

15
2ej



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

**“CATALIZADOR ORTOVANADATO DE
PLATA: SINTESIS Y CARACTERIZACION”**

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
Q U I M I C O
P R E S E N T A :
SAMUEL GOVEA SAYAVEDRA

MEXICO, D. F.

1987



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

I N D I C E

OBJETIVO	1
CAPITULO I: ANTECEDENTES	2
- Soportes de Catalizadores. Técnicas de Preparación.	2
- Síntesis de Ortovanadato de plata.	7
- Técnicas de caracterización física de catalizadores.	11
CAPITULO II: PARTE EXPERIMENTAL	14
- Equipo Utilizado. Reactivos.	14
- Síntesis.	15
CAPITULO III: RESULTADOS	24
- Catalizador Comercial.	24
- Síntesis de Ag_3VO_4/TiO_2 . (Con tratamiento térmico)	30
- Estudio de TiO_2 y mezclas simples.	40
- Síntesis de Ag_3VO_4 en NH_4OH .	42
- Síntesis de Ag_3VO_4 (Ebeling y Malter).	47
- Estudio de ZrO_2 y mezclas simples.	48
- Síntesis de Ag_3VO_4/ZrO_2 recuperado.	52
- Síntesis de Ag_3VO_4/ZrO_2 no recuperado. (Con tratamiento térmico)	54
- Síntesis de Ag_3VO_4/ZrO_2 [Ebeling y Malter].	63
- Síntesis de Ag_3VO_4/ZrO_2 [Ebeling y Malter] con tratamiento térmico.	65
- Síntesis de Ag_3VO_4/ZrO_2 (en NH_4OH) en condiciones citadas por Ebeling y Malter.	72
- Análisis por Espectroscopía de Absorción Atómica.	73
CAPITULO IV: DISCUSION DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES	74
BIBLIOGRAFIA	82
GLOSARIO	84

OBJETIVO

El ortovanadato de plata [nombre comercial] del catalizador (Coleman Instruments): Silver Vanadate) es usado en el tubo de combustión del Microanalizador de Elementos (C, H, N) Perkin-Elmer Modelo 240. (1, 2) Se emplea para absorber azufre, flúor (en pequeñas cantidades) y otros halógenos, además de favorecer la reacción de combustión. La absorción de los elementos mencionados es importante ya que éstos interfieren en la detección del Carbono e Hidrógeno.

El objetivo del presente trabajo es la síntesis y caracterización de este catalizador.

CAPITULO I: ANTECEDENTES

- SOPORTES DE CATALIZADORES. (3)

Existen numerosas ventajas en depositar metales catalíticamente activos en un soporte tal como alúmina, carbón o sílice. El metal puede dispersarse altamente, tal vez como cristalitas a través del sistema de poros del soporte. Como resultado, se produce una gran superficie metálica activa relativa al peso del metal usado, lo que es especialmente ventajoso con metales preciosos si estos no se recuperan. Un catalizador metálico soportado en una forma adecuada (pastilla, gránulo u otra forma física), permite el flujo de gases a través del reactor y luego la difusión de los reactivos a través de los poros del metal activo. El soporte puede mejorar también la disipación del calor de reacción, retardar el sinterizado de los cristalitas del metal (con la resultante pérdida de superficie activa), e incrementar la resistencia al envenenamiento. Por tales razones, los catalizadores metálicos soportados son ampliamente usados en procesos químicos. Debe reconocerse que el "soporte" también puede tener un papel catalítico que desempeñar.

Existe un interés creciente en el uso de catalizadores metálicos soportados para estudios básicos de las propiedades adsorptivas y catalíticas de los metales. Se reportan estudios individuales de mecanismos y cinética, usando varias combinaciones metal/soporte, así como estudios de adsorción usando espectroscopía infrarroja. También se han hecho esfuerzos considerables en los últimos años para resolver algunos problemas especiales que surgen con esta forma de catalizador metálico, por ejemplo, efectos de soporte y tamaño de cristallito.

El término "efecto del tamaño de cristalito" se usa frecuentemente para describir cambios en la actividad catalítica por unidad de área de superficie metálica conforme se varía el tamaño del cristalito. Los modelos que representan cristallitos de diferente tamaño indican diferencia en el número relativo de varios tipos de sitios de adsorción, y la especificidad de los sitios en quimisorción es aparente a partir de estudios de FEM y LEED. Puede cambiarse el arreglo de los átomos de la superficie del metal por otros métodos, por ejemplo, por tratamiento térmico, y otra vez, una reacción catalítica dada puede ser "sensible a la estructura" o "éxigente" en oposición a "insensible a la estructura" o "fácil". La naturaleza y características físicas del soporte también pueden modificar la actividad específica y selectividad. La localización del metal en el soporte ha sido estudiada con respecto al envenenamiento del catalizador y el control de difusión de la rapidez de reacción.

Son posibles muchas combinaciones de metal y soporte y pueden prepararse catalizadores por diferentes técnicas, por ejemplo impregnación, adsorción de una solución, coprecipitación. Aun cuando se hayan fijado los materiales y método de preparación, la actividad catalítica puede ser aún muy sensible a detalles del procedimiento, por ejemplo fuerza de la solución, tiempo de contacto, lavado, método de reducción. Aún más, la descripción de la preparación del catalizador puede incluir anotaciones de que se requiere algún tratamiento activante o adición de un promotor.

- Elección del soporte.

- Forma física. Una consideración del proceso catalítico sugiere la forma física más adecuada. Los soportes granulares o en forma de pastilla (cilindros preformados y esferas) son comunes en reactores grandes empacados que involucran reacciones en fase vapor. La forma de pastilla y las dimensiones, determinan el empaque, flujo y características de transferencia de calor.

-Área superficial. Es usual hacer una distinción entre soportes de área pequeña y grande, y mientras que los soportes de área pequeña son más bien catalíticamente inertes, los soportes con áreas superficiales grandes pueden llegar a involucrarse en el proceso catalizado. Ejemplos de soportes de área pequeña incluyen carburo de silicio, alúminas y sílices fundidos, mulita sintética, y materiales naturales como berilo y piedra pómez. Los materiales de área superficial pequeña pueden ser virtualmente no porosos, consistiendo de partículas discretas pequeñas, o pueden tener una estructura porosa corriente. Son útiles para soportar materiales activos en una situación (por ejemplo oxidación parcial) en donde una reacción posterior, debida a difusión lenta a través de una estructura porosa bien desarrollada es indeseable. Los problemas de uso incluyen adherencia metálica y desarrollo de actividad por degradación.

-Porosidad. Cuando la rapidez de reacción se vuelve comparable con la rapidez de difusión de los reactivos o productos dentro del sistema de poros, la actividad catalítica y la selectividad se modifican debido a cambios en la estructura de poros.

-Propiedades adsorptivas. Aquí se hace una distinción entre área superficial y la capacidad de una unidad de área para adsorber sales metálicas, productos reactivos, etc. Las propiedades adsorptivas son frecuentemente fundamentales para determinar el grado en el cual el metal se dispersa y la uniformidad de su distribución sobre el soporte.

-Resistencia térmica. El colapso de la estructura de poro cuando se calienta el catalizador, encapsulando así al metal, es obviamente indeseable y es por eso que la estabilidad térmica es una característica esencial del soporte. Los procesos de transporte superficial se vuelven apreciables a $\approx 0.3T_f$, donde T_f es la temperatura de fusión y el valor de $0.3T_f$ es una guía a la estabilidad relativa del

área superficial grande en un soporte dado. La sinterización puede hacerse difícil por la adición de estabilizadores, por ejemplo, pequeñas cantidades de materiales térmicamente resistentes distribuidos entre las partículas del soporte para minimizar el contacto.

- Estabilidad Química. La posibilidad de una reacción química entre el soporte y su ambiente durante su uso requiere consideración. Obviamente, una oxidación en fase gaseosa a alta temperatura, requiere el uso de un soporte que no sea consumido, y un óxido que no debe reducirse.

- Participación Reactiva. El soporte no debe catalizar reacciones no deseadas, pero esto no siempre es predecible o fácilmente probable. No puede asumirse que -- porque el soporte es en sí inerte, permanecerá así después de que se añada el metal.

- Misceláneos. De acuerdo a los puntos anteriores, no es sorprendente que pueda a veces atribuirse irreproducibilidad del desempeño del catalizador a la variación en el material soporte; los materiales que ocurren en la naturaleza presentan problemas con respecto al control de calidad. Un problema relacionado es el control del contenido de impurezas del soporte. Las propiedades mecánicas (resistencia a molienda, capacidad de formar pastillas) de los materiales soporte también son consideraciones. Varios soportes pueden dar lugar a problemas de manejo, riesgos a la salud por ejemplo.

Parece útil hacer una distinción entre el efecto del soporte sobre la actividad específica o selectividad de los cristallitos metálicos y participación secundaria del soporte (efectos de poro y tamaño de partícula, catálisis de uno o mas pasos de reacción, adsorción de venenos, variación en dispersión metálica o localización metálica).

- Métodos de preparación. Cuando un soporte poroso de catalizador se añade a una solución agitada que contiene el compuesto metálico activo, fuerzas capilares de tal vez cientos de atmósferas atraen al líquido dentro de los poros. El componente activo puede ser adsorbido en las paredes del poro, y el método se denomina adsorción de una solución y a veces, intercambio iónico. Aquí el volumen de solución usado será mayor que el volumen de poro del soporte. En otras preparaciones, en donde la adsorción es pequeña, el catalizador se produce secando el soporte mojado con una solución del componente activo, usándose entonces el término impregnación. La distinción entre estos dos métodos no siempre es clara y de hecho, se emplea ampliamente el último término para varios métodos de preparación.

Después de contactar el soporte con un compuesto metálico en solución, se contempla una etapa de reducción, mientras que en algunos métodos de deposición, pueden depositarse sales de metales sobre el soporte. Una vez más, la terminología exacta no es posible; puede usarse precipitación en donde la adición de un reactivo disminuye la solubilidad de manera que un compuesto metálico se deposite sobre el soporte. En el método de coprecipitación, la adición de un reactivo precipitante provoca la formación de una mezcla de compuesto metálico y soporte, ambos en solución previamente.

SINTESIS DE ORTOVANADATO DE PLATA.
RELACION HISTORICA.

-1930. Britton y Robinson. (4)

Britton y Robinson reportan que el vanadato 3:1, $3Ag_2O, V_2O_5$ (ortovanadato de plata) fue preparado por Roscoe (5) de la sal correspondiente de sodio por metátesis. Ellos realizan la síntesis mezclando soluciones de nitrato de plata y de vanadato de sodio 3:1, preparado por disolución de vanadio en solución de hidróxido de sodio a ebullición. Obtienen un precipitado rojo-naranja intenso con la fórmula empírica Ag_3VO_4 .



Señalan además que la composición del precipitado es independiente de la razón de nitrato de plata y vanadato de sodio que reaccionan. Esto fue demostrado mezclándolos en razones respectivas 1, 2 y 4 moles de nitrato de plata a 2 moles de vanadato de sodio 3:1. Sin embargo, el carácter del precipitado varía ya que solo se puede obtener un precipitado floculento fácilmente filtrable manteniendo un exceso de nitrato de plata. Estos análisis se refieren a precipitaciones llevadas a cabo en frío, pero aún el precipitado obtenido a partir de una solución a ebullición no se asentará a menos que el nitrato de plata esté en exceso. La media de cuatro análisis del ortovanadato de plata dieron 79.36% Ag_2O (79.26% calculado) y 20.81% V_2O_5 (20.74% calculado).

Britton y Robinson publican en un trabajo posterior (6), en el que realizaron estudios de reacciones de los vanadatos de sodio con otros metales, una nota en la estimación de vanadio como los vanadatos de plata.

Se reporta que Moser y Brandl (7) describen un método con el que el vanadio puede determinarse con precisión como Ag_3VO_4 si se establecen condiciones necesarias añadiendo NaOAc y un poco de NH_3 concentrado (3g y 0.5cc respectivamente, para 200cc de solución neutra que contenga 0.2g de V_2O_5) antes de añadir $AgNO_3$, y luego hirviendo durante 30 minutos.

Además de hacer alcalina la solución, la concentración relativamente alta de NH_3 formaría complejos plata-amina y así tendería a mantener la concentración de Ag baja, y esto tendería a su vez a disolver algo de Ag del vanadato precipitado.

Britton y Robinson han mostrado que la adición de Na_3VO_4 acuoso a AgNO_3 acuoso resulta en la precipitación de Ag_3VO_4 . Esta sal es la más insoluble de los vanadatos de plata y parece que sería la más adecuada para propósitos analíticos.

- 1941. Guiter. (8)

En su contribución al estudio de los vanadatos, Guiter obtiene el vanadato de plata por adición de una solución normal de AgNO_3 a una solución de Na_3VO_4 o de $(\text{NH}_4)_3\text{VO}_4$ donde el pH se modificó por adiciones de amoníaco o ácido nítrico (y de ácido acético en el caso de la plata). El intervalo de pH favorable fue de 1 a 7 para la plata. El vanadio precipitó totalmente en su forma de vanadato de plata entre los valores de pH de 1.6 y 7. Se obtuvieron cuatro vanadatos de plata: el ortovanadato de plata $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{Ag}_2\text{O}$; el pirovanadato, $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{Ag}_2\text{O}$; el metavanadato, $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{Ag}_2\text{O}$; el bivanadato $2\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{Ag}_2\text{O}$.

- 1949. Ingram. (9)

Reporta el uso de los vanadatos de plata como absorbentes para dióxido de azufre. Utilizó la misma técnica de Britton y Robinson para sintetizarlos. Reporta además que solo pueden formarse los orto, piro y metavanadatos. Sin embargo, un vanadato particular podía convertirse a otro variando las proporciones de los reactivos usados y, en general, se obtenían, por tanto, mezclas. La ebullición o envejecimiento también afectaba la composición de los precipitados.

- 1963. Ebeling y Malter. (10)

Los autores reportan la síntesis del ortovanadato de plata soportado en óxido de zirconio (para su uso en el microanalizador de elementos). El procedimiento de preparación que utilizaron es el siguiente:

Disolver 18g de pentóxido de vanadio en 500ml de solución de hidróxido de sodio 2N y diluir a 1 litro. Añadir lentamente solución saturada de nitrato de plata con agitación constante para precipitar el vanadato de plata. Llevar lentamente la solución a ebullición durante 2 minutos. (Lleva aproximadamente 20 minutos llevar la solución y precipitado a ebullición). Filtrar, usando un filtro de vidrio sinterizado, el precipitado y lavar varias veces con agua destilada; secar en una estufa a 100°C.

Mezclar el vanadato de plata con tres veces su peso de óxido de zirconio al 95% y humedecer la mezcla con agua destilada. Filtrar el exceso de agua y extraer la pasta a través de una malla #12 y secar a 100°C. Cuando el producto esté seco, removerlo de la malla e introducir a la mufla a 800°C durante 3 horas.

Ebeling y Malter señalan que usando una cantidad controlada de hidróxido de sodio para disolver el pentóxido de vanadio y añadiendo solución de nitrato de plata hasta que no se note precipitación adicional, se encuentran presentes óxido y vanadato de plata en el producto terminado, siendo esta mezcla lo que los autores sienten es la clave de la elevada capacidad y tenacidad del material. El óxido de zirconio se usa para dar una base al material para producir una forma de pastilla.

Se cree que una reacción química tal como la formación de una sal doble, sulfato vanadato de plata, o el haluro correspondiente, explica mejor la reacción. Esto podría explicar el cambio de color observado cuando se analizan compuestos que contienen azufre. Se han analizado varios compuestos que contienen flúor usando un tubo empacado con vanadato de plata, con resultados igualmente buenos. No se agregaron reactivos adicionales para retener el flúor.

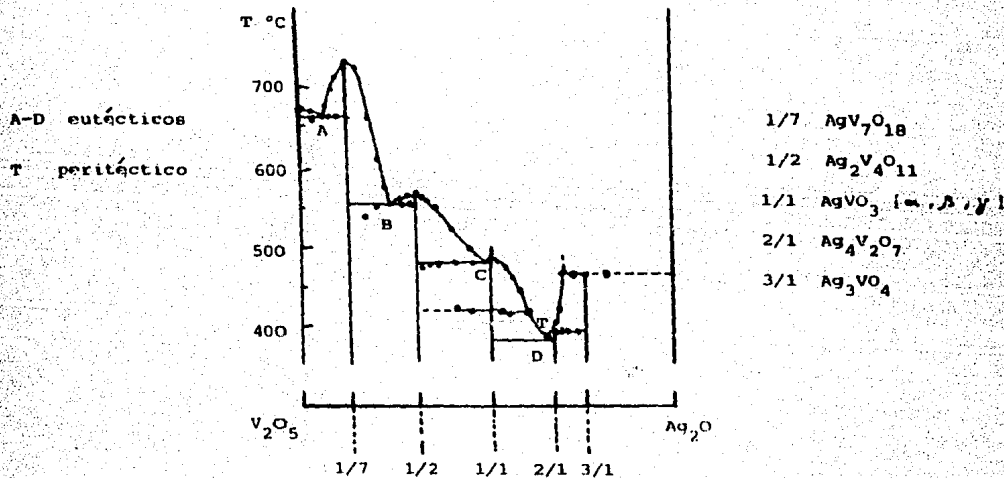
CAPACIDAD: Una carga de 4g es suficiente para cuarenta o más análisis de tamaño promedio. El tamaño promedio de la muestra varía entre 5 a 10mg. La muestra puede contener azufre, halógenos, o ambos.

El vanadato de plata posee la ventaja única de señalar su saturación, o desactiva-

ción, con compuestos azufrados. Bajo calentamiento, la carga no reaccionada se torna verde olivo oscuro, mientras que la porción gastada permanece amarillo intenso. Esta diferencial de color está presente, pero no tan aparente, a temperatura ambiente. El cambio de color es entonces de un amarillo-verdoso a amarillo canario.

- 1966. Fleury y Kohlmüller.⁽¹¹⁾

Ellos estudiaron el sistema $\text{Ag}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5$. Las especies cristalinas encontradas fueron obtenidas por fusión mixta de los dos óxidos sólidos. Reportan el siguiente diagrama de fases:



Las especies fueron caracterizadas por sus espectros de Debye-Scherer (la información obtenida es la que actualmente se encuentra en los archivos de tarjetas ASTM). Las especies 1/1, 2/1 y 3/1 corresponden a sales conocidas preparadas por cristalización de las soluciones acuosas.

- TECNICAS DE CARACTERIZACIÓN FÍSICA DE CATALIZADORES.

La siguiente tabla presenta las principales técnicas de caracterización: (12)

- Adsorción de Gases
 - Area superficial
 - Distribución de Tamaño de Poro
 - Area Metálica
- Porosimetría de Mercurio
- Reducción Programada con Temperatura
- Calorimetría Diferencial de Barrido
- Espectroscopía Infrarroja
- Difracción de Rayos-X
- Fluorescencia de Rayos-X
- Microsonda
- Espectroscopía Electrónica para Análisis Químico
- Microscopía Electrónica de Transmisión
- Microscopía Electrónica de Barrido
- Caracterización Química de Grupos Funcionales

A continuación se menciona la interpretación de los datos obtenidos por la técnica de Difracción de Rayos-X en la caracterización de los productos obtenidos en las síntesis efectuadas en el presente trabajo: (13)

Si tan solo se desea la identificación de una muestra en polvo, se compara su patrón de difracción con diagramas de sustancias conocidas hasta que estos coincidan. Este método requiere que esté disponible una biblioteca de estándares. Alternativamente, se comparan los valores d calculados del diagrama de difracción de la sustancia desconocida con los valores d de más de 25,000 entradas, que están enlistadas en

tarjetas en el archivo de datos de Rayos-X de polvos (PDF). Está disponible un índice con el archivo. El esquema de catalogación usada para clasificar las distintas tarjetas enlista las tres reflexiones más intensas en la esquina superior izquierda de cada tarjeta. Las tarjetas están entonces arregladas en secuencia decreciente de valores d de las reflexiones más intensas, basado en 100 para la reflexión más intensa.

19-154												
d	3.25	3.75	4.50	4.50	Ag, W.							
$1/d^2$	100	100	60	60	Símbol Vanadato (V)							
Rad.	A				Felso	Dia.	d A	$1/d^2$	d A	$1/d^2$	d A	$1/d^2$
Card#	1/1, 1/1003						4.15	60	3.63	10		
Ref.	Finney and Schindler, Compl. rend. (France), 29C						4.20	10	3.56	60		
	423-77, Feb. 7, 1955						4.27	10	3.49	30		
Sys.					S.C.		3.54	100	3.48	30		
no	h	k	l	A	C		2.90	100	1.64	10		
o	β	γ	Z	D			2.79	10				
Ref.							2.75	100				
							2.61	30				
							2.54	60				
to	$D = \beta$				γ	Sgn	2.40	60				
2V							2.30	60				
Ref.	D				γ	Color	2.25	10				
							2.10	60				
							2.15	60				
							1.95	10				
							1.67	10				
							1.75	60				
							1.70	60				
							1.65	60				
							1.51	60				

Para usar el archivo para identificar una muestra que contiene un componente, se busca primero en el índice el valor d de la línea más intensa. Ya que probablemente existe más de una referencia que contenga el primer valor d , se buscan entonces los valores d de las siguientes dos líneas de mayor intensidad. Finalmente, se comparan las tarjetas involucradas. Se requiere que todos los valores en la tarjeta y en el patrón de difracción concuerden.

Si la muestra desconocida contiene una mezcla, cada componente debe identificarse individualmente. Esto se hace tratando la lista de valores d como si perteneciesen a un solo componente. Después de obtener una concordancia para un componente, se omiten todas las líneas del componente identificado para una consideración posterior. Se reasignan entonces intensidades relativas a las líneas restantes, ajustando la de mayor intensidad igual a 100 y repitiendo todo el procedimiento.

La reexaminación de las tarjetas en el archivo es un proceso continuo para eliminar errores y retirar deficiencias. Las tarjetas de reemplazo llevan una estrella en la esquina superior derecha.

La difracción de Rayos-X provee un método rápido y preciso para identificar fases cristalinas presentes en el material. A veces es el único método disponible -- para determinar cuáles de las posibles formas polimórficas de una sustancia están presentes - por ejemplo, carbón en grafito o en diamante. La diferenciación entre varios óxidos -tales como FeO , Fe_2O_3 y Fe_3O_4 o entre materiales presentes en mezclas tales como $\text{KBr} + \text{NaCl}$, $\text{KCl} + \text{NaBr}$, o todos los cuatro- se consigue fácilmente con la difracción de rayos-X, mientras que el análisis químico mostraría únicamente los iones presentes y no su estado actual de combinación.

CAPITULO II: PARTE EXPERIMENTAL

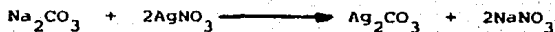
- EQUIPO UTILIZADO.

- Estufa de vacío Thelco Model 19
- Parrilla y agitador magnético Thermolyne Type 1000 Stir Plate
- Mufla (con control de temperatura en dial, lectura en dial)
- Mufla (con lectura de temperatura digital)
- Lindberg. Horno de Laboratorio Modelo 51848
- Balanza Analítica Sauter Typ 414
- Difractómetro de Rayos-X (para polvos) Philips PW 1050/25 Cu
- Espectrofotómetro de Absorción Atómica Varian Techtron AA6
- Microscopio Electrónico de Barrido JEOL-35CF
- Analisis Térmico Diferencial:
 - Dupont 990 Thermal Analyzer
 - Dupont Cell Base
 - Dupont DTA Cell 1600

- REACTIVOS.

- V_2O_5 Matheson Coleman & Bell. 99.5%
- ZrO_2 grado cerámico
- TiO_2 grado cerámico
- $AgNO_3$ Merck, 99.5%
- NH_4OH Merck
- Na_2CO_3 Merck, 99.5%
- NaOH granalla

- SINTESIS DE CARBONATO DE PLATA. (14)



$$\begin{array}{lcl} 1 \text{ mol Na}_2\text{CO}_3 & :: & 1.5 \text{ mol AgNO}_3 \\ 106.0 \text{ g Na}_2\text{CO}_3 & :: & 254.85 \text{ g AgNO}_3 \\ Y & :: & X \end{array}$$

$$X = 6.0000 \text{ g AgNO}_3$$

$$Y = 2.4956 \text{ g Na}_2\text{CO}_3$$

Se pusieron 6.0000g de nitrato de plata en 34.3 ml de agua destilada, y 2.4956g de carbonato de sodio en 16.7 ml de agua destilada.

Se obtuvo un producto en polvo, finamente dividido, color amarillo claro. Se secó el producto en estufa de vacío (15 inHg, T=80°C) durante dos horas. [El análisis por difracción de rayos-X mostró un producto cristalino con reflexiones pertenecientes únicamente a carbonato de plata].

Se obtuvieron 4.6975g de carbonato de plata, con un rendimiento de 78.29%.

- PREPARACION DE ORTOVANADATO DE PLATA SOPORTADO EN OXIDO DE TITANIO.

Aunque el análisis del catalizador comercial mostró la presencia de óxido de zirconio, se utilizó óxido de titanio como soporte (considerando su presentación y que es también térmicamente inerte).

Se colocaron 2.1720g de TiO_2 , en forma de pastillas cilíndricas, seguido de 0.2316 g de V_2O_5 y 1.2802 g de Ag_2CO_3 . Se añadió NH_4OH suficiente para disolver el

V_2O_5 . El carbonato de plata requirió un mayor volumen para ser disuelto. Se obtuvo primeramente una solución naranja, posteriormente una solución parda, y finalmente una solución negra.

Se evaporó a sequedad en aproximadamente una hora, con agitación periódica.

Ya evaporado el hidróxido de amonio, se observó un polvo que no impregnaba totalmente la pastilla de óxido de titanio.

Se secó el producto en una estufa de vacío ($P=15\text{inHg}$, $T=80^\circ\text{C}$), durante una hora. Posteriormente se sometió el producto a 200°C , 350°C y 900°C , 20 minutos en cada temperatura y pesando el producto después del tratamiento, en crisol a peso constante.

$$\begin{aligned} w_0 &= 12.0859 \text{ g} && + [w_1 = \text{peso de crisol} + \text{muestra}] \\ w_1 &= 12.0159 \text{ g} && [\text{peso del crisol } (w_c) = 10.5359 \text{ g}] \\ w_2 &= 12.0043 \text{ g} \dots \dots w_2' = 11.6472 \text{ g} \\ w_3 &= 11.6335 \text{ g} \end{aligned}$$

Procedimiento: A $T=200^\circ\text{C}$ se introdujo la muestra, se dejó estabilizar 20 minutos (se revisó el peso). Se subió la temperatura a una rapidez de $50^\circ\text{C}/20\text{min}$. A una temperatura de 350°C se pesó el crisol y se extrajo una muestra de 0.3571g para su análisis por Difracción de rayos-X. Se continuó incrementando la temperatura a la misma razón hasta $T=750^\circ\text{C}$. Después se elevó la temperatura hasta 850°C y se mantuvo durante 30 minutos. Posteriormente se elevó la temperatura hasta 900°C y se mantuvo durante 20 minutos, tomándose una segunda muestra.

Posteriormente se incrementó el intervalo de tiempo de 20 a 30 minutos, de la siguiente forma:

$$\begin{aligned} w_m &= 1.3970 \text{ g} && w_c = 7.6204 \text{ g} \\ &= \text{peso de muestra} && = \text{peso del crisol} \end{aligned}$$

Primera Corrida

$T_1 = 200^\circ\text{C}$, $w_1 = 8.9328\text{g}$
 $T_2 = 350^\circ\text{C}$, $w_2 = 8.9199\text{g}$
 $T_3 = 500^\circ\text{C}$, $w_3 = 8.9160\text{g}/\text{m} = 0.1910\text{g}$
 $T_4 = 700^\circ\text{C}$, $w_4 = 8.7200\text{g}$
 $T_5 = 800^\circ\text{C}$, $w_5 = 8.7163\text{g}/\text{m} = 0.3052\text{g}$
 $T_6 = 900^\circ\text{C}$, $w_6 = 8.4100\text{g}$

Segunda Corrida

$T_1 = 200^\circ\text{C}$, $w_1 = 12.1637\text{g}$
 $T_2 = 350^\circ\text{C}$, $w_2 = 12.0136\text{g}$
 $T_3 = 500^\circ\text{C}$, $w_3 = 12.0123\text{g}$
 $T_4 = 700^\circ\text{C}$, $w_4 = 12.0085\text{g}$
 $T_5 = 800^\circ\text{C}$, $w_5 = 12.0068\text{g}$
 $T_6 = 900^\circ\text{C}$, $w_6 = 12.0038\text{g}$

- SINTESIS DEL ORTOVANADATO DE PLATA SIN SOPORTE.

Se hicieron reaccionar 2.0000g de carbonato de plata y 0.3688g de pentóxido de vanadio en solución amoniacal, evaporando luego a sequedad. Se obtuvieron 1.9638g del producto.

El producto fue secado en estufa de vacío ($P = 15 \text{ inHg}$, $T = 90^\circ\text{C}$) durante una hora. Luego fue sometido al tratamiento térmico utilizado en el ortovanadato de plata con óxido de titanio.

$w_c = 11.6707\text{g}$

$w_m = 1.0013\text{g}$ [polvo naranja-café]

$w_o = 12.6720\text{g}$ = peso de crisol + peso de muestra

$T_1 = 200^\circ\text{C}$, $w_1 = 12.6679\text{g}/\text{m} = 0.1159\text{g}$ [polvo maranja oscuro]

$T_2 = 350^\circ\text{C}$, $w_2 = 12.5446\text{g}/\text{m} = 0.1101\text{g}$ [polvo rojo oscuro-naranja]

$T_3 = 500^\circ\text{C}$, $w_3 = 12.4332\text{g}/\text{m} = 0.1132\text{g}$ [polvo rojo]

$T_4 = 700^\circ\text{C}$, $w_4 = 12.3123$ *muestra fundida. Al enfriar se torna una masa no pulverizable [color rojo con brillos metálicos]

$T_5 = 800^\circ\text{C}$, $w_5 = 12.3100\text{g}$ *

$T_6 = 900^\circ\text{C}$, $w_6 = 12.3045\text{g}$ *

[YA QUE LAS MUESTRAS APARECIERON FUNDIDAS, SE DECIDIO UTILIZAR UNA MUFLA CON CONTROL DIGITAL DE TEMPERATURA]

Se intentó nuevamente el tratamiento térmico del producto, esta vez con una mufla con control digital, obteniéndose:

$w_c = 9.8094g$ $w_m = 0.6178g$ $w_o = 10.4272g$
 $T_1 = 200^\circ C$, $w_1 = 10.4219g/m = 0.0681g$ $[T \pm 2^\circ C]$
 $T_2 = 350^\circ C$, $w_2 = 10.3530g/m = 0.1389g$
 $T_3 = 500^\circ C$, $w_3 = 10.2125g/m = 0.0344g$
 $T_4 = 700^\circ C$, $w_4 = 10.1729g$ *muestra fundida
 $T_5 = 800^\circ C$, $w_5 = 10.1714g$
 $T_6 = 900^\circ C$, $w_6 = 10.1684g$

- Síntesis del ortovanadato de plata con óxido de zirconio como soporte.

Se colocaron 1.0000g de carbonato de plata, 0.2142g de pentóxido de vanadio y 3.0629g de óxido de zirconio. Al agregar hidróxido de amonio a la mezcla, hubo eferescencia al contacto. No se observó una solución traslúcida (como en los casos anteriores). Se observó una emulsión blanco-grisácea. Se llevó a evaporación en las mismas condiciones que las síntesis previas. El producto se secó en estufa de vacío a $T=90^\circ C$ y $P= 15$ inHg.

El tratamiento térmico se efectuó en la mufla con control digital.

$w_c = 10.6484g$ $w_o = 11.8543g$ [polvo color cocoa, finamente dividido]
 $T_1 = 200^\circ C$, $w_1 = 11.8507g/m = 0.0958g$ [polvo gris, fino]
 $T_2 = 350^\circ C$, $w_2 = 11.7499g/m = 0.1821g$ [polvo fino, ocre claro]
 $T_3 = 500^\circ C$, $w_3 = 11.5687g/m = 0.2398g$ [polvo fino, ocre oscuro]
 $T_4 = 700^\circ C$, $w_4 = 11.3237g/m = 0.1253g$ [polvo fino, ocre oscuro]
 $T_5 = 800^\circ C$, $w_5 = 11.1926g/m = 0.1695g$ [polvo fino, ocre oscuro]
 $T_6 = 900^\circ C$, $w_6 = 11.0209g$

$[w_1 = \text{peso de muestra} + \text{peso de crisol}]$
 $[w_1 = w_m + w_c]$

- PREPARACION DE COMPUESTOS "MONOMETALICOS" SOBRE OXIDO DE ZIRCONIO.

Se prepararon, siguiendo las mismas proporciones y para estudiar sus patrones de difracción, los siguientes compuestos:

$$\begin{array}{l} \text{Ag/ZrO}_2 \\ x + y = 1.5000 \text{ g} \\ x = 0.3265 \text{ y} \\ y = 3.0629 \text{ x} \end{array} \qquad \begin{array}{l} w_{\text{Ag}_2\text{CO}_3} = x \\ \\ \\ \end{array} \qquad \begin{array}{l} w_{\text{ZrO}_2} = y \\ x + 3.0629x = 1.5000 \\ x = 0.3692 \text{ g Ag}_2\text{CO}_3 \\ y = 1.1308 \text{ g ZrO}_2 \end{array}$$

$$\begin{array}{l} \text{V/ZrO}_2 \\ y + z = 1.5000 \text{ g} \\ z = 0.0699 \text{ y} \\ y = 14.2992 \text{ z} \end{array} \qquad \begin{array}{l} w_{\text{V}_2\text{O}_5} = z \\ \\ \\ \end{array} \qquad \begin{array}{l} w_{\text{ZrO}_2} = y \\ z + 14.2992z = 1.5000 \\ z = 0.0980 \text{ g V}_2\text{O}_5 \\ y = 1.4020 \text{ g ZrO}_2 \end{array}$$

Los productos fueron tratados a 200°C y 350°C, 30 minutos en cada temperatura. Además se trató, en las mismas condiciones, al óxido de zirconio.

- SINTESIS DE ORTOVANADATO DE PLATA USANDO OXIDO DE ZIRCONIO [RECUPERADO DEL CATALIZADOR COMERCIAL USADO] COMO SOPORTE.

El óxido de zirconio se recuperó tratando una muestra del catalizador comercial usado, con ácido nítrico 2N. Al contacto con la muestra, el ácido efervesció. Se produjo una coloración verde en la solución. En el filtro permaneció un polvo blanco, cuyo patrón de difracción de rayos-X corresponde a ZrO_2 baddeleyita.

El óxido de zirconio recuperado (11.0000 g) se mezcló con 0.7693 g de pentóxido de vanadio y 3.5913 g de carbonato de plata. Se agregó hidróxido de amonio y posteriormente se evaporó a sequedad, con agitación periódica, quedando un producto color naranja-cocoa.

Se le dió un tratamiento térmico al producto a 200°C y 350°C, 30 minutos cada uno. La muestra apareció en color naranja ladrillo. Se procedió a dar el tratamiento térmico un tiempo extra, 30 minutos a 200°C y 120 minutos a 350°C.

Se observó que al salir de la mufla, la muestra aparecía en color ocre; sin embargo, al enfriarse se tornó naranja ladrillo nuevamente.

- SINTESIS DE ORTOVANADATO DE PLATA CON OXIDO DE ZIRCONIO COMO SOPORTE.

Se sintetizó en las mismas condiciones, con las siguientes cantidades:

13.0000g ZrO₂

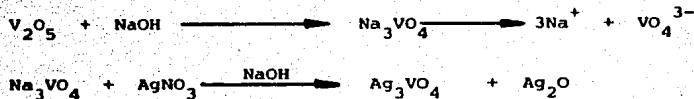
0.9091g V₂O₅

4.2443g Ag₂CO₃

Las observaciones al tratamiento térmico (200°C y 350°C) son las mismas reportadas en la síntesis previa.

- SINTESIS DE ORTOVANADATO DE PLATA CON OXIDO DE ZIRCONIO COMO SOPORTE (DE ACUERDO CON LA SINTESIS PROPUESTA. POR EBELING Y MALTER). (10)

Se disolvieron 0.9000 g de pentóxido de vanadio en 25.0ml NaOH 2N y se aforó esta disolución a 50ml. Esta solución se hizo reaccionar con una solución de nitrato de plata saturada.



El V₂O₅ se disolvió sin dificultad, dando una solución de color amarillo claro opaco. Al añadirse la solución saturada de nitrato de plata, se produjo un precipitado color verde-café al principio y posteriormente fue produciéndose un precipitado naranja brillante [una combinación de ambos precipitados después].

La solución se llevó a ebullición lentamente y se dejó a ebullición durante dos minutos. Se filtró y se secó en estufa de vacío (70°C , $P=15\text{inHg}$) por 60 min.

Se mezcló posteriormente con óxido de zirconio (en seco). Se mezclaron 3 partes de óxido de zirconio y 1 parte de la mezcla de precipitados. La mezcla resultante se humedeció lo suficiente como para formar una pasta (se requirió de un volumen muy pequeño; un volumen mayor hace una pasta muy delgada) que se hizo pasar por una malla #10. Se secaron los gránulos en la estufa y se sometieron posteriormente a un calentamiento a 800°C durante tres horas. Los gránulos resultantes fueron resistentes, en contraste con la fragilidad de los gránulos del catalizador comercial.

De la mezcla de precipitados se tomaron 0.5g y se mezclaron con 1.5g de ZrO_2 . Se sometió la mezcla resultante a las mismas condiciones que el producto de la síntesis previa (en cuanto al tratamiento térmico), tomándose muestras para su análisis por Difracción de Rayos-X.

$T_0 = 90^{\circ}\text{C}$, $P = 15 \text{ inHg}$, $t=60\text{min}$; polvo color rosa-naranja pálido.

$T_1 = 200^{\circ}\text{C}$, $t = 30\text{min}$; polvo color gris claro.

$T_2 = 350^{\circ}\text{C}$, $t = 30\text{min}$; polvo color gris claro.

$T_3 = 500^{\circ}\text{C}$, $t = 30\text{min}$; polvo color ocre claro.

$T_4 = 700^{\circ}\text{C}$, $t = 30\text{min}$; polvo color ocre. Al salir de la mufla se observan puntos café oscuro en la muestra; al enfriarse se homogeniza el color.

$T_5 = 800^{\circ}\text{C}$, $t = 30\text{min}$; polvo color ocre.

$T_6 = 900^{\circ}\text{C}$, $t = 30\text{min}$; polvo color ocre oscuro.

- PREPARACION DE ESTANDARES Y MUESTRAS PARA SU ANALISIS POR ABSORCION ATOMICA.

Estándar de plata.

Concentración: 100 ppm

Volumen 100 ml

Se pesaron 0.0162g de nitrato de plata. Se disolvieron y se aforó la disolución a 100 ml [solución 102.67 ppm].

Se hicieron diluciones a partir de la muestra de 102.67ppm, de la siguiente forma:

Volumen de alícuota (ml)	Volumen de aforo (ml)	ppm
15.0	25	61.60
12.5	25	51.34
10.0	25	41.07
7.5	25	30.80

Estándar de vanadio.

Concentración: 1000ppm

volumen: 100 ml

Se pesaron 0.1636 g de pentóxido de vanadio y se llevaron a 100ml (solución 1000ppm)

Se hicieron diluciones a partir de la muestra de 1000ppm, de la siguiente forma:

Volumen de alícuota (ml)	Volumen de aforo (ml)	ppm
15.0	25	600
12.5	25	500
10.0	25	400
7.5	25	300

PREPARACION DE MUESTRAS.

M U E S T R A S

{ Producto de síntesis propuesta por Ebeling y Malter
 { Producto de síntesis propuesta (800°C, 3hrs)
 { Producto de síntesis propuesta (200°C, 30min)

Tratamiento de las muestras:

1. Adición de 6ml HNO_3 2N.
2. Lavado con agua destilada del filtrado (ZrO_2).
3. Adición de 5ml NaOH 2N a la solución filtrada.
4. Aforo de la solución a 50ml con agua destilada.
5. Secado del ZrO_2 en estufa de vacío.

DETERMINACION DE LA CANTIDAD DE OXIDO DE ZIRCONIO.

El ZrO_2 seco se sometió a $700^\circ C$ durante 30 minutos en crisoles a peso constante.

De las diferencias en peso encontradas se dedujo el porcentaje de ZrO_2 presente en las muestras.

Estas determinaciones se llevaron a cabo por triplicado.

CAPITULO III: RESULTADOS

- ANALISIS POR MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO.

La microscopía electrónica de Barrido fue utilizada en esta investigación en el catalizador comercial con el objeto de determinar la morfología, tamaño de partícula y análisis puntual en la superficie del mismo.

Para esta determinación se observa la morfología global del catalizador (Foto 1) y se complementa con una morfología de corte (Foto 2)

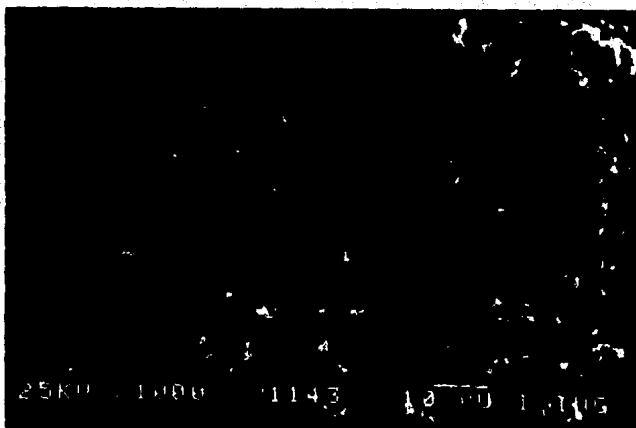


Foto 1. Se puede precisar la morfología de los cristallitos de aproximadamente 10μ .

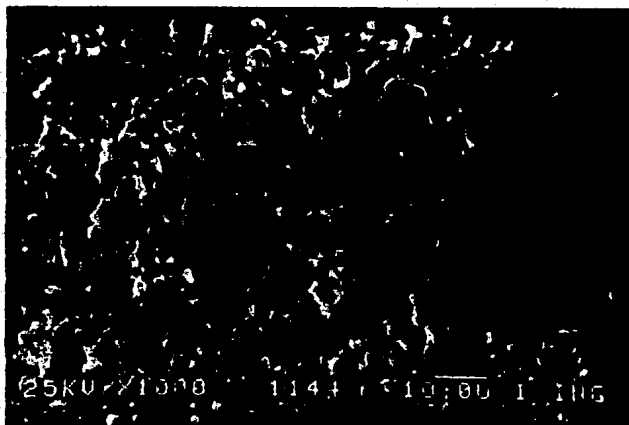


Foto 2. En la sección de corte se confirma esta dimensión y la morfología del catalizador comercial, utilizando los electrones secundarios.

- ANALISIS ELEMENTAL DEL CATALIZADOR COMERCIAL (VIA HUMEDA) -

	Ag	Zr	V
1	19.62 %	54.72 %	2.92 %
2	19.15 %	54.77 %	2.92 %

- ANALISIS POR FLUORESCENCIA DE RAYOS-X.

Se detectaron Zr, Ag, V, [probablemente Hf (existe traslape de dos líneas muy importantes de Hf y Zr)]. (Utilizando el cristal LiF 200 y en base a $K\alpha_1$: Zr=22.51, V = 76.84; Ag = 15.95)

- ANALISIS POR DIFRACCION DE RAYOS-X.

Se reportan Ag_3VO_4 , ZrO_2 (baddelleyita). Existen reflexiones que pueden asignarse a Ag^+ .

INFORMACION DEL PATRON DE DIFRACCION DEL CATALIZADOR COMERCIAL.

Ag_3VO_4 [19-154]			Comercial	
dÅ	I/I ₁ %	h k l	dÅ	I/I ₁ %
4.58	80	NO	--	--
4.38	10	REGISTRADOS	--	--
4.27	10		--	--
3.54	10		--	--
2.88	100		2.82	100
2.79	10		--	--
2.75	100		2.74	25
2.61	30		2.60	35
2.54	80		--	--
2.48	80		2.52	25
2.30	80		2.32	30
2.23	10		--	--
2.18	60		2.20	25
2.15	60		2.16	16
1.92	10		--	--
1.87	10		1.90	10
1.78	80		1.78	25
1.76	80		--	--
1.68	80		1.69	30
1.65	60		1.65	30
1.62	10		1.60	10
1.54	60		1.54	25

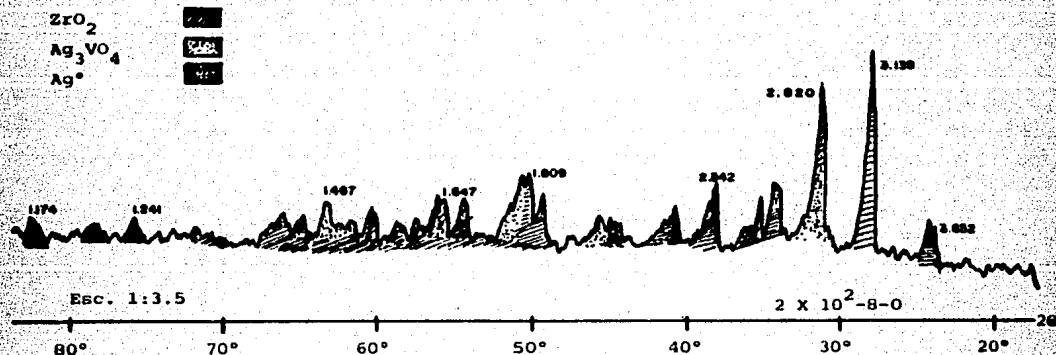
Ag₃VO₄ [19-154]*

dÅ	I/I ₁	h k l
1.49	30	N.R.
1.48	30	"
1.44	10	"

Comercial

dÅ	I/I ₁
1.50	10
1.47	30
1.44	20

INFORMACION DEL PATRON DE DIFRACCION DEL CATALIZADOR COMERCIAL.



Ag [4-0783]*

dÅ	I/I ₁	h k l
2.359	100	1 1 1
2.044	40	2 0 0
1.445	25	2 2 0
1.231	26	3 1 1
1.1796	12	2 2 2
1.0215	4	4 0 0
0.9375	15	3 3 1
0.9137	12	4 2 0
0.8341	13	4 2 2

Comercial

dÅ	I/I ₁
2.342	100
2.051	40
1.439	25
1.223	20
1.174	12
NR	--
NR	--
NR	--
NR	--

INFORMACION DEL PATRON DE DIFRACCION DEL CATALIZADOR COMERCIAL.

ZrO ₂ [13-307]*			Comercial	
dÅ	I/I ₀	h k l	dÅ	I/I ₀
5.036	6	1 0 0	-----	---
3.690	18	0 1 1	-----	---
3.630	14	1 1 0	3.630	10
3.157	100	1 1 $\bar{1}$	3.140	100
2.834	65	1 1 1	2.873	10
2.617	20	0 0 2	2.605	10
2.598	12	0 2 0	2.597	20
2.538	14	2 0 0	2.533	20
2.488	4	1 0 2	-----	---
2.328	6	0 2 1	-----	---
2.285	2	2 1 0	2.279	18
2.252	4	1 1 $\bar{2}$	-----	---
2.213	14	2 1 $\bar{1}$	2.205	15
2.182	6	1 0 2	2.199	15
2.015	8	1 1 2	2.029	5
1.989	8	2 0 $\bar{2}$	1.979	10
1.845	18	0 2 2	1.836	15
1.818	2	2 2 0	1.809	25
1.801	12	1 2 $\bar{2}$	1.794	25
1.780	6	2 2 $\bar{1}$	1.776	15
1.691	14	3 0 6, 2 0 2	1.685	20
1.656	14	0 1 3, 2 2 1	1.647	15
1.640	8	1 3 0	1.636	15
1.608	8	$\bar{3}$ 1 1, 2 1 2+	1.611	5
1.591	4	$\bar{1}$ 3 1	-----	---
1.581	4	2 2 2	1.582	5
1.541	10	1 3 1	1.535	20
1.508	6	1 1 3	1.500	10
1.495	10	2 1 $\bar{3}$	-----	---
1.476	6	3 1 1	1.467	15
1.447	4	1 2 $\bar{3}$	-----	---
1.420	6	3 2 1, 3 2 0	1.414	15
1.358	2	1 3 2	-----	---

- CALCULOS PARA LAS CANTIDADES DE CARBONATO DE PLATA, PENTOXIDO DE VANADIO Y OXIDO DE ZIRCONIO QUE SE EMPLEARON EN LA SINTESIS.

$$[Ag]_T = 2[Ag_2CO_3] = 19.39\%$$

$$[Zr]_T = [ZrO_2] = 54.75\%$$

[Promedio de Análisis Elemental]

$$[V]_T = 2[V_2O_5] = 2.92\%$$

$$ZrO_2: 54.75g \text{ Zr} * \frac{1 \text{ mol Zr}}{91.2200g} * \frac{1 \text{ mol ZrO}_2}{1 \text{ mol Zr}} * \frac{123.2188g}{1 \text{ mol ZrO}_2} = 73.9556g \text{ ZrO}_2$$

$$V_2O_5: 2.92g \text{ V} * \frac{1 \text{ mol V}}{50.9420g} * \frac{1 \text{ mol V}_2O_5}{2 \text{ mol V}} * \frac{181.8810g}{1 \text{ mol V}_2O_5} = 5.2127g \text{ V}_2O_5$$

$$Ag_2CO_3: 19.39g \text{ Ag} * \frac{1 \text{ mol Ag}}{107.8700g} * \frac{1 \text{ mol Ag}_2CO_3}{2 \text{ mol Ag}} * \frac{275.7594g}{1 \text{ mol Ag}_2CO_3} = 24.7834g \text{ Ag}_2CO_3$$

De ahí se tiene que:

*[suponiendo reacciones cuantitativas]

$$ZrO_2 \quad 71.14\%$$

$$V_2O_5 \quad 5.01\%$$

$$Ag_2CO_3 \quad 23.84\%$$

- MODIFICACION PARA EL USO DE OXIDO DE TITANIO.

Para el carbonato de plata y el pentóxido de vanadio se tienen las mismas cantidades calculadas:

$$Ag_2CO_3 \quad 24.7834g \quad V_2O_5 \quad 5.2127g$$

Para el óxido de zirconio-cambiado a óxido de titanio-, se tiene que, manteniendo la relación molar:

$$73.9556g \text{ ZrO}_2 * \frac{1 \text{ mol ZrO}_2}{123.2188g} * \frac{1 \text{ mol TiO}_2}{1 \text{ mol ZrO}_2} * \frac{79.8988g}{1 \text{ mol TiO}_2} = 47.9550g \text{ TiO}_2$$

De estos cálculos se obtiene:

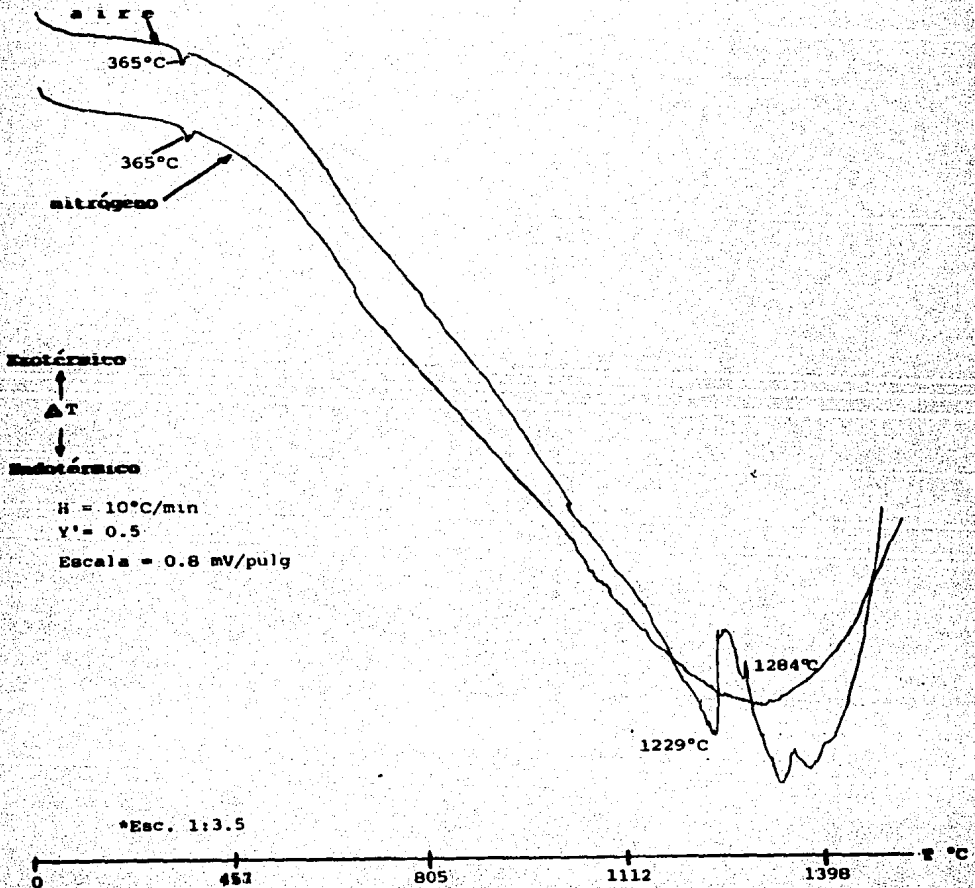
$$TiO_2 \quad 61.52\%$$

$$Ag_2CO_3 \quad 31.79\%$$

$$V_2O_5 \quad 6.69\%$$

- ANALISIS TERMICO DIFERENCIAL (DTA) DEL PRODUCTO DE LA SINTESIS DE OCTOVALANATO DE PLATA* CON OXIDO DE TITANIO COMO SOPORTE.

Debido a la presentación del soporte (en forma de pastillas cilíndricas) y a su estabilidad térmica (alto punto de fusión), se utilizó TiO_2 . El producto de la síntesis fue sometido a DTA.



- SINTESIS DE ORTOVANADATO DE PLATA CON OXIDO DE TITANIO COMO SOPORTE.

- Tratamiento Térmico. (En base al análisis térmico diferencial (DTA))

$$w_c = 7.6204 \text{ g} = P_0$$

$$s_1 = \text{peso de muestra}$$

$$w_m = 1.3970 \text{ g}$$

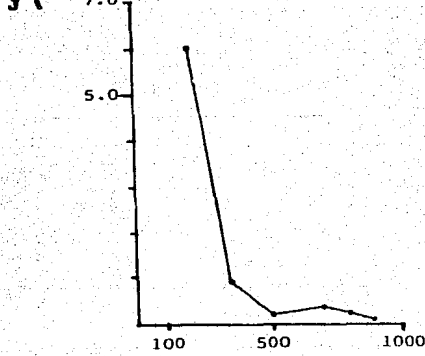
$$w_1 = \text{peso del crisol} + \text{muestra}$$

$$P_i = w_1 - s_i$$

$$P_i = \text{peso del crisol al retirar muestra}$$

$$J = \% \text{ pérdida de peso} \begin{cases} 100 * [(P_i - w_1)/w_m]; & i \geq 2 \\ 100 * [1 - (w_1 - P_{i-1})/w_m]; & i = 1 \end{cases}$$

i	T °C	w _i (g)	s _i (g)	P _i (g)	J%	Observaciones
1	200	8.9328	0.0000	8.9328	6.06	Las muestras no se impregnaron plenamente en las pastillas del soporte, de ahí que estuviese presente una mezcla de polvo y pastillas de TiO ₂ cubiertas.
2	350	8.9199	0.0000	8.9199	0.92	
3	500	8.9160	0.1910	8.7250	0.28	
4	700	8.7200	0.0000	8.7200	0.36	
5	800	8.7163	0.3052	8.4111	0.26	
6	900	8.4100	0.0000	8.4100	0.08	



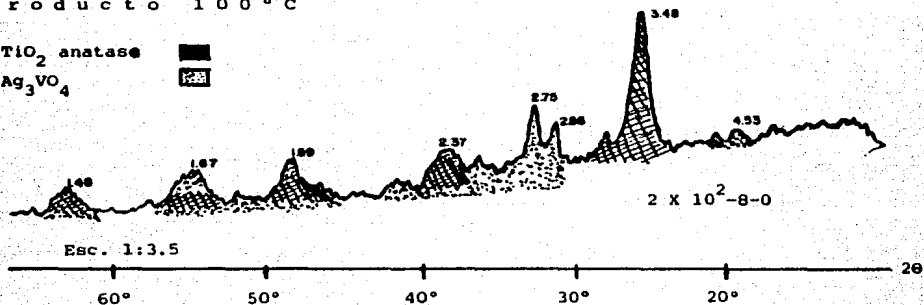
PORCENTAJE DE PERDIDA DE PESO CON RESPECTO A LA TEMPERATURA

- ANALISIS POR DIFRACCION DE RAYOS-X DE LAS MUESTRAS OBTENIDAS DEL TRATAMIENTO TERMICO. PATRONES DE DIFRACCION.

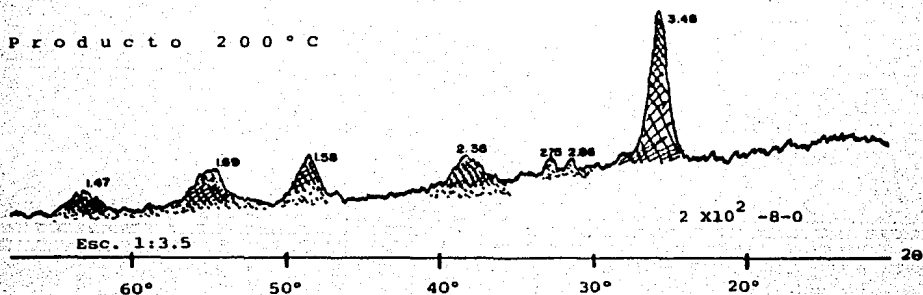
Producto 100 °C

TiO₂ anatase

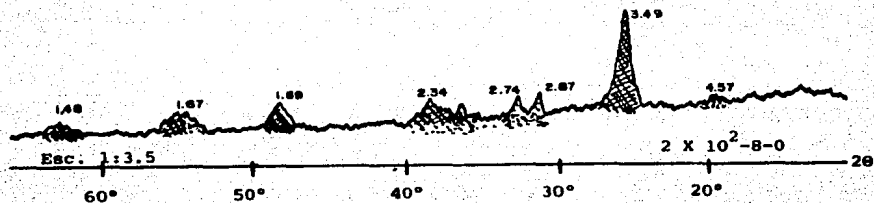
Ag₃VO₄



Producto 200 °C



Producto 350 °C

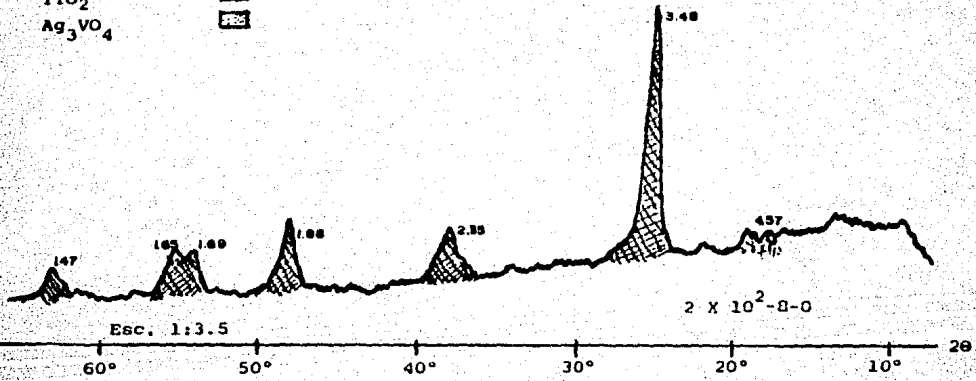


- ANALISIS POR DIFRACCION DE RAYOS-X DE LAS MUESTRAS OBTENIDAS DEL TRATAMIENTO TERMICO. PATRONES DE DIFRACCION.

Producto 50³⁰ ° C





TiO₂ anatasa

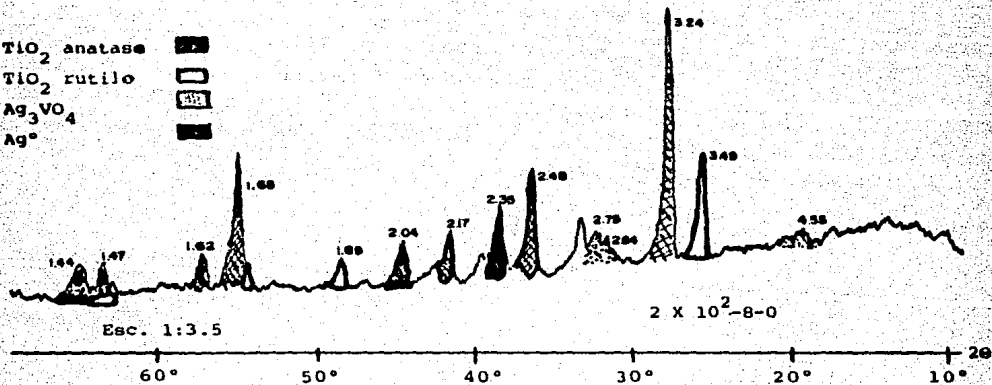
Ag₃VO₄



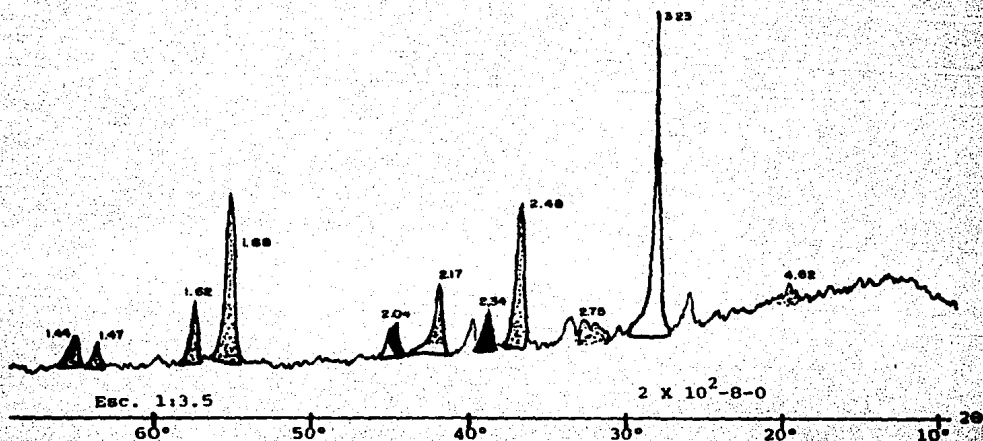
ANÁLISIS POR DIFRACCIÓN DE RAYOS-X DE LAS MUESTRAS OBTENIDAS DEL TRATAMIENTO TÉRMICO. PATRONES DE DIFRACCIÓN.

Producto 800 °C

TiO₂ anatase 
 TiO₂ rutilo 
 Ag₃VO₄ 
 Ag⁺ 



Producto 900 °C



INFORMACION DE LOS PATRONES DE DIFRACCION

TiO ₂ (21-1272)*			Producto 100°C		Producto 200°C		Producto 350°C	
dÅ	I/I ₁ %	hkl	dÅ	I/I ₁ %	dÅ	I/I ₁ %	dÅ	I/I ₁ %
3.520	100	101	3.477	100	3.477	100	3.440	100
2.431	10	103	---	---	---	---	2.460	26
2.378	20	004	2.366	30	2.359	23	2.342	31
2.332	10	112	---	---	---	---	2.310	15
1.892	35	200	1.886	30	1.883	33	1.886	27
1.700	20	105	---	---	---	---	---	---
1.667	20	211	1.674	30	1.674	23	1.668	22
1.493	4	213	1.478	21	---	---	---	---
1.481	14	204	1.474	21	1.464	16	1.481	13
1.364	6	116	N R	---	N R	---	N R	---
1.338	6	220						
1.280	2	107						
1.260	10	215						
1.250	4	301						

Producto 500°C

dÅ	I/I ₁ %
3.477	100
---	---
2.354	20
---	---
1.879	29
1.691	18
1.654	18
---	---
1.474	11
1.354	5
1.335	5
---	---
1.258	7
---	---

Producto 800°C

dÅ	I/I ₁ %
3.490	100
2.434	18
2.371	21
---	---
1.886	25
1.690	25
1.655	35
---	---
1.474	25
---	---
---	---
1.264	9
---	---

INFORMACION DE LOS PATRONES DE DIFRACCION

TiO₂ (21-1275)*

dÅ	I/I ₁ %	hkl
3.25	100	110
2.49	50	101
2.30	8	200
2.19	25	111
2.05	10	210
1.69	60	211
1.63	20	220
1.48	10	002
1.45	10	310
1.42	2	211
1.36	20	301
1.35	12	112
1.30	2	311
1.24	4	202

Producto 800°C

dÅ	I/I ₁ %
3.24	100
2.48	41
2.28	10
2.17	21
2.04	18
1.68	52
1.62	15
1.47	12
1.44	13
--	--
1.35	19
1.34	13
--	--
1.24	4

Producto 900°C

dÅ	I/I ₁ %
3.23	100
2.48	43
--	--
2.17	21
2.04	9
1.68	51
1.62	19
1.47	7
1.44	9
--	--
1.35	18
1.34	13
--	--
--	--

* PDF ASTM

INFORMACION DE LOS PATRONES DE DIFRACCION

Ag_3VO_4 [19-1154]*		Producto 100°C		Producto 200°C		Producto 350°C	
dÅ	I/I ₁ %	dÅ	I/I ₁ %	dÅ	I/I ₁ %	dÅ	I/I ₁ %
4.58	80	4.53	33	--	--	4.57	38
4.38	10	4.27	22	--	--	--	--
4.27	10	--	--	--	--	--	--
3.54	10	--	--	--	--	--	--
2.88	100	2.86	76	2.86	93	2.87	100
2.79	10	--	--	--	--	--	--
2.75	100	2.75	100	2.75	100	2.74	90
2.61	30	2.61	20	2.60	60	--	--
2.54	80	2.54	20	--	--	--	--
2.48	80	2.48	33	--	--	2.49	95
2.30	80	--	--	--	--	--	--
2.23	10	2.21	25	2.24	60	--	--
2.18	60	2.17	29	2.20	47	--	--
2.15	60	--	--	--	--	--	--
1.92	10	--	--	--	--	--	--
1.87	10	--	--	1.88	33	1.88	27
1.78	80	--	--	--	--	--	--
1.76	80	1.76	18	--	--	--	--
1.68	80	1.69	61	1.69	180	1.68	81
1.65	60	1.67	30	1.67	23	--	--
1.62	10	--	--	--	--	--	--
1.54	60	--	--	1.57	47	--	--
1.49	30	--	--	1.47	127	--	--
1.48	30	1.47	43	1.46	16	--	--
1.44	10	--	--	--	--	--	--

* PDF ASTM

INFORMACION DE LOS PATRONES DE DIFRACCION

Ag₃VO₄ [19-1154]*

Producto 800°C

Producto 900°C

dÅ	I/I ₁ ^o	dÅ	I/I ₁ ^o	dÅ	I/I ₁ ^o
4.58	80	4.55	30	4.61	80
4.38	10	--	--	--	--
4.27	10	--	--	--	--
3.54	10	--	--	--	--
2.88	100	2.84	91	2.85	87
2.79	10	--	--	--	--
2.75	100	2.76	100	2.75	100
2.61	30	--	--	--	--
2.54	80	--	--	--	--
2.48	80	2.48	233	2.48	700
2.30	80	2.28	10	2.28	173
2.23	10	--	--	--	--
2.18	60	2.17	121	2.17	--
2.15	60	--	--	--	--
1.92	10	--	--	--	--
1.87	10	--	--	--	--
1.78	80	--	--	--	--
1.76	80	--	--	--	--
1.68	80	--	--	1.68	820
1.65	60	--	--	--	--
1.62	10	--	--	1.62	300
1.54	60	--	--	--	--
1.49	30	--	--	--	--
1.48	30	1.47	67	--	--
1.44	10	1.44	76	--	--

* PDF ASTM

Ag₂O [12-793]*

dÅ	I/I ₁ %
3.348	Y
2.734	100
2.367	35
1.674	18
1.427	12
1.367	6
1.184	1
1.086	4
1.059	2
0.9667	2
0.9165	2

Producto 100°C

dÅ	I/I ₁ %
--	--
2.720	100
2.366	80
1.674	78
N R	--

Producto 200°C

dÅ	I/I ₁ %
--	--
2.720	100
2.366	233
1.674	225
N R	--

Ag [4-0783]*

dÅ	I/I ₁ %	hkl
2.359	100	111
2.044	40	200
1.445	25	220
1.231	26	311
1.796	12	222
1.0215	4	400
0.9375	15	331
0.9137	12	420
0.8347	13	422

Producto 800°C

dÅ	I/I ₁ %
2.349	100
2.038	63
1.443	48
1.228	27
N R	--

Producto 900°C

dÅ	I/I ₁ %
2.342	100
2.043	64
1.443	70
1.224	24
N R	--

* PDF ASTM

Se propuso el estudio del soporte (y mezclas más simples) en las condiciones e reacción con el fin de observar sus patrones de difracción y estudiar así sus interacciones [observadas en los patrones de difracción de las mezclas complejas].

- ANALISIS DEL OXIDO DE TITANIO POR DIFRACCION DE RAYOS-X.

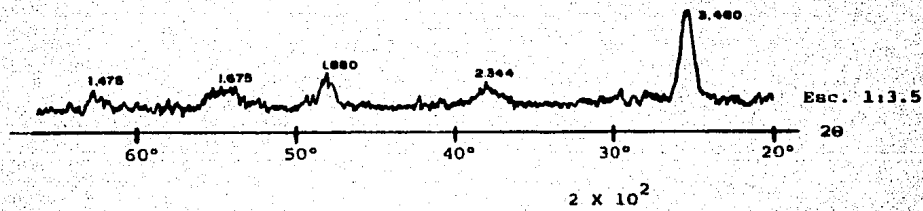
TiO ₂ [21-1272]* anatasa		TiO ₂ [muestra 200°C]		TiO ₂ [muestra 350°C]	
dÅ	I/I ₁ %	dÅ	I/I ₁ %	dÅ	I/I ₁ %
3.520	100	3.460	100	3.453	100
2.431	10	---	--	---	--
2.378	20	2.344	44	2.344	36
2.332	10	---	--	---	--
1.892	35	1.880	52	1.873	41
1.700	20	---	--	1.686	33
1.667	20	1.675	42	1.635	34
1.493	4	---	--	---	--
1.481	14	1.475	40	1.475	30
1.364	6	N R	--	N R	--
1.338	6				
1.280	2				
1.260	10				
1.250	4				

- ANALISIS DE [PENTOXIDO DE VANADIO + OXIDO DE TITANIO] POR DIFRACCION DE RAYOS-X.

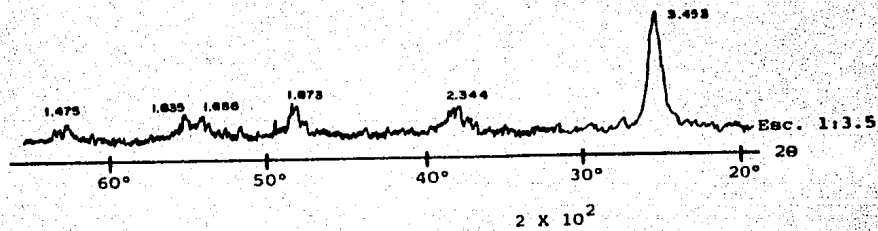
Solo se observan reflexiones correspondientes a TiO₂ anatasa. * No se observan reflexiones correspondientes a alguna especie de vanadio.

ANALISIS POR DIFRACCION DE RAYOS-X
PATRONES DE DIFRACCION

TiO₂ tratado a 200°C



TiO₂ tratado a 350°C



Debido a que las reflexiones del óxido de titanio impidieron la detección de la(s) especie(s) de vanadio/plata, se decidió llevar a cabo la síntesis sin TiO_2 .

- SINTESIS DE ORTOVANADATO DE PLATA SIN SOPORTE.

Se siguieron las mismas proporciones molares calculadas para la síntesis con el soporte, es decir:

Ag_2CO_3 24.7835g - - - 82.62%

V_2O_5 5.2127g - - - 17.38%

- Tratamiento térmico (I) [Mufla sin control digital]

$$w_c = 11.6707g$$

$$w_m = 1.0013g$$

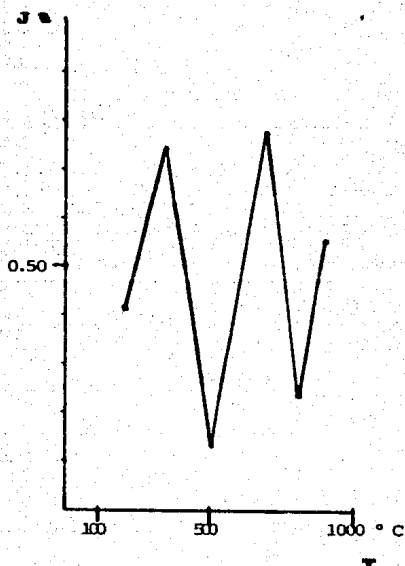
$$P_i = w_i - s_i$$

J = % pérdida de peso

$$\left\{ \begin{array}{l} 100 * [(w_i - P_{i-1})/w_m] ; i = 1 \\ 100 * [(P_{i-1} - w_i)/w_m] ; i \geq 2 \end{array} \right.$$

i	T °C	w _i (g)	s _i (g)	P _i (g)	J%	Observaciones
1	200	12.6679	0.1159	12.5200	0.41	Polvo naranja oscuro
2	350	12.5446	0.1101	12.4345	0.74	Polvo rojo osc.-naranja osc.
3	500	12.4332	0.1132	12.3200	0.13	Polvo rojo oscuro
4	700	12.3123	--	12.3123	0.77	Muestra fundida, masa roja
5	800	12.3100	--	12.3100	0.23	Muestra fundida, masa naranja *
6	900	12.3045	--	12.3045	0.55	Muestra fundida, masa naranja *

* con brillos metálicos



PORCENTAJE DE PERDIDA DE PESO CON RESPECTO A LA TEMPERATURA

- Análisis por Difracción de Rayos-X. PATRONES DE DIFRACCION.

Producto 80 ° C

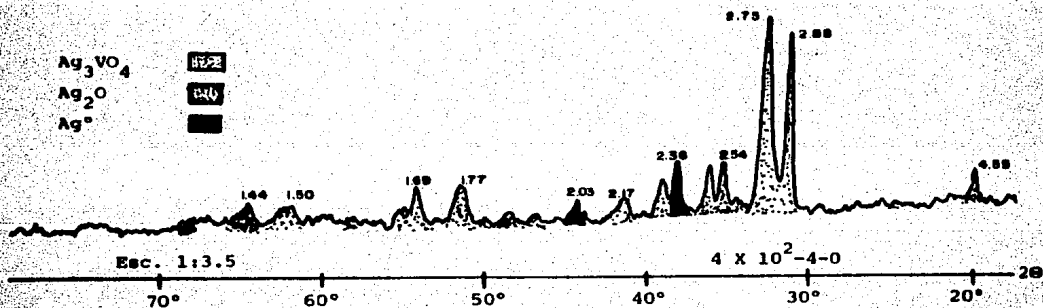
Ag_3VO_4



Ag_2O



Ag°

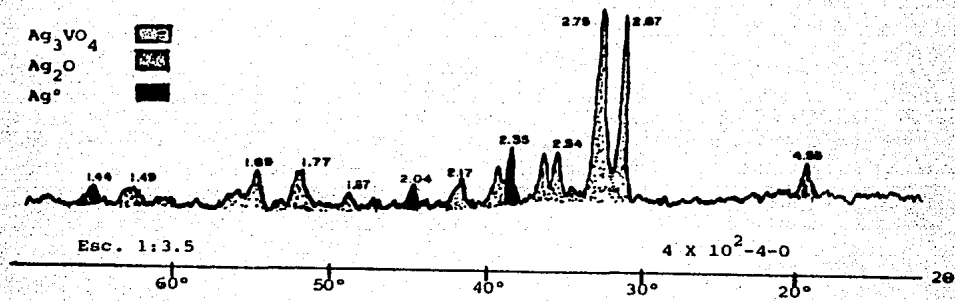


ANÁLISIS POR DIFRACCIÓN DE RAYOS-X. PATRONES DE DIFRACCIÓN

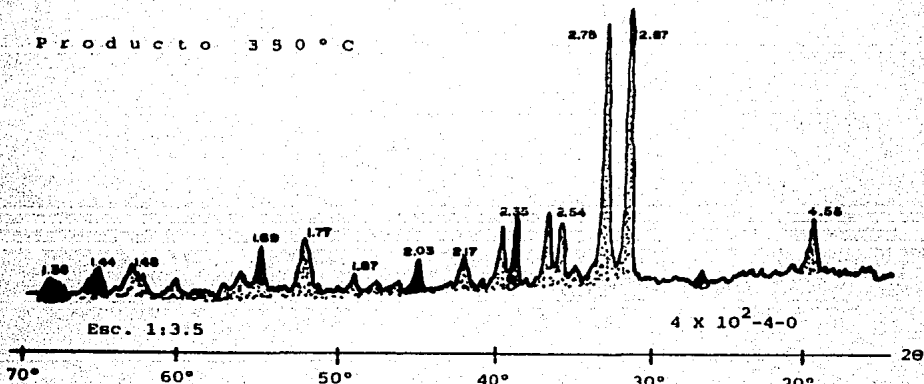
Producto 200 ° C

Ag₃VO₄Ag₂O

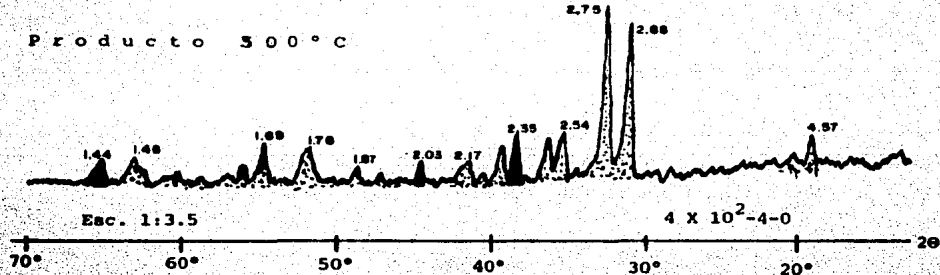
Ag°



Producto 350 ° C



Producto 300 ° C



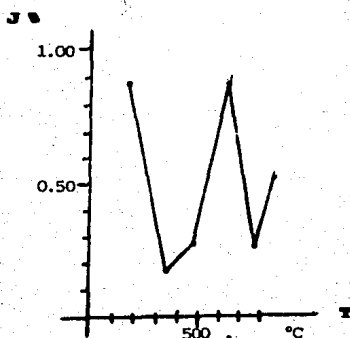
Ag ₂ O [12-793]**		Producto 80°C		Producto 200°C	
d \AA	I/I ₁ %	d \AA	I/I ₁ %	d \AA	I/I ₁ %
0.348	Y	--	--	--	--
2.734	100	2.736	100	2.736	100
2.367	35	2.364	.6	2.366	13
1.674	18	1.674	10	1.674	20
1.427	12	1.428	.8	1.428	10
1.367	6	1.367	5	1.367	6
1.184	1	NR	--	NR	--
1.086	4	NR	--	NR	--
1.059	2				
0.9667	2				
0.9115	2				

* [Los patrones de difracción de los productos de 350°C y 500°C no presentan los espaciamentos correspondientes al óxido de plata]

** PDF ASTM

- Tratamiento térmico (II) [Mufla con control digital]

i	T °C	w _i (g)	s _i (g)	P _i (g)	J%	Observaciones
1	200	10.4219	0.0681	10.3538	0.86	Polvo naranja oscuro
2	350	10.3530	0.1389	10.2141	0.13	Polvo rojo osc.-naranja osc.
3	500	10.2125	--	10.2125	0.26	Muestra fundida
4	700	10.2073	0.0344*	10.1729	0.84	Muestra fundida pudo desprenderse una masa no pulverizable
5	800	10.1714	--	10.1714	0.24	Muestra fundida
6	900	10.1684	--	10.1684	0.49	Muestra fundida

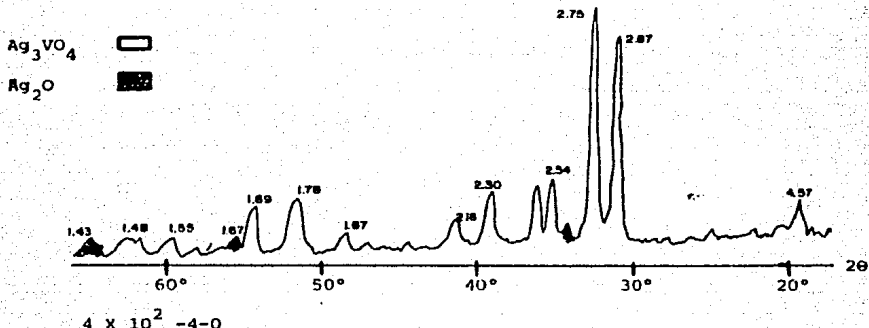


PORCENTAJE DE PERDIDA DE PESO CON RESPECTO A LA TEMPERATURA

- ORTOVANADATO DE PLATA. SINTESIS DE EBELING Y MALTER.

[ANALISIS POR DIFRACCION DE RAYOS-X]

Se registran los espaciamentos correspondientes al ortovanadato de plata, y al óxido de plata.



INFORMACION DEL PATRON DE DIFRACCION

Ag_3VO_4 [19-154] *PDF

ASTM Ag_2O [12-793]

Producto E-M

[Ag_2O]

dÅ	I/I ₁ %	dÅ	I/I ₁ %	dÅ	I/I ₁ %	dÅ	I/I ₁ %
4.58	80	3.348	Y	4.57	16	--	--
4.38	10	2.734	100	--	--	2.635	100
4.27	10	2.367	35	--	--	--	--
3.54	10	1.674	18	3.53	5	1.674	50
2.88	100	1.427	12	2.87	87	1.427	70
2.79	10	1.367	6	--	--	N R	--
2.75	100	1.184	1	2.75	100		
2.61	30	1.086	4	2.61	9		
2.54	80	1.059	2	2.54	26		
2.48	80	0.9667	2	2.48	24		
2.30	80	0.9115	2	2.30	23		
2.23	10	--	--	--	--		
2.18	60	--	--	2.18	11		
2.15	60	--	--	2.17	11		
1.92	10	--	--	1.92	4		
1.87	80	--	--	1.87	10		
1.78	80	--	--	1.78	22		
1.76	80	--	--	1.77	23		
1.68	60	--	--	1.69	21		
1.65	60	--	--	1.65	7		
1.62	10	--	--	--	--		
1.54	60	--	--	1.55	9		
1.49	30	--	--	1.49	7		
1.48	30	--	--	1.48	7		
1.44	10	--	--	--	--		

Se siguieron los mismos análisis para muestras con ZrO_2 en vez de TiO_2 .

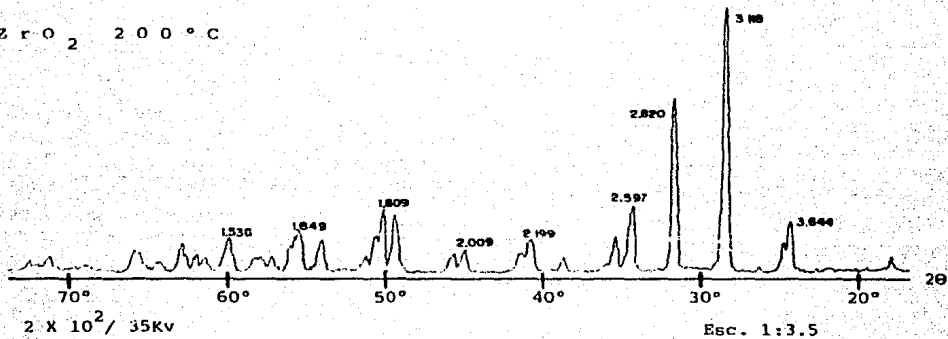
- ANALISIS DEL OXIDO DE ZIRCONIO POR DIFRACCION DE RAYOS-X.

INFORMACION DE LOS PATRONES DE DIFRACCION.							
ZrO_2 baddeleyita [113-307]*		Producto 200°C		Producto 350°C		Producto recuperado	
dÅ	I/I ₁ %	dÅ	I/I ₁ %	dÅ	I/I ₁ %	dÅ	I/I ₁ %
5.036	6	5.035	7	4.978	5	5.007	5
3.690	18	3.660	19	3.650	17	3.675	19
3.630	14	3.587	15	3.587	13	3.601	15
3.157	100	3.129	100	3.108	100	3.130	100
2.834	65	2.820	75	2.795	62	2.829	68
2.617	20	---	---	---	---	2.605	26
2.598	12	2.597	27	2.590	23	---	---
2.538	14	2.520	18	2.512	15	2.520	17
2.488	4	2.486	4	2.469	3	2.479	4
2.328	6	2.319	8	2.307	6	2.319	6
2.285	2	---	---	---	---	---	---
2.252	4	---	---	2.257	1	2.194	14
2.213	14	2.199	16	2.169	14	2.174	8
2.182	6	2.169	10	2.164	6	2.164	8
2.015	8	2.009	11	2.000	8	2.009	9
1.989	8	1.980	8	1.971	6	1.980	8
1.845	18	1.840	19	1.829	19	1.840	22
1.818	12	---	---	---	---	1.809	24
1.801	12	1.809	26	1.802	20	1.792	14
1.780	6	1.796	16	1.783	13	1.773	7
1.691	14	1.688	14	1.682	11	1.685	12
1.650	14	---	---	---	---	1.646	15
1.640	8	1.649	18	1.646	14	1.638	11
1.608	8	1.601	11	1.599	8	1.601	11
1.591	4	1.584	7	---	---	---	---
1.581	4	1.579	7	1.581	7	1.581	7
1.541	10	1.536	14	1.534	12	1.538	13
1.508	6	1.502	9	1.500	7	1.502	7
1.495	10	1.491	10	1.485	8	1.489	6
1.476	6	1.470	11	1.470	10	1.470	9
1.447	4	1.443	4	1.438	4	1.439	5
1.420	6	1.411	9	1.411	6	1.412	9
1.358	2	1.318	8	---	---	1.353	4

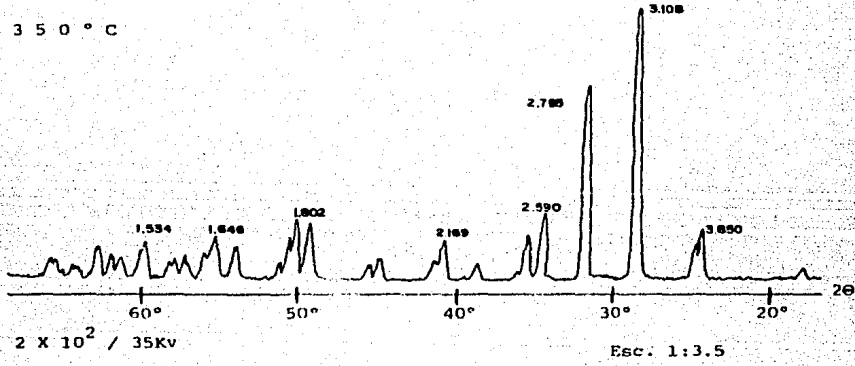
* PDF ASTM

* Se analizó el soporte recuperado por fluorescencia de Rayos-X, encontrándose además de Zr, Cu, Zn, Mn, Cr y Ti. (Utilizando el cristal LiF 200 y en base a $K\alpha_1$: Zr = 22.51; Cu = 44.96; Zn = 41.74; Mn = 62.91; Cr = 69.29; Ti =

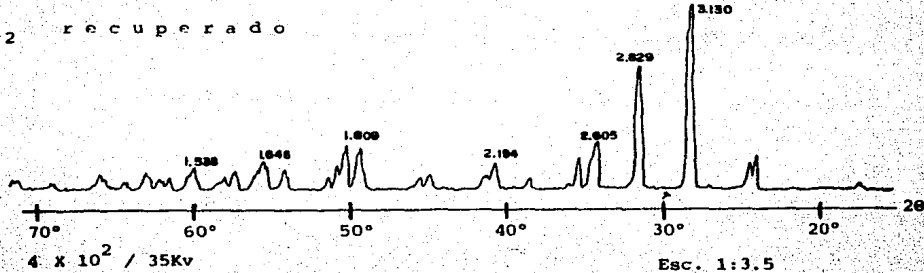
ZrO₂ 200 °C



ZrO₂ 350 °C



ZrO₂ recuperado



- ANALISIS DEL PRODUCTO [CARBONATO DE PLATA + OXIDO DE ZIRCONIO] POR DIFRACCION DE RAYOS-X.




Se reportan los desplazamientos correspondientes al ZrO_2 baddeleyita.

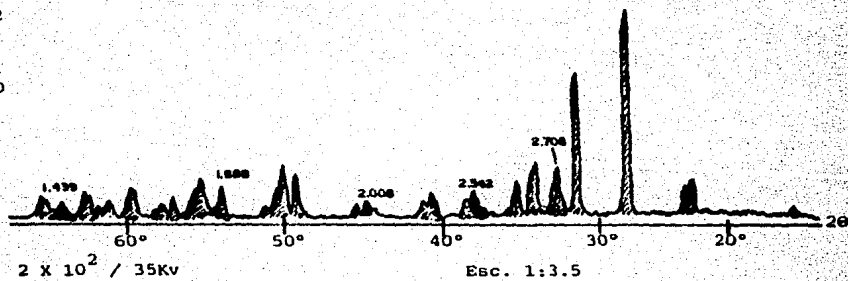
Ag ₂ O [12-793]*		INFORMACION DE LOS PATRONES DE DIFRACCION Producto 200°C		Producto 350°C	
dÅ	I/I ₁ %	dÅ	I/I ₁ %	dÅ	I/I ₁ %
3.348	Y	--	--	--	--
2.734	100	2.708	100	--	--
2.367	35	2.342	57	--	--
1.674	18	1.688	62	--	--
1.427	12	1.439	31	--	--
1.367	6	--	--	--	--
1.184	1	--	--	--	--
1.086	4	NR	--	NR	--
1.059	2				
0.9667	2				
0.9115	2				

Ag [4-0783]*		Producto 200°C		Producto 350°C	
dÅ	I/I ₁ %	dÅ	I/I ₁ %	dÅ	I/I ₁ %
2.359	100	2.342	100	2.338	100
2.044	40	2.008	58	2.030	40
1.445	25	1.439	54	1.438	24
1.231	26	1.227	25	1.227	21
1.1796	12	NR	--	NR	--
1.0215	4				
0.9375	15				
0.9137	12				
0.8341	13				

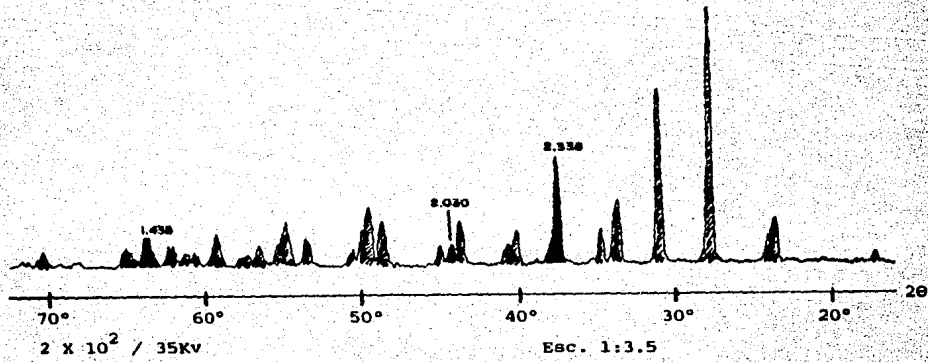
ANÁLISIS POR DIFRACCIÓN DE RAYOS-X. PATRONES DE DIFRACCIÓN.

Producto 200 °C

-  ZrO_2
-  Ag
-  Ag_2O



Producto 350 °C



- ANALISIS DE PRODUCTO [PENTOXIDO DE VANADIO + OXIDO DE ZIRCONIO] POR DIFRACCION DE RAYOS-X.

No se detectan espaciamentos pertenecientes a algún compuesto de vanadio.

Solo se detectan los correspondientes a ZrO_2 baddeleyita. [productos 200° y 350°C]

- SINTESIS DE ORTOVANADATO DE PLATA SOBRE OXIDO DE ZIRCONIO RECUPERADO.

Se detectan espaciamentos pertenecientes a ZrO_2 baddeleyita.

INFORMACION DE LOS PATRONES DE DIFRACCION


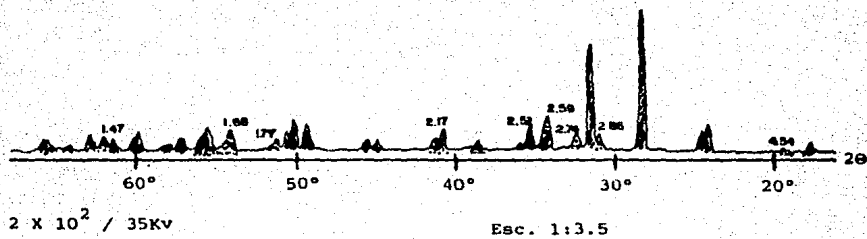
Ag ₃ VO ₄ [19-154]**		Producto 200°C		Producto 350°C	
dÅ	I/I ₁ %	dÅ	I/I ₁ %	dÅ	I/I ₁ %
4.58	80	4.54	29	4.54	41
4.38	10	---	---	---	---
4.27	10	---	---	---	---
3.54	10	---	---	---	---
2.88	100	2.86	93	2.87	86
2.79	10	---	---	---	---
2.75	100	2.74	100	2.74	100
2.61	30	2.59	186	2.60	209
2.54	80	2.52	143	2.52	164
2.48	80	2.47	43	2.49	59
2.30	80	2.31	57	2.32	68
2.23	10	---	---	2.20	100
2.18	60	2.17	71	2.17	91
2.15	60	---	---	---	---
1.92	10	---	---	---	---
1.87	10	---	---	---	---
1.78	80	1.77	64	1.79	114
1.76	80	1.76	29	1.78	73
1.68	80	1.68	107	1.69	132
1.65	60	1.65	129	1.65	127
1.62	10	---	---	---	---
1.54	60	1.53	86	1.54	91
1.49	30	1.48	79	1.50	86
1.48	30	1.47	86	1.49	73
1.44	10	1.45	36	1.44	45

** PDF ASTM

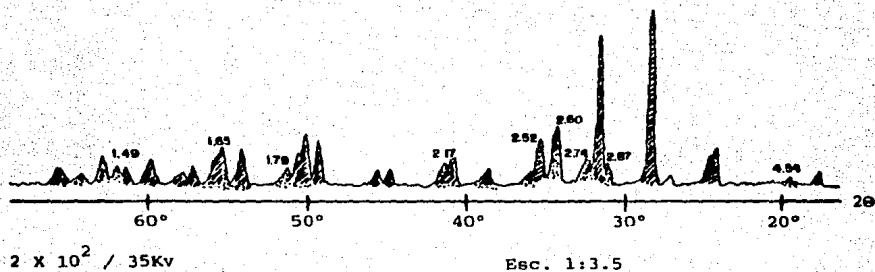
* No se reportan los espaciamentos correspondientes a Ag₂O ni a Ag.

ANALISIS POR DIFRACCION DE RAYOS-X. PATRONES DE DIFRACCION.

Producto 200 ° C

 ZrO_2
 Ag_3VO_4


Producto 350 ° C



- SINTESIS DE ORTOVANADATO DE PLATA CON OXIDO DE ZIRCONIO COMO SOPORTE.

- Tratamiento térmico.

$$w_c = P_o = 10.6484g$$

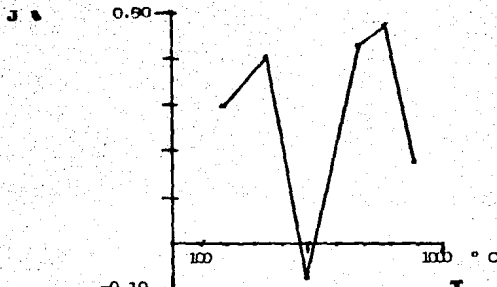
$$w_m = 1.2059g$$

$$P_i = w_i - s_i$$

J% = % pérdida de peso

$$\left\{ \begin{array}{l} 100 \cdot [1 - (w_i - P_{i-1}) / w_m] ; i=1 \\ 100 \cdot [(P_{i-1} - w_i) / w_m] ; i > 2 \end{array} \right.$$




i	T °C	w _i (g)	s _i (g)	P _i (g)	J%	Observaciones
1	200	11.8507	0.0958	11.7549	0.30	Polvo gris
2	350	11.7499	0.1821	11.5678	0.41	Polvo ocre claro
3	500	11.5687	0.2398	11.3289	-0.07	Polvo ocre oscuro
4	700	11.3237	0.1253	11.1984	0.43	Polvo ocre oscuro
5	800	11.1926	0.1695	11.0231	0.48	Polvo ocre oscuro
6	900	11.0209	--	11.0209	0.18	Polvo ocre oscuro

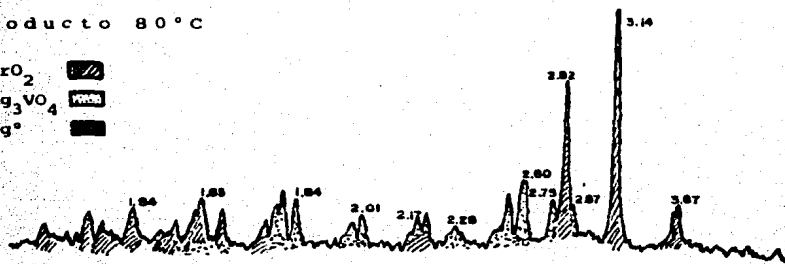


PORCENTAJE DE PERDIDA DE PESO CON RESPECTO A LA TEMPERATURA

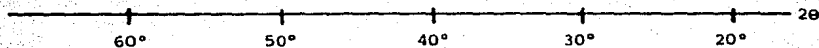
ANALISIS POR DIFRACCION DE RAYOS-X. PATRONES DE DIFRACCION

Producto 80 °C

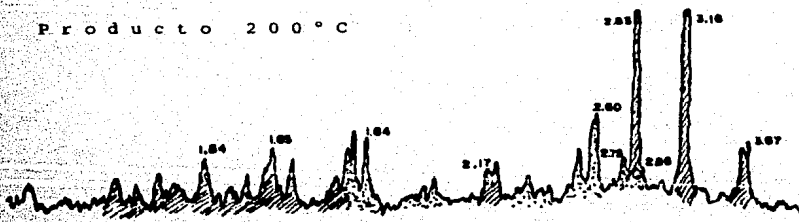
ZrO₂ 
 Ag₃VO₄ 
 Ag° 



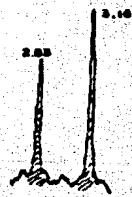
Esc. 1:3.5

 $4 \times 10^2 - 4 - 0$ 

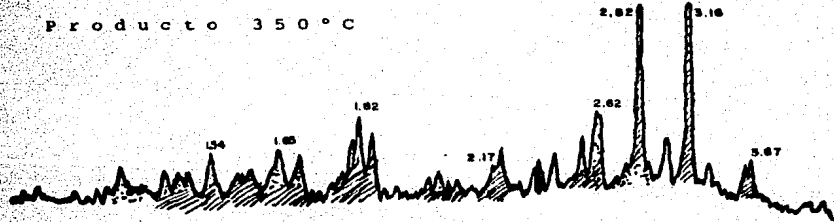
Producto 200 °C



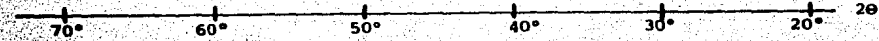
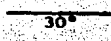
Esc. 1:3.5

 $4 \times 10^2 - 4 - 0$  $1 \times 10^3 - 2 - 0$

Producto 350 °C



Esc. 1:3.5

 $4 \times 10^2 - 4 - 0$  $1 \times 10^3 - 2 - 0$ 

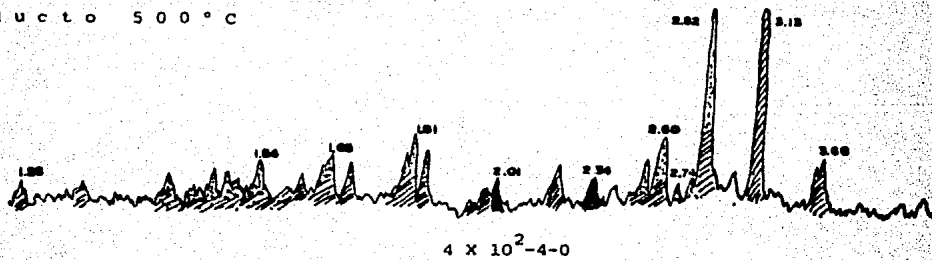
ZrO₂Ag₃VO₄

Ag°

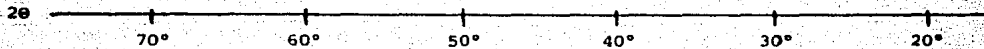


ANÁLISIS POR DIFRACCIÓN DE RAYOS-X. PATRONES DE DIFRACCIÓN

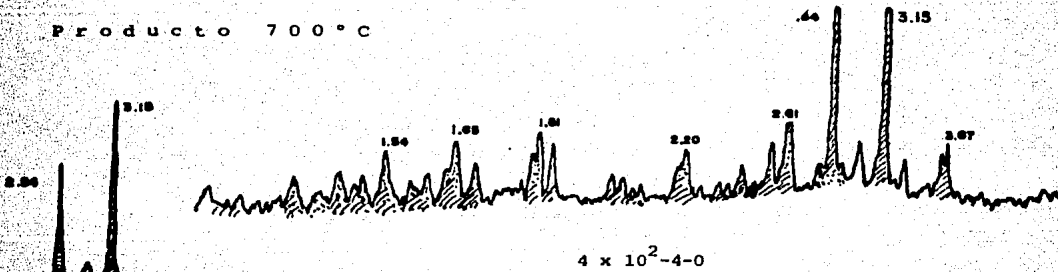
Producto 500 °C



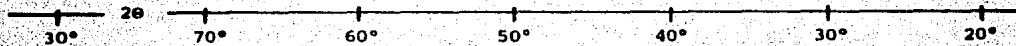
Esc. 1:3.5



Producto 700 °C






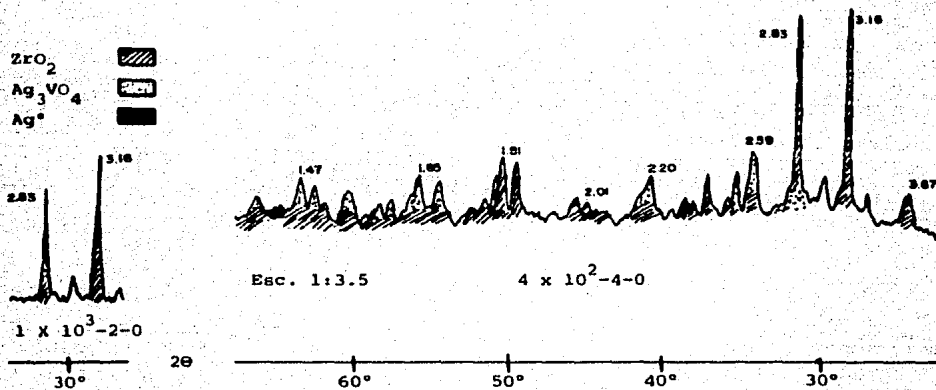
Esc. 1:3.5



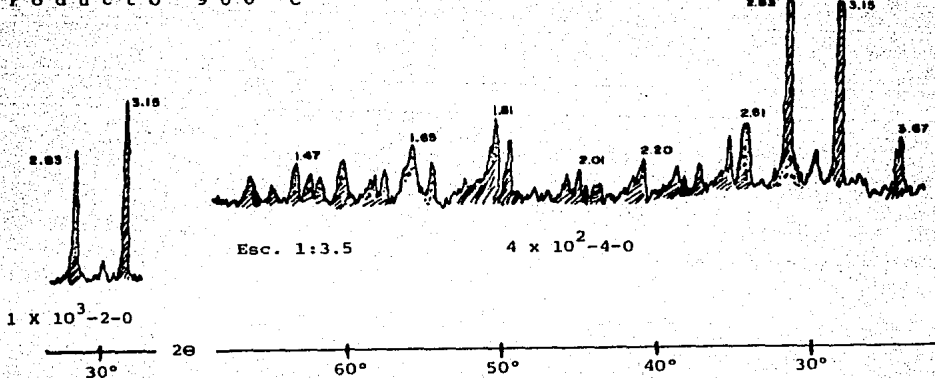
ANALISIS POR DIFRACCION DE RAYOS-X. PATRONES DE DIFRACCION

Producto 800 ° C

ZrO_2 
 Ag_3VO_4 
 Ag^+ 



Producto 900 ° C



Ag ₃ VO ₄ [19-1154]*		Producto 80°C		Producto 200°C		Producto 350°C		Producto 500°C	
dÅ	I/I ₁ %	dÅ	I/I ₁ %	dÅ	I/I ₁ %	dÅ	I/I ₁ %	dÅ	I/I ₁ %
4.58	80	--	--	--	--	--	--	--	--
4.38	10	--	--	--	--	--	--	--	--
4.27	10	--	--	--	--	--	--	--	--
3.54	10	--	--	--	--	--	--	--	--
2.88	100	2.82	100	2.83	100	2.82	100	2.82	100
2.79	10	--	--	--	--	--	--	--	--
2.75	100	2.74	25	2.76	25	--	--	--	--
2.61	30	--	--	2.60	60	2.62	50	2.62	40
2.54	80	2.53	25	--	--	2.53	30	2.53	25
2.48	80	--	--	2.52	30	--	--	--	--
2.30	80	--	--	2.32	17	--	--	--	--
2.23	10	--	--	--	--	--	--	--	--
2.18	60	2.20	20	2.20	30	2.20	25	2.18	20
2.15	60	2.17	18	2.17	27	2.17	15	2.17	15
1.92	10	1.92	5	--	--	1.90	5	1.94	10
1.87	10	1.88	5	--	--	--	--	--	--
1.78	80	--	--	1.80	40	1.80	30	1.80	30
1.76	80	1.77	17	1.77	15	1.78	10	--	--
1.68	80	1.69	25	1.69	30	1.69	25	1.69	25
1.65	60	1.65	30	1.65	35	1.65	30	1.65	27
1.62	10	--	--	--	--	--	--	--	--
1.54	60	1.54	25	1.54	30	1.54	30	1.54	20
1.49	30	1.49	17	1.49	15	--	--	1.49	15
1.48	30	1.47	20	1.47	20	1.47	20	1.47	17
1.44	10	1.45	8	1.44	10	1.44	10	1.42	15

* PDF ASTM




INFORMACION DE LOS PATRONES DE DIFRACCION

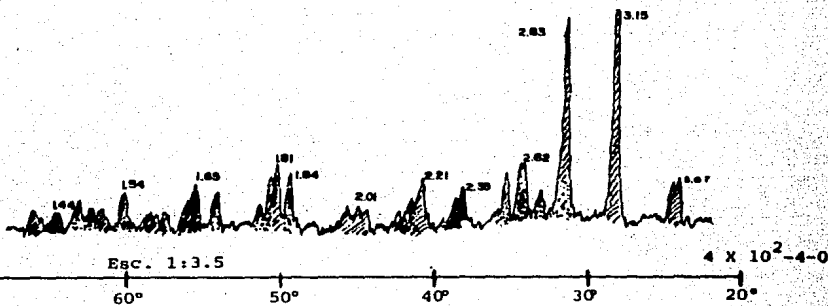
Ag ₃ VO ₄ (19-154)*		Producto 700°C		Producto 800°C		Producto 900°C	
dÅ	I/I ₀	dÅ	I/I ₀	dÅ	I/I ₀	dÅ	I/I ₀
4.58	80	--	--	--	--	--	--
4.38	10	--	--	--	--	--	--
4.27	10	--	--	--	--	--	--
3.54	10	--	--	--	--	--	--
2.88	100	2.84	100	2.83	100	2.83	100
2.79	10	--	--	--	--	--	--
2.75	100	2.75	15	--	--	--	--
2.61	30	2.61	35	2.59	30	2.60	30
2.54	80	2.53	25	2.53	25	2.52	25
2.48	80	--	--	2.49	10	--	--
2.30	80	--	--	2.32	10	2.32	15
2.23	10	2.23	10	2.19	20	2.20	20
2.18	60	2.18	20	2.17	20	--	--
2.15	60	2.17	20	--	--	--	--
1.92	10	--	--	--	--	--	--
1.87	10	--	--	--	--	--	--
1.78	80	1.80	25	1.80	20	1.80	20
1.76	80	1.78	10	--	--	--	--
1.68	80	1.69	25	1.69	20	1.69	15
1.65	60	1.65	35	1.65	20	1.65	20
1.62	10	--	--	1.63	15	--	--
1.54	60	1.54	35	1.54	20	1.54	15
1.49	30	1.49	10	1.46	25	1.49	10
1.48	30	1.47	15	1.47	30	1.47	15
1.44	10	1.45	10	1.43	15	1.44	10

Baddeleyita ZrO ₂ [13-307]*			Producto 80°C		Producto 200°C		Producto 350°C	
dÅ	I/I ₀	hkl	dÅ	I/I ₀	dÅ	I/I ₀	dÅ	I/I ₀
5.038	6	100	--	--	5.007	5	5.035	5
3.690	18	011	--	--	3.675	20	3.650	20
3.630	14	110	3.630	10	3.601	20	3.616	20
3.157	100	111	3.140	100	3.165	100	3.129	100
2.834	65	111	2.873	10	2.829	100	2.820	100
2.617	20	002	2.605	20	2.605	40	2.605	30
2.598	12	020	2.597	20	2.590	35	--	--
2.538	14	200	2.533	20	--	--	2.527	25
2.488	4	102	--	--	2.479	5	--	--
2.328	6	021	--	--	2.319	10	2.337	15
2.285	2	210	2.279	15	2.849	3	--	--
2.252	4	112	--	--	--	--	--	--
2.213	14	211	2.205	15	--	--	2.210	25
2.182	6	102	2.169	15	--	--	2.184	15
2.015	8	112	2.009	10	2.013	10	2.013	10
1.989	8	202	1.992	5	1.984	5	1.980	8
1.845	18	022	1.890	20	1.840	30	1.840	30
1.818	12	220	1.809	20	1.812	35	1.809	35
1.801	12	122	1.802	15	1.799	30	1.796	30
1.780	6	221	1.770	10	1.773	10	1.685	15
1.691	14	306, 202	1.685	15	1.688	25	--	--
1.656	14	013, 221	1.649	15	1.646	30	1.654	17
1.640	8	130	1.638	15	--	--	--	--
1.608	8	311, 212+1	1.601	5	1.607	10	1.601	10
1.591	4	131	--	--	--	--	--	--
1.581	4	222	1.576	5	1.579	5	--	--
1.541	10	131	1.538	10	1.559	5	1.538	15
1.508	6	113	1.471	--	--	--	1.507	10
1.495	10	213	1.491	10	1.500	5	1.489	10
1.476	6	311	1.474	15	1.474	15	1.470	10
1.447	4	123	1.445	5	1.439	10	1.441	5
1.420	6	321, 320	1.418	10	1.414	10	1.414	10
1.358	2	132	--	--	--	--	--	--

Producto 500°C		Producto 700°C		Producto 800°C		Producto 900°C	
dÅ	I/I ₁ %	dÅ	I/I ₁ %	dÅ	I/I ₁ %	dÅ	I/I ₁ %
5.035	5	5.035	5	---	---	---	---
3.650	20	3.675	20	3.675	15	3.675	25
3.610	20	3.645	15	3.610	15	3.620	20
3.129	100	3.151	100	3.165	100	3.151	100
2.820	100	2.838	100	2.829	100	---	---
2.605	30	2.612	30	2.612	25	2.612	30
---	---	---	---	2.590	25	2.597	30
2.527	25	2.533	20	2.527	20	2.520	27
---	44	---	---	2.493	5	---	---
2.337	15	2.325	5	2.325	8	2.319	10
---	---	---	---	2.279	5	---	---
---	---	---	---	---	---	---	---
2.210	25	2.205	15	2.205	17	2.199	17
2.184	15	2.184	15	2.194	15	---	---
2.013	10	2.013	5	2.013	10	2.013	12
1.980	8	1.984	10	1.975	12	1.984	10
1.840	30	1.840	20	1.840	30	1.840	25
1.809	35	---	---	1.812	32	1.812	35
1.796	30	1.809	25	1.796	22	1.799	20
1.685	15	1.796	20	1.773	7	---	---
---	---	1.688	15	1.691	20	---	---
1.654	17	1.654	25	1.654	20	1.632	25
---	---	1.641	15	---	---	---	---
1.601	10	1.604	10	1.604	10	1.607	15
---	---	---	---	---	---	---	---
---	---	1.576	8	1.589	10	1.589	10
1.538	15	1.541	25	1.541	20	1.536	20
---	---	1.504	10	---	---	1.507	10
1.491	10	1.493	10	1.496	15	1.498	13
1.474	10	1.474	15	1.474	18	1.474	17
---	---	1.450	10	---	---	1.443	8
1.422	10	1.414	10	1.426	12	1.414	12
---	---	1.353	5	---	---	---	---

- SINTESIS DE ORTOVANADATO DE PLATA (EBELING Y MALTER).

 ZrO_2
 Ag_3VO_4
 Ag



Ag_3VO_4 [19-154]*		Producto E-M		Ag [4-0783]			Producto E-M	
dÅ	I/I ₁ ^h	dÅ	I/I ₁ ^h	dÅ	I/I ₁ ^h	h k l	dÅ	I/I ₁ ^h
4.58	80	--	--	2.359	100	1 1 1	2.354	100
4.38	10	--	--	2.044	40	2 0 0	2.043	56
4.27	10	--	--	1.445	25	2 2 0	1.441	52
3.54	10	--	--	1.231	26	3 1 1	NR	--
2.88	100	2.83	100	1.1796	12	2 2 2		
2.79	10	--	--	1.0215	4	4 0 0		
2.75	100	2.70	14	0.9375	15	3 3 1		
2.61	30	2.62	28	0.9137	12	4 2 0		
2.54	80	2.53	24	0.8341	13	4 2 2		
2.48	80	--	--					
2.30	80	2.32	23					
2.23	10	2.21	23					
2.18	60	2.17	17					
2.15	60	2.13	10					
1.92	10	--	--					
1.87	80	1.84	30					
1.78	80	1.80	27					
1.76	80	1.77	14					
1.68	60 ^h	1.69	20					
1.65	60	1.65	22					
1.62	10	1.64	14					
1.54	60	1.54	20					
1.49	30	1.49	12					
1.48	30	1.47	15					
1.44	10	1.44	12					

Baddeleyita

ZrO₂ [13-307]*

Producto E-M

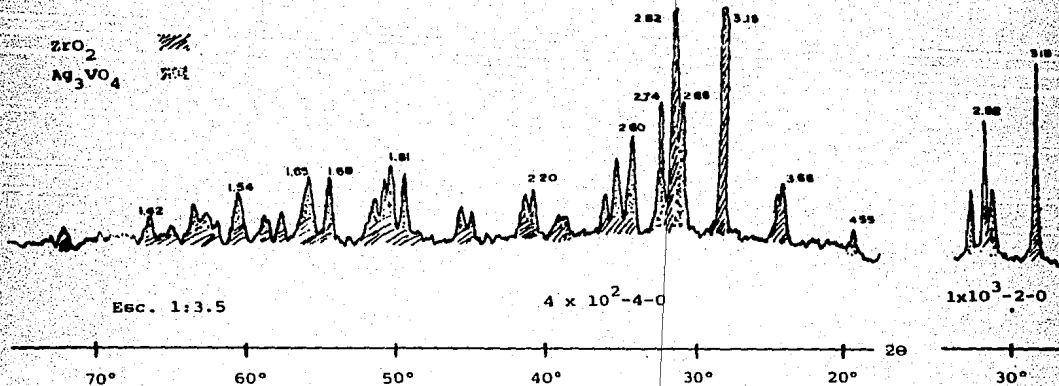
dÅ	I/I ₁ %	hkl	dÅ	I/I ₁ %
5.036	5	100	--	--
3.690	18	011	3.675	17
3.630	14	110	3.616	16
3.157	100	11 $\bar{1}$	3.151	100
2.834	65	111	2.838	70
2.617	20	002	2.620	19
2.598	12	020	2.597	19
2.538	14	200	2.533	17
2.488	4	102	--	--
2.328	6	021	2.325	12
2.285	2	210	--	--
2.252	4	11 $\bar{2}$	--	--
2.213	14	21 $\bar{1}$	2.214	19
2.182	6	102	2.179	12
2.015	8	112	2.013	10
1.989	8	20 $\bar{2}$	1.988	11
1.845	18	022	1.843	20
1.818	12	220	1.816	25
1.801	12	12 $\bar{2}$	1.802	19
1.780	6	22 $\bar{1}$	1.776	9
1.691	14	306, 202	1.691	15
1.656	14	013, 221	1.656	17
1.640	8	130	1.640	12
1.608	8	$\bar{3}$ 11, 212+	1.608	8
1.591	4	$\bar{1}$ 31	1.589	7
1.581	4	222	1.576	7
1.541	10	131	1.541	15
1.508	6	113	1.507	7
1.495	10	21 $\bar{3}$	1.491	7
1.476	6	311	1.474	10
1.447	4	12 $\bar{3}$	1.448	8
1.420	6	321, 320	1.420	7
1.358	2	132	--	--

- SINTESIS DE ORTOVANADATO DE PLATA (EBELING Y MALTER) CON TRATAMIENTO TERMICO.

T(°C)	t(Hz)	Observaciones
90	1.0	Secado a 15 inHg de vacío; polvo rosa-naranja pálido
200	0.5	Polvo gris claro
350	0.5	Polvo gris claro
500	0.5	Polvo ocre claro
700	0.5	Polvo ocre
800	0.5	Polvo ocre
900	0.5	Polvo ocre oscuro (café oscuro al ser extraído de la mufla, al enfriarse pasó por ocre claro y finalmente quedó en ocre oscuro)

- Análisis por Difracción de Rayos-X. Patrones de Difracción.

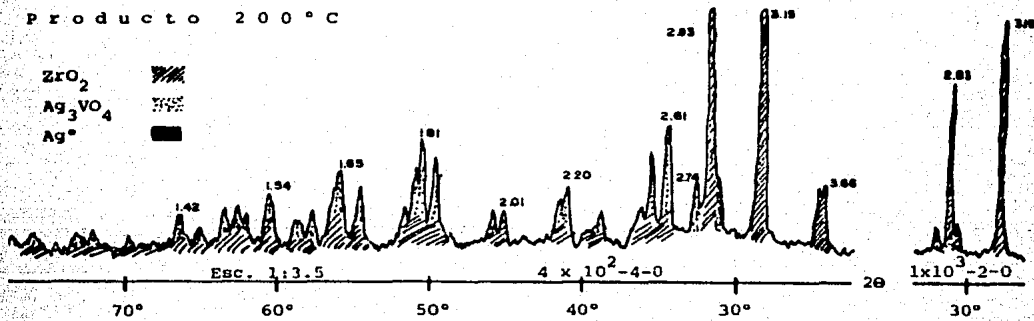
Producto 90°C



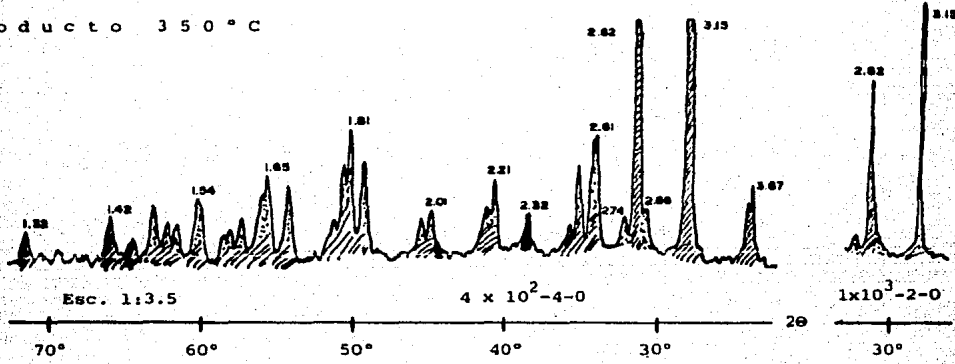
Producto 200 °C

ZrO₂Ag₃VO₄

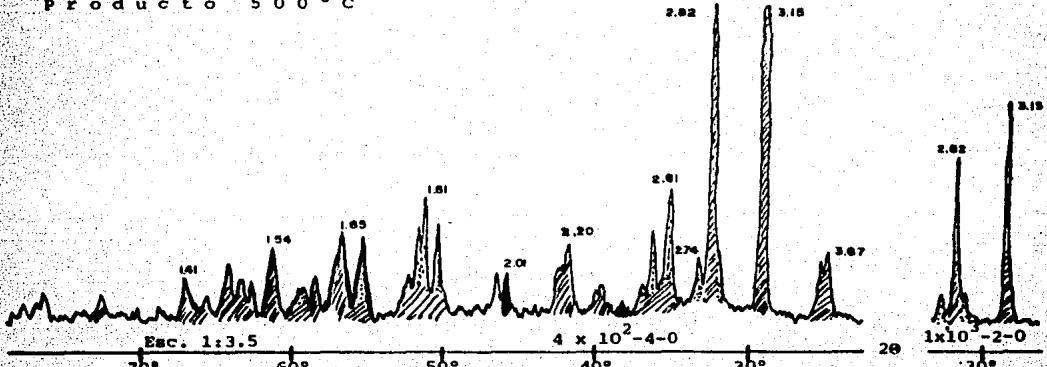
Ag°



Producto 350 °C



Producto 500 °C

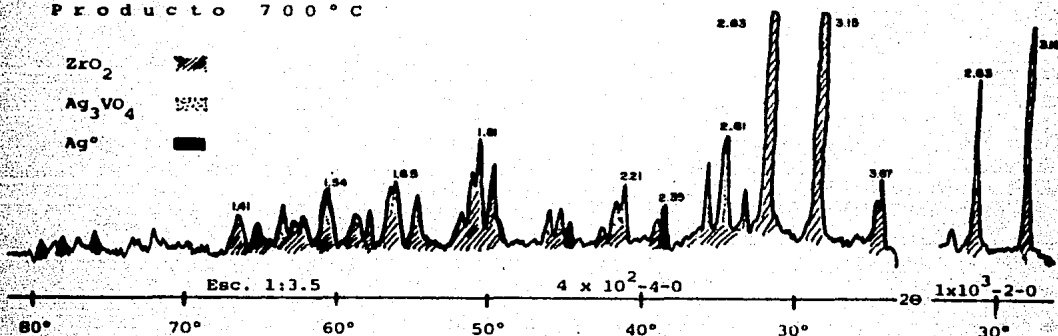


ANÁLISIS POR DIFRACCIÓN DE RAYOS-X. PATRONES DE DIFRACCIÓN.

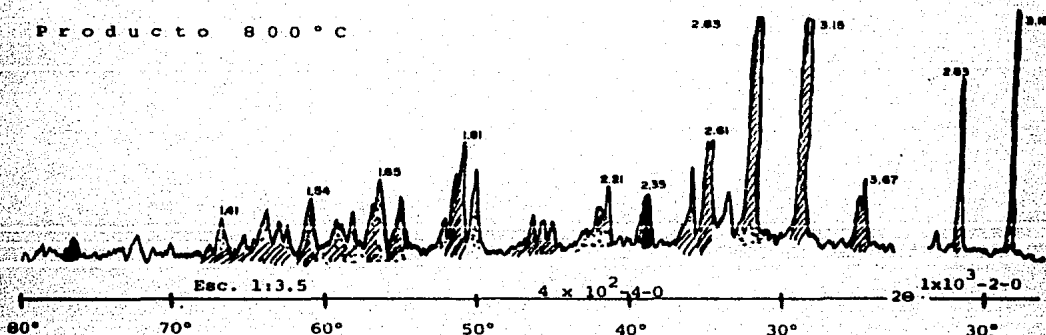
Producto 700 °C

ZrO₂Ag₃VO₄

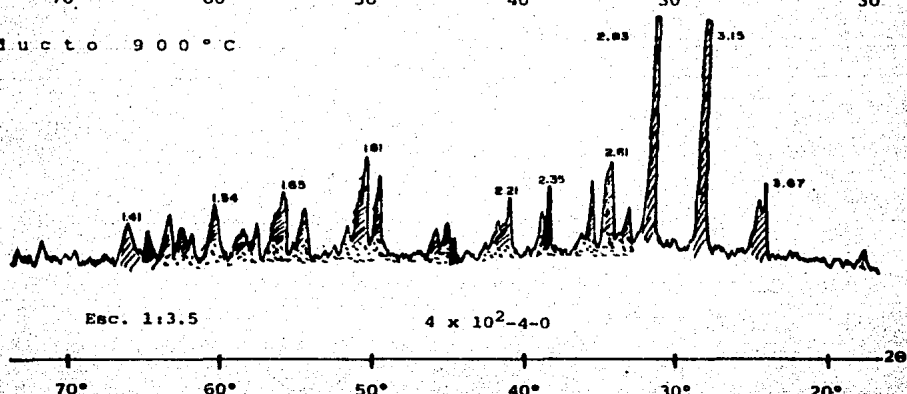
Ag°



Producto 800 °C



Producto 900 °C



Ag [4-0783]*			Producto 90°C		Producto 200°C		Producto 350°C	
dÅ	I/I ₁ %	hkl	dÅ	I/I ₁ %	dÅ	I/I ₁ %	dÅ	I/I ₁ %
2.359	100	111	--	--	--	--	2.325	100
2.044	40	200	--	--	--	--	2.026	41
1.445	25	220	--	--	--	--	1.446	59
1.231	26	311	--	--	NR	--	NR	--
1.1796	12	222	NR	--				
1.0215	4	400	NR	--				
0.9375	15	331	NR	--				
0.9137	12	420	NR	--				
0.8341	13	422	NR	--				

* PDF ASTM

Producto 500°C		Producto 700°C		Producto 800°C		Producto 900°C	
dÅ	I/I ₁ %	dÅ	I/I ₁ %	dÅ	I/I ₁ %	dÅ	I/I ₁ %
2.396	100	2.354	100	2.348	100	2.348	100
2.013	172	2.034	53	2.034	57	2.034	33
1.446	89	1.441	68	1.439	43	1.443	40
1.241	72	1.230	39	1.231	26	1.296	18
NR	--	1.208	34	NR	--	NR	--
		NR	--				

NOTA: Los espaciamentos pertenecientes al Ag₂O no están presentes.

Baddeleyita

ZrO₂ [13-307] *

Producto 90°C

Producto 200°C

Producto 350°C

dÅ	I/I ₁ ^a	hkl	dÅ	I/I ₁ ^a	dÅ	I/I ₁ ^a	dÅ	I/I ₁ ^a
5.036	6	100	---	--	5.034	4	5.034	5
3.690	18	011	3.660	17	3.625	14	3.675	14
3.630	14	110	3.601	14	3.620	14	3.601	11
3.157	100	11 $\bar{1}$	3.151	100	3.151	100	3.151	100
2.834	65	111	2.820	71	2.830	73	2.820	70
2.617	20	002	2.605	28	2.612	22	2.612	19
2.598	12	020	---	--	---	--	2.597	19
2.538	14	200	2.527	21	2.530	18	2.520	15
2.488	14	102	2.479	8	2.490	7	2.486	5
2.328	6	021	2.319	5	2.325	7	2.325	8
2.285	2	210	2.291	5	---	--	---	--
2.252	4	11 $\bar{2}$	---	--	---	--	---	--
2.213	14	21 $\bar{1}$	2.205	14	2.205	13	2.205	12
2.182	6	102	2.169	13	2.184	11	2.174	7
2.015	8	112	2.009	9	2.015	7	2.009	8
1.989	8	20 $\bar{2}$	1.980	10	1.980	8	1.980	7
1.845	18	022	1.840	17	1.840	18	1.840	16
1.818	12	220	1.812	19	1.812	21	1.812	22
1.801	12	12 $\bar{2}$	1.799	16	1.801	15	1.799	16
1.780	6	22 $\bar{1}$	1.780	12	1.780	7	1.780	7
1.691	14	306, 202	1.688	17	1.700	13	1.688	14
1.656	14	013, 221	1.649	18	1.648	15	1.649	15
1.640	8	130	---	--	1.640	12	1.641	11
1.608	8	311, 212+	1.607	9	1.607	7	1.604	6
1.591	4	131	1.583	7	1.584	5	1.586	5
1.581	4	222	1.579	8	1.576	5	1.580	5
1.544	10	131	1.536	14	1.536	11	1.536	11
1.508	6	113	1.504	6	1.504	6	1.507	6
1.495	10	21 $\bar{3}$	1.489	9	1.493	8	1.493	7
1.476	6	311	1.472	11	1.474	7	1.474	9
1.447	4	12 $\bar{3}$	1.439	5	---	--	1.445	5
1.420	6	321, 320	1.416	7	1.418	7	1.418	8
1.358	2	132	---	--	1.356	3	1.355	2

INFORMACION DE LOS PATRONES DE DIFRACCION

Producto 500°C		Producto 700°C		Producto 800°C		Producto 900°C	
dÅ	I/I ₁	dÅ	I/I ₁	dÅ	I/I ₁	dÅ	I/I ₁
5.007	5	5.035	3	5.007		5.010	3
3.675	15	3.675	14	3.675		3.675	14
3.616	13	3.616	70	3.601		3.616	11
3.151	100	3.151	100	3.151		3.151	100
2.820	75	2.829	77	2.829	72	2.829	78
2.612	27	2.612	22	2.612	22	2.612	15
2.597	24	--	--	2.597	22	2.590	12
2.527	19	2.527	16	2.527	17	2.527	11
2.479	8	--	--	--	--	2.479	3
2.319	6	2.325	66	--	--	2.319	8
2.296	6	--	--	--	--	--	--
--	--	--	--	--	--	--	--
2.205	14	2.210	13	2.205	13	2.205	11
2.184	9	2.184	9	2.174	8	2.174	6
2.013	8	2.013	7	2.017	6	2.013	6
1.984	8	1.980	7	1.984	8	1.984	6
1.843	18	1.843	16	1.843	17	1.843	14
1.812	24	1.812	21	1.812	23	1.812	18
1.799	18	1.799	15	--	--	1.799	12
1.776	8	1.776	7	1.779	8	1.779	4
1.688	17	1.691	11	1.688	11	1.688	9
1.649	17	1.654	13	1.652	14	1.649	9
1.641	13	1.646	13	1.641	10	--	--
1.607	7	1.601	8	1.604	7	1.607	7
1.584	6	1.584	6	1.584	5	1.581	6
1.576	6	1.502	6	1.502	6	1.504	4
1.536	14	1.493	6	1.489	7	1.493	6
1.504	7	1.474	8	1.472	9	1.476	8
1.491	8	1.441	6	1.439	5	1.443	5
1.472	11	1.414	8	1.418	8	1.418	7
1.446	4	--	--	--	--	--	--
1.412	8						
1.356	3						

INFORMACION DE LOS PATRONES DE DIFRACCION

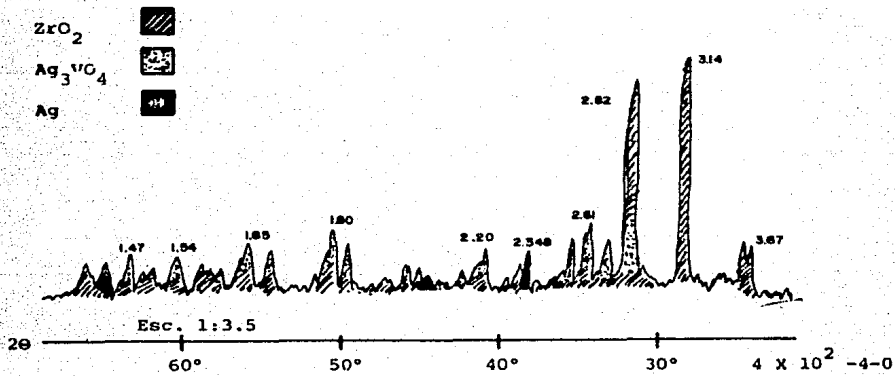
Ag ₃ VO ₄ [19-1154]*		Producto 90°C		Producto 200°C		Producto 350°C	
dÅ	I/I ₁ %	dÅ	I/I ₁ %	dÅ	I/I ₁ %	dÅ	I/I ₁ %
4.58	80	4.55	20	--	--	--	--
4.38	10	--	--	--	--	--	--
4.27	10	--	--	--	--	--	--
3.54	10	--	--	--	--	--	--
2.88	100	2.86	100	2.86	100	2.86	100
2.79	10	--	--	--	--	--	--
2.75	100	2.74	100	2.74	91	2.74	88
2.61	30	2.60	74	2.61	169	2.61	198
2.54	80	2.53	57	2.53	109	2.52	151
2.48	80	2.48	20	2.47	45	2.49	51
2.30	80	2.32	14	2.32	59	2.32	79
2.23	10	2.20	37	2.20	187	2.20	128
2.18	60	2.17	34	2.18	73	2.18	77
2.15	60	2.15	28	2.17	69	2.17	77
1.92	10	--	--	--	--	--	--
1.87	10	1.84	46	1.84	137	1.84	167
1.78	80	1.80	42	1.80	104	1.78	70
1.76	80	1.78	32	1.78	51	1.77	70
1.68	80	1.69	46	1.70	87	1.69	140
1.65	60	1.65	48	1.65	102	1.65	151
1.62	10	1.61	23	--	--	1.64	116
1.54	60	1.54	37	1.54	75	1.54	116
1.49	30	1.49	23	1.49	58	1.49	70
1.48	30	1.47	31	1.47	44	1.47	88
1.44	10	1.44	14	1.44	29	1.45	47

* PDF ASTM

Producto 500°C		Producto 700°C		Producto 800°C		Producto 900°C	
dÅ	I/I ₁ %	dÅ	I/I ₁ %	dÅ	I/I ₁ %	dÅ	I/I ₁ %
4.50	32	--	--	--	--	--	--
--	--	--	--	--	--	--	--
--	--	--	--	--	--	--	--
--	--	--	--	--	--	--	--
2.86	100	2.86	100	2.86	100	--	--
--	--	--	--	--	--	--	--
2.74	88	2.74	88	2.75	100	--	--
2.61	180	2.61	367	2.61	442	2.61	Se presentan
2.53	127	2.53	279	2.53	342	2.53	espaciamientos
2.48	54	--	--	--	--	2.48	traslapados con
2.32	41	2.32	113	2.31	147	2.32	los correspond-
2.20	96	2.21	225	2.20	263	2.20	***
2.18	64	2.18	154	2.17	113	2.17	dientes a ZrO ₂
2.17	64	2.13	71	--	--	2.16	excepto 2.20
--	--	--	--	--	--	--	--
1.84	125	--	--	--	--	--	--
1.78	54	1.78	104	1.78	337	1.80	NO SE PRESENTAN
1.76	50	1.76	92	--	--	1.78	ESPACIAMIENTOS
1.69	113	1.69	183	1.69	216	1.69	PRINCIPALES
1.65	116	1.65	213	1.65	289	1.65	
1.63	71	1.64	213	1.61	147	1.61	
1.54	93	1.54	188	1.54	221	1.54	
1.49	52	1.49	92	1.49	137	1.49	

- SINTESIS DE ORTOVANADATO DE PLATA CON OXIDO DE ZIRCONIO COMO SOPORTE (A PARTIR DE CARBONATO DE PLATA Y PENTOXIDO DE VANADIO) BAJO LAS CONDICIONES SEÑALADAS POR EBELING & MALTER. 6

Se registran los desplazamientos correspondientes al ZrO_2 baddeleyita.



Ag_3VO_4 [19-154]*

Producto 800°C

Ag [4-0783]*

Producto 800°C

dÅ	I/I ₁ %	dÅ	I/I ₁ %	dÅ	I/I ₁ %	dÅ	I/I ₁ %
4.58	80	---	---	2.359	100	2.348	100
4.38	10	---	---	2.044	40	2.026	38
4.27	10	---	---	1.445	25	1.439	47
3.54	10	---	---	1.231	26	1.228	38
2.88	100	2.82	100	1.1796	12	NR	---
2.79	10	---	---	1.0215	4	---	---
2.75	100	2.70	21	0.9375	15	---	---
2.61	30	2.61	31	0.9137	12	---	---
2.54	80	2.53	21	0.8341	13	---	---
2.48	80	---	---	---	---	---	---
2.30	80	2.32	16	---	---	---	---
2.23	10	2.20	21	---	---	---	---
2.18	60	2.18	16	---	---	---	---
2.15	60	2.13	7	---	---	---	---
1.92	10	1.92	5	---	---	---	---
1.87	80	1.84	24	---	---	---	---
1.78	80	1.80	29	---	---	---	---
1.76	80	1.77	8	---	---	---	---
1.68	60	1.68	20	---	---	---	---
1.65	60	1.65	24	---	---	---	---
1.62	10	1.63	15	---	---	---	---
1.54	60	1.54	18	---	---	---	---
1.49	30	1.49	9	---	---	---	---
1.48	30	1.47	20	---	---	---	---
1.44	10	1.44	10	---	---	---	---

* PDF ASTM

ε 800°C, 3hrs. [Producto obtenido en hidróxido de amonio]

- ANALISIS POR ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA.

Muestra	Peso (mg)	Peso ZrO ₂ (mg)	% Zr	% Ag	% V
1	54.1	40.1	54.87	18.4	1.9
2	51.1	37.0	53.60	16.6	1.7
3	50.0	35.1	51.97	19.4	1.8
\bar{x}			53.5	18.13	1.8
σ			1.45	1.41	0.1

[Muestra de compuesto Ebeling-Malter]

Muestra	Peso (mg)	Peso ZrO ₂ (mg)	% Zr	% Ag	% V
1	50.3	34.4	50.63	17.8	1.76
2	49.6	36.8	54.93	17.2	1.80
3	52.1	37.2	52.86	18.2	1.80
\bar{x}			52.83	17.73	1.79
σ			2.12	0.50	0.02

[Muestra de compuesto T=200°C]

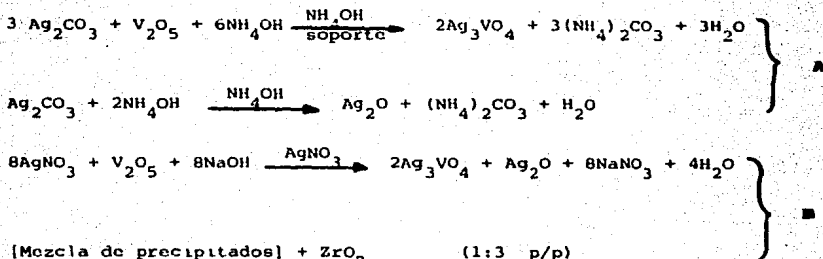
	Zr	Ag	V
Muestra E-M	53.50 +/- 2.66	18.13 +/- 2.59	1.80 +/- 0.18
[esperado]	55.52	20.14	1.88
Muestra T 200°C	52.83 +/- 3.89	17.73 +/- 0.92	1.79 +/- 0.04
[esperado]	55.07	19.00	2.91

[Intervalos de confianza al 95%]

 \bar{x} = valor promedio σ = desviación estándar

CAPITULO IV: DISCUSION DE
RESULTADOS Y CONCLUSIONES

Se llevaron a cabo las siguientes reacciones de síntesis:



Se utilizó primero TiO_2 como soporte en la reacción A, ya que se presentó en forma de pastillas cilíndricas y también puede considerarse térmicamente estable. Debido a que la temperatura de operación del catalizador que se desea sintetizar es cercana a 900°C , se hizo el análisis térmico diferencial (ATD) del producto de A. El ATD se corrió en atmósfera de aire y de nitrógeno, encontrándose el mismo comportamiento a temperatura inferior a 1200°C . Se observa un cambio endotérmico en $T=365^\circ\text{C}$, que para verificar si se trata de un cambio reversible, se necesita el termograma correspondiente al enfriamiento de la muestra.

En base al ATD efectuado, se decidió dar tratamiento térmico al producto, caracterizando las muestras tomadas en cada temperatura por difracción de Rayos-X.

En los patrones de difracción de las muestras hasta $T=500^\circ\text{C}$ se observan TiO_2 anatasa (ASTM[21-1272]) y Ag_3VO_4 (ASTM[19-1154]). Existe un traslape de las re-

flexiones del Ag_3VO_4 con TiO_2 , acentuándose esta interferencia en la muestra T=500°C.

En la muestra T=800°C se observan nuevamente las reflexiones principales de Ag_3VO_4 y la presencia de Ag (ASTM[4-0783]). Además se observan dos fases del TiO_2 : anatasa y rutilo (ASTM[21-1276]); el TiO_2 anatasa ya no es detectado en la muestra T=900°C.

REFLEXIONES ENCONTRADAS EN LOS PATRONES DE DIFRACCION DE RAYOS-X

T °C	100	200	350	500	800	900
A	TiO_2 anatasa	TiO_2 anatasa	TiO_2 anatasa	TiO_2 anatasa	TiO_2 anatasa y rutilo	TiO_2 rutilo
	Ag_3VO_4	Ag_3VO_4	Ag_3VO_4	Ag_3VO_4 (1 sola reflexión)	Ag_3VO_4 Ag	Ag_3VO_4 Ag

Para estudiar las interacciones entre las especies involucradas, se analizaron mezclas más simples por difracción de Rayos-X. De esta forma se encontró en el TiO_2 tratado con amoníaco a T=200°C y T=350°C, reflexiones correspondientes a TiO_2 anatasa en ambas muestras. Los patrones de difracción de la mezcla de V_2O_5 con TiO_2 en amoníaco muestra las reflexiones de TiO_2 anatasa únicamente. No se detectan reflexiones pertenecientes a alguna especie de vanadio. En estudios previos (15,16) se atribuye este hecho al tamaño de los cristalitos, que se encuentran distorsionados sobre la superficie del TiO_2 anatasa, esto es, en un estado de desorden estructural.

REFLEXIONES ENCONTRADAS EN LOS PATRONES DE DIFRACCION DE RAYOS-X

T °C	200	350
TiO_2 en NH_4OH	TiO_2 anatasa	TiO_2 anatasa
$\text{TiO}_2 + \text{V}_2\text{O}_5$ en NH_4OH	TiO_2 anatasa	TiO_2 anatasa

Se estudió además el producto de **A** sin soporte a las mismas temperaturas, aunque no pudo tomarse muestra para su análisis a temperaturas superiores a 500°C. Los patrones de difracción presentan reflexiones pertenecientes a Ag_3VO_4 y Ag en todas las muestras. También se detecta Ag_2O (ASTM[12-793]) en las muestras $T=80^\circ\text{C}$ y $T=200^\circ\text{C}$. Cabe mencionar que se observa una mejor cristalización en la muestra $T=350^\circ\text{C}$ (líneas mejor definidas y de mayor intensidad). La gráfica W vs. T muestra un mayor porcentaje de pérdida de peso en $T=200^\circ\text{C}$ debido a la descomposición de Ag_2O en Ag , disminuyendo hasta $T=350^\circ\text{C}$ para incrementarse nuevamente, probablemente debido a la descomposición de Ag_3VO_4 .

REFLEXIONES ENCONTRADAS EN LOS PATRONES DE DIFRACCION DE RAYOS-X

T °C	80	200	350	500
A	Ag_3VO_4 Ag_2O Ag	Ag_3VO_4 Ag_2O Ag	Ag_3VO_4 Ag	Ag_3VO_4 Ag
B (sin soporte)	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Ag}_3\text{VO}_4 \\ \text{Ag}_2\text{O} \end{array} \right.$			

El análisis por difracción de Rayos-X del producto de **B** muestra las mismas reflexiones que las encontradas para el producto de **A**, aunque con una mayor intensidad.

Posteriormente se efectuó la síntesis **A** con ZrO_2 como soporte, estudiándose también el soporte y mezclas más simples.

Los patrones de difracción del soporte presentan reflexiones correspondientes a ZrO_2 baddeleyita (ASTM[13-307]) para las muestras tratadas a 200°C, 350°C y para el soporte recuperado del catalizador comercial usado. Sin embargo, el análisis por fluorescencia de Rayos-X del soporte recuperado muestra la presencia de Cr , Zn , Mn , Ti , Cu además del Zr . Esto puede atribuirse al hecho de que el Microanalizador de Elementos se utiliza en muestras de compuestos de coordinación, que al

ser sometidos a combustión, liberan el elemento metálico, insertándose algunos en la red cristalina del soporte.

En los patrones de difracción de la mezcla $\text{Ag}_2\text{CO}_3 + \text{ZrO}_2$ en NH_4OH se observan las reflexiones de ZrO_2 baddeleyita y de Ag_2O y Ag . Las reflexiones de Ag_2O no aparecen en el patrón de difracción de la muestra $T=350^\circ\text{C}$, observándose líneas mejor definidas y más intensas para Ag .

En los patrones de difracción correspondientes a la mezcla de $\text{V}_2\text{O}_5 + \text{ZrO}_2$ en amoníaco solo se observan las reflexiones correspondientes a ZrO_2 baddeleyita, en forma similar a la muestra con TiO_2 . De ahí que el vanadio debe formar partículas muy pequeñas, inferiores a 30\AA que no se detectan por difracción de Rayos-X o bien meterse dentro de la red del soporte. Se pudo probar que el vanadio no forma parte de la red del ZrO_2 sino que debe estar colocado en cavidades de dicha red (esto se llevó a cabo mezclando el compuesto $\text{V}_2\text{O}_5 + \text{ZrO}_2$ con un patrón (Al_2O_3) y el ZrO_2 también con el mismo patrón, y encontrando que el pico de ZrO_2 no está desplazado respecto al de Al_2O_3 . (17)

Los patrones de difracción del producto de A con ZrO_2 (recuperado) como soporte presentan reflexiones correspondientes a Ag_3VO_4 (traslapadas con algunas del ZrO_2) y ZrO_2 baddeleyita, al igual que en los patrones del producto de A con ZrO_2 . La única diferencia es la presencia de una reflexión en $d=3.00\text{\AA}$, además de la coloración naranja-ladrillo de la muestra con ZrO_2 recuperado, en comparación con la coloración ocre claro de la otra muestra. Cabe mencionar que las reflexiones correspondientes a Ag_3VO_4 tienden a traslaparse con las reflexiones más intensas del soporte (en $d=2.82\text{\AA}$).

REFLEXIONES ENCONTRADAS EN LOS PATRONES DE DIFRACCION DE RAYOS-X

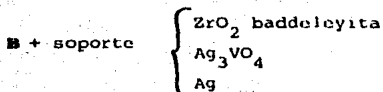
T °C	80	200	350
A (ZrO_2)	ZrO_2 baddeleyita Ag_3VO_4	ZrO_2 baddeleyita Ag_3VO_4	ZrO_2 baddeleyita Ag_3VO_4 Ag
A (ZrO_2 rec)	-----	ZrO_2 baddeleyita Ag_3VO_4	ZrO_2 baddeleyita Ag_3VO_4

REFLEXIONES ENCONTRADAS EN LOS PATRONES DE DIFRACCION DE RAYOS-X

T °C	500	700	800	900
A (ZrO ₂)	ZrO ₂ badd.	ZrO ₂ badd.	ZrO ₂ badd.	ZrO ₂ baddeleyita
	Ag ₃ VO ₄	Ag ₃ VO ₄	Ag ₃ VO ₄	Ag ₃ VO ₄
	Ag	Ag	Ag	Ag

El patrón de difracción del producto de B + ZrO₂ muestra reflexiones correspondientes a Ag₃VO₄ y Ag traslapadas con las de ZrO₂. Las reflexiones de mayor intensidad relativa del Ag₃VO₄ no aparecen, tampoco se observa la línea en $d=3.00\text{\AA}$ encontrada en este patrón de difracción corresponden a las encontradas en los patrones de difracción del producto de A a las diferentes temperaturas.

REFLEXIONES ENCONTRADAS EN LOS PATRONES DE DIFRACCION DE RAYOS-X



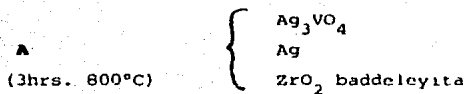
Para poder establecer semejanzas y diferencias entre los productos de A y B, se dió el tratamiento térmico al producto de B y se sometió durante 3 horas a una temperatura de 800°C al producto de A. En los patrones de difracción de las muestras del producto de B se observan las reflexiones de ZrO₂ baddeleyita y Ag₃VO₄ traslapadas con las del primero; sin embargo, no se observa la línea encontrada en $d=3.00\text{\AA}$. Se observa también que las reflexiones de mayor intensidad del Ag₃VO₄ son más evidentes en las muestras de temperatura inferior a 500°C, aunque desaparecen a temperatura superior a 500°C.

REFLEXIONES ENCONTRADAS EN LOS PATRONES DE DIFRACCION DE RAYOS-X

T °C	90	200	350	500
B	ZrO ₂ badd.	ZrO ₂ badd.	ZrO ₂ badd.	ZrO ₂ baddeleyita
	Ag ₃ VO ₄	Ag ₃ VO ₄	Ag ₃ VO ₄	Ag ₃ VO ₄
			Ag	Ag

El patrón de difracción del producto de **A** tratado en las condiciones citadas por Ebeling y Malter ⁽⁵⁾ presenta las mismas reflexiones encontradas para el patrón de difracción del producto de **B**.

REFLEXIONES ENCONTRADAS EN LOS PATRONES DE DIFRACCION DE RAYOS-X



Finalmente, el análisis por espectroscopía de Absorción Atómica da como resultado que las cantidades de Zr, Ag y V en las muestras de ambas síntesis corresponden entre sí, aunque en el caso de la muestra de **A** difieren de los valores esperados para Ag y V, lo cual puede atribuirse a un error en la determinación, ya que durante la síntesis no se efectuó filtración o lavado alguno y el reactivo V_2O_5 utilizado es 99.5% puro.

	%Zr	%Ag	%V
Muestra B	53.50 +/- 2.66	18.13 +/- 2.59	1.80 +/- 0.18
Valores esperados	55.52	20.14	1.88
Muestra A	52.83 +/- 3.89	17.73 +/- 0.92	1.79 +/- 0.04
Valores esperados	55.07	19.00	2.91

Para caracterizar el catalizador comercial se efectuaron los siguientes análisis:

- Análisis Elemental (Vía Húmeda)
- Microscopía electrónica de Barrido
- Fluorescencia de Rayos-X
- Difracción de Rayos-X

Se hizo el análisis elemental de dos muestras de **Silver Vanadate**. Se encontró que los valores obtenidos difieren de aquellos obtenidos para la muestra de **A** y de los valores esperados para la muestra de **B**. De estos resultados puede con-

cluirse que la especie activa (Ag_3VO_4) se encuentra en menor proporción en el catalizador sintetizado en B.

En el análisis por microscopía electrónica de barrido se puede precisar la morfología de los cristalitas de aproximadamente $10\ \mu$ en estudios de la superficie y de una sección de corte de la muestra. El análisis puntual de la muestra detecta la presencia de Ag.

El análisis por fluorescencia de Rayos-X muestra la presencia de Zr, Ag y V; apoyado por el análisis por difracción de Rayos-X, se confirma la presencia de estos elementos, en las siguientes especies:

- ZrO_2 baddeleyita
- Ag_3VO_4
- Ag

Las reflexiones de mayor intensidad corresponden al ZrO_2 . Algunas de las reflexiones de este compuesto se traslapan con las correspondientes a Ag_3VO_4 y Ag, en la misma forma que en los patrones de difracción de los productos de las síntesis A y B.

De lo anteriormente expuesto, se derivan las siguientes conclusiones:

- Aún cuando los soportes cubren los requisitos de estabilidad térmica, cabe suponer que el ZrO_2 presentaría menor interacción en la reacción (ya que no presenta cambios de fase en temperatura cercana a la temperatura de operación). Por otro lado, la evidencia encontrada en el análisis por difracción de Rayos-X conduce a pensar en una mayor interacción de la especie activa con el TiO_2 .
- En ambas síntesis se produce Ag_3VO_4 .
- De acuerdo a los resultados de Espectroscopía de Absorción Atómica, se deduce que la cantidad de la especie activa es inferior en la síntesis B.

- Puede sintetizarse un catalizador capaz de emplearse en lugar del **Silver Vanadate** por cualquiera de las síntesis, con la consecuente ventaja económica. En este caso es importante hacer notar que si se desea comercializar la síntesis de este producto, se tendría una alternativa para sintetizarlo.

Aunque la evidencia provista por el análisis por difracción de Rayos-X muestra que se ha sintetizado el producto deseado, es conveniente probar la eficiencia del catalizador y compararla con la del producto comercial.

Conviene el estudio de otras propiedades del Ag_3VO_4 y otras especies de vanadio y plata, ya que la información concerniente a estos compuestos es escasa. Por ejemplo, no se reportan índices de Miller en las tarjetas del PDF, puntos de fusión, ni otra propiedad física.

Es también importante el estudio de absorción de azufre por medio de este catalizador aplicado a la desulfuración de petróleo.

BIBLIOGRAFIA

1. Belcher, R.
Instrumental Organic Elemental Analysis
Academic Press
London (1977)
2. Condon, R.D.
A New Automatic Organic Elemental Microanalyzer
Microchemical Journal **10**, 408-426 (1966)
3. Experimental Methods in Catalytic Research.
Vol. II. Preparation and Examination of Practical Catalysts.
Ch. 2. Preparation and Characterization of Supported Metal Catalysts.
Moss, R.L.
Academic Press
New York (1976)
4. Britton, H.T.S. and Robinson, R.A.
Physicochemical Studies of Complex Acids. Part IV. The Vanadates of Silver.
Journal of the Chemical Society 2328-2343 (1930)
5. Roscoe
J. 1871, **24**, 23
6. Britton, H.T.S. and Robinson, R.A.
Physicochemical Studies of Complex Acids. Part X. The precipitation of Metallic Vanadates, with a Note on Moser and Brandl's Method of Estimating Vanadium.
Journal of the Chemical Society 512-517 (1933)
7. Moser and Brandl
Monatsh., 1929, **51**, 169
8. Guiter, H.
Study of Vanadates
Ann. Chim. **15**, 5-32 (1941)
9. Ingram, G.
The Use of Silver Vanadates as Absorbents for Sulphur Dioxide.
Analytica Chimica Acta **3**, 137-143 (1949)
10. Ebeling, M. and Malter, L.
Carbon-Hydrogen Analysis of Sulfur- and Halogen- Containing Compounds Using a Silver Vanadate Packing.
Microchemical Journal **7**, 179-184 (1963)
11. Fleury, P. et Kohlmuller
Chimie Minérale.- Sur le système $Ag_2O-V_2O_5$.
C. R. Acad. Sc. Paris. t. **262**, 475-77 (1966)

12. Thomas, J.M. and Lambert R.M. (editors)
Characterization of Catalysts.
Ch.IV Catalyst Characterisation: Present Industrial Practice.
p. 56
John Wiley & Sons Ltd.
G. Britain (1980)
13. Willard, H.B. et al
Instrumental Methods of Analysis
Ch. 9 X-Ray Methods. pp 279-80
P. Van Nostrand Company
Sixth Edition
New York (1981)
14. Brauer, G.
Química Inorgánica Preparativa
p. 626
Ed. Reverté
Barcelona (1958)
15. Wachs, I.E. and Chan, S.S.
In Situ Characterization of Small V_2O_5 Crystallites Supported on TiO_2 (anatase)
Applications of Surface Science 20, 181-185 (1984)
16. Kozłowski, R.; Pettifer R.F. and Thomas, J.M.
A Transmission EXAFS Study of V_2O_5 - TiO_2 Selective Oxidation Catalysts; Evidence
that the Active Phase is Disordered.
J. Chem. Soc. Chem. Commun. 438-39, Com. 1466, (1983)
17. Bosch, P. y Montoya A.
REPORTE TECNICO
Instituto Mexicano del Petróleo
Investigación Básica de Procesos. Fisicoquímica de Superficies. Lab. Rayos-X
1987
18. Klug, H.P. and Alexander, L.E.
X-Ray Diffraction Procedures For Polycrystalline and Amorphous Materials.
Second Edition
John Wiley & Sons
New York (1974)
19. Powder Diffraction File.
Inorganic Phases. Alphabetical Index.
JCPDS
Pennsylvania (1984)

G L O S A R I O

- FEM** Field Electron Microscopy
Microscopía Electrónica de Campo
- LEED** Low Energy Electron Diffraction
Difracción Electrónica de Baja Energía
- Silver Vanadate** Vanadato de plata. Nombre comercial del catalizador ortovanadato de plata de Coleman Instruments.
- 1 inHg 25.4 mmHg
- mulita sintética** mineral $Al_6Si_2O_{13}$ o $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ consistente en un silicato de aluminio que es ortorrómbico en forma y resistente a la corrosión y al calor.
- Berilo** Mineral muy duro translúcido u opaco, usualmente verde o azul-verde. Silicato de berilio y aluminio.
- PDF** Powder Diffraction File
Archivo de Difracción de Polvos