



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA GENERAL

TESIS:

“ACTIVIDAD CATALÍTICA DE
NANOMATERIALES DE ZrO_2 CON Li AL 3%
EN REACCIONES ALDÓLICAS”

TESIS PRESENTADA COMO REQUISITO PARA OBTENER
EL TÍTULO DE:

LICENCIADO EN FARMACIA

P R E S E N T A :

DIEGO ARMANDO LÓPEZ DE LA CRUZ

DIRECTOR DE TESIS:

Ph. D. JOSÉ ALBINO MORENO RODRIGUEZ

ASESORES DE TESIS:

Ph. D. EFRAÍN RUBIO ROSAS

M. C. JOSÉ GENARO CARMONA GUTIÉRREZ

FEBRERO 2014

“En memoria de mis abuelos Ma. De La Paz y Juan De La Cruz, es para ustedes está tesis en agradecimiento por sus sabios consejos, siempre los llevare en mi corazón”

AGRADECIMIENTOS.

Agradezco a Dios por la vida, por lo que ha hecho en mí y por las bendiciones que me ha dado para realizar uno de los proyectos más importantes en mi vida.

Fue un trayecto, debo reconocer, pesado, difícil, en algunos momentos parecía inalcanzable, pero gracias al apoyo de mis padres, nunca imposible. Este trabajo se lo dedico con todo mi amor a ellos, Alicia y Ricardo, que gracias a ellos eh cumplido muchos de mis propósitos, gracias por su comprensión, tiempo, consejos, solvencia económica. Gracias por que siempre me levantaron aún de mis continuas caídas, nunca me dieron la espalda y siempre creyeron en mi, son parte esencial de mi vida y ni con todos los grados académicos podré ser la mitad de lo que ellos son.

A mi pequeña princesa, quien fue mi motor para no darme por vencido y poder concluir con mi carrera, Brisia Yunueth.

Agradezco a mi tía Mary por su apoyo moral y económico para que pudiera realizar diversos proyectos.

Gracias a esas personas que durante este trayecto me permitieron ser parte de su desarrollo profesional, como ellos del mío, a mis amigos que siempre compartíamos nuestros problemas de clase y algunos personales. Con todo mi cariño esta tesis también se las dedico a ustedes (perdón si se me pasa alguno): Fabiola, Rutilo, Lupita, Brenda, Eva, Gina, Saúl, Orlando, Marena, Érica Carreto, Alejandra Cortés, Miriam, Fermín, Toxqui, Elia, Ivon, Lilian, Adriana, Angee, Cesar, Rubí, Alma, Alejandra López, Laura Leticia, Víctor Hugo, Víctor Calvario y a todos los chicos de medicina del departamento de agentes biológicos por el gran proyecto que marco mi vida, PROSAH.

A mis maestros que durante este largo periodo me han apoyado e impulsado para mi crecimiento académico, y que me han dejado participar en diferentes proyectos: Mtra. Alejandra Castro y Mtra. Guadalupe en Química Inorgánica, Dr. José Luis Vega en Química Orgánica, Mtra. Lidia Aguilar Cruz (mas que mi maestra, mi amiga) de Farmacia por ser mi tutora y creadora del gran proyecto PROFASC, de quien orgullosamente fui uno de sus iniciadores, Mtro. Rogelio Maxíl (amigo y colega) y Mtro. Alejandro de la Procuraduría General de Justicia del Estado de Puebla en el área de Química Forense, Dr. Albino por ser mi director de tesis, Mtro. Genaro Carmona y Dr. Efraín Rubio por ser mis asesores de tesis.

A todos ustedes, gracias.

INDICE

I INTRODUCCIÒN

II PRÓLOGO

III ANTECEDENTES

- 3.1 Oxido de Circonio (ZrO_2).
- 3.2 Características Químicas.
- 3.3 Características Toxicas.
- 3.4 Empleo del ZrO_2
- 3.5 Nanomaterials
- 3.6 Proceso sol-gel.
- 3.7 Ventajas del Proceso sol-gel.
- 3.8 Adsorción de CO_2 por Espectroscopia Infrarroja.
- 3.9 Comportamiento Catalítico.
 - 3.9.1 Actividad Catalítica.
 - 3.9.2 Condensación Aldólica.
 - 3.9.3 Deshidratación de Aldoles.

IV PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

V JUSTIFICACION

VI HIPOTESIS

VII OBJETIVOS

- 7.1 Objetivo General.
- 7.2 Objetivos Particulares.

VIII PARTE EXPERIMENTAL

- 8.1 Síntesis del Nanocatalizador de ZrO_2 -70.
- 8.2 Síntesis del Nanocatalizador de Li^+/ZrO_2 -3-70.
- 8.3 Síntesis del Nanocatalizador de ZrO_2 -550 y Li^+/ZrO_2 -3-550.

IX TÈCNICAS DE CARACTERIZACIÒN

- 9.1 Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR).
- 9.2 Difracción de Rayos X (DRX).
- 9.3 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM).
- 9.4 Plasma Inductivamente Acoplado (ICP).
- 9.5 Estudio de las Propiedades Ácido-Base en la Superficie del Catalizador Li^+/ZrO_2 -3-550 por Espectroscopia Infrarroja. Adsorción de CO_2 .

X DISCUSIÓN DE RESULTADOS

10.1 Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR).

10.2 Difracción de Rayos X (DRX).

10.3 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM).

10.3.1 Espectrómetro de Energía Dispersa (EDS).

10.4 Plasma Inductivamente Acoplado (ICP).

10.5 Estudio de las Propiedades Ácido-Base del Nanocatalizador de Li^+/ZrO_2 -3-550 por Espectroscopia Infrarroja.

10.6 Estudio de la Actividad Catalítica.

XI CONCLUSIONES

XII BIBLIOGRAFÍA

GLOSARIO

ZrO ₂	óxido de circonio
WS ₂	Sulfuro de Wolframio
CO ₂	Dióxido de carbono
EPA.....	Agencia del Medio Ambiente
Nm.....	Nanómetro
PA.....	
pK _a	Constante de disociación de un ácido débil
IP.....	
mmHg.....	Milímetros de Mercurio
Li ⁺	Litio
[Zr (OBut) ₄].....	Butóxido de Circonio
EtOH.....	Etanol
PVP-40 000.....	Polivinilpirrolidona
LiNO ₃	Nitrato de Litio
FTIR.....	Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier
DRX.....	Difracción de Rayos X
SEM.....	Microscopia Electrónica de Barrido
EDS.....	Espectrómetro de energía dispersiva.
ICP.....	Plasma Inductivamente Acoplado
TPD.....	Temperatura Programada de Desorción
TPR.....	Temperatura Programada de Reducción

I. INTRODUCCION

Las velocidades de las reacciones químicas pueden ser alteradas por alguna sustancia presente en la reacción, que puede permanecer durante ésta y al final de ésta en forma intacta e inalterada, llamada catalizador, como en las reacciones de conversión de almidón en azúcares, la velocidad de transformación se ve afectada por sustancias ácidas que participan en la reacción y la formación de amoníaco en presencia de platino poroso, en donde, el catalizador es el ácido y el platino poroso respectivamente.

El término catalizador, fue empleado por primera vez en 1836 por el químico J. J. Berzelius, quien acuñó la palabra catálisis (del griego *Katalyein*, que significa disminuir la fuerza o ablandar y se refiere aquí a la resistencia que ofrece la sustancia a sufrir transformación en un proceso). Años más tarde quedó claro que un catalizador no afecta a la termodinámica de la reacción y por lo tanto, no altera la constante de equilibrio de un proceso ni la concentración máxima de producto que puede alcanzarse en condiciones determinadas; solo aumenta la velocidad a la que transcurre la transformación **(1)**.

Por lo tanto, con el apoyo de catalizadores en los procesos, la industria química toma gran importancia en la producción de compuestos de alto valor añadido, tales como algunos principios activos o intermediarios sintéticos de gran uso en las industrias farmacéuticas, cosméticos, de aditivos alimentarios y perfumería **(2)**.

Estos compuestos se obtienen mediante reacciones químicas que en su gran mayoría utilizan catalizadores ácidos y sales de ácidos. Estos procesos se conocen generalmente como procesos de química fina. Es por ello, por el empeño de mejorar e innovar en el mercado, se ha desarrollado un nuevo método de síntesis fina llamado proceso sol-gel, que a diferencia de los métodos tradicionales de impregnación y precipitación de sales solubles, el proceso sol-gel promete ser uno de los métodos más favorables en la síntesis de nuevos nanomateriales, nanosoportes y nanocatalizadores **(3)**.

II. PRÓLOGO

En la actualidad una de las importancias dentro de la industria química, en sus diferentes áreas de aplicación, es la elaboración de productos con alto valor añadido, los cuales deben de cumplir con exigencias de mercado como: la calidad, reducción de tiempo y costos, incluso, la reducción de contaminantes al ambiente y riesgos a la salud. Es por ello que en este trabajo-investigación de tesis se propone la aplicación de nanomateriales $\text{Li}^+/\text{ZrO}_2\text{-3-550}$ y $\text{ZrO}_2\text{-550}$, los cuales se propone ser utilizados como catalizadores básicos en sustitución de NaOH, KOH, etc, reactivos altamente peligrosos y tóxicos que generalmente se utilizan en reacciones de catálisis.

En este trabajo se presentan los diferentes estudios realizados a estos nanocatalizadores que demuestran la efectividad ante reacciones de aldolización, con acetona como reactivo principal, así como de los sitios básicos que se les confiere mediante su preparación por el método sol-gel, el cual fue utilizado para la adición de Li^+ .

III. ANTECEDENTES

3.1 Óxido de circonio (ZrO₂).

Históricamente el circonio (del árabe “Zargún”, que significa color dorado) fue descubierto en 1789 mediante estudios analíticos realizados por Martin Klaproth, los cuales revelaron la existencia de un óxido de circonio a partir del circón (ZrSiO₄) procedente de Cailán, en el océano Índico. Incluso en algunas escrituras bíblicas se menciona el mineral circón, que contiene circonio o alguna de sus variaciones (jargón, jacinto, etc.). Algunas de las propiedades físicas del circonio se muestran a continuación en la tabla 1.

Propiedad	Datos generales
Nombre IUPAC	Óxido de circonio IV
General	Óxido de circonio, dióxido de circonio.
Fórmula molecular	ZrO ₂ .
Estado de agregación	Sólido.
Apariencia	Polvo blanco
Densidad	56.80 kg/m ³
Masa molar	123.218 g/mol
Punto de fusión	2988 K (2715.0 °C)
Punto de ebullición	4573 K (4300°C)
Índice de refracción	2.13

Tabla 1. Propiedades físicas del óxido de circonio.

En su estado nativo o en forma natural, el óxido de circonio (ZrO₂) es clasificado como un semiconductor de tipo p. En la naturaleza se encuentra en tres tipos de estructuras cristalinas: monoclinica, tetragonal y cúbica (fluorita).

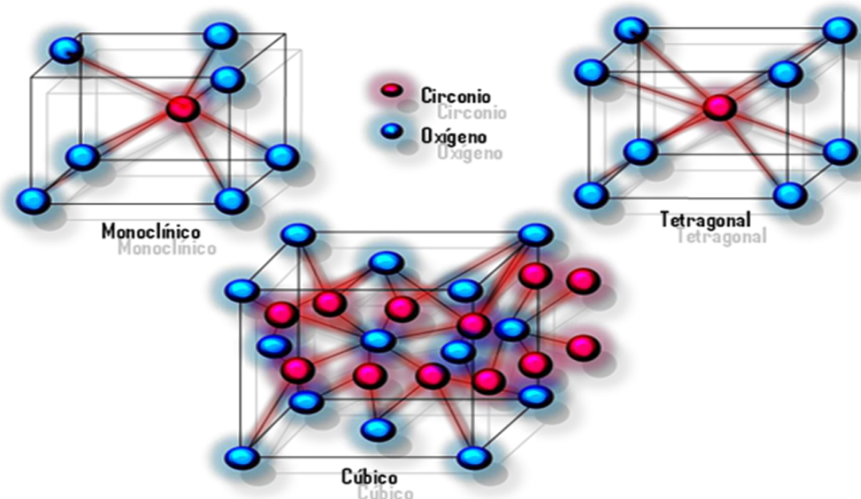


Figura 1. Estructuras cristalinas del ZrO₂.

La estabilización de estas estructuras cristalinas del ZrO_2 se determina por diferentes factores en la síntesis de los materiales **(11)**, así por ejemplo el precursor de circonio **(12)**, el pH de la reacción **(13)**, temperatura y presión **(14)**.

La estructura tetragonal no se encuentra a temperatura ambiente; sin embargo, se ha reportado una estructura tetragonal metaestable a $400^\circ C$ a través del método por precipitación de sales solubles en solución acuosa o por calcinación de las respectivas sales a temperaturas bajas. Se ha reportado de la baja estabilidad que tiene la fase tetragonal a temperatura ambiente, pero se ha demostrado que la adición de impurezas tales como: Y^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} y Ce^{4+} , a bajas temperaturas, confieren mayor estabilidad a esta fase **(15)**. El circonio forma compuestos intermetálicos con algunos metales (Be, Al, Ga, In, Sn, V, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Ru, Co, Ni, Pt, Cu, Ag, Zn y Hg).

3.2 Características Químicas.

Es un metal blanco grisáceo, brillante, se puede considerar que es un metal duro, resistente a la corrosión formando parte en aleaciones para poder poseer la característica de alta resistencia a la corrosión debido a que forma una capa gruesa inerte de ZrO_2 , en lo que es bastante similar al acero, pero más ligero que éste, con una dureza similar a la del cobre. El circonio metálico en forma masiva no es reactivo a temperatura ambiente, pero se oxida enérgicamente en el aire a $700^\circ C$, el cloro en gas lo ataca fuertemente a temperaturas menos altas. La estabilidad química del circonio a temperatura ambiente y a temperaturas moderadas lo convierte en un material de construcción ideal en aquellos casos en que la resistencia al ataque químico tiene gran importancia. Resiste fuertemente el ataque de la mayor parte de los reactivos químicos, orgánicos e inorgánicos, entre ellos alcoholes, ácidos débiles y fuertes y soluciones de sal común, pero se corroe con ácido sulfúrico, ácido fosfórico y ácido tricloroacético cuando están concentrados y calientes y por las soluciones de cloruros con agentes oxidantes. No se afecta de modo visible por los álcalis, pero se disuelve lentamente en soluciones de carbonato potásico o amónico con formación de carbonatocirconilatos. Todos los metales del grupo cuatro forman una serie ininterrumpida de soluciones sólidas. Las sales de circonio en solución acuosa precipitan por los ácidos carboxílicos.

De acuerdo a la energía libre de formación de sus compuestos, indican que a temperatura ambiente el circonio reacciona con los no metales, excepto con los gases inertes; sin embargo, en la práctica, se ha comprobado que el metal no es reactivo a la temperatura ambiente, porque se forma una capa de óxido en la superficie. La capa hace que el metal sea pasivo y permanece con brillo al aire indefinidamente. A temperaturas elevadas es muy reactivo con elementos no

metálicos y muchos de los elementos metálicos y forma compuestos sólidos y en solución **(17)**.

3.3 Características tóxicas.

Es considerado como un elemento completamente atóxico. En ratones a los que se dio por vía bucal solución acuosa de lactato de circonilo y sodio se observó gran reducción de la flora intestinal sin ningún efecto pernicioso en los animales. Los preparados de circonio han demostrado ser eficaces para el tratamiento de la alergia al Zumaque venenoso (*Toxicodendron vernix*, de la familia de las *anacardiaceaes*) y otras dermatosis **(26)**.

Aunque las pruebas realizadas del manejo de circonio muestran que no tiene toxicidad, generalmente no produce consecuencias el contacto con sus compuestos; sin embargo algunas personas son alérgicas a ellas y esto se manifiesta por la aparición de granulomas no malignos.

3.4 Empleo del ZrO₂.

Por su baja conductividad térmica a altas temperaturas y por su punto de fusión, el ZrO₂ sintetizado por el método sol-gel, es utilizado como escudo térmico **(19)**, en reacciones de isosíntesis (producción de hidrocarburos a partir de CO₂ e H₂) **(20, 21)**, hidratación y deshidratación de alcoholes, con WS₂ en la hidrosulfuración de tiofeno **(22)**, en reacciones de acoplamiento oxidativo del metano a través de dopantes metálicos básicos **(23)**. Como aislante y componente estructural en motores diesel adiabáticos en la industria automotriz **(24)**, en la fabricación de materiales de corte, refractarios, fibras y recubrimientos aislantes, en la industria del vidrio se utiliza como agente nucleante para la obtención de vitrocerámicos, en la industria de la fabricación de esmaltes y pigmentos como opacante y para obtención de cerámicos. En el campo de la cerámica avanzada se han aprovechado las propiedades eléctricas, como electrolitos sólidos, catalizadores sólidos, celdas de combustible y cerámicas piezoeléctricas **(25)**. Es utilizado como desodorante y en forma metálica ha resultado satisfactorio para fabricar instrumentos quirúrgicos y suturas. El óxido de circonio impuro (de tipo industrial) se emplea para fabricar crisoles (que soportan cambios bruscos de temperatura).

3.5 Nanomateriales.

Los nanomateriales son materiales con propiedades morfológicas más pequeñas que un micrómetro en al menos una dimensión. A pesar del hecho de que no hay consenso sobre el tamaño mínimo o máximo de un nanomaterial, algunos autores restringen su tamaño entre 1 a 100 nm(4).

De esta forma, muchas de las propiedades de los materiales dependen de cómo se comporten los electrones que se mueven en su seno o de cómo estén ordenados los átomos en la materia. En un material nanométrico, el movimiento de los electrones está muy limitado por las dimensiones del propio material (confinamiento cuántico). Además, la proporción de átomos en la superficie con respecto al interior es con mucho, más alta que en materiales de tamaño más elevado. Por consiguiente, si se reducen las dimensiones de un material, se modifican sus propiedades y en consecuencia se pueden diseñar nanomateriales con propiedades fisicoquímicas adecuadas para cualquier aplicación tecnológica del mismo, dichas propiedades son superiores a las del bulto del material (5).

Los nanomateriales se clasifican de acuerdo a la Agencia del Medio Ambiente (EPA) de en:

a) Basados en carbono.

Estos nanomateriales están compuestos mayoritariamente por carbono y suelen adoptar formas como esferas huecas, elipsoides o tubos. Los nanomateriales de carbono con forma elipsoidal o esférica se conocen como fullerenos, mientras que los cilíndricos reciben el nombre de nanotubos. Estas partículas tienen muchas aplicaciones posibles, incluido el desarrollo de recubrimientos y películas mejoradas, materiales más ligeros y resistentes y diversas aplicaciones en el campo de la electrónica.

b) Basados en metales.

Estos nanomateriales incluyen puntos cuánticos, nanopartículas de oro (Au), plata (Ag) y óxidos metálicos como el dióxido de titanio (TiO₂).

c) Dendrímeros.

Estos nanomateriales son polímeros de tamaño nanométrico construidos a partir de unidades ramificadas. La superficie de un dendrímero tiene numerosos extremos de cadena, que se pueden adaptar para desempeñar funciones químicas específicas. Esta propiedad se podría utilizar también para la catálisis. Además, debido a que los dendrímeros tridimensionales contienen cavidades interiores en las que se

pueden introducir otras moléculas, pueden ser útiles para la administración de fármacos.

d) Compuestos.

Los compuestos combinan las nanopartículas con otras nanopartículas o con materiales de mayor tamaño. Las nanopartículas, como arcilla a nano escala, ya se están añadiendo a numerosos productos, desde piezas de automóviles a materiales de empaquetado, para mejorar sus propiedades mecánicas, térmicas, protectoras, etc (6).

3.6 Proceso sol-gel.

El método sol-gel es una ruta química, que inicia con la síntesis de una suspensión coloidal de partículas sólidas en un líquido dando como resultado una solución homogénea llamada sol. Debido a las reacciones de hidrólisis y condensación generadas en el proceso de síntesis del sol-gel, el sol se transforma en un material sólido lleno de solvente en un sistema de agitación constante a reflujo hasta la formación del gel. La eliminación de solvente se extrae del gel dejándolo reposar a temperatura ambiente durante un periodo de tiempo llamado envejecimiento, en el cual el gel se encogerá expulsando el solvente y agua residual (7). Al término del envejecimiento, por lo general para eliminar residuos de solvente en el material, el material se somete a un tratamiento térmico mayor a 300°C, en el cual se origina la contracción de la red cristalina estabilizando al gel. Figura 2.

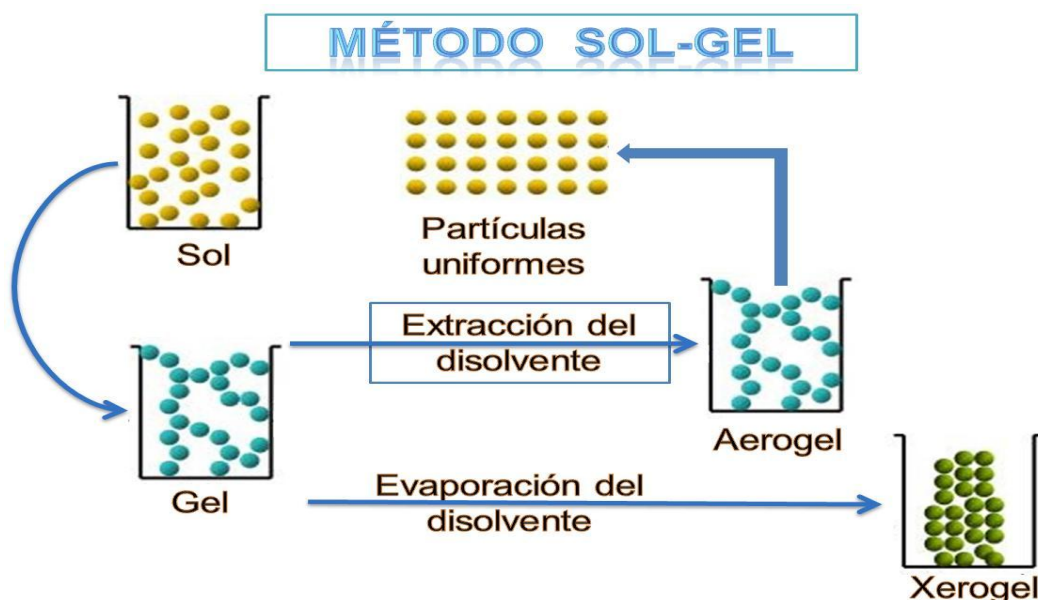


Figura 2. Esquema del Proceso Sol-Gel.

La formación de partículas uniformes, requiere de tiempos prolongados y de un sistema estable (8).

3.7 Ventajas del proceso sol-gel.

Algunas de las ventajas obtenidas por el método de sol-gel son: mayor homogeneidad y pureza de los materiales, mejor estabilidad térmica de los materiales soportados, mejor control microestructural de las partículas metálicas, excelente grado de control en la hidroxilación del soporte, distribución de tamaño de poro bien definido, creación de nanopartículas indispensables para procesos industriales, entre otros.

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

1. Los orbitales "d" de enlace, los cuales participan en enlaces híbridos del tipo dsp.
2. Los orbitales "d" metálicos, que se encuentran involucrados en la conducción eléctrica.
3. Los orbitales "d" atómicos, que son de no enlace. El porcentaje de carácter "d" es una medida del grado de participación de los electrones del nivel "d" en los enlaces híbridos dsp **(9)**.

Los catalizadores formados por óxidos metálicos pueden subdividirse 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. 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. Los óxidos semiconductores que pierden oxígeno se conocen como semiconductores de tipo "n" (negativo) un ejemplo de éstos son el ZnO, Fe₂O₃, V₂O₅ entre otros y los óxidos que ganan oxígeno se conocen como semiconductores tipo "p" (positivo), un ejemplo de éstos son el NiO, CaO y Cu₂O entre otros, su comportamiento está relacionado con la energía de estabilización del campo cristalino de los complejos superficiales formados durante el proceso catalítico **(10)**.

El contenido metálico que se adiciona a los soportes es variable y depende de su aplicación y del costo. La dispersión del metal sobre el soporte se define como la

razón de átomos de metal en la superficie al número total de átomos metálicos. El soporte además de dispersar la fase activa permite la disipación del calor de reacción, reduce la sinterización de los cristales metálicos y reduce el envenenamiento, con lo que se aumenta la vida del catalizador.

Algunos óxidos metálicos del bloque d, se clasifican como semiconductores (figura 3); porque presentan la propiedad de conducir corriente eléctrica y el calor bajo ciertas condiciones físicas.

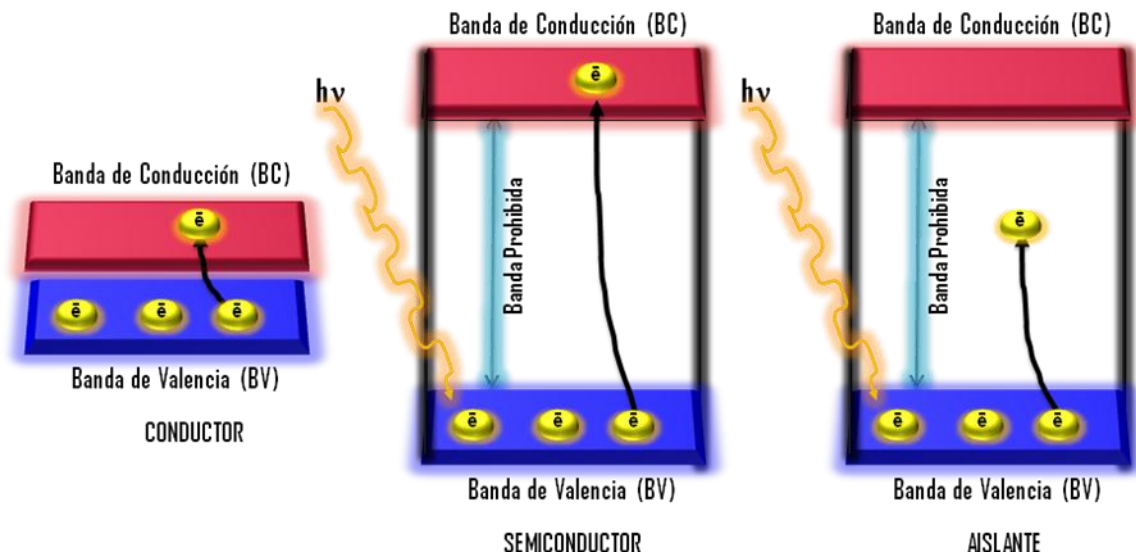
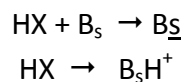


Figura 3. Esquema de un conductor, semiconductor y aislante (Teoría de Bandas).

3.8 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.

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



Donde:

HX es la superficie del nanocatalizador.

B_s son los sitios básicos que presenta el nanocatalizador.

B_s⁻ es la adsorción de la molécula prueba (CO₂) en el sitio básico del nanocatalizador.

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

Por analogía con la determinación de las propiedades ácidas, la basicidad de superficie puede estudiarse por el método del enlace de hidrógeno (-H) y por el método IP. Es conveniente caracterizar la fuerza de los centros a través del PA y usar los valores de pK_a sólo dentro de grupos definidos de ácidos. Por lo tanto, todo lo reportado para los centros ácidos es válido en el estudio de la basicidad de superficie. Es importante la selección adecuada de la molécula prueba en el desarrollo de métodos para el estudio de la basicidad de superficie. La molécula de CO_2 es una molécula equitativamente pequeña con propiedades ácidas, que frecuentemente se usa como molécula sonda en la investigación de sitios básicos de superficie. La adsorción de CO_2 presenta diferentes tipos de coordinación en superficie de los óxidos, dando coordinaciones superficiales semejantes a bicarbonatos y carbonatos **(34)**. Esta técnica consiste de la adsorción de la molécula prueba en el sólido de interés mientras se barre la superficie con un flujo de gas inerte aplicando una rampa de temperatura lineal y un detector que mide la cantidad de ácido desorbido durante el proceso. La medición cuantitativa de la cantidad del ácido desorbido y la temperatura a la cual ocurre la desorción da información sobre las propiedades básicas intrínsecas y extrínsecas del material.

La molécula de CO_2 es generalmente usada como una molécula prueba para identificar sitios básicos en la superficie de un catalizador. El estudio de adsorber especies de CO_2 sobre ZrO_2 ha sido descrito **(35, 36)**. Especies como carbonato bidentado y bicarbonato, ambos coordinados a un ión superficial de Zr se encontraron sobre la superficie de ZrO_2 , después de adsorber CO_2 en el intervalo de temperatura de 373 a 573 K **(37)**. De hecho, las diferentes especies superficiales formadas bajo la adsorción de CO_2 dan información de la existencia de sitios básicos como grupos hidroxilo básicos y centros con O^{2-} o sitios pares ácido-bases (centros con $Zr^{4+}-O^{2-}$) **(38)**.

Las bandas que aparecen en el espectro de infrarrojo entre 1800 y 1200 cm^{-1} están relacionadas con las estructuras de los carbonatos y carboxilatos, estas bandas con frecuencia aparecen en pares: una sobre 1600 cm^{-1} y la otra a 1300 cm^{-1} . Se tiene un gran número de datos experimentales los cuales se han podido clasificar de acuerdo a su estructura y posición de las bandas **(39)**. (Figura 4). La descomposición de todas estas estructuras produce CO_2 , y pueden considerarse como estados intermediarios de oxidación del CO sobre la superficie del óxido de circonio. La absorción de CO por encima de la temperatura ambiente sobre los óxidos de metales de transición usualmente se da únicamente sobre estructuras de 1 al 6 de la figura 4, y no lleva a la producción de formas de ligamento del tipo carbonilo quienes absorben en el espectro IR en el intervalo de 1800 a 2200 cm^{-1} .

Las estructuras 1, 2, 3, 4 y 5 de la figura 4, son formadas en la interacción de CO con dos átomos de oxígeno o con los grupos OH⁻ superficiales, las estructuras 6 y 7 son producidas por interacción con un átomo de oxígeno y grupo OH⁻.(39-45).

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

- I. Carbonato no coordinado CO₃²⁻ de la figura 4.1, es una vibración asimétrica de alargamiento entre 1415 a 1470 cm⁻¹. Usualmente está firmemente adherido a la superficie y se descompone a altas temperaturas.
- II. Carbonato monodentado de la figura 4.2, presenta un doblete de vibración asimétrico de alargamiento entre 1420 a 1540 cm⁻¹, y vibraciones asimétricas de alargamiento entre 1330 a 1390 cm⁻¹ y una banda adicional ν_{CO} entre 980 a 1050 cm⁻¹. La estabilidad térmica es alta, cerca de la estabilidad del carbonato no coordinado.
- III. Carbonato bidentado de la figura 4.3, presenta un doblete de vibraciones asimétricas de alargamiento entre 1600 a 1670 cm⁻¹ (esquema 2.3) y vibraciones asimétricas de alargamiento entre 1280 a 1310 cm⁻¹ (esquema 2.3) y una banda de vibración asimétrica, ν_{COO⁻} entre 980 a 1050 cm⁻¹, además una futura banda en 830 cm⁻¹. La estabilidad térmica de esta estructura es reportada como más baja en relación con las dos anteriores.
- IV. Carbonato punteado de la figura 4.4, presenta doblete ancho de vibraciones asimétricas de alargamiento entre 1780 a 1840 cm⁻¹, una vibración asimétrica de alargamiento entre 1250 a 1280 cm⁻¹ y una banda asimétrica de alargamiento ν_{COO⁻} en 1000 cm⁻¹, esta estructura no es tan común como las anteriores.
- V. Ión bicarbonato, CO₃H⁻ de la figura 4.5, presenta un doblete de vibración asimétrico de alargamiento entre 1615 a 1630 cm⁻¹, una vibración asimétrica de alargamiento entre 1400 a 1500 cm⁻¹ y una banda asimétrica de alargamiento O-H ν_{OH⁻} aproximadamente en 3600 cm⁻¹ y la vibración de δ_{OH} aproximadamente en 1225 cm⁻¹. Esta estructura supone la existencia de grupos OH⁻ y oxígeno en superficie, su estabilidad térmica es baja y la descomposición ocurre a una temperatura mayor que al ambiente.

- VI. Ión carboxilato, COO^- : presenta un doblete de vibración asimétrico de alargamiento a $1570\text{-}1630\text{ cm}^{-1}$, una vibración asimétrica de alargamiento a $1350\text{-}1390\text{ cm}^{-1}$, no con las bandas a 1000 cm^{-1} . La estabilidad térmica es algo más baja que aquellos carbonatos.
- VII. Ión formato HCOO^- presenta un doblete de vibración asimétrico de alargamiento entre $1580\text{ a }1620\text{ cm}^{-1}$, una vibración asimétrica de alargamiento entre $1340\text{ a }1390\text{ cm}^{-1}$ y una banda de vibración de la unión C-H entre $2740\text{ a }2850\text{ cm}^{-1}$.

Esta estructura es formada por la reacción:

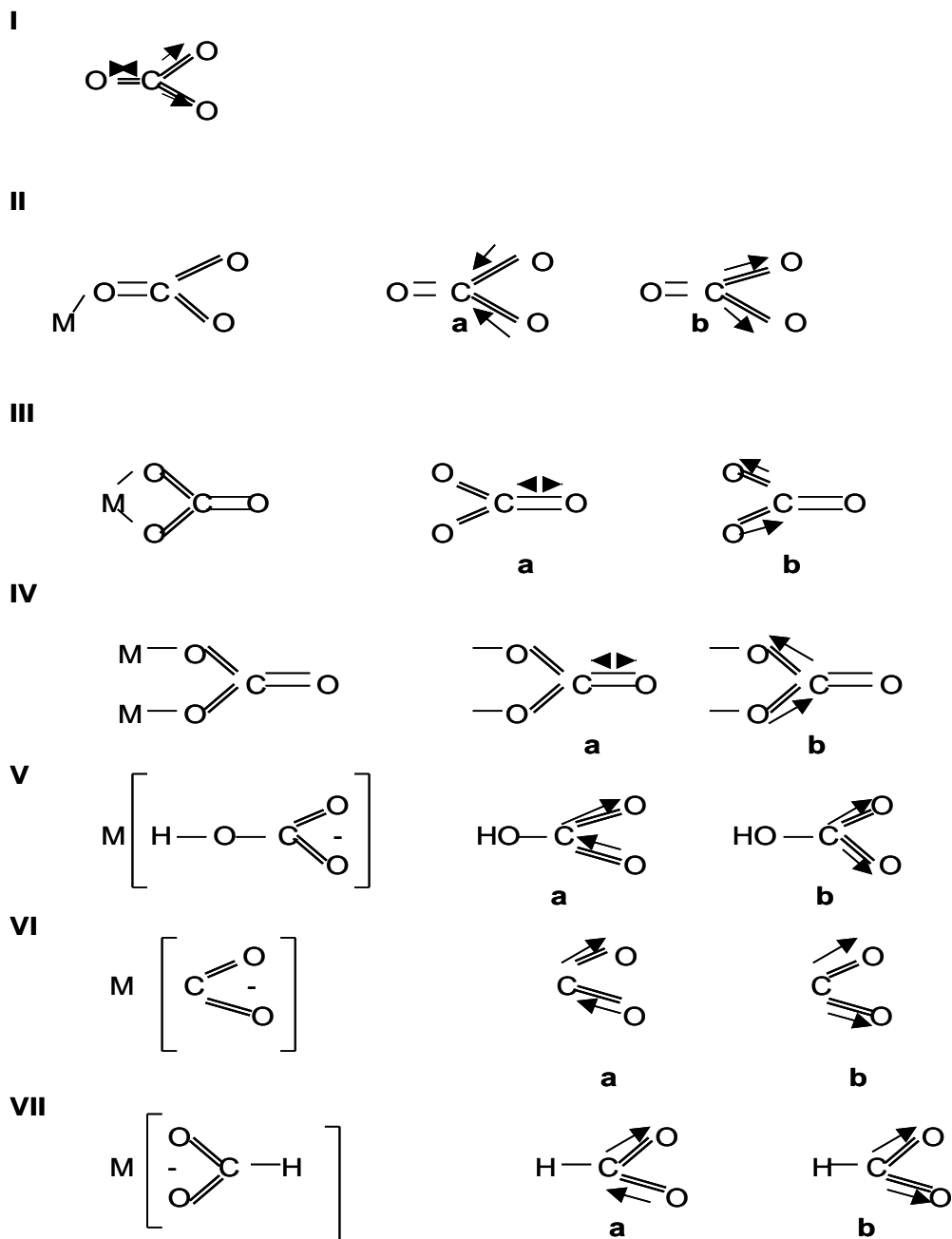
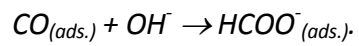


Figura 4. Estructura de los carbonatos y carboxilatos



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

3.9 Comportamiento catalítico.

3.9.1 Actividad catalítica.

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

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

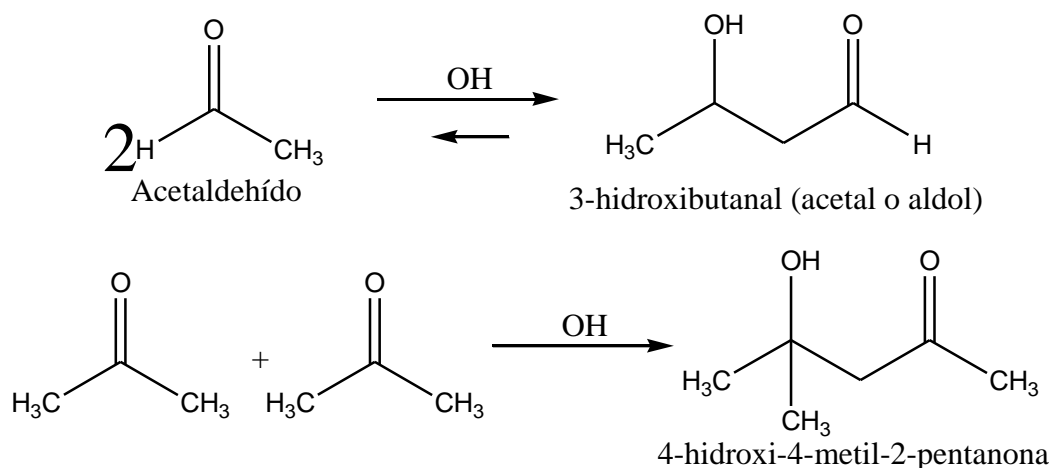
$$V = \frac{f}{22400} + \frac{P_v}{760} + \frac{10^3}{m} + \frac{273.15}{T} + \frac{\%_{CT}}{100}$$

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

- 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.
- Temperatura de reacción, la cual debe mantenerse constante pues la modificación de ésta modifica las actividades específicas.
- 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.

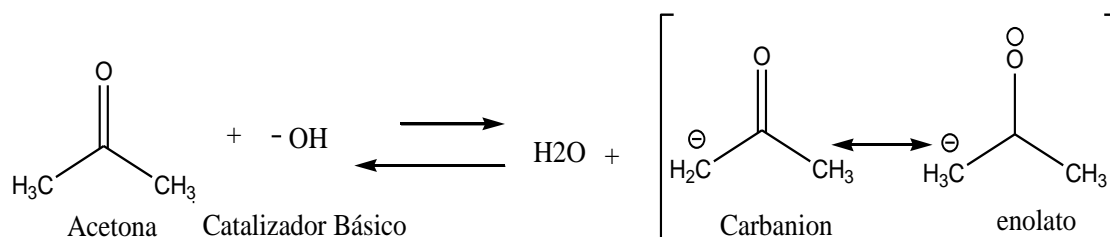
3.9.2 Condensación Aldólica.

Cuando un aldehído o cetona se trata con una base tal como NaOH acuoso, el ión 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 a otra, de manera tal que el carbono α de la primera queda unido al carbono carbonílico de la segunda, como se muestra en las siguientes reacciones.

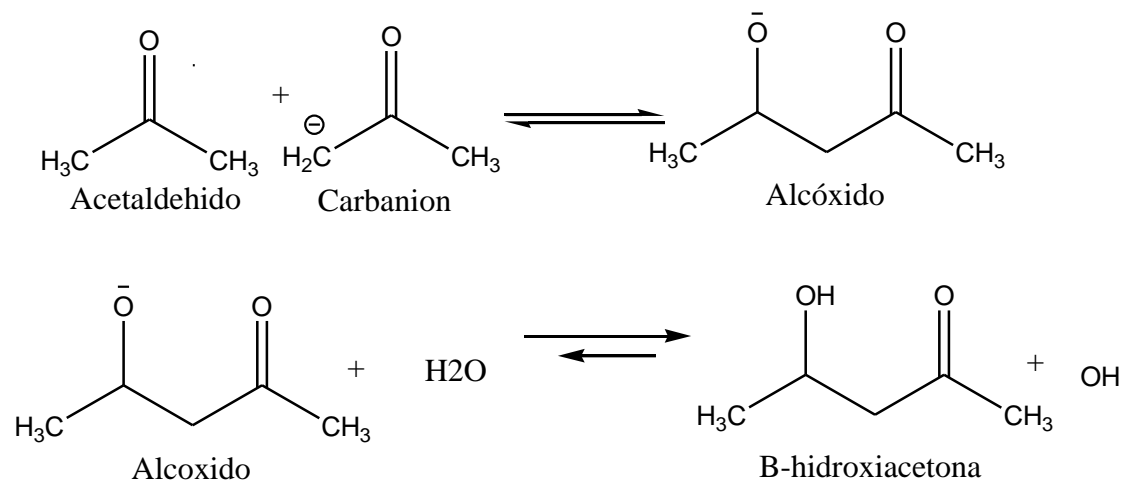


Si el aldehído o la cetona no contienen un hidrógeno de tipo α , no puede realizarse una condensación aldólica. Las cetonas sufren la condensación aldólica, pero el equilibrio no favorece al producto de condensación de la cetona, aunque existen numerosos procesos de laboratorio que se pueden emplear 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. Una reacción de condensación es aquella en que dos o más moléculas se combinan dando una molécula mayor con o sin pérdida de otra molécula pequeña (tal como agua). La condensación Aldólica es una reacción de adición, en la que no se pierde una molécula pequeña.

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



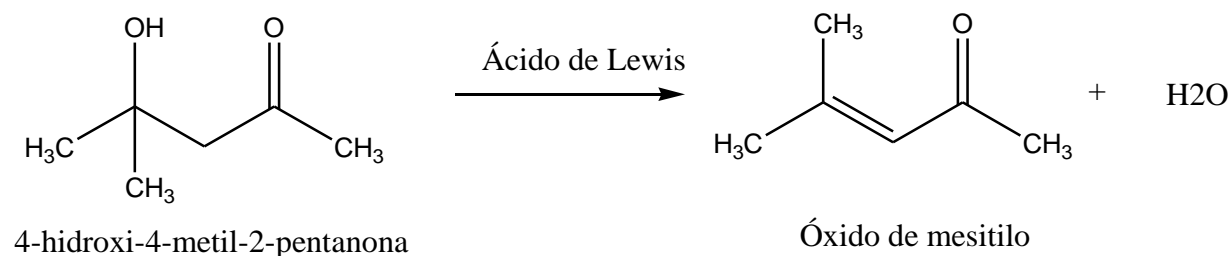
El ion enolato reacciona con otra molécula del acetona por adición al carbono carbonílico, para formar un ion alcóxido, que abstrae un protón del agua para dar el producto aldol.



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

3.9.3 Deshidratación de 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 . **(29)**



IV. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

V. JUSTIFICACIÓN

VI. HIPOTESIS

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.

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

JUSTIFICACION.

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

HIPOTESIS

1. Se obtendrán Nanomateriales de Li^+/ZrO_2 -3-70 y ZrO_2 -70 a partir de la técnica sol-gel.
2. Se obtendrán Nanomateriales que servirán como reservorios que tengan un tamaño de partícula no mayor de 100 nm.
3. El nanomaterial sintetizado de Li^+/ZrO_2 -3-70 será un buen catalizador en reacciones de aldolización con acetona como reactivo.
4. Los iones de litio (Li^+) aumentan el carácter básico del Nanocatalizador ZrO_2 -70

VII. OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL.

Sintetizar nanomateriales de $\text{Li}^+/\text{ZrO}_2\text{-3-70}$ en peso de litio por el método sol-gel.

7.1 Objetivo particular.

1. Realizar la síntesis a temperatura ambiente del óxido de circonio de referencia (ZrO_2) y del óxido de circonio dopado con iones de litio al 3% en peso por el proceso sol-gel.
2. Tratar térmicamente los nanocatalizadores obtenidos ($\text{ZrO}_2\text{-70}$ y $\text{Li}^+/\text{ZrO}_2\text{-3-70}$ a 550°C .
3. Caracterizar los nanomateriales obtenidos a 70°C y 550°C por técnicas espectroscópicas como IR y DRX.
4. Demostrar que los materiales obtenidos son nanomateriales por medio de la técnica de SEM.
5. Demostrar que el nanomaterial de $\text{Li}^+/\text{ZrO}_2\text{-3-550}$ tiene las especies de litio en su malla cristalina.
6. Estudiar la actividad catalítica de los nanocatalizadores de $\text{Li}^+/\text{ZrO}_2\text{-3-550}$ en la reacción de aldolización de acetona.

VIII. PARTE EXPERIMENTAL

Se sintetizaron los nanocatalizadores de ZrO_2 y ZrO_2 dopados con iones litio al 3% en peso (Li^+/ZrO_2-3) en forma separada, en un sistema a reflujo a $70^\circ C$ y con agitación constante, bajo las mismas condiciones de trabajo. Figura 5.

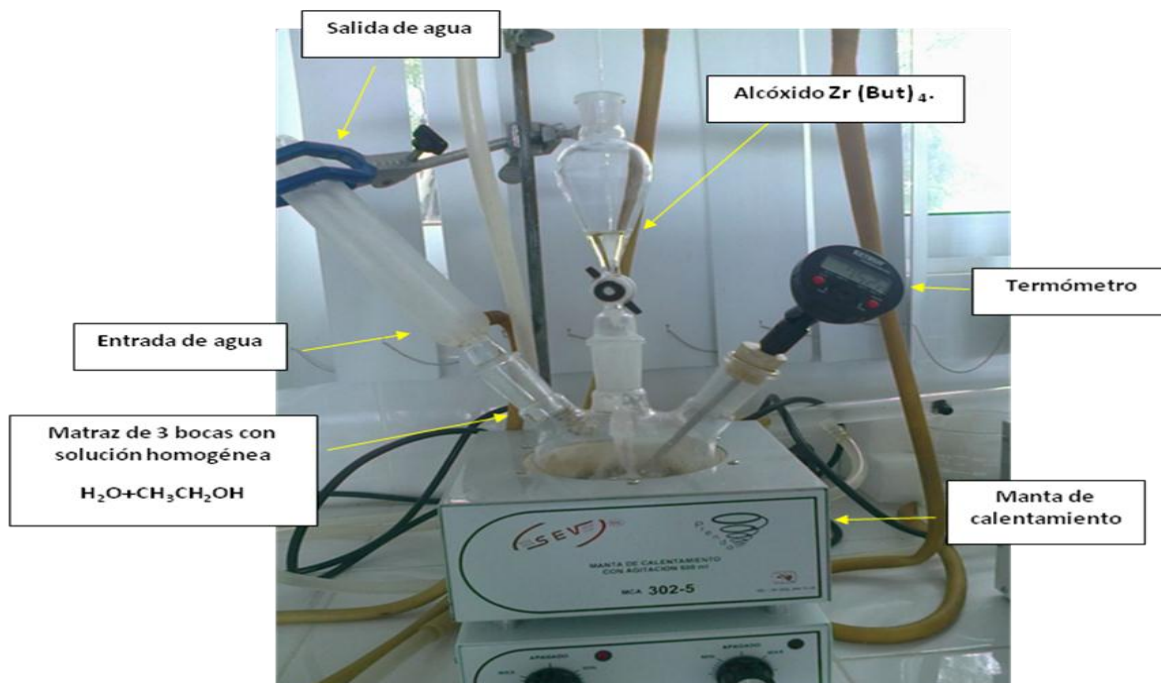


Figura 5. Sistema de reflujo, síntesis de nanocatalizadores por método sol-gel.

Las cantidades de los reactivos utilizados para la síntesis de los nanomateriales de ZrO_2-70 y Li^+/ZrO_2-3-70 se muestran en la tabla 1.

REACTIVOS	CANTIDAD	PUREZA (%)	MARCA
Butóxido de circonio [$Zr(OBut)_4$]	18.54 ml	80	Sigma-Aldrich
Etanol anhidro (EtOH)	50.0 ml	99.8	Sigma-Aldrich
Polivinilpirrolidona (PVP-40 000)	1 g		Sigma-Aldrich
Nitrato de litio ($LiNO_3$)	1.49 g	> 95	Sigma-Aldrich
Agua desionizada (H_2O)	5.0 ml		

Tabla 1. Cantidades utilizadas en la síntesis de los nanocatalizadores.

8.1 Síntesis del nanocatalizador de ZrO₂-70.

Se realizó por separado una solución homogénea que consta de 150 ml de alcohol etílico anhidro (EtOH 99.8% de Sigma-Aldrich), 5 ml de H₂O desionizada y 1 g de (polivinilpirrolidona con un peso molecular de 40 000 mol (PVP-40 000 de Sigma-Aldrich)). Esta solución se agrega a un reactor de tres bocas previamente colocado a una manta de calentamiento con un sistema de agitación integrado. El sistema se pone a reflujo desde temperatura ambiente hasta 70°C, con agitación constante. Posteriormente se agregan gota a gota 18.54 ml de n-Butóxido de circonio por 3 horas. El producto en forma de gel se sumerge en un recipiente que contiene agua con hielo por 30 min a una temperatura de 10°C. El solvente de la reacción se elimina con ayuda de un rotavapor con un sistema de alto vacío. El nanomaterial obtenido (ZrO₂-7) se calcina a 550°C en un horno a una velocidad de calcinación de dos grados por minuto, obteniendo el nanocatalizador ZrO₂-550.

8.2 Síntesis del nanocatalizador de Li⁺/ZrO₂ 3-70.

De la mismo forma que el paso anterior se sintetiza el nanocatalizador de Li⁺/ZrO₂ -3-70. La única variante, es la adición de 1.49 g de nitrato de litio (LiNO₃, ≥95% de Sigma-Aldrich) a la solución homogénea. El nanocatalizador Li⁺/ZrO₂ -3-70 se calcina a 550°C con una velocidad de calcinación de 2° por minuto, obteniendo el nanocatalizador Li⁺/ZrO₂ -3-550.

En la figura 6 se presenta el proceso de síntesis de los nanocatalizadores ZrO₂-70, Li⁺/ZrO₂-3-70, ZrO₂-400 y Li⁺/ZrO₂-3-70.

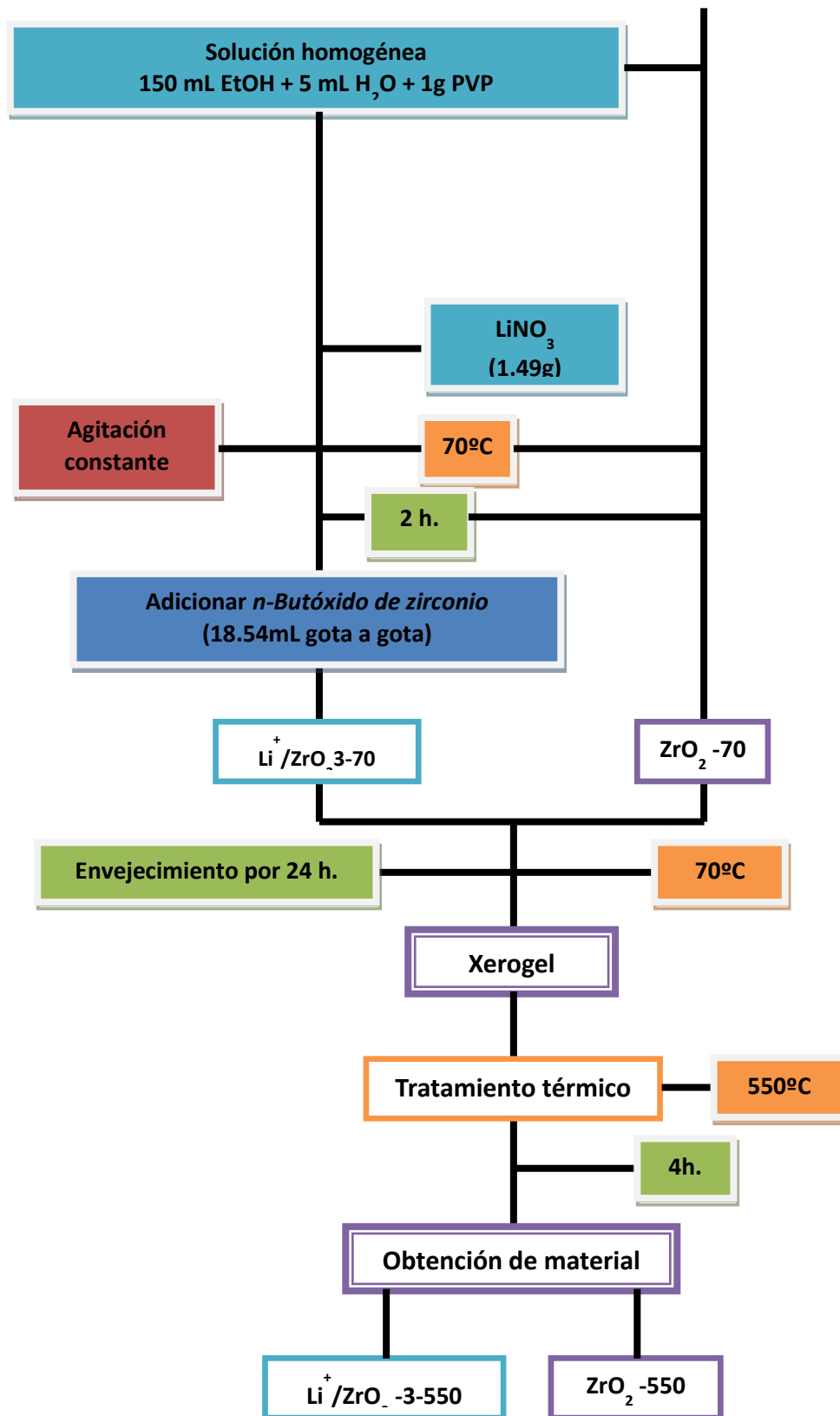


Figura 6. Esquema de síntesis de los nanocatalizadores de ZrO_2-70 , ZrO_2-550 , Li^+/ZrO_2-3-70 y $Li^+/ZrO_2-3-550$.

8.3. Actividad Catalítica de los nanocatalizadores de ZrO_2-550 y $Li^+/ZrO_2-3-550$.

La actividad catalítica de los nanomateriales de ZrO_2-550 y $Li^+/ZrO_2-3-550$, se realizó con la ayuda de un sistema cromatográfico que consta de un cromatógrafo de gases Perkin Elmer, el cual tiene integrado un detector de conductividad térmica, una columna de acero inoxidable de 1/8 de pulgada de 2.5 metros de longitud, empacada con una fase estacionaria marca Chromosorb. El cromatógrafo se encuentra acoplado a una computadora y los datos se registran en una impresora.

El esquema de la actividad catalítica de los nanocatalizadores de ZrO_2-550 y $Li^+/ZrO_2-3-550$ se muestra en la figura 7.

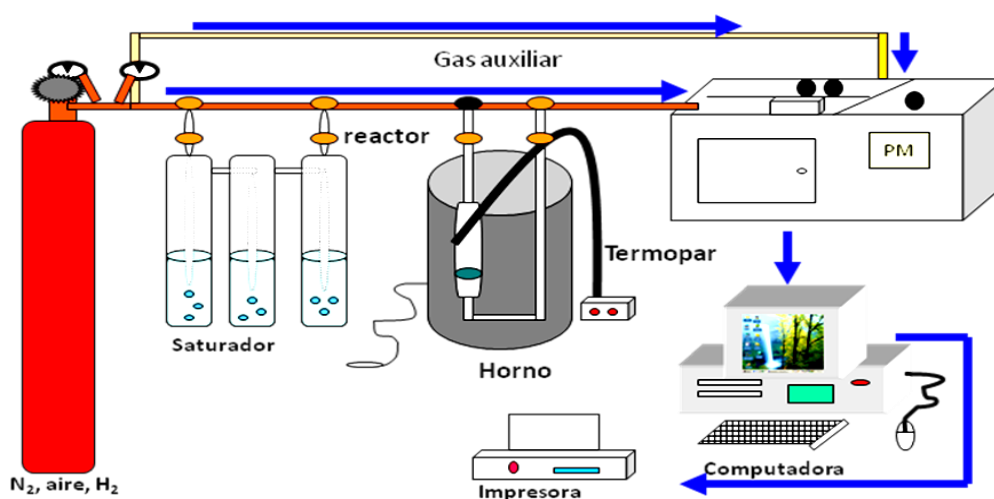


Figura 7. Sistema utilizado para el estudio de la actividad catalítica de los de ZrO_2-550 y $Li^+/ZrO_2-3-550$.

IX. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

9.1 Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).

Técnica basada en las vibraciones de los átomos de una molécula. El análisis espectral se basa en detectar la absorción o emisión de radiación electromagnética a ciertas longitudes de onda (región intermedia de: 4000 a 200 cm^{-1}) y se relaciona con los niveles de energía implicados en una transición cuántica, permitiendo identificar los diferentes grupos funcionales que estarán presentes en los nanocatalizadores sintetizados de $\text{ZrO}_2\text{-70}$, $\text{ZrO}_2\text{-550}$, $\text{Li}^+/\text{ZrO}_2\text{-3-70}$ y $\text{Li}^+/\text{ZrO}_2\text{-3-550}$. Así como el grado de deshidroxilación del material. La figura 7, describe visualmente el equipo utilizado.

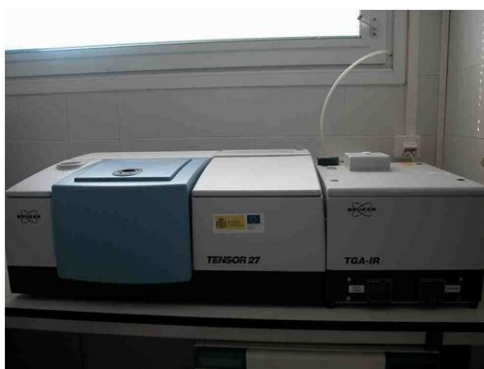


Figura 8. Espectrofotómetro FTR.

9.2. Difracción de rayos X (DRX).

La técnica de difracción de rayos X es uno de los fenómenos físicos que se producen al interaccionar un haz de rayos X de una determinada longitud de onda, con una sustancia cristalina. Está se basa en la dispersión del haz de rayos X por parte de la materia y en la interferencia constructiva de las ondas que están en fase y que se dispersan en determinadas direcciones del espacio, lo cual nos permitirá identificar las fases cristalinas presentes en los nanocatalizadores sintetizados y la textura de los mismos. Figura 8.

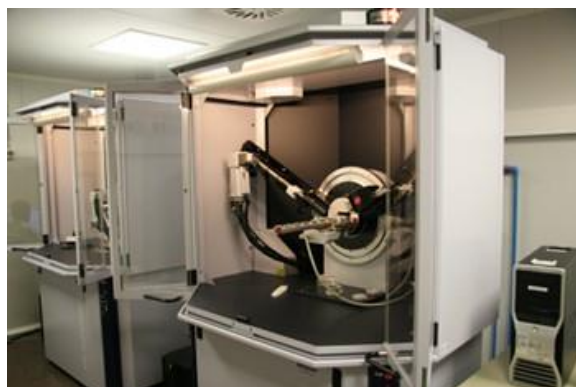


Figura 9. Equipo de DRX.

9.3. Microscopia electrónica de barrido (SEM).

La microscopia electrónica de barrido se basa en el principio de la microscopia óptica en la que se sustituye el haz de luz por un haz de electrones. Con esto conseguimos hasta los 100 Å, resolución muy superior a cualquier instrumento óptico.

Su funcionamiento consiste en hacer incidir un barrido de haz de electrones sobre la muestra. La muestra (salvo que ya sea conductora) está generalmente recubierta con una capa muy fina de oro o carbón, lo que le otorga propiedades conductoras. La técnica de preparación de las muestras se denomina "sputtering" o pulverización catódica. El microscopio está equipado con unos detectores que recogen la energía y la transforman en los siguientes datos:

Detector de electrones secundarios:(SEI: Secondary Electron Image) con los que obtenemos las imágenes de alta resolución.

Detector de electrones retrodispersados: (BEI: Backscattered Electron Image), con menor resolución de imagen pero mayor contraste para obtener la topografía de la superficie.

Detector de energía dispersiva: (EDS: Energy Dispersive Spectrometer), detecta los rayos X generados y permite realizar un análisis espectrográfico de la composición de la muestra **(30)**.

Es importante resaltar, que en dicho análisis no puede ser detectado el Li en los nanocatalizadores sintetizados, porque, el microscopio electrónico de barrido es capaz de detectar muestras con masa atómica mayor o igual a la del carbono ($M = 12$ uma), mientras que el Li presenta una masa atómica menor ($M = 6.9$ uma), por lo tanto, para la identificación de Li^+ se utilizó la técnica de plasma inductivamente acoplado (ICP).
Figura 10.



Figura 10. Equipo de SEM.



Figura 11. Equipo de EDS.

9.4. Plasma inductivamente acoplado (ICP).

Técnica analítica instrumental que se basa en la medición de la intensidad de emisión de radiación producida por átomos y sus iones en un plasma.

Las muestras son introducidas en fase líquida, pasando a través de varias etapas que permiten llegar a la ionización de los átomos; es decir, pasan del estado basal al estado excitado a diferentes niveles de energía, cuando estos se relajan emiten radiación a longitudes de onda específicas. Un detector mide la intensidad de la luz emitida, y calcula la concentración de ese elemento en particular en la muestra. Cuando se realiza un análisis con ICP, la muestra experimenta temperaturas muy altas (10 000 °C), donde incluso los elementos más refractarios son ionizados con una alta eficiencia.

Los instrumentos de ICP vienen en dos formas, “radiales y axiales”. En el radial, la fuente de plasma se ve de lado, a través del estrecho canal central que emite el plasma. Los sistemas más nuevos que emiten el plasma en forma horizontal a lo largo de su longitud, se conocen como axiales, el cual aumenta la visión y reduce la señal de fondo del plasma, lo que resulta en la detección de límites hasta de 5 a 10 veces menor que con la configuración radial. El ICP puede detectar hasta 60 elementos en una sola muestra en un plazo menor a un minuto, sin comprometer de los límites de detección. Es por ello que se le llama instrumento de medición real simultánea.

Esta técnica fue utilizada para determinar la concentración esperada de Li en los nanocatalizadores de $\text{Li}^+/\text{ZrO}_2\text{-3-70}$ y $\text{Li}^+/\text{ZrO}_2\text{-3-550}$.



Figura 12. Plasma Inductivamente Acoplado.

9.5 Estudio de las Propiedades Ácido-Base en la Superficie del Catalizador $\text{Li}^+/\text{ZrO}_2\text{-3-550}$ por Espectroscopia Infrarroja. Adsorción de CO_2 .

En este trabajo de tesis-investigación, el carácter básico se determinó mediante la adsorción de CO_2 . Se hicieron pastillas auto soportadas de la muestra sólida de aproximadamente 1 cm^2 de superficie, con un peso aproximado de 10 y 15 miligramos. Se colocaron en una porta muestras de acero el cuál se colocó en una celda pirex equipada para la realización de tratamientos *in situ* sellada con ventanas de fluoruro de calcio. Se hace vacío y se incrementa la temperatura hasta 450°C . Posteriormente se hace pasar un flujo de piridina o CO_2 durante 15 minutos y finalmente con vacío mientras que se incrementa linealmente la temperatura. Se observan los espectros cada 50°C en el intervalo de 1700 a 1400 cm^{-1} .

X. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

10.1 Espectroscopia IR con transformadas de Fourier (FTIR).

En la figura 13, se presentan los espectros de infrarrojo con Transformadas de Fourier de los nanocatalizadores ZrO_2-70 , ZrO_2-550 , Li^+/ZrO_2-3-70 y $Li^+/ZrO_2-3-550$.

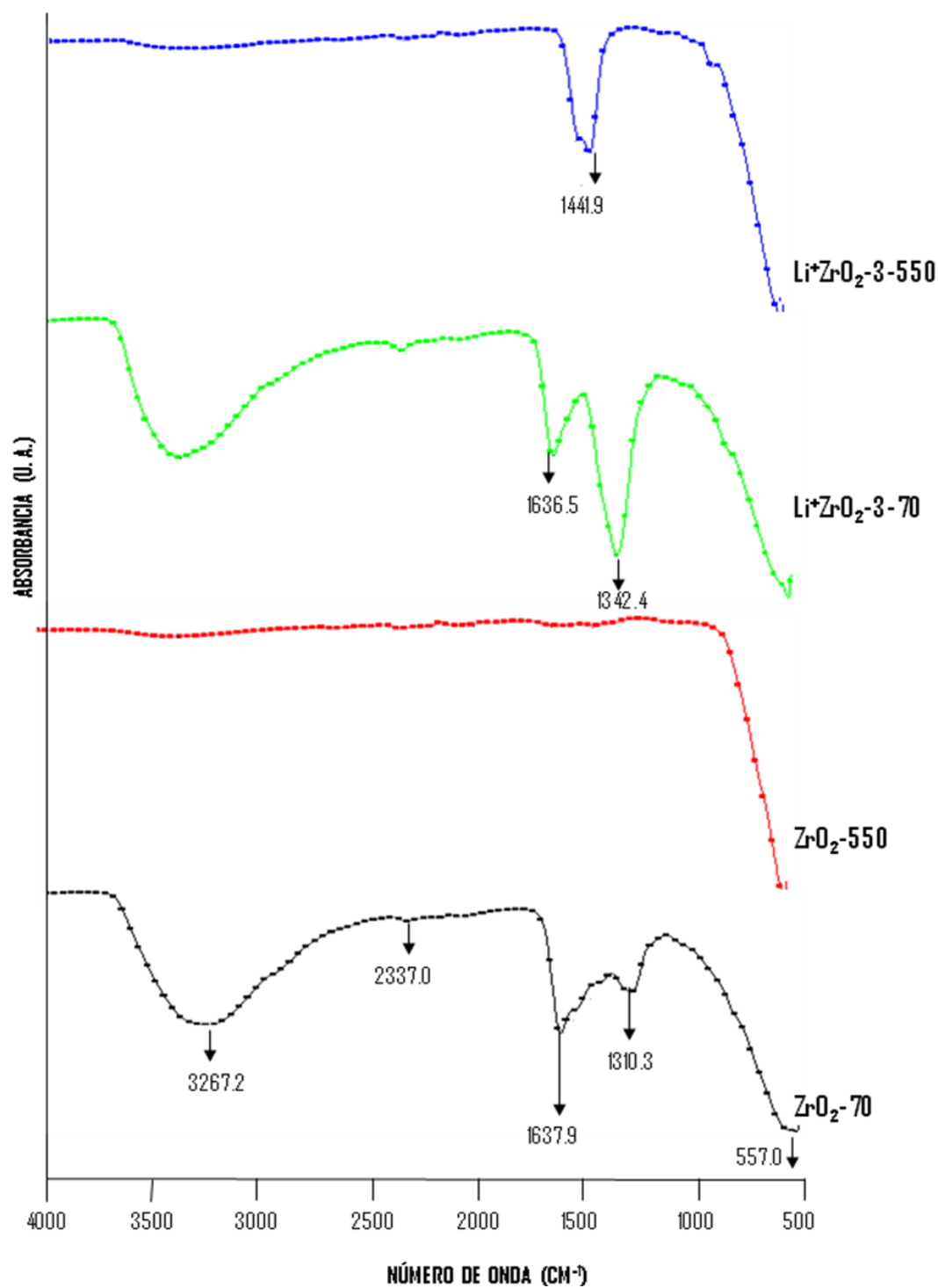


Figura 13. Espectro de FTIR de nanocatalizadores de ZrO_2-70 , ZrO_2-550 , Li^+/ZrO_2-3-70 y $Li^+/ZrO_2-3-550$.

El espectro de IR del nanocatalizador ZrO_2-70 , presenta una banda de absorción tipo alargamiento del modo de vibración ν_{OH} en 3267.2 cm^{-1} , correspondiente al grupo funcional oxhidrilo. Este modo corresponde al alcohol, agua y al gel de ZrO_2-70 hidratado. El modo de vibración ν_{OH} tipo flexión del grupo funcional oxhidrilo y a la deformación δ_{HOH} del agua coordinada se presenta hacia 1637.9 cm^{-1} . En 1310.3 cm^{-1} se presenta el modo de vibración tipo flexión de tijera δ_{CH_3} (grupo funcional metilo) y flexión de las especies químicas C-H. Los modos de vibración ν_{Zr-O} tipo flexión de la interacción metal-oxígeno correspondiente a las especies químicas Zr-O se presentan en la región de 557.0 cm^{-1} **(31-33)**.

Al tratar térmicamente a 550°C el nanomaterial de ZrO_2-70 , se observa que el espectro de infrarrojo presenta las mismas bandas de absorción tipo alargamiento y flexión del nanocatalizador a 70°C . Solo se observa una disminución drástica en la absorbancia de las bandas de absorción, esto se debe al tratamiento térmico que se le efectuó al nanocatalizador, provocando una deshidroxilación del mismo.

Cuándo se dopa el nanomaterial de ZrO_2-70 con iones litio al 3% en peso a 70°C , se observa prácticamente las mismas bandas de absorción tipo flexión y alargamiento respecto al nanocatalizador sin dopar a 70°C , lo que indica que la presencia de la impureza y la concentración no afectan la estructura cristalina del ZrO_2 . Y posiblemente la banda de vibración tipo flexión del modo de vibración de las especies químicas Li-O coincida con la banda de vibración de las especies Zr-O.

Al tratar térmicamente a 550°C el nanomaterial a 70°C dopado con iones litio (Li^+/ZrO_2-3-70), se observa una disminución drástica de las bandas de vibración correspondientes a las especies O-H, debido al tratamiento térmico. Se observa solo una banda de vibración intensa en 1441.9 cm^{-1} , correspondiendo al modo de vibración de alargamiento simétricos ν_{COO^-} y deformación δ_{CH_3} . En la región de baja energía se presenta el modo de vibración flexión de las especies químicas Zr-O y posiblemente de Li-O.

10.2. Difracción de rayos x (DRX).

En la figura 14, se presentan los Difractogramas de los nanocatalizadores ZrO_2-70 , ZrO_2-550 , Li^+/ZrO_2-3-70 y $Li^+/ZrO_2-3-550$.

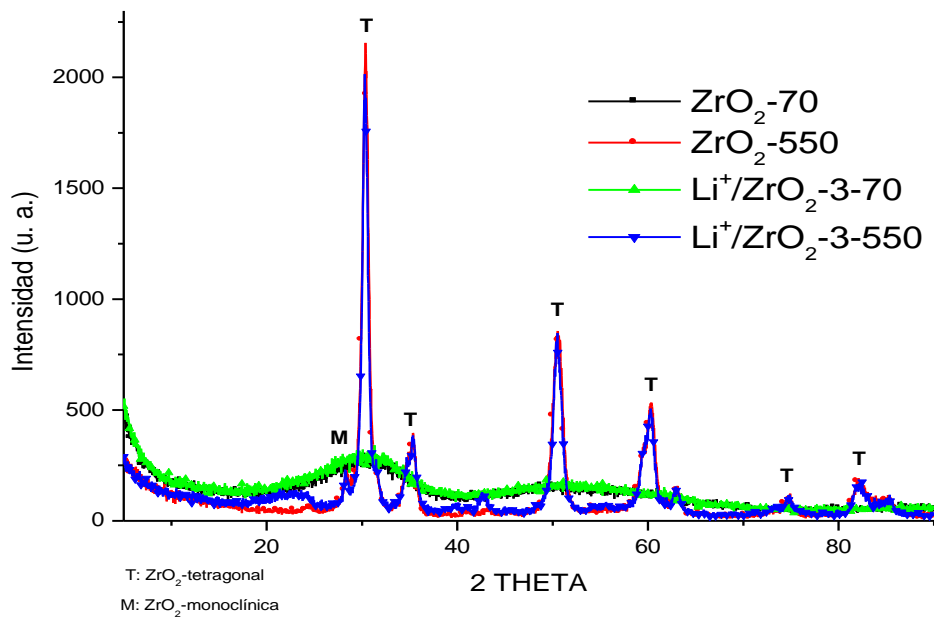


Figura 14. Difractograma de nanocatalizadores de ZrO_2 -70, ZrO_2 -550, Li^+/ZrO_2 -3-70 y Li^+/ZrO_2 -3-550.

Los nanomateriales sintetizados a 70°C (ZrO_2 -70 y Li^+/ZrO_2 -3-70) son totalmente amorfos, sin embargo, se observa en la figura 14, el desarrollo de una curva indicando que estos nanomateriales tienden a la fase cristalina tetragonal. Los nanocatalizadores a 550°C presentan la fase cristaliza tetragonal, de acuerdo a los difractogramas patrón del ZrO_2 y representada por distancia de 2θ en 30.1.

Los nanocatalizadores (ZrO_2 -550 y Li^+/ZrO_2 -3-550) tratados térmicamente a 550°C, presentan dos fases cristalinas, como se observa en los difractogramas de la figura 14. Se observa una evolución de la fase cristalina monoclinica en la región de 2θ de 28.3. Y el pico de absorción típico de la fase tetragonal en 2θ en 30.1. La evolución de la fase monoclinica del ZrO_2 se debe fundamentalmente al tratamiento térmico sometido de 550°C.

10.3. Microscopia Electrónica de Barrido (SEM).

Las figuras 15, 16, 17 y 18 se presentan las micrografías de los nanocatalizadores ZrO_2 -70, ZrO_2 -550, Li^+/ZrO_2 -3-70 y Li^+/ZrO_2 -3-550 respectivamente.

La micrografía del nanocatalizador de ZrO_2 -70 presenta aglomerados amorfos con un tamaño promedio de partícula no uniforme de 343 nm, figura 15.

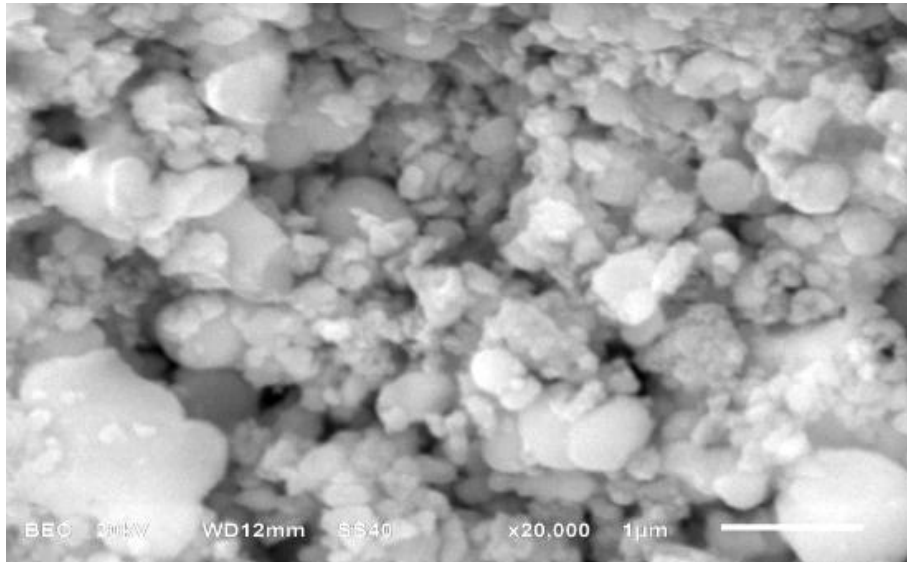


Figura 15. Micrografía de nanomaterial de ZrO_2-70 .

Cuando se incrementa la temperatura a 550°C , el nanomaterial de ZrO_2-550 , se observa aglomerados semiesféricos y esféricos. El tamaño promedio de las partículas esféricas es de 250 nm. Figura 16.

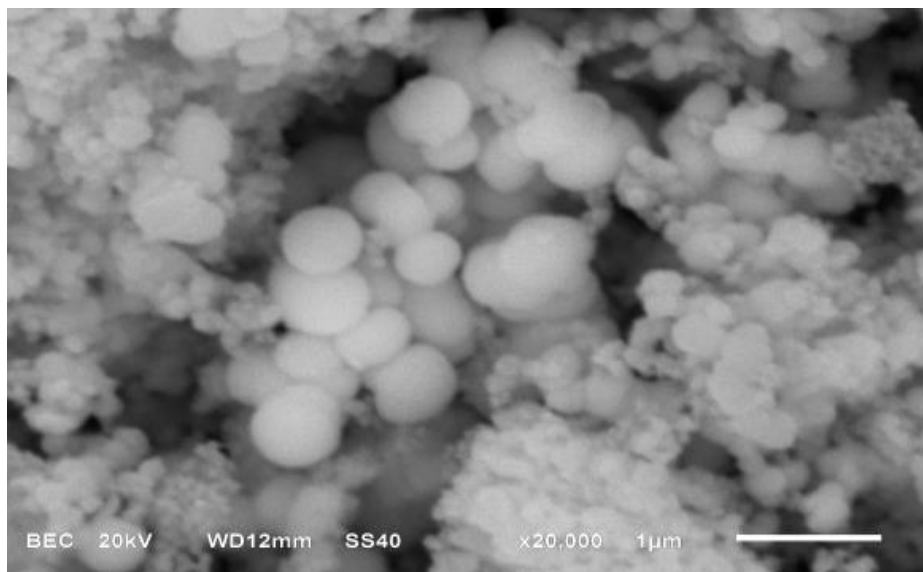


Figura 16. Micrografía de nanomaterial de ZrO_2-550 .

Al dopar el nanomaterial con iones de litio al 3% a 70°C (Li^+/ZrO_2-3-70), se observan aglomerados amorfos, con tendencias hacia una forma cristalina. El tamaño promedio de partícula es de 185 nm. Figura 17.

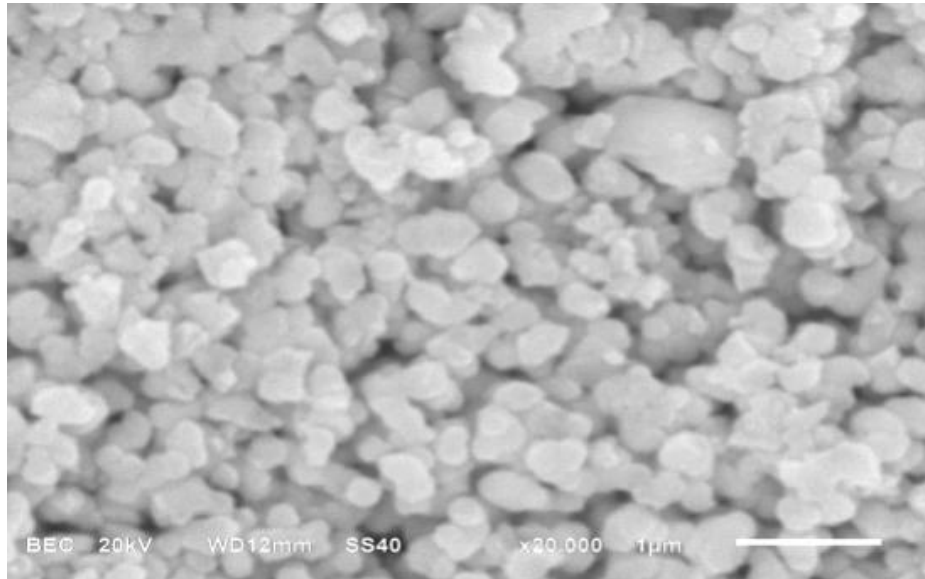


Figura 17. Micrografía de nanomaterial de Li^+/ZrO_2 -3-70.

Quando se trata térmicamente a 550°C el nanomaterial dopado con iones litio (Li^+/ZrO_2 -3-550), se observa partículas semiesféricas cristalinas, con un promedio de partícula de 250 nm. Figura 18.

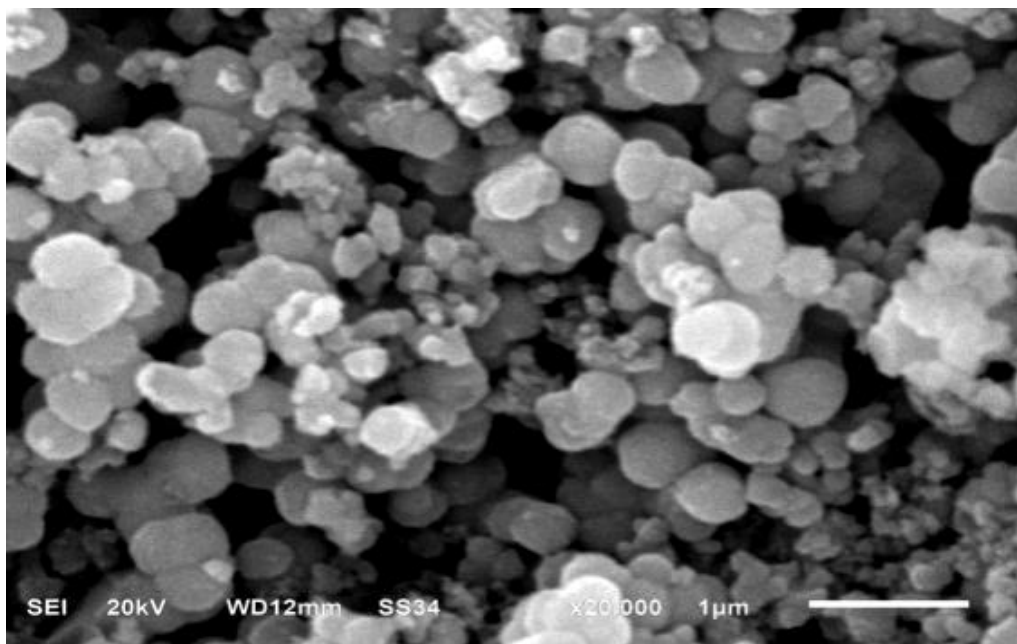


Figura 18. Micrografía de nanomaterial de Li^+/ZrO_2 -3-550.

Por lo que podemos establecer que el tamaño promedio de partícula de los nanomateriales disminuye al dopar con litio el ZrO_2 a 70°C y se incrementa con el aumento de la temperatura. Así también de acuerdo a la clasificación avalada por el país de Estados Unidos de Norte América, no se obtuvieron nanomateriales de ZrO_2 -70

y Li^+/ZrO_2 -70. Esto se debió a la forma de extracción del solvente en la solución de gel de ZrO_2 , obteniéndose xerogeles.

10.3.1 Espectrómetro de energía dispersiva (EDS).

Los resultados por SEM-DES muestran de forma semicuantitativa el porcentaje de cada elemento (átomo) presente en los nanomateriales sintetizados (ZrO_2 -70, Li^+/ZrO_2 -3-70) y tratados térmicamente a 550°C. La presencia de carbono en algunas de las muestras se debe a la preparación de las mismas para el estudio por SEM-DES, en donde se necesitó fijar cada muestra a una cinta de carbón.

El nanoreservorio de ZrO_2 -70, presenta un 55.90% en masa de circonio respecto a un 18.18% en masa de oxígeno, proponiendo la fórmula mínima $\text{ZrO}_{3.8}$. Esta fórmula respecto a la fórmula teórica del ZrO_2 nos indica que en el nanomaterial de ZrO_2 se tiene casi el doble de átomos de oxígeno. Se especula que el doble de oxígenos presentes en la fórmula empírica es por que el nanomaterial se encuentra hidratado: $[\text{ZrO}_2]\text{—OH}$. Tabla número 2.

Elemento	Porcentaje en masa	Porcentaje en átomos
Circonio (Zr)	55.90	18.18
Oxígeno (O)	44.10	81.82
Total	100	

Tabla 2. SEM-DES del nanocatalizador ZrO_2 -70°C.

A 550°C, el porcentaje en masa de circonio es de 60.91% respecto al porcentaje de oxígeno, de un 39.09%. Tabla 3.

Elemento	Porcentaje en masa	Porcentaje en átomos
Circonio (Zr)	60.91	21.46
Oxígeno (O)	39.09	78.54
Total	100	

Tabla 3. SEM-DES del nanocatalizador ZrO_2 -550°C.

10.4 Plasma inductivamente acoplado (ICP).

En los nanomateriales dopados con iones litio al 3%, a 70°C y 550°C, no se pudo determinar el porcentaje de litio en la malla del ZrO_2 por este método (EDS). Por lo tanto, se realizó la técnica de plasma inductivamente acoplado (ICP). Los resultados del porcentaje de litio se muestran en la tabla 4.

Nanomaterial	Porcentaje en masa
Li ⁺ /ZrO ₂ -3-70	3.022
Li ⁺ /ZrO ₂ -3-550	3.520

Tabla 4. ICP de los nanocatalizadores de Li⁺/ZrO₂-3-70 y Li⁺/ZrO₂-3-550.

10.5 Estudio de las Propiedades Ácido-Base del Nanocatalizador de Li⁺/ZrO₂-3-550 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 CO₂ y las posibles especies superficiales 2(bicarbonatos y carbonatos), se presentan en la tabla 5.

Nanocatalizador	Adsorción de CO ₂ por FTIR (cm ⁻¹)					
	Modo de vibración					
	V ₁	V ₂	V ₃	V ₄	V ₅	V ₆
Li ⁺ /ZrO ₂ -3-400	1614	1531	1390	1374	1269	1091

Tabla 5. Bandas de infrarrojo de asignaciones CO₂ y especies carbonato.

Los espectros de adsorción de CO₂ de IR de los nanocatalizadores Li⁺/ZrO₂-3-550 se muestran en la figura 19.

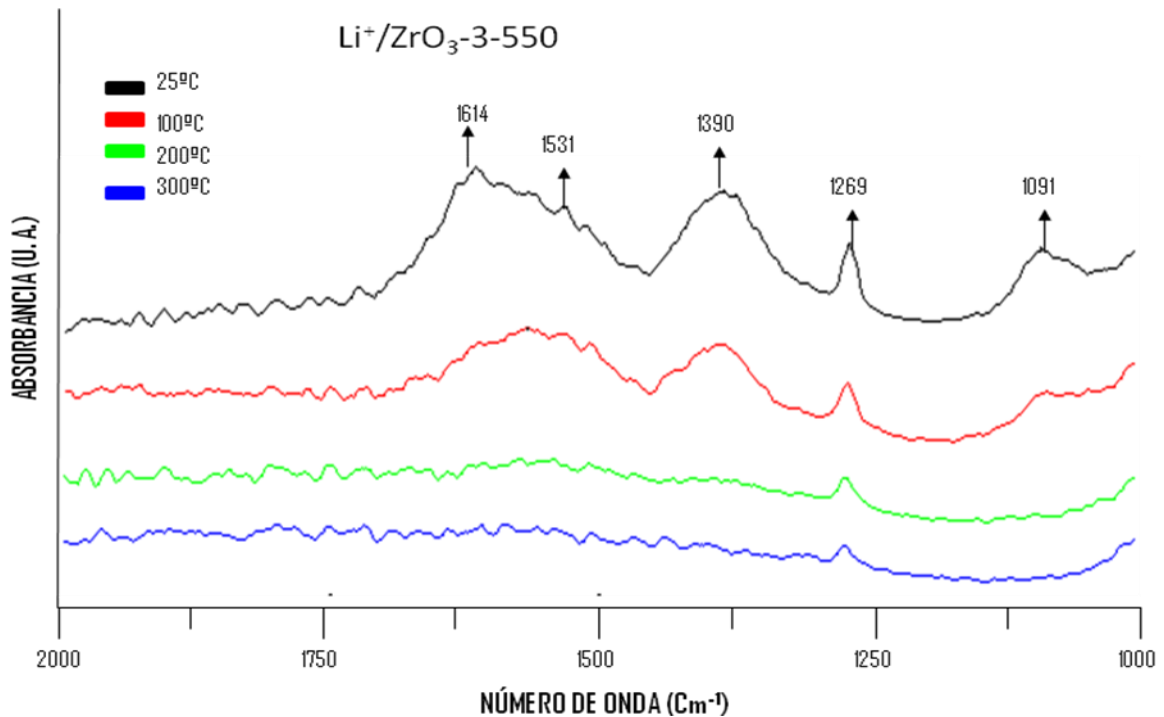


Figura 19. Espectros de absorción de CO₂ de FTIR de Li⁺/ZrO₂-3-550.

De acuerdo a la clasificación de Knözinger (46, 47) y lo reportado en la literatura (47, 48), las bandas absorción de los nanocatalizadores de Li^+/ZrO_2 -3-550 en la región de 1614 cm^{-1} se ubican los modos de vibración del carbonato bidentado. Hacia 1390 cm^{-1} se encuentra la banda de absorción correspondiente al ión carbonato bidentado asimétrico. En 1269 cm^{-1} se ubica el modo de vibración (ν_{OH}) el cual se deben a especies hidrocarbonatos, los cuales son formados por la adsorción del CO_2 sobre grupos básicos hidroxilo, 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, (49-51), de acuerdo a la figura 20.

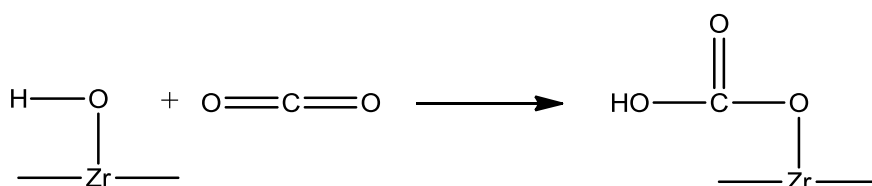


Figura 20. Propuesta de la interacción del carbonato con el nanocatalizador de ZrO_2 .

La formación de hidrocarbonatos sobre la superficie del ZrO_2 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, (49-51). Las bandas de vibración en 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 (46-51).

10.6 Estudio de Actividad Catalítica.

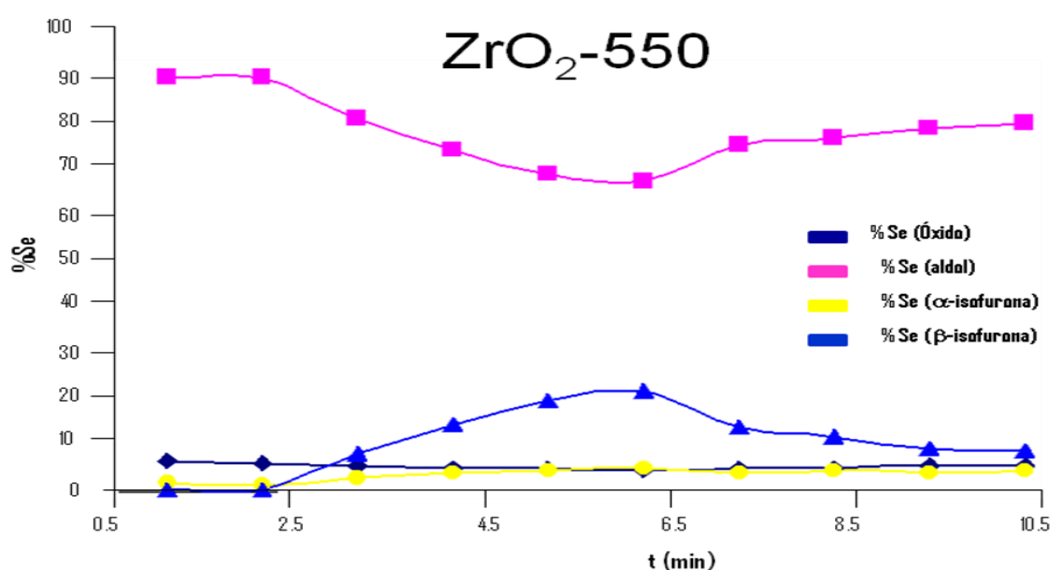


Figura 21. Porcentaje de selectividad de los Nanomateriales de ZrO_2 -550 en la reacción de aldolización.

El nanomaterial de ZrO₂-550 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 Li⁺ a los nanomateriales de ZrO₂-550, 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 22.

2

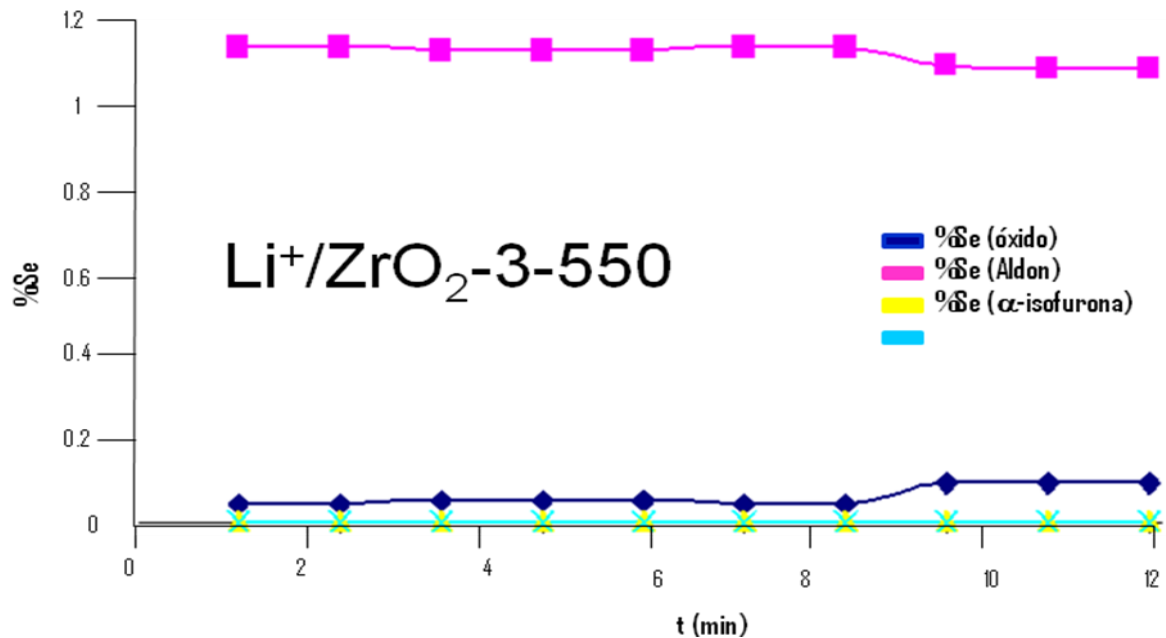


Figura 22. Porcentaje de selectividad de los Nanomateriales de Li⁺/ZrO₂-3-550 en la reacción de aldolización.

En la tabla 6, se muestran los resultados en la reacción de aldolización con acetona de los materiales de ZrO₂-550 y Li⁺/ZrO₂-3-550.

Catalizador	Se acetona %	Se Ox. Mesetilo %	Se Aldol %	Se α -Isotur. %	Se β -Isotur. %	V _r . x10 ⁶ (mol/g s)
ZrO ₂ -550	91.95	0.41	6.49	0.18	0.03	6.5893
Li ⁺ /ZrO ₂ -3-550	97.03	0.06	1.9	----	----	1.8165

Tabla 6. Porcentajes de productos de la reacciones de aldolización.

Por lo que se estipula que se aumentó el carácter básico de los Nanomateriales de ZrO_2-550 al doparlo con iones de litio (Li^+) 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.

XI. CONCLUSIONES

1. Se obtuvieron materiales de ZrO_2 -70, ZrO_2 -550. Así como los materiales de Li^+/ZrO_2 -3-70 y Li^+/ZrO_2 -3-550, por la técnica de sol-gel.
2. Se incrementaron las propiedades básicas del óxido de circonio, al dopar el material de ZrO_2 con iones de litio (Li^+) de acuerdo al estudio por Adsorción de CO_2 por FTIR y a la reacción de aldolización de acetona.
3. Los materiales ZrO_2 -70 y Li^+/ZrO_2 -3-70 se deshidroxilan al aumentar la temperatura hasta una alta contracción de la red estructural de los materiales, evidenciándose la forma cristalina tetragonal del ZrO_2 -70.
4. Las bandas de vibraciones de tipo alargamiento y de flexión se desplazan hacia regiones de alta y la intensidad de las bandas disminuye al aumentar la temperatura de 70°C hasta 550°C , debido a la deshidroxilación del material.
5. La impureza de los iones de litio tienden a desplazar las bandas de los espectros de FTIR hacia regiones de alta energía.
6. Los materiales a 70°C (ZrO_2 -70 y Li^+/ZrO_2 -70) son amorfos. Sin embargo; el material dopado con iones litio a 70°C , tiende a ser cristalino.
7. Se estabiliza la fase cristalina tetragonal para los materiales del ZrO_2 a 550°C y los dopados con iones litio al 3% a 550°C .
8. Se observa la evolución de la fase cristalina monoclinica del ZrO_2 para los materiales tratados térmicamente a 550°C .
9. Los material de ZrO_2 -550 y Li^+/ZrO_2 -550 son selectivos hacia el aldol en un 6.49% y 1.9% respectivamente. Dando un mayor porcentaje de selectividad hacia el aldol con el material sin dopar por que posiblemente sea más básico que con el material dopado con iones litio.

10. Se propone el estudio de cuantificación de la fuerza del carácter básico que presentan los nanocatalizadores ZrO_2 -550 y Li^+/ZrO_2 -3-550 por métodos de TPD (temperatura programada de desorción) y TPR (temperatura programada de reducción).

11. Se propone realizar más estudios para corroborar los resultados obtenidos con las diferentes técnicas empleadas.

XII. BIBLIOGRAFÍA

1. (<http://www.investigacionyciencia.es/investigacion-y-ciencia/numeros/2003/4/catlisis-3805>)
2. (Screiber, W. L., Scharpf, Jr., L. G., Katz, I., *CHEMTECH*, **1997**, 58.-- Kraft, P., Bajgrowicz, J. A., Denis, C., Fráter, G., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2000**, 39, 2980.).
3. (M. Ziolek, J. Kujawa, J. Czyzniewska, Y. Nowak, A. Aboulayt, O. Saur, J. C. Lavalley, *Appl. Catal.* **1998**, 177, 109.-- F. Audry, P. E. Hoggan, J. Saussey, J. C. Lavalley, H. Lauron-Pernot and M. Le Govic, *J. Catal.* **1997**, 168-471.-- A. Raymond and Y. Ko Edmond, *J. Catal.* **1997**, 171-191.-- G. K. Chuah, S. Jaenicke, *Appl. Catal.* **1997**, 163-261)
4. Alonso, J. A. y Rubio. Nanotubos de carbono. Nuevos sensores químicos. (1 micrómetro) y la escala atómica/molecular (alrededor de 0.2 nanómetros). *Revista Investigación y Ciencia*, **2001**, 295.
5. M. Muzibur Rahman. Nanomaterials, *Intech*. **2011**.
6. J. Ru Gong, Graphene - Synthesis, Characterization, Properties and Applications **2001**.
7. C. J. Brinker, G. W. Scherer, "Sol-Gel Science". *Academic Press*, Boston USA. **1990**.
8. T. Hashimoto . T. Yamada and T. Yoco. *J. Appl. Phy* . **1996**, 3184.
9. M. Robles Escamilla, *Síntesis y Caracterización de Nanoreservorios de ZrO₂ con Extracto de Estevia Rabaudiana, Sol-gel*, Depto. De Química General. Facultad de Ciencias Químicas, BUAP, **2010**.
10. E. Sánchez, "Síntesis y Caracterización de los Catalizadores de TiO₂ y Pt/TiO₂", Tesis de Maestría, UAM-I, Depto. de Catálisis, **1992**.
11. D. Ward, E. Y. Ko, *Chem. Mat.* **1993**, 5, 956.—T. López, J. Navarrete, R. Gómez, O. Novaro, F. Figueras, H. Armendaris, *Appl. Catal. A.* **1995**, 125-217.—R. Suyama, T. Ashida, S. Kume, *J. Am. Ceram. Soc.* **1985**, 68, c-134.

12. M. J. Torralvo, M. A. Alario, J. Soria, *J. Catal.* **1984**, *86*, 473.—G. T. Mamott, P. Barnes, S. E. Tarling, S. L. Jones, C. J. Norman, *J. Mat. Sci.* **1991**, *26*, 4054.—D. R. Acosta, O. Novaro, T. López, R. Gómez, *J. Mat. Res.* **1995**, *10*, 1397.
13. G. Glimblett, A. A. Rahman, K. S. W. Sing, *J. Chem Tech. Biotechnol.* **1980**, *30*, 51.
14. Suyama R, Toshifumi A., Y. Kume, S., "Synthesis of the orthorhombic phases of ZrO₂", *Comm. Am. Ceram. Soc.* **1996**, *67*, 314.
15. T. Mitsuhashi, M. Ichihara and U. Tatsuke, *J. Am. Ceram. Soc.* **1974**, *57*, 2, 97.—A. N. Cormack and S. C. Parker, *J. Am. Ceram. Soc.* **1990**, *73*, 11, 3220.
16. Guevara, J. Luis, Quijada, Raul, Saavedra, Pilar *et al.* "Estudio de la polimerización de propeno utilizando diferentes catalizadores metalocenos". *Bol. Soc. Chil. Quím.* [online]. **2002**, *vol.47*, *no.2*, p.81-90.
17. R. H. Nielsen, J. H. Schlewitz, H. Nielsen, in: M. Grayson, D. Eckroth (Eds.), *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, New York **1984**, *vol. 24*, 3rd de Wiley.—Frank Albert Cotton, Geoffrey Wilkinson, *Química Inorgánica Avanzada*, **1981**, Limusa Wiley.
18. R. H. Nielsen, J. H. Schlewitz, H. Nielsen, in: M. Grayson, D. Eckroth (Eds.), *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, New York **1984**, *vol. 24*, 3rd de Wiley.—Frank Albert Cotton, Geoffrey Wilkinson, *Química Inorgánica Avanzada*, **1981**, Limusa Wiley.
19. A . Z. Khan and E. Ruckenstein, *J. Catal.* **1993**, 139-304.—P. Reyer-Didier and H. Werke, *Ind Ceram.* **1989**, *839*, 449.
20. Water S. Postula, Zhentao Feng, C. V. Philip, Aydin Akgerman, Rayford G. Anthony, Convesion of Synthesis Gas to Isobutylene over ZrO₂ based catalysts", *J. of Catal.* **1994**, *145*, 126.
21. Z. Feng, W. S. Postula, C. Erkey, C. V. Philip, R. G. Anthony, "Selective formation of isobutane and isobutene from synthesis gas over ZrO₂ catalysts prepared by a modified sol-gel method", *J. of Catal.* **1994**, *148*, 84.

22. K. Saiprasad Rao, H. Ramakrishna, G. Murali, "Catalytic functionalities of WS_2/ZrO_2 ", *J. of Catal.* **1992**, 133-146.
23. k. J. Yoon, S. W. Seo, *Appl. Catal*, **1997**, (A), 161.—K. Nagaoka, T. Karasuda and K-I Aika, *J. Catal.* **1999**, 181, 160.
24. Stevens, R., "Zirconia and zirconia ceramics", *Magnesium Elektron publication*, **1986**, No. 113, 56.
25. M. Inoue, H. Kominami and T. Inui, *Appl. Catal.* **1993**, A 97, L-25.
26. R. H. Nielsen, J. H. Schlewitz, H. Nielsen, in: M. Grayson, D. Eckroth (Eds.), *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, New York **1984**, vol. 24, 3rd de Wiley.--Frank Albert Cotton, Geoffrey Wilkinson, *Química Inorgánica Avanzada*, **1981**, Limusa Wiley.
27. S. E. Paje and J. Llopis, *Appl. Phys. A*, 59, 569 (1994).
28. Stevens, R., "Zirconia and zirconia ceramics", *Magnesium Elektron publication*. **1986** No. 113, 56.
29. R. T. Morrison and R. N. Boyd, *Química Orgánica*, **1985**, 2° Edición, Fondo Educativo Interamericano, S. A. De C. V. pag. 859.-- R. J. Fessenden and J. S. Fessenden, *Química Orgánica*, **1980**, Wadsworth International Iberoamérica, Belmont, pag. 686.
30. <http://www.patologiasconstruccion.net/2012/12/la-microscopia-electronica-de-barrido-sem-i-concepto-y-usos/>
31. Gracia, F., Holgado, J. P., Caballero, A., Gonzalez-Elipe, A. R., *J. Phys. Chem. B.* **2004**, 108 (45), 17466-17476.
32. R. T. Yang, J. P. Chen, E. S. Kikkinides, and L. S. Cheng, J. E. Cichanowicz, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1992**, 31, 1440-1445.
33. Rodriguez, J., Gómez, M., Lindquist, S. —E., Granqvist, C. G. *Thin Solid Films*, **2000**, 360, 250. — Ohno, T., Sarukawa, M. *J. Phys. Chem.* **2001**, B 105, 2417-2420.

34. K. Siegbahn, Ed., *Alpha-Beta and Gamma-Ray Spectroscopy*, North-Holland Publ., Amsterdam.
35. Hino, M.; Arata, K. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 315.
36. Camplo, J. M.; Chiment, M. S.; Martinas, J. M., *Appl. Catal A:Gen.* **1982**, 3, 315.
37. Ob. Cit. Gregg y Singg. pp 287.
38. Hastrom, C. Nordling and K. Z. Siegbahn, *Phys.* **1964**, 178, 433.
39. Izumi, Y.; Urabe, K.; Onaka, M. *Zeolite, Clay and Heteropoliacids in Organic. Reaction Kodansha/VCH*, **1992**, Tokyo.
40. Izumi, Y.; Hasebe, R.; Urabe, K. *J. Catal.* **1983**, 84, 402.
41. Rocchiccioli-Delcheff, C; Amirouche, M.; Herve, G.; Fournier, M.; Che, M.; Tatibout.
42. Barton, D. G.; Shtein, M.; Wilson, R. D.; Soled, S. L.; Iglesia, E. *J. Phys. Chem. B.*
43. Damyyanova, S.; Fierro, J. L. G. *Appl. Catal. A: Gen.* **1996**, 144, 59.
44. Edwards, J. C.; Thiel, C.; Benac, B.; Knifton, J. F. *Catal. Lett.* **1998**, 51, 77.
45. Okuhara, T.; Nishimura, T.; Watanabe, H.; Misono, M. *J. Mol. Catal.* 1992, 74, 247.
46. E. Sánchez "Síntesis y Caracterización de los catalizadores de TiO_2 y Pt/TiO_2 ", **2000**, Tesis de Doctorado.
47. M.I. Zaki, M. A. Hasan and L. Pasupulety, *Langmuir*, **2001**, 17, 768.
48. J. Kondo, H. Abe, Y. Sakata, K. Maruya, K. Domen, T. Onishi, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1988**, 1, 84.
49. M. Bensitel, V. Moravek, J. Lamotte, O. Sauer, J-C. Lavalley, *Spectrochem. Acta* **1987** 43A, 1487.

50. Hino, M., Arata, K. *J. Chem. Soc., Chem. Commun*, **1979**, 1148.

51. Larsen, G.; Loreto, F.; Nasity, M.; Petkovu, Shobe, D. S. *J. Catal*, **1996**,164-246.