicas y químicas. Resistencia al calor y aislantes, resistencia a la corrosión	Protección contra la corrosión para máquinas y equipos, resistencia al calor para turbinas y motores, aislantes térmicos y material de construcción, etc.
Propiedades Biológicas. Biocompatibilidad, antiinfecciosas.	Implantes biocompatibles, herramientas médicas abateriales y relleno de heridas, etc.
Propiedades magnéticas y electrónicas. Resistencia magnética, dieléctricos.	Dieléctricos ultrafinos para transistores de efecto de campo, sensores magnetoresistentes, memorias de datos, etc.
Propiedades ópticas. Antirreflejantes, foto y electrocromáticos.	Ventanas foto y electrocromáticas, pantallas, antireflectivas, celdas solares, etc.

Las investigaciones en nanomateriales se enfocan a la perfección de requerimientos tales como: tiempo corto de respuesta, alta sensibilidad, histéresis insignificante, resistencia a contaminantes, buena reproducibilidad en periodos grandes y una amplia posibilidad de operación en humedad y temperatura, así como el bajo costo, la facilidad de manufacturar y el tamaño pequeño de sensores también son requeridos [35, 36].

El hecho de que las nanopartículas sean del mismo tamaño que las proteínas, hacen que las nanomateriales sean viables para bioidentificar o etiquetar; para interactuar con tarjetas biológicas, un revestimiento biológico o molecular o capas actuando como interfaces bioinorgánicas podrían ser adheridos a las nanopartículas. Algunos ejemplos de recubrimientos biológicos pueden incluir anticuerpos, biopolímeros como colágeno [37] o monocapas de pequeñas moléculas que hacen que las nanopartículas sean biocompatibles<sup>26</sup>. Las técnicas de detección ópticas son ampliamente extendidas en la investigación biológica, las nanopartículas podrían fluorescer o cambiar sus propiedades ópticas.

En medicina y biología, los nanomateriales han demostrado ser factores importantes de aplicación potencial en: etiquetas biológicas fluorescentes [37- 43], liberación de drogas y genes [44-47], biodetección de patógenos [48], detección de proteínas [49], investigaciones de la estructura del ADN [50], ingeniería del tejido [51, 52], destrucción de tumores vía calentamiento (hipertermia) [36], separación y purificación de moléculas y células biológicas [52], estudios fagocinéticos [53], MRI aumento contrastante aumento [54].

## 2.10 Proceso sol-gel.

El método sol-gel es una ruta química, que inicia con la síntesis de una suspensión coloidal de partículas sólidas en un líquido dando como resultado una solución homogénea llamada sol. Dentro de las reacciones en el proceso sol-gel, la hidrólisis y condensación, el sol se transforma en un material sólido lleno de solvente en un sistema de agitación constante a reflujo hasta la formación del gel. La eliminación de solvente se extrae del gel dejándolo reposar a temperatura ambiente durante un periodo de tiempo llamado envejecimiento, en el cual el gel se encogerá expulsando el solvente y agua residual [55-58]. Al término del envejecimiento, por lo general para eliminar residuos de solvente en el material, el material se somete a un tratamiento térmico mayor a 300°C, en el donde se origina la contracción de la red cristalina estabilizando al gel.

Figura 7.

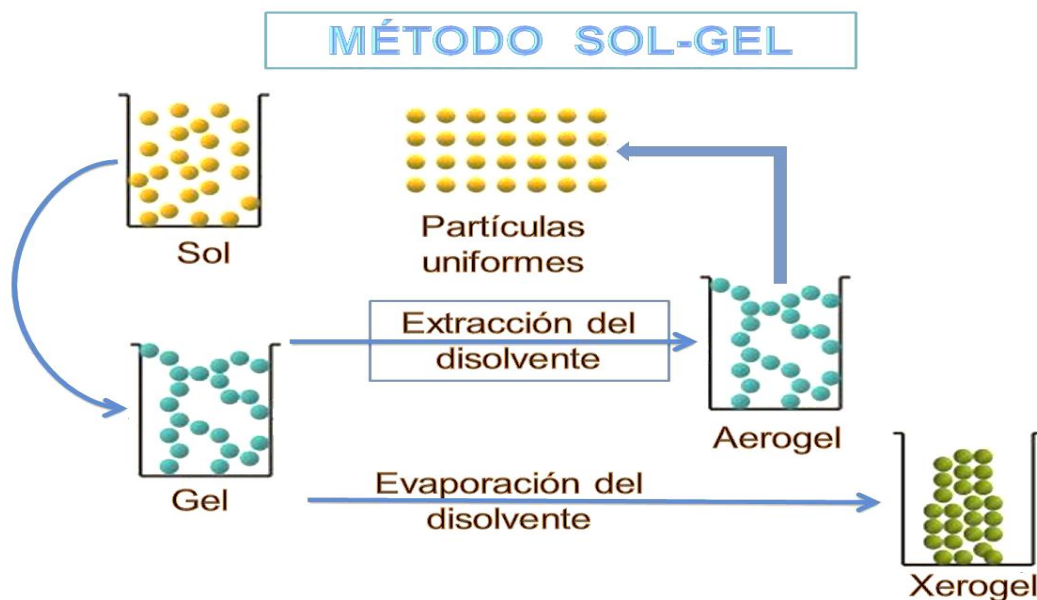


Figura 7. Esquema del Proceso Sol-Gel.

### **III. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.**

En los procesos de aldolización se emplean sustancias altamente corrosivas para los procesos industriales y además son potencialmente peligrosas para los seres vivos que trabajan y manipulan electrolitos fuertes como lo son las soluciones de álcalis y las soluciones de ácidos inorgánicos.

#### **IV. JUSTIFICACIÓN.**

De acuerdo al planteamiento del problema, se pretende en este trabajo de tesis sintetizar nanomateriales de óxido de circonio puro en su forma tetragonal, la cual es la fase más activa del  $ZrO_2$ . Emplear esta fase en reacciones de aldolización con acetona. Incrementar el carácter básico del óxido de circonio mediante la adición de iones litio ( $Li^+$ ). Sustituir y eliminar totalmente las sustancias básicas inorgánicas altamente corrosivas y peligrosas como el NaOH en procesos industriales, ya que estos nanocatalizadores son menos agresivos y peligrosos que las soluciones de electrolitos fuertes.

#### **V. HIPÓTESIS.**

El aldol es más selectivo que el óxido de mesitilo en los nanocatalizadores de  $Li^+/ZrO_2-1-600$

## VI. OBJETIVOS.

### 6.1 Objetivo general.

Sintetizar nanomateriales de  $\text{Li}^+/\text{ZrO}_2\text{-1-70}$  en peso de litio por el método sol-gel.

### 6.2 Objetivo particular.

1. Realizar la síntesis a temperatura ambiente del óxido de circonio ( $\text{ZrO}_2$ ) y del óxido de circonio dopado con iones de litio al 1% ( $\text{Li}^+/\text{ZrO}_2\text{-1}$ ) en peso por el proceso sol-gel.
2. Tratar térmicamente los nanocatalizadores obtenidos ( $\text{ZrO}_2\text{-70}$  y  $\text{Li}^+/\text{ZrO}_2\text{-1-70}$ ) a  $600^\circ\text{C}$ .
3. Caracterizar los nanomateriales obtenidos a  $70^\circ\text{C}$  y  $550^\circ\text{C}$  por técnicas espectroscópicas como IR, UV-VIS, DRX.
4. Determinar el área superficial BET y el tamaño promedio de poro de los nanocatalizadores en estudio.
5. Estudiar la actividad catalítica de los nanocatalizadores de  $\text{Li}^+/\text{ZrO}_2\text{-1-600}$  en la reacción de aldolización de acetona.

## VII. PARTE EXPERIMENTAL.

Se sintetizaron los nanocatalizadores de  $ZrO_2$  y  $ZrO_2$  dopado con iones litio al 1% en peso ( $Li^+/ZrO_2-1$ ) en forma separada, en un sistema a reflujo a  $70^\circ C$  y con agitación constante, bajo las mismas condiciones de trabajo, figura 8.



Figura 8. Sistema de reflujo, síntesis de nanocatalizadores por método sol-gel

Las cantidades de los reactivos utilizados para la síntesis de los nanomateriales de  $ZrO_2-70$  y  $Li^+/ZrO_2-1-70$  se muestran en la tabla 6.

Tabla 6. Cantidades utilizadas en la síntesis de los nanocatalizadores.

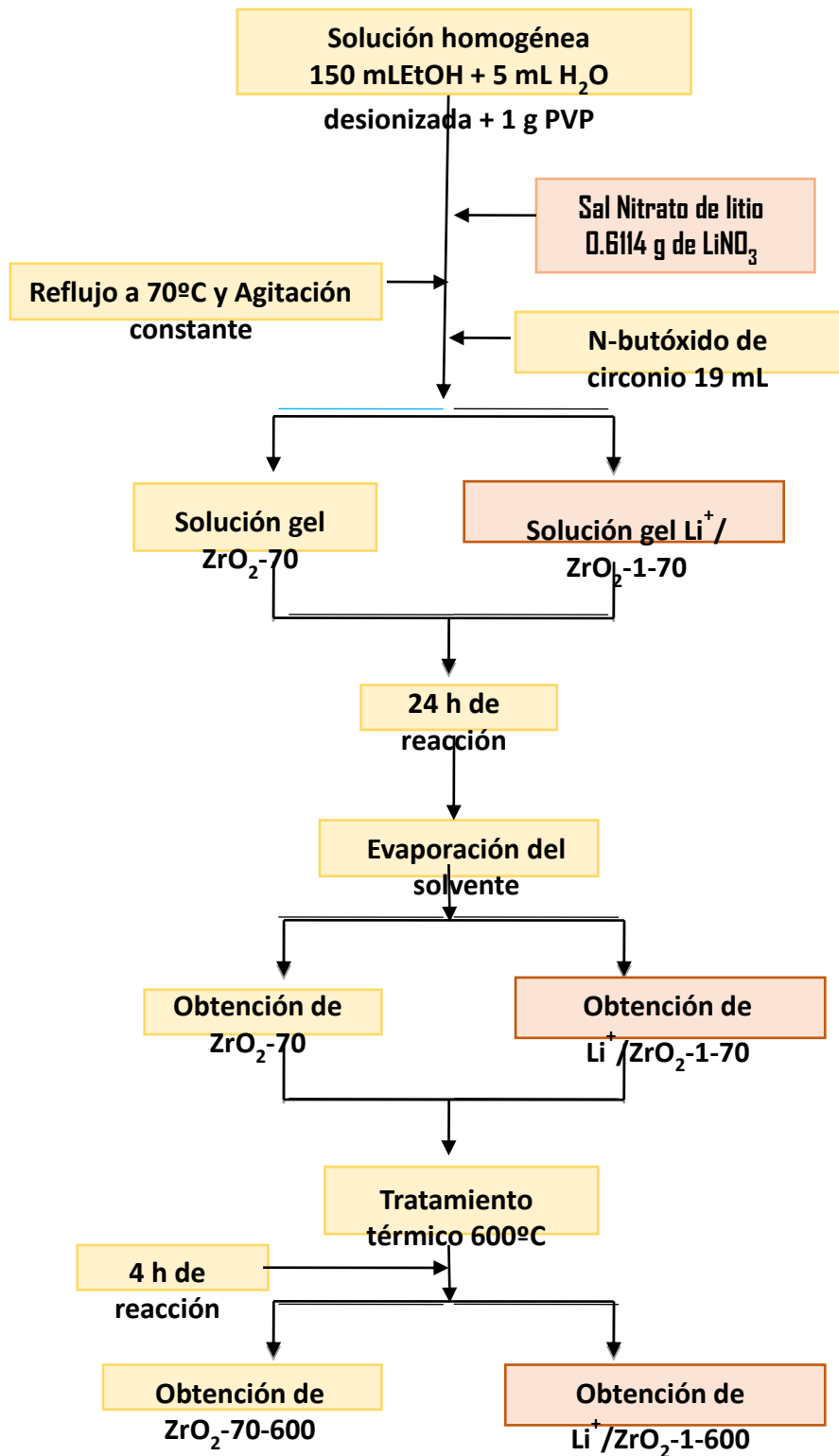
REACTIVOS	CANTIDAD	PUREZA (%)	MARCA
Butóxido de circonio [ $Zr (But)_4$ ]	19.0 mL	80	Sigma-Aldrich
Etanol anhidro (EtOH)	150.0 mL	99.8	Sigma-Aldrich
Polivinilpirrolidona (PVP-40 000)	1 g		Sigma-Aldrich
Nitrato de litio ( $LiNO_3$ )	1.49 g	> 95	Sigma-Aldrich
Agua desionizada ( $H_2O$ )	5.0 mL		

### **7.1 Síntesis del nanocatalizador de ZrO<sub>2</sub>-70.**

Se realizó por separado una solución homogénea que consta de 150 mL de alcohol etílico anhidro (EtOH 99.8% de Sigma-Aldrich), 5 mL de H<sub>2</sub>O desionizada y 1 g de (polivinilpirrolidona con un peso molecular de 40 000 mol (PVP-40 000 de Sigma-Aldrich). Esta solución se agrega a un reactor de tres bocas previamente colocado a una manta de calentamiento con un sistema de agitación integrado. El sistema se pone a reflujo desde temperatura ambiente hasta 70°C, con agitación constante. Posteriormente se agregan gota a gota 19.0 mL de n-Butóxido de circonio por 3 horas. El producto en forma de gel se sumerge en un recipiente que contiene agua con hielo por 30 min a una temperatura de 10°C. El solvente de la reacción se elimina con ayuda de un rotavapor con un sistema de alto vacío. El nanomaterial obtenido (ZrO<sub>2</sub>-7) se calcina a 600°C en un horno a una velocidad de calcinación de dos grados por minuto, obteniendo el nanocatalizador ZrO<sub>2</sub>-600.

### **7.2 Síntesis del nanocatalizador de Li<sup>+</sup>/ZrO<sub>2</sub> 1-70.**

De la mismo forma que el paso anterior se sintetiza el nanocatalizador de Li<sup>+</sup>/ZrO<sub>2</sub> 1-70. La única variante, es la adición de 0.6114 g de nitrato de litio (LiNO<sub>3</sub>, ≥ 95% de Sigma-Aldrich) a la solución homogénea. El nanocatalizador Li<sup>+</sup>/ZrO<sub>2</sub> 1-70 se calcina a 600°C con una velocidad de calcinación de 2° por minuto, obteniendo el nanocatalizador Li<sup>+</sup>/ZrO<sub>2</sub> 1-600. En el esquema 1, se presenta el proceso de síntesis de los nanocatalizadores ZrO<sub>2</sub>-70, Li<sup>+</sup>/ZrO<sub>2</sub>-1-70, ZrO<sub>2</sub>-600 y Li<sup>+</sup>/ZrO<sub>2</sub>-1-600



Esquema 1. Diagrama de síntesis de los nanocatalizadores en estudio.

### 7.3. Actividad Catalítica de los nanocatalizadores de $ZrO_2-600$ y $Li^+/ZrO_2-1-600$ .

La actividad catalítica de los nanomateriales de  $ZrO_2-600$  y  $Li^+/ZrO_2-1-600$ , se realizó con la ayuda de un sistema cromatográfico que consta de un cromatógrafo de gases de Perkin Elmer, el cuál tiene integrado un detector de conductividad térmica, una columna de acero inoxidable de 1/8 de pulgada de 2.5 metros de longitud, empacada con una fase estacionaria marca Cromosorb. El cromatógrafo se encuentra acoplado a una computadora y los datos se registran en una impresora.

El esquema de la actividad catalítica de los nanocatalizadores de  $ZrO_2-600$  y  $Li^+/ZrO_2-1-600$  se muestra en la figura 9.

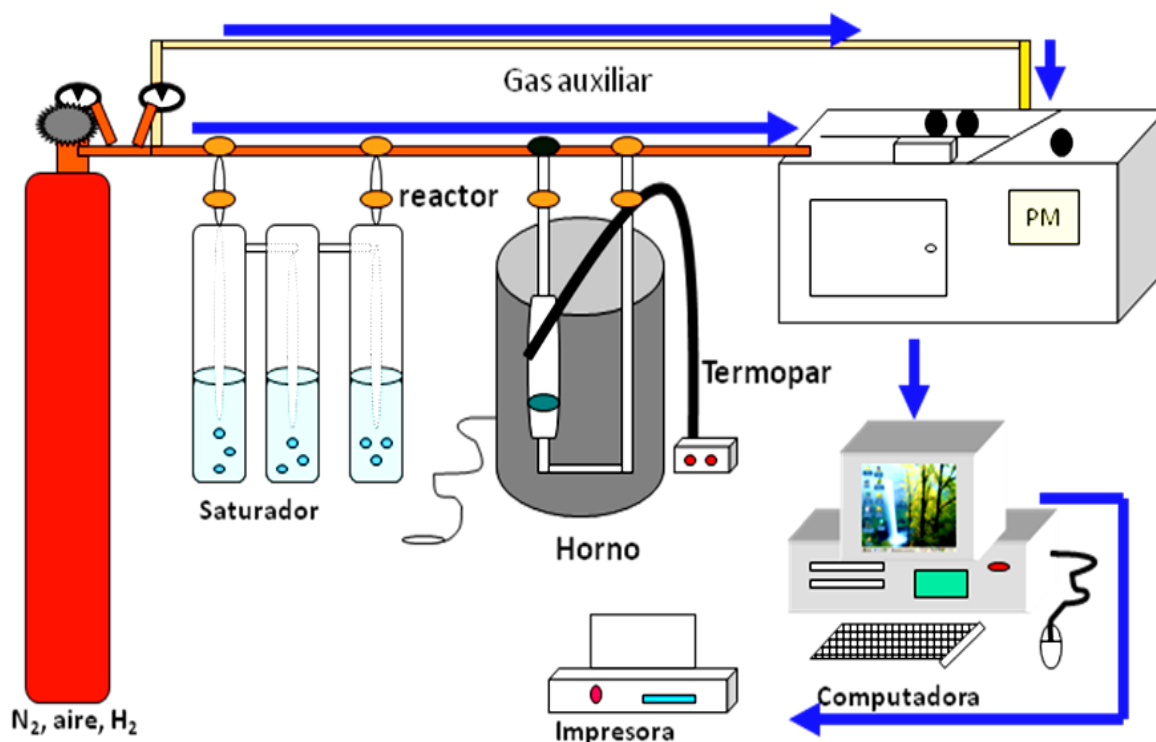


Figura 9. Sistema utilizado para el estudio de la actividad catalítica de los de  $ZrO_2-600$  y  $Li^+/ZrO_2-1-600$ .

## VIII. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.

### 8.1 Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).

Técnica basada en las vibraciones de los átomos de una molécula. El análisis espectral se basa en detectar la absorción o emisión de radiación electromagnética a ciertas longitudes de onda (región intermedia de:  $4000$  a  $200\text{ cm}^{-1}$ ) y se relaciona con los niveles de energía implicados en una transición cuántica, permitiendo identificar los diferentes grupos funcionales que estarán presentes en los nanocatalizadores sintetizados de  $\text{ZrO}_2\text{-70}$ ,  $\text{ZrO}_2\text{-600}$ ,  $\text{Li}^+/\text{ZrO}_2\text{-1-70}$  y  $\text{Li}^+/\text{ZrO}_2\text{-1-600}$ . Así como el grado de deshidroxilación del material. Figura 10.



Figura 10. Espectrofotómetro de Infrarrojo con transformadas de Fourier.

### 8.2. Difracción de rayos X (DRX).

La técnica de difracción de rayos X es uno de los fenómenos físicos que se producen al interaccionar un haz de rayos X de una determinada longitud de onda, con una sustancia cristalina. Está se basa en la dispersión del haz de rayos X por parte de la materia y en la interferencia constructiva de las ondas que están en fase y que se dispersan en determinadas direcciones del espacio, lo cual nos permitirá identificar las

fases cristalinas presentes en los nanocatalizadores sintetizados y la textura de los mismos. Figura 11.



Figura 11. Espectrofotómetro de Difracción de rayos X

### **8.3. Espectroscopia Ultravioleta-Visible (UV-VIS).**

La espectroscopia de UV-VIS con reflectancia difusa, es una técnica empleada sobre materiales para poder describir los comportamientos de tipo electrónicos que se pueden presentar en el interior de la estructura del sólido. Esta técnica basada en la incidencia de la radiación electromagnética (REM) sobre el sólido, barriendo desde un intervalo de longitud de onda de 190-400 nm (región ultravioleta) a 400-900 nm (región visible). La espectroscopia UV-VIS, se basa en el estudio de transiciones electrónicas que se presentan en los materiales estudiados y denunciados en los espectros, por el incremento repentino de la absorbancia. Además nos determina las propiedades ópticas de los nanocatalizadores sintetizados. Figura 12.



Figura 12. Espectrofotómetro Ultravioleta-Visible.

#### 8.4 Adsorción Física de $N_2$ con Quanta Chrome Instrument.

El área BET y la estimación del diámetro de poro se realizaron mediante un equipo de Adsorción de Nitrógeno totalmente automatizado de Quanta Chrome. Figura 13.



Figura 13. Equipo de Adsorción de Nitrógeno.

### 8.5 Actividad Catalítica de los nanocatalizadores $\text{ZrO}_2$ -600 y $\text{Li}^+/\text{ZrO}_2$ -1-600.

El sistema cromatográfico consta de un cromatógrafo de gases de Perkin Elmer con un detector de conductividad térmica integrado, una columna de acero inoxidable de 1/8 de pulgada de 2.5 metros de longitud, empacada con una fase estacionaria Chromosorb universal. El cromatógrafo se encuentra acoplado a una computadora y los datos se registran en una impresora. En el reactor de lecho fijo se colocó 500 mg del catalizador  $\text{ZrO}_2$ -600 y  $\text{Li}^+/\text{ZrO}_2$ -1-600. Se realizó una activación a  $400^\circ\text{C}$  con un flujo de nitrógeno de 1 mL/s durante una hora. Una vez activado, se procedió a disminuir la temperatura hasta  $120^\circ\text{C}$ , a esta temperatura se realizó la reacción catalítica. Se colocó el saturador en un baño de hielo con el fin de disminuir la temperatura de la acetona con el nitrógeno hacia la superficie del catalizador. Los productos de reacción y la acetona que no reaccionó se determinaron cada 15 min, durante un intervalo de 4 horas.

## IX. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

### 9.1 Espectroscopia IR con transformadas de Fourier (FTIR).

La figura 14 presenta los espectros de FTIR de los nanomateriales  $\text{ZrO}_2$ -70,  $\text{ZrO}_2$ -600,  $\text{Li}^+/\text{ZrO}_2$ -1-70 y  $\text{Li}^+/\text{ZrO}_2$ -1-600. El espectro de FTIR del nanocatalizador de  $\text{ZrO}_2$  presenta una banda de absorción intensa y ancha de absorción en  $3\,493\text{ cm}^{-1}$ , 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). [59]. En  $2\,951\text{ cm}^{-1}$  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  $\text{ZrO}_2$ . La absorción entre  $2\,383\text{ cm}^{-1}$ , se presenta las interacciones de las especies C-O del  $\text{CO}_2$  atmosférico. Hacia  $1\,635\text{ cm}^{-1}$  se observan las interacciones de tipo flexión  $\nu_{\text{OH}}$  de los grupos  $\text{OH}^-$ , las cuales se deben a la humedad y a grupos hidroxilos de la superficie del material, del solvente y a la deformación  $\nu_{\text{HOH}}$  del agua coordinada [59]. En  $1528\text{ cm}^{-1}$  se ubican los modos de vibración de alargamiento tipo asimétricas  $\nu_{\text{COO}^-}$  de iones carboxilato. [60-62]. A regiones de baja energía del espectro, se observa una gran banda ancha entre  $483\text{ cm}^{-1}$ , correspondiendo a vibraciones de tipo flexión de los grupos Zr-O [63-65].

Cuando el nanocatalizador  $\text{ZrO}_2$  es tratado a  $600^\circ\text{C}$ , se observan una disminución de la intensidad de los modos de vibración de alargamiento y de flexión de los grupos funcionales presentes en el  $\text{ZrO}_2$ , como:  $\nu_{\text{O-H}}$  y  $\nu_{\text{CH}_3}$ . Además se presenta una banda ancha de vibración a regiones de alta energía correspondiente a los modos de vibración  $\nu_{\text{Zr-O}}$ . Los modos de absorción alargamiento asimétrico de los iones carboxilato no se ubican en el espectro de IR del nanocatalizador  $\text{ZrO}_2$ -600, como se puede ver en la figura 14. En la

región de baja energía entre  $800\text{ cm}^{-1}$  a  $350\text{ cm}^{-1}$ , se presentan pequeñas bandas de interacción poco intensas, que corresponden a la interacción del Zr-O en las diferentes posiciones en la superficie del nanocatalizador.

En los nanocatalizadores de  $\text{Li}^+/\text{ZrO}_2\text{-1-70}$  se observan bandas de vibración de los modos alargamiento y flexión ( $\nu_{\text{O-H}}$ ) de los grupos oxidrilo O-H del solvente, agua y del nanocatalizador con grupo oxhidrilo en  $3\,501\text{ cm}^{-1}$  y  $1\,622\text{ cm}^{-1}$  respectivamente. Hacia  $1\,498\text{ cm}^{-1}$  se localizan los modos de vibración de alargamiento asimétricos  $\nu_{\text{COO}^-}$  de iones carboxilato. En  $467\text{ cm}^{-1}$  se presenta la vibración de tipo flexión de los grupos Zr-O y posiblemente las interacciones de las especies Li-O [65, 66].

A  $600^\circ\text{C}$  los modos de vibración de alargamiento y flexión presentes en los nanomateriales de  $\text{Li}^+/\text{ZrO}_2\text{-1-600}$  están presentes en el nanoreservorio con una intensidad muy reducida. El espectro de FTIR del nanoreservorio  $\text{Li}^+/\text{ZrO}_2\text{-1-600}$ , presenta una banda de absorción en  $3\,725\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al modo de vibración ( $\nu_{\text{O-H}}$ ) correspondiente al grupo hidroxilo  $\text{OH}^-$  puente. Así también se puede observar el modo ( $\nu_{\text{Me-O}}$ ) de vibración tipo flexión, que puede corresponder a la interacción entre el metal Li-O o Zr-O, en  $471\text{ cm}^{-1}$ .

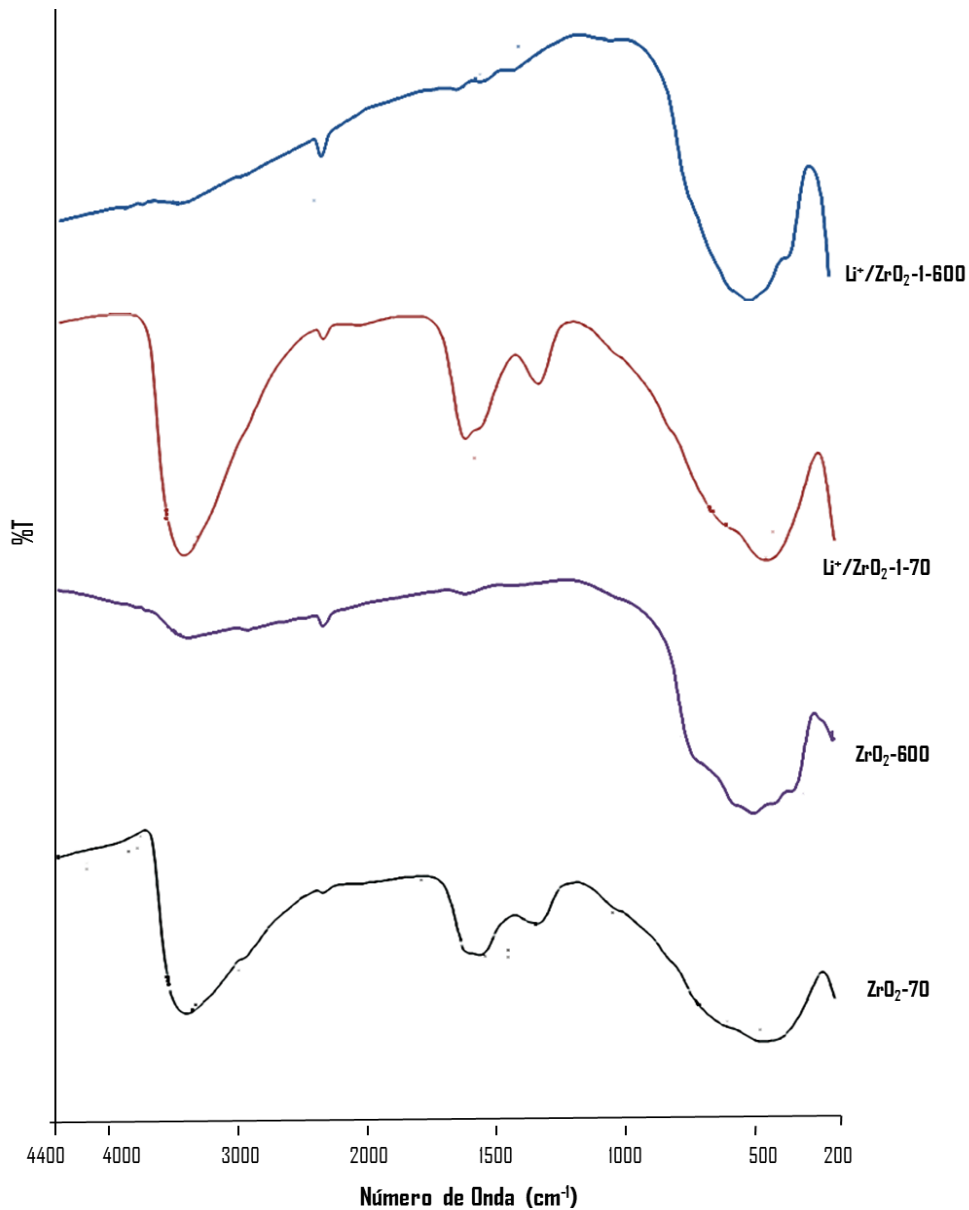


Figura 14. Infrarrojo de los nanomateriales sintetizados.

Al dopar el  $\text{ZrO}_2$ -70 con iones de Li, las bandas de absorción tipo alargamiento y flexión se desplazan muy ligeramente hacia regiones, posiblemente por la pequeña concentración de los iones litio. A  $600^\circ\text{C}$ , las bandas de absorción se desplazan hacia regiones de mayor energía, posiblemente por la evolución a otra fase cristalina del  $\text{ZrO}_2$ .

## 9.2 Refractancia Difusa. (Espectroscopia UV-VIS).

Los espectros de UV-VIS de los materiales  $\text{ZrO}_2$ -70,  $\text{ZrO}_2$ -600,  $\text{Li}^+/\text{ZrO}_2$ -1-70 y  $\text{Li}^+/\text{ZrO}_2$ -1-600, se presentan en la figura 15.

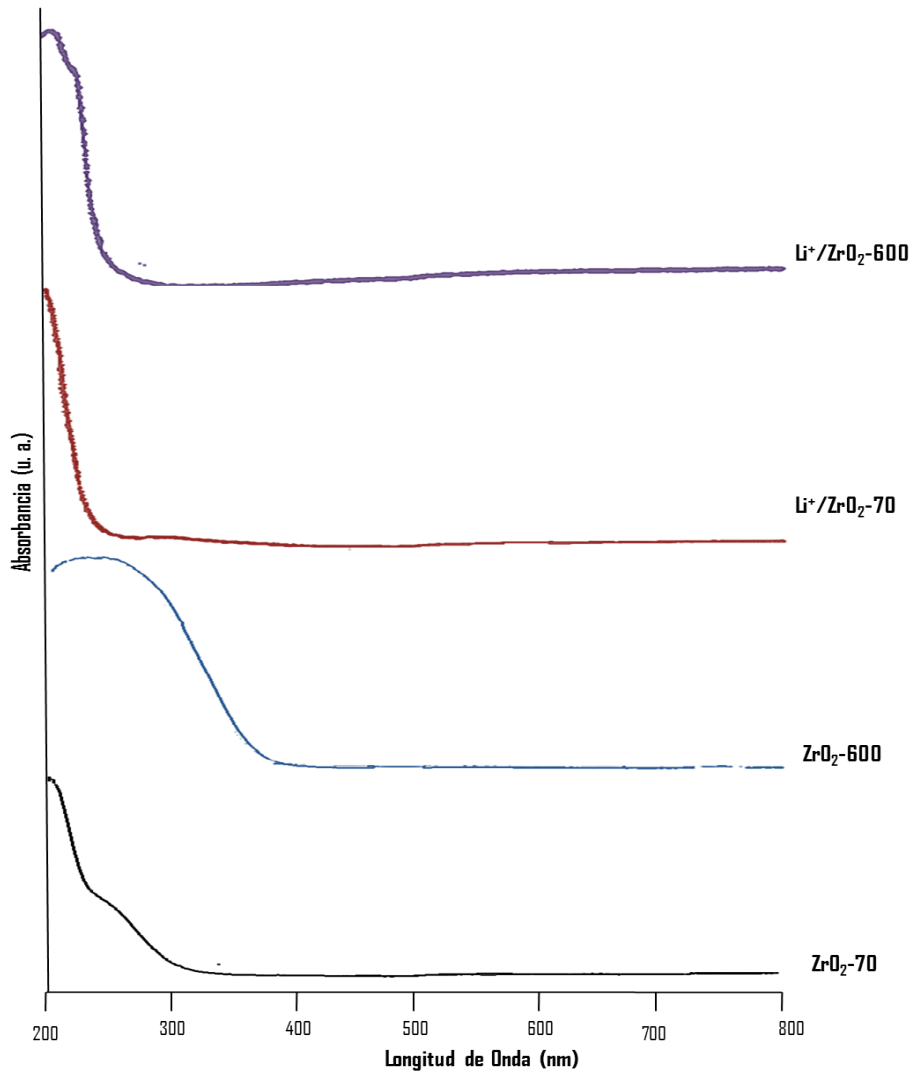


Figura 15. Espectros de UV-VIS de los nanomateriales sintetizados

El espectro de UV-VIS del nanocatalizador  $ZrO_2-70$  se ubica a regiones de mayor energía, presenta una excitación electrónica en la región lejana del ultravioleta (tipo C) y cuando es sometido a una temperatura de  $600^\circ C$  ( $ZrO_2-600$ ) presenta una excitación electrónica hacia regiones de baja energía, tiende a desplazarse a la región visible (color morado).

Al dopar los nanocatalizadores de  $ZrO_2$  con iones litio ( $Li^+$ ) a  $70^\circ C$  ( $Li^+/ZrO_2-1-70$ ) la absorción electromagnética del nanomaterial tiende ligeramente a desplazarse hacia regiones de mayor energía, con una magnitud de longitud de onda de 239nm, respecto a 249 nm que corresponde al  $ZrO_2-70$ . A  $600^\circ C$ , la longitud de onda del nanomaterial  $Li^+/ZrO_2-1-600$  es de 251 nm, menor a 365 nm del nanomaterial de  $ZrO_2-600$  nm. Esto nos indica que la impureza tiende a modificar las propiedades electrónicas y ópticas del nanomaterial de  $ZrO_2$ , como se muestra la tabla 7.

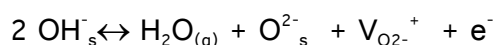
Tabla 7. Datos de las propiedades electrónicas y ópticas de los nanomateriales sintetizados.

Materiales.	$\lambda$ (nm)	$E_g$ (eV)	$\nu$ (Hz)	Región Espectral
$ZrO_2-70$	249	5.0	$1.2 \times 10^{15}$	UV mediano
$ZrO_2-600$	365	3.4	$8.2 \times 10^{14}$	UV cercano-VIS
$Li^+/ZrO_2-1-70$	239	5.0	$1.2 \times 10^{15}$	UV mediano
$Li^+/ZrO_2-1-600$	251	4.7	$1.2 \times 10^{15}$	UV mediano

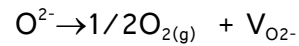
De acuerdo a los datos reportado en la tabla 7, se observa que al dopar el  $ZrO_2$ -70 con iones de potasio al 1%, presenta el mismo valor de energía de banda prohibida ( $E_g$ ) de 5.0 eV del nanomaterial de  $ZrO_2$ -70. A 600°C el valor de la  $E_g$  para el  $ZrO_2$ -600 es de 3.4 eV, menor que el valor reportado para el nanomaterial de  $ZrO_2$ -70 (5.0 eV), esta disminución en  $E_g$  puede ser por la transición de la fase tetragonal a monoclinica del  $ZrO_2$ . El nanomaterial de  $Li^+/ZrO_2$ -1-600 presenta un valor de  $E_g$  de 4.7 eV ligeramente menor al dopado a 70°C, que es de  $E_g = 5.0$  eV. Este comportamiento es característico para los semiconductores de banda directa.

De acuerdo al valor de la  $E_g$  en los nanocatalizadores tratados térmicamente a 600°C, se presentan una transición 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 [67], corresponde a la transición del estado electrónico de no enlace ( $\eta$ ) y del estado electrónico  $\pi$  ( $\pi$ ), al estado final de  $\pi$  de antienlace ( $\pi^{*}$ ) [68]. 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 [69].



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.



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

### 9.3 Estudio de Difracción de Rayos X.

En la figura 16, se presenta el difractograma de los nanocatalizadores  $ZrO_2$ -70,  $ZrO_2$ -600,  $Li^+/ZrO_2$ -1-70 y  $Li^+/ZrO_2$ -1-600. La intensidad fue determinada escaneando por pasos en el intervalo de  $2\Theta$  entre  $10^\circ$  y  $80^\circ$ , con un tamaño de paso de  $0.02^\circ$  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" [70].

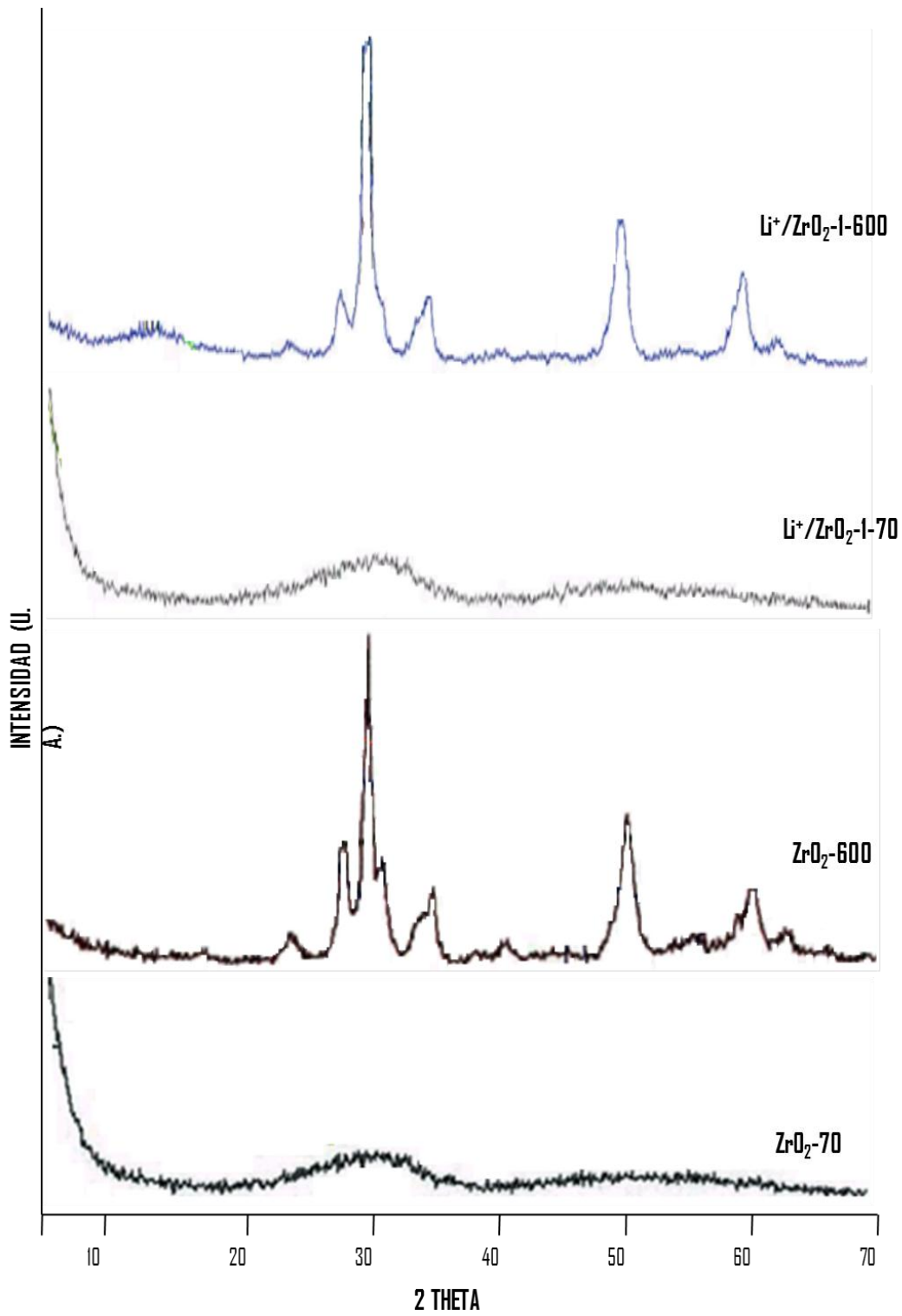


Figura 16. Difracción de Rayos x.

Los difractogramas de la figura 16, muestran que para los nanocatalizadores de  $\text{ZrO}_2$ -70 y  $\text{Li}^+/\text{ZrO}_2$ -70 son amorfos, mientras que los tratados térmicamente a  $600^\circ\text{C}$  ( $\text{ZrO}_2$ -600 y  $\text{Li}^+/\text{ZrO}_2$ -600) son cristalinos. El pico de mayor intensidad corresponde a la fase tetragonal, hacia una región de escanea de  $2\theta$  igual a  $30.2$ ; con una distancia interplanar  $d = 2.949 \text{ \AA}$ , en  $2\theta = 50.5^\circ$  con una distancia interplanar de  $1.804 \text{ \AA}$ ,  $d = 2.542 \text{ \AA}$ , en  $2\theta = 35.3^\circ$  y en  $2\theta = 60.1^\circ$   $d = 1.535$ .

El pico de menor intensidad corresponde a la fase monoclinica con un valor de  $2\theta$  igual a  $28.4$ . Así también se puede concluir que al dopar el  $\text{ZrO}_2$ -600 con iones litio, la intensidad del pico que corresponde a la fase monoclinica tiende a disminuir de intensidad, lo que indica que la presencia de litio tiende a estabilizar la fase tetragonal.

#### **9.4 Técnica de Adsorción Física (Caracterización Textural).**

La caracterización en la textura de los nanocatalizadores ( $\text{ZrO}_2$ -200,  $\text{ZrO}_2$ -600,  $\text{Li}^+/\text{ZrO}_2$ -1-200 y  $\text{Li}^+/\text{ZrO}_2$ -1-600), consiste en la determinación del área específica por el método BET en  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ , en la estimación del diámetro de poro ( $\text{\AA}$ ) y el tipo de la isoterma de adsorción/desorción.

#### 9.4.1 Isotermas de Adsorción-Desorción.

Las isotermas de adsorción/desorción de nitrógeno a la temperatura de 76 K, de los nanocatalizadores de  $\text{ZrO}_2$ -200,  $\text{ZrO}_2$ -600,  $\text{Li}^+/\text{ZrO}_2$ -1-200 y  $\text{Li}^+/\text{ZrO}_2$ -1-600 se presentan en la figura 17.

Las isotermas de adsorción-desorción de los nanocatalizadores estudiados para esta técnica ( $\text{ZrO}_2$ -200,  $\text{ZrO}_2$ -600,  $\text{Li}^+/\text{ZrO}_2$ -1-200 y  $\text{Li}^+/\text{ZrO}_2$ -1-600), 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 Bøer[71].

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. 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) [72, 73]. 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 [71].

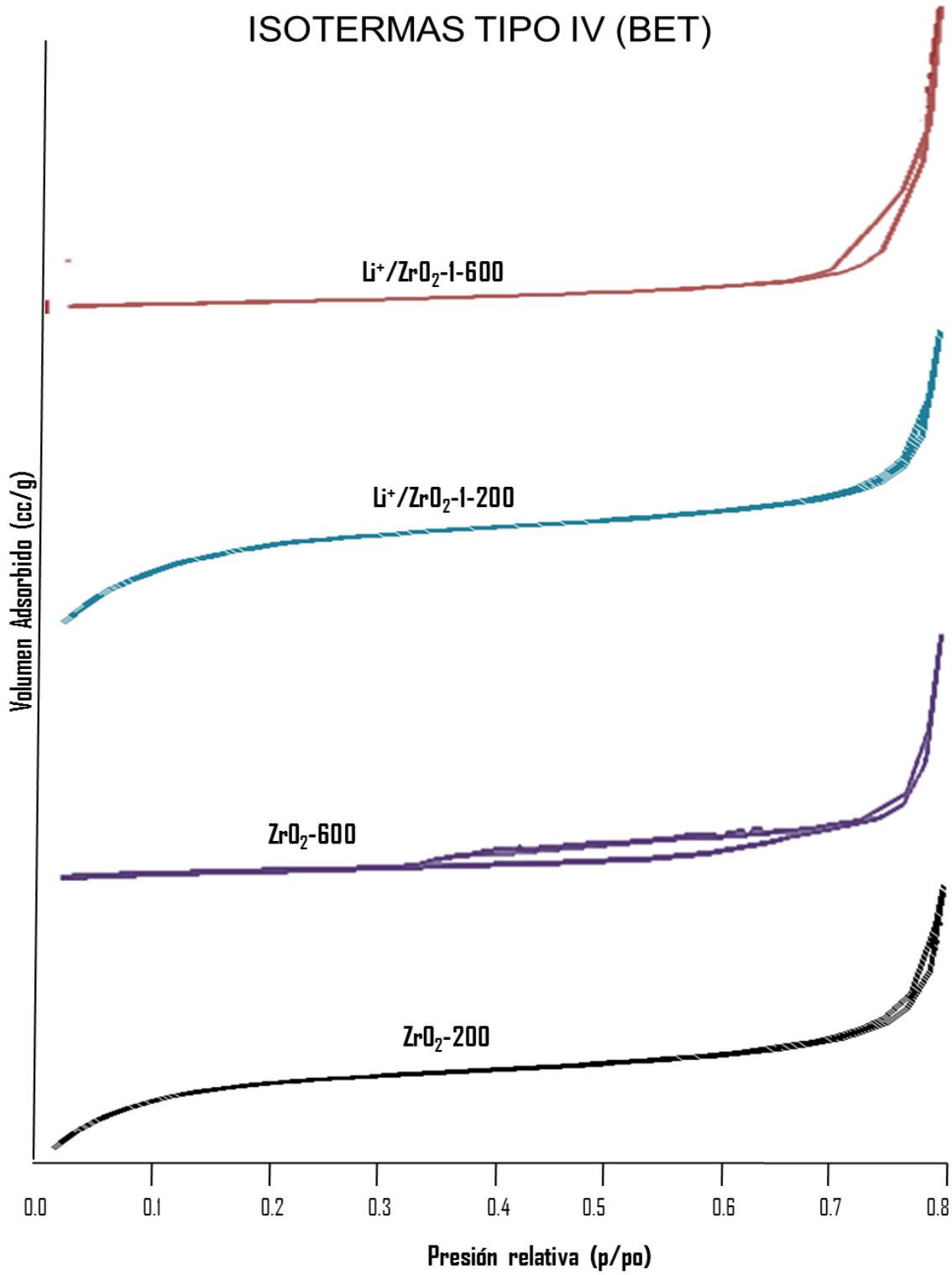


Figura 17. Isoterma de Adsorción.

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 ( $p/p_0 < 0.1$ ), en la isoterma de adsorción, la cual nos indica la presencia de microporos ( $x < 20 \text{ \AA}$ ) 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 ( $20 \text{ \AA} < x < 500 \text{ \AA}$ ). 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 ( $x > 500 \text{ \AA}$ ). Figura 17.
- b) Los puntos de desorción evaluados experimentalmente, no coinciden con los puntos de desorción, dando lugar al surgimiento de lazos de histéresis (tipo H2 de acuerdo a la clasificación de DeBöer). 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 600°C, los nanocatalizadores presentan dos lazos de histéresis estrecho y paralelo al eje  $p/p_0$ , en isoterma de adsorción-desorción, lo que indica que el sólido está formado por esferas desordenadas y poros llamados cuellos de botella a una presión relativa entre  $p/p_0 = 0.22$  y  $p/p_0 = 0.35$  [71-73]. Existe una ligera inclinación del lazo de histéresis a presiones relativas mayores a 0.8, en donde se origina el fenómeno de condensación capilar.

#### 9.4.2 Áreas Específica BET.

Los resultados del estudio textural en la medición del área específica por el método BET en  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$  y la estimación del diámetro de poro en Å, de los nanocatalizadores  $\text{ZrO}_2$ -200,  $\text{ZrO}_2$ -600,  $\text{Li}^+/\text{ZrO}_2$ -1-200 y  $\text{Li}^+/\text{ZrO}_2$ -1-600 se muestran en la tabla 8.

Tabla 8. Áreas Superficiales BET de los nanocatalizadores  $\text{ZrO}_2$ -200,  $\text{ZrO}_2$ -600,  $\text{Li}^+/\text{ZrO}_2$ -1-200 y  $\text{Li}^+/\text{ZrO}_2$ -1-600

Nanocatalizadores	As ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Dp (Å)
$\text{ZrO}_2$ -200.	203.0	40.0
$\text{ZrO}_2$ -600	16.0	314.0
$\text{Li}^+/\text{ZrO}_2$ -1-200	244.0	30.0
$\text{Li}^+/\text{ZrO}_2$ -1-600.	173.0	60.0

El nanocatalizador de  $ZrO_2$ -200 presenta un área superficial de  $203 \text{ m}^2/\text{g}$ , y se incrementa a  $244 \text{ m}^2/\text{g}$  para el nanocatalizador  $Li^+/ZrO_2$ -1-200. Lo que significa que el ión litio ocupa sitios intersticiales entre la malla del Zr-O probablemente por su tamaño pequeño (radio atómico =  $2.05 \text{ \AA}$ ), respecto al tamaño del circonio y al oxígeno ( $r_{\text{atómico}} = 2.2 \text{ \AA}$  y  $r_{\text{atómico}} = 0.65 \text{ \AA}$ ) respectivamente. El área superficial BET para el nanomaterial de  $ZrO_2$ -600 disminuye drásticamente a  $16 \text{ m}^2/\text{g}$ , lo que origina un proceso de sinterización del material y para el nanomaterial de  $Li^+/ZrO_2$ -1-600 el área superficial BET es de  $173 \text{ m}^2/\text{g}$ , lo que nos indica que el ión litio juega un papel muy importante en la estabilización del área superficial BET., retardando la sinterización del nanomaterial temperatura altas ( $600^\circ\text{C}$ ).

El diámetro de poro es función del área superficial de los nanomateriales; es decir el nanomaterial de  $ZrO_2$ -200 presentan una distribución del diámetro de poro de  $40 \text{ \AA}$  y a  $600^\circ\text{C}$  para este nanomaterial el diámetro de poro aumenta a  $314 \text{ \AA}$ , reduciendo su área superficial drásticamente. El nanomaterial de  $Li^+/ZrO_2$ -200 presenta una distribución del diámetro de poro de  $30 \text{ \AA}$ , menor que el nanomaterial no dopado a la misma temperatura; sin embargo, cuando es sometido a  $600^\circ\text{C}$  la distribución de poro aumenta a  $60 \text{ \AA}$ ; no tan drástica que el nanomaterial sin dopar a la misma temperatura, lo que significa que el litio estabiliza el proceso de sinterización, manteniendo casi invariable el área superficial BET. De los resultados de la distribución del diámetro de poro se establece que los nanomateriales de  $ZrO_2$  a  $200^\circ\text{C}$  y  $600^\circ\text{C}$  son mesoporosos, presentando una distribución de poro más uniforme para el  $ZrO_2$  a  $600^\circ\text{C}$ , como se observa en la figura 18. Respecto a los nanomateriales con la impureza (ión litio) a  $200^\circ\text{C}$  y  $600^\circ\text{C}$ , se observa la presencia de mesoporos unimodales. En donde el nanomaterial  $Li^+/ZrO_2$ -1-200 tiende hacia el área de microporos y el material de  $Li^+/ZrO_2$ -1-600 tiende hacia el área macroporosa, figura 19.

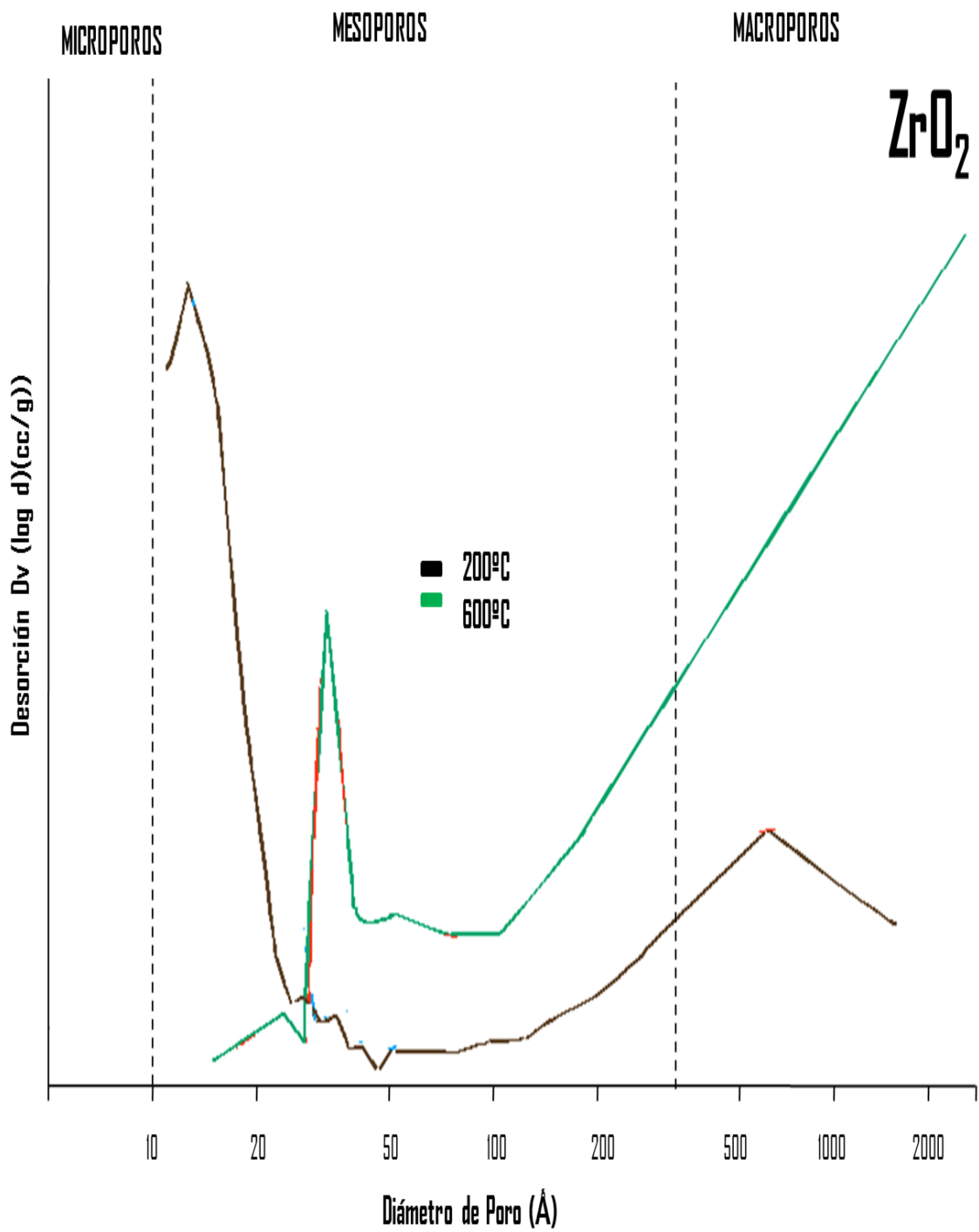


Figura 18. Distribución del diámetro de poro de los nanocatalizadores ZrO<sub>2</sub>-200 y ZrO<sub>2</sub>-600.

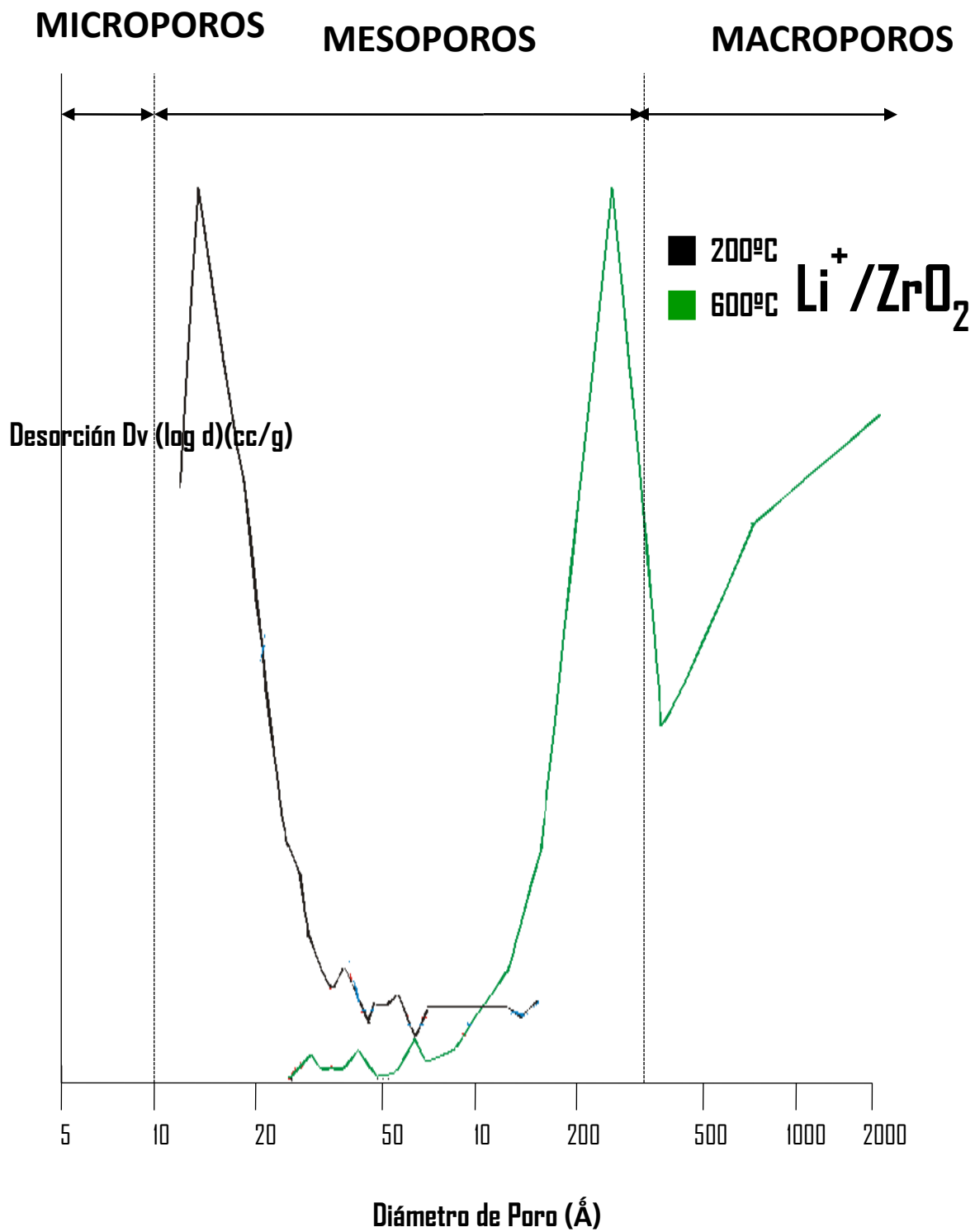


Figura 19. Distribución del diámetro de poro de los nanocatalizadores  $\text{Li}^+/\text{ZrO}_2$ -200 y  $\text{Li}^+/\text{ZrO}_2$ -600.

### 9.5 Estudio de Actividad Catalítica.

En la figura 20 se muestra el porcentaje en selectividad (%Se) de los productos de reacción de aldolización de los nanomateriales  $ZrO_2-600$  respecto al tiempo en minutos.

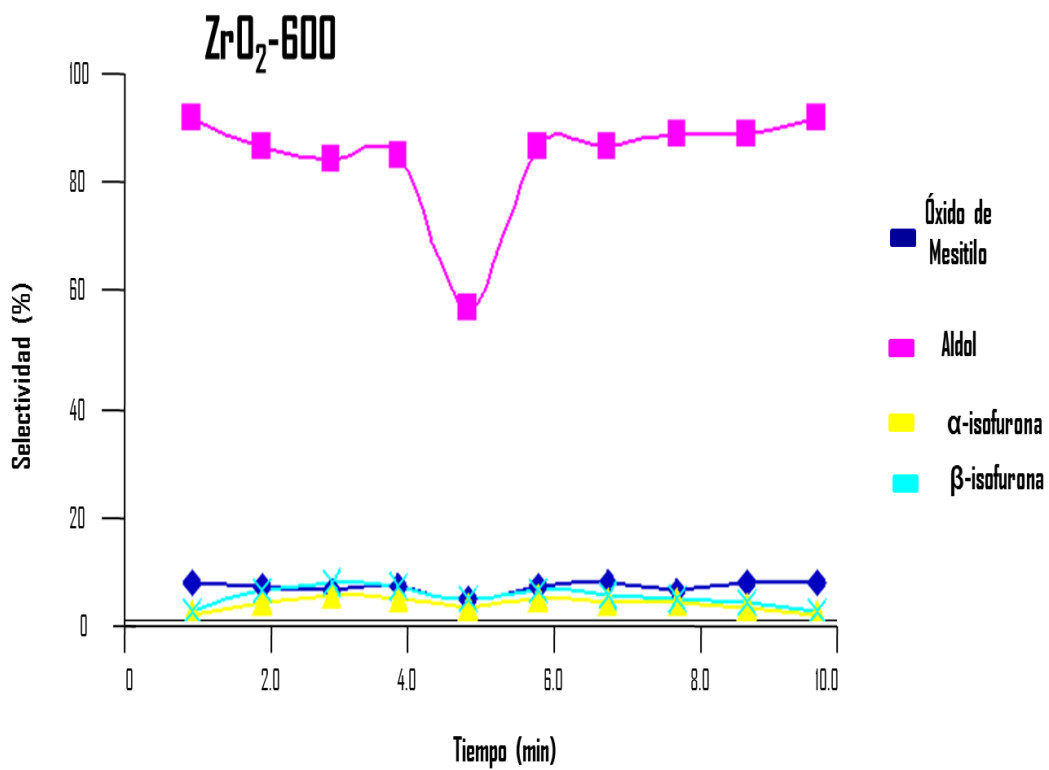


Figura 20. Porcentaje de selectividad de los nanomateriales de  $ZrO_2-550$  en la reacción de aldolización.

El nanomaterial de  $ZrO_2-600$  presenta un porcentaje de selectividad hacia el aldol de un 6.5%. El óxido de mesitilo es el segundo producto de selectividad con un 0.39% aproximadamente, mientras que la  $\alpha$ -isofurona y la  $\beta$ -isofurona presentan un 0.08% y 0.15% de selectividad respectivamente. El nanomaterial dopado con iones litio a la

misma temperatura disminuye la el % de selectividad a 2.6, mientras que para el óxido de mesitilo es de 0.15%, de acuerdo a la figura 15.

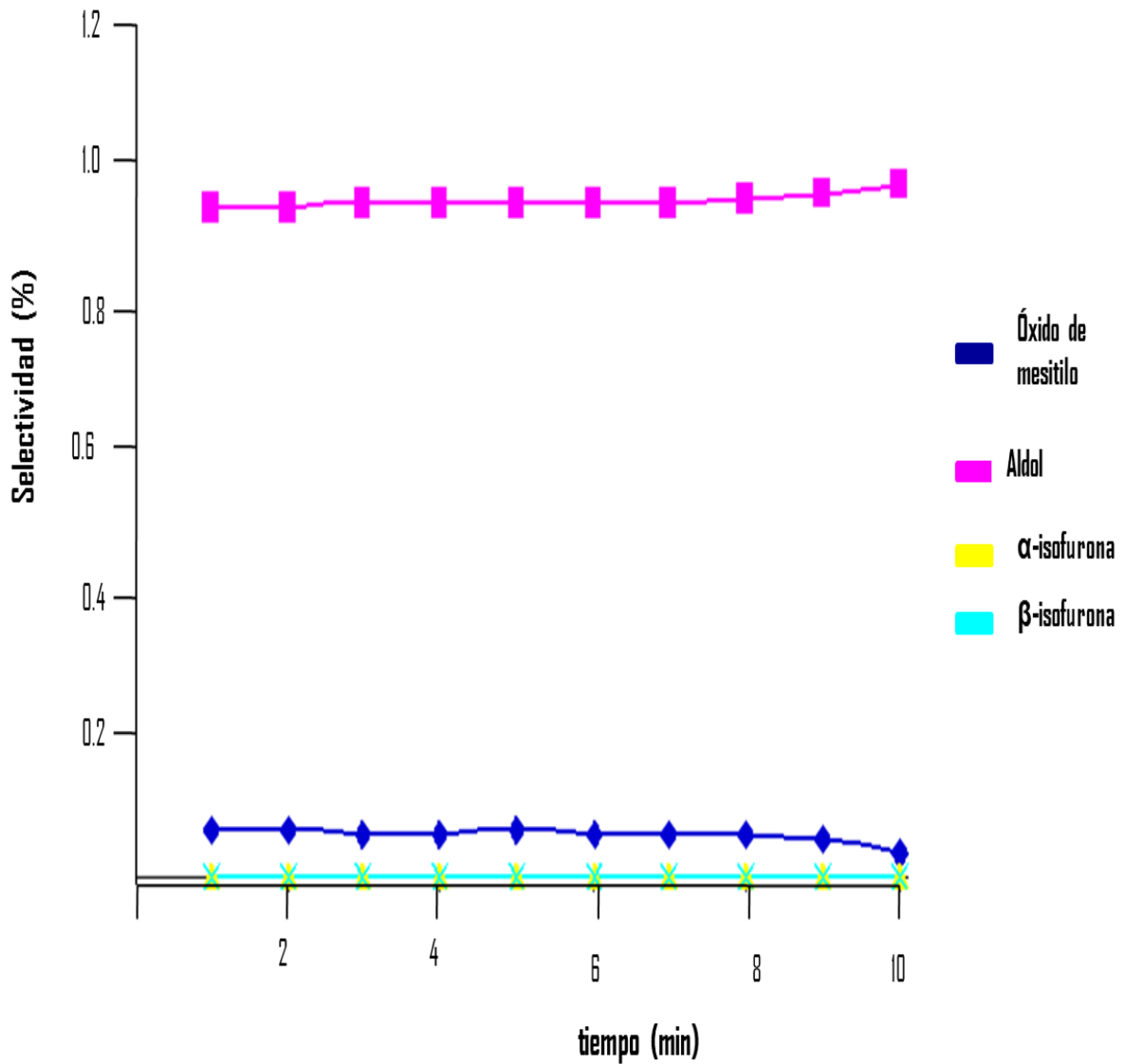


Figura 21. Porcentaje de selectividad de los nanomateriales de  $\text{Li}^+/\text{ZrO}_2$ -1-600 en la reacción de aldolización.

La tabla 9, muestra los resultados de la reacción de Aldolización de los nanomateriales de  $ZrO_2-600$  y  $Li^+/ZrO_2-1-600$ .

Tabla 9. Valores porcentuales de Selectividad de los nanocatalizadores obtenidos en la aldolización de acetona

Catalizador	%Se acetona	%Se Óx. Mesetilo	%Se Aldol	%Se $\alpha$ -Isofur.	%Se $\beta$ -Isofur.
$ZrO_2-600$	92.1	0.39	6.5	0.08	0.15
$Li^+/ZrO_2-1-600$	96.34	0.15	2.6	----	----

Por lo que se estipula que la disminución en el porcentaje de selectividad hacia el aldol para los nanomateriales dopados con iones litio a  $600^\circ C$ , se debe fundamentalmente la presencia de la impureza en el malla del nanomaterial, el litio podría estar modificando las condiciones de los sitios básicos del nanomaterial por sitios ligeramente más ácidos de tipo Lewis, de acuerdo a los valores de la tabla 9.

## X. CONCLUSIONES.

1. Se obtuvieron nanomateriales de  $ZrO_2-70$ , y  $Li^+/ZrO_2-1-70$ , por la técnica de sol-gel.
2. Se trataron térmicamente a  $600^\circ C$  los nanomateriales de  $ZrO_2$  y  $Li^+/ZrO_2$ .
3. Se logró la estabilidad de los sitios básicos de los nanomateriales de  $ZrO_2$  y  $Li^+/ZrO_2-1-70$  a  $600^\circ C$ .
4. Los nanomateriales  $ZrO_2-70$  y  $Li^+/ZrO_2-1-70$  se deshidroxilan al aumentar la temperatura a  $600^\circ C$ , hasta una alta contracción de la red estructural de los materiales, evidenciándose la forma cristalina tetragonal del  $ZrO_2-70$ .
5. 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  $600^\circ C$ , debido a la deshidroxilación del material.
6. La impureza ( $Li^+$ ) tienden a desplazar las bandas de los espectros de FTIR hacia regiones de alta energía.
7. Con el aumento de la temperatura a  $600^\circ C$ , 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 ( $\text{ZrO}_2$ -70) a 4.7 eV ( $\text{Li}^+/\text{ZrO}_2$ -1-600).

8. Se disminuye el área específica BET ( $S_{\text{BET}}$ ) de forma drástica para el nanocatalizador de  $\text{ZrO}_2$ -200 a 600°C. De 203  $\text{m}^2/\text{g}$  a 16  $\text{m}^2/\text{g}$ . Esto se debe a la presencia de una nueva fase cristalina en la sinterización del nanomaterial. Sin embargo, los iones  $\text{Li}^+$  en la malla del  $\text{ZrO}_2$ , tienden a estabilizar el área superficial BET a 173  $\text{m}^2/\text{g}$
9. Los nanomateriales de  $\text{ZrO}_2$ -600 y  $\text{Li}^+/\text{ZrO}_2$ -1-600 tienden hacer básicos aún a temperaturas altas. Esto se demuestra por los productos obtenidos en la reacción de aldolización con acetona.
10. El producto de la reacción de aldolización con acetona que tiene un mayor porcentaje de selectividad es el Aldol, con un 0.39% para el nanomaterial de  $\text{ZrO}_2$ -600 y de un 0.15% para el nanomaterial de  $\text{Li}^+/\text{ZrO}_2$ -600.
11. Se propone el estudio de cuantificación de la fuerza del carácter básico que presentan los nanocatalizadores  $\text{ZrO}_2$ -200,  $\text{ZrO}_2$ -600,  $\text{Li}^+/\text{ZrO}_2$ -1-200 y  $\text{Li}^+/\text{ZrO}_2$ -1-600 por métodos de TPD (temperatura programada de desorción) y TPR (temperatura programada de reducción) y por espectroscopia infrarroja por adsorción de  $\text{CO}_2$ .
12. Se propone en estudios de caracterización para poder corroborar los resultados preliminares obtenidos en este trabajo de investigación.

## XI. BIBLIOGRAFÍA.

1. M. Ziolek, J. Kujawa, J. Czyzniewska, Y. Nowak, A. Aboulayt, O. Saur, J. C. Lavalley, *Appl. Catal. (A)*, 177, 109 (1998).
2. 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. Mayra Angélica Alvarez Lemus, "Efecto de  $M+x/ZrO_2$ , con  $M = Mn, Fe, Co, Ni$  y  $Cu$ , en las propiedades fisicoquímicas del  $ZrO_2$ ", Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa, Departamento de Ciencias Básicas e Ingeniería, Abril 2008.
6. Piconi C., Maccauro G. Zirconia as a ceramic biomaterial. *Biomaterials* 20, 1-25, 1999.
7. A. Z. Khan, E. Ruckenstein, *J. Catal.*, 139, 304 (1993).
8. K. J. Yoon, S. W. Seo, *Appl. Catal., B.*, 7, 237 (1996).
9. A. Z. Khan, E. Ruckenstein, *J. Catal.*, 138, 322 (1992).
10. <http://marapo.wordpress.com/2008/10/05/oxido-de-zirconio-zirconium-dioxide-resumen-bibliografico-2006/>
11. Shulka, S., Seal, S., *J. Phys.Chem.B*, 108 (2004) 3395.
12. D.G. Lamas, R.O. Fuentes, I.O. Fábregas, G.E. Lascalea, M.E. Rapp, J.R. Casanova, N.E. Walsöe de Reza, A.F. Craievich y M.C.A. Fantini, CONGRESO CONAMET/SAM 2004.
13. M. Yashima, M. Kakihana y M. Yoshimura, *Solid State Ionics* 86-88, 1996, 1131-1149.

14. M. Yashima, K. Ohtake, H. Arashi, M. Kakihana y M. Yoshimura, *Journal of Applied Physics* 74, 1993, pp. 7603-7605.
15. M. Yashima, S. Sasaki, M. Kakihana, Y. Yamaguchi, H. Arashi y M. Yoshimura, *Acta Crystallographica B* 50, 1994, pp. 663-672.
16. José Alejandro Muñoz-Tabares, "una visión general de los cerámicos de circonia: estructura, propiedades y aplicaciones", Instituto de Física, UNAM, 2012.
17. M. Yashima, K. Ohtake, M. Kakihana, H. Arashi y M. Yoshimura, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 57, 1996, pp. 17-24.
18. José L. Narváez-Semanate, John J. Cabrera, Rubén A. Vargas-Zapata, Jorge e. Rodríguez-Páez, *Rev. LatinAm, Metal, Mater.* 27 (2) 124-134, 2007.
19. Narváez JL, "Obtención de Conductores Iónicos con Base en el sistema de Óxido de circonio, Tesis de pregrado. Popayán (Colombia): Facultad de Ciencias Naturales, Exactas y de la Educación, Universidad del Cauca, 2006.
20. Diego Armando López de la Cruz, "Actividad Catalítica de Nanomateriales de ZrO<sub>2</sub> con Li<sup>+</sup> al 3% Tratados Térmicamente a 60°C en Reacciones "Aldólicas", Facultad de Ciencias Químicas. BUAP, 2014.
21. A. Z. Khan and E. Ruckenstein, *J. Catal.*, 139, 304 (1993).—P. Reyer-Didier and H. Werke, *IndCeram.*, 839, 449 (1989).□
22. Water S. Postula, ZhentaoFeng, C. V. Philip, AydinAkgerman, Rayford G. Anthony, "Conversion of Synthesis Gas to Isobutylene over ZrO<sub>2</sub> based catalysts", *J. of Catal.*, 145, 126 (1994).
23. Z. Feng, W. S. Postula, C. Erkey, C. V. Philip, R. G. Anthony, "Selective formation of isobutane and isobutene from synthesis gas over ZrO<sub>2</sub> catalysts prepared by a modified sol-gel method", *J. of Catal.*, 148, 84 (1994).

24. K. SaiprasadRao, H. Ramakrishna, G. Murali, "Catalytic functionalities of WS<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>", J. of Catal., 133, 146 (1992).□
25. k. J. Yoon, S. W. Seo, Appl. Catal, (A), 161, L5 (1997)—K. Nagaoka, T. Karasuda and K-I Aika, J. Catal., 181, 160 (1999).□
26. Stevens, R., "Zirconia and zirconia ceramics", Magnesium Elektron publication, No. 113, 56 (1986)□
27. M. Inoue, H. Kominami and T. Inui, Appl. Catal. A., 97, L-25 (1993).
28. K. Tanabe, New Solid Acids and Bases, their catalytic properties, ELSEVIER, Ámsterdam-Oxford-New York-Tokyo, 1989.
29. R. T. Morrison and R. N. Boyd, Química Orgánica, 2° Edición, Fondo Educativo Interamericano, S. A. De C. V., pag. 859, 1985 R. J. Fessenden and J. S. Fessenden, Química Orgánica, Wadsworth International Iberoamérica, Belmont, California 94002. Grupo Editorial Iberoamérica, pag. 686, 19830.
30. Alonso, J. A. y Rubio, A (2001). Nanotubos de carbono. Nuevos sensores quimicos. Revista Investigación y Ciencia:295 Abril 2001.
31. Nanomaterials. Edited by: Mohammed MuziburRahman. Intech. EUA.2011.
32. Graphene: Synthesis, Characterization, Properties and Applications. Edited by: JianRu Gong. EUA. 2011.
33. Wilczek, Limitaciones de la física teorica, *Phys. Today*, Jan. 2004.
34. R. C. Mehrotra, sol-gel science, acamemic press, inc, 1 (1989).
35. M. Ziolek, J. Kujawa, J. Czyzniewska, Y. Nowak, A. Aboulayt, O. Saur, J. C. Lavalley, Appl. Catal. (A), 177, 109 (1998).
36. V. A. Sinani, D. S. Koktysh, B. G. Yun, R. L. Matts, T. C. Pappas, M. Motamedi, S. N. Thomas, N. A. Kotov, NanoLett., 3, 1177 (2003).
37. Y. Zhang, N. Kohler, M. Zhang, Biomaterials, 23, 1553 (2002).

38. M. Sanati, A. Anderson, L. R. Wallenberg, B. Rebenstorf., *App. Catal.*, 106, 51 (1993).
39. J. R. Shon and H. J. Jang., *J. of Mol. Catal.*, 64, 349 (1991).
40. G. K. Chuah, S. Jaenicke and B. K. Pong., *J. of Catal*, 143, 616 (1993).
41. M. Bruchez, M. Moronne, P. W. Gin, A. p. Alivisatos, *Science*, 281, 2013 (1998).
42. WCW Chan, S. m. Nie, *Science*, 281, 2016 (1998).
43. S. Wang, N. Mamedova, N. A. Kotov, W. Chen, J. Studer, *NanoLett.*, 2, 817 (2002).
44. C. Mah. I. Zolotukhin, T .J. Fraites, J. Dobson, C. Batich, B. J. Byrne, *Mol Therapy*, 1, 5239 (2000).
45. D. Paratarotto, C. D. Prtidos, J. Hoebeke, F. Brown, E. Kramer, J. P. Briand, S. Muller, M. Prato, A. Bianco, *Chemistry & Biology*, 10, 961 (2003).
46. T. Ono, M. Kagawa, Y. Syono., *J. of Material Science*, 20, 2483 (1985).
47. A. F. Bedilo, B. I. Kim and A. M. Volodin., *J. of Catal*, 176, 294 (1998).
48. S. Mahan, K. Escott (1996). *Nutrición y Dietoterapia de Krause*.
49. CinzaSanjuro, Sergio; Enrique Nieto Pol (2005). Hipernatremia. Hiponatremia. Guías clínicas.
50. DIANE Publishing, ed. implementing recommendations for dietary salt reduction: Where are we? ISBN 1428929096.
51. John Emsley, "Las piezas de construcción de la naturaleza" (Nature's Building Blocks), 2001.
52. John Wright, "Química medioambiental" (Environmental Chemistry), 2003.
53. Greenwood y Earnshaw, "Química de los elementos" (Chemistry of the Elements). 1997.

54. Greenwood, N. N.; & Earnshaw, A. "Chemistry of the Elements" (2nd Ed.), Oxford: Butterworth-Heinemann. SBN 0-7506-3365-4, 1997.
55. Nenartaviciene, G., Beganskiene, A., Tautkus, S., Jasaitis, D., Kareiva, A., Chem. Phys., 332, 225 (2007).
56. Hu, L., Song, H., Pan, G., Yan, B., Qin, R., et al., J. Lumin., 127 (2007) 371.
57. López, T., Ortiz, E., Quintana P, González R. D., Colloids Surf, A. 300 3 (2007).
58. Pappas, G.S., Liats, P., Kartsonakis, I.A., Danilidis, I., Kordas G, J. Non-Crystal Sol, 354 755 (2008).
59. D. A. Skoog and D. M. West, Análisis Instrumental, Ed. Interamericana, segunda edición, 221, 1987.
60. F. Ouyang, A. Nakayama, K. Tabada and E. Suzuki, J. Phys., Chem., B., 104, 2012 (2000).
61. M. Bensitel, V. Lamotte, O. Saur, J.C. Lavalley, Spectrochim. Acta, 43A, 1487 (1987).
62. K. Hadjiivanov, V. Avreyska, D. Klissurski and T. Marinova, Langmuir 18, 1619, (2002).
63. K. Jacob, E. Knözinger, S. Benies, J. Mater. Chem., 3, 65 (1993).
64. V. Indovina, M. Occhiuzzi, D. Pietrogiacomi and S. Tuti, J. Phys. Chem. B, 103, 9967 (1999).
65. F. Ouyang, J. N. Kondo, K. Maruya and K. Domen, J. Of Phys. Chem. B 101, 4867 (1997).
66. K. Hadjiivanov, V. Avreyska, D. Klissurski and T. Marinova, Langmuir 18, 1619, (2002).

67. L. A. Grunes, R. D. Leapman, C. N. Wilker and R. Hoffman, Phys. Rev. B, 25, 7157 (1982).
68. M. Tzompantzi, "Síntesis y Caracterización de  $ZrO_2$  y  $ZrO_2-SiO_2$  vía sol-gel", Tesis de Doctorado.2002.
69. E. Sánchez "Síntesis y Caracterización de los catalizadores de  $TiO_2$  y  $Pt/TiO_2$ ", Tesis de Doctorado 2000.
70. International Centre for Diffraction Data, PCPDFWIN v. 1.30, 2005.
71. 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.
72. 99. Sing, K. S. W.; Everett, D. H.; Haul, R. A.; Moscou, L.; Pierotti, R. A.; Rouquero, J.; Siemieniowska, T. Pure Appl. Chem. 57, 603 (1985).
73. 100. Davis, B. H.; Keogh, R. A.; Srinivasan, R. Catal. Today 20, 219 (1994).