

26  
20



**Universidad Nacional Autónoma de México**

FACULTAD DE QUIMICA



**EVALUACION DE LA ACIDEZ DE LA GAMMA  
ALUMINA POR METODOS FISICOS,  
QUIMICOS Y ESPECTROSCOPICOS**

**T E S I S**  
Que para obtener el Título de:  
**Q U I M I C O**  
P r e s e n t a:  
**JESUS GRACIA MORA**

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN.**

México, D. F.

1988



## **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.

## INTRODUCCION

A) Acidez y su importancia en un catalizador Fundamentos.	1
B) Determinación experimental de la acidez superficial.	5
C) Métodos seleccionados.	11
D) Soportes estudiados y método de fluoración	13

## TITULACIONES CON INDICADORES DE HAMMETT

A) Fundamentos.	14
B) Desarrollo Experimental.	21
C) Resultados y su discusión.	23
D) Conclusiones.	28

## CRACTERIZACION DE ACIDEZ POR MEDIO DE ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO

A) Fundamentos.	29
B) Desarrollo experimental.	35
C) Resultados y su discusión.	37
D) Conclusiones.	40

## DETERMINACION DEL PUNTO ISOELECTRICO

A) Fundamentos.	41
B) Desarrollo experimental.	47
C) Resultados y su discusión.	49
D) Conclusiones.	53

CONCLUSIONES GENERALES	54
------------------------	----

BIBLIOGRAFIA	55
--------------	----

## INTRODUCCION

## ACIDEZ Y SU IMPORTANCIA EN UN CATALIZADOR

El concepto de ácido-base es muy amplio ya que existen muchas definiciones que abarcan desde lo particular hasta lo general, pero los dos conceptos más aceptados por su simplicidad y significado, son las desarrolladas por Brønsted y Lowry en 1923 y G.N. Lewis en el mismo año. Estas dos definiciones abarcan, conceptos diferentes. Brønsted considera el equilibrio ácido-base como un intercambio de protones ( $H^+$ ); así que un ácido es considerado como un donador de protones y una base como receptor. Lewis propone que un ácido es un receptor de un par electrónico y una base como el donador del par. (2)(54)

Los conceptos ácido-base en la superficie de un sólido son los mismos, que para soluciones de electrolitos es decir donador y aceptor de pares electrotrónicos y donador y aceptor de protones según Lewis y Brønsted respectivamente. El origen de los centros ácidos es diferente, ya que no es un electrolito común.

Los sitios ácidos de Brønsted y Lewis en un sólido están relacionados entre sí, es factible interconvertir centros Lewis a Brønsted tan sólo por la adsorción de agua, la interconversión dependerá de la fuerza del centro ácido. (53)

Considerando un sólido con estructura de región regular, constituido por óxidos metálicos, donde los cationes representan los centros ácidos de Lewis alternados con los oxígenos correspondientes que actúan como bases de Lewis. Los orbitales no ocupados de los metales proporcionan el carácter aceptor de pares electrónicos, las bases de Lewis se originan de los pares electrónicos de no enlace provenientes de los oxígenos de la red o de los aniones en el sólido. (53) (fig. 1)

La adsorción de agua transforma la visión de Lewis en el modelo de Brønsted, el centro básico de Lewis recibe el protón mientras que el centro ácido acepta el resto de la molécula del agua (grupo oxhidrilo  $OH^-$ ). Si el catión es un ácido de Lewis fuerte antes de la adsorción de agua, los

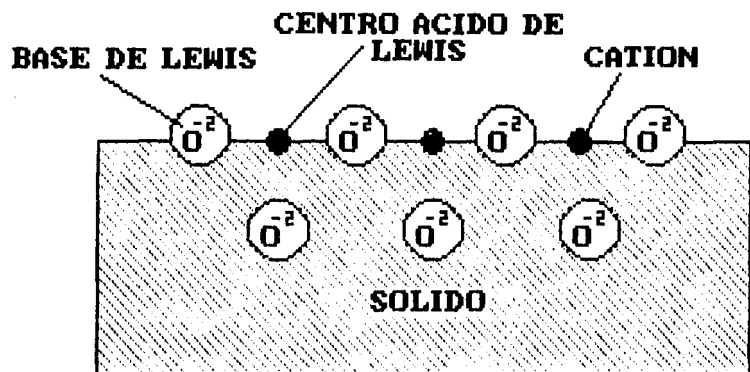


FIGURA #1

iones oxhidrilo del agua se enlazarán con firmeza a el catión y los protones remanentes ahora asociados con el anión seran labiles. De este modo los protones sobre los oxigenos de la red serán los sitios ácidos de Brensted. Si el protón del agua es atrapado por un ión oxido de la red con más fuerza que el ión oxhidrilo atrapado por el catión, el material sera básico, tendiendo a desprender los oxhidrilos. De esta manera se forman los sitios ácidos de Brensted. (figura #2).

El caracter ácido en sólidos se ha tratado de correlacionar con otras variables como el tamaño y electronegatividad de los átomos que constituyen la red cristalina, los momentos dipolares entre los átomos, etc.. La densidad local de carga sobre el oxígeno en los óxidos es el parámetro clave para las características ácidas del sólido, y esta directamente relacionada con la electronegatividad del catión. Si el catión es altamente electropositivo el oxígeno tendrá una carga parcial negativa resultando una base fuerte, en cambio si es electronegativo, el enlace resulta covalente y por consiguiente el oxígeno poseerá una carga parcial baja, es decir los electrones del oxígeno establecen una relación de resonancia con los electrones del catión dando como resultado un ácido fuerte.

La acidez del sólido se incrementa cuando la carga formal del catión (estado de oxidación "Z" ) es mayor que la carga parcial del oxígeno. Tanaka y Tamaru (64 ) definen una función ácida  $\alpha$  como la relación de el radio del anión ( $r_a$ ) al radio del catión ( $r_c$ ) veces el cuadrado de la carga (Z).

$$\alpha \equiv (r_a/r_c)Z^2$$

Considerando esta relación para un solido como lo es la  $\gamma$ -alúmina la función ácida es grande con respecto a otros óxidos.

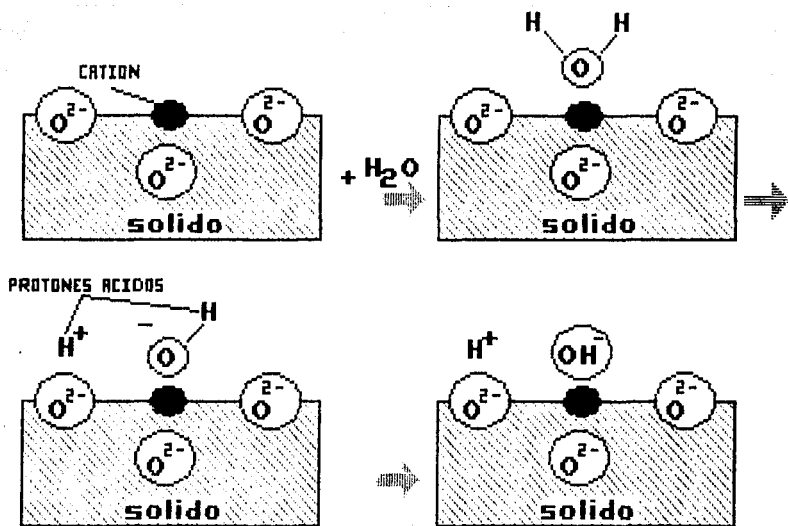


FIGURA #2



Si el catión superficial tiene un elemento electronegativo adsorbido, la densidad total, lo que aumenta la fuerza ácida de este centro. Es por esto que se recurre a la sustitución de grupos oxhidrilo superficiales por elementos más electronegativos como el flúor. El flúor proporciona una mayor densidad de carga positiva sobre el catión, lo que disminuye la carga parcial negativa del oxígeno dando como consecuencia mayor fuerza de los sitios ácidos con respecto a la  $\gamma$ -alúmina sin flúor, debido a que los grupos oxhidrilo presentes antes de la sustitución con flúor no disminuyen la densidad electrónica sobre el catión. (19)(20)(55)

La actividad del catalizador depende de muchos factores tales como la forma de impregnación, cantidad soportada, distribución superficial así como la formación de grupos o capas de catalizador y otras variables. La actividad del catalizador soportado depende en gran medida, de las características del soporte, el área y los grupos superficiales.

Algunas reacciones al ser catalizadas en medio ácido lo son también en medio heterogéneo por sólidos con centros ácidos lo suficientemente fuertes, debido a esto algunos soportes como la  $\gamma$ -alúmina poseen propiedades catalíticas propias y ejercen gran influencia en las propiedades de catalíticas de el propio catalizador. La conversión de ciclohexano a metil-ciclopentano se lleva a cabo utilizando  $\gamma$ -alúmina o bien por catálisis ácida, por lo que al parecer la conversión se lleva a cabo por las propiedades ácidas del sólido. Discrepancias obtenidas por diferentes autores como lo son la obtención de 1-olefinas o bien los isómeros de doble enlace por medio de la deshidratación de alcoholes utilizando  $\gamma$ -alúmina como catalizador puede ser atribuible a la diferencia en el carácter de los sitios ácidos en el catalizador. De aquí la importancia de conocer el carácter, fuerza y distribución de los centros ácidos del catalizador. (19)(34)(35)

Las reacciones de mayor importancia en las que interviene la  $\gamma$ -alúmina son: isomerización, rompimiento (cracking), hidrodesulfuración, hidrólisis etc..(31)

La  $\gamma$ -alúmina en la actualidad es de gran importancia como soporte o como catalizador, ya que reúne las características necesarias para soportar catalizadores metálicos, y así poder utilizarlos en catálisis heterogénea.

La actividad del catalizador dependerá en gran medida de la forma de preparación de este, la temperatura de calcinación, el contenido de agua, el método de impregnación y factores como el área y la acidez son primordiales para obtener un material con alta eficiencia.(19)

En la preparación son relativamente fáciles de controlar parámetros tales como la temperatura de calcinación, por ende área, y en cierta manera contenido de agua. La acidez es un parámetro poco estudiado con profundidad, la manera de incrementarla se ha estudiado poco, el control de la distribución, carácter y fuerza de los sitios ácidos superficiales en un soporte de catalizador ha sido en la actualidad muy incipiente y a nivel industrial prácticamente nulo.(21)

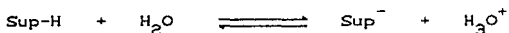
La distribución, carácter y fuerza de los centros ácidos sobre la superficie de un catalizador heterogéneo, juega un papel importante la actividad del mismo, por lo que será posible hacer las modificaciones pertinentes con el fin de aumentar la actividad del catalizador.(50)

## DETERMINACION EXPERIMENTAL DE LA ACIDEZ SUPERFICIAL

Los métodos hasta ahora desarrollados para estudiar la acidez superficial de sólidos, son muy diversos, pero dependen básicamente de el estudio de una reacción con los centros ácidos superficiales.(19)

Los métodos para estudiar acidez superficial se dividen en, acuosos, no acuosos, adsorción en fase gaseosa, reacciones con diborano, reacciones de intercambio hidrógeno-deuterio, reacciones indicadoras, espectroscopia óptica y los más recientemente desarrollados irradiación de rayos gamma a baja temperatura por átomos de hidrógeno y emisión de rayos X para conocer el número de coordinación del aluminio.

Los métodos acuosos están basados en la titulación del sólido en suspensión con una base, la detección del punto de equivalencia se hace mediante determinaciones potenciométricas del pH. Este método presenta varias desventajas el soporte, en particular, la  $\gamma$ -alúmina, se hidrata fácilmente, modificando así sus propiedades ácidas. Si existen sitios ácidos con pKa menor que cero el agua fungirá como base, presentandose la siguiente reacción:



donde sup-H representa un centro ácido, la cinética de la reacción de titulación es muy lenta. Posee la gran ventaja de obtener información acerca de la distribución de sitios ácidos.

Los métodos no acuosos tienen como base la titulación del sólido ácido por medio de una base en un medio no acuoso. El punto de equivalencia es detectado visualmente por el cambio de color de un indicador adsorbido. A este tipo de indicadores coloridos se les ha llamado indicadores de

Hammett, ya que Hammett y Deyrup desarrollaron este procedimiento en 1932 (38). El indicador virará dependiendo del pKa del mismo y la actividad de los centros ácidos, en el capítulo II se discute este método a fondo.

Algunas variantes a esta técnica constan de la detección del indicador y su cuantificación por medio de estudios espectrofotométricos, por lo general en la región del ultravioleta.

la adsorción en fase gaseosa tiene como fundamento la quimisorción de un gas con propiedades básicas y posteriormente su desorción controlada, obteniéndose de esta manera una medida de la fuerza de adsorción por ende una medida de la fuerza ácida. Las principales formas de desorción son, desorción térmica en vacío, desorción térmica en sistemas cerrados y desorción rápida con una corriente de gas como acarreador.

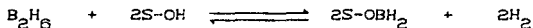
La desorción térmica a vacío, somete a la muestra a calentamientos controlados bajo un programa de diferentes temperaturas. De aquí se obtiene la cobertura superficial, es decir una medida de la densidad global superficial de sitios ácidos.

En la desorción térmica en sistemas cerrados, se obtienen resultados similares con respecto a los obtenidos en la desorción a vacío ya que el efecto del aumento de presión sobre los sitios ácidos es poco significativo comparado con el efecto de la temperatura sobre los mismos.

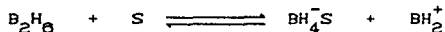
La desorción térmica rápida (flash) se ha perfeccionado en los últimos años, también se le llama a este tipo de estudios desorción térmica programada, un aumento de controlado y rápido de la temperatura (aproximadamente 15°C/min), es la base de esta técnica, de esta manera se puede obtener una gráfica de peso de la muestra vs. temperatura en la cual los cambios de pendiente indicarán centros ácidos de diferente fuerza.

Las bases utilizadas mas comúnmente para el estudio de la adsorción en fase gaseosa son el amoniaco y la piridina ya que son fácilmente manejables en forma gaseosa, la piridina es más selectiva que el amoniaco en cuanto fuerza de los centros ácidos superficiales, debido a que es una base más debil, razón por la cual no reaccionará con centros ácidos extremadamente débiles. La quinolina es una sustancia muy apropiada para el estudio de adsorción en fase gaseosa ya que presenta las ventajas de poseer una cinética de adsorción rápida, es estable a alta temperatura (300°C a 400°C) y es de un tamaño muy similar a las moléculas que son catalizadas por los sólidos ácidos. Su uso no ha sido tan extensivo debido al problema de identificación de diferentes tipos de centros ácidos así como a la diferenciación de adsorción física y química.

Las reacciones con diborano con la superficie de un sólido ácido hace factible la caracterización de los centros ácidos. El diborano reacciona con los grupos oxhidrilo superficiales como se muestra en la siguiente reacción: (S representa el centro ácido del sólido)



el volumen de hidrógeno desprendido será proporcional a el número de centros ácidos de Brønsted. La reacción del diborano con los centros ácidos de Lewis es la siguiente:



de esta manera al tomar la diferencia de la cantidad de boro fijado en el sólido y el volumen de hidrógeno desprendido se tendrá la cantidad de centros ácidos de Brønsted y de Lewis

presentes en el sólido. La determinación de boro fijado así como la de hidrógeno desprendido no son simples, se deben de estudiar bien estas reacciones para cada sólido en particular, debido a esto no es muy común la utilización de diboranos para caracterizar acidez superficial.

Las reacciones de intercambio hidrógeno deuterio son llevadas a cabo con grupos que posean hidrógenos ácidos, fácilmente intercambiables, los aniones superficiales son los grupos que poseen los hidrógenos ácidos, en general en forma de grupos -OH, estos poseen bandas características en la región del infrarrojo, al intercambiar hidrógeno por deuterio las bandas en el infrarrojo cambian de posición, ya que ahora se tratará de grupos -OD, de esta manera se detecta la presencia de centros ácidos de Brønsted.

Reacciones indicadoras son llamadas a ciertas reacciones químicas las cuales la eficiencia de la reacción y su cinética dependerán de la densidad y fuerza de los centros ácidos superficiales, por lo que la caracterización de acidez del sólido se podrá efectuar correlacionando la cinética o rendimiento de la reacción para diferentes sólidos. La polimerización de olefinas así como la isomerización son buenos ejemplos de este tipo de reacciones.

La espectroscopía óptica es una buena herramienta para caracterizar centros ácidos. La detección de la presencia, ausencia o cambios en alguna especie superficial ya sean grupos propios del sólido o bien moléculas adsorbidas, puede efectuarse mediante espectroscopía y correlacionar la acidez con la intensidad y posición de las bandas.

La diferenciación de los sitios ácidos de Brønsted y Lewis por medio de técnicas espectroscópicas se fundamenta en el cambio que provoca una base al reaccionar con los sitios ácidos. Por ejemplo, la piridina adsorbida sobre centros ácidos de Lewis, tendrá bandas características en la región.

del infrarrojo, estas serán diferentes a las de piridina adsorbida sobre centros ácidos de Brønsted ya que la piridina actúa como ión piridinio; decir con un protón sobre el nitrógeno, el cual no existe en la piridina.

El infrarrojo es la región del espectro que puede arrojar más información acerca de la estructura superficial. El desarrollo de los espectrofotómetros de infrarrojo de transformada de Fourier, han hecho posible que la espectroscopia de infrarrojo sea la más extensamente utilizada en la actualidad para el estudio de acidez superficial. La región de ultravioleta no es tan extensamente utilizada ya que presenta más dificultades técnicas y no es posible hacer un estudio tan profundo en esta región del espectro.

La radiación de rayos gamma provenientes de una fuente de  $\text{Co}^{60}$ , provoca la emisión de radiación de sólidos como la sílica-alúmina, si este material está a baja temperatura ( $190^\circ$ ), la radiación emitida proviene de los hidrógenos superficiales, y estos atribuidos a acidez de Brønsted, de esta manera la densidad de sitios ácidos se puede correlacionar fácilmente con la intensidad de la radiación emitida por los hidrógenos.

La emisión de rayos X por un átomo es el resultado de una excitación previa, provocando transiciones electrónicas entre los niveles más internos del átomo dando como resultado dicha emisión. Específicamente las transiciones se llevan a cabo entre los niveles L y K, generalmente los cambios de energía asociados con estas transiciones son independientes de las perturbaciones en la energía de los electrones en la capa de valencia, por lo que una emisión  $K\alpha$  es independiente de los efectos químicos. Para un ión ligero como el  $\text{Al}^{3+}$  que asume diferentes números de coordinación, la energía de la capa L es afectada por la energía del enlace químico, así que la emisión  $K\alpha$  cambiará con la diferencia de energía de enlace

del aluminio. Con el cambio en el número de coordinación del aluminio se tendrá un cambio en la energía de emisión  $K\alpha$ , es decir una  $\Delta K\alpha$ , determinando experimentalmente esta variación en la emisión se podrá determinar el número de coordinación del aluminio y este con el número de sitios ácidos de Lewis en la superficie del sólido. (3) (4) (7-10) (16) (17) (23) (32) (33) (56)



## METODOS SELECCIONADOS

En este estudio fueron empleadas las técnicas de cuantificación y distribución de acidez superficial por medio de indicadores de Hammett, determinación de punto isoeléctrico por medio de determinaciones de potencial zeta y caracterización de la acidez por medio de la adsorción de piridina y su estudio en infrarrojo.

Se seleccionaron los tres métodos, ya que con la conjunción de ellos la información obtenida acerca de los sitios ácidos es muy completa, son relativamente rápidos, no presentan complicaciones y son reproducibles. (ver respectivos capítulos)

Las titulaciones utilizando indicadores de Hammett para detectar el punto de equivalencia, son de sumo cuidado ya que si no se tienen las precauciones necesarias, los resultados no serán confiables ni reproducibles. La densidad de sitios ácidos por unidad de superficie es el principal resultado proporcionado por esta técnica de tipo no acuosas, donde no existen interferencias de solvente, ni iones en solución.

Gracias a la determinación del punto isoeléctrico es posible conocer el comportamiento de la  $\gamma$ -alúmina en suspensión, las interacciones con los iones así como el punto de carga cero, primordial para la impregnación del catalizador.

La adsorción de piridina sobre  $\gamma$ -alúmina su estudio mediante espectroscopía de infrarrojo, es la mejor manera de determinar la presencia de centros ácidos de Lewis y Brønsted.

La combinación de estos tres métodos proporciona la distribución de fuerza ácida, el carácter de los sitios ácidos, el comportamiento del sólido en suspensión, la carga en presencia de diferentes electrolitos, así como, la carga a diferente concentración de iones hidronio, es decir el comportamiento ácido-base en suspensión. Esta información produce descripción completa de la acidez superficial de una  $\gamma$ -alúmina y las variaciones de sus propiedades al cambiar el contenido de flúor del sólido.

En conclusión se seleccionaron los métodos mencionados por ser relativamente fáciles de llevar a cabo, no requieren equipo muy costoso ni material peligroso o difícil de manejar y los tres proporcionan prácticamente el total de la información que es posible obtener empleando otros métodos.

## SOPORTES ESTUDIADOS Y METODO DE FLUORACION

El método mas extensamente usado en la actualidad para incrementar la fuerza ácida de óxidos sólidos es la sustitución de grupos superficiales como grupos oxhidrilo por moléculas electronegativas con carácter de bases duras, esto confiere a los centros ácidos ya existentes en la superficie una mayor fuerza. Este proceso no incrementa el número de sitios ácidos, sólo incrementa la fuerza de estos.

El flúor es el elemento más utilizado para incrementar la fuerza de los sitios ácidos en los soportes para catalizadores. La  $\gamma$ -alúmina posee oxhidrilos superficiales los cuales pueden ser sustituibles por flúor para dar como resultado  $\gamma$ -alúmina fluorada. La reacción de fluoración se puede llevar a cabo utilizando compuestos capaces de fluorar los soportes tales como  $F_2$ , HF,  $BF_3$ ,  $NH_4F$ ,  $CF_4$  etc.(19)

La  $\gamma$ -alúmina se impregnó por el método de volumen de poro utilizando  $NH_4F$  en solución en una concentración y volumen adecuados para obtener el porcentaje en peso deseado y un volumen de solución igual al volumen total del sólido tomando en cuenta el volumen de poro. La  $\gamma$ -alúmina utilizada fue marca Gridler T-126 con una área de  $145 \text{ m}^2/\text{g}$  y un volumen de poro de  $0.39 \text{ m}^3/\text{g}$ . Una vez impregnado el sólido con la solución de fluoruro de amonio se dejó reposar 24 hrs a temperatura ambiente, con el fin de que la reacción de intercambio oxhidrilo-flúor se completara, posteriormente la desorción de amonio se realizó por 16 hrs a  $400^\circ\text{C}$ , se dejó enfriar y se envasó en un recipiente de tapón esmerilado perfectamente seco y se guardó en un desecador. De esta manera se prepararon muestras con 0.2%, 0.8% y 2% en peso.(17)

## TITULACIONES CON INDICADORES DE HAMMETT

# INDICADORES DE HAMMETT

## FUNDAMENTOS

Consideremos el equilibrio de disociación de un ácido en medio acuoso.



La constante de disociación ( $K_a$ ) del ácido está dada por la relación del producto de las concentraciones, bajo el considerando de invariancia en la concentración de agua

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (1)$$

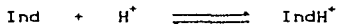
Sea el  $pK_a$  el menos logaritmo de la constante de acidez. Si el valor de esta constante es grande, también lo será la fuerza del ácido, por lo tanto, a menor valor de  $pK_a$  el ácido será más fuerte. (63)

Un sólido en suspensión se comportará de manera similar a una solución electrolítica ordinaria. Los protones superficiales en el caso de un sólido se encuentran en equilibrio con la disolución, teniendo así una constante de acidez para este sitio, sin embargo en un sólido los sitios ácidos pueden ser de muy diversas fuerzas, debido a la interacción de la red cristalina con el centro ácido.

Cuando se hace reaccionar un ácido con una base, estos formarán la sal correspondiente y agua, si tenemos algo que nos indique cuando la reacción se ha llevado a cabo por completo, sabiendo la estequiometría de la reacción y la cantidad de base utilizada, conoceremos la cantidad inicial de ácido presente en la solución. (63)

Un indicador ácido-base es una especie química que puede aceptar un protón o cederlo, dependiendo de la concentración de iones hidronio, modificando así su estructura propia y con esto sus propiedades macroscópicas, la coloración en el caso más común.

Para sistemas ácidos el equilibrio de un indicador neutro (Ind) que acepta un protón, dependiendo del valor de la constante de equilibrio reflejará la actividad del ión hidronio.



Hammett y Deyrup (23) definieron con base en equilibrio de protonación de un indicador neutro, la función  $H_0$ , llamada función de Hammett que representa el equilibrio: (B representa la forma básica del indicador)



La constante de equilibrio es el cociente de las actividades, de esta manera el  $pK$  de esta reacción se puede definir como

$$pK' = -\log \frac{C_{\text{H}^+} + C_{\text{B}}}{C_{\text{BH}^+}} - \log \frac{f_{\text{H}^+} f_{\text{B}}}{f_{\text{BH}^+}} \quad (II)$$

donde  $C_i$  es concentración de cada especie ( $i = \text{H}^+, \text{B}, \text{BH}^+$ ) y  $f_i$  es el coeficiente de actividad. Para soluciones diluidas la ecuación (II) se reduce a:

$$pK' = -\log \frac{C_{\text{H}^+} + C_{\text{B}}}{C_{\text{BH}^+}} \quad (III)$$

Para poder determinar los valores de  $pK$  de un indicador se determina la porción de ionización de dos bases semejantes, B y C, así que la diferencia de  $pK'$  o el cociente de las constantes de reacción será:

$$pk'_B - pk'_C = -\log \frac{C_{CH^+} + C_B}{C_{BH^+} + C_C} - \log \frac{f_{CH^+} + f_B}{f_{BH^+} + f_C} \quad \langle IV \rangle$$

el logaritmo del cociente de los coeficientes de actividad es cero para disoluciones altamente diluidas, así que la diferencia de  $pk'$  es:

$$pk'_B - pk'_C = -\log \frac{C_{CH^+} + C_B}{C_{BH^+} + C_C} \quad \langle V \rangle$$

El término que involucra concentraciones se puede determinar por métodos colorimétricos ya que estas especies presentan absorción de luz en el visible. De esta manera es posible definir la función ácida de Hammett como:

$$H_0 = \log \frac{C_B}{C_{BH^+}} + pk'_B \quad \langle VI \rangle$$

Esto puede ser interpretado como una medida de la extensión a la cual una base de fuerza cero ( $pk'_B$ ) reacciona con el ión hidronio de la solución en cuestión, o de la fuerza de la base, la mitad de la cual es convertida a su correspondiente ácido conjugado, por lo que esto equivale a decir que:

$$H_0 = -\log a_{H^+} + \frac{f_B}{f_{BH^+}} \quad \langle VII \rangle$$

El indicador virará cuando las concentraciones de la base y del ácido sean iguales, ( $C_B = C_{BH^+}$ ), la ecuación  $\langle VI \rangle$  se reduce a  $\langle VII \rangle$  de aquí la función ácida de Hammett. Si las soluciones son diluidas, la función ácida  $H_0$  se puede considerar igual al valor del pH. (22)(23)(24)(58)

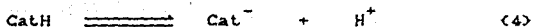
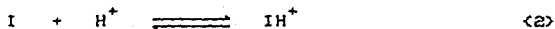
La fuerza ácida se puede definir sencillamente como la facilidad de donar un protón (en el caso de los indicadores de Hammett el aceptor del protón será una molécula neutra). El indicador al estar protonado cambiará de color. En el caso de una reacción con un ácido muy fuerte o con un sólido con centros ácidos, la adición del protón no es necesariamente el único evento que ocurre. En los trabajos de Hammett, los valores de  $pK'$  de algunos indicadores se obtuvieron con ácido sulfúrico concentrado. Gran parte del indicador estaba en su forma protonada, además de presentar complejos del tipo  $I-SO_3$ . Así, al adsorberse un indicador sobre un sólido ácido, la protonación del indicador ocurrirá sobre los sitios ácidos de Brønsted, y se formarán complejos superficie-indicador sobre los centros ácidos de Lewis. En la función ácida de Hammett estarán asociadas las actividades tanto de los centros ácidos de Lewis como los de Brønsted. (33)

El uso de los indicadores de Hammett para la determinación de acidez de un sólido ácido, presenta varias ventajas, como son: el obtener el número de sitios ácidos en diferentes intervalos de fuerza ácida y su fácil manipulación, no requiere de instrumental costoso. Para la determinación del número de sitios ácidos en un sólido se deben tener en cuenta las siguientes restricciones. La forma básica del indicador deberá de ser neutra, el indicador se deberá adsorber sobre la superficie, los cambios de color del indicador deben de ser notorios, es decir no se puede utilizar sobre sólidos oscuros, el solvente no se adsorberá o por lo menos no modificará las propiedades ácidas del sólido, el sólido deberá estar perfectamente seco, así como el titulante y el indicador ya que el agua puede reaccionar sobre los centros ácidos de fuerza mayor que  $pK'=0$ .(22)(23)(24)(25)(33)(56)

Un indicador en contacto con un sólido con propiedades ácidas, reaccionará con los sitios ácidos superficiales como lo indica la reacción (3), siempre y cuando la constante de formación de la reacción (2) sea menor que la constante de



formación de la reacción (4), es decir el valor de  $pK'$  de la reacción (2) deberá ser mayor. El sólido en su forma ácida esta representado por  $CatH$  y en su forma básica por  $Cat^-$ , el indicador por  $I$ .



El indicador (Ind) cambiará de color al estar quimiadsorbido sobre un sólido, si a este sólido se agrega una base ( $B^-$ ) con un  $pK'$  mayor que el del indicador (una base más fuerte), ocurrirá la siguiente reacción:

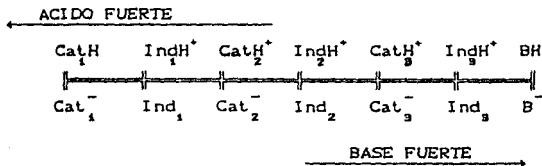


Cuando todos los sitios ácidos hayan reaccionado, procederá la siguiente reacción:



el indicador reacciona después que los sitios ácidos por ser un ácido menos fuerte. Al desprotonarse el indicador cambiará de color, como el indicador está en una concentración mínima, la cantidad de base utilizada hasta el cambio de color, será directamente proporcional al número de sitios ácidos presentes de fuerza menor o igual al valor del  $pK'$  del indicador.

La cantidad de centros ácidos de fuerza menor o igual al  $pK'$  del indicador, están distribuidos en diferentes valores de fuerza, menores que el valor del  $pK'$ . La distribución de fuerza de estos centros ácidos, se puede encontrar haciendo titulaciones con diferentes indicadores con  $pK'$  sucesivamente menores, (ver gráfica adjunta)



En la parte superior de la escala se encuentran los ácidos, en la parte inferior se localiza la base conjugada correspondiente. Los ácidos más fuertes se encuentran a la derecha, a la izquierda, las bases más fuertes. Los ácidos fuertes reaccionarán con las bases fuertes, así que la base  $\text{B}^-$  reaccionará con el centro ácido del sólido  $\text{Cat}_1\text{H}$ , cuando la totalidad de este haya reaccionado, el siguiente ácido fuerte que reaccionará será  $\text{IH}_1^+$ , que está en concentración mínima, así, la base utilizada para que la totalidad del indicador reaccione es mínima, por lo tanto la cantidad de base utilizada para que se complete la reacción de ambos ácidos es prácticamente la concentración de sitios ácidos  $\text{Cat}_1\text{H}$ . El siguiente ácido que reaccionara es de menor fuerza,  $\text{Cat}_2\text{H}^+$  y seguirá la misma mecánica con el indicador  $\text{IH}_2^+$ , y con los ácidos subsecuentes de menor fuerza. De esta manera es posible obtener el número de centros ácidos en diferentes intervalos de la escala de H. ó de  $pK_a$ .

El par  $H_3O^+/H_2O$ , se encuentra localizado en cero en la escala de pH, y gran parte de los centros ácidos de un sólido como la  $\gamma$ -alúmina fluorada, tienen un valor de  $pK'$  inferior a cero; la base  $H_2O$  reaccionará con los centros ácidos con fuerza inferior a cero, impidiendo la reacción de estos con la base agregada, de aquí la importancia de la ausencia de agua en todo material participante.

Una vez obtenidos los equivalentes, de base requeridos para neutralizar los sitios ácidos en un intervalo de pH, la determinación de la densidad de sitios ácidos por  $cm^2$  se puede efectuar mediante el empleo de la ecuación <VIII>. Donde  $D$ =densidad de sitios ácidos por  $cm^2$ ,  $N$ = acidez superficial en equivalentes por gramo de sólido,  $N_0$ = es el número de Avogadro ( $6.023 \times 10^{23}$  partículas),  $A$ = area específica en  $m^2/gr$ .  
(27)(36)

$$D = \frac{N \times N_0}{A \times 10^4}$$

<VII>

## INDICADORES DE HAMMETT DESARROLLO EXPERIMENTAL

Se estudió la distribución de acidez de la  $\gamma$ -alúmina con los siguientes contenidos de flúor (porcentaje en peso) 0, 0.2, 0.8 y 2 %. Todas las muestras se calcinaron a 400 C° y envasaron en frascos de vidrio con tapón esmerilado, con el fin de mantener perfectamente secas las muestras. (27) Los indicadores con los que se contó fueron:

INDICADOR	pK	COLOR DE LA FORMA ACIDA	COLOR DE LA FORMA BASICA
Antraquinona	-8.3	AMARILLO	INCOLORO
Benzalacetofenona	-5.7	AMARILLO	INCOLORO
Dicinamalcetona	-3.0	ROJO	AMARILLO
2-Nitroanilina	-0.17	AMARILLO	INCOLORO
Bencenazodifenil amina	1.4	PURPURA	NARANJA
N-N dimetil p-fenil azoanilina	3.3	ROJO	NARANJA
Pentoxicrisoidina	5.0	ROJO	AMARILLO
Rojo Neutro	6.8	VIOLETA	NARANJA

Se preparó una solución de cada indicador en tolueno con una concentración 0.1 % en peso, y se envasó en frascos sellados bajo nitrógeno seco.

Las titulaciones de la  $\gamma$ -alúmina se llevaron a cabo utilizando una microjeringa con un volumen máximo de 2 ml., que opero como microbureta la cual contuvo el titulante, una solución de n-butilamina en tolueno con concentración  $10^{-3}M$ . Las muestras de  $\gamma$ -alúmina se colocaron en frascos sellados por medio de engargolado, todo bajo una atmósfera de nitrógeno seco en una cámara de guantes.

Cada una de las muestras con diferente contenido de flúor fue adsorbida con cada uno de los indicadores con el fin de conocer cual de ellos con menor  $pK$  que presentaba su forma ácida al estar adsorbido.

Una vez envasada y pesada la  $\gamma$ -alúmina, se colocó de dos a tres gotas de indicador y se dejó adsorber. Para acelerar este proceso se agitó durante 15 min. en un baño ultrasónico. Posteriormente se comenzó con pequeñas adiciones del titulante; después de cada adición fue necesario agitar con ultrasonido por 15 min. para asegurar condiciones de equilibrio. El empleo de agitación mecánica invierte aproximadamente 3 hrs. para asegurar condiciones de equilibrio. Las adiciones se repitieron hasta el vire del indicador. Las titulaciones se continuaron de manera independiente con todos los indicadores que presentaron forma ácida al adsorberse sobre el sólido.

Para obtener resultados reproducibles es necesario tener especial cuidado con la humedad, tanto en el manejo de la  $\gamma$ -alúmina como en el caso del tolueno y butilamina, en especial la  $\gamma$ -alúmina presenta una elevada capacidad de adsorción de humedad, para evitar la humedad las muestras de  $\gamma$ -alúmina después de guardarlas en frascos sellados estos se almacenaron en un desecador, al igual que el tolueno y la n-butilamina previamente destilados. Los frascos con  $\gamma$ -alúmina solo se destaparon dentro de una atmósfera de nitrógeno seco, de esta manera se aseguró que todos los materiales estuvieran exentos de humedad.

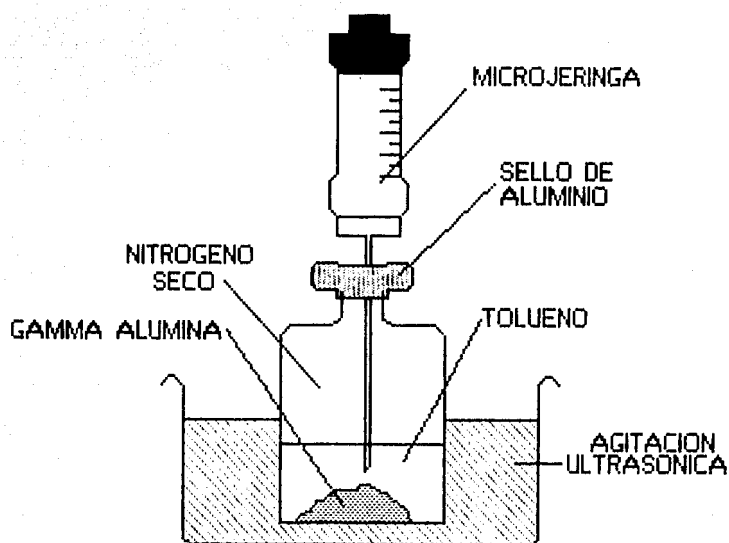


FIGURA #3

## RESULTADOS Y DISCUSION

En la siguiente tabla se señala el indicador de menor pKa que reaccionó con cada una de las alúminas utilizadas:

PORCIENTO EN PESO  
DE FLUOR  
pK MINIMO

2%	0.8%	0.2%	0%
-3	1.4	5.0	5.0

El indicador de  $pK=6.8$  (rojo neutro) no se utilizó ya que presentó problemas para la detección del punto de equivalencia ya que el cambio de color no es definido en un intervalo pequeño de aquí las deficiencias en precisión, con la consecuencia de tener un gran error en la determinación. Los sitios ácidos con un  $pK$  mayor que 5 son débiles para tener alguna relevancia en el proceso de catálisis, razón por la cual no se sustituyó por otro indicador similar con características adecuadas para su determinación. Los resultados de las determinaciones para la  $\gamma$ -alúmina con 2.0% en peso de flúor y un área de  $125 \text{ m}^2$  se presentan en la siguiente tabla:

PK DEL INDICADOR	-3	-0.17	1.4	3.3	5
EQ. POR GRAMO	$3.4 \times 10^{-6}$	$3.91 \times 10^{-6}$	$3.94 \times 10^{-6}$	$5.06 \times 10^{-6}$	$5.67 \times 10^{-6}$
SITIOS POR $\text{CM}^2$	$1.64 \times 10^{12}$	$1.88 \times 10^{12}$	$1.89 \times 10^{12}$	$2.44 \times 10^{12}$	$2.69 \times 10^{12}$

La distribución de sitios ácidos por intervalo de  $pK_a$ , se calcula tomando la diferencia de los valores de densidad de sitios ácidos por centímetro cuadrado, para cada valor de  $pK_a$ .

Los resultados de la siguiente tabla representan la densidad de sitios ácidos por un intervalo de pK. "F" representa la fuerza de los sitios ácidos.

INTERVALO DEL IND.	-5.5<F<-3	-3<F<-0.17	-0.17<F<1.4	1.4<F<3.3	3.3<F<5
DENSIDAD POR INTER	1.04*10 <sup>12</sup>	2.42*10 <sup>11</sup>	1.06*10 <sup>10</sup>	5.42*10 <sup>11</sup>	2.49*10 <sup>11</sup>

El indicador con valor de pK=-3 fue el más ácido que viró, lo que quiere decir que no hay sitios ácidos con valor de pK menor o igual al pK del indicador siguiente más ácido, que corresponde a -5.7, así el número de sitios ácidos existentes en el intervalo -5.7 y -3 son en realidad sitios con fuerza mayor a -3.0 y menores o iguales a -5.7.

Los siguientes resultados corresponden a la  $\gamma$ -alúmina con 0.8% en peso de flúor y un área superficial de 136 m<sup>2</sup>.

PK DEL INDICADOR	1.4	3.3	5
EQ. POR GRAMO	4.05*10 <sup>-6</sup>	4.49*10 <sup>-6</sup>	5.49*10 <sup>-6</sup>
SITIOS POR CM <sup>2</sup>	1.79*10 <sup>12</sup>	1.99*10 <sup>12</sup>	2.44*10 <sup>12</sup>

Los resultados de densidad de sitios ácidos por intervalo de pK son:

INTERVALO DEL IND.	-0.17<F<1.4	1.4<F<3.3	3.3<F<5
DENSIDAD POR INTER	1.78*10 <sup>12</sup>	1.96*10 <sup>11</sup>	4.48*10 <sup>11</sup>



No existen sitios ácidos en la  $\gamma$ -alúmina con una fuerza correspondiente a un valor menor o igual a  $pka = -0.17$ , pero si existieran con fuerza menor o igual a 1.4.

La  $\gamma$ -alúmina con un contenido de 0.2% en peso de flúor mostro un area superficial de  $133 \text{ m}^2$  y los siguientes parametros:

PK DEL INDICADOR	5
EQ. POR GRAMO	$5.63 \cdot 10^{-6}$
SITIOS POR CM <sup>2</sup>	$2.55 \cdot 10^{12}$

La densidad de sitios ácidos por centímetro cuadrado en cada intervalo de pka es:

INTERVALO DEL IND.	$3.8 < F < 5$
DENSIDAD POR INTER	$2.55 \cdot 10^{12}$

Es conveniente aclarar que solo existen centros ácidos con pka mayor de 3.3. No fueron detectados centros con un valor de pka igual a 3.3.

La muestra sin flúor con area superficial de  $145 \text{ m}^2$ , no mostró centros ácidos con un valor de pka mayor o igual a 3.3, pero sí de fuerza menor. Los resultados de la titulación de la  $\gamma$ -alúmina sin flúor son como a continuación se muestran:

PK DEL INDICADOR	5
EQ. POR GRAMO	$5.70 \cdot 10^{-6}$
SITIOS <sup>2</sup> POR CM	$2.97 \cdot 10^{12}$

La densidad de sitios ácidos por centímetro cuadrado en el intervalo de pk igual a 3.3 a 5.0 es:

INTERVALO DEL IND.	$3.3 < F < 5$
DENSIDAD POR INTER	$2.97 \cdot 10^{12}$

Al igual que en la muestra con 0.2% en peso de flúor, no se encontraron centros ácidos con fuerza igual a  $pk=3.3$ , todos son de fuerza menor. Los resultados muestran solo los de pka menor o igual que cinco pero mayores que 3.3.

Los resultado muestran un aumento del número de sitios ácidos de mayor fuerza con el incremento en la cantidad de flúor, este aumento es apreciable para valores mayores al 0.8% de flúor con respecto a la  $\gamma$ -alúmina, por debajo de esta concentración es apenas apreciable, ya que la muestra con 0.2% de flúor posee un número poco mayor de centros ácidos para el mismo intervalo de pka, lo que sugiere que algunos centros ácidos de la muestra con flúor incrementaron su fuerza ácida, bajo la consideración de igual número de centros ácidos totales.

El número de sitios ácidos totales no presenta diferencias significativas entre las muestras. Estos resultados sugieren que el flúor solo aumenta la fuerza ácida de los centros y no el número.

La distribución de sitios ácidos en la  $\gamma$ -alúmina con 2% de flúor alcanza un primer máximo en el intervalo comprendido entre un  $pK$  mayor que -5.5 y menor a -3, y un segundo máximo en el intervalo de  $pK=1.4$  a 3.3. Este comportamiento revela la presencia de dos grandes clases de centros ácidos con diferente fuerza. figura 4

El comportamiento de la  $\gamma$ -alúmina con 0.8% de flúor sigue un comportamiento similar a la  $\gamma$ -alúmina con 2% en peso de flúor, la diferencia fundamental radica en la fuerza de los sitios ácidos, ya que la muestra con un contenido de flúor de 0.8% mostró sitios ácidos con fuerza mayor a -0.17.

DISTRIBUCION DE FUERZA ACIDA  
 POR INTERVALO DE pKa

ALUMINA 2%  
 DE FLUOR

ALUMINA  
 0.8% DE F

ALUMINA  
 0.2% DE F

ALUMINA  
 SIN FLUOR

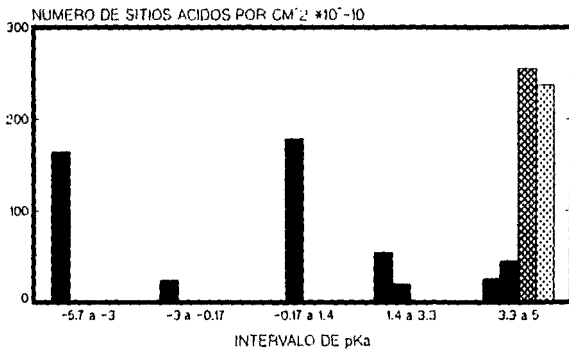


FIGURA #8

## CONCLUSIONES

El aumento de flúor en la  $\gamma$ -alúmina incrementa la fuerza de los centros ácidos superficiales. El número de sitios ácidos del soporte no cambia apreciablemente al aumentar el contenido de flúor.

Es muy importante el mantener las condiciones anhidras, ya que de lo contrario disminuirá el número de centros ácidos.

El 0.2% de flúor sobre la  $\gamma$ -alúmina no aumenta significativamente la fuerza de los centros ácidos. Esto es apreciable para concentraciones del 0.8% en adelante.

**CARACTERIZACION DE ACIDEZ POR MEDIO DE ESPECTROSCOPIA DE  
INFRARROJO**

## ACIDEZ MEDIANTE ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO FUNDAMENTOS

En los últimos treinta años, la aplicación de la espectroscopia de infrarrojo ha intensificado su uso como herramienta para caracterizar superficies y estructuras químicas. Ha sido especialmente útil para caracterizar sólidos con un área superficial grande, tales como catalizadores heterogéneos y sus soportes.(12)(51)

La caracterización de la superficie de un sólido, por este método, se basa en el estudio de las bandas características de los grupos superficiales del sólido. Su presencia, intensidad y localización proporciona información acerca de las características de los grupos superficiales, como la naturaleza del enlace químico, ambiente que rodea el grupo y el tipo de interacciones del medio con el grupo superficial.

La caracterización de una superficie no solo se puede llevar a cabo estudiando los modos normales de vibración de los grupos superficiales del sólido, se puede recurrir también a la adsorción de moléculas sobre la superficie en general o bien sobre ciertos sitios de interés. Gracias a la modificación de algunas bandas características de la sustancia adsorbida, debido a la interacción con el sólido, es posible determinar, características de la superficie como son la presencia de sitios ácidos, su fuerza así como su carácter, grupos superficiales y moléculas adsorbidas.(12)(36)(51)

La espectroscopia de infrarrojo determina las interacciones de la radiación electromagnética con la materia en el intervalo correspondiente a  $4800-200\text{ cm}^{-1}$ . La absorción de radiación en este intervalo de frecuencias da como resultado la vibración de los enlaces entre los átomos, haciendo patentes los modos normales de vibración.(51)

La absorción de radiación electromagnética o energía en general por los átomos está cuantizada, es decir cuando una

molécula absorbe energía, esta será solo de cierta longitud de onda, correspondiente a la energía de los modos normales de vibración propios entre los enlaces atómicos, tratándose de la región del infrarrojo.

Si se hace incidir un haz de luz infrarroja monocromática sobre una sustancia, esta absorberá dicha radiación resultando así un decremento en la intensidad del haz emergente, haciendo un barrido con las longitudes de onda correspondientes a la región del infrarrojo, se podrá graficar la longitud de onda vs. razón de intensidades representando así la absorción de energía de los modos normales de vibración. A esto se le llama espectro de infrarrojo, que consta de un conjunto de bandas angostas, debido a la cuantización de la absorción y el conjunto de estas bandas será característico de cada sustancia. (57)

Como la forma y posición de cada banda está perfectamente definida en función de la energía de enlace entre los átomos, así como de los modos normales de vibración, cuando ocurre una interacción o un enlace de una o más moléculas sobre los átomos responsables de una banda determinada, los modos normales de vibración pueden cambiar o bien generarse nuevos, debidos a los nuevos enlaces, esto dará origen a los siguientes fenómenos: aparición de bandas nuevas, desaparición de otras o bien desplazarse las ya existentes. La energía de enlace entre los átomos sufrirá cambios debido a estas interacciones, haciéndose patente en el desplazamiento de las bandas de los modos normales de vibración más afectados por dichas interacciones. De esta manera al estudiar estos cambios es posible determinar la naturaleza de las interacciones, los enlaces formados y en general del ambiente químico que rodea a el sitio en estudio. (12)(57)

La mayor parte de los estudios de superficies sólidas llevados a cabo por medio de la espectroscopia de infrarrojo, se han realizado estudiando las bandas de moléculas adsorbidas. La determinación las bandas se ha realizado



basándose en los espectros de las sustancias adsorbidas puras.

(5)(8)(9)(10)(11-16)(18)(29)(30)(36)(39)

Es posible estudiar la acidez superficial adsorbiendo bases sobre el sólido, ya que éstas reaccionarán con los sitios ácidos de Brønsted y Lewis, formándose así nuevas especies químicas detectables en el espectro de infrarrojo del material con la base adsorbida. La diferenciación de los centros ácidos de Lewis y Brønsted es factible debido a la diferencia del enlace sólido ácido-base de cada tipo de sitio. La base se protonará cuando reaccione con un centro ácido de Brønsted siendo diferente el enlace con un sitio ácido de Lewis puesto que en esta se protonará. (9)(17)(18)(39)

Un sólido posee sitios ácidos de diferente fuerza, y en un espectro de infrarrojo se puede observar esto en el corrimiento de las bandas de la base adsorbida, ya que al aumentar la fuerza ácida el enlace sólido-base aumenta en fuerza pudiendo disminuir la distancia interatómica. Esto trae como consecuencia el cambio en los modos normales de vibración de este enlace, así como en la energía de enlace reflejándose en el corrimiento de la banda, generalmente hacia mayores números de onda cuando el centro ácido es más fuerte, cuando hay sitios ácidos con fuerza no muy diferente la banda puede "dobletearse" o "triplearse" dependiendo el número de sitios de diferente fuerza. (9)(17)(36)

Sobre la  $\gamma$ -alúmina se han hecho estudios de la acidez superficial por medio de espectroscopía de infrarrojo, utilizando como bases amoníaco y piridina. La piridina es la base más comúnmente utilizada ya que es una base más débil que el amoníaco, razón por la cual solo se adsorbe sobre sitios ácidos de fuerza menor a su  $pK_a$  que es 5.18 es decir es más selectiva, el amoníaco por ser una base más fuerte se adsorbe prácticamente sobre todos los sitios ácidos del sólido, muchos de los cuales no son lo suficientemente fuertes para considerarse importantes.

Los grupos hidroxilo superficiales son determinantes en el caracter ácido de la  $\gamma$ -alúmina, ya que la ausencia de estos forma centros ácidos de Lewis. Cuando la  $\gamma$ -alúmina es hidratada los centros ácidos de Lewis pueden reaccionar con una molécula de agua para dar un centro ácido de Brønsted<sup>1</sup> por esta razón es de gran importancia la cantidad de agua adsorbida sobre la superficie.

Las bandas características de los hidroxilos superficiales de la  $\gamma$ -alúmina son cinco principalmente, y se localizan en los siguientes números de onda: 3800, 3744, 3700, 3780 y 3733. del estudio de estas bandas se deduce que la estructura de la superficie de la  $\gamma$ -alúmina es compleja por lo que son posibles muchos arreglos de iones, por ende la formación de sitios ácidos de diferente fuerza. (7)(8)

La formación del ion piridinio ( $py-H^+$ ), es el resultado de la quimisorción de la piridina sobre los centros ácidos de Brønsted en la siguiente tabla se resumen las bandas características de este ión así como las bandas características de la piridina quimisorbida sobre sitios ácidos de Lewis.

BANDAS DEL ION $pyH^+$	BANDAS DE PIRIDINA COORDINADA (LEWIS)
1485-1500 <sup>2</sup>	1447-1460 <sup>3</sup>
1540	1488-1503
1620	1580
1640	1600-1633
1580-1550	1620
1595	1275, 1240, 1225
	1150, 1070, 1050

TABLA I

<sup>1</sup> Ver reacción (4) sección de punto isoeléctrico.

<sup>2</sup> Banda de acidez de Brønsted más representativa.

<sup>3</sup> Banda de acidez de Lewis más representativa.

La tabla anterior es una compilación de los valores<sup>4</sup> informados por Parry L.P. y Luis Gonzales Tejuca (16)(17). Estos resultados fueron obtenidos mediante el estudio de los espectros del ión piridinio y piridina puros, así como por desorciones de piridina y adsorciones de agua con el fin de observar la formación de centros ácidos de Brønsted.

La adsorción de agua podrá interconvertir centros ácidos de Lewis a sitios ácidos de Brønsted, razón por la cual es de gran importancia, la determinación de los espectros en condiciones controladas de humedad.

El vacío con tratamientos térmicos constituye la mejor manera de desorber la piridina. Con las diferentes temperaturas de desorción, es posible determinar la distribución de fuerza de sitios Brønsted y Lewis. (16)(36)

Este método de caracterizar acidez presenta la gran ventaja de poder distinguir la acidez protónica (Brønsted) y la aprotónica (Lewis), es factible diferenciar sitios ácidos de diferente fuerza, la cantidad de sitios ácidos es directamente proporcional a la intensidad de la banda por lo que al modificar el sólido, si hay un aumento en el número de centros ácidos el tamaño de la banda se incrementará. Esto es una aproximación demasiado gruesa ya que el coeficiente de extinción en el mínimo de la banda podrá cambiar al modificar el sólido, ya que la ley de Beer-Lambert propone que el coeficiente de extinción, la longitud del paso óptico, y la concentración son directamente proporcionales a la absorbancia. De lo anterior sólo se podrán obtener resultados reproducibles en cuanto a concentración si la muestra estudiada está en fase líquida o gas, no se puede controlar la longitud del paso óptico en un sólido en forma de pastilla, y es muy difícil controlar la cantidad de base adsorbida por un sólido con propiedades ácidas con la precisión requerida para comparar concentración de sitios ácidos de dos muestras.

Los problemas que presenta la caracterización de acidez superficial son básicamente técnicos, ya que se requiere de equipo costoso, se deben manejar materiales opacos, pues para la adsorción de bases no se puede hacer un estudio con un sólido con el cual se hizo una pastilla utilizando bromuro de potasio o cualquier otro soporte transparente al infrarrojo. Por ser materiales opacos la intensidad del haz emergente es muy baja perdiéndose con esto resolución. Este problema se puede subsanar utilizando un espectrofotómetro de transformada de Fourier (TF), ya que el haz de este tipo de aparatos es generalmente un laser, el cual posee mayor intensidad que un haz de un espectrofotómetro convencional. En el espectrofotómetro de infrarrojo de TF el ruido en un espectro puede eliminarse aumentando el número de barridos, ganando claridad y mayor resolución en comparación con un espectrofotómetro de doble haz. (13)(30)

El diseño de la celda es muy importante ya que debe poseer un sistema de vacío, un horno para tratamientos térmicos y un sistema con el cual se pueda mover la muestra dentro de la celda, no deberá tener demasiadas llaves o juntas puesto que la grasa de estas contaminaría la muestra.

La muestra se debe prensar a una presión tal que quede suficientemente rígida y transparente y no sufra daños su estructura por exceso de presión.

## DESARROLLO EXPERIMENTAL

Se estudió por medio de espectroscopia de infrarrojo la acidez superficial de la  $\gamma$ -alúmina con los siguientes contenidos de flúor: 0%, 0.2%, 0.8% y 2% en peso. La celda consiste en un horno, portamuestras de vidrio, llave de vacío, llave de acceso de muestras, entrada sellada para termopar y ventanas ópticas de bromuro de potasio. (fig. 5)

Se contó con un espectrofotómetro de transformada de Fourier marca NICOLET 5-MX, con un graficador (plotter) marca HP acoplado a este.

La  $\gamma$ -alúmina se pulverizó en un mortero de ágata hasta obtener un polvo lo más fino posible, se colocó la cantidad necesaria de muestra para obtener una pastilla de aproximadamente 15 a 25  $\text{mg}/\text{cm}^2$  en una matriz para pastilla de acero inoxidable con un diámetro de 2.5 centímetros, muestra y matriz se colocaron en una prensa hidráulica, bajo una presión de 9 toneladas métricas; una vez obtenida la pastilla, fue ajustada sobre el soporte de vidrio de la celda. El soporte se introdujo en la celda perfectamente limpia y se sometió a una presión de 1 mmHg y una temperatura de 300 °C por un tiempo de 2.5 hrs. con el fin de eliminar toda el agua e impurezas adsorbidas sobre el soporte. Se dejó enfriar a temperatura ambiente manteniendo el vacío, para proceder posteriormente a grabar el espectro del sólido en un espectrofotómetro de transformada de Fourier marca NICOLET modelo 5-MX, las referencias utilizadas fueron las ventanas de bromuro de potasio propias de la celda así como el aire circundante a ésta, el número de barridos necesarios para obtener un espectro de buena calidad fue de 240. (16)(17)(36)

Teniendo la muestra seca dentro de la celda se adicionaron en el interior de la celda unas gotas de piridina purificada, y se bajo la presión hasta 10 mmHg manteniéndose por dos horas, tiempo suficiente para que en los sitios

ácidos del sólido reaccionaran con la piridina. El exceso de piridina se evacuó con una corriente de aire y posteriormente se sometió la muestra a 1 mmHg grabándose el espectro de la  $\gamma$ -alúmina con piridina adsorbida. el número de barridos fue el mismo en para todas las muestras ( $\gamma$ -alúmina con 0%, 0.2%, 0.8% y 2% p/p de flúor).

Con el fin de conocer la temperatura adecuada para secar el soporte completamente, se hicieron pruebas de adsorción de piridina sobre  $\gamma$ -alúmina con diferentes temperaturas de secado, desde 100°C hasta 300°C, grabando posteriormente los espectros de I.R. y determinando así en cual de estos las bandas de piridina eran de tamaño apreciable.

La temperatura de desorción de la base se determinó con un experimento previo a varias temperaturas de desorción que fueron de los 50°C hasta los 300°C, observándose que las bandas características de la piridina desaparecían por encima de los 250°C, así las temperaturas de desorción escogidas fueron 150°C y 250°C. Una vez grabado el espectro de la muestra con piridina adsorbida, se desorbió a 150°C y una presión de 1 mmHg por dos horas, al término de este tiempo se grabó el espectro correspondiente a temperatura ambiente. Este procedimiento se repitió para una temperatura de 250°C, en idénticas condiciones, y se grabó el espectro de la misma manera.

El secado, la adsorción de base, y las desorciones de esta con sus respectivas determinaciones del espectro de infrarrojo se repitieron para el caso de la  $\gamma$ -alúmina con los contenidos de 0.2%, 0.8% y 2% en peso de flúor, obteniéndose un total de 16 espectros.

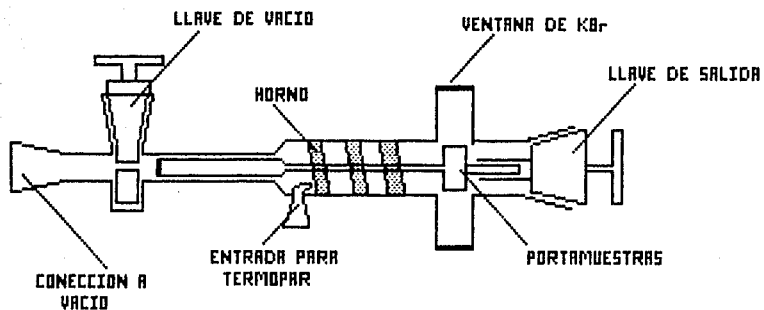


FIGURA #5

## RESULTADOS Y DISCUSION

La  $\gamma$ -alúmina es capaz de retener agua hasta los 150 °C. por debajo de esta temperatura posee agua adsorbida sobre sitios ácidos, razón por la cual no se presentan bandas de piridina al adsorberse sobre  $\gamma$ -alúmina secada a una temperatura inferior.

No se encontraron corrimientos en las bandas de piridina adsorbida sobre sitios ácidos con el incremento de flúor en el soporte, era de esperarse, ya que la mayor cantidad de flúor contenida en el sólido aumenta la fuerza ácida de los centros ácidos superficiales, (resultados obtenidos mediante el empleo de indicadores de Hammett). Con base en el mismo principio, las bandas de la base debieron presentar desdoblamiento, es decir la formación de "dobletes" o "tripletes". En este caso, la espectroscopía de infrarrojo no fue capaz de distinguir la presencia de sitios ácidos de diferente fuerza sobre el sólido.

El correlacionar la intensidad de la banda con el número de sitios ácidos es una aproximación demasiado peligrosa, López-Agudo et al y Parry E.P. (17)(16) establecen una correlación entre la cantidad de sitios ácidos en la superficie y la intensidad de la banda, bajo la base de que al aumentar el número de sitios ácidos, aumentará la cantidad de piridina sobre la superficie y con esto la intensidad de la banda, al realizar esta aproximación, se obtiene que; intensidad de la banda localizada en  $1444\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a piridina quimiadsorbida sobre centros ácidos de Lewis, indica un incremento en la cantidad de sitios ácidos en la  $\gamma$ -alúmina con dos por ciento de flúor ya que solo esta muestra presentó un incremento apreciable.

Las bandas características de piridina quimiadsorbida sobre  $\gamma$ -alúmina en todas las determinaciones fueron practicamente las mismas, estas bandas se muestran en la siguiente tabla:



TAMARO LOCALIZACION

B	1647 $\text{cm}^{-1}$
C	1595 ""
A	1460 ""
D	1444 ""
C	1217 ""
B	1147 ""
B	1066 ""
B	1032 ""

TABLA II

Donde A se refiere a un tamaño apenas apreciable, B pequeño, C mediano y D grande. Por ser la banda localizada en  $1444\text{cm}^{-1}$  la más intensa, se utilizó para la correlación de número de sitios ácidos.

Todas las bandas presentes corresponden a las vibraciones de la piridina coordinada, es decir adsorbida sobre centros ácidos de Lewis. La banda de  $1595\text{cm}^{-1}$  resultado de la formación del ión piridinio, el cual se debe a la acidez de Bronsted, es la única banda presente en todos los casos. No hay ninguna otra banda que esta asociada a sitios ácidos de tal carácter, por lo cual es más factible que esta banda se origine por la vibración de la base coordinada con la superficie. Es posible que ocurra un corrimiento de la banda de  $1580\text{cm}^{-1}$  (tabla I) hasta  $1595\text{cm}^{-1}$ .

La banda localizada en  $1478\text{cm}^{-1}$  presente en la muestra seca y totalmente desorbida, no aparece en los espectros con base adsorbida; esto sugiere que ésta se deba a la vibración del enlace oxígeno-aluminio de los centros ácidos, debido a que al adsorberse la piridina esta modifique sustancialmente los modos normales de vibración dando como resultado la desaparición de dicha banda.

Las desorciones térmicas no proporcionaron la información esperada, ya que después de la primera desorción a 150°C. en todos los casos fue posible apreciar restos de las bandas, ya que la mayor parte de la piridina se desorbió. El aumento de la fuerza ácida por el cambio en el contenido de flúor no fue un factor que se pudiera apreciar por medio de las desorciones térmicas. Para poder determinar este efecto es necesario un mejor control de temperatura así como un mayor número de desorciones.

La temperatura de 250°C fue suficiente para desorber la piridina en todas las muestras, esta temperatura es muy inferior a los 600°C informada por algunos autores (16)(17).

Esta discrepancia se puede atribuir a la historia térmica del material, a la temperatura de secado, o bien a las condiciones de trabajo. No se realizó ninguna determinación por arriba de los 400°C ya que el flúor contenido por la  $\gamma$ -alúmina se desorbe por encima de esta temperatura(42). El enlace flúor aluminio es más fuerte que los posibles enlaces de piridina coordinada, así como el enlace nitrógeno hidrógeno del ion piridinio, por esta razón la temperatura de desorción del flúor debe de ser mayor que la temperatura de desorción de piridina quimisorbida sobre sitios ácidos. Lo anterior es contradictorio con los resultados de Parry L.P. así como otros autores (16)(17)(39) ya que desorben en intervalos de 400 a 600°C y encuentran piridina en este intervalo, por lo que cabe la posibilidad que se encuentre piridina adsorbida sobre sitios ácidos muy fuertes tal que la piridina no se desorba por encima de 350°C, pero el flúor si se comenzara a desorber a una temperatura mayor que 400°C, bajando de esta manera el contenido de flúor en el sólido y por lo mismo disminuirá la fuerza de los centros ácidos, obteniéndose así resultados de materiales distintos por ende no comparativos. Otra posibilidad consistiría en que la desorción de flúor no se llevara a cabo en el intervalo informado por Moriguchi S. (42).

# ALUMINA 0%

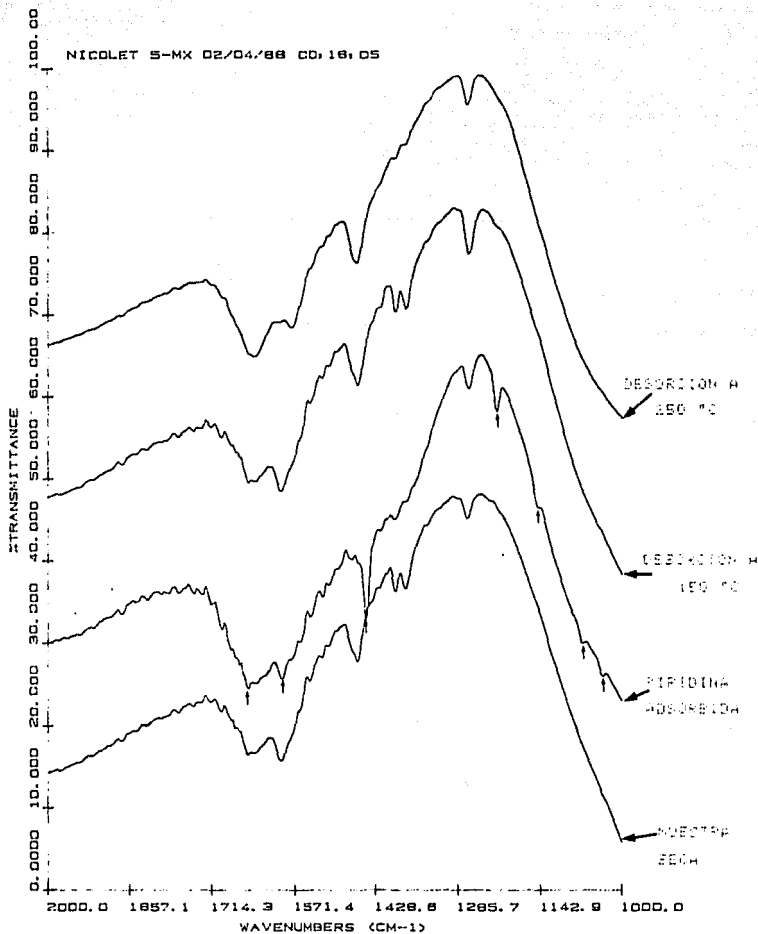


FIGURA #5

# ALUMINA 0.2%

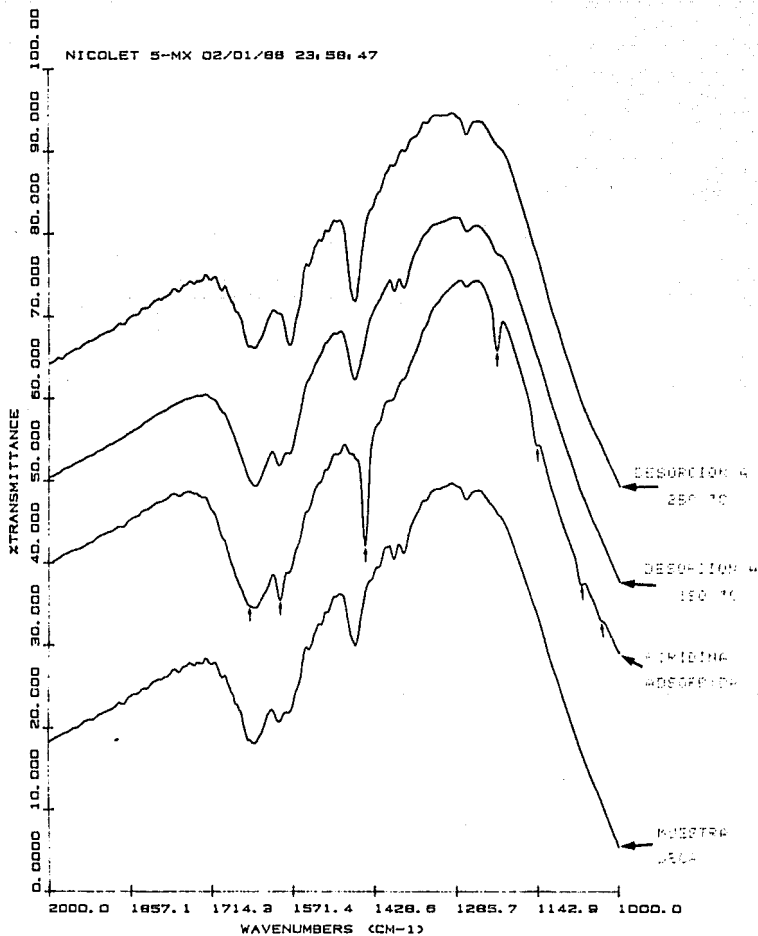


FIGURA 57

# ALUMINA 0.8%

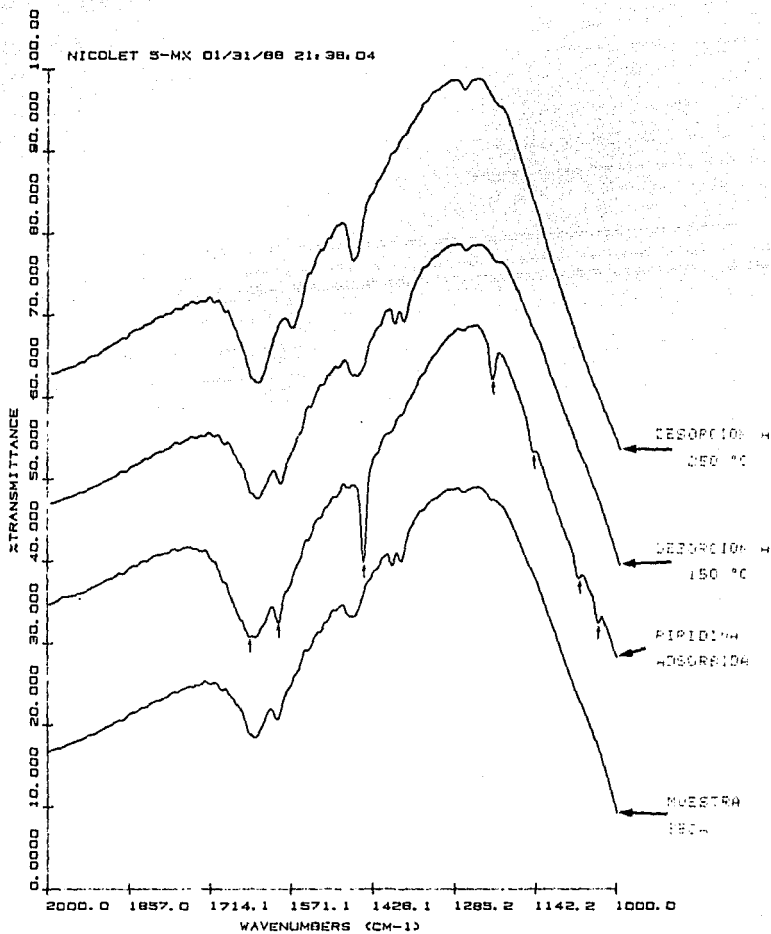
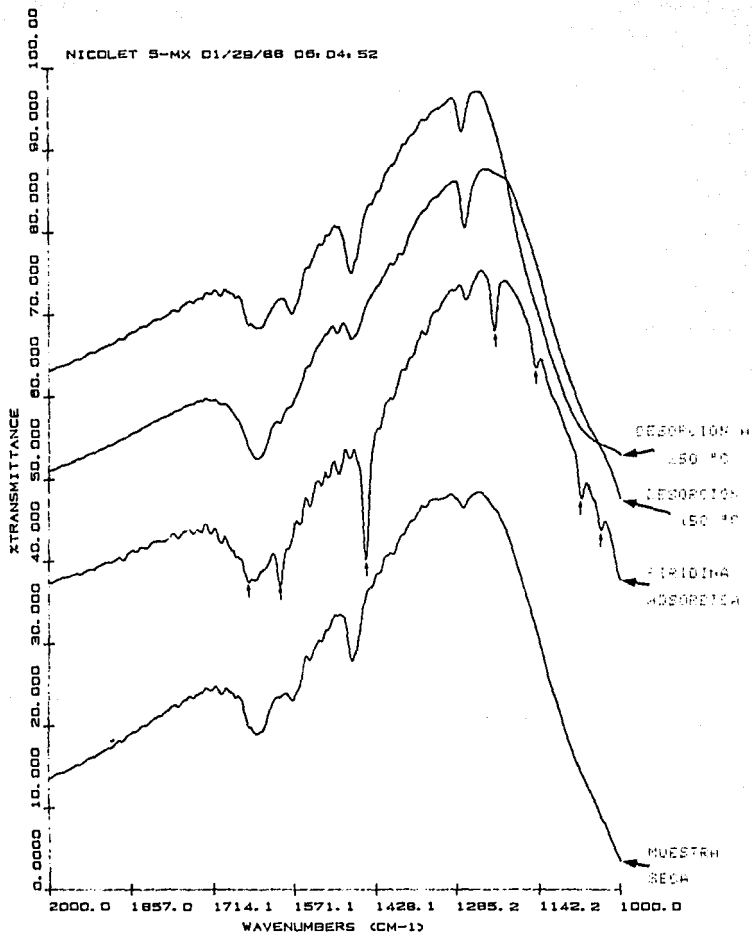


FIGURA 40

# ALUMINA 2%



## CONCLUSIONES

La  $\gamma$ -alúmina posee en su superficie centros ácidos de Lewis, en condiciones anhidras. La presencia de sitios ácidos de Brønsted no se detectó.

Por arriba de los 150 °C se encuentra la  $\gamma$ -alúmina sin agua adsorbida, y es posible después de deshidratar adsorber una base sobre los centros ácidos.

La banda de mayor intensidad de piridina quimisorbida sobre  $\gamma$ -alúmina se localiza en 1444  $\text{cm}^{-1}$  y es esta la utilizada para correlacionar la concentración de piridina sobre el sólido.

En la caracterización de la fuerza de los centros ácidos del sólido por medio de desorciones térmicas, no fue posible determinar la relación de contenido de flúor con la temperatura de desorción, ya que toda la piridina se desorbió aparentemente de igual manera en todos los casos. Para obtener mejores resultados es necesario contar con un control de temperatura con mayor exactitud y precisión, así como un mayor número de temperaturas de desorción.

Es necesario un estudio más profundo con respecto a las condiciones de desorción del flúor, es recomendable llevar a cabo una desorción térmica programada o una termogravimetría de  $\gamma$ -alúmina con piridina quimisorbida, con el fin de conocer la distribución de temperaturas a las cuales la piridina se desorbe de los centros ácidos de diferente fuerza.

## DETERMINACION DEL PUNTO ISOELECTRICO



## DETERMINACION DEL PUNTO ISOELECTRICO

### FUNDAMENTOS

Para la preparación de un catalizador heterogéneo elaborado en suspensión acuosa son de importancia primordial las trayectorias de impregnación del soporte, ya que de éstas resultará la distribución del catalizador sobre el sólido, de la distribución dependerá la eficiencia del catalizador. (38)(40)

La impregnación de un soporte se puede llevar a cabo en dos formas generales, la primera, la más extensamente utilizada, es vía la adsorción del catalizador sobre el soporte en suspensión. La segunda es por medio de una reacción directa, opción más limitada y por lo tanto poco utilizada. (37)(38)(40)(28)

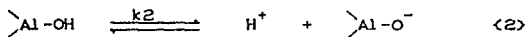
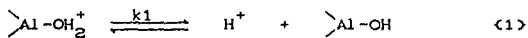
La eficiencia de dispersión de un catalizador sobre un soporte depende de varios factores, como son: tamaño del cristal, textura del soporte, solubilidad de la sustancia por impregnar, tiempo y temperatura de secado y en gran medida del punto isoelectrónico del soporte en la suspensión, ya que un sólido particular en suspensión adquiere carga eléctrica, por la adsorción de iones sobre la superficie y/o las reacciones de disociación de algunos grupos superficiales, como son los oxhidrilo. La partícula al presentar carga eléctrica, formará una doble capa eléctrica con los iones presentes en la solución, generándose una diferencia de potencial a causa de la densidad superficial de carga. Si la carga neta en la superficie es cero, la doble capa eléctrica no existirá, así, la densidad de carga neta en un punto a cualquier distancia de la superficie hacia el interior de la solución es cero, la partícula no está cargada. Desde un punto de vista macroscópico el número de cargas positivas sobre la superficie es igual al número de cargas negativas. (37)(40)

El número de cargas superficiales dependerá de la concentración de iones en solución, de su naturaleza y de las características del sólido, por lo tanto el punto al cual la densidad superficial de cargas es cero, es función de la concentración de un electrolito. La concentración del electrolito a la cual la carga neta sobre la superficie es cero se llama punto isoeléctrico. En ocasiones referido a la concentración de iones hidronio (pH).

Al estar cargado eléctricamente el soporte en la suspensión, los iones del catalizador en solución tenderán a adsorberse y dispersarse mejor sobre la superficie del sólido si éste posee carga de diferente signo a la de los iones del catalizador, si no es así la dispersión sería muy mala. (44)

En el caso de la  $\gamma$ -alúmina el punto isoeléctrico está determinado por las reacciones de la superficie de los grupos oxhidrilo; siempre y cuando los iones presentes en la solución no interaccionen con el soporte.

Las reacciones que determinarán el punto isoeléctrico de la  $\gamma$ -alúmina son:

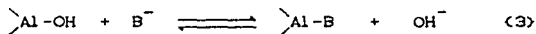


El punto isoeléctrico corresponde a la igualdad de concentraciones de las especies  $\text{>Al-OH}_2^+$  y  $\text{>Al-O}^-$ .

Como los equilibrios anteriores involucran protones, el valor de las constantes  $k_1$  y  $k_2$  determinará la fuerza ácida de la  $\gamma$ -alúmina. Cuando esta contiene flúor, los valores de las constantes de equilibrio incrementan su magnitud, dando como resultado, una mayor fuerza en la acidez. Tomando en cuenta que la alúmina se comportará como un ácido diprótico, (40)(28)(41) el pH del punto isoeléctrico estará determinado por la media de los valores de pka es decir:

$$P.I. = \frac{1}{2}(pk_{a1} + pk_{a2}) \quad (1)$$

Los métodos más comunmente utilizados para la determinación del punto isoelectrico son dos, titulaciones potenciométricas del soporte en suspensión y determinaciones de parametros electrocinéticos a diferente valor de pH. Las titulaciones potenciométricas se realizan a diferentes concentraciones de un electrolito inerte, generalmente con ácido nítrico como titulante en atmósfera de nitrógeno, los cálculos de  $pk_1$  y  $pk_2$  se hacen por medio de las curvas de titulación usando el modelo de la triple capa propuesto por Davis J. y Leckie. (28)(40)(41)(40)(50) Este método presenta la ventaja de obtener directamente los valores de las constantes de equilibrio, pero posee desventajas por las cuales no se seleccionó para la determinación de los puntos isoelectricos de la  $\gamma$ -alúmina ya que los equilibrios son demasiado lentos, aproximadamente se requieren dos días para completar una titulación, al tener tanto tiempo el óxido en suspensión son apreciables las interacciones de este con el medio, la hidratación de la  $\gamma$ -alúmina puede bajar el valor del punto isoelectrico hasta 2.5 unidades de pH (47), las interacciones con aniones dan como resultado reacciones del tipo de intercambio tales como:



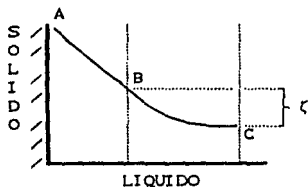
El intercambio de cationes de la red cristalina a la solución disminuye el valor del punto de carga cero con respecto al pH.

El estudio de las propiedades electrocinéticas, principalmente la movilidad electroforética de una partícula en suspensión, es la manera de determinar el punto isoelectrico. Los valores de movilidad electroforética se obtienen midiendo la velocidad de una partícula en suspensión, cuando se aplica una diferencia de potencial específica, bajo diferentes valores de pH.(46)(47)(51)

La movilidad electroforética se puede relacionar con el potencial zeta, que es una propiedad del sólido en suspensión (siguiente pagina).

Los métodos basados en fenómenos electrocinéticos tienen la gran ventaja de ser determinaciones relativamente rápidas, evitando con esto interferencias del medio sobre la superficie del sólido, debido a que estas siguen por lo general cinéticas lentas. Como desventaja se puede mencionar que la diferencia de potencial obtenida tomando como base a la movilidad electroforética, no es la diferencia de potencial existente entre la superficie y el medio, es la diferencia de potencial existente entre las porciones fija y libremente móvil de la doble capa eléctrica.(46)

Al estar cargada una partícula en suspensión esta formará una doble capa eléctrica, constituida de una capa de iones sobre la superficie de aproximadamente un ión de espesor, que permanecerá prácticamente fija sobre la superficie, seguida de una segunda capa se extiende en forma alternada alguna distancia hacia el interior del líquido y es difusa ya que la agitación térmica y la caída de potencial permite la movilidad libre de las partículas.(1)(43)(44)



La diferencia de potencial entre A y B en el esquema anterior corresponde a la caída de potencial causada por la primera capa de iones que está fija, la caída de potencial entre el punto B y el C es función de los iones adsorbidos sobre la capa fija y de el grado de ionización de la superficie. A esta caída de potencial se le ha denominado potencial zeta o potencial electrocinético.

El tratamiento cuantitativo del potencial zeta segun el modelo de Smoluchowski se hace con base en la aproximación de que la doble capa eléctrica es un condensador con placas paralelas con una distancia de separación  $d$  en cm., teniendo el medio de separación una constante dieléctrica  $D$ . Se tiene que el potencial zeta esta definido como:

$$\zeta = \frac{4\pi\eta u}{DE} \quad \text{<II>}$$

Donde  $\eta$  es el coeficiente de viscosidad del líquido,  $u$  es la movilidad electroforética, (la velocidad de la partícula en la suspensión),  $D$  es la constante dieléctrica del líquido y  $E$  es la diferencia de potencial aplicada por centímetro.

Para determinar los valores de potencial zeta de una partícula en suspensión es necesario medir la velocidad de cuando se ha aplicado un campo eléctrico a la solución, con esto se tiene el valor de la movilidad electroforética, así que el potencial zeta sera igual a:

$$\zeta = \frac{4 \pi \eta}{DE} * u \quad \text{<III>}$$

Como la viscosidad y la constante dieléctrica permanecen constantes el potencial zeta vendrá determinado por la movilidad electroforética y una constante que solo dependerá de la temperatura.

Obteniendo los valores del potencial zeta a diferentes valores de pH se puede interpolar en una gráfica  $\zeta$  vs. pH cuando el potencial zeta es cero se tendrá el pH del punto isoeléctrico. (1)(46)(49)(52)(29)

## DESARROLLO EXPERIMENTAL

El objetivo de esta sección es determinar los valores del punto isoeléctrico de la  $\gamma$ -alúmina con diferentes contenidos de flúor, para esto se empleó con un equipo para determinar potencial zeta marca ZETA-METER modelo I, que consta de una celda acrílica, electrodos de platino, microscopio reticulado con tres objetivos (8x, 6x y 4x) y fuente de luz, fuente de poder con amperímetro y voltímetro así como un cronómetro integrado a la fuente de poder con escala mínima en décimas de segundo.

Las muestras de  $\gamma$ -alúmina estudiadas fueron impregnadas con las siguientes cantidades de flúor (por ciento en peso): 0, 0.2, 0.8 y 2%. Los valores de punto isoeléctrico encontrados en la literatura son: 8.5 (97) para la  $\gamma$ -alúmina sin flúor y 5.9 para la alúmina que contiene 0.17% de flúor (40).

La muestra se colocó en suspensión aproximadamente 0.5 gr. por litro de solución y se ajustó el pH con una solución de ácido nítrico 0.01 M e hidróxido de sodio 0.01 M hasta obtener el valor de pH aproximado al deseado sin que este valor oscile. Posteriormente la suspensión se agitó por 15 minutos en un baño ultrasónico, con el fin de lograr condiciones de equilibrio. Una vez terminado este tiempo se determinó nuevamente el valor del pH por medio de un pHmetro Philips pw 9421 y un electrodo combinado vidrio-calomel variando muy poco con respecto al valor de pH tomado inicialmente. La suspensión se colocó en la celda del zetámetro, se tapó la celda con los electrodos de platino, aplicandose posteriormente una diferencia de potencial tal que la intensidad de la corriente eléctrica estuviera entre cierto intervalo preestablecido de acuerdo a la características de la solución y el aparato inmediatamente después se midió la movilidad electroforética, esto se logró tomando el tiempo requerido para que un grupo de partículas en la suspensión recorrieran cierta distancia marcada en el

microscopio reticulado. Se realizaron cinco determinaciones tomándose la media de este valor, la desviación estandar en todas las determinaciones hechas fue practicamente cero. Esta operación se realizo con todas las muestras para varios valores de pH.(46)(49)(52)

Una segunda corrida se efectuó de la misma manera, en este caso en medio tamponado. Las diferentes soluciones tampon se elavoraron con una mezcla de fosfatos, boratos, y acetatos en concentración 0.04 M y ajuste final del pH con hidróxido de sodio 0.1 M.

Con el fin de observar el comportamiento de la  $\gamma$ -alúmina a tiempos largos en suspensión y en presencia de varios iones, se realizó una determinación de punto isoelectrico en medio tamponado, para la  $\gamma$ -alúmina sin flúor, con un tiempo de envejecimiento de 24 hrs.



## RESULTADOS Y DISCUSION

Los resultados para las determinaciones con medio tamponado (acetatos, boratos y fosfatos 0.04 M de cada electrolito) son las siguientes: (fig. 10)

% EN PESO DE  
FLUOR

0%	0.2%	0.8%	2%
4.4	3.9	3.8	3.2

pH DEL PUNTO  
ISOELECTRICO

Los resultados para las determinaciones con ácido nítrico e hidróxido de sodio como medio son: (fig 11)

% EN PESO DE  
FLUOR

0%	0.2%	0.8%	2%
8.5	8.14	7.87	7.63

pH DE PUNTO  
ISOELECTRICO

Para la  $\gamma$ -alúmina sin flúor con 24 hrs. de tiempo en suspensión en medio tamponado (acetatos, boratos y fosfatos 0.04 M de cada electrolito) se tiene: (fig. 12)

%EN PESO DE  
FLUOR

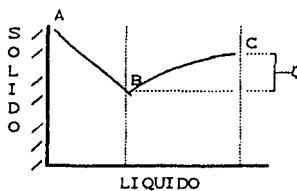
0%
3.5

pH DE PUNTO  
ISOELECTRICO

Los resultados muestran el efecto del flúor sobre el punto isoeléctrico. El aumento de la acidez de la alúmina, incrementa los valores de las constantes de disociación de los grupos oxhidrilo superficiales; disminuye el valor del pka.

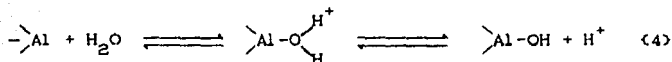
Existe una gran diferencia entre los puntos isoelectricos obtenidos en medio tamponado y los que se obtuvieron ajustando el pH con hidróxido de sodio y ácido nítrico, esto se debe a la interacción de los iones en solución y la superficie sólida. Las interacciones posibles se debe a la adsorción de iones sobre la superficie, para este caso los fosfatos son los iones que más fuertemente se adsorben, debido a que este anión puede llegar a tener carga igual a menos tres. Al estar tan altamente cargado los enlaces fosfato-superficie de la  $\gamma$ -alúmina son fuertes, al grado que estos no son intercambiables con otros iones en solución, resultando como consecuencia un decremento del espesor de la doble capa por ende la disminución del valor absoluto del potencial zeta; incluso hasta provocar el cambio de signo. Físicamente al estar adsorbidos aniones sobre la superficie, la carga superficial negativa requiere un mayor número de iones hidronio para neutralizar la superficie.(1)(28)(38)(47)

La modificación del potencial zeta por la adsorción de iones con carga alta se ilustra en la siguiente figura.



Otra posible interacción, es el intercambio de iones oxhidrilo superficiales por aniones que posean características de base dura, (reacción (3)), que disminuye el valor del punto isoelectrico, como lo hace el flúor sobre la  $\gamma$ -alúmina. Este intercambio se puede evitar ya que su cinética es lenta.(97)(77)(85)(86)

La hidratación de la superficie constituye un efecto adicional; aumenta el número de oxhidrilos superficiales y con esto la acidez, debido a la reacción:



Esta reacción se lleva a cabo sobre los sitios ácidos de Lewis para dar centros ácidos de Brønsted; estos son los responsables del punto isoeléctrico del sólido (siempre y cuando este no se encuentre en presencia de electrolitos que se adsorban fuertemente).

Las diferencias entre las determinaciones con medio tampon y en presencia de nitratos, sodio iones hidronio e iones oxhidrilo se aprecian en las figuras 10 y 11 respectivamente.

El resultado del punto isoeléctrico en la determinación en suspensión con 24 hrs. (fig. 12), la  $\gamma$ -alúmina, revela las reacciones de hidratación e intercambio (3), ya que estas reacciones son más lentas que la de adsorción de iones. Esto se puede afirmar ya que la disminución del punto isoeléctrico en presencia de buffer es grande y si el tiempo de reacción es suficiente, las otras reacciones posibles (hidratación e intercambio) son apreciables.

La tendencia de las curvas para los diferentes contenidos de flúor, es la misma cuando se trata del mismo ambiente químico, las curvas obtenidas con nitratos y sodio al igual que las determinaciones hechas con fosfatos, boratos y acetatos presentes, pero la forma de estas en estos dos medios cambia apreciablemente, esto es debido a las adsorciones sobre la superficie de estos iones. Cabe destacar la similitud de los valores del potencial zeta cuando estos son positivos, para la alúmina con diferentes contenidos de flúor sobre todo cuando ésta se suspende en la solución buffer, ya que la interacción sólido-buffer es más fuerte que la interacción con nitratos y sodio.

La determinación en función del tiempo reveló que la superficie a pH extremo posee mayor número de cargas, lo cual indica que la cinética de adsorción y de las reacciones de hidratación (3) son lentas, sus tiempos de equilibrio en ocasiones es de 24 hrs.

Los resultados obtenidos se ajustan bien a los valores que informan Parks G.A. (97), para el caso de la  $\gamma$ -alúmina sin flúor. En las muestras con flúor los puntos isoeléctricos son altos, con respecto al que informaron Vardonis L. Et Al (80), esto se puede atribuir al contenido de sodio en el soporte parametro que no se controló.

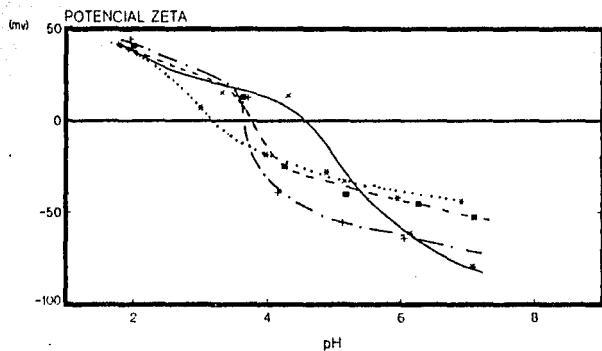
PUNTO ISOELECTRICO  
GAMMA ALUMINA

FLUOR 2%

FLUOR 0.8%

FLUOR 0%

FLUOR 0.2%



DETERMINACIONES EN MEDIO TAMPON

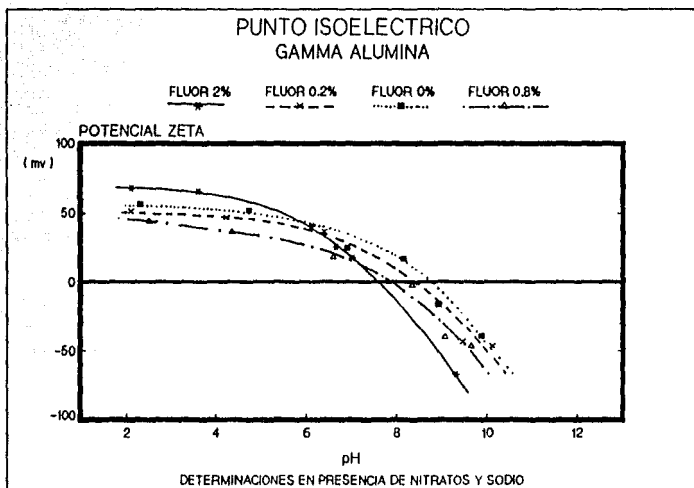


FIGURA 4.11

# PUNTO ISOELECTRICO

GAMMA ALUMINA

ALUMINA

SIN FLUOR

\*

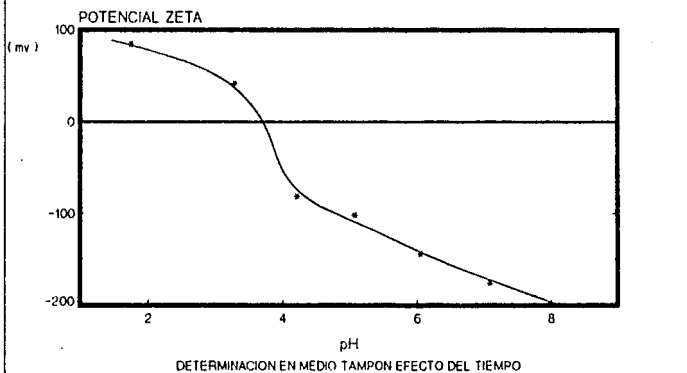


FIGURA #12

## CONCLUSIONES

Con base en los resultados obtenidos se puede concluir que el intercambio de flúor por grupos oxhidrilo superficiales en la  $\gamma$ -alúmina aumenta la fuerza ácida intrínseca del óxido con la cual se obtendrá un soporte más ácido y por ende un catalizador más eficiente.

El punto isoeléctrico dependerá de diversos factores, como son: adsorción de iones sobre la superficie, la hidratación de la superficie resulta en un incremento de grupos oxhidrilo superficiales; interconversión de centros ácidos Lewis a Brønsted. Las reacciones de intercambio en solución incrementan la fuerza ácida haciendo disminuir el valor del punto isoeléctrico.

La impregnación del catalizador sobre la  $\gamma$ -alúmina debe de ser por debajo del punto isoeléctrico si el catalizador en disolución es un anión y por encima si es un catión, razón por la cual es de primordial importancia el punto isoeléctrico. El estudio del comportamiento del soporte en suspensión, las reacciones posibles (intercambio, hidratación, quimisorción, etc.) y todos los parámetros que afectan la carga superficial (ambiente químico, concentración, envejecimiento, etc) se deben estudiar a fondo para cada caso con el fin de obtener la impregnación más eficiente posible.



## CONCLUSIONES GENERALES

Las titulaciones con n-butilamina demostraron que la  $\gamma$ -alúmina posee centros ácidos en una concentración del orden de  $2.5 \times 10^{12}$  sitios/cm<sup>2</sup>. La presencia del flúor incrementa la fuerza de los centros ácidos.

Las titulaciones por indicadores de Hammett, revelan la presencia de dos grandes grupos de centros ácidos; cada uno con diferente fuerza. De aquí la importancia de conocer, modificar y producir superficies específicas en relación a la población bimodal de fuerza en lo referente a procesos catalíticos, adsorptivos y de separación de la  $\gamma$ -alúmina.

Los resultados de adsorción de piridina y espectroscopía de infrarrojo, revelan que los centros ácidos de la  $\gamma$ -alúmina están constituidos solo por sitios de Lewis.

El potencial zeta medido en condiciones de doble capa no solvatada, indica que la  $\gamma$ -alúmina posee un punto isoeléctrico a pH de 8.5, disminuyendo este a medida de que se incrementa la cantidad de flúor en la muestra. La impregnación del catalizador se deberá llevar a cabo por arriba de este valor, si el catalizador en disolución es un catión y por debajo si se trata de un anión.

Es de importancia fundamental en, los procesos de impregnación de catalizadores, el conocer la carga superficial del soporte en presencia de los electrolitos en turno, la cinética de adsorción superficial y las reacciones que ocurren en la frontera de discontinuidad.

## BIBLIOGRAFIA

- (1) Glasstone S., Tratado de Química Física 2da. edición. Aguilar Ediciones, Madrid 1979
- (2) Huheey J.E., Química Inorgánica, 2da. edición editorial Harla, México 1981.
- (3) Penninger J.M., Rev. Sci. Instrument, 287-289, (1978).
- (4) Haller G.T., Catal. Rev. Sci. Ing., 23, 477-505, (1981).
- (5) Rochester C.H. and Trebilco D., Journal Chemical Society, 2211-2220, (1978).
- (6) Dec A.V. and Dalla Lana I.G., Journal of Physical Chemistry, 73, 718-723, (1969).
- (7) Peri J.B. and Hannan R.B., Journal of Physical Chemistry, 64, 1526-1530, (1960).
- (8) Peri J.B., Journal of Physical Chemistry, 69, 211-219, (1965).
- (9) Mapes J.E., Journal of American Chemical Society, 76, 1059-1062, (1954).
- (10) Kagel R.O., Journal of Physical Chemistry, 71, 844-850, (1976).
- (11) Greenler R.G., Journal of Physical Chemistry, 67, 2094-2098, (1962).
- (12) Eischens R.P. and Piiskin W.A., Catal. Rev., 1-57, (1960).

- (13) Hamadeh I.M., King D. and Griffiths P.R., Journal of Catalysis, 88, 264-272, (1984).
- (14) Peri J.B., and Hannan R.B., Advances in Catalysis, 237-238, (1958).
- (15) Buswell A.M., Deitz V. and Rodebush W.H., Journal of Chemical Physics, 7, 501-504, (1937).
- (16) Parry E.P., Journal of Catalysis, 2, 371-379, (1963).
- (17) López-Agudo A., Gonzales T.L., Rochester C.H., and Garcia Fierro J.L., Journal Chemical Society Faraday Trans. I, 79, 2543-2560, (1988).
- (18) Alsdorf E. *et al.*, Journal of Catalysis, 98, 82-87, (1985).
- (19) Gosh A.K. and Kydd R.A., Catalysis Rev. 27, 539-589, (1985).
- (20) Webb A.N., Industrial Engineering Chemistry, 49, 261-263, (1957).
- (21) Petrakis L., Houalla M., Kibby C.L. and Hercules D.M., Journal of Catalysis, 83, 50-60, (1983).
- (22) Hammett L.P. and Paul M.A., Journal of American Chemical Society, 56, 827, (1934).
- (23) Hammett L.P. and Deyrup, Journal American Chemical Society, 54, 2721-2739, (1932).
- (24) Hammett L.P. and Paul M.A., Journal of American Chemical Society, 56, 830, (1934).

- (25) Benesi H.A., Journal of American Chemical Society, 61, 970, (1957).
- (26) Activated and Catalytic Aluminas ALCOAC Products Data Chemicals, (1987).
- (27) Bertolacini R.J., Anal. Chemistry, 135, 599-560, (1983).
- (28) Vardonis L. et al., Journal of Catalysis, 98, 296-297, (1986).
- (29) Ross S. and Fowkes F.M., Emulsions and Dispersions, American Chemical Society Short Courses, 1988.
- (30) Blackmond D.G. and Goodwin J.G., Journal of Catalysis, 78, 34-43, (1982).
- (31) Lercher J.A. and Colombier Ch., Catalysis by Acids and Bases. (Libro)
- (32) Barth R.T. and Ballou E.V., Anal Chemistry, 33, 1080, (1961).
- (33) Walling C., Journal American Chemical Society, 72, 1164, (1950).
- (34) Butt J.B., AIChE Journal, January (1976).
- (35) Gil Llambias F.J. y López-Agudo A., Anales de Química, 1-6, (1978).
- (36) Curso Internacional de Post Grado, Universidad de Concepción Chile, 250-256, (1985).
- (37) Brunelle J.P., Pure & Appl. Chemistry, 50, 1211-1229, (1978).

- (38) Michael J.D. and D'aniello Jr., Journal of Catalysis, 66, 9-17. (1981).
- (40) Vardonis L. *et al.*, Journal Chemical Society, 1309-1310, (1984).
- (41) Vardonis L. *et al.*, Journal of Catalysis, 101, 186-194, (1986).
- (42) Sadaaki Moriguchi and Shinsuke Takei, Journal of Chromatography, 295, 73-80, (1984).
- (43) Aveyard, and Haydon D.A., An Introduction to the Principles of Surfaces Chemistry, Cambridge University Press.
- (44) Adamson A., Physical Chemistry of Surfaces, capitulo IV, Ed. Wiley Interscience.
- (45) Fuentes S. *et al.*, Instituto de Física, Trabajo no publicado, Interacción de ácido clorhidrico sobre  $\gamma$ -alúmina en fase líquida. líquida.
- (46) Parks, G.A. and Bruyn P.L., Journal American Chemical Society, 967-973, (1982).
- (47) Parks G.A., Chemical Rev., 177-198, (1984).
- (48) Davis J.A., James R.O. and Leckie J.O., Journal of Colloid and Interface Science, 63, 480-499, (1978).
- (49) James R.O., and Healy T.W., Journal of Colloid and Interface Science, 40, 42-52, (1972).
- (50) Jiratova Kveta, Applied Catalysis, 1, 165-167, (1981).

ESTR  
TOS  
DE  
SALIR  
DE  
LA  
BIBLIOTECA

(51) Libro Capitulo 2. Infrared Spectroscopy  
Mills G. A.

(52) Gil Liambias F. J., Depto. de Química, Facultad de  
Química Universidad de Santiago de Chile. Migración  
Electroforética: Caracterización Superficial de  
Calizadores Heterogeneos.

(53) Morrison, The Chemical Physics of Surfaces.  
Capitulo IV, The Adsorbate-Free Surface.

(54) Jensen W.B., Chemical Reviews, 78, 1-21, (1978).

(55) Papadopoulou Ch., Kordulis Ch. and Lycourghiotis A.  
React. Kinet. Catal. Lett., 33, 259-266, (1986).

(56) Harry V. and Sommers A.L., Analytical Chemistry,  
38, 1723-1730, (1966).

(57) Hanna M.W., Mecanica Cuántica para Químicos, Fondo  
Educativo Interamericano, México 1985.

(58) Curso Internacional de Post Grado, Centros  
Metalicos y Centros Acidos en Catálisis  
Heterogenea, Depto. de Química, Facultad de Química  
Universidad de Concepción Chile.

(59) Rys P. and Steinegger J.W., Journal American  
Chemical Society, 4801-4806, (1979).

(60) Benesi H.A., Journal American Chemical Society, 78,  
5490, (1956).

(61) Pines H. and Haag W.O., Journal American Chemical  
Society, 82, 2471-2483, (1960).

(62) Anderson. Experimental Methods in Catalytic  
Research, Capitulo IX por Goldstein.



- (63) Dick J.Q., Química Analítica, Editorial El Manual Moderno, México 1973.
- (64) Tanaka Ken-ichi and Tamaru Kenzi, Bulletin Chemical Society of Japan, 37, 1882-1885, (1964).