



**BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE
PUEBLA**

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA GENERAL

**TESIS:
“CARACTERIZACIÓN DE NANOMATERIALES DE ZrO_2 CON Na^+
AL 3% EN REACCIONES ALDÓLICAS”**

**PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
QUÍMICO FARMACOBIOLOGO**

**PRESENTA:
JOSÉ ALBERTO SANTOS GARCÍA**

DIRECTOR INTERNO:

Ph. D. JOSÉ ALBINO MORENO RODRÍGUEZ

ASESOR:

Dr. SALVADOR ROSAS CASTILLA

ASESOR:

M. C. MARCOS GONZÁLEZ FLORES

PRIMAVERA 2014

ÍNDICE



I. INTRODUCCIÓN.....	4
II. ANTECEDENTES.....	5
2.1 Óxido de circonio.....	5
2.2 Aplicaciones del óxido de circonio.....	7
2.3 Propiedades Ácido-Base ($H_{0, \max}$) del óxido de circonio.....	7
2.4 Sitios pares Ácidos-Bases.....	10
2.5 Propiedades Superficiales.....	8
2.6 Estudios cristalográficos.....	14
2.7 Sodio.....	15
2.8 Características principales.....	15
2.9 Usos del sodio.....	15
2.10 Papel biológico.....	16
2.11 Abundancia.....	16
2.12 Precauciones.....	16
2.13 Óxido de sodio.....	17
2.14 Preparación.....	18
2.15 Aplicaciones.....	18
2.16 Nanomateriales.....	19
2.17 Proceso Sol-gel.....	21
2.18 Actividad catalítica.....	23
2.19 Selectividad (Se) de una reacción.....	24
2.20 Cálculos para la obtención de la constante de Autodesactivación (Kd).....	24
2.21 Condensación aldólica.....	25
2.22 Deshidratación de aldoles.....	27
III. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	27
IV. JUSTIFICACIÓN.....	28
V. HIPÓTESIS.....	28
VI. OBJETIVOS.....	28
6.1 Objetivo general.....	28
6.1.2 Objetivos particulares.....	28
VII. PARTE EXPERIMENTAL.....	29
7.1 Desarrollo experimental.....	29
7.2 Preparación del nanocatalizador.....	29
7.3 Preparación de nanocatalizadores de $Na^+/ZrO_2-3-400$	31
VIII. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.....	31
8.1 Espectroscopía Infrarroja (FTIR).....	31
8.2 Refractancia Difusa (Espectroscopía UV-Vis).....	31
8.3 Adsorción de CO_2 por Espectroscopía Infrarroja.....	31
8.4 Difracción de Rayos X.....	32
8.5 Áreas BET (SBET) y Diámetro de poro (Dp).....	32

8.6 Comportamiento catalítico.....	33
IX. RESULTADOS Y CONCLUSIONES.....	34
9.1 Espectroscopía Infrarroja.....	34
9.2 Refractancia Difusa (Espectroscopía UV-Vis)	36
9.3 Estudio de las propiedades ácido-base en la superficie del nanocatalizador ZrO ₂ por Espectroscopía Infrarroja.....	39
9.4 Estudio de Difracción de rayos X.....	41
9.5 Técnica de adsorción física (Caracterización textural)	43
9.5.1 Isoterma de Adsorción-Desorción.....	43
9.5.2 Áreas específicas.....	46
9.6 Actividad catalítica de los nanomateriales.....	48
X. CONCLUSIONES.....	49
XI. BIBLIOGRAFÍA.....	51

“CARACTERIZACIÓN DE NANOMATERIALES DE ZrO_2 CON Na^+ AL 3% EN REACCIONES ALDÓLICAS”

I. INTRODUCCIÓN.

El desarrollo de nuevas metodologías para la preparación y síntesis de nanocatalizadores se da como una necesidad por la importancia que genera el uso de éstos, de disminuir la energía de una reacción química o acelerar dicha reacción en cuestión de segundos. En la elaboración de nanocatalizadores se emplean muchos métodos, por ejemplo, los tradicionales como impregnación, precipitación e intercambio iónico; sin embargo, existe otro método llamado de síntesis fina, comúnmente conocido como sol-gel, que 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 de óxidos de metales de transición presentan sitios activos de pares hueco-electrón (h^+ , \bar{e}) en el soporte y para mejorar las propiedades fisicoquímicas, ópticas, fotocatalíticas y electrónicas se utiliza la agregación de impurezas por medio de soluciones salinas para proporcionar iones metálicos, por medio de un tratamiento térmico al catalizador o por radiación electromagnética, principalmente radiación ultravioleta.

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_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.

Dentro de los óxidos metálicos fundamentales en diversos procesos industriales (degradación de contaminantes), ambientales (producción de energías limpias) y del sector salud (encapsulamiento de sustancias activas) se tiene al óxido de circonio (ZrO_2), el cual es empleado como catalizador, porque de acuerdo a sus propiedades mecánicas, estructurales y electrónicas ha demostrado ser un excelente soporte en varias reacciones químicas: en el envenenamiento con Cu, en la síntesis del metanol a partir de CO_2 e H_2 , con La-Cu en la reducción de NO con CO, con Rh en la hidrogenación de CO y CO_2 a hidrocarburos, con Pt en la oxidación del propano a CO_2 , con Au en la oxidación de CO, con WS_2 en la hidrodesulfuración de tiofeno y últimamente, en las reacciones de acoplamiento oxidativo del metano a través de dopantes metálicos básicos y empleado para la encapsulación de sustancias activas en el control de la diabetes [5, 6].

Se ha sugerido que las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores de ZrO_2 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). 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 1.



Figura 1. Óxido de circonio cúbico

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

En la literatura se describe la celda tetragonal en términos de la estructura tipo fluorita, con sus ejes aproximadamente paralelos a los de la fase cúbica [10]. Esto se logra mediante una rotación de 45° de los ejes a y b; 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°C [11-13]. La figura 2 muestra las tres estructuras del ZrO_2 :

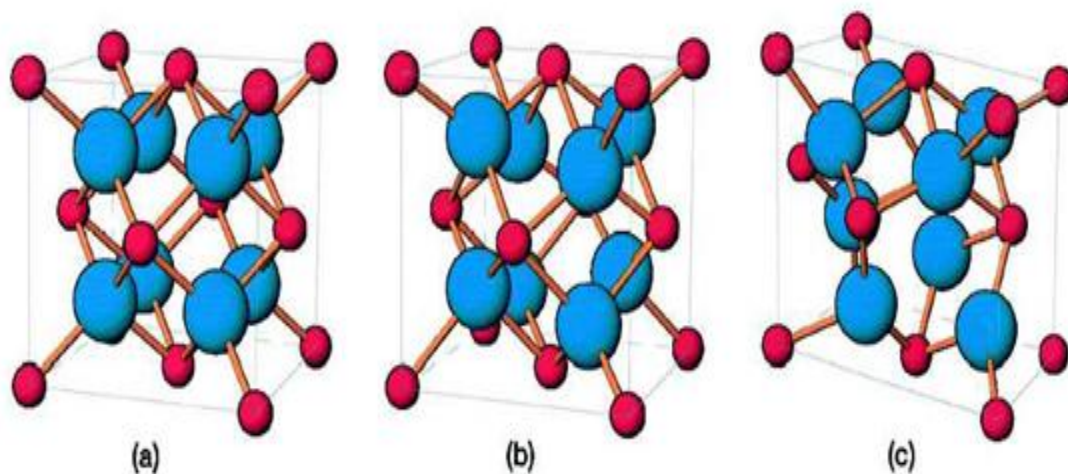


Figura 2. Estructuras cristalinas del óxido de circonio: (a) cúbico, (b) tetragonal, (c) monoclinico

La fase ortorrómbica inestable también ha sido reportada a altas presiones [14] y temperaturas [15].

Algunas propiedades del ZrO_2 se muestran en la tabla 1.

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	$5\ 680\ kg/m^3$
Masa molar	$123.22\ g/mol$
Punto de fusión	$2\ 988\ K$
Punto de ebullición	$4\ 573\ K$
Solubilidad	HF, H_2SO_4

2.2 Aplicaciones del óxido de circonio.

El metal de circonio presenta una resistencia muy alta a la corrosión (excepto con iones fluoruro, agua regia, H_2SO_4 concentrado, cloro, cloruros de hierro (III) y cobre (II) húmedos) y puede competir exitosamente con materiales comunes (acero inoxidable, titanio y tantalio) en la producción de aparatos químicos.

Las propiedades cerámicas del óxido de circonio presentan 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, como aislantes y componentes estructurales en motores diesel adiabáticos en la industria automotriz, 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 [16-18].

2.3 Propiedades Ácido-Base (H_0, max) 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 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 el color 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 manera 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: $BH + B \leftrightarrow B^- + BH^+$, 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 está 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 mmol g⁻¹ o mmol m⁻²) teniendo una fuerza básica que corresponde al valor de pK_{BH} del indicador usado.

La tabla 2 muestra los indicadores ácidos neutros utilizados en el método de titulación del ácido benzoico y la magnitud de pKa [19, 5].

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

Indicadores	Color		pK _a ⁺¹
	Forma ácida	Forma básica	
Azul de bromotimol	Amarillo	verde	7.2
Fenolftaleína	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 ⁺²	26.5x10 ⁺³
Difenilmetano	Color tenue	amarillo-naranja	35.0
Cumeno	Color tenue	rosa	37.0

+1 pKa del indicador, BH, (=pKBH)

+2 el color desaparece con la adición de ácido benzoico.

+3 Este valor se estima de los datos de Stewart, R and Dolman D: Can, J. Chem, 45, 25 (1967).

b) Método de adsorción de ácido gaseoso

Como adsorbentes utilizados están moléculas ácidas como dióxido de carbono (CO₂), óxido nítrico (N₂O) y fenol (C₆H₅OH) en forma de gas. La adsorción de fenol no es recomendable para la medición de las propiedades básicas, debido a la fácil disociación que presenta para adsorberse en sitios básicos y ácidos, afectando las propiedades ácidas de adsorción. El óxido nítrico se usa para la medición no usual de sitios fuertes básicos, mientras la cantidad de dióxido de carbono adsorbido irreversiblemente es una buena opción en la medición de la cantidad de sitios básicos en la superficie del sólido.

De un estudio realizado, de la desorción del CO₂ en óxidos de tierras alcalinas a través de Temperatura Programada de Desorción (TPD) a altas temperaturas, muestra el orden que presentan con respecto a la fuerza de los sitios básicos: BaO > SrO > CaO > MgO, En el caso del CaO se reporta que el CO₂ se adsorbe solo en sitios básicos como un complejo unidentado, cuando la presión del CO₂ es relativamente alta, pero en sitios ácidos y básicos como un complejo bidentado, cuando la presión es baja. Figura 3.

En el caso de ZrO₂ solo un complejo unidentado del CO₂ se forma, independientemente de la presión [19, 5].

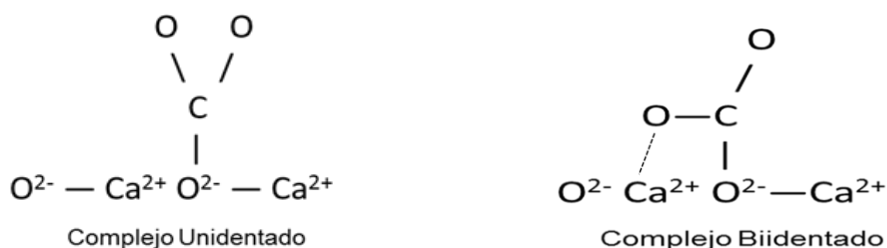


Figura 3. Estados adsorbidos de la molécula de CO₂.

2.4 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 ZrO₂ es un compuesto ácido o básico débil, muestra una mayor gran actividad para romper el enlace C-H que los ácidos fuertes SiO₂-Al₂O₃ 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 tanto en sitios ácidos (SiO₂-Al₂O₃) como en sitios básicos (MgO).

Recientemente se ha encontrado que el fenol se adsorbe en ZrO₂, en donde la temperatura de adsorción del fenol es más grande que los sitios ácidos y básicos de los materiales SiO₂-Al₂O₃ y MgO; es decir, el fenol se adsorbe fuertemente sobre el ZrO₂ y débilmente en SiO₂-Al₂O₃, mientras que en el MgO la fuerza de adsorción es intermedia. Por lo tanto, el ZrO₂ presenta una mayor actividad y selectividad que el SiO₂-Al₂O₃ y MgO hacia la formación de nitrilos a partir de alquilaminas, debido a su carácter bifuncional [19].

2.5 Propiedades superficiales.

Las propiedades superficiales de los semiconductores, definen el área superficial BET (S_{BET}), la distribución del diámetro de poro y la isoterma de adsorción-desorción, 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 [20].

El fenómeno de adsorción es el enriquecimiento de uno o más componentes en la capa interfacial. El término adsorción también puede usarse para denominar el proceso en el que las moléculas del adsorbible se transfieren a la capa interfacial y se acumula en ella [21]. El fenómeno de desorción denota el proceso opuesto en el que la cantidad adsorbida disminuye. Adsorción y desorción se usan frecuentemente a modo de adjetivos para indicar la dirección desde la que se han alcanzado las cantidades adsorbidas determinadas experimentalmente. Se produce histéresis de adsorción cuando las curvas de adsorción y desorción no coinciden. La relación, a temperatura constante, entre la cantidad adsorbida y la presión de equilibrio del gas se conoce como isoterma de adsorción.

La mayoría de las isotermas de fisisorción pueden agruparse en seis tipos [22, 23]. La isoterma reversible del tipo I, es cóncava hacia el eje p/p_0 y la rodilla de la isoterma (n) se aproxima a un valor límite cuando $p/p_0 \rightarrow 1$. Las isotermas del tipo I se presentan en sólidos microporosos con superficies externas relativamente pequeñas, como en el carbón activado, tamices moleculares de zeolitas y ciertos óxidos porosos y la adsorción límite está determinado por el volumen accesible de microporo, más que por el área superficial interna. La isoterma reversible del tipo II es la forma normal de isoterma que se obtiene con un adsorbente no poroso o macroporoso. La isoterma del tipo II representa una adsorción en monocapa-multicapa sin restricciones. Se admite frecuentemente que el punto B, el principio de la parte central, casi lineal, de la isoterma, señala el momento en que el recubrimiento de la monocapa está completo y está a punto de comenzar la adsorción en multicapa.

La isoterma reversible del tipo III es convexa hacia el eje p/p_0 en todo su curso y por tanto no presenta un punto B. Las isotermas de este tipo no son corrientes, pero hay un cierto número de sistemas como, nitrógeno sobre polietileno que dan isotermas con una curvatura gradual y un punto B indiscernible.

Las isotermas del tipo IV presentan un ciclo de histéresis, que se asocia con condensación capilar en mesoporos y el límite de la cantidad adsorbida en un intervalo de presión relativa alta. La parte inicial de la isoterma del tipo IV se atribuye adsorción en monocapa-multicapa, ya que sigue el mismo camino que la parte correspondiente de una isoterma del tipo II, con la especie que se adsorbe, sobre la misma área superficial del adsorbente en forma no porosa.

La isoterma del tipo V es poco frecuente, se parece a la isoterma del tipo III en que la interacción adsorbente-adsorbato es débil, pero se obtiene con ciertos adsorbentes porosos.

La isoterma del tipo VI, donde la mejor o peor definición de los escalones depende del sistema y de la temperatura, presenta la adsorción escalonada en multicapa sobre una superficie uniforme no porosa. La altura del escalón representa ahora la capacidad de la monocapa para cada capa absorbida y en el caso más simple, permanece casi constante en dos o tres capas. Entre los mejores ejemplos de isotermas de tipo VI están las obtenidas con argón o criptón sobre negros de carbón gratificados a la temperatura del nitrógeno líquido.

Las isotermas se presentan cuando se estudia la variación de la concentración de la sustancia adsorbida con la temperatura, siendo la presión del sistema y la concentración de las superficies del sólido una función de la temperatura del sistema. Las isotermas se describen mediante una relación lineal de la adsorción contra la presión, en donde a altas presiones se supone que toda la superficie del sólido está ocupada por el exceso de adsorbato y es independiente de la presión. A bajas presiones la cantidad de adsorbato está cubriendo solo una parte de la superficie del sólido. La presencia de un punto de flexión en la isoterma corresponde a cantidades intermedias de sustancia adsorbidas, el pequeño incremento en el punto de flexión y su posterior estabilización en una meseta, estaría indicando que los huecos que faltan por cubrir para formar la monocapa se están terminando de ocupar y por otro lado la incapacidad de condensar a bajas presiones de gas hacen que se produzca una meseta, a medida que la presión se incrementa empieza a ocurrir interacciones entre el adsorbato-adsorbato por lo que se empieza a formar las policapas, debido a las fuerzas de tipo físico entre moléculas adsorbidas en la superficie y es precisamente cuando se presentan los lazos de histéresis.

Existen varias teorías que tratan de explicar los fenómenos que ocurren sobre la superficie del sólido. La isoterma de Langmuir es una propuesta ideal en donde, se considera que toda la superficie del sólido tiene una distribución de energía uniforme, no se presentan interacciones adsorbato-adsorbato, solo se alcanza a formar la monocapa y no se presenta movimiento superficial de las moléculas de adsorbato.

La histéresis que aparece en la zona de multicapa de las isotermas de fisisorción se asocia generalmente con condensación capilar en estructuras mesoporosas. Tales ciclos de histéresis pueden presentar una amplia variedad de formas.

La característica de la histéresis tipo H1 (tipo A), es que las dos ramas son casi verticales y aproximadamente paralelas en un intervalo apreciable de cantidades adsorbidas. La histéresis del tipo H1 se asocia habitualmente con materiales porosos de los que se sabe, por otros medios, que consisten en aglomerados (nota j), o empaquetamientos compactos de esferas aproximadamente uniformes dispuestas de manera bastante regular y que por lo tanto tienen distribuciones estrechas de tamaño de poro, como geles de óxidos inorgánicos y vidrios porosos.

La histéresis del tipo H4, las dos ramas son aproximadamente horizontales y paralelas en un amplio rango de p/po. Este tipo de ciclo se asocia frecuentemente con poros estrechos en la forma de rendijas; sin embargo, en este caso, el carácter de tipo I de la isoterma indica la existencia de microporosidad.

Las del tipo H2 y H3 (tipos E y B) pueden considerarse intermedios entre esos dos extremos. En las del tipo H2, también lo presentan adsorbentes porosos como geles de óxidos inorgánicos, pero la distribución de tamaño y formas de poro no están bien definidas. Este tipo de histéresis, en el pasado se atribuyó a una diferencia en el mecanismo de los procesos de condensación y evaporación que tienen lugar en poros con cuellos estrechos y cuerpos anchos (poros de cuello de botella), pero ahora se reconoce que ésta es una visión demasiado simplificada y que han de tenerse en cuenta los efectos de interconexión en la red de poros.

En el ciclo del tipo H3, que no presenta una adsorción límite a p/po alta, se encuentra agregados (nota j) de partículas en forma de placas, que dan lugar a poros en forma de rendijas.

En la determinación del área superficial, es posible utilizar los modelos de BET como de Duvinin-Radushkevich (DR) [179- 181], el método BET se basa en un modelo de adsorbato de capa a capa y es aplicable a materiales no microporosos, mientras que el modelo DR, se basa en el "llenado de volumen" de los sitios de adsorción más energéticamente favorecidos en una superficie heterogénea, y su aplicación más adecuada es para materiales microporosos, no obstante, en algunos casos, para una mejor descripción del material analizado, pueden ser analizados los modelos de BET y DR en forma conjunta. La experiencia que se tenía en catalizadores sol-gel en trabajos anteriores, con relación al tipo de porosidad de mesoporos, se utiliza la ecuación BET [182, 183] en la determinación del área superficial. La ecuación BET utiliza el intervalo de $0.5 \leq P/P_o \leq 0.33$ de una isoterma para derivar el volumen de una monocapa de adsorbato, a partir de la cual se obtiene un área superficial equivalente [22, 23].

2.6 Estudios Cristalográficos.

Benedetti et. al. realizaron estudios cristalográficos sobre el ZrO_2 a partir de cloruros de circonio ($ZrOCl_2$), encontrando que cuando los sólidos se tratan a $550^\circ C$ durante doce horas presentan una mezcla de fases cristalográficas tetragonal/monoclínica de 15/85. Además, de realizar los estudios de adición de varias impurezas (V, K, Y y P) al sólido, concluyendo que la relación de fases tetragonal/monoclínica es de 15-12/85-88, pero con la presencia de V la relación tetragonal/monoclínica quedó 52/48, favoreciendo más a la fase tetragonal [24].

Sanati et. al. [25], establecen que con el incremento en la concentración de vanadio, se observó un cambio en la morfología o en la cristalinidad del ZrV_2O_7 , encontrando que se desfavorece la fracción en volumen de la cantidad de ZrO_2 fase tetragonal. Sohn y Jang [138], realizan un estudio del ZrO_2 obtenido a partir de hidróxidos y calcinado a $400^\circ C$ encontrando la presencia de un estado amorfo, cuando es tratada a una temperatura de calcinación de $450^\circ C$ se presenta una fase de tipo tetragonal, a mayores temperaturas (de $600^\circ C$ a $700^\circ C$) se presenta una mezcla de fases tetragonal y monoclínica y a una temperatura de $800^\circ C$, la fase dominante es la monoclínica. Cuando se sulfata el ZrO_2 con ácido sulfúrico, el sólido obtenido es amorfo hasta una temperatura de $600^\circ C$, pasando del estado amorfo a un estado tetragonal a $650^\circ C$, mientras en el intervalo de $700^\circ C$ a $800^\circ C$ se obtiene una mezcla de fases, tetragonal y monoclínica y a $900^\circ C$ la fase es monoclínica [26].

La obtención de hidróxidos de circonio y estudiados por Difracción de Rayos-X [27], se encontró que es un sólido amorfo y sólo con una digestión de KOH y NaOH se obtiene un sólido de tipo cristalino, cuando el hidróxido es sometido a digestión en KOH se obtiene una mezcla de fases tetragonal/monoclínica de 75 a 85%/25-15% y cuando se digiere con NaOH se obtiene sólo la fase tetragonal, de tal forma que los diferentes álcalis orientan a cierta cristalinidad. Ono et. al. [28], obtuvieron ZrO_2 a partir de la formación de un spray con un nebulizador con tamaño de gota menor a $10 \mu m$ utilizando el precursor $Zr(NO_3)_2$ en donde se demostró por Difracción de Rayos-x la fase cristalográfica tetragonal. En estudios recientes Alexander F. Bedilo y col. [29], obtuvieron ZrO_2 a partir de $Zr(NO_3)_2$, encontrando la fase tetragonal y cuando la muestra se calcina a $500^\circ C$ se presenta una mezcla de fase tetragonal y monoclínica.

2.7 Sodio.

El sodio es un elemento químico de símbolo Na (del latín, natrium) con número atómico 11, fue descubierto por Sir Humphry Davy. Es un metal alcalino blando, untuoso, de color plateado, muy abundante en la naturaleza, encontrándose en la sal marina y el mineral halita. Es muy reactivo, arde con llama amarilla, se oxida en presencia de oxígeno y reacciona violentamente con el agua.

El sodio está presente en grandes cantidades en el océano en forma iónica. También es un componente de muchos minerales y un elemento esencial para la vida [30-33].

2.8 Características principales.

Al igual que otros metales alcalinos, el sodio es un metal blando, ligero y de color plateado que no se encuentra libre en la naturaleza. El sodio flota en el agua descomponiéndola, desprendiendo hidrógeno y formando un hidróxido. En las condiciones apropiadas reacciona espontáneamente en el agua. Normalmente no arde en contacto con el aire por debajo de 40°C.

2.9 Usos del sodio.

El sodio metálico se emplea en síntesis orgánica como agente reductor. Es además componente del cloruro de sodio necesario para la vida. Otros usos son:

- a) En aleaciones antifricción (oro).
- b) En la fabricación de desodorantes (en combinación con ácidos grasos).
- c) En la purificación de metales fundidos.
- d) La mezcla líquida de NaK, es un material empleado para la transferencia de calor además de desecante para disolventes orgánicos y como reductor.
- e) El sodio también se emplea como refrigerante.
- f) En aleaciones con plomo se emplea en la fabricación de aditivos detonantes para las gasolinas.
- g) Se emplea también en la fabricación de células fotoeléctricas.
- h) Iluminación mediante lámparas de vapor de sodio.
- i) Los óxidos Na_2O generados por combustión controlada con oxígeno se utilizan para intercambiar el dióxido de carbono por oxígeno y regenerar así el aire en espacios cerrados (en submarinos) [30-33].

2.10 Papel biológico.

El catión sodio (Na^+) tiene un papel fundamental en el metabolismo celular, por ejemplo, en la transmisión del impulso nervioso (mediante el mecanismo de bomba de sodio-potasio). Mantiene el volumen y la osmolaridad. Participa, además en la contracción muscular, el equilibrio ácido-base y la absorción de nutrientes por las membranas.

La concentración plasmática de sodio es en condiciones normales de 137 a 145 mmol/L. El aumento de sodio en la sangre se conoce como hipernatremia y su disminución hiponatremia.

2.11 Abundancia.

El sodio es relativamente abundante en las estrellas, detectándose su presencia a través de la línea D del espectro solar, situada aproximadamente en el amarillo. La corteza terrestre contiene aproximadamente un 2.6% de sodio, lo que lo convierte en el cuarto elemento más abundante y el más abundante de los metales alcalinos.

Actualmente se obtiene por electrólisis de cloruro sódico fundido, procedimiento más económico que el anteriormente usado, la electrólisis del hidróxido de sodio. Es el metal alcalino más barato.

El compuesto más abundante de sodio es el cloruro sódico o sal común, aunque también se encuentra presente en diversos minerales como halita y zeolitas, etc.

2.12 Precauciones.

En forma metálica el sodio es explosivo en agua y con muchos otros elementos. El metal debe manipularse siempre cuidadosamente y almacenarse en atmósfera inerte, generalmente de argón evitando el contacto con el agua:



La explosión del sodio con el agua es debida a la generación de hidrógeno en la misma y con la consecuente energía liberada por la reacción exérgica se pueden producir explosiones del hidrógeno generado. Por lo tanto se debe tener mucho cuidado, trabajar con precaución y con los elementos necesarios para protegerse de sus reacciones químicas [30-35].

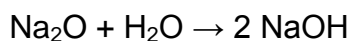
Algunas propiedades físicas del sodio se presentan en la tabla 3.

Tabla 3. Propiedades físicas del sodio

Generalidad	Datos
Nombre	Sodio
Símbolo	Na
Número atómico	11
Estructura cristalina	Cúbica centrada en el cuerpo
Masa atómica	26.9898 uma
Electronegatividad	0.93 Pauling
Radio atómico	190 pm
Radio Covalente	154 pm
Óxido	Base fuerte
Densidad	968 kg/m ³
Punto de fusión	370.87 K
Punto de Ebullición	1 156 K

2.13 Óxido de sodio.

El óxido de sodio es un compuesto químico cuya fórmula es Na₂O y en presencia de agua reacciona formando hidróxido de sodio.



Los óxidos alcalinos, M₂O (M = Na, K, Rb) se cristalizan en la estructura de antifluorita. En donde las posiciones de los aniones y cationes se invierten concernientes a sus posiciones dentro del CaF₂. La figura 4, muestra la estructura del óxido de sodio.

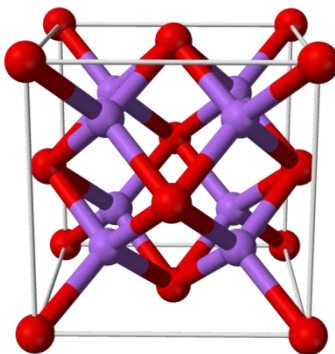
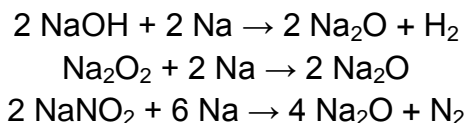


Figura 4. Estructura cristalina del óxido de sodio.

2.14 Preparación.

El óxido de sodio se produce por la reacción del sodio con el hidróxido de sodio, peróxido de sodio o nitrito de sodio.



La mayoría de estas reacciones dependen hidróxido, peróxido o nitrito. La combustión del sodio en aire puede producir Na_2O y aproximadamente 20% peróxido de sodio Na_2O_2 .

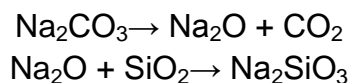


2.15 Aplicaciones.

La aplicación más común del óxido de sodio es:

- Fabricación de vidrio:

El óxido de sodio es un componente importante de cristales y vidrios aunque es añadido en forma de "soda" (carbonato sódico). El óxido de sodio no se encuentra explícitamente como tal en los cristales modernos, ya que los mismos son polímeros complejos interconectados. El cristal generalmente contiene un 15% de óxido de sodio, 70% de silicio (dióxido de silicio) y un 9% de cal (óxido cálcico). El carbonato de sodio "soda" sirve como fundente que permite disminuir la temperatura a la cual se funde el silicio. El cristal de soda funde a una temperatura menor que el silicio puro y posee una elasticidad algo mayor [36]. Estos cambios se deben a que el dióxido de silicio y la soda reaccionan formando silicatos de sodio con la siguiente fórmula general: $\text{Na}_2[\text{SiO}_2]_x[\text{SiO}_3]$



La tabla 4, presenta algunas propiedades del óxido de sodio:

Tabla 4. Propiedades físicas del Na₂O

Generalidad	Datos
Nombre IUPAC	Óxido de sodio
Fórmula molecular	Na ₂ O
Masa molar	61.97 g/mol
Apariencia	Sólido blanco
Riesgo	Corrosivo, explota con agua

2.16 Nanomateriales.

Los nanomateriales [37, 38] (del orden de magnitud en longitud de 10⁻⁹ metros) surgen como una de las ramas más importante e interesantes del conocimiento científico, debido a los óptimos resultados en procesos de innovación tecnológica e investigación que se obtiene de ellos, trasciende hacia aplicaciones comerciales de gran utilidad, definiendo el poderío económico y social de un país, esta opinión se deriva del potencial económico que presentan los nanomateriales sobre nuevos u optimizados productos que se generan no solo para minimizar y tratar de controlar el grave daño ecológico y la devastación de los recursos naturales, generados por los mismos productos o consumo de sustancias químicas altamente corrosivas y peligrosas desarrolladas en diversos procesos industriales, sino que también en la generación de nuevos y novedosos fármacos que ayuden a controlar las diversas enfermedades que desde siglos han azorado las condiciones y el entorno social del ser humano, tal como el mal de Parkinson, epilepsia y cáncer entre otras.

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 5.

Tabla 5. Clasificación de nanomateriales respecto a diferentes parámetros.

Clasificación	Ejemplo
Dimensión. a) 3 dimensiones < 100 nm b) 2 dimensiones <100 nm c) 1 dimensión < 100 nm	Partículas, puntos cuánticos, esferas huecas, etc. Tubos, fibras, cables, plaquetas, etc. Películas, multicapas, revestimientos, etc.

Composición de fases. a) Sólidos de fase simple b) Sólidos de multifases c) Sistemas de multifases	Partículas cristalinas, amorfas y capas, etc. Matrices compuestas, partículas cubiertas, etc. Coloides, aerogeles, ferrofluidos, etc.
Procesos manufacturados. a) Reacción fase gas. b) Reacción fase líquida. c) Procesos mecánicos.	Síntesis de flama, condensación, CVD, etc. Sol-Gel, precipitación, procesos hidrotérmicos, etc. Fabricación de balines, deformación plástica, etc.

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 6.

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 [39, 40].

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 interfases bioinorgánicas podrían ser adheridos a las nanopartículas. Algunos ejemplos de recubrimientos biológicos pueden incluir anticuerpos, biopolímeros como colágeno [39] o monocapas de pequeñas moléculas que hacen que las nanopartículas sean biocompatibles. Las técnicas de detección ópticas son ampliamente extendidas en la investigación biológica, las nanopartículas podrían fluorescer o cambiar sus propiedades ópticas.

Tabla 6. Propiedades superficies diseñadas 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. Antireflejantes, foto y electrocromáticos.	Ventanas foto y electrocromáticas, pantallas, antireflectivas, celdas solares, etc.

En medicina y biología, los nanomateriales han demostrado ser factores importantes de aplicación potencial en: etiquetas biológicas fluorescentes [41- 43 25-27], liberación de drogas y genes [44, 45 28, 29], biodetección de patógenos, detección de proteínas [31], investigaciones de la estructura del ADN [32], ingeniería del tejido [33, 35], destrucción de tumores vía calentamiento (hipertermia) [36], separación y purificación de moléculas y celdas biológicas [35], estudios fagocinéticos [36], MRI aumento contrastante aumento [37].

2.17 Proceso Sol-gel.

El proceso sol-gel se usa para preparar materiales poliméricos tales como soportes y catalizadores [38-55]. El método se divide en dos etapas, la primera en el uso de alcóxidos metálicos como precursores del óxido final, los cuales reaccionan a través de una reacción de hidrólisis seguida de una policondensación [56-58 64-66]. La ventaja de este método de síntesis es que durante esta primera

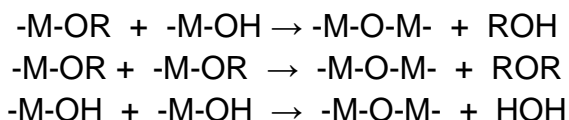
etapa de la reacción es posible la incorporación de metales activos. En la segunda etapa, el producto será un catalizador con el metal disperso sobre el soporte, además una parte pequeña de este metal se incorpora en la red del soporte modificando sus propiedades físicas, químicas y catalíticas [57 65].

La hidrólisis se lleva a cabo con una cantidad controlada de agua y catalizada por ácidos o bases (HCl, CH₃COOH, H₂C₂O₄, NH₄OH), apareciendo consecutivamente grupos intermediarios como hidróxi ($\equiv\text{Zr-OH}$) y etóxi ($\equiv\text{Zr-OEt}$); cuando la reacción de polimerización inicia, se forma el gel [59-62 67-70].

Es difícil separar la reacción de hidrólisis de la reacción de condensación, ya que ambas se llevan a cabo de manera casi simultánea formándose también grupos metaloxano (-Zr-O-Zr-) [63 71]. Las reacciones que se llevan a cabo en el proceso sol-gel son las siguientes [64-67 72-74]:



Condensación (polimerización).



Dónde:

M= Zr, Si, Al, Mg, Ti, etc.

R= Radical alquil.

Esta última reacción determina la estructura primaria de los geles así como sus propiedades, además tiene gran influencia sobre la gelificación, ya que dependiendo de las condiciones de esta reacción, se puede llegar por un lado a la precipitación y por otro lado a la formación del gel [68, 69].

Estas reacciones son muy sensible al tipo de Zr(IV)-alcóxido, concentración de los reactantes, presencia de moléculas orgánicas “neutras”, temperatura de reacción, mezcla [70], temperatura de reflujo, pH, concentración de agua y características del solvente.

En la segunda etapa, la posgelación involucra el secado y los procesos de calcinación del gel: desorción de agua y evaporación del solvente, eliminación de residuos orgánicos y la dehidroxilación superficial del sólido acompañada por

cambios estructurales. Durante el procedimiento de secado, la red es altamente contraída hasta la obtención del xerogel [71].

2.18 Actividad Catalítica.

La actividad catalítica 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 (%C) (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 catalítica de una reacción se calcula a través de la siguiente ecuación:

$$V = \frac{F}{22400} \frac{P_v}{760} \frac{1000}{m} \frac{273.15}{T} \frac{\%C}{100}$$

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 [72].

2.19 Selectividad (Se) de una reacción.

La determinación de la selectividad es uno de los parámetros de mayor importancia que se consideran para un catalizador. Su determinación permite hacer hipótesis sobre el mecanismo de reacción del sistema catalítico. Termodinámicamente una reacción química tiene la posibilidad de seguir varias direcciones y el catalizador posee la capacidad de activar y orientar la reacción química hacia la formación de un producto en particular.

La selectividad se calcula a partir de la cantidad de un producto determinado, con relación al total de reactivo transformado, es decir,

$$\%Se = \frac{\%C_i}{\%C_T} 100$$

Dónde:

$\%C_i$ es el porcentaje de conversión del producto "i" obtenido del cromatograma.

$\%C_T$ es el porcentaje de conversión total.

$\%Se_i$ es el porcentaje de selectividad del compuesto "i"

2.20 Cálculos para la obtención de la constante de Autodesactivación (Kd).

La desactivación de los catalizadores o disminución de su actividad catalítica, se presenta cuando se depositan sobre los sitios activos del catalizador partículas extrañas inhibitorias. De acuerdo a su procedencia, podemos clasificar a los venenos como: impurezas envenenantes, las cuales están presentes en los reactivos o en el catalizador mismo, y autodesactivarse. En la primera situación, un caso específico importante se tiene cuando las impurezas provienen de compuestos que contienen azufre, por ser este elemento uno de los que intervienen con mayor frecuencia en los procesos catalíticos.

Para el segundo caso, se habla de autodesactivación cuando al menos uno de los participantes, reactivo o producto de la reacción actúa como agente envenenante. Un ejemplo típico lo constituyen los residuos carbonaceos (coque), el cual se deposita en la superficie de los catalizadores empleados en las reacciones de hidrocarburos, en especial con aquella que involucran el rompimiento de enlaces carbono-carbono, dando lugar a una desactivación del catalizador. La descripción cuantitativa de la coquificación del catalizador es de gran importancia, tanto en el ámbito industrial como el laboratorio.

En la autodesactivación por depósito de coque en la reacción hidrogenación, se acepta el siguiente esquema:



Se ha utilizado un modelo sencillo para estudiar la desactivación producida por depósito de coque en catalizadores metálicos soportados, así como por el envenenamiento por compuestos de azufre presentes en el sistema de reacción.

La ecuación para calcular la autodesactivación del catalizador está dada por:

$$\frac{C_0}{C_i} = 1 + K_d t$$

Dónde:

C_0 es la conversión inicial.

C_i es la conversión al tiempo i .

K_d es la constante de autodesactivación.

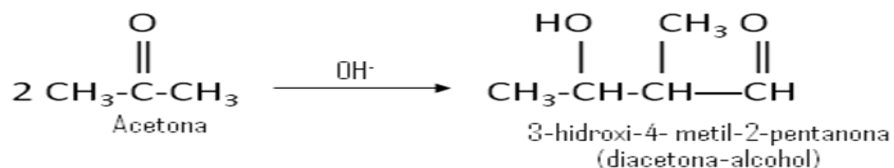
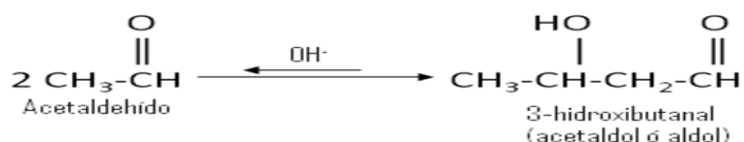
t es el tiempo.

Al trazar el gráfico de C_0 / C_i vs t , se obtiene una recta cuya pendiente es igual a K_d , lo que nos permite visualizar las diferencias en cuanto a la resistencia a la autodesdactivación de los diferentes catalizadores [174]. Para el estudio de la actividad catalítica, se montó un sistema como el que se muestra en la figura 8. El sistema consta de un tren catalítico, el cual está conectado a un sistema cromatográfico mediante una válvula de inyección de seis vías. El tren catalítico consta de un saturador, el cual contiene al reactivo, un reactor diferencial de lecho fijo, en el cual se encuentra el catalizador. Este reactor se encuentra dentro de un horno que esta acoplado a un controlador de corriente y un termopar el cual está conectado a un indicador de temperatura [72].

2.21 Condensación Aldólica.

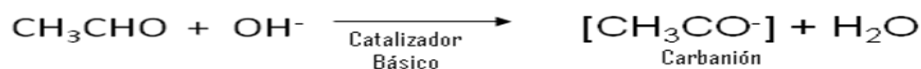
Cuando un aldehído o cetona se trata con una base tal como NaOH acuoso, el ion enolato resultante puede reaccionar con un grupo carbonilo de otra molécula de aldehído o cetona. El resultado es la adición de una molécula de aldehído o

cetona u otra, de manera tal que el carbono α de la primera queda unido al carbono carbonílico de la segunda.



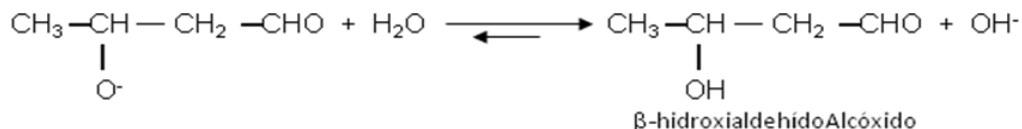
Si el aldehído o la cetona no contienen un hidrógeno α , no puede realizarse una condensación aldólica. Las cetonas sufren la condensación aldólica, pero el equilibrio no favorece al producto de condensación de la cetona, aunque existen numerosos procesos de laboratorio que se pueden emplear para inducir 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 β -hidroxialdehído. 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 ión enolato reacciona con otra molécula del acetaldehído por adición al carbono carbonílico, para formar un ion alcóxido, que sustrae un protón del agua para dar el producto aldol.

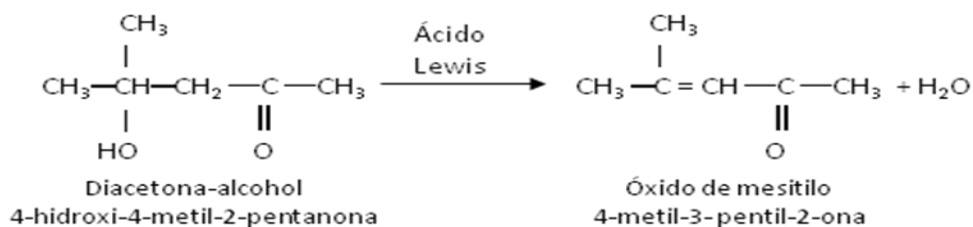




En la condensación aldólica, el grupo carbonilo cumple dos funciones: proporciona el enlace no saturado donde se lleva a cabo la adición y confiere acidez suficiente a los hidrógenos α para posibilitar la formación del carbanión [72].

2.22 Deshidratación de los Aldoles.

Los β -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 α y β [73, 74].



III. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.

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. En la mayoría de los casos no se tiene la responsabilidad adecuada para manipularlos y utilizarlos, por lo que son demasiado peligrosos para el personal y el ambiente que está en contacto diario con ellos. Por lo tanto en este trabajo de investigación-tesis se propone sustituir estas 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 sodio al 3% en peso, (Na^+/ZrO_2 —3-400). Estos nanocatalizadores altamente básicos serán más adecuados y poco o nada corrosivos con las instalaciones industriales y el ambiente y no tan peligrosos en la manipulación o contacto en seres humanos.

IV. JUSTIFICACIÓN.

Las fases cristalográficas del ZrO_2 (tetragonal, monoclinica 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. De las tres fases cristalinas del ZrO_2 , la más activa (óptima) para los procesos de aldolización es la fase tetragonal.

En este trabajo de investigación-tesis se pretende estabilizar la fase tetragonal del ZrO_2 a temperaturas altas por el método de sol-gel ($T = 400^\circ C$). Así como de incrementar el carácter básico del óxido de circonio, mediante la adición de iones de sodio (Na^+). Con estas condiciones, se puede aplicar (el nanomaterial) 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.

V HIPOTESIS.

- Los iones de sodio (Na^+) aumentan el carácter básico del nanocatalizador de ZrO_2 -70.

VI. OBJETIVOS.

6.1 OBJETIVO GENERAL.

Estudiar la actividad catalítica de los nanomateriales Na^+/ZrO_2 -3-400 en reacciones de aldolización de acetona.

6.1.2 OBJETIVO PARTICULARES.

1. Realizar la síntesis del óxido de circonio puro (ZrO_2) y del nanocatalizador de óxido de circonio dopado con iones de sodio al 3% en peso de metal por el proceso sol-gel, a $70^\circ C$.
2. Activar térmicamente a $400^\circ C$ los nanocatalizadores obtenidos a $70^\circ C$.
3. Estudiar las propiedades fisicoquímicas, ópticas, electrónicas y el carácter básico de los nanocatalizadores a $70^\circ C$ y a $400^\circ C$
4. Estabilizar la fase tetragonal de los nanomateriales puros y dopados con Na^+ a $400^\circ C$.

5. Optimizar las propiedades fisicoquímicas, electrónicas y ópticas de los nanocatalizadores dopados con Na^+ .

VII. PARTE EXPERIMENTAL.

7.1 Desarrollo experimental.

Se realizaron dos síntesis de nanocatalizadores por separado: el de referencia ($\text{ZrO}_2\text{-70}$) y el de óxido de cinc dopado con iones de sodio a partir del $\text{NaCl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ACS reactivo, $\geq 90\%$ Sigma-Aldrich). Éste último se etiquetan como: $\text{Na}^+/\text{ZrO}_2\text{-3-70}$ por el método sol-gel. Los nanocatalizadores ($\text{ZrO}_2\text{-70}$ y $\text{Na}^+/\text{ZrO}_2\text{-3-70}$) se sintetizaron en las mismas condiciones en forma separada, manteniendo constante la temperatura, volumen de agua desionizada, alcohol, n-butóxido de circonio IV y agitación. Se usó un sistema de reflujo a 70°C con una parrilla de calentamiento con agitación integrada, como se muestra en la figura 5.

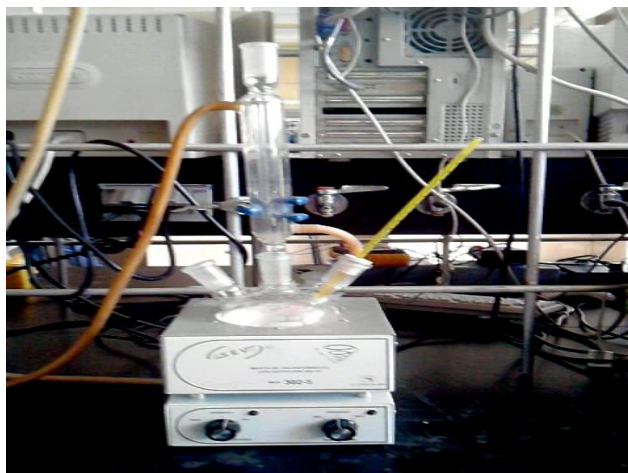
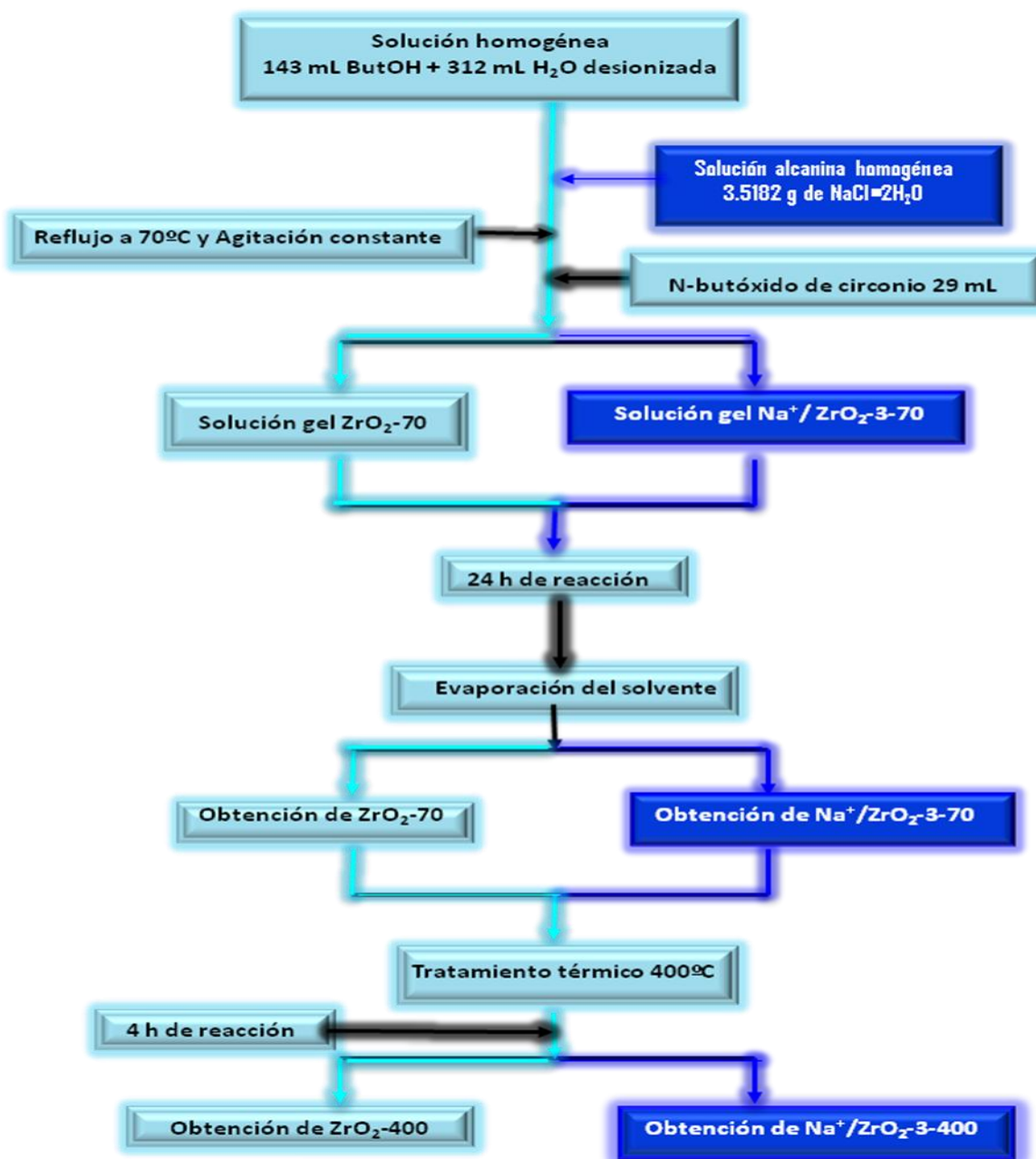


Figura 5. Sistema de reflujo. Síntesis de nanocatalizadores $\text{ZrO}_2\text{-70}$ y $\text{Na}^+/\text{ZrO}_2\text{-3-70}$.

7.2 Preparación del nanocatalizador $\text{ZrO}_2\text{-70}$

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°C . Cuando se mantiene la temperatura a 70°C , se adiciona gota a gota 29 mL de n-butóxido de circonio [$\text{Zr}(\text{But})_4$, Sigma Aldrich 98%] durante 4 horas. Después de la adición de $\text{Zr}(\text{But})_4$, los parámetros de la síntesis se mantienen por 24 horas hasta la formación del gel, figura 5. Se obtiene el xerogel por evaporación del solvente. Posteriormente, se toman dos gramos del nanocatalizador $\text{ZrO}_2\text{-70}$ y se activan

térmicamente a una temperatura de 400°C. La velocidad de calcinación fue de dos grados por minuto, manteniendo la temperatura por cuatro horas. El nanocatalizador se etiqueta como: ZrO₂-400. El esquema 1, representa la síntesis del nanocatalizador de ZrO₂-70 y el calcinado a 400°C (ZrO₂-400).



Esquema 1. Síntesis de nanocatalizadores ZrO₂

7.3 Preparación de nanocatalizadores de Na⁺/ZrO₂-3-400.

De forma similar que la preparación de los nanocatalizadores de ZrO₂-400 se obtuvo el nanocatalizador de ZrO₂ dopado al 3% en peso de sodio. A la solución homogénea se adicionó 3.8152 g de NaCl•2H₂O. Siguiendo el mismo procedimiento que el proceso anterior de acuerdo al esquema número 1. El nanocatalizador se etiqueta como: Na⁺/ZrO₂-3-400.

VIII. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.

8.1 Espectroscopia Infrarroja (FTIR).

El equipo utilizado fue un espectrofotómetro FTIR de Perkin Elmer. La pastilla obtenida para dicha caracterización consiste en una mezcla de 10% muestra y 90% de bromuro de potasio (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 ZrO₂-70, ZrO₂-400, Na⁺/ZrO₂-3-70 y Na⁺/ZrO₂-3-400.

8.2 Refractancia Difusa (Espectroscopia UV-VIS).

En este trabajo se estudió el comportamiento de los nanomateriales de ZrO₂-70, ZrO₂-400, Na⁺/ZrO₂-3-70 y Na⁺/ZrO₂-3-400, 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 CO₂ 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.

8.4 Difracción de Rayos X.

Los difractogramas de difracción rayos X de los nanocatalizadores de ZrO_2 -70, ZrO_2 -400, Na^+/ZrO_2 -3-70 y Na^+/ZrO_2 -3-400 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 cristalógicas que presenta el ZrO_2 se presenta en la figura 6.

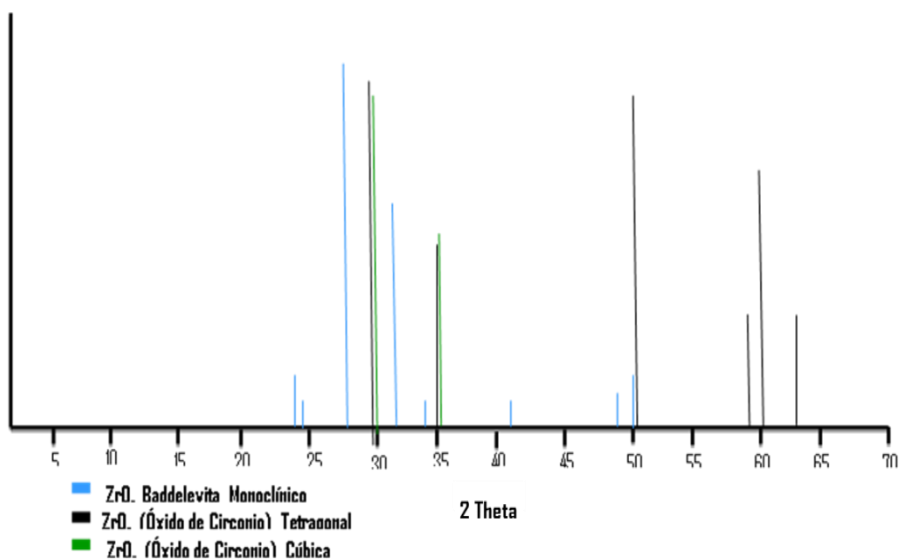


Figura 6. Difractograma del ZrO_2

8.5 Adsorción Física de N_2 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 7.



Figura 7. Equipo de Adsorción de nitrógeno.

8.6 Comportamiento Catalítico.

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, como se muestra en la figura 8.

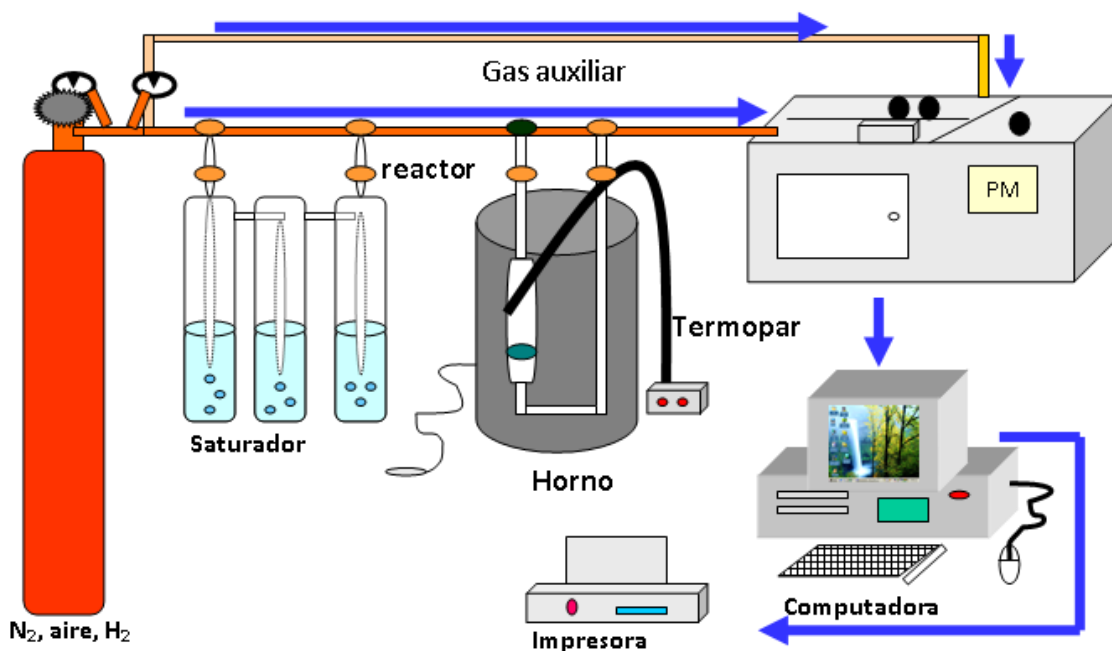


Figura 8. Sistema utilizado para el estudio de la actividad catalítica de los catalizadores ZrO_2 y Na^+/ZrO_2 .

En el reactor de lecho fijo se colocó 500 mg del catalizador ZrO_2 -400 y Na^+/ZrO_2 -3-400. Se realizó una activación a $400^\circ C$ con un flujo de nitrógeno de 1 mL/s durante una hora. Una vez activado, se procedió a disminuir la temperatura hasta $120^\circ C$, 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 minutos, durante un intervalo de 4 horas.

IX. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

9.1 Espectroscopia Infrarroja.

La figura 9 presenta los espectros de FTIR de los nanomateriales ZrO_2-70 , ZrO_2-400 , Na^+/ZrO_2-3-70 y $Na^+/ZrO_2-3-400$.

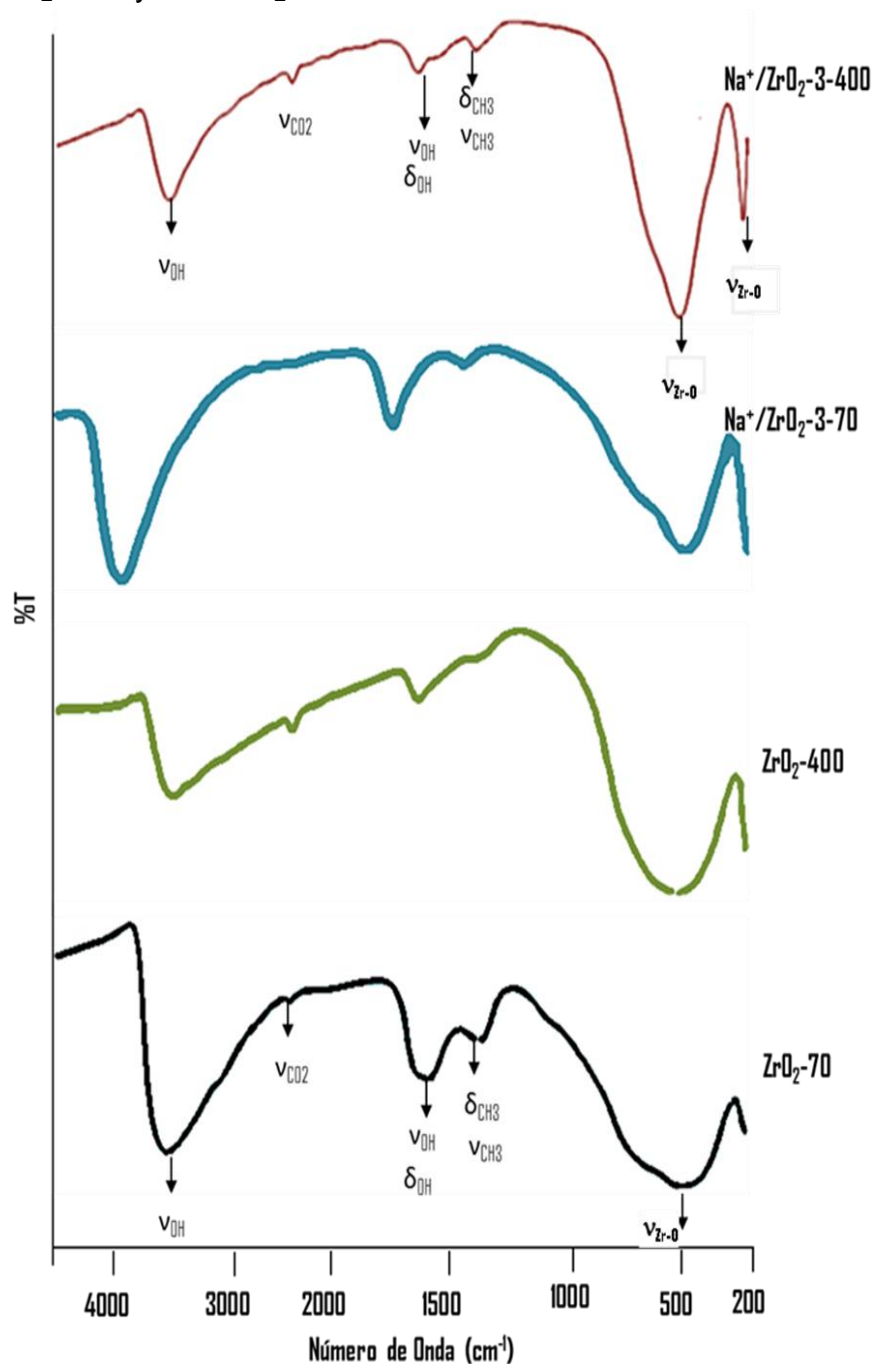


Figura 9. FTIR de los nanocatalizadores ZrO_2-70 , ZrO_2-400 , Na^+/ZrO_2-3-70 y $Na^+/ZrO_2-3-400$.

El espectro de FTIR del nanocatalizador de ZrO_2 -70 (figura 9, espectro en color negro), presenta una banda de absorción intensa y ancha de absorción en $3\ 405\ \text{cm}^{-1}$, 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). Además se observan dos pequeñas bandas de absorción en $3\ 730\ \text{cm}^{-1}$ correspondiendo a los grupos OH^- terminales y en $3\ 780\ \text{cm}^{-1}$ de los grupos OH^- puentes [75]. 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 ZrO_2 . La absorción entre $2\ 365\ \text{cm}^{-1}$ a $2\ 016\ \text{cm}^{-1}$, se presentan las interacciones de las especies C-O del CO_2 atmosférico. Hacia $1\ 619\ \text{cm}^{-1}$ 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 [76].

En $1\ 572\ \text{cm}^{-1}$ se ubican los modos de vibración de alargamiento tipo asimétricas ν_{COO^-} de iones carboxilato. En $1\ 350\ \text{cm}^{-1}$ 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 $1\ 028\ \text{cm}^{-1}$, 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 [77, 78]. A regiones de baja energía del espectro, se observa una gran banda ancha entre $479\ \text{cm}^{-1}$, en esta banda ancha se pueden observar ligeras bandas de absorción entre $851\ \text{cm}^{-1}$ y $603\ \text{cm}^{-1}$, correspondiendo a vibraciones de tipo flexión de los grupos Zr-O [75-81].

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 Na^+/ZrO_2 -3-70 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 nanocatalizador hidroxilizado en $3\ 445\ \text{cm}^{-1}$ y $1\ 633\ \text{cm}^{-1}$ respectivamente. A $2\ 072\ \text{cm}^{-1}$ se presenta la banda de absorción correspondiente al modo de vibración ($\nu_{\text{C-C}}$) tipo alargamiento del grupo C-C [82].

Entre 641 y 462 cm^{-1} se presenta la vibración de tipo flexión de los grupos Zr-O y posiblemente las interacciones de las especies Na-O [82-87]. A 400°C los modos de vibración de alargamiento y flexión presentes en los nanomateriales de $\text{Na}^+/\text{ZrO}_2\text{-3-400}$ están presentes en el nanoreservorio con una intensidad muy reducida. El espectro de FTIR del nanoreservorio $\text{Na}^+/\text{ZrO}_2\text{-3-400}$, presenta una banda de absorción en 3 387 cm^{-1} correspondiente al modo de vibración ($\nu_{\text{O-H}}$) de alargamiento y en 1 600 cm^{-1} se ubica el modo de vibración ($\nu_{\text{O-H}}$) tipo flexión correspondiente al grupo hidroxilo OH^- . Así también se puede observar el modo ($\nu_{\text{Me-O}}$) de vibración tipo flexión, que puede corresponder a la interacción entre el metal Na-O o Ti-O, en 472 cm^{-1} y 263 cm^{-1} .

9.2 Refractancia Difusa. (Espectroscopia UV-VIS).

Los espectros de UV-VIS de los materiales $\text{ZrO}_2\text{-70}$, $\text{ZrO}_2\text{-400}$, $\text{Na}^+/\text{ZrO}_2\text{-3-70}$ y $\text{Na}^+/\text{ZrO}_2\text{-3-400}$, se presentan en la figura 10.

El espectro de UV-VIS del nanocatalizador $\text{ZrO}_2\text{-70}$ 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°C ($\text{ZrO}_2\text{-400}$) 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 sodio (Na^+) a 70°C ($\text{Na}^+/\text{ZrO}_2\text{-3-70}$) la absorción electromagnética del nanomaterial tiende ligeramente a desplazarse hacia regiones de menor energía, presentando una longitud de onda menor ($\lambda = 315 \text{ nm}$) que el nanomaterial de referencia de $\lambda = 249 \text{ nm}$, (figura 6). A 400°C el espectro del nanomaterial ($\text{Na}^+/\text{ZrO}_2\text{-3-400}$) tiende a desplazarse hacia regiones de menor energía, presentando un valor de λ de 333 nm, menor al nanomaterial $\text{ZrO}_2\text{-400}$ ($\lambda = 340 \text{ nm}$) y mayor que el nanomaterial $\text{ZrO}_2\text{-70}$ ($\lambda = 249 \text{ nm}$).

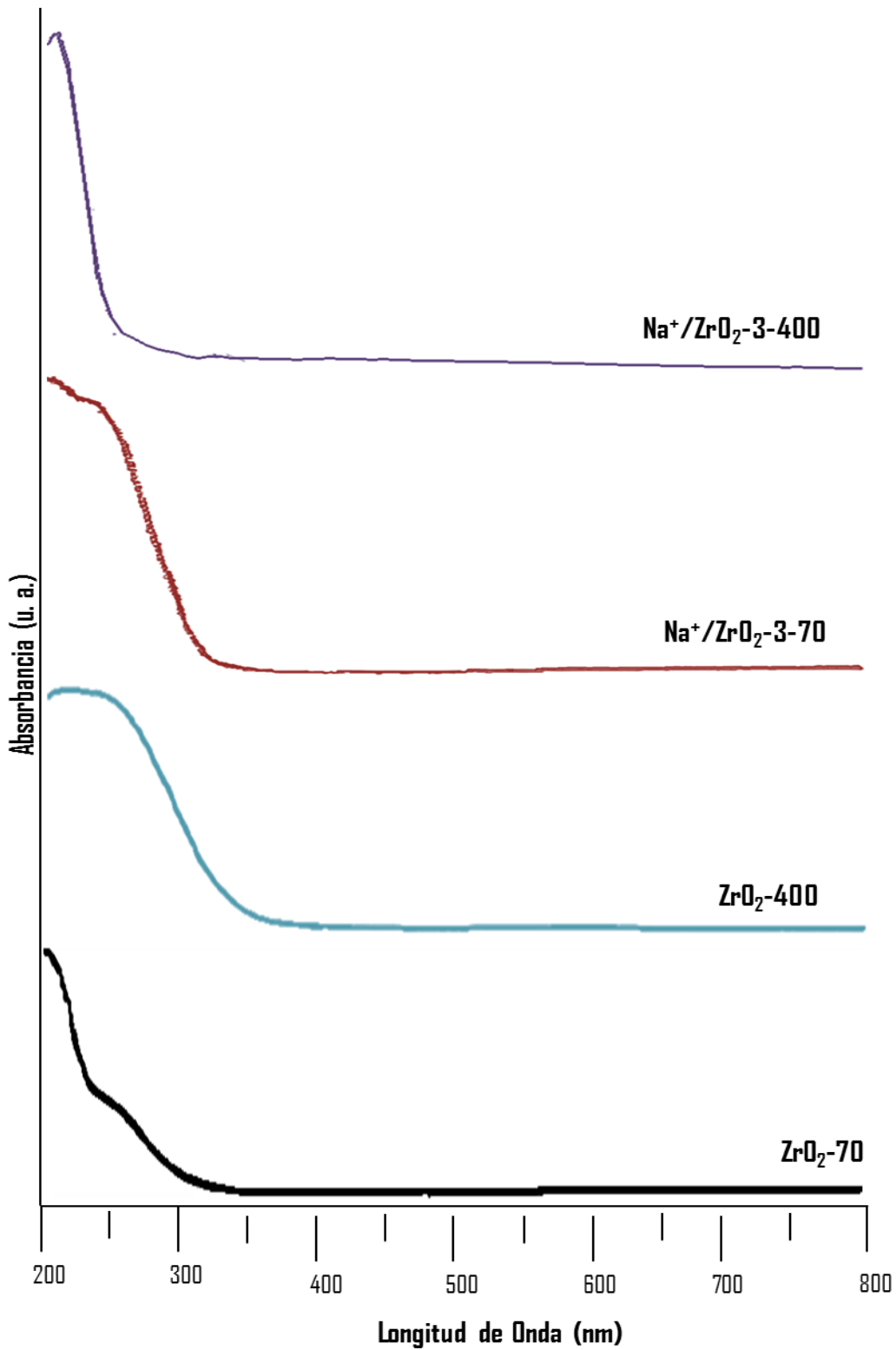


Figura 10. UV-VIS de los nanocatalizadores ZrO₂-70, ZrO₂-400, Na⁺/ZrO₂-3-70 y Na⁺/ZrO₂-3-400.

La tabla 7 se muestran las propiedades electrónicas y ópticas de los nanocatalizadores ZrO₂-70, ZrO₂-400, Na⁺/ZrO₂-3-70 y Na⁺/ZrO₂-3-400.

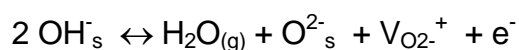
Tabla 7. Valores de E_g de ZrO₂-70, ZrO₂-400, Na⁺/ZrO₂-3-70 y Na⁺/ZrO₂-3-400.

Materiales	λ (nm)	E _g (eV)	ν (Hz)	Región Espectral
ZrO ₂ -70	249	5.0	1.2x10 ¹⁵	UV-C-UV-B
ZrO ₂ -400	340	3.6	8.8x10 ¹⁴	UV cercano
Na ⁺ /ZrO ₂ -3-70	315	4.0	9.5x10 ¹⁴	UV cercano
Na ⁺ /ZrO ₂ -3-400	333	3.7	9.0x10 ¹⁴	UV cercano

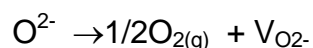
De acuerdo a los datos reportado en la tabla 1, se observa que al dopar el ZrO₂-70 con iones de sodio al 3% (Na⁺/ZrO₂-3-70), se modifica muy ligeramente el valor de la energía de banda prohibida (E_g) de 4.0 eV; respecto al valor que presenta el catalizador de referencia (ZrO₂-70) de 5.0 eV. Al tratar térmicamente a 400°C, los nanocatalizadores de Na⁺/ZrO₂-3-70, disminuye a el valor de la energía prohibida a 3.7 eV (Na⁺/ZrO₂-3-400), así como también para el nanocatalizador de ZrO₂ tratado térmicamente a 400°C (E_g = 3.6 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 400°C, se presentan 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 [83], corresponde a la transición del estado electrónico de no enlace (η) y del estado electrónico pi (π), al estado final de pi de antienlace (π*) [84]. 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 π → π*.

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 [85].



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 las propiedades ácido-base en la superficie del nanocatalizador ZrO_2 por espectroscopia infrarroja.

El tipo de coordinación influye 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 CO_2 y las posibles especies superficiales (bicarbonatos y carbonatos), se presentan en la tabla 8

Tabla 8. Bandas de infrarrojo de asignaciones CO_2 y especies carbonato.

Nanocatalizador	Adsorción de CO_2 por FTIR (cm^{-1}); Modo de vibración					
	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4	ν_5	ν_6
Na^+/ZrO_2 -3-400	1619.80	1566.95	1468.64	1415.79	1325.09	1272.24

Los espectros de adsorción de CO_2 de IR de los nanocatalizadores Na^+/ZrO_2 -3-400 muestran en las figuras 11.

De acuerdo a la clasificación de Knözinger [86-95] y lo reportado en la literatura [86-95], las bandas absorción de los nanocatalizadores de Na^+/ZrO_2 -3-400 en la región de 1605 cm^{-1} se ubican los modos de vibración del carbonato bidentado. Las bandas de absorción en 1446 cm^{-1} y 1416 cm^{-1} corresponden a los modos de vibración (ν_{CO}) de vibraciones asimétricas y simétricas de alargamiento de las especies CO (especies bicarbonato no coordinado).

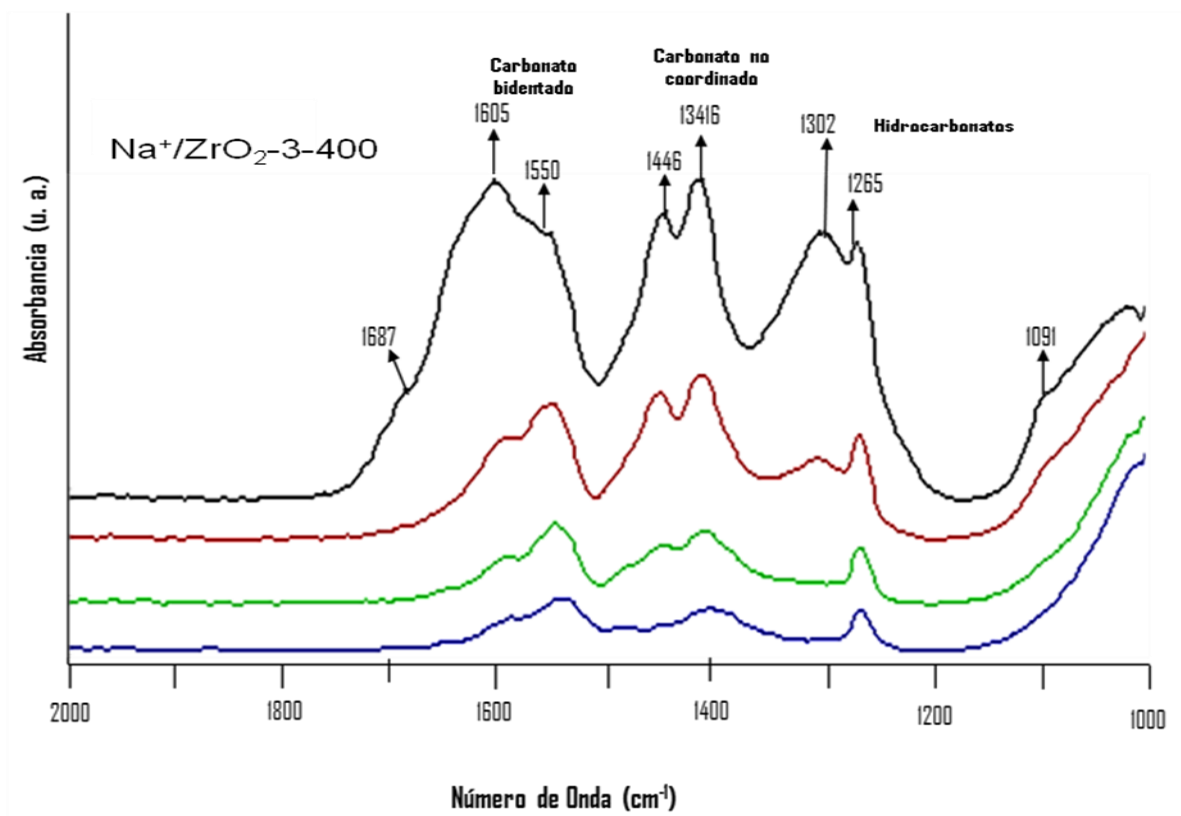
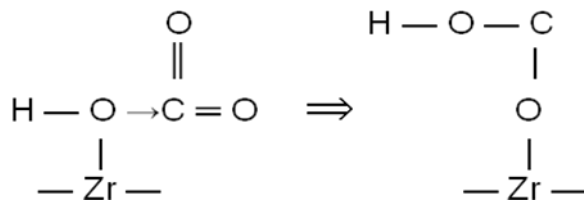


Figura 11. Espectros de absorción de CO₂ de FTIR de Na⁺/ZrO₂-3-400.

Hacia 1302 cm⁻¹ se encuentra la banda de absorción correspondiente al ión carbonato bidentado asimétrico. En 1265 cm⁻¹ se ubica el modo de vibración (γ_{OH}) el cual se deben a especies hidocarbonatos, los cuales son formados por la adsorción del CO₂ sobre grupos hidróxidos básicos (OH⁻), se considera que algunos 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, [86-95], de acuerdo al esquema 2.



Esquema 2. Propuesta de la interacción del carbonato con el nanocatalizador de ZrO₂.

La formación de hidocarbonatos 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 CO_2 con los grupos OH^- terminales están unidas a un solo par de oxígeno, [86-95]. Las bandas de vibración en 1550 cm^{-1} y 1091 cm^{-1} corresponden a los modos de vibración asimétricos de alargamiento ($\nu_{\text{C=O}}$) y ($\nu_{\text{SC=O}}$) correspondientes a las especies carbonato bidentado [86-95].

9.4 Estudio de Difracción de Rayos X.

En la figura 12, se presenta el difractograma de los nanocatalizadores ZrO_2 -70, ZrO_2 -400, Na^+/ZrO_2 -3-70 y Na^+/ZrO_2 -3-400. 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 par los átomos neutros de “International Tables for X-Ray Crystallography” [96].

El nanocatalizador ZrO_2 -70 es amorfo y a medida que se va incrementando la temperatura de calcinación desde ambiente hasta 400°C , se observa la fase cristalina tetragonal del ZrO_2 , ubicado 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 $2\Theta = 60.1^\circ$ $d = 1.535$. Al dopar el ZrO_2 -70 con iones de sodio a 70°C , el nanocatalizador Na^+/ZrO_2 -3-70 es amorfo, sin embargo, éste tiende a la forma tetragonal. A 400°C el nanocatalizador Na^+/ZrO_2 -3-400 se presenta la fase tetragonal, típica de la ZrO_2 -400, correspondiente al pico de absorción $2\Theta = 30.2^\circ$. Así también se puede apreciar un pequeño pico de absorción en la región de $2\Theta = 28.7^\circ$, que corresponde a la fase monoclinica.

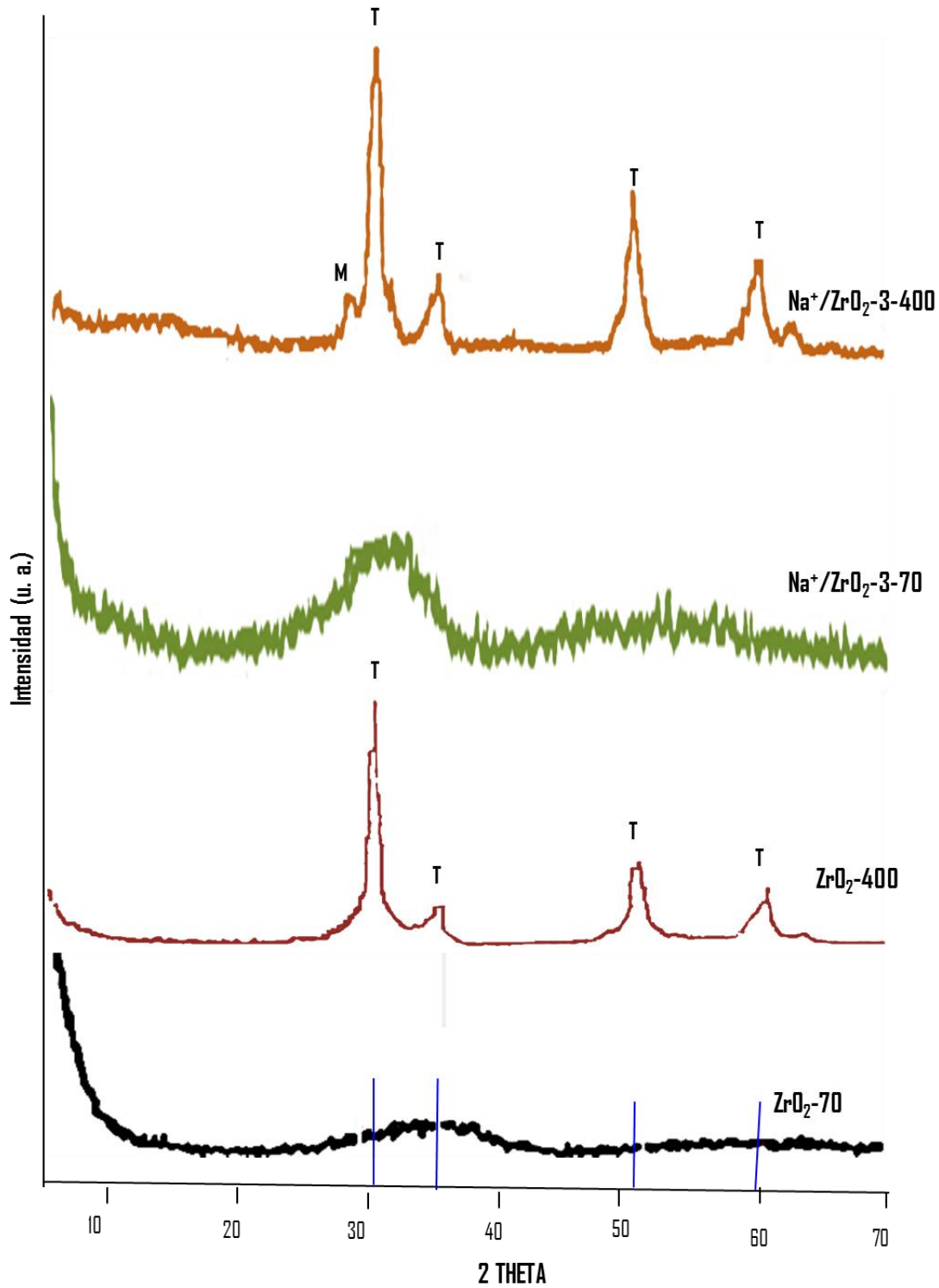


Figura 12. Difractogramas de RX de los nanomateriales ZrO₂-70, ZrO₂-400, Na⁺/ZrO₂-3-70 y Na⁺/ZrO₂-3-400.

9.5 Técnica de Adsorción Física de N₂.

En este estudio de caracterización por adsorción física de N₂, se determina el área superficial de tipo BET en m²g⁻¹, las isothermas de adsorción-desorción y la distribución del diámetro de poro en Å de los nanomateriales sintetizados. Los nanomateriales que se utilizan para esta técnica son aquellos que tienen una temperatura de tratamiento térmico mayor o igual a 200°C, porque la metodología empleada para este equipo es la desorción de humedad (agua) para muestras no muy húmedas y posteriormente, la adsorción de la molécula de nitrógeno gaseoso. Por lo tanto se trató térmicamente los nanocatalizadores de ZrO₂-70 y el Na⁺/ZrO₂-3-70 a 200°C. La caracterización en la textura de los nanocatalizadores ZrO₂-200, ZrO₂-400, Na⁺/ZrO₂-3-200 y Na⁺/ZrO₂-3-400.

9.5.1 Isothermas de Adsorción-Desorción.

Las isothermas de adsorción/desorción de nitrógeno a la temperatura de 76 K, de los nanocatalizadores ZrO₂-70 tratados a 200°C (ZrO₂-200), ZrO₂-400, Na⁺/ZrO₂-3-70 tratados a 200°C (Na⁺/ZrO₂-3-200) y Na⁺/ZrO₂-3-400 se presentan en la figura 13.

Las isothermas de adsorción-desorción de los nanocatalizadores estudiados para esta técnica (ZrO₂-200, ZrO₂-400, Na⁺/ZrO₂-3-200 y Na⁺/ZrO₂-3-400), no pueden ser identificadas con uno de los cinco tipos de isothermas teóricos de BDDT, así como los lazos de histéresis observados ya que no corresponden a ninguno de los cinco modelos propuestos por De Boer [97].

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 isothermas propuesta por BDDT (Brunauer, Deming, Deming, Teller), más comúnmente conocida como clasificación de Brunauer, Emmett y Teller (BET) [98, 99]. 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 [99]. 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 12.
- 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 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.

Todos los nanocatalizadores ($\text{ZrO}_2\text{-200}$, $\text{ZrO}_2\text{-400}$, $\text{Na}^+/\text{ZrO}_2\text{-3-200}$ y $\text{Na}^+/\text{ZrO}_2\text{-3-400}$) presentan lo que se llama lazo de histéresis 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 $p/p_0 = 0.35$ [97-99]. Existe una ligera inclinación del lazo de histéresis a presiones relativas mayores a 0.8, en donde se origina el fenómeno de condensación capilar.

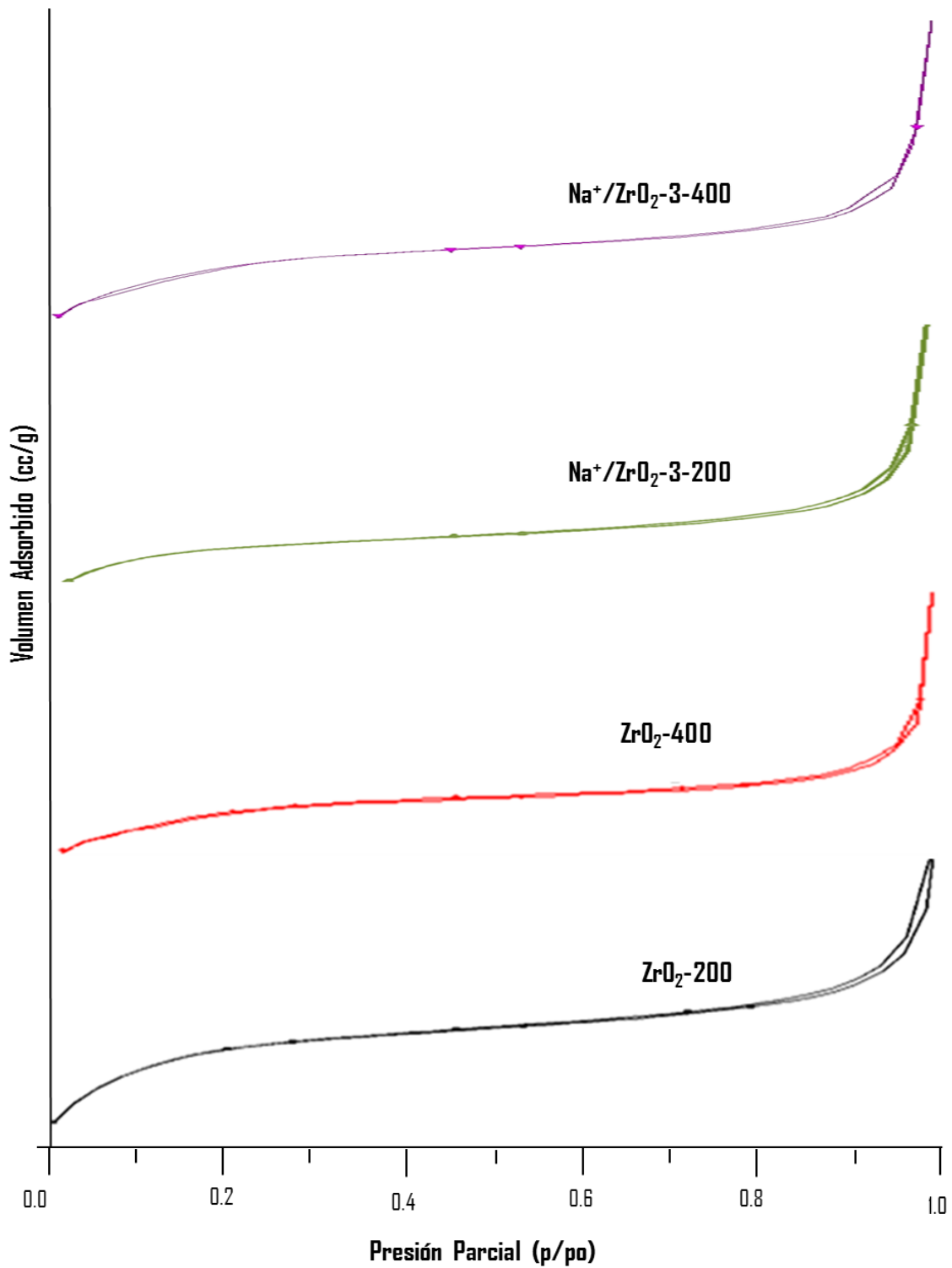


Figura 13. Isotermas de los nanocatalizadores de ZrO₂-200, ZrO₂-400, Na⁺/ZrO₂-3-200 y Na⁺/ZrO₂-3-400

9.5.2 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, Na^+/ZrO_2 -3-200 y Na^+/ZrO_2 -3-400 se muestran en la tabla 9.

Tabla 9. Áreas Superficiales BET de los nanocatalizadores ZrO_2 -200, ZrO_2 -400, Na^+/ZrO_2 -3-200 y Na^+/ZrO_2 -3-400.

Nanocatalizadores	As (m^2/g^{-1})	Dp (Å)
ZrO_2 -200	203.0	40.0
ZrO_2 -400	134.0	56.0
Na^+/ZrO_2 -3-200	164.0	27.0
Na^+/ZrO_2 -3-400	122.0	52.0

El nanocatalizador de ZrO_2 -200 presenta un área superficial de $203 \text{ m}^2/\text{g}^{-1}$ y disminuye a $164 \text{ m}^2/\text{g}^{-1}$ para el nanocatalizador Na^+/ZrO_2 -3-200. Al incrementar la temperatura de calcinación a 400°C para ZrO_2 -400 y Na^+/ZrO_2 -3-400 disminuye el área superficial BET a $134 \text{ m}^2/\text{g}$ (ZrO_2 -400) y a $122 \text{ m}^2/\text{g}$ (Na^+/ZrO_2 -3-400) respecto al nanomaterial ZrO_2 -200. Esto nos indica que el ión sodio reduce el área BET cuando se dopa el nanocatalizador ZrO_2 -200 y se reduce aún más al tratarlo a 400°C , por el proceso de sinterización del material.

El diámetro de poro aumenta de 40 Å a 56 Å con forme se incrementa la temperatura de 200°C a 400°C para el ZrO_2 . Al adicionar la impureza de iones de sodio al nanomaterial de ZrO_2 -200, el diámetro de poro disminuye a 27 Å y con los nanomateriales Na^+/ZrO_2 -3-400, aumenta 52 Å , como se muestra en la tabla 5, esto posiblemente se debe a la sinterización del Na^+ en el ZrO_2 .

De acuerdo a la distribución de poro, se observan nanomateriales microporosos de forma casi unimodal para los nanocatalizadores de referencia, a 200°C (ZrO_2 -200), al incrementar la temperatura a 400°C de tratamiento térmico del nanomaterial, se observa una curva uninodal correspondiente a mesoporos (Figura 14).

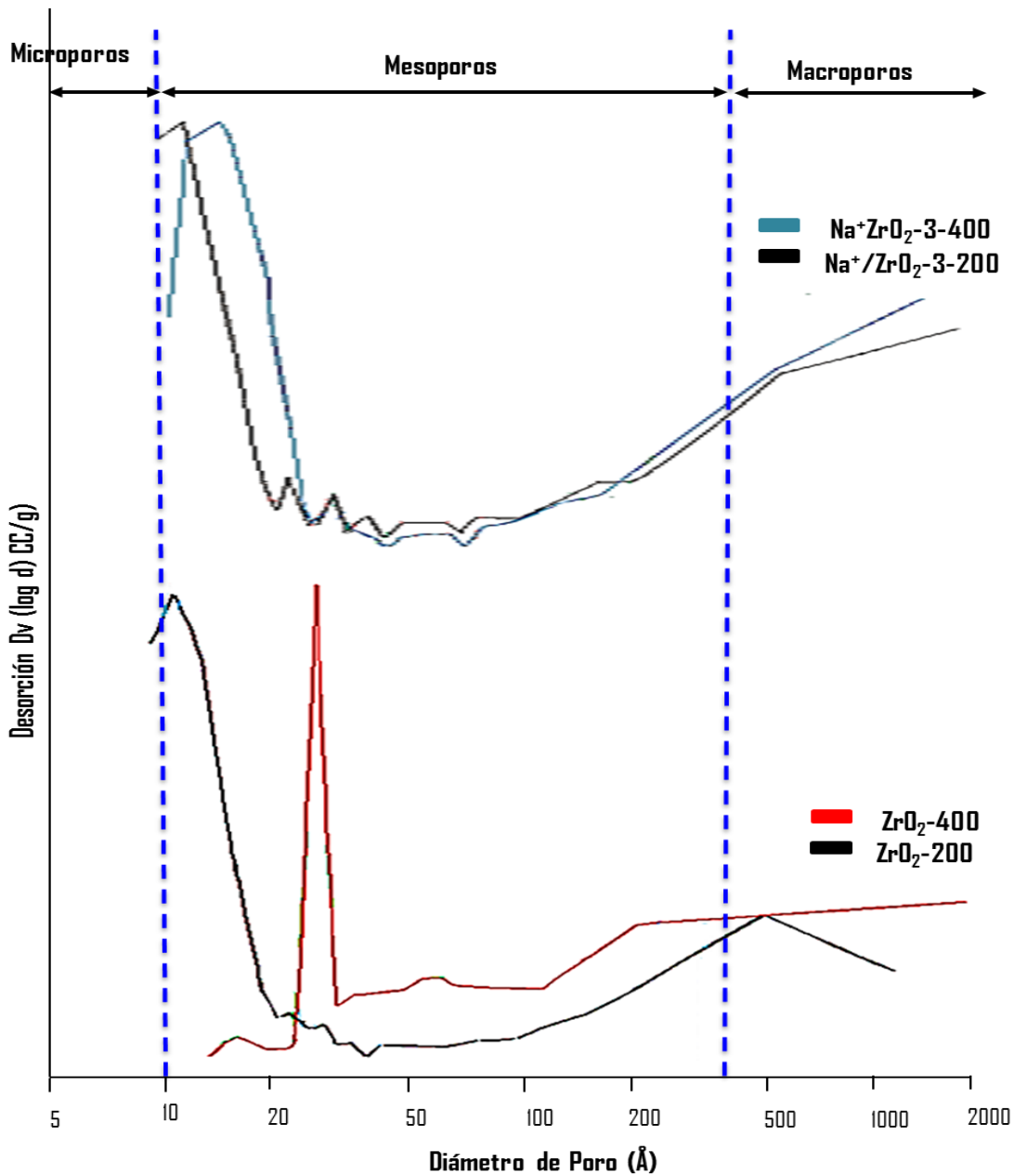


Figura 14. Distribución del diámetro de poro de los nanocatalizadores ZrO_2 -200, ZrO_2 -400, Na^+/ZrO_2 -3-200 y Na^+/ZrO_2 -3-400.

La distribución del diámetro de poro de los nanomateriales de ZrO_2 dopados con iones sodio a 200°C y 400°C , se muestra en la figura 14.

Se puede observar que los nanomateriales Na^+/ZrO_2 -3-200 presentan una curva unimodal ancha en la zona de mesoporos, semejante a los nanomateriales Na^+/ZrO_2 -3-400.

Tanto para los nanomateriales de referencia (ZrO_2-200 y ZrO_2-400) como para los dopados con iones de sodio al 3% en peso, tratados térmicamente a $200^\circ C$ y $400^\circ C$, presentan curvas unimodales, esto significa que la mayoría de los poros de estos nanomateriales son uniformes y presentan un diámetro de poro similar.

9.8 Actividad Catalítica de los nanomateriales.

En la figura 15 se muestra el porcentaje en selectividad (%Se) de los productos de reacción de aldolización de los nanomateriales ZrO_2-400 respecto al tiempo en minutos.

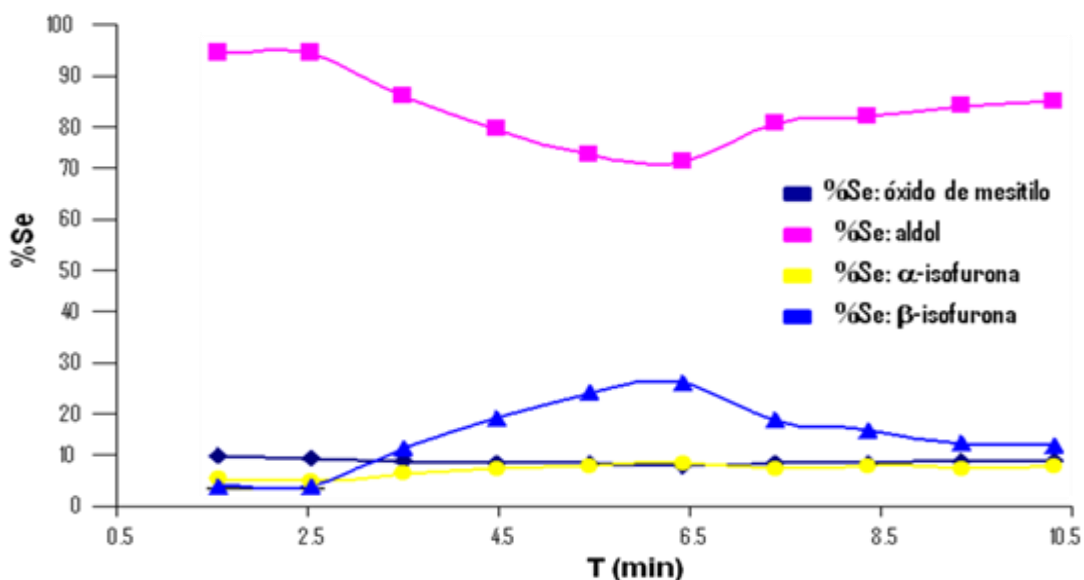
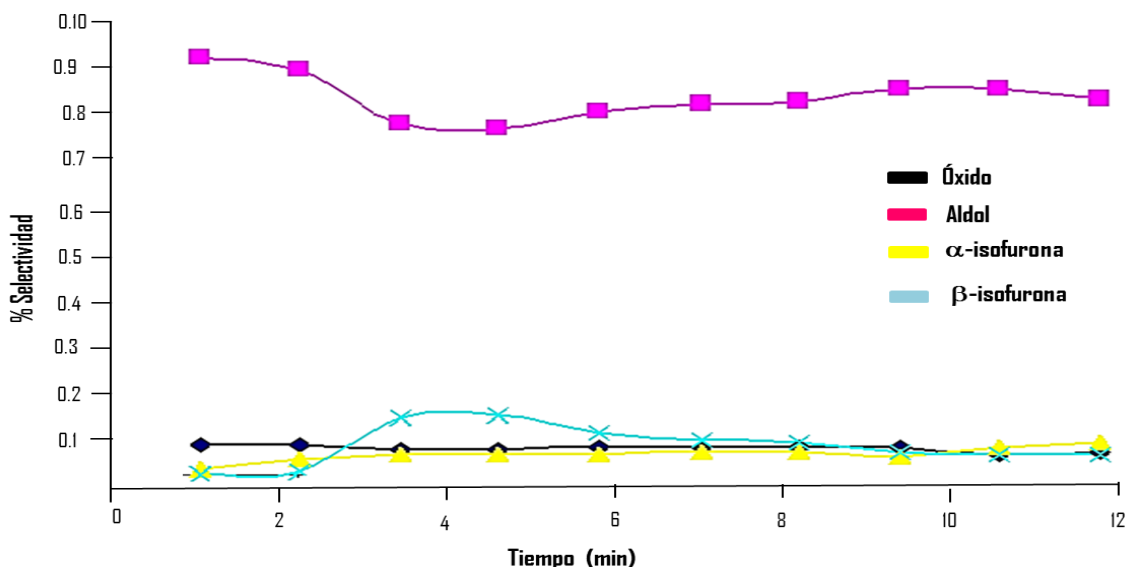


Figura 15. Porcentaje de selectividad de los nanomateriales de ZrO_2-400 en la reacción de aldolización.

El nanomaterial de ZrO_2-400 presenta un porcentaje de selectividad hacia el aldol en un 6.49%. El óxido de mesitilo es el segundo producto de selectividad con un 0.41% aproximadamente, mientras que la α -isofurona y la β -isofurona presentan un 0.18% y 0.03% de selectividad respectivamente.

Al dopar con un 3% en peso de iones Na^+ a los nanomateriales de ZrO_2-400 , el producto con mayor selectividad fue el aldol en un 7.52%, seguido del óxido de mesitilo con un 0.45%, lo demás productos de la reacción de aldolización con menor selectividad son la α -isofurona con un 0.1% de selectividad y la β -isofurona no aparece (Figura 16).



. Figura 16. Porcentaje de selectividad de los nanomateriales de $\text{Na}^+/\text{ZrO}_2\text{-3-400}$ en la reacción de aldolización.

La tabla 10, muestra los resultados de la reacción de Aldolización de los nanomateriales de $\text{ZrO}_2\text{-400}$ y $\text{Na}^+/\text{ZrO}_2\text{-3-400}$ a 400°C .

Tabla 10. Datos de porcentaje de selectividad en la reacción de aldolización.

Nanocatalizador	Acetona (%Se)	Oxido Mesitilo (%Se)	Aldol (%Se)	α-Isosofurona (%Se)	β-Isosofurona (%Se)	$V_r \cdot 10^6$ (mol/g s)
$\text{ZrO}_2\text{-400}$	91.95	0.41	6.49	0.18	0.03	6.5893
$\text{Na}^+ \text{ZrO}_2\text{-3-400}$	89.75	0.45	7.52	0.1	----	7.479

Por lo que se estipula que se aumento el carácter básico de los nanomateriales de $\text{ZrO}_2\text{-400}$ al doparlo con iones de sodio (Na^+) al 3%, de acuerdo al ligero aumento en la reacción de aldolización de los productos principales de la reacción: el óxido de mesitilo y el aldol, como se muestra en la tabla 10.

X. CONCLUSIONES.

1. Se obtuvieron nanomateriales de $\text{ZrO}_2\text{-70}$, $\text{ZrO}_2\text{-400}$, $\text{Na}^+/\text{ZrO}_2\text{-3-70}$ y $\text{Na}^+/\text{ZrO}_2\text{-3-400}$, por la técnica de sol-gel.
2. Se incrementaron las propiedades básicas del óxido de circonio, al dopar el nanomaterial de ZrO_2 con iones de sodio (I) de acuerdo al

estudio por Adsorción de CO₂ por FTIR y a la reacción de aldolización de acetona.

3. Los nanomateriales ZrO₂-70 y Na⁺/ZrO₂-3-70 se deshidroxilan al aumentar la temperatura. Se contrae la red estructural de los materiales, evidenciándose la forma cristalina tetragonal del ZrO₂-70.
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°C hasta 400°C, debido a la deshidroxilación del material.
5. La impureza de los iones de sodio 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 sodio iónico de los materiales, generando una homogeneidad de centros activos vacancias-huecos.
7. Con el aumento de la temperatura a 400°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 (ZrO₂-70) a 3.6 eV (Na⁺/ZrO₂-3-400).
8. Se origina defectos estructurales al incrementar la temperatura de 70°C a 400°C en el ZrO₂. La concentración de ion de metal alcalino (3%), así como el precursor de iones de metal alcalino (Na⁺) tiende a favorecer la existencia de vacancias en la red del ZrO₂-70. Las cuales se deben al fenómeno de desorción de oxígeno superficial.
9. Se disminuye el área específica BET (S_{BET}) para los nanocatalizadores dopados con iones Na⁺ a 200°C y a 400°C, de 245 m²/g para el nanomaterial de Na⁺/ZrO₂-3-200 a 74 m²/g para el nanomaterial Na⁺/ZrO₂-3-400.
10. Se propone el estudio de cuantificación de la fuerza del carácter básico que presentan los nanocatalizadores ZrO₂-200, ZrO₂-400, Na⁺/ZrO₂-3-70 y, Na⁺/ZrO₂-3-400 por métodos de TPD (temperatura programada de desorción) y TPR (temperatura programada de reducción).

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. Ruiz L. Readey M.J. Effect of Heat Treatment on Grain Size, Phase Assemblage, and Mechanical Properties of 3 mol% Y-TZP. *Journal of the American ceramic society* 79 [9], 2331-2340, 1996.
11. José Alejandro Muñoz-Tabares, "una visión general de los cerámicos de zircona: estructura, propiedades y aplicaciones", Instituto de Física, UNAM, 2012.
12. O. A. Chimal "estudio espectroscópico del sistema Cu/TiO_2 sol-gel", tesis de maestría, UAM-I, Depto. de Catálisis. (1998).
13. 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, 863, (1984).
14. C. B. Azzoni and A. Paleari, *Solid State Ionics*, **44**, 267 (1991).
15. D. Tichit, D. Elalami and F. Figueras, *Appl. Catal. A: General*, **145** (1996).
16. Shulka, S., Seal, S., *J. Phys.Chem.B*, 108 (2004) 3395.
17. Gómez, R., López, T., Bokhimi, X., Muñoz, E., Boldú, J.L., et al., *J. Catal.*, 181 (1999) 285.
18. Suh, D.J., Park, T.J., *J. Chem. Mat.*, 8 (1996) 509.
19. K. Tanabe, *New Solid Acids and Bases, their catalytic properties*, ELSEVIER, Ámsterdam-Oxford-New York-Tokyo, 1989.
20. J. M. Domínguez, Seminario de catalizadores textural de soportes y catalizadores, 29 abril 1996.
21. A. R. Paniago, Presentación de datos de Fisisorción en sistemas gas /sólido, 1985.
22. J. R. Anderson; *Structure of metallic Catalysts*, Academic Press 1975.

23. K. S. W. Sing, D.H. Everett, R.A. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerl, T. Siemienniewska; *Applied Chem.*, **57** 603 (1985).
24. A. Benedetti, A. Carimati, S. Martengo, S. Martinengo, F. Pinna, R. Tessari, G. Strukul, T. Zerlia and L. Zanderighi, *J. of Catal.*, **122**, 330 (1990).
25. M. Sanati, A. Anderson, L. R. Wallenberg, B. Rebenstorf., *App. Catal.*, **106**, 51 (1993).
26. J. R. Shon and H. J. Jang., *J. of Mol. Catal.*, **64**, 349 (1991).
27. G. K. Chuah, S. Jaenicke and B. K. Pong., *J. of Catal*, **143**, 616 (1993).
28. T. Ono, M. Kagawa, Y. Syono., *J. of Material Science*, **20**, 2483 (1985).
29. A. F. Bedilo, B. I. Kim and A. M. Volodin., *J. of Catal*, **176**, 294 (1998).
30. S. Mahan, K. Escott (1996). *Nutrición y Dietoterapia de Krause*.
31. Cinza Sanjuro, Sergio; Enrique Nieto Pol (2005). *Hipernatremia.Hiponatremia. Guías clínicas*.
32. DIANE Publishing, ed. *Implementing recommendations for dietary salt reduction: Where are we?*. ISBN 1428929096.
33. Las piezas de construcción de la naturaleza (Nature's Building Blocks). Autor: John Emsley. 2001.
34. Química medioambiental (Environmental Chemistry). Autor: John Wright. 2003.
35. Química de los elementos (Chemistry of the Elements). Autores: Greenwood y Earnshaw. 1997.
36. Greenwood, N. N.; & Earnshaw, A. (1997). *Chemistry of the Elements* (2nd Edn.), Oxford: Butterworth-Heinemann. SBN 0-7506-3365-4.
37. R. C. Mehrotra, sol-gel science, acamemic press, inc, 1 (1989).
38. M. Ziolek, J. Kujawa, J. Czyzniewska, Y. Nowak, A. Aboulayt, O. Saur, J. C. Lavalley, *Appl. Catal. (A)*, **177**, 109 (1998).
39. V. A. Sinani, D. S. Koktysh, B. G. Yun, R. L. Matts, T. C. Pappas, M. Motamedi, S. N. Thomas, N. A. Kotov, *Nano Lett.*, **3**, 1177 (2003).
40. Y. Zhang, N. Kohler, M. Zhang, *Biomaterials*, **23**, 1553 (2002).
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, *Nano Lett.*, **2**, 817 (2002).
44. C. Mah. I. Zolotukhin, T .J. Fraités, 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. R. L. Edelstein, C. R. Thamanaha, P. E. Sheehan, M. M. Miller, D. R. Baselt, L. J. Whitman, R. J. Colton, *Biosensors Bioelectron*, **14**, 805 (2000).
47. J. M. Nam, C. C. Thaxton, C. A. Mirkin, *Science*, **301**, 1884 (2003).

48. R. Mahtab, J. P. Rogers, C. J. Murphy, *J. Am. Chem. Soc.*, 117, 9099 (1995).
49. J. Ma, H. Wong, L. B. Kong, K. W. Peng. *Nanotechnology*, 14, 619 (2003).
50. A. de la Isla, W. Brostow, B. Bujard, M. Estevez, J. R. Rodríguez, S. Vargas, V. M. Castano, *Mat. Resr. Innovat.*, 7, 110 (2003).
51. J. Yoshida, T. Kabayashi, J. Magn. Magn. *Mater.*, 194, 176 (1999).
52. R. S. Molday, D. MacKenzie, J. *Immunol. Methods*, 52, 353 (1982).
53. R. Weissleder, G. Elizondo, J. Witteburg, C. A. Rabito, H. H. Bengel, L. Josephson, *Radiology*, 175, 489 (1990).
54. Palacio Parada F. /Nanomateriales/Phantoms Foundation/http://www.Phantomsnet .net Resources/files/Nanomateriales_al.García Martínez J., Abellán G., Carrillo Adela I., Linares N. Nanomateriales para aplicaciones avanzadas. Laboratorio de Nanotecnología Molecular. Dpto. Química Inorgánica, Universidad de Alicante. Actas 2006-2007. España.
55. Casa abierta a los Tiempos Universidad Autónoma Metropolitana/30 Diciembre 2007/http://tessymarialopezgoerne.blogspot.com/2007/12/el-proceso-sol-gel.html
56. Química Física, Atkins, 6ta ed., Ed. Omega, Barcelona, 1998. Cap. 22, 23 y 29.
57. Brinker C. Jeffrey; Scherer George W.; Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. Academic Press, 1990.
58. Corriu Robert; Nguyễn Trong Anh. Molecular Chemistry of Sol-Gel Derived Nanomaterials. Wiley, 2009.
59. Tushar C. J.; Shrikant P. T.; et al. N-Doped TiO₂ Nanoparticle Based Visible Light Photocatalyst by Modified Peroxide Sol-Gel Method. *J. Phys. Chem. C* 2008 Vol. 112 pp 14595 – 14602.
60. Alonso, J. A. y Rubio, A (2001). Nanotubos de carbono. Nuevos sensores químicos. *Revista Investigación y Ciencia*:295 Abril 2001.
61. Nanomaterials. Edited by: Mohammed Muzibur Rahman. Intech. EUA.2011.
62. Graphene - Synthesis, Characterization, Properties and Applications. Edited by: Jian Ru Gong. EUA. 2011.
63. <http://es.wikipedia.org/wiki/Nanomateriales>.
64. https://docs.google.com/Doc?id=dcjmtmqm_25cvvxk7dw
65. <http://www.dicat.csic.es/rdcsic/rdcsicesp/rdma11esp.htm>
66. <http://www.portalciencia.net/nanotecno/nanotubos.html>
67. <http://www.rediris.es/list/info/nanotubos.es.html>
68. <http://es.wikipedia.org/wiki/Nanotubo>
69. <http://www.oviedo.es/personales/carbon/nanotubos/nanotubos.htm>

70. <http://www.monografias.com/trabajos13/nanotub/nanotub.shtml>
71. http://en.wikipedia.org/wiki/Carbon_nanotube
72. Francisco Javier Tzompantzi Morales, Síntesis y Caracterización de ZrO_2-SiO_2 y Pt/ZrO_2-SiO_2 . Tesis de Maestría, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa 1993.
73. R. T. Morrison and R. N. Boyd, Química Orgánica, 2° Edición, Fondo Educativo Interamericano, S. A. De C. V., pag. 859, 1985.
74. R. J. Fessenden and J. S. Fessenden, Química Orgánica, Wadsworth International Iberoamérica, Belmont, California 94002. Grupo Editorial Iberoamérica, pag. 686, 1983.
75. D. A. Skoog and D. M. West, Análisis Instrumental, Ed. Interamericana, segunda edición, 221, 1987.
76. F. Ouyang, A. Nakayama, K. Tabada and E. Suzuki, J. Phys., Chem., B., 104, 2012 (2000).
77. M. Bensitel, V. Lamotte, O. Saur, J.C. Lavalley, Spectrochim. Acta, 43A, 1487 (1987).
78. K. Hadjiivanov, V. Avreyska, D. Klissurski and T. Marinova, Langmuir 18, 1619, (2002).
79. K. Jacob, E. Knözinger, S. Benies, J. Mater. Chem., 3, 65 (1993).
80. V. Indovina, M. Occhiuzzi, D. Pietroggiacomini and S. Tuti, J. Phys. Chem. B, 103, 9967 (1999).
81. F. Ouyang, J. N. Kondo, K. Maruya and K. Domen, J. Of Phys. Chem. B 101, 4867 (1997).
82. K. Hadjiivanov, V. Avreyska, D. Klissurski and T. Marinova, Langmuir 18, 1619, (2002).
83. L. A. Grunes, R. D. Leapman, C. N. Wilker and R. Hoffman, Phys. Rev. B, 25, 7157 (1982).
84. M. Tzompantzi, "Síntesis y Caracterización de ZrO_2 y ZrO_2-SiO_2 vía sol-gel", Tesis de Doctorado " 2002.
85. E. Sánchez "Síntesis y Caracterización de los catalizadores de TiO_2 y Pt/TiO_2 ", Tesis de Doctorado 2000.
86. M.I. Zaki, M. A. Hasan and L. Pasupulety, Langmuir, 17, 768 (2001).
87. J. Kondo, H. Abe, Y. Sakata, K. Maruya, K. Domen, T. Onishi, J. Chem. Soc., Faraday Trans., 1, 84 (1988).
88. M. Bensitel, V. Moravek, J. Lamotte, O. Sauer, J-C. Lavalley, Spectrochim. Acta 43A, 1487 (1987).
89. A. V. Iogansen, G. A. Kurkchi, V. M. Furman, V. P. Glazunov and S. E. Odinokov, Zhur. Prikl. Spektrosk., 33, 460 (1980).
90. E. A. Paukshtis, L. G. Karachiev and N. S. Kotsarenko, Kinetika i Kataliz, 20, 202 (1979).
91. G. Zundel, N. Noller and B. Mayerbok, Surface Science, 33 (1), 82 (1972).

92. M. Hair and W. Hertle, *J. Phys. Chem.*, 74, 91 (1970).
93. J. L. Beauchamp, "Interactions Between Ions and Molecules", Plenum Press, New York, London, pag. 413, (1975).
94. P. A. Jacobs, B. K. G. Theng and J. B. Uitterhoeven, *J. of Catal.*, 26, 191 (1972).
95. A. Bielanski and J. Datka, *J. of Cata.*, 32, 183 (1974).
96. International Centre for Diffraction Data, PCPDFWIN v. 1.30, 2005.
97. 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.
- 98.99. 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).
- 99.100. Davis, B. H.; Keogh, R. A.; Srinivasan, R. *Catal. Today* 20, 219 (1994).