

167
20j



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

FACULTAD DE QUIMICA

**"SINTESIS Y CARACTERIZACION DE OXIDOS
MIXTOS $ZrO_2-Al_2O_3$ CON PROPIEDADES
SUPERACIDAS"**



EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A
LEON PABLO TORRES MANCERA

✓

264127



MEXICO, D. F.

1998

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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 esta 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.

Jurado asignado:

Presidente	Prof. Cetina Rosado Raúl
Vocal	Prof. Cuevas García Rogelio
Secretario	Prof. Klimova Berestneva Tatiana Eugenievna
1er. Suplente	Prof. Torres Lomelí María Cristina
2o. Suplente	Prof. Rubio Martínez Alejandro

Lugar donde se desarrolló el tema:

Unidad de investigación en catálisis (UNICAT)
Departamento de Ingeniería Química
Facultad de Química
Universidad Nacional Autónoma de México

Asesor del tema:



Dra. Tatiana Eugenievna Klimova Berestneva

Sustentante:



León Pablo Torres Mancera

*Que no hagan callo las cosas ni en el alma ni en el cuerpo,
pasar por todo una vez, una vez solo y ligero,
ligero, siempre ligero.*

León Felipe Camino

*La misma noche que hace blanquear los mismos árboles,
Nosotros, los de entonces, ya no somos los mismos.*

Pablo Neruda

A mis Padres:

Por el apoyo incondicional que siempre me han brindado, porque la base de mis logros siempre ha estado en ustedes, pero sobre todo porque con su gran amor me han dado una vida plena y feliz.

A mis Hermanos:

Por todo su apoyo y comprensión, por ser mi mayor motivación, por lo que hemos compartido juntos y porque estoy seguro que siempre estaremos unidos para vencer cualquier adversidad.

A mi tía Silvia:

Por su enorme cariño, comprensión y apoyo incondicional

A mi tío Rica:

Porque siempre conté con su apoyo y orientación en los momentos más difíciles de mi vida y por su benéfica influencia en mi manera de pensar y ver la vida.

A mi Abuelita Enriqueta:

Por su cariño y por su ejemplo de toda una vida de esfuerzo y dedicación.

A mis Tíos:

Mauro, Jorge, Lucha, Pablo, Gloria, Rufina, Pina, Lucre, Berta, Nino, Hipo, David,.....

A mis Primos:

Migue, Carlos, Andrés, Nancy, Juanito, Tania, Quetzal, Zitlali, Lalo, Sonia, Fabi, Norma, Laura, Javier, Ben, Lucio,.....

A mis amigos Rikis, Carol, Net y Mario:

Porque su amistad me ha ayudado a disfrutar, comprender y llevar una mejor juventud.

Agradecimientos:

A la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México y a la Unidad de Investigación en Catálisis.

A la Dra. Tatiana Klimova por la orientación, apoyo, paciencia y amistad.

Al Dr. Jorge Ramírez por su apoyo y orientación.

A I. Q. Perla Castillo por la colaboración y orientación en la técnica de Desorción a temperatura programada (TPD).

A todas las personas que forman parte de la UNICAT.

Al proyecto DGAPA IN101596 por el apoyo económico otorgado.

ÍNDICE

Capítulo I	Introducción	1
Capítulo II	Antecedentes.....	4
2.1	Preparación de la zirconia.....	4
2.2	Estructuras Cristalinas.....	5
2.3	Óxidos mixtos.....	7
2.4	Teoría ácido-base.....	8
2.5	Fuerza ácida.....	10
2.5.1	Método del cambio visual de color.....	12
2.5.2	Método espectrofotométrico.....	13
2.5.3	Adsorción de bases gaseosas.....	14
2.6	Cantidad de sitios ácidos.....	14
2.6.1	Método de titulación con aminas.....	15
2.6.2	Titulación en soluciones acuosas.....	15
2.6.3	Otros métodos.....	16
2.7	Aplicaciones de la zirconia.....	16
2.8	Objetivo.....	19
Capítulo III	Desarrollo experimental y fundamento teórico.....	20
3.1	Métodos de preparación.....	20
3.1.1	Co-precipitación.....	20
3.1.2	Sol-gel.....	21
3.2	Caracterización de los catalizadores.....	23
3.2.1	Fisisorción de nitrógeno.....	23
3.2.1.1	Procedimiento experimental.....	23
3.2.1.2	Determinación de área superficial.....	25
3.2.1.3	Distribución de tamaño de poro.....	26
3.2.2	Difracción de rayos X de polvos.....	27
3.2.2.1	La celda unitaria.....	28
3.2.2.2	La celda recíproca.....	29
3.2.2.3	Ley de Bragg.....	31
3.2.2.4	Identificación de compuestos.....	33
3.2.2.5	Tamaño de cristalito y parámetros de celda.....	33
3.2.3	Análisis Térmico Gravimétrico.....	34
3.2.4	Análisis térmico diferencial.....	38
3.2.5	Desorción a temperatura programada.....	39
3.2.5.1	Detector de conductividad térmica.....	41
3.2.5.2	Teoría de TPD.....	43
3.2.6	Espectroscopía de infrarrojo.....	47

Capítulo IV	Resultados.....	48
4.1	Propiedades texturales de los materiales sintetizados.....	48
4.2	Cristalinidad.....	55
4.3	Desorción de amoniaco a temperatura programada.....	68
4.4	Análisis térmico.....	74
4.5	Infrarrojo.....	81
Capítulo V	Discusión.....	88
	Conclusiones.....	97
	Bibliografía.....	99
	Apéndices.....	103

CAPITULO I

INTRODUCCIÓN

La búsqueda de un mejor catalizador es una tarea que nunca termina. Paralelamente al incremento de actividad requerido, se necesita un mejoramiento en la selectividad hacia el producto deseado. La producción de gasolina, debido a su gran volumen, es un area donde las presiones económicas generan la necesidad de mejores procesos, lo cual implica diseñar mejores catalizadores y de entender los mecanismos de su operación. En este contexto, las recientes observaciones de características superácidas* en la zirconia sulfatada destacan su potencial para la isomerización selectiva de hidrocarburos despertando un enorme interés sobre este tipo de catalizadores.

Bajo la presión de las tendencias mundiales hacia una legislación ambiental más estricta, la industria de la refinería ha comenzado a producir combustibles más limpios. Por ejemplo se piensa mantener un alto índice de octano evitando la presencia de aditivos con plomo o hidrocarburos aromáticos debido a su toxicidad, la reformulación de las gasolinas incluye alcanos ramificados y compuestos oxigenados, tales como metil ter-butil éter (MTBE) o ter-butanol¹. A este respecto la isomerización de hidrocarburos ligeros tiene una importancia significativa. En la isomerización de butano a isobutano por ejemplo; el isobutano es el principal intermediario en el proceso de alquilación de parafinas. Además su deshidrogenación a isobuteno está directamente ligada a la producción de MTBE y etil ter-butil éter (ETBE).

* Los superácidos se definen como ácidos cuya fuerza es mayor a la del ácido sulfúrico 100% puro³

Los procesos industriales para isomerización de butano usan un catalizador de platino, soportado en alúmina clorada en un intervalo de temperaturas de operación de 150°C a 300°C². Un catalizador sólido superácido permitiría disminuir la temperatura de reacción requerida para la isomerización. Lo anterior no sólo representa ahorros de energía, sino que también favorece termodinámicamente la formación de alcanos ramificados⁴.

Los ácidos sólidos son muy usados en muchos procesos catalíticos industriales, ya sea solos o como soportes de otras fases activas como metales o sulfuros. En todos estos procesos, la actividad, estabilidad y selectividad de los catalizadores está determinada en gran medida por su acidez. En la reacción de la isomerización de alcanos, se requiere una acidez muy alta para poder generar un carbocatión primario (difícil de formar energéticamente).

La acidez es un concepto muy utilizado para explicar las propiedades catalíticas de óxidos metálicos⁵. La descripción completa de las propiedades ácidas superficiales requiere la determinación de la cantidad, naturaleza (acidez tipo Lewis o Brønsted) y la fuerza de los sitios ácidos. Para lograr esto se usan frecuentemente uno de los siguientes métodos:

- Titulación usando indicadores.
- Adsorción de compuestos gaseosos.
- Actividad catalítica a través de reacciones modelo.

Se ha puesto gran atención en óxidos monometálicos, contrariamente existen pocos estudios en sistemas de óxidos binarios (excepto silica-alúmina). Sin embargo, la mezcla de dos óxidos es una buena manera de manipular las propiedades de los

componentes o para crear nuevos sitios. Los óxidos metálicos tienen muchas aplicaciones en procesos químicos y petroquímicos como soportes catalíticos y como catalizadores. Los óxidos mixtos presentan también interés científico y comercial. La incorporación de un óxido en otro puede incrementar la estabilidad térmica del material³⁶⁻³⁸, permitiendo así su uso a mayores temperaturas. La combinación de dos o más óxidos puede también incrementar sus actividades catalíticas. Los óxidos mixtos muchas veces presentan acidez superficial significativamente mayor que la de los componentes que la originaron³⁶⁻³⁹.

En el presente trabajo se analiza la influencia en las propiedades de óxidos mixtos de zirconia-alúmina del método de preparación, de la cantidad de alúmina, de la cantidad y tipo de ion sulfato y de la temperatura de calcinación.

Para lograr lo anterior se prepararon muestras de zirconia, zirconia sulfatada, zirconia-alúmina y zirconia-alúmina sulfatada. Se emplearon dos métodos de preparación (Co-precipitación y Sol-gel) controlando las relaciones molares zirconia-alúmina-sulfato.

La caracterización de las muestras se realizó mediante: fisisorción de nitrógeno, Difracción de rayos X de polvos (XRD), espectroscopía de infrarrojo de Transformada de Fourier (FT-IR), análisis térmico diferencial (DTA), análisis térmico gravimétrico (TGA) y desorción de amoníaco a temperatura programada (TPDA).

CAPITULO II

ANTECEDENTES

2.1 PREPARACIÓN DE LA ZIRCONIA

El óxido de Zirconio, ZrO_2 , es un material muy interesante debido a su estabilidad térmica, propiedades mecánicas y sus propiedades básicas, ácidas, reductoras y oxidantes⁶.

La Zirconia puede ser preparada a partir de diferentes precursores tales como $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ ⁷, $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ ^{8,9}, isopropóxido de Zirconio^{10,11} y $ZrCl_4$ ^{12,13}. La adición del ion sulfato, SO_4^{2-} , a la Zirconia suele producir un ácido muy fuerte¹⁴⁻²⁷, el cual puede catalizar reacciones que demandan alta acidez, tales como la isomerización de alcanos²⁷⁻³³. La mayoría de los métodos de preparación de zirconia sulfatada se pueden clasificar en dos grupos; precipitación y sol-gel. En el primero se obtiene un hidróxido de zirconio¹⁰. Posteriormente se agrega el ion sulfato mediante “impregnación incipiente” con una solución de ácido sulfúrico o de sulfato de amonio, se seca y se calcina a la temperatura deseada. En esta preparación la adición de azufre a zirconia se ha realizado también con gases como H_2S o SO_2 ³⁴. El segundo método comprende la hidrólisis y polimerización de alcóxidos metálicos que se disuelven en alcoholes en presencia de una cantidad limitada de agua en medio ácido³². El hecho de que el proceso se lleve a cabo en medio ácido permite agregar el ion sulfato en la etapa del formación del gel. Finalmente la muestra se seca y se calcina. Las condiciones de secado y calcinado varían en diferentes publicaciones, pero el secado usualmente dura

entre 12 y 24 horas y el calcinado entre 2 y 4 horas. Las temperaturas generalmente son 100°C para el secado y las de calcinación entre 500°C y 1000°C.

2.2 ESTRUCTURAS CRISTALINAS DE ZrO₂

Básicamente se conocen tres estructuras cristalinas del dióxido de zirconio (ZrO₂): la monoclinica, que es estable a temperaturas por encima de 1000°C, la tetragonal, que es estable arriba de 1900°C y la cúbica que tiene el mismo intervalo de estabilidad que la tetragonal. Además de estas tres estructuras cristalinas, se conoce una forma tetragonal metaestable arriba de 500°C. Se han dado dos interpretaciones al hecho de que esta forma tetragonal pueda existir a bajas temperaturas; debido a la presencia de impurezas^{46,47} o como un efecto de tamaño de cristalito⁴⁸⁻⁵⁰. Por lo que el intervalo de temperaturas a las que las fases cristalinas de la Zirconia son estables varían de acuerdo con la presencia de impurezas o aditivos. Las transformaciones de las fases cristalinas son muy sensibles a la existencia de impurezas o aditivos y generalmente se estabiliza la fase metaestable tetragonal a temperaturas menores. Se observa que las temperaturas a las cuales aparecen los cambios de fase se incrementan. Generalmente se utiliza Itrio o Lantano para estabilizar la fase tetragonal de la zirconia.

Se ha publicado que la fase catalíticamente activa en la Zirconia sulfatada es la tetragonal⁵¹. La actividad de dicho catalizador en la isomerización de n-butano alcanza un máximo cuando se calcina a 893K³³ (cuando la estructura cristalina tetragonal está presente). Debido a lo anterior es que se hace necesario determinar la proporción de fase cristalina tetragonal en un catalizador a base de zirconia. A este respecto se han publicado las siguientes ecuaciones para el cálculo de la proporción de fases Tetragonal/Monoclinica en muestras de zirconia.

$$Y_T = \frac{I(111)_T}{I(111)_T + 1.6 \cdot I(11\bar{1})_M} \quad (2.1)^{52,53}$$

en donde

Y_T = Fracción de ZrO_2 con estructura tetragonal.

$I(111)_T$ = Intensidad del pico de la fase tetragonal que representa el plano designado por los índices de Miller (111).

$I(11\bar{1})_M$ = Intensidad del pico de la fase monoclinica que representa el plano designado por los índices de Miller (11 $\bar{1}$).

Otros autores utilizan la siguiente fórmula para el cálculo de la fracción volumen de la fase monoclinica

$$v_m = \frac{P \cdot X_m}{1 + (P - 1) \cdot X_m} \quad (2.2)^{54}$$

con
$$X_m = \frac{I_m(\bar{1}11) + I_m(111)}{I_m(\bar{1}11) + I_m(111) + I_t(101)} \quad (2.3)^{54}$$

donde los subíndices m y t denotan monoclinica y tetragonal respectivamente, V_m representa la fracción de volumen de la fase monoclinica, X_m es la razón de las intensidades integradas y el valor experimental de P es 1.311 ± 0.004 en concordancia con el valor teórico de 1.34.

2.3 ÓXIDOS MIXTOS

La preparación de óxidos mixtos $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ por el proceso sol-gel^{87,88} parece ser la mejor manera de producir ZrO_2 bien dispersada en una matriz de alúmina. Anteriormente, el uso de este método se ha probado exitosamente en la síntesis de soportes catalíticos de óxidos mixtos $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ con elevada estabilidad térmica. El uso de estos soportes catalíticos ha llevado a catalizadores de hidrotratamiento más activos⁸⁹. Además, en el caso de los soportes catalíticos de ZrO_2 se ha demostrado que catalizadores de hidrotratamiento a base de molibdeno soportados en zirconia tetragonal tienen una mayor actividad catalítica en hidrodesulfuración que los soportados en alúmina⁹⁰, el uso de óxidos mixtos $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ bien caracterizados permitiría ajustar las propiedades superficiales químicas y texturales del soporte mediante el cambio de la relación molar de los dos óxidos, y de esta manera, diseñar catalizadores mejores y más selectivos.

Modelos propuestos por Tanabe^{19,40} y Kung⁴¹ atribuyen la generación de acidez en muestras de óxidos mixtos a cargas no balanceadas que existen a través de las ligaduras M-O-M' donde M y M' representan dos cationes diferentes. Por lo tanto, se esperaría que las muestras en las cuales los óxidos mixtos están distribuidos homogéneamente (bien mezclados) presenten buenas propiedades ácidas. Además de que las cantidades relativas de los componentes en la mezcla y la forma en que se mezclan afectan las propiedades estructurales, texturales y catalíticas^{37,42-45}.

Las técnicas de preparación convencionales de óxidos mixtos (como precipitación o mezclas mecánicas) generalmente no producen materiales homogéneos molecularmente y con alta área específica. La síntesis sol-gel de óxidos mixtos permiten un excelente control de mezclado estabilizando características estructurales importantes como área específica alta y volumen de poro.

La estabilización de la zirconia tetragonal se ha logrado anteriormente mediante la incorporación de Lantano o Itrio al sistema. Sin embargo, se ha encontrado que la estabilización de la estructura tetragonal de la ZrO_2 es también posible si se toma en cuenta un efecto de tamaño de cristalito⁸⁶. A este respecto, los resultados teóricos y experimentales muestran que la transformación de ZrO_2 tetragonal puede ser retardada mediante el atrapamiento de las partículas de zirconia en una matriz de alúmina. Por tanto, la retención de zirconia tetragonal depende de la formación de una microestructura en la cual el tamaño de los granos de zirconia ocluida son menores que el tamaño crítico de los cristales más allá del cual se dará el proceso de sinterización y por tanto comenzará la transformación de la fase tetragonal a la monoclinica⁸⁶.

2.4 TEORÍA ÁCIDO-BASE

El primer tratamiento teórico de la acidez (reacciones ácido-base) fué realizado por Arrhenius, a finales del siglo XIX, el definía las características de un ácido o una base cuando se encuentran disueltos en agua. Dichas características son:

Ácido:

- ◆ La solución conduce la corriente eléctrica.
- ◆ Reacciona con los metales para dar hidrógeno.
- ◆ Enrojece el papel tomasol azul.
- ◆ Tiene sabor agrio o ácido.
- ◆ Es corrosivo para la piel y los metales.

Base:

- ◆ La solución conduce la corriente eléctrica.
- ◆ Neutraliza las soluciones ácidas.

- ◆ Hace que el papel tornasol rojo vire a azul.
- ◆ Tiene sabor amargo.
- ◆ Es resbaladiza al tacto y corrosiva.

Se sabía además que si una solución ácida reacciona con una solución alcalina (neutralización) los productos de reacción son una sal y agua. La teoría de Arrhenius sobre los ácidos y las bases, tiene algunas limitaciones pues sólo se refiere a aquellas reacciones que se producen en medio acuoso.

En 1923, J. A. Brønsted y J. N. Lowry (Inglaterra) sugirieron en forma independiente una teoría un poco más general, en la que se considera que una reacción ácido-base es una transferencia de protones, en la que los ácidos deben definirse como donadores de protones (H^+) y las bases comoceptoras de protones.

Posteriormente Gilbert N. Lewis señaló que todas las bases tienen un par de electrones que pueden compartir con un protón. El protón transferido es deficiente de electrones durante el proceso de enlazamiento con la base, Lewis determinó que los protones transferidos no son la única especie que forma enlaces con las bases, sino que ocurre lo mismo con todas las sustancias deficientes en electrones. Lewis llamó al ácido electrófilo y a la base le dio el nombre de nucleófilo.

La diferencia que existe entre los conceptos ácido-base de Brønsted-Lowry y de Lewis es que Brønsted basa su teoría en la presencia del protón, mientras que Lewis basa su teoría en el par de electrones.

Para soluciones acuosas diluidas de ácidos o bases (hasta 1M) existe un concepto universal que permite medir directamente la fuerza de un ácido o una base (el concepto de potencial de iones hidrógeno, definido en 1909 por Sørensen como $pH = -\log_{10}([H^+])$). Un ácido sólido se puede entender en términos generales como un material que provoca un cambio de color en un indicador básico o como un material en

el cual se puede absorber una base químicamente. Más estrictamente, siguiendo las definiciones de Brønsted y Lewis, un ácido sólido muestra una tendencia a donar un protón o a aceptar un par electrónico, mientras que una base sólida tiende a aceptar un protón o a donar un par electrónico. Una descripción completa de las propiedades ácidas en superficies sólidas requiere la determinación de la fuerza ácida y de la cantidad y naturaleza de los centros ácidos.

2.5 FUERZA ÁCIDA

La fuerza ácida de un sólido es la habilidad que tiene la superficie para convertir una base adsorbida en su ácido conjugado⁶⁷. Si la reacción procede mediante la transferencia de un protón de la superficie al adsorbato, la fuerza ácida se puede determinar por la función de acidez de Hammett, H_o , a través de indicadores. Dicha función fué desarrollada por Hammett y sus colaboradores⁵⁵ en 1932 y ha sido utilizada para medir la acidez de medios altamente ácidos, particularmente para soluciones acuosas concentradas de ácidos fuertes. La aplicabilidad potencial a sistemas con mezclas de disolventes ha estimulado un gran interés en la correlación de rapidez de reacción con H_o y en esbozar conclusiones acerca de los mecanismos de reacciones catalizadas por ácidos⁵⁶. Sin embargo, el éxito de tal tratamiento es dependiente tanto de la validez de la escala H_o como de la exactitud de los valores reportados de H_o . La formulación cuantitativa de la función Hammett (eq. 2.4) impone las siguientes condiciones a los indicadores que son empleados para la determinación de la escala de H_o para algún sistema ácido particular:

1. Que los valores de pK de los indicadores sean firmes y exactamente establecidos.
2. Que la razón de coeficientes de actividad de la base libre a la base protonada para dos indicadores consecutivos en la escala, y por lo tanto que la escala de H_o

determinada sea independiente de los indicadores empleados para la medición (reducción de la ecuación 2.5 a la ecuación 2.6).

$$H_o = \log \left(\frac{a_{H^+} \cdot \gamma_B}{\gamma_{BH^+}} \right) = pK_{BH^+} - \log \frac{[BH^+]}{[B]} \quad (2.4)$$

$$pK_{CH^+} - pK_{BH^+} = \log \frac{[CH^+]}{[C]} - \log \frac{[BH^+]}{[B]} - \log \frac{\gamma_B \cdot \gamma_{BH^+}}{\gamma_{CH^+} \cdot \gamma_B} \quad (2.5)$$

$$pK_{CH^+} - pK_{BH^+} = \log \frac{[CH^+]}{[C]} - \log \frac{[BH^+]}{[B]} \quad (2.6)$$

donde a representa la actividad, γ el coeficiente de actividad y

$$pK = -\log \frac{a_{H^+} \cdot a_B}{a_{BH^+}} \quad (2.7)$$

y la reacción en cuestión es:



Cuando en la función de Hammet se toma en cuenta la transferencia de un protón, sirve para medir la fuerza de ácidos Brønsted. Sin embargo si se cambia la actividad del protón, a_{H^+} , por la actividad del par electrónico, a_A , el método se puede aplicar también para determinar la fuerza de ácidos de Lewis. Los compuestos

comúnmente usados para medir fuerza ácida son anilinas primarias, nitrotoluenos y nitrobencenos^{56,57}.

2.5.1 MÉTODO DEL CAMBIO VISUAL DE COLOR.

El color de los indicadores adsorbidos en una superficie da una medida de la fuerza ácida: si el color es el correspondiente a la forma ácida del indicador, el valor de la función H_o de la superficie es igual o menor que el pKa del indicador. Valores menores de H_o corresponden a una fuerza ácida mayor. Por lo tanto entre más bajo sea el pKa del indicador mayor es la fuerza ácida del sólido. Por ejemplo, un sólido que da una coloración amarilla con benzalacetofenona (pKa=-5.6), pero es incoloro con antroquinona (pKa=-8.2), tiene una fuerza ácida, H_o , entre -5.6 y -8.2. En la práctica la determinación se hace poniendo 0.2 ml de la muestra en forma de polvo en un tubo, se agregan 2 ml de un disolvente no polar conteniendo alrededor de 0.2 mg de indicador y se agita brevemente. Si ocurre una adsorción completa, esta procede muy rápidamente, y el cambio en color entre las formas básica y ácida del indicador es muy notorio. Los solventes utilizados comúnmente son benceno, iso-octano y ciclohexano. La siguiente tabla muestra algunos de los indicadores usados más comúnmente:

TABLA 2.1

Indicadores básicos usados para medir la fuerza ácida⁶⁸.

Indicadores	Color forma básica	Color forma ácida	pKa	(%peso) de H ₂ SO ₄ Equivalente
Rojo de Metilo	amarillo	rojo	+ 4.8	
p-Dimetilaminoazobenceno	amarillo	rojo	+ 3.3	3x10 ⁻⁴
2-Amino-5-azotolueno	amarillo	rojo	+ 2.0	5x10 ⁻³
Benzalacetofenona	incoloro	amarillo	-5.6	71
Antroquinona	incoloro	amarillo	-8.2	90

2.5.2 MÉTODO ESPECTROFOTOMÉTRICO.

Este método se basa en el análisis de los espectros de sólidos a los cuales se les ha adsorbido previamente una base. El método consiste en adsorber un indicador de Hammett en láminas delgadas de catalizadores ópticamente transparentes. Los indicadores cuyos valores de pKa son iguales o mayores que el valor de H_0 de la superficie ácida son adsorbidos en su forma ácida. La siguiente tabla muestra algunos de los indicadores usados para este tipo de medición:

Tabla 2.2

Indicadores básicos usados para la determinación de fuerza ácida⁶⁸

Indicadores	pKa
Fenilazonaftilamina	+4.0
p-Dimetilaminobenceno	+3.3
Aminoazobenceno	+2.8
Bencenoazodifenilamina	+1.5
p-Nitroanilina	+1.1
o-Nitroanilina	-0.2
p-Nitrodifenilamina	-2.4
2,4-Dicloro-6-nitroanilina	-3.2
2,4-Dinitroanilina	-4.4
Benzalacetofenona	-5.6
Antroquinona	-8.1
3-cloro-2,4,6-trinitroanilina	-9.7
p-Nitrotolueno	-10.5
Nitrobenceno	-11.4
2,4-Dinitrotolueno	-12.8

2.5.3 ADSORCIÓN DE BASES GASEOSAS.

Cuando se adsorben bases gaseosas sobre sitios ácidos, la que se adsorba sobre un sitio más fuerte es más estable que una adsorbida en un sitio débil, y es por tanto más difícil de desorber. Conforme se eleva la temperatura se estimula la evacuación de la base de los sitios ácidos, aquellos sitios que sean más débiles serán evacuados preferentemente. Por tanto, la proporción de base desorbida a diferentes temperaturas da una medida de la fuerza ácida. Un análisis que se puede clasificar dentro de este tipo es el de “Desorción a Temperatura Programada (TPD)”, que es el empleado en este trabajo, usando amoníaco como adsorbato.

Existe también una técnica basada en un análisis térmico diferencial en el que se compara el calor de adsorción con la fracción de base adsorbida sobre la superficie. El calor de adsorción de diferentes bases es claramente una medida de la fuerza ácida en la superficie sólida.

Existen otros métodos para estimar la fuerza ácida que se basa en la medición de la rapidez de reacción de una reacción base fluida con un ácido sólido⁶⁹.

2.6 CANTIDAD DE SITIOS ÁCIDOS

La cantidad de ácido en un sólido se expresa generalmente como el número de micromoles de sitios ácidos por unidad de peso o por unidad de superficie de sólido, y se obtienen al medir la cantidad de una base que reacciona con un ácido sólido. En ocasiones a esta medida se le suele llamar “Acidez”.

2.6.1 MÉTODO DE TITULACIÓN CON AMINAS.

Consiste en la titulación de un ácido sólido suspendido en benceno con n-butilamina, usando p-dimetilaminobenceno como indicador. La forma básica amarilla del indicador cambia a su forma ácida roja cuando se adsorbe en un ácido sólido. Por lo tanto, la cantidad requerida de n-butilamina para restaurar el color amarillo ofrece una medida del número de sitios ácidos en la superficie. Como el indicador que se adsorbe en los sitios ácidos debe ser reemplazada por la base titulante, la fuerza básica del titulante debe ser mayor que la del indicador.

Este método está limitado a superficies blancas o ligeramente coloreadas. Sin embargo, la titulación de sólidos fuertemente coloreados se puede llevar a cabo al agregar una pequeña cantidad conocida de un sólido blanco⁷⁰. El punto final de titulación se toma cuando se observa un cambio de color en la superficie del sólido blanco, y se necesita hacer una corrección de la cantidad de butilamina usada para el material blanco.

2.6.2 TITULACIÓN EN SOLUCIONES ACUOSAS.

Este método da una medida de la cantidad de sitios ácidos basándose en la neutralización de soluciones acuosas de hidróxido de potasio por el sólido, y posterior titulación de la solución con ácido clorhídrico usando fenoftaleína como indicador^{71,72}.

Sin embargo este método es poco confiable debido a lo siguiente:

- Un álcali fuerte puede reaccionar con otras partes de la superficie que no sean los sitios ácidos.

- Una molécula de agua puede reaccionar con una sustancia anhídrica o un ácido de Lewis y así cambiar las propiedades ácidas de la superficie.
- Con la presencia de un ácido sólido muy fuerte las moléculas de agua pueden actuar como una base fuerte y entonces reaccionar con el sólido.
- El método no se puede aplicar a sólidos que sean solubles en agua.

2.6.3 OTROS MÉTODOS

Para medir la cantidad de sitios ácidos se puede utilizar también la adsorción y/o desorción de bases gaseosas, determinando la cantidad de una base que se adsorba químicamente en un sólido. En este caso se puede emplear el método de desorción a temperatura programada, siempre y cuando se pueda medir la cantidad de base que se desorbe durante el experimento.

Una comparación entre la rapidez para ciertas reacciones en las que se pueda utilizar catálisis heterogénea y catálisis homogénea puede dar un estimado de la cantidad de sitios ácidos en la superficie.

Los métodos descritos anteriormente dan la suma de las cantidades de los sitios Brønsted y Lewis. Sin embargo, existen técnicas que permiten distinguir entre los dos tipos de sitios⁷³⁻⁸⁵.

2.7 APLICACIONES DE LA ZIRCONIA.

La Zirconia además de ser activa en isomerización de hidrocarburos ligeros, ha demostrado también actividad para otras reacciones⁵⁸ como craqueo, alquilación y

esterificación⁵⁹; hidroisomerización e hidrocrqueo de heptano y hexadecano⁶⁰ y combustión catalítica a bajas temperaturas⁶¹

Las siguientes tablas resumen las aplicaciones de Zirconia como catalizador, como componente de un catalizador mixto y como soporte:

TABLA 2.3
Aplicación de ZrO_2 para reacciones catalíticas⁶²

REACCION	REACTIVO
Alquilación	o-Cresol, compuestos aromáticos
Aminación	Fenol, Aldehidos alifáticos
Amoxidación	Metil-anisol, alquenos
Craqueo	Etilbenceno, Gas oil
Ciclización	Hidrazonas, Etanol amina
Desaminación	Butanamina
Deshidratación	Alcoholes, Hidroxi-metil-propanamida
Deshidrogenación	Alcoholes, Etilbenceno
Síntesis HC	CO
Hidrocrqueo	Carbón
Hidrogenación	CO, benceno, butadieno, caprolacto, adiponitrilo
Hidrólisis	Etil Metil acetato
Isomerización	Alcanos, alquenos
Oxidación	CO, NH_3 , alcanos, alquenos
Polimerización	Lactamos

TABLA 2.4

Aplicación de ZrO_2 para reacciones catalíticas como soporte y como componente de un catalizador mixto⁶².

REACCIONES	REACTIVO
Como óxido mixto	
Acilación	(Friedel-Crafts)
Alquilación	Benceno con propeno
Aminación	Piridina
Amoxidación	Tolueno
Craqueo	Gas oil
Deshidratación	Alcoholes
Hidropolimerización	Alquenos
Isomerización	Alcanos, alquenos, Xilenos
Síntesis de Metanol	
Oxidación Reformación	
Como Soporte	
Deshidrogenación	Ácido butírico
Homologación	Alquenos
Hidrocraqueo	Difenilmetano
REACCIONES	REACTIVO
Hidrogenación	CO, CO ₂ , Alquenos
Metanación	CO
Oxidación	Alcoholes, alquenos, toluenos
Polimerización	Etileno
Reducción	NO _x con H ₂ , NH ₃
Reformación	

Otra aplicación muy interesante de la Zirconia es la descomposición fotocatalítica de agua. La producción de hidrógeno a partir de agua puede llegar a ser

muy importante en el futuro considerando la esperada escasez de petróleo, que es por el momento la fuente más importante de hidrogeno.

La descomposición fotocatalítica total de agua fué descubierta por Sato y White usando Pt/TiO₂ en fase líquida⁶³ y por Kawai y Sakata usando RuO₂/TiO₂ en fase gaseosa⁶⁴, ambos en 1980. Recientemente Sayama encontró una pronunciada actividad de ZrO₂ para la descomposición total fotocatalítica de agua bajo radiación Ultravioleta^{65,66}.

2.8 OBJETIVO

El objetivo del presente trabajo es estudiar el óxido de zirconio puro y el óxido mixto ZrO₂-Al₂O₃, conteniendo hasta un 20% de Alumina, evaluando el efecto que tiene el método de preparación, la cantidad y método de incorporación del ion sulfato y de aluminio, así como la temperatura de calcinación sobre las propiedades estructurales (cristalinidad y fases cristalinas); texturales (área superficial, volumen y distribución de tamaño de poro) y fisicoquímicas (acidez) de los materiales sintetizados.

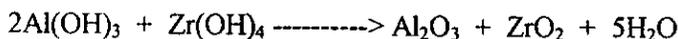
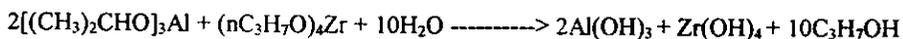
Para lograr lo anterior se prepararon muestras mediante dos métodos de preparación (co-precipitación y sol-gel) y se decidió caracterizar las muestras por fisisorción de nitrógeno para medir área específica, difracción de rayos X para determinar la estructura cristalina y la proporción de fases Tetragonal/Monoclínica, desorción de amoniaco a temperatura programada que permite medir tanto la fuerza ácida como la cantidad de sitios ácidos, análisis térmicos para determinar la pérdida de sulfatos en función de la temperatura (análisis térmico gravimétrico) y las temperaturas a las cuales ocurren cambios de fases (análisis térmico diferencial), y espectroscopía de infrarrojo para determinar la forma en que se encuentran los sulfatos en las muestras. En el siguiente capítulo se describen brevemente los principios de las técnicas antes mencionadas, junto con la parte experimental del presente trabajo.

CAPITULO III

DESARROLLO EXPERIMENTAL Y FUNDAMENTO TEÓRICO

3.1 MÉTODOS DE PREPARACIÓN.3.1.1 CO-PRECIPITACIÓN.

Para preparar óxidos mixtos por precipitación simultánea de los hidróxidos metálicos (co-precipitación) y posterior calcinación, se partió de propóxido de zirconio {PZ} (70 % en n-propanol, $\rho=1.058\text{g/ml}$, Fluka) e iso-propóxido de aluminio {IPA} (98% Aldrich). Las reacciones son las siguientes:



El isopropóxido de aluminio es sólido por lo que se disolvió previamente en n-propanol. Posteriormente se agregó el propóxido de zirconio como una solución líquida al 70 % en peso en n-propanol y después un exceso de agua (20 veces la cantidad estequiométrica). Se formó un precipitado (que corresponde a los hidróxidos metálicos) que se filtró en un Kitasato y se secó a 100°C por 24 horas, para después sulfatarlo y finalmente calcinarlo por tres horas a la temperatura deseada, con una velocidad de calentamiento de 5°F/min. La sulfatación de los hidróxidos metálicos una vez secos se

llevó a cabo con ácido sulfúrico 1N (0.5M) empleando 6 ml de la solución de sulfúrico por cada gramo de hidróxido).

Los resultados de los cálculos (ver apéndice A) se muestran a continuación:

Tabla 3.1

Cantidades necesarias para preparar 5g de óxido mixto (Co-precipitación).

R*	PZ ml	IPA g
1.00	17.94	0
0.95	17.2	0.85304
0.90	16.44	1.7211
0.85	15.66	2.6044
0.80	14.87	3.5035

3.1.2 SOL-GEL

Para preparar óxido de zirconio en un recipiente se coloca el propóxido de zirconio (70% peso en propanol, Fluka) y se diluye con una mezcla de 15 ml de propanol (Mallincrodt) y ácido nítrico (Mallincrodt). En otro recipiente se coloca agua destilada (2.0 mol H₂O/mol Zr⁴⁺) y se mezcla con 15 ml de propanol. La mezcla alcohol/agua se agrega a la mezcla alcóxido/ácido/alcohol y se agita mediante una barra magnética hasta gelación.

Los iones sulfato se introdujeron en el paso de gelación. Las composiciones nominales de zirconia-sulfato fueron 5, 10 y 20% mol de sulfato en zirconia, como fuente del ion sulfato se utilizó ácido sulfúrico concentrado. La cantidad requerida de sulfúrico se agregó a la mezcla alcóxido/ácido/alcohol, la cantidad de ácido nítrico se redujo de tal manera que el volumen total de ácido (sulfúrico + nítrico) fuera de 1.9 ml.

* Relación molar R= moles de ZrO₂/(moles de ZrO₂+moles de Al₂O₃)

El gel resultante fué cubierto con parafilm y madurado por 2 horas a temperatura ambiente. El alcohol propílico se removió mediante filtración en un Kitasato, posteriormente se seco a 100°C por 24 horas, para finalmente calcinarse a la temperatura deseada por 2 horas con una velocidad de calentamiento de 5°F/min.

En el caso de óxidos mixtos se disuelve previamente el isopropóxido de aluminio (98% Aldrich) en propanol. Se agrega la cantidad correspondiente de propóxido de zirconio y de ácido nítrico, los pasos siguientes son los mismos que en el caso de zirconia sola. La siguiente tabla muestra las cantidades usadas para la preparación de muestras por sol-gel.

Tabla 3.2

Cantidades necesarias para preparar 5g de óxido mixto (Sol-gel).

R	% SO ₄ ²⁻	IPA g	PZ ml	Propanol ^a ml	HNO ₃ ml	H ₂ O ml	Propanol ^b ml	H ₂ SO ₄ ml
1.00	5	0	16.2	15	0.99	1.21	15	0.11
1.00	10	0	16.2	15	0.93	1.21	15	0.22
1.00	20	0	16.2	15	0.77	1.21	15	0.5
0.90	5	1.5266	14.58	20	0.99	1.21	10	0.106
0.90	10	1.5266	14.58	20	0.93	1.21	10	0.22
0.90	20	1.5266	14.58	20	0.77	1.21	10	0.50
0.80	5	3.053	12.96	30	0.99	1.21	10	0.11
0.80	10	3.053	12.96	30	0.93	1.21	10	0.22
0.80	20	3.053	12.96	30	0.77	1.21	10	0.50

a n-propanol utilizado para la mezcla alcohol/agua.

b n-propanol utilizado para la mezcla alcóxido/ácido/alcohol.

3.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES.

3.2.1 FISISORCIÓN DE NITRÓGENO.

Las mediciones por fisisorción son ampliamente utilizadas para la determinación de área específica y distribución de tamaño de poro de catalizadores. La fisisorción (o adsorción física) ocurre cuando un gas (adsorbato) se pone en contacto con un sólido desgasificado (adsorbente) a temperatura cercana a la temperatura de condensación del adsorbato. El fenómeno es por tanto diferente al de quimisorción y es producido por el mismo balance de fuerzas intermoleculares atractivas y repulsivas responsables de la condensación de los vapores y de la desviación de la idealidad de los gases reales.

3.2.1.1 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

La superficie sólida debe encontrarse limpia (al menos del material fisisorbido) antes de realizar una medición de adsorción. Los gases adsorbidos e impurezas son removidos previamente mediante desgasificación del adsorbente con el auxilio de una combinación de bombas de vacío (rotatoria y de difusión) y bombeando através de una trampa fría. Las condiciones exactas de desgasificación (temperatura del adsorbente, tiempo de bombeo y presión residual) requeridos para lograr isotermas de adsorción reproducibles dependen de la naturaleza del sistema de adsorción y del propósito de la investigación. Para la determinación de área superficial y distribución de tamaño de poros por adsorción de nitrógeno, un vacío del orden de 10^{-4} Torr se toma normalmente como adecuado.

La rapidez de desorción es fuertemente dependiente de la temperatura y para minimizar el tiempo requerido de desgasificación, la temperatura no debe sobrepasar la

temperatura a la cual comienzan a ocurrir cambios en la estructura del adsorbente o en la composición de la superficie.

Los métodos volumétricos son usados para la determinación de isothermas de adsorción de nitrógeno a temperaturas alrededor de 77 K (Greg⁹⁰; British Standard⁹¹; American National Standard⁹²). Una cantidad conocida de gas se inyecta a un volumen confinado que contiene el adsorbente, y el volumen de gas adsorbido (a la presión de equilibrio) es la diferencia entre el volumen de gas inyectado y el requerido para llenar el espacio vacío (a la misma presión). La isoterma de adsorción se construye punto a punto mediante la admisión sucesiva de cargas de gas, dejando pasar tiempo suficiente para lograr el equilibrio en cada punto. Generalmente se usa helio para la calibración del espacio vacío, aunque Everett⁹³ ha señalado que algunos sólidos microporosos adsorben cantidades apreciables de helio.

Las isothermas de adsorción de sólidos porosos normalmente exhiben histéresis (esto es, las curvas de adsorción y desorción siguen diferentes trayectorias), la cual en algunos casos se extiende a presiones muy bajas. Las tres formas más características de histéresis, las cuales fueron incluidas en la clasificación de Boer⁹⁴ en 1958, se muestran a continuación:

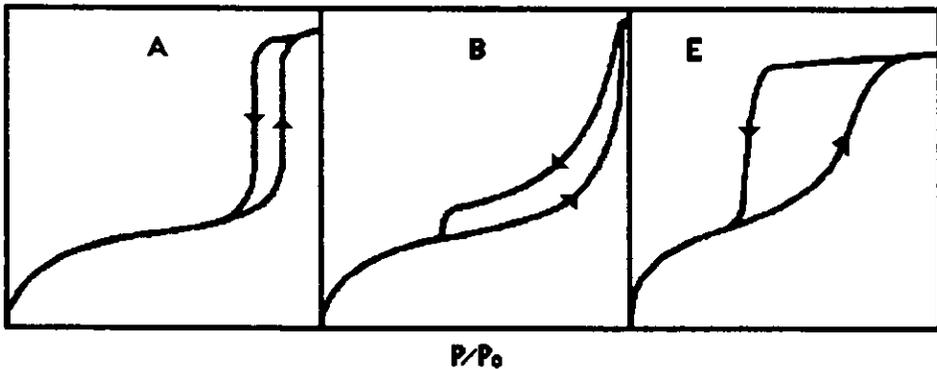


Figura 3.1 Tipos de histéresis.

3.2.1.2 DETERMINACIÓN DE ÁREA ESPECÍFICA

Es tal la aceptación del método de BET (Brunauer, Emmett y Teller)^{95,96}, que ha sido adoptado por varios organismos oficiales como un procedimiento estándar para la determinación del área superficial (British Standard⁹¹; Deutsch Normen⁹⁷; Norme Francaise⁹⁸; American National Standard⁹²). A pesar de su popularidad, el método de BET es ampliamente criticado en sus bases, y es bien sabida la falta de una teoría fundamental.

Mediante la introducción de varias simplificaciones, la teoría de BET extiende el modelo de Langmuir a adsorción en multicapas. Así, la adsorción en la primera capa toma lugar en un arreglo de sitios superficiales de energía uniforme. Las moléculas en la primera capa actúan como sitios para adsorción en multicapas, las cuales en el caso más simple tienden a infinito cuando P tiende a P_o (presión de saturación). Más aún, se supone que las características de evaporación-condensación son idénticas para todas las capas, excepto para la primera y que los calores de adsorción para las capas segunda y mayores son iguales al calor de condensación del adsorbato. La suma de las cantidades adsorbidas en todas las capas da lugar a la isoterma:

$$\frac{n}{n_m} = \frac{C \cdot (P/P_o)}{(1 - P/P_o) \cdot [1 + (C-1) \cdot P/P_o]} \quad (3.1)$$

en la cual n es la cantidad adsorbida en el equilibrio a la presión relativa P/P_o , n_m es la capacidad de una capa de espesor monomolecular y C es una constante.

Por conveniencia la ecuación de BET se expresa más comúnmente en la forma:

$$\frac{P}{n \cdot (P_o - P)} = \frac{1}{n_m \cdot c} + \frac{(C-1)}{n_m \cdot C} \cdot \frac{P}{P_o} \quad (3.2)$$

que demanda una relación lineal entre $P/n(P_0-P)$ y P/P_0 (gráfica de BET). Con las isothermas conocidas experimentalmente, el intervalo de linealidad de la gráfica de BET esta severamente restringido, usualmente dentro de un intervalo de P/P_0 entre 0.05 y 0.3. Con algunos sistemas (por ejemplo: nitrógeno en carbón grafitizado a 77 K) la gráfica no se puede extender a valores de P/P_0 mayores a 0.1.

El cálculo del área específica, S_{BET} , del valor de n_m , requiere el conocimiento del área promedio, a_m , ocupada por la molécula del adsorbato en la monocapa completa, es decir:

$$S_{BET} = n_m \cdot N_A \cdot a_m \quad (3.3)$$

en donde N_A es el número de Avogadro. Tal procedimiento se basa en la suposición de que para una temperatura y adsorbato dados, el valor de a_m permanece constante e independiente de la naturaleza del adsorbente.

Emmett y Brunauer⁹⁹ suponen que el empaquetamiento de las moléculas de adsorbato en la monocapa completa es la misma que en la fase condensada (generalmente tomada como líquida). Para nitrógeno a 77 K suponiendo empaquetamiento líquido, esta suposición lleva al valor de $a_m=0.162 \text{ nm}^2$, un valor que ha sido adoptado por muchos autores⁹⁰.

3.2.1.3 DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE PORO.

Para las reacciones catalíticas es de gran importancia conocer la distribución del tamaño de poros de un catalizador, ya que no solo dependen de la cantidad de espacios vacíos sino también del tamaño de la abertura de estos. Este es un problema difícil

puesto que los espacios de una determinada partícula no son uniformes en cuanto a tamaño, forma y longitud y por lo general están interconectados.

El volumen de espacios vacíos o volumen de poros de una partícula catalítica se estima con base en la cantidad total de N_2 adsorbido sobre la muestra a presión cercana a la de saturación.

El volumen de los poros correspondiente a diferentes radios se determina por la desorción del N_2 contenido en los poros correspondientes a diversas presiones relativas (P/P_0). La diferencia de la curva para un volumen de poros acumulativo en función del radio proporciona la distribución de tamaños de poros. El intervalo de diámetro de poros que se determina con la técnica de fisisorción de nitrógeno es de 17 - 600 Å.

El método de fisisorción de nitrógeno también permite determinar la distribución de tamaño de poro mediante algún modelo. El más usado es el de BJH (Barret, Joyner y Halenda)¹⁰⁰.

El modelo BJH asume que los poros son cilíndricos y que la cantidad de adsorbato en equilibrio con la fase gaseosa es retenido por el adsorbente mediante dos mecanismos, la adsorción física sobre las paredes de los poros y la condensación capilar en el interior de los poros.

Los experimentos de fisisorción de nitrógeno se realizaron en un equipo ASAP 2000 de Micromeritics.

3.2.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE POLVOS.

En este momento las técnicas de difracción con mayor uso son difracción de rayos X, neutrones y electrones. Las dos primeras son útiles particularmente para la investigación de materiales en estado cristalino. En el estado cristalino se pueden encontrar a los átomos y moléculas como un arreglo ordenado, lo cual se requiere para lograr condiciones de difracción, cuando se cumplen estas condiciones un espécimen cristalino irradiado apropiadamente puede dar origen a cientos o miles de rayos

difractados, cada uno de los cuales contiene información acerca del arreglo atómico y del movimiento térmico. Debido a la inmensa cantidad de datos estructurales que se pueden obtener de esta manera es que la cristalografía puede derivar soluciones completas y detalladas de la estructura y el empaquetamiento de las moléculas en el cristal.

Se ha convenido en llamar rayos X a la radiación electromagnética cuya longitud de onda se encuentra entre 0.1 y 100 Å. La radiación X se produce generalmente bombardeando materia con electrones de alta energía, al hacer incidir un haz de electrones acelerado por una diferencia de potencial, sobre un trozo de metal, este emite radiación X por efecto del bombardeo electrónico.

3.2.2.1 LA CELDA UNIDAD

Los cristales son partículas sólidas con forma regular y caras planas y brillantes. La regularidad de su apariencia externa es un reflejo de un alto grado de orden interno. Cada cristal se deriva de un ‘bloque de construcción’ básico que se repite una y otra vez, en todas direcciones de manera perfectamente regular. Este bloque de construcción se conoce como celda unidad. Un cristal se puede considerar como una serie de celdas unidad idénticas, las cuales están empacadas en un espacio tridimensional. El patrón que se repite o red cristalina se establece fácilmente y sólo es necesario examinar en detalle la celda unidad, la cual contiene la información estructural deseada. La estructura molecular se puede determinar si se conoce la posición de todos los átomos en la celda unidad. La ubicación de los átomos puede definirse en términos de vectores r_i , donde

$$r = xa + yb + zc \quad (3.4)$$

a , b y c son los vectores unidad de la celda y x , y y z son las coordenadas que especifican la ubicación de un punto en la celda unidad.

3.2.2.2 LA CELDA RECÍPROCA

Actualmente el concepto de celda recíproca es más usado que el de celda real. El concepto de celda recíproca permite la representación de un plano bidimensional por una normal unidimensional, donde la orientación de la normal especifica la orientación del plano y su longitud es proporcional al recíproco de la distancia interplanar. Los planos normales que reemplazan a los planos reflejantes en la descripción de la red cristalina se han adoptado idealmente para representar las direcciones de los rayos difractados y también las magnitudes del espacio interplanar.

Siendo r el vector que une el origen de una celda unitaria con la esquina de una celda unitaria

$$r = ua + vb + wc \quad (3.5)$$

donde u, v, w son enteros y a, b, c son vectores que definen las dimensiones de la celda unitaria.

En la celda recíproca el vector correspondiente es:

$$r^* = ha^* + kb^* + lc^* \quad (3.6)$$

donde el eje recíproco a^* es normal a los ejes reales b y c , y de la misma manera b^* es normal a a y c , y c^* es normal a a y b . Los enteros h, k, l son los índices de Miller, los cuales designan un plano en la celda real o un punto en la celda recíproca, como la longitud c^* esta determinada por $c^*c=1$, significa que $c^*c\cos w=1$ o $c\cos w$ es el espacio interplanar real $d_{(001)}$, de lo cual se deduce que c^* es $1/d_{(001)}$.

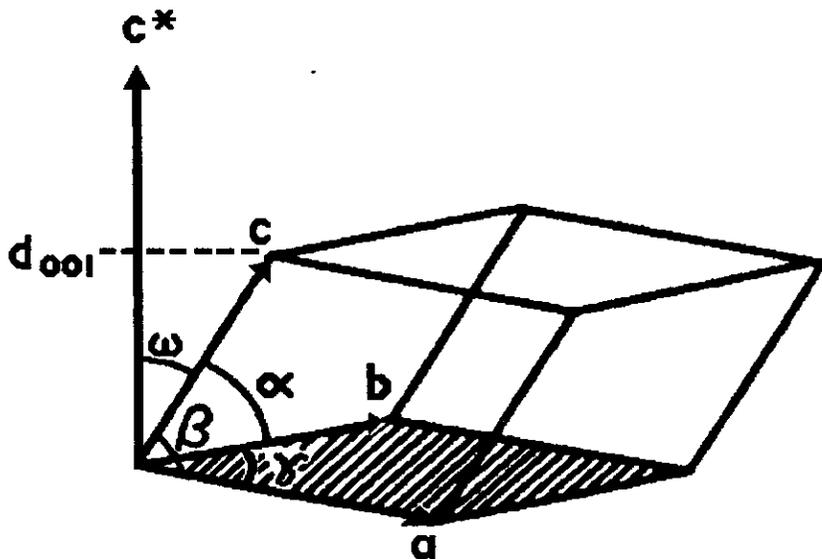


Figura 3.2 Celda unitaria y celda recíproca

El proceso de difracción se puede representar al considerar el fenómeno asociado con las ondas dispersadas por los átomos separados por el vector r .

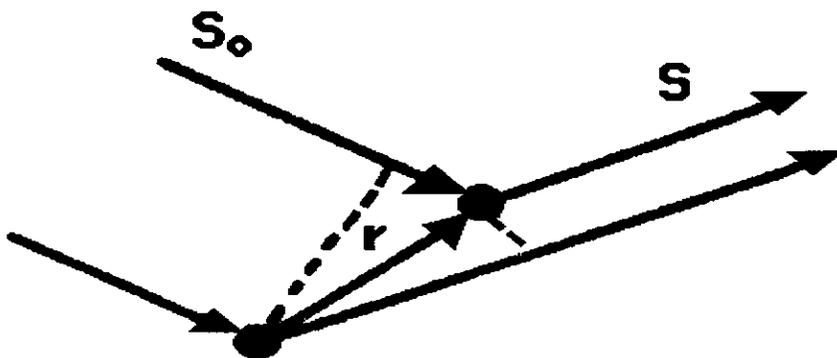


Figura 3.3 Proceso de difracción

Representando las direcciones de los rayos incidentes y difractados por los vectores unitarios s_o y s respectivamente, la diferencia en la trayectoria del rayo es el resultado de las proyecciones de r en s y r en s_o , es decir;

$$r \cdot s - r \cdot s_o = r \cdot (s - s_o) \quad (3.7)$$

La diferencia de fase entre los rayos difractados de los átomos es:

$$(2\pi/\lambda r)(s - s_o)$$

3.2.2.3 LEY DE BRAGG

El vector difractado $(s - s_o)$, normalizado por $1/\lambda$, se puede expresar en términos de la celda recíproca vector r^* por:

$$\frac{(s - s_o)}{\lambda} = r^* = ha^* + kb^* + lc^* \quad (3.8)$$

de la figura 3.4 es claro que $(s - s_o) = 2 \sin \theta$, combinando este resultado con la ecuación X y la relación $r^* = 1/d_{hkl}$ se obtiene la ley de Bragg:

$$\left| \frac{(s - s_o)}{\lambda} \right| = \frac{2 \cdot \sin(\theta)}{\lambda} = \frac{1}{d_{hkl}} \quad (3.9)$$

La ecuación de Bragg, $n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$ expresa el requerimiento de que los rayos difractados aparecen sólo a ciertos ángulos discretos, cuando la radiación de una

longitud de onda fija incide sobre los planos de un cristal cuyas distancias interplanares están dadas por d_{hkl} .

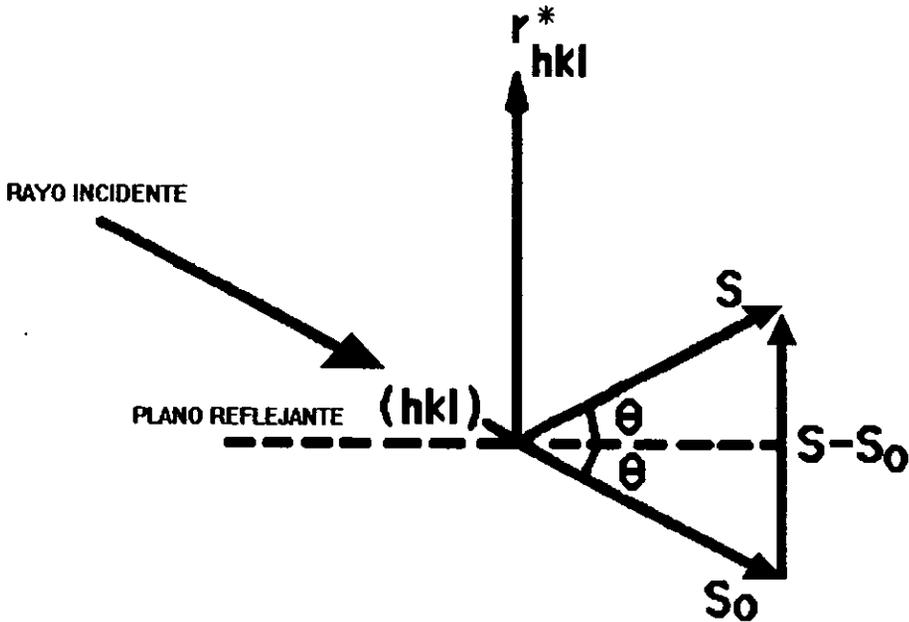


Figura 3.4 Ley de Bragg

Las ecuaciones de Laue:

$$a \cdot (s - s_0) = h \cdot \lambda, \quad b \cdot (s - s_0) = k \cdot \lambda, \quad c \cdot (s - s_0) = l \cdot \lambda \quad (3.10)$$

expresan que los requerimientos equivalentes de difracción de las proyecciones del vector difractado $(s - s_0)$ en los ejes de los vectores reales, deben ser múltiplos enteros de la longitud de onda.

3.2.2.4 IDENTIFICACIÓN DE COMPUESTOS

Al resultado de la difracción de rayos X de un material, obtenido por el método de polvos, se le denomina difractograma. Este diagrama es producido por el arreglo cristalino de la muestra, y por tanto, cada compuesto químico presenta un diagrama distinto y único. Para identificar un compuesto, o mejor dicho, la fase o fases cristalinas de un compuesto, la lista de distancias interplanares obtenidas experimentalmente se compara con las tarjetas clasificadas (Powder Diffraction File ,PDF) del Joint Committee of Powder Diffraction Standards (J.C.P.D.S., actualmente sustituido por el International Center of Diffraction Data (ICDD)), que es un archivo que contiene más de 45000 datos de difracción de rayos X sobre diversos materiales clasificados y ordenados.

3.2.2.5 TAMAÑO DE CRISTALITO Y PARÁMETROS DE CELDA.

Para determinar el tamaño de cristalito generalmente se usa la fórmula de Scherrer:

$$D = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (3.11)$$

en donde k es una constante igual a 0.9, λ es la longitud de onda, β es el ancho de pico a media altura medido en grados (es recomendable escoger un pico que este bien definido y no tenga interferencia de otros picos), θ es el ángulo donde esta el máximo y D es el tamaño del cristalito en Å.

Para determinar los parámetros de celda, usando las distancias interplanares y los índices de Miller se utilizan las siguientes fórmulas:

Sistema Tetragonal:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (3.12)$$

Sistema Cúbico:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{1}{a^2} \cdot (h^2 + k^2 + l^2) \quad (3.13)$$

Sistema Monoclínico:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} - \frac{2 \cdot h \cdot k \cdot \cos \gamma}{a \cdot b}}{\sin^2 \gamma} + \frac{l^2}{c^2} \quad (3.14)$$

Los análisis de difracción de rayos X se realizaron en un equipo SIEMENS D5000 con una radiación de cobre $\text{CuK}\alpha$ con una longitud de onda de 1.5406 Å, los difractogramas se tomaron en el intervalo de $2 \leq 2\theta \leq 90$.

3.2.3 ANÁLISIS TÉRMICO GRAVIMÉTRICO

En este análisis se determina el cambio de masa (pérdida o ganancia) como una función de la temperatura y/o el tiempo. Se usan tres modos de termogravimetría:

- *Termogravimetría isotérmica*, en la cual la masa de la muestra se registra como una función del tiempo a temperatura constante.
- *Termogravimetría cuasi-isotérmica*, en la que la muestra se calienta a masa constante con una serie de incrementos de temperatura.
- *Termogravimetría dinámica*, en la cual la muestra se calienta en un ambiente cuya temperatura cambia de manera predeterminada, frecuentemente de manera lineal.

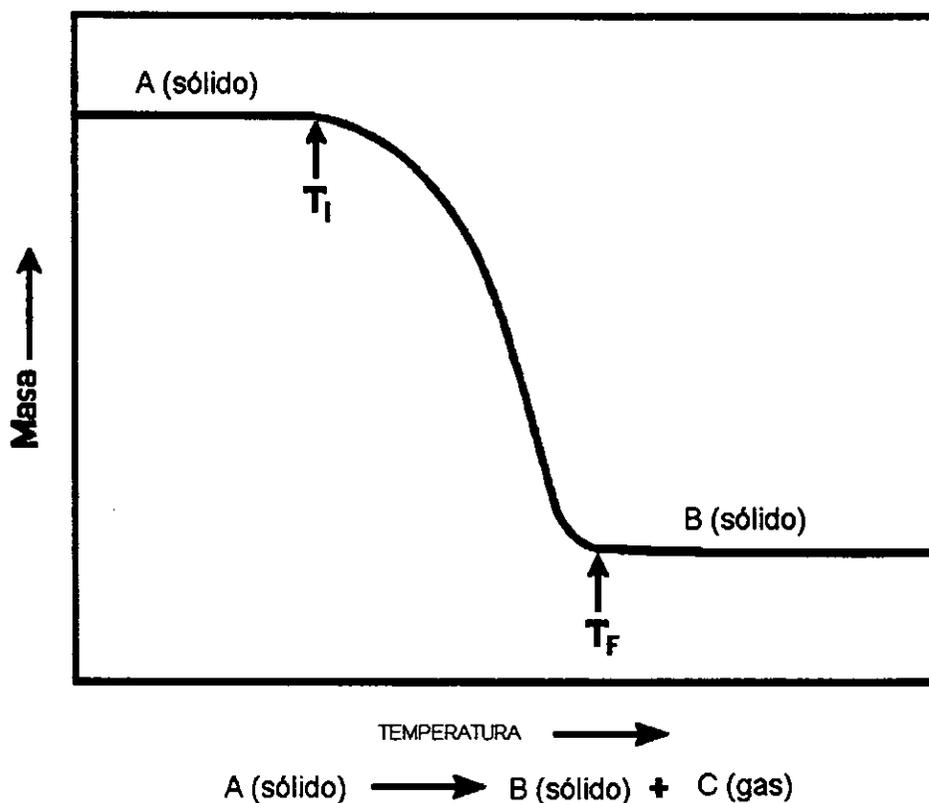


Figura 3.5 Análisis térmico

El análisis usado en este trabajo fué termogravimetría dinámica, donde el cambio resultante de masa contra la temperatura provee de información concerniente a la

estabilidad térmica y composición de la muestra inicial, la de los compuestos intermediarios que se puedan formar y la del residuo, si existe. Para lograr información útil con esta técnica, la muestra debe desarrollar un producto volátil, el cual se puede producir por varios procesos físicos o químicos. Excepto para los cambios de masa, mucha de la información obtenida de un termograma es de naturaleza empírica, ya que las temperaturas de transición son dependientes de parámetros instrumentales y de la muestra. Por lo tanto, es difícil hacer comparaciones completas de datos obtenidos en diferentes balanzas.

Se pueden seleccionar dos temperaturas características de una reacción no isotérmica de un solo paso: T_i , la temperatura a la cual los cambios acumulados de masa alcanzan una magnitud tal que puede ser detectada por la termobalanza; y T_f , la temperatura final, que es la temperatura a la cual los cambios acumulados de masa alcanzan su máximo valor, correspondiente a la reacción completa (ver figura 3.5).

A un calentamiento lineal, T_f debe ser mayor que T_i , y la diferencia, $T_f - T_i$, es llamado el intervalo de reacción. Para una reacción endotérmica de descomposición, T_i y T_f se incrementan con el incremento en la velocidad de calentamiento, siendo mayor el efecto para T_f que para T_i .

La estabilidad térmica se define, en términos generales, indicando la habilidad de una sustancia para mantener sus propiedades aproximadamente sin cambio al ser sometida a calentamiento. Desde un punto de vista práctico, la estabilidad térmica se necesita considerar en términos del ambiente impuesto al material y de las funciones que tiene que llevar a cabo. La termogravimetría es una técnica útil para estudiar la habilidad de una sustancia de mantener su masa bajo una variedad de condiciones.

Como en cualquier técnica instrumental, existen en la termogravimetría un gran número de factores que afectan la naturaleza, precisión y exactitud de los resultados experimentales. La termogravimetría tiene un gran número de variables debido a la naturaleza dinámica del cambio de temperatura de la muestra. Básicamente los factores que pueden influir la curva de cambio de masa de la muestra caen en las siguientes dos categorías:

Factores instrumentales (Termobalanza).

- Velocidad de calentamiento del horno.
- Registro.
- Atmósfera del horno.
- Geometría del portamuestra y del horno.
- Sensibilidad del mecanismo de registro.
- Composición del contenedor de la muestra.

Características de la muestra.

- Cantidad de la muestra.
- Solubilidad de los gases desarrollados por la muestra.
- Tamaño de partícula.
- Calor de reacción.
- Empaquetamiento de la muestra.
- Naturaleza de la muestra.
- Conductividad térmica.

3.2.4 ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL.

El análisis térmico diferencial es una técnica en la cual la temperatura de la muestra comparada con la temperatura de un material térmicamente inerte, se registra como una función de la temperatura de la muestra, del material inerte o del horno, cuando la muestra se calienta o enfría a velocidad uniforme. Los cambios de temperatura en la muestra son debidos a transiciones entálpicas endotérmicas o exotérmicas o reacciones tales como aquéllas causadas por transición de estructuras cristalinas, fusión, ebullición, sublimación, reacciones de deshidratación, descomposición, oxidación y reducción, destrucción de estructuras cristalinas y otras reacciones químicas. Generalmente las transiciones de fase, deshidratación, reducción y descomposición producen efectos endotérmicos, mientras que la cristalización, oxidación y algunas descomposiciones producen efectos exotérmicos.

Los cambios de temperatura que ocurren durante estos procesos físicos o químicos son detectados por un método diferencial. Siendo T_s y T_r las temperaturas de la muestra y de la referencia respectivamente, la diferencia $T_s - T_r$ es la función registrada. Por tanto pequeños cambios de temperatura se pueden detectar fácilmente, y el área del pico es proporcional al cambio de entalpía y masa de la muestra.

Se puede usar el número forma y posición de los diferentes picos endotérmicos o exotérmicos con referencia a la temperatura como un medio para la identificación cualitativa de la sustancia en investigación. Además, como el área bajo el pico es proporcional al calor involucrado, la técnica es útil para la determinación semi-cuantitativa o, en algunos casos, cuantitativa del calor de reacción. Como el calor de reacción es proporcional a la cantidad de sustancia reaccionante, se puede usar el

análisis térmico diferencial para evaluar la cantidad de sustancia presente si se conoce el calor de reacción. Por tanto, la técnica tiene mucho uso en la identificación cualitativa y semi-cuantitativa de compuestos orgánicos e inorgánicos; metales, arcillas, minerales, grasas y aceites, materiales poliméricos, maderas y otras sustancias. También puede usarse para determinar el daño por radiación de ciertos materiales poliméricos, la cantidad de radiación almacenada en varios minerales, calores de adsorción, calores de polimerización y otros. Se puede usar cuantitativamente para la determinación de un componente reactivo en una mezcla, o el calor de reacción involucrado en cambios físicos o químicos.

Los experimentos de análisis térmico se realizaron en un equipo Dupont 2000 en un intervalo de temperatura ambiente a 1000°C, con una velocidad de calentamiento de 10°C/min.

3.2.5 DESORCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA.

El uso del análisis térmico en la caracterización de materiales sólidos se basa en el hecho de que, en un intervalo de temperatura escogido apropiadamente, un sólido experimentará cambios físicos y/o químicos. Los intercambios de materia y/o energía con los alrededores están siempre involucrados en tales transformaciones y se emplea el análisis térmico para detectarlos.

La temperatura característica a la cual ocurrirá un cambio en una muestra dada depende de la naturaleza del sistema en estudio (composición de la muestra y de la atmósfera que lo rodea), y de factores que afectan la cinética de transformación. Tales

factores están relacionados con el arreglo usado para el análisis térmico (flujo de los reactivos gaseosos, efectividad de la transferencia de masa y calor entre el sólido y los alrededores, programa de temperatura, etc.), mientras otros están relacionados con la muestra sólida (tamaño de partícula, estructura porosa, grado de dispersión en un material inerte, presencia de impurezas, cristalinidad, etc.).

En el campo de la catálisis heterogénea, el análisis térmico se usa como una herramienta para investigar cambios en la reactividad de la superficie y/o en el seno de las muestras con los alrededores, como un resultado de las variaciones en composición, método de preparación o tratamiento preliminar.

La idea básica de las técnicas de desorción y reducción a temperatura programada es monitorear las reacciones de un catalizador sólido con su ambiente gaseoso mediante el análisis continuo de la fase gaseosa.

La desorción a temperatura programada (TPD) fué desarrollada en 1963 por Amenomiya y Cvetanovic¹⁰¹, y fué una extensión a polvos sólidos de la técnica de “Desorción instantánea” (Flash Desorption) de gases de filamentos metálicos calentados en alto vacío¹⁰². En los estudios de TPD un sólido previamente equilibrado con un adsorbato en condiciones establecidas es sometido a un programa de incremento de temperatura y la cantidad de gas desorbido se monitorea continuamente. Una representación esquemática de un aparato de TPD-TPR se presenta en la figura 3.6. Este aparato es del tipo “flujo dinámico a través de un lecho fijo” y el progreso de la reacción es monitoreado por análisis continuo del gas efluente, usando un detector de conductividad térmica (Katarómetro).

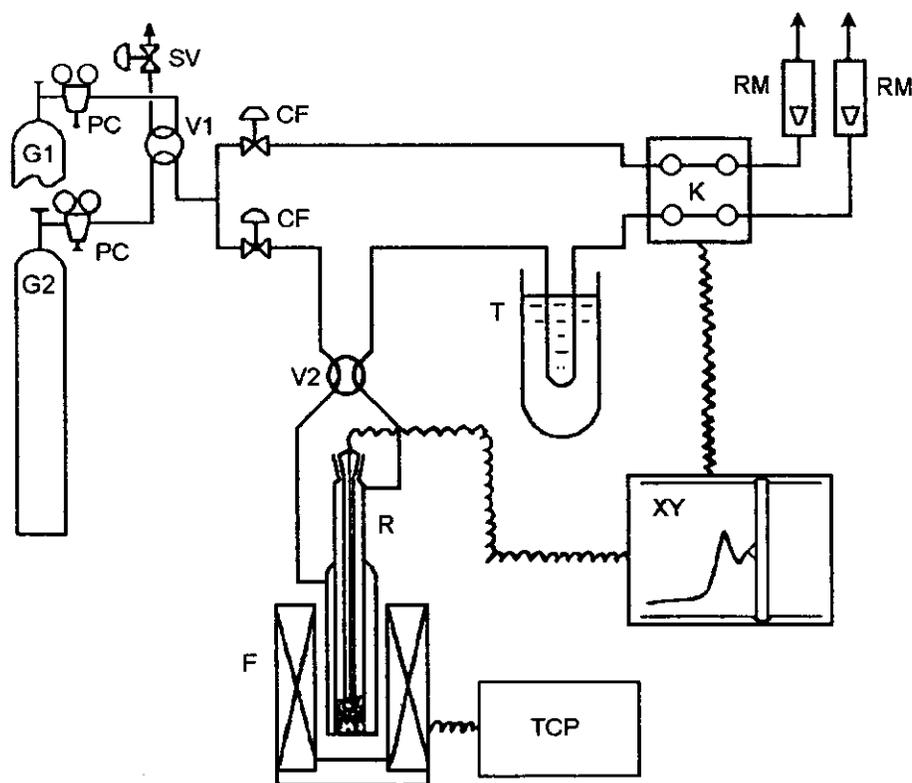


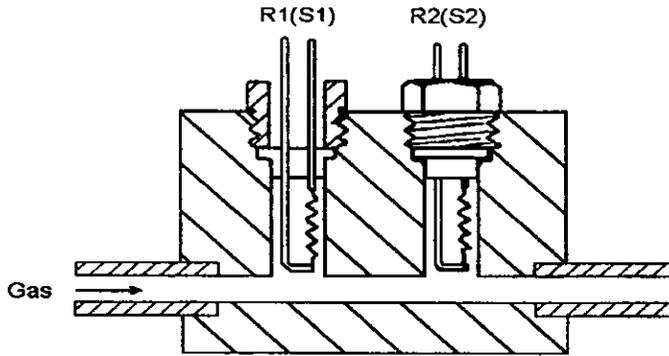
Figura 3.6 Equipo de TPD-TPR

G1 y G2, cilindros de gas (1, gas puro; 2 mezcla reductora). V1, válvula de selección de gas; FC, controladores de flujo; V2, válvula de aislamiento del reactor; R, reactor de cuarzo; F, horno; TCP, programador controlador de temperatura; T, trampa fría; K, katarómetro; XY, registrador; RM, rotámetro.

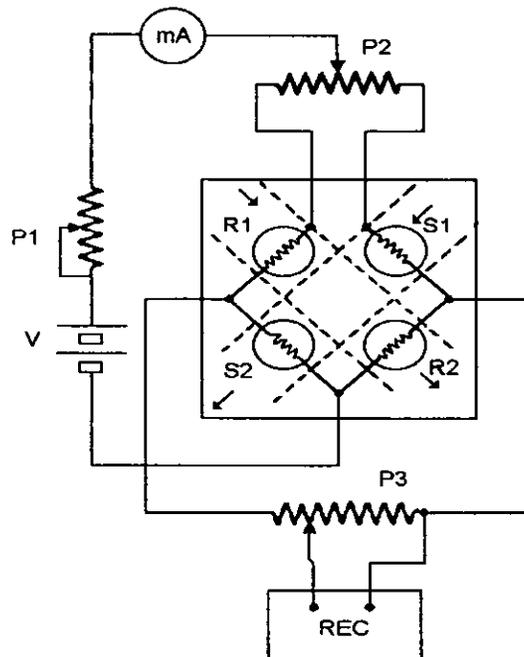
3.2.5.1. DETECTOR DE CONDUCTIVIDAD TÉRMICA (TCD).

En los experimentos de TPD o TPR, los gases efluentes se monitorean comúnmente usando un detector de conductividad térmica, también llamado katarómetro. El principio básico del método es que el calor es transferido de un

alambre caliente, situado en un gas, a una velocidad proporcional a la conductividad térmica del gas, manteniendo otros factores constantes.



(a)



(b)

Figura 3.7 Detector de Conductividad Térmica

Un TCD típico se muestra en la figura 3.7. Este consiste de dos filamentos gemelos (figura 3.7a) montados axialmente en espacios que contienen el gas a analizar. Los espacios se encuentran en un bloque metálico, en contacto con la línea de gas. Uno de los filamentos está en contacto con una corriente de gas de referencia (un gas no reactivo en TPR o un gas puro acarreador en TPD), mientras el segundo está en contacto con el gas por analizar. Los filamentos están montados eléctricamente en un puente de Wheatstone, como se ilustra en la figura 3.7b. Los filamentos son calentados con una corriente eléctrica constante. La conductividad térmica del gas que rodea cada filamento es un factor que determina su temperatura y consecuentemente también su resistencia. Así una pequeña diferencia dx (fracción molar o fracción volumen) entre la referencia y los gases analizados resultarán en una diferencia de resistencias en el puente de Wheatstone; se medirá una diferencia de potencial, la cual está dada por

$$v = K_s \cdot dx \quad (3.15)$$

donde K_s es la sensibilidad del katarómetro.

3.2.5.2 TEORÍA DE TPD: MODELO DE LANGMUIR.

El modelo teórico más simple que describe la adsorción gas sólido es la isoterma de adsorción de Langmuir. Si se considera que ocurre una adsorción no disociativa (primer orden), el proceso de adsorción de un gas G en un sólido S puede ser considerado como una reacción química entre una molécula gaseosa o átomo con algún sitio de adsorción S^* presente en la superficie sólida:



El modelo de Langmuir está basado en la hipótesis de que un número de sitios N están presentes en el sólido y que la entalpía de adsorción, ΔH_a , es independiente de la fracción de sitios de adsorción ocupados. También se supone que N y ΔH son independientes de la temperatura.

Si N es el número de sitios ocupados a un tiempo t , la rapidez de adsorción se da con la igualdad:

$$\frac{dN}{dt} = p \cdot k_{na} \cdot (N^* - N) - k_d \cdot N \quad (3.17)$$

donde p es la presión del adsorbato sobre el sólido y k_{na} y k_d son la constante cinética de adsorción y desorción, respectivamente. La constante k se deriva de la teoría cinética de los gases:

$$k = \sigma \cdot (2 \cdot \pi \cdot M \cdot R \cdot T)^{1/2} \quad (3.18)$$

donde σ es la superficie ocupada por un sitio de adsorción (cm^2/mol), M el peso molecular del adsorbato (g/mol), R la constante de los gases [$\text{J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$], y T la temperatura absoluta (K). Si C es la concentración del adsorbato en la fase gaseosa (mol/cm^3), aceptando comportamiento de gas ideal:

$$P = C \cdot R \cdot T \quad (3.19)$$

La constante na es la fracción de moléculas de adsorbato que reaccionan en un sitio de adsorción cuando chocan con el adsorbente. Si el proceso de adsorción es activado térmicamente, na obedecerá una ecuación de Arrhenius:

$$na = Aa \cdot \exp\left(\frac{-Ea}{R \cdot T}\right) \quad (3.20)$$

donde Aa es el factor de entropía y Ea la energía de activación del proceso de adsorción. Similarmente, la constante cinética kd está relacionada con la temperatura como sigue:

$$k_d = Ad \cdot \exp\left(\frac{-Ed}{R \cdot T}\right) \quad (3.21)$$

donde Ad (s⁻¹) es el factor de frecuencia y Ed es la energía de activación del proceso de desorción. Hay que notar que:

$$\Delta Ha = Ea - Ed \quad (3.22)$$

La ecuación 3.17 expresa la rapidez global de adsorción-desorción como un balance entre dos procesos competitivos: el proceso de adsorción, el cual se supone proporcional al número de sitios vacantes (N*-N) (adsorción de primer orden), y el proceso de desorción, proporcional al número de moléculas adsorbidas N (desorción de primer orden). La adsorción de primer orden corresponde generalmente a adsorción no disociativa. El caso de adsorción disociativa, resulta en adsorción de segundo orden.

Hasta este punto la difusión del adsorbato en los poros del sólido adsorbente ha sido despreciada. Sin embargo, la difusión lenta en los poros puede algunas veces controlar la rapidez de desorción en materiales altamente porosos. Desafortunadamente, un tratamiento matemático general de la difusión en los poros de un sólido es extremadamente difícil. Cvetanovic y Amenomiya¹⁰³ han desarrollado una

ecuación para curvas de TPD controladas por difusión, en las bases de un modelo simplificado (poros rectos de longitud y radio uniforme). Aparentemente las formas de las curvas de TPD obtenidas bajo control difusional o control cinético puro en el modelo de desorción de primer orden, son prácticamente idénticas.

Cuando la temperatura de desorción se incrementa linealmente, la rapidez de desorción mostrará un máximo con la temperatura y/o el tiempo. En condiciones ideales (es decir, cuando no existe readsorción del gas durante el proceso de desorción y cuando las moléculas son adsorbidas en una superficie homogénea sin interacciones mutuas) la temperatura a la cual aparece el máximo del pico (TM) está relacionada con la energía de activación de desorción (E_d)¹⁰⁴⁻¹⁰⁶:

$$2 \cdot \log TM - \log \beta = \frac{E_d}{2.303 \cdot R \cdot TM} + \log \left(\frac{E_d \cdot am}{R \cdot K_o} \right) \quad (3.23)$$

En la cual β es la razón de incremento lineal de temperatura, am la cantidad adsorbida a saturación, y K_o el factor preexponencial en la expresión de rapidez de desorción. Cuando se varía β , T_m cambiará y una gráfica de $2\log TM - \log \beta$ contra $1/T$ permite la determinación de E_d si la cinética de desorción es de primer orden. Aunque la heterogeneidad de la superficie, alta área específica y microporosidad presente en los catalizadores reales causan desviaciones de este comportamiento ideal, cada pico de TPD representa un grupo de sitios cuya distribución de energía es continua en un intervalo finito¹⁰⁴.

En este trabajo se realizó el experimento de TPD utilizando amoníaco como adsorbato, el intervalo de temperaturas estudiado fue de temperatura ambiente a 500°C. Se empleo un equipo ISR modelo RIG-100 equipado con un detector de conductividad térmica.

3.6 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO.

La espectroscopía de infrarrojo es una de las técnicas analíticas disponibles más importante para el análisis químico. Los espectrómetros de infrarrojo han estado disponibles comercialmente desde los años cuarenta. En aquel tiempo los instrumentos utilizaban prismas como elementos dispersantes, pero a mediados de los años cincuenta se introdujeron rejillas de difracción en máquinas dispersantes. Sin embargo, los avances más significativos en espectroscopía de infrarrojo se dieron con la introducción de espectrómetros de transformada de Fourier. Este tipo de instrumentos emplean un interferómetro y aprovechan el proceso matemático de la transformación de Fourier. La espectroscopía de infrarrojo de transformada de Fourier ha mejorado enormemente la calidad de los espectros de infrarrojo y minimizado el tiempo requerido para obtener datos. Aunado al desarrollo de la computación en los recientes años, la espectroscopía de infrarrojo ha logrado grandes avances. Una de las grandes ventajas de la espectroscopía de infrarrojo es que prácticamente cualquier muestra, en cualquier estado, se puede examinar mediante una técnica adecuada de preparación de muestra.

La espectroscopía de infrarrojo es una técnica basada en las vibraciones de los átomos de una molécula. Un espectro de infrarrojo se obtiene al hacer pasar radiación a través de una muestra y determinar que fracción de la radiación incidente es absorbida a una energía particular. La energía a la cual aparece un pico en el espectro de absorción corresponde a la frecuencia de vibración de un parte de la molécula muestra.

Los espectros de infrarrojo se obtuvieron en un equipo Nicolet 510 FT-IR, con una resolución de 2 cm^{-1} y 300 barridos, en este trabajo se aplicó la técnica de la pastilla con bromuro de potasio, donde una pequeña cantidad de la muestra en polvo se mezcla con KBr, se pone en un dado donde se somete a presión (10 kg/m^2). Los espectros fueron tomados en el intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} .

CAPÍTULO IV

RESULTADOS

4.1. Propiedades texturales de los materiales sintetizados.

La siguiente tabla presenta los resultados obtenidos por fisorción de nitrógeno de muestras preparadas por co-precipitación (sin sulfato):

Tabla 4.1 Propiedades texturales de ZrO_2/Al_2O_3 .

R ($ZrO_2/ZrO_2+Al_2O_3$)	Temperatura de calcificación (Tc) (°C)	S_{BET}^* (m^2/g)	Vol. de poro (cm^3/g)	Diámetro de poro (Å)
1	600	20.4	0.082	152.8
0.9	600	35.1	0.109	112.6
0.9	800	15.7	0.083	191.0
0.8	800	20.4	0.093	169.7
0.8	1000	12.5	0.062	211.6

De esta tabla se puede observar que la adición de Al_2O_3 produce un aumento en el área específica y en el volumen de poro. El diámetro promedio de poros disminuye con la cantidad de alúmina. Sin embargo, estas muestras presentan una distribución bimodal de poros (similar a la de la figura 4.1), y por tanto, la comparación de este parámetro no es tan válida.

* S_{BET} = área específica, determinada por el método BET.

Tabla 4.2 Propiedades texturales de muestras sulfatadas, preparadas por co-precipitación*.

R (ZrO ₂ /ZrO ₂ +Al ₂ O ₃)	Tc (°C)	S _{BET} (m ² /g)	Vol. de poro (cm ³ /g)	Diámetro de poro (Å)
1	600	73.5	0.1323	76.5
1	700	39.6	0.1210	110.5
1	800	12.2	0.0420	223.8
0.95	800	16.4	0.0664	177.2
0.90	800	44.4	0.0987	86.1
0.85	800	45.4	0.1106	92.3
0.80	800	49.4	0.1246	85.2

De la tabla 4.2 se puede ver que el área específica y el volumen de poro aumentan con la cantidad de alúmina y se podría decir que el diámetro promedio de poros tiende a disminuir. Aunque estas muestras siguen presentando una distribución de volumen de poro bimodal.

La comparación de los resultados de las muestras sulfatadas y sin sulfatar, indica que la adición de sulfato provoca un incremento en el área específica y en el volumen de poro (ver resultados de la tabla 4.1). Mientras que los diámetros promedio de poros disminuyen.

En la figura 4.2 se presenta la isoterma de adsorción característica de las muestras preparadas por co-precipitación. Este tipo de isoterma se observa para las muestras con/sin alúmina y con/sin sulfato. En ella se observan dos histéresis debidas a la presencia de los dos tipos de poros. La distribución de volumen de poros también es característica del método (ver figura 4.1).

* Las muestras contienen 26 % molar de sulfato.

En la tabla anterior también se puede ver que el incremento en la temperatura de calcinación resulta en una disminución del área superficial y volumen de poro y un incremento en el tamaño promedio de poros.

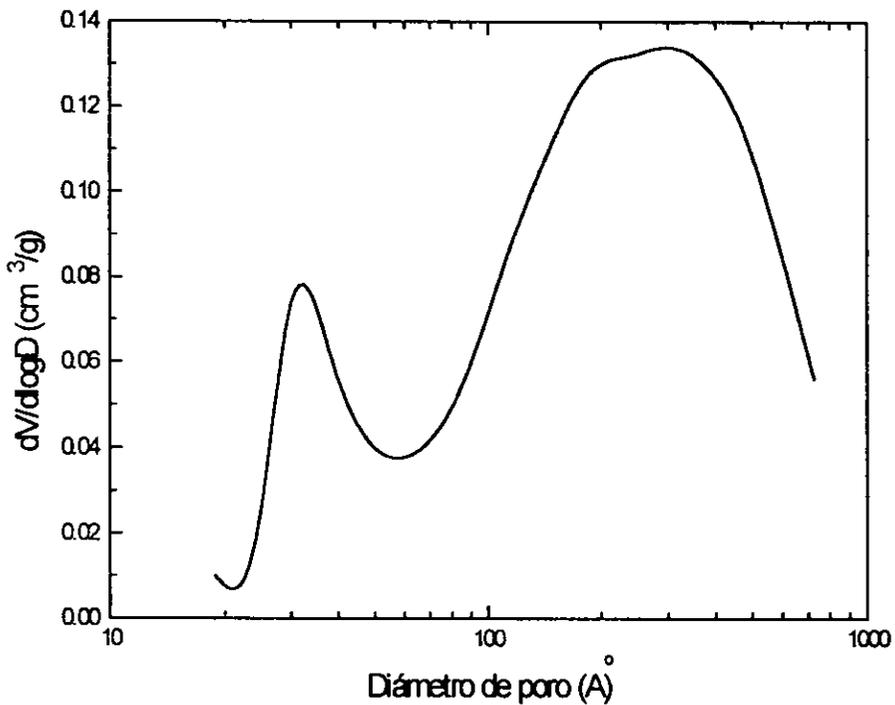


Figura 4.1 Distribución de tamaño de poros de ZrO_2 , 26 % sulfato, calcinada a 700°C , preparada por co-precipitación.

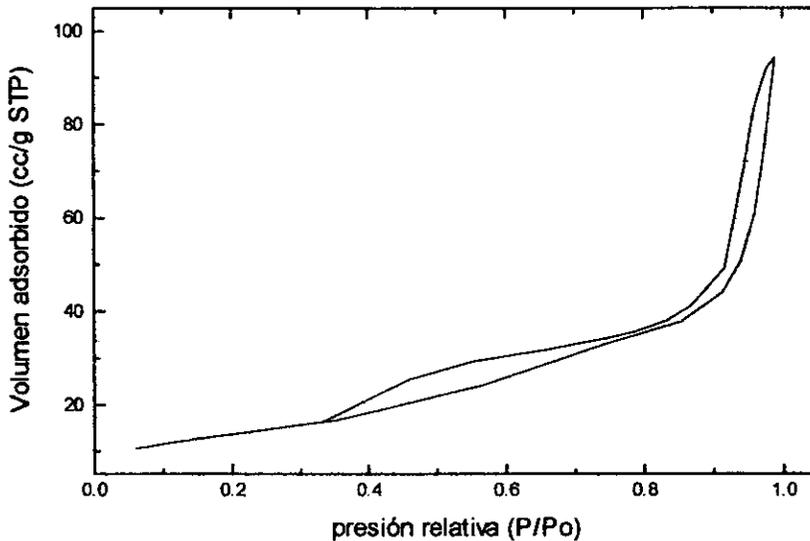


Figura 4.2 Isotherma de adsorción de $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3(0.9)$ sulfatada (26 % sulfato), calcinada a 800°C , preparada por co-precipitación.

De la tabla 4.3 se puede ver que, en muestras calcinadas a la misma temperatura, la cantidad de sulfato incrementa el área específica, el volumen de poro y el tamaño promedio de poros. Se presenta un máximo en el área específica en 600°C en las muestras sin alúmina (figura 4.3). En las muestras con alúmina el sulfato también incrementa el área específica, y a una temperatura dada existe un porcentaje óptimo de alúmina que maximiza el área (figura 4.4). Los diámetros promedio de poro cambian poco (de 30 \AA a 45 \AA).

El método sol-gel también da lugar a isothermas y distribución de tamaño de poros característicos. En la figura 4.5 se puede ver una isoterma de adsorción para una muestra preparada por este método, y curva de distribución de tamaño de poros en la figura 4.6.

Tabla 4.3 Propiedades texturales de muestras sulfatadas preparadas por el método sol-gel

R	SO ₄ ²⁻ (% mol)	Tc (°C)	S _{BET} (m ² /g)	Vol. de poro (cm ³ /g)	Diámetro de poro (Å)
1	5	500	17.2	0.028	35.9
		600	50.7	0.050	34.4
		700	19.8	0.039	41.5
	10	500	34.4	0.037	34.6
		600	61.9	0.066	33.8
		700	31.3	0.057	48.7
	20	500	39.5	0.038	36.4
		600	76.4	0.114	41.3
		700	41.6	0.097	68.3
0.9	5	600	14.9	0.016	34.9
		700	30.8	0.033	32.7
	10	600	19.3	0.018	31.9
		700	36.1	0.042	34.2
		900	5.9	0.014	42.5
	20	600	90.8	0.111	34.8
		700	110.0	0.106	37.5
0.8	5	700	30.2	0.033	32.2
	10	700	36.0	0.042	34.2
	20	700	64.9	0.075	35.8
		800	74.0	0.101	42.5
		900	30.1	0.057	40.5

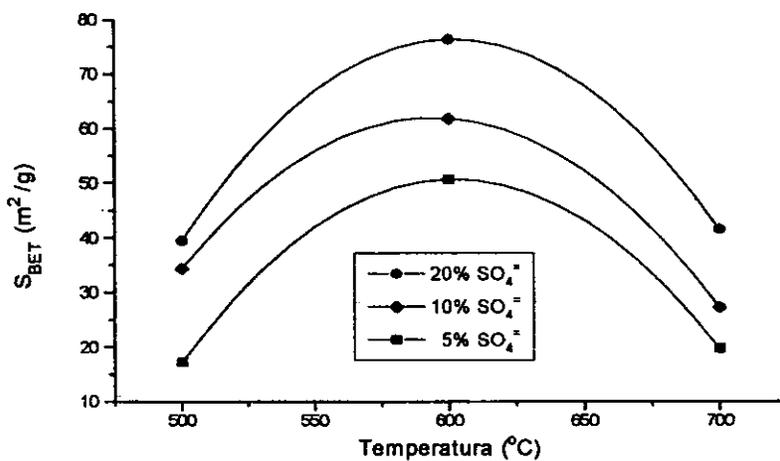


Figura 4.3 Efecto de la temperatura y la cantidad de SO₄²⁻ en el área específica de muestras preparadas por sol-gel.

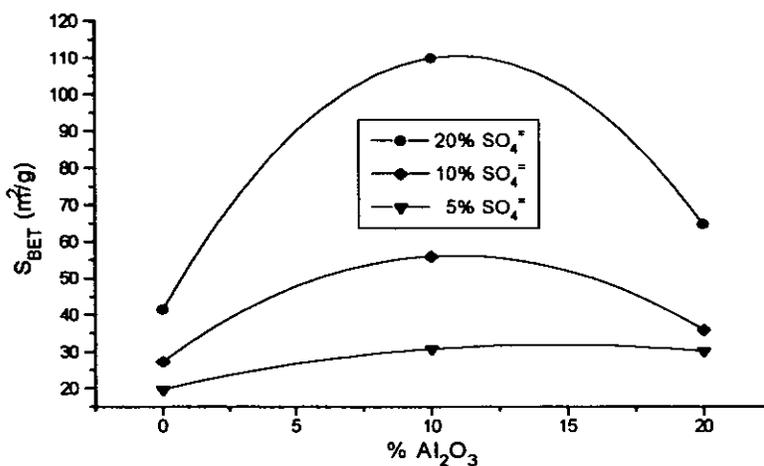


Figura 4.4 Efecto de Al₂O₃ y SO₄²⁻ en el área específica de muestras preparadas por sol-gel.

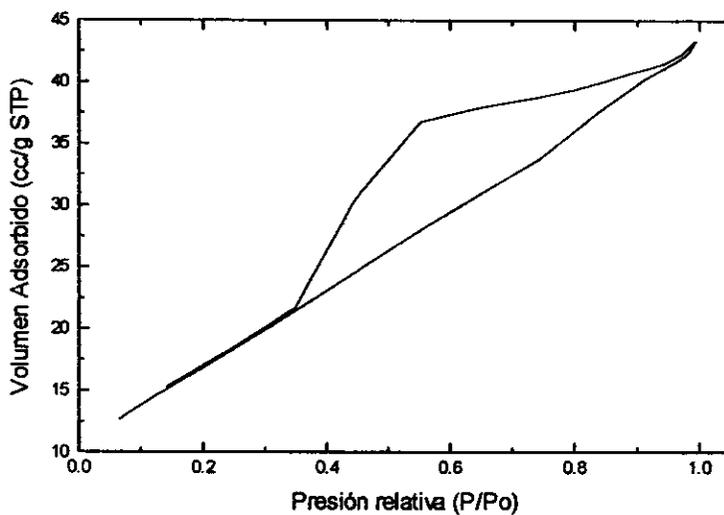


Figura 4.5 Isotherma de adsorción de ZrO_2 , 10% de SO_4^{2-} , $T_c=600^\circ C$, preparada por sol-gel.

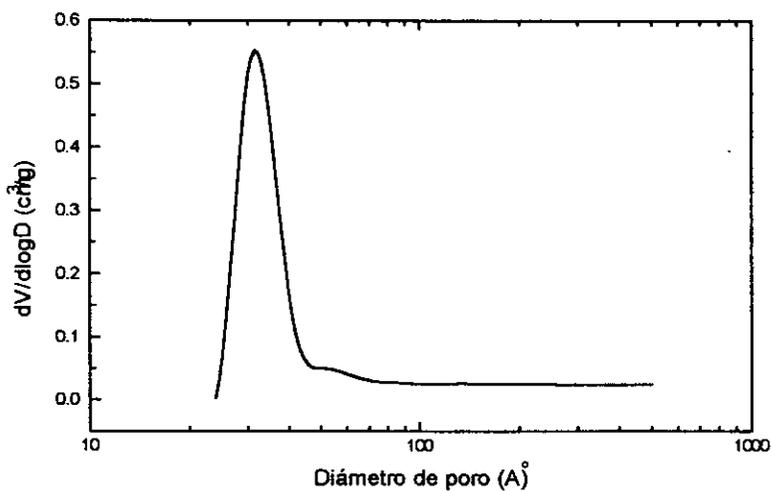


Figura 4.6 Distribución de volumen de poros, ZrO_2 , 20% SO_4^{2-} , $700^\circ C$, sol-gel.

De los resultados de fisisorción de nitrógeno es claro que los métodos de preparación producen isothermas de adsorción y distribución de volumen de poros distintos. Con el método sol-gel se obtiene una isoterma de adsorción del tipo E de la figura 3.1, mientras que con el método de co-precipitación se obtienen isothermas tipo A. Los poros obtenidos con el método sol-gel están centrados alrededor de 40Å. En cambio en co-precipitación se obtienen dos tipos de poros. Unos centrados también alrededor de 40Å, y otros en el orden de macroporos (>500Å). Las diferencias en áreas específicas obtenidas por los dos métodos en estudio son mínimas. Aunque se puede observar que el método sol-gel tiende a producir áreas ligeramente mayores que el método de co-precipitación.

4.2 Cristalinidad

De los resultados de difracción de rayos X de polvos se identificaron las fases cristalinas usando las tarjetas del JCPDS (ver apéndice B), se calcularon los parámetros de celda, en el caso de las muestras que presentaron fase tetragonal, usando la fórmula 3.12, el tamaño de cristalito usando la fórmula 3.11 (Tabla 4.3), y finalmente, se calculó también la fracción volumen de fase tetragonal usando la fórmula 2.2.

En la tabla 4.4 se presentan las características obtenidas por XRD para muestras de ZrO_2 y $ZrO_2-Al_2O_3$ sin sulfatar, preparadas por co-precipitación. Los tamaños de cristalito se calcularon con base en el plano (111) de la fase tetragonal

Tabla 4.4 Resultados obtenidos por XRD para muestras sin sulfatar.

R	Tc (°C)	Fases cristalinas*	% Fase tetragonal	Tamaño de cristalito(Å)
1	600	M	0	
0.9	600	T	100	132
	800	T	100	145
	1000	M + T	2.5	243
0.8	600	amorfa		
	800	T	100	102
	1000	M + T	32.6	268

* La letra T indica fase tetragonal, y la M fase monoclinica

La tabla anterior indica que la fase tetragonal se empieza a formar en muestras con alúmina aproximadamente a los 600°C, y se mantiene hasta los 800°C. La proporción de fase tetragonal a 1000°C ya es considerablemente baja. También se puede ver que el tamaño del cristalito tiende a aumentar con el incremento en la temperatura. La incorporación de alúmina a zirconia conduce a la obtención de la fase tetragonal de zirconia prácticamente pura en el intervalo de temperatura de 600°C a 800°C. De acuerdo a lo publicado en la literatura⁸⁶, este efecto se debe a que la alúmina retarda el crecimiento de los cristales de la fase tetragonal. Este crecimiento se requiere para la transformación de la fase tetragonal a la monoclinica.

La tabla que se presenta a continuación contiene las características cristalinas de las muestras sulfatadas preparadas por co-precipitación.

Tabla 4.5 Resultados de XRD de muestras sulfatadas, preparadas por co-precipitación (26% mol de SO_4^{2-}), calcinadas a 800°C.

R	Fases cristalinas	% Fase tetragonal	Tamaño de cristalito(Å)
1.00	M	3.4	196
0.95	M + T	78.4	184
0.90	T	100	118
0.85	T	100	125
0.80	T	100	105

Los resultados presentes en la tabla 4.5 indican que la proporción de fase tetragonal aumenta con el porcentaje de alúmina (figuras 4.7 y 4.8), mientras que el tamaño de cristalito tiende a disminuir.

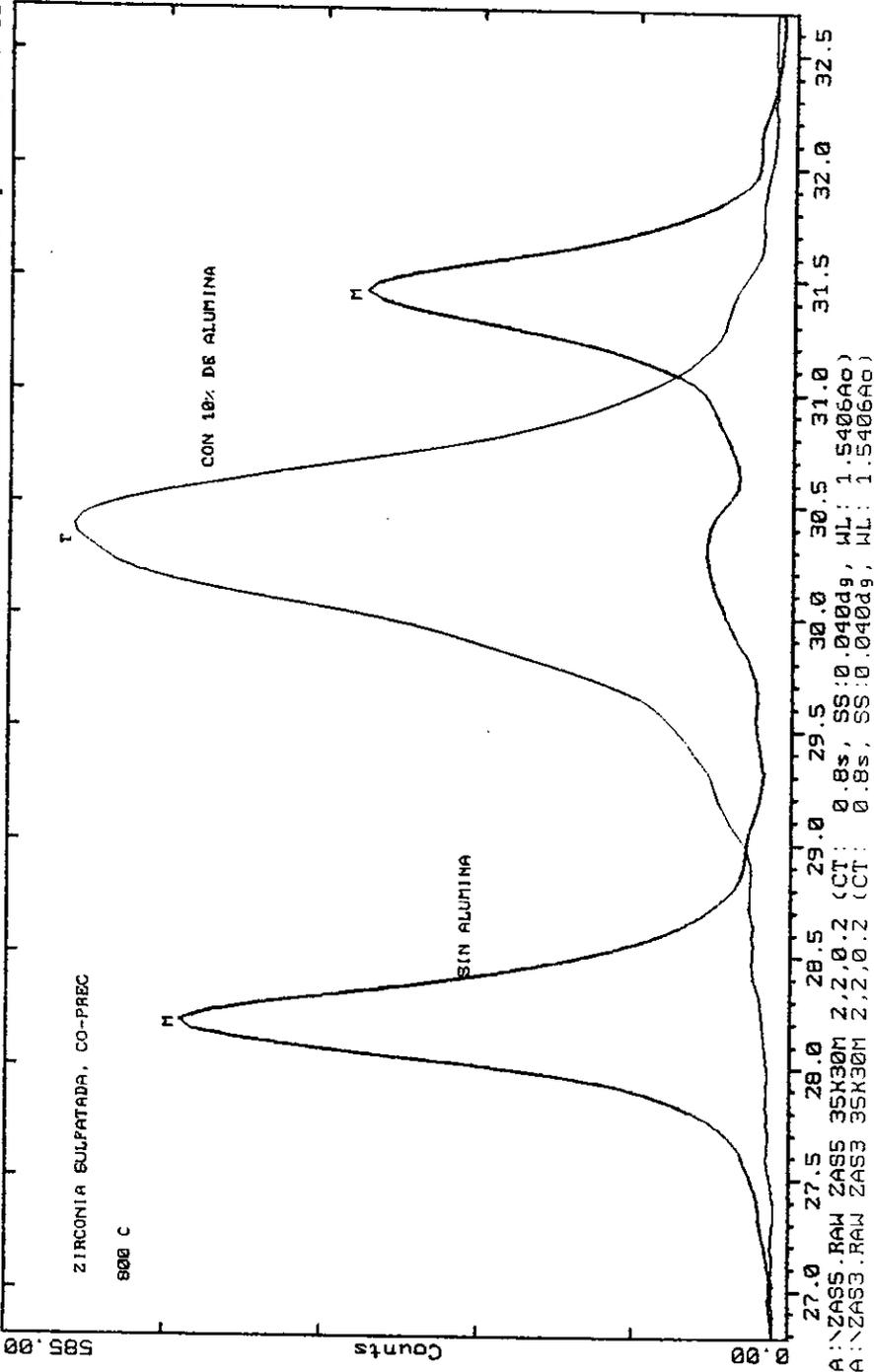


Figura 4.7 Efecto de la adición de alúmina, 800°C, Co-precipitación.

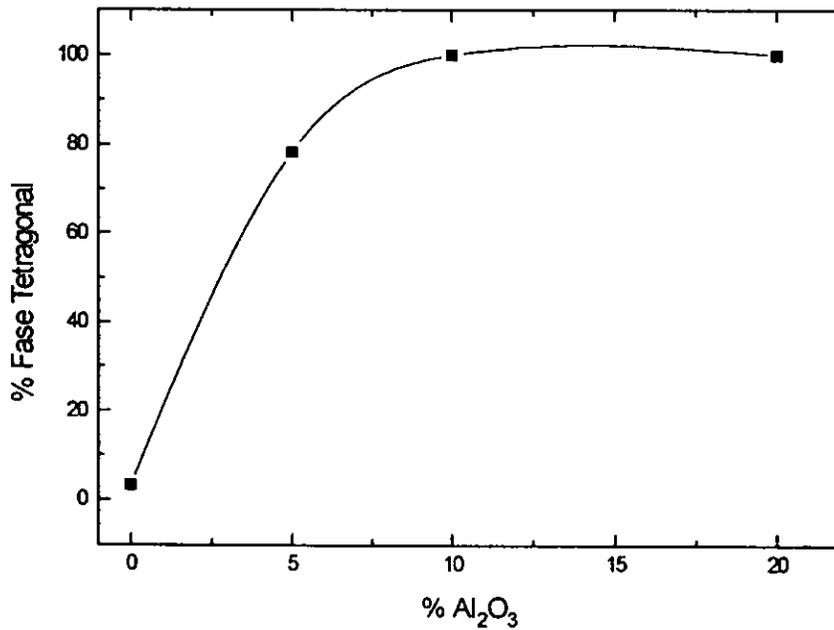


Figura 4.8 Porcentaje de fase tetragonal de ZrO₂ en función de la cantidad de Al₂O₃, muestras preparadas por co-precipitación, con 26% de SO₄²⁻, calcinadas a 800°C.

Tabla 4.6 Resultados de XRD para muestras sulfatadas, obtenidas por sol-gel.

R	SO ₄ ²⁻ (% mol)	Tc (°C)	Fases	% Fase Tetragonal	Tamaño de cristalito(Å)
1	5	500	T + M	94.3	242.6
		600	T + M	28.2	235.8
		700	T + M	7.3	266.2
	10	500	T + M	97.3	235.3
		600	T + M	82.4	227.2
		700	T + M	22.5	258.3
	20	500	T	100	241.8
		600	T + M	90.9	235.8
		700	T + M	37.5	245.5
0.9	5	600	T	100	198.7
		700	T + M	95.5	230.3
	10	600	T	100	168.9
		700	T	100	201.7
		900	T	100	117.4
	20	600	T	100	174.3
		700	T	100	155.5
0.8	5	700	T	100	152.1
	10	700	T	100	190.0
	20	700	T	100	155.8
		800	T	100	259.4

A partir de la tabla 4.6 se pueden analizar las características cristalinas de las muestras preparadas por sol-gel; a 500°C ya se forma la fase tetragonal en muestras sin alúmina. Un incremento en la temperatura de calcinación ocasiona que la fase cristalina se transforme gradualmente a la fase monoclinica (ver figuras 4.11 y 4.12). En muestras calcinadas a la misma temperatura el porcentaje de fase tetragonal es proporcional a la cantidad de sulfato (figuras 4.9 y 4.10)

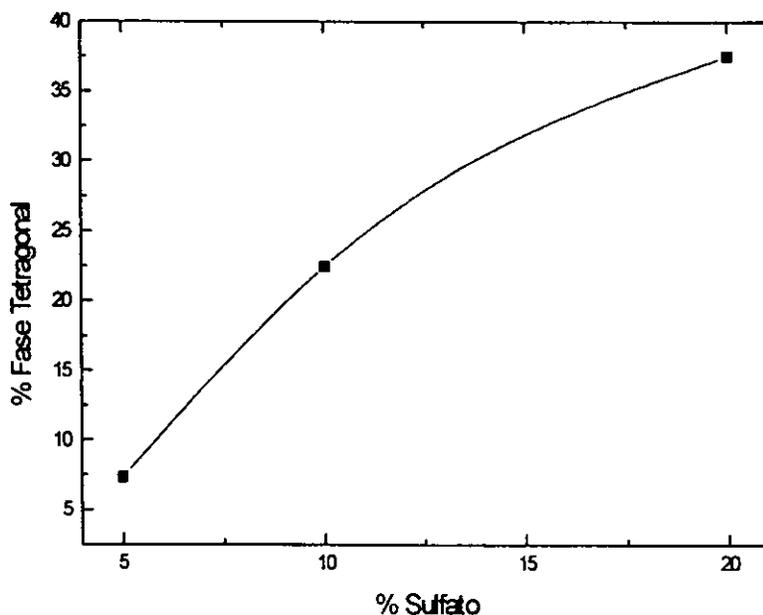


Figura 4.9 Porcentaje de fase tetragonal en función de la cantidad de SO_4^{2-} , muestras preparadas por sol-gel, calcinadas a 700°C.

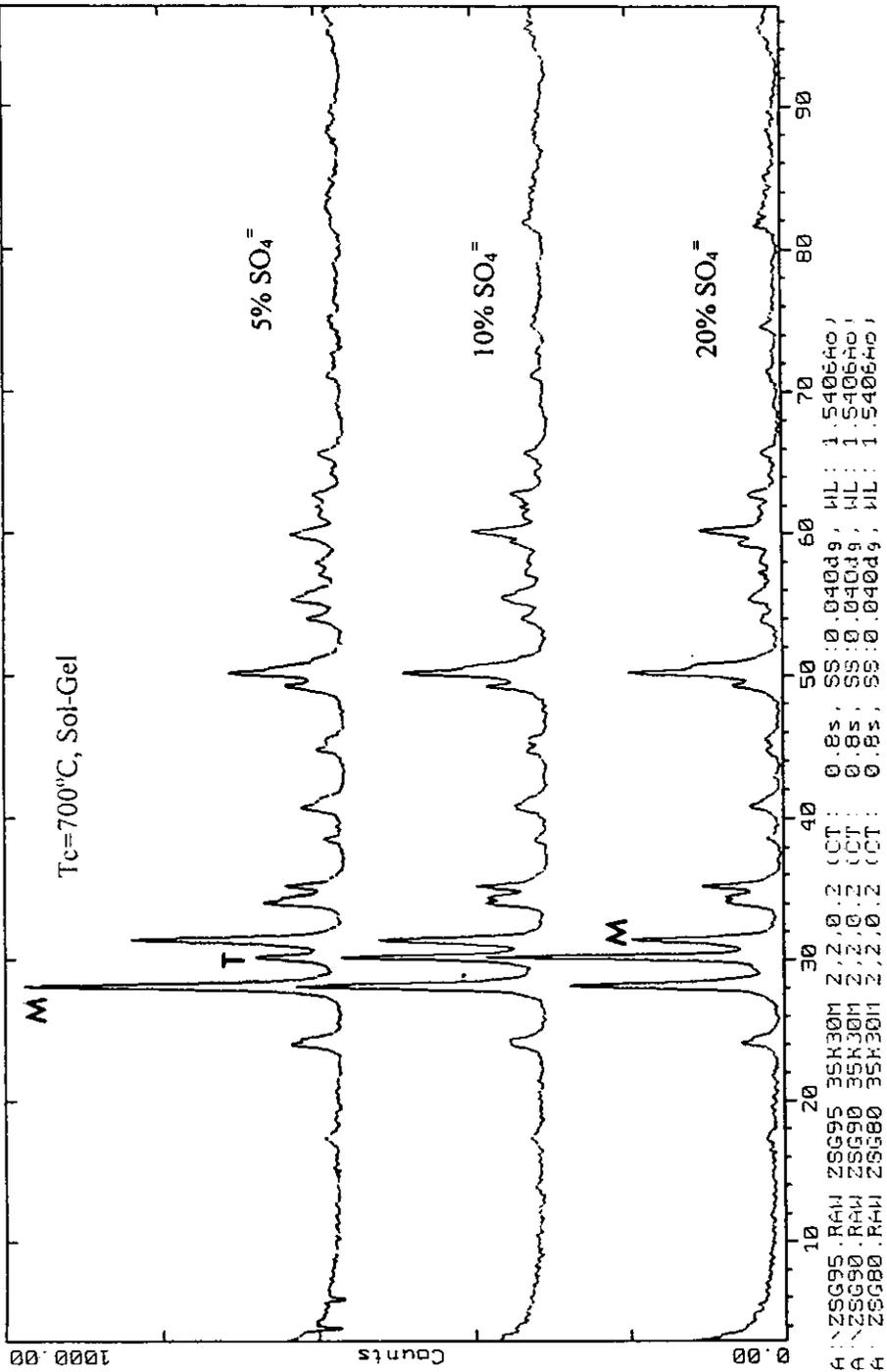


Figura 4.1 Efecto del sulfato, 700°C, Sol-Gel.

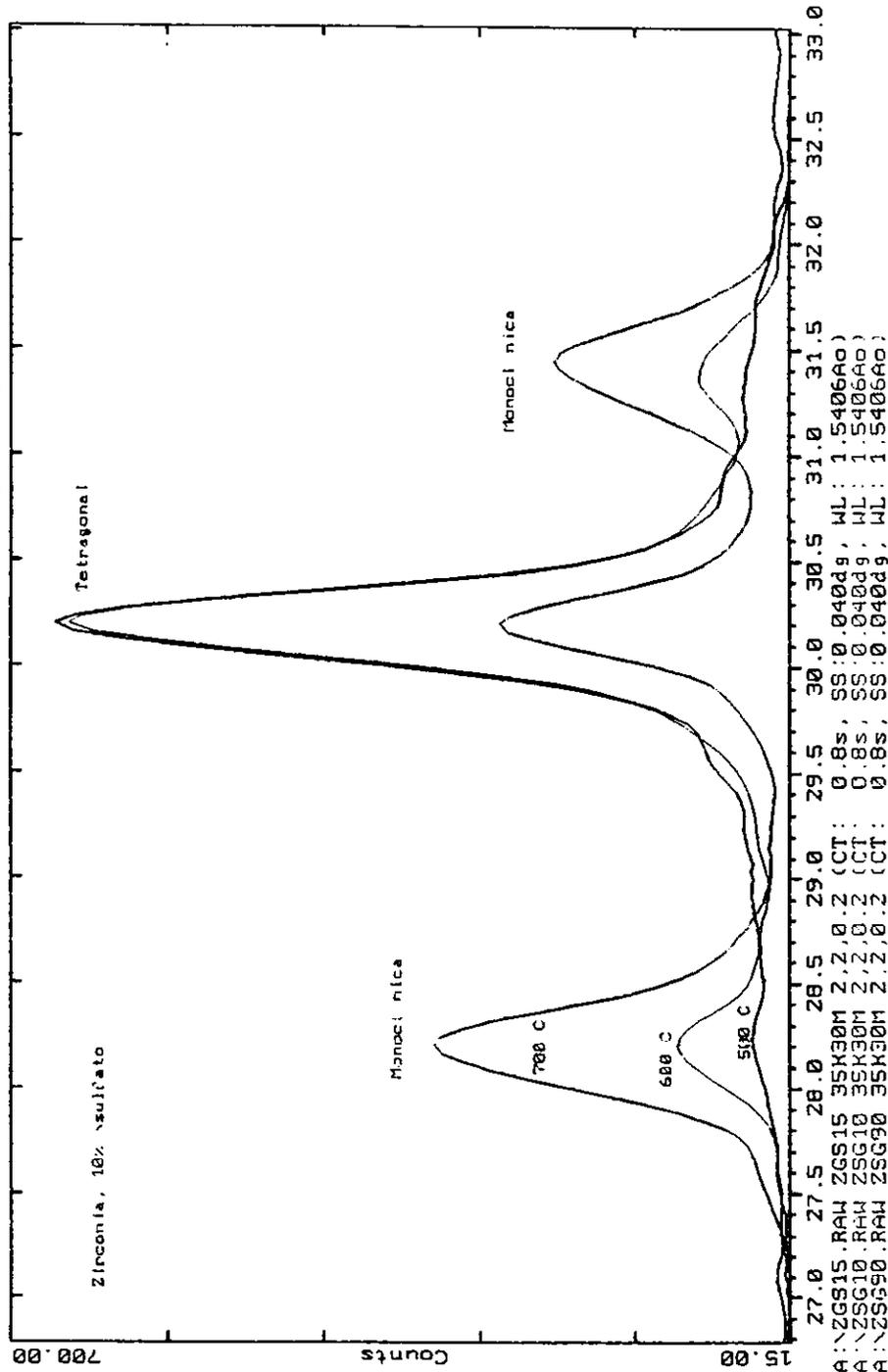


Figura 4.11 Efecto de la Te en la cristalinidad de zirconia, 10% sulfato, Sol=Gel.

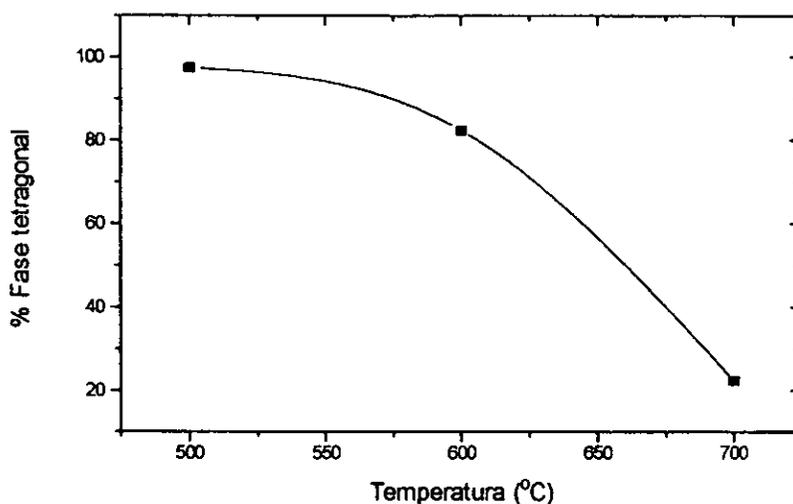


Figura 4.12 Porcentaje de fase tetragonal en función de la temperatura de calcinación, ZrO_2 , 10% SO_4^{2-} , sol-gel.

De la tabla 4.6 se puede ver que la adición de alúmina a ZrO_2 resulta en la obtención de fase tetragonal 100% pura en casi todos los casos (figura 4.13). En las muestras con alúmina se observa que el tamaño de cristalito disminuye con el aumento en el porcentaje de sulfato en muestras calcinadas a la misma temperatura, además de que es menor que en muestras sin alúmina. Este mismo parámetro tiende a aumentar con un incremento en la temperatura de calcinación.

En cuanto a los métodos de preparación, se puede decir que no se observan diferencias considerables en cuanto a cristalinidad, y que en ambos métodos se observan las mismas tendencias (figura 4.14).

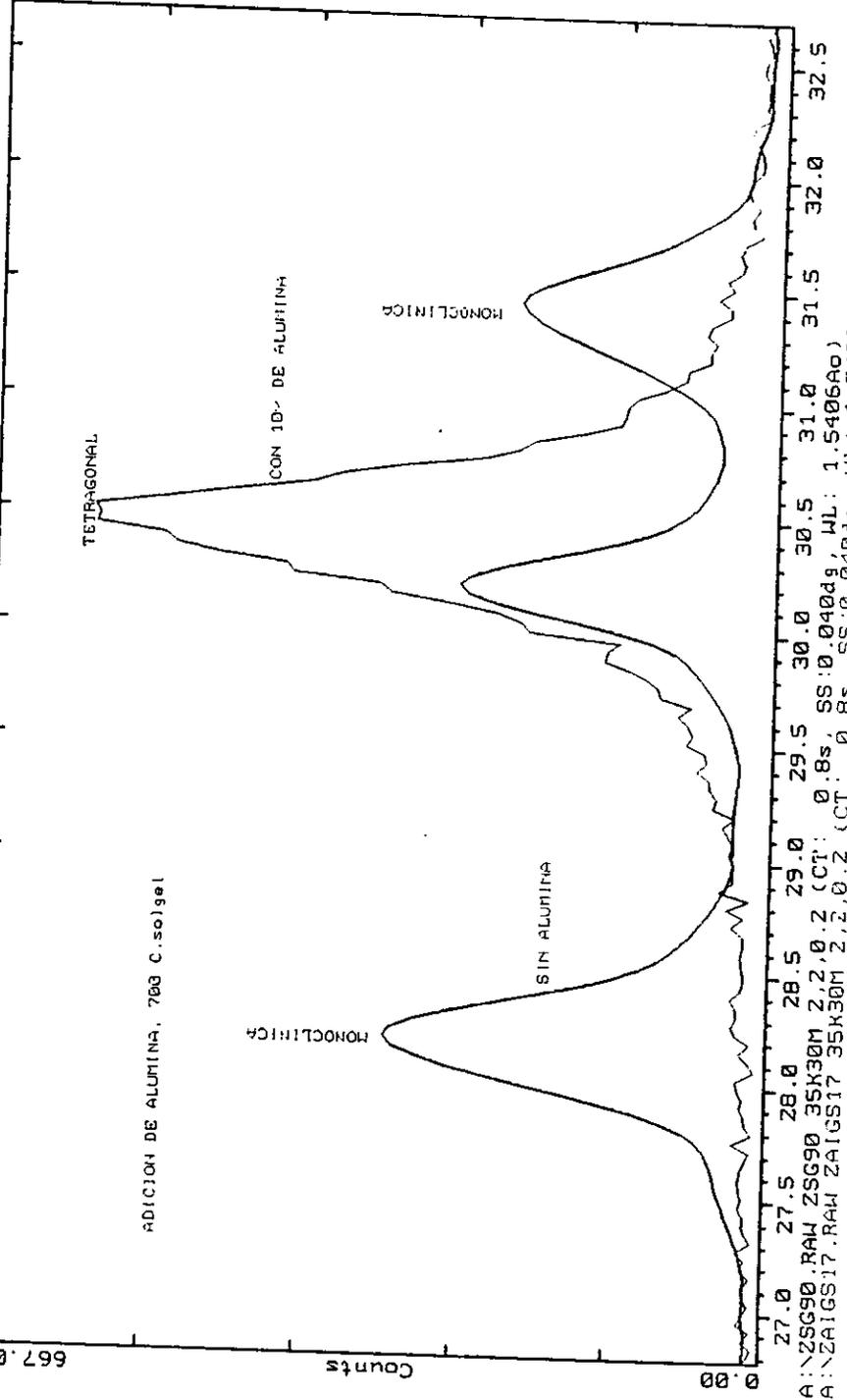


Figura 4.13 Efecto de la adición de alúmina, 700°C, Sol-Gel.

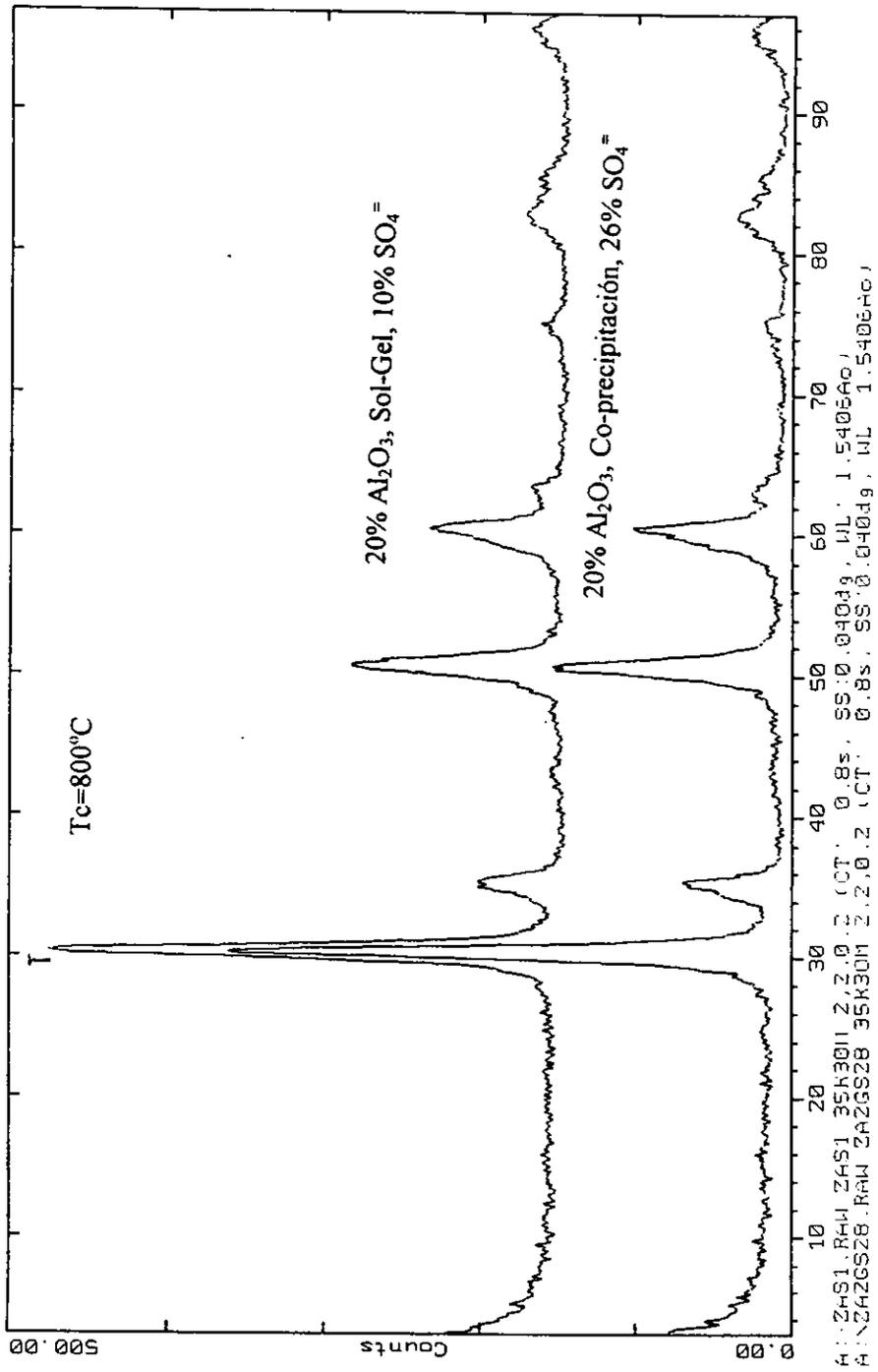


Figura 4.14 Comparación de los métodos de preparación en muestras con alúmina.

Finalmente en la siguiente tabla se dan los parámetros de celda de las muestras que presentaron fase tetragonal. Los parámetros de celda que se presentan son para la fase cristalina tetragonal, $a=b \neq c$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$, las letras C indica Co-precipitación y S-G sol-gel. La referencia corresponde a los parámetros de celda reportados en la tarjeta 17-0923, para la fase tetragonal de ZrO_2 obtenida a $1020^\circ C$. Prácticamente en todas las muestras los parámetros de celda determinados son menores a los de la referencia.

Tabla 4.7 Parámetros de celda.

Método	R	SO ₄ ²⁻ (% mol)	Tc (°C)	a	c	Volumen de celda
Referencia	1.00			5.120	5.25	137.63
C	0.90	26	800	5.073	5.19	133.51
C	0.85	26	800	5.058	5.22	133.51
C	0.80	26	800	5.044	5.22	132.78
S-G	1.00	5	500	5.072	5.21	133.98
S-G	1.00	10	500	5.078	5.21	134.32
S-G	1.00	20	500	5.080	5.20	134.17
S-G	1.00	5	600	5.074	5.21	134.11
S-G	1.00	10	600	5.075	5.21	134.14
S-G	1.00	20	600	5.078	5.20	134.06
S-G	1.00	5	700	5.087	5.20	134.56
S-G	1.00	10	700	5.079	5.20	134.09
S-G	0.90	5	600	5.064	5.23	134.22
S-G	0.90	10	600	5.061	5.27	134.96
S-G	0.90	5	700	5.062	5.19	133.04
S-G	0.90	10	700	5.05	5.21	132.74
S-G	0.90	20	700	5.055	5.22	133.44
S-G	0.80	5	600	5.053	5.20	132.67
S-G	0.80	10	600	5.095	5.21	135.19
S-G	0.80	20	600	5.062	5.26	134.7

4.3 Desorción de Amoniac a Temperatura Programada.

Un termograma típico de un experimento de desorción a temperatura programada se muestra en la figura 4.17. En estos experimentos se utilizaron siempre 50 mg de muestra, y el experimento se realizó sometiendo la muestra a un programa de calentamiento ($5^{\circ}\text{C}/\text{min.}$) de temperatura ambiente hasta 500°C , manteniendo la temperatura en 500°C hasta que la muestra termine de desorber todo el amoniaco. Por conveniencia en este trabajo se determinó llamar sitios de adsorción débil (o sitios de adsorción física) a los sitios que desorben amoniaco de temperatura ambiente a 200°C ; sitios de adsorción media a los que desorben entre 200°C y 350°C ; sitios de acidez fuerte a los que desorben entre 350°C y 500°C ; y sitios de acidez muy fuerte (o superácidez) a los sitios cuya temperatura de desorción es igual o mayor a 500°C (en estos experimentos desorben isotérmicamente a 500°C).

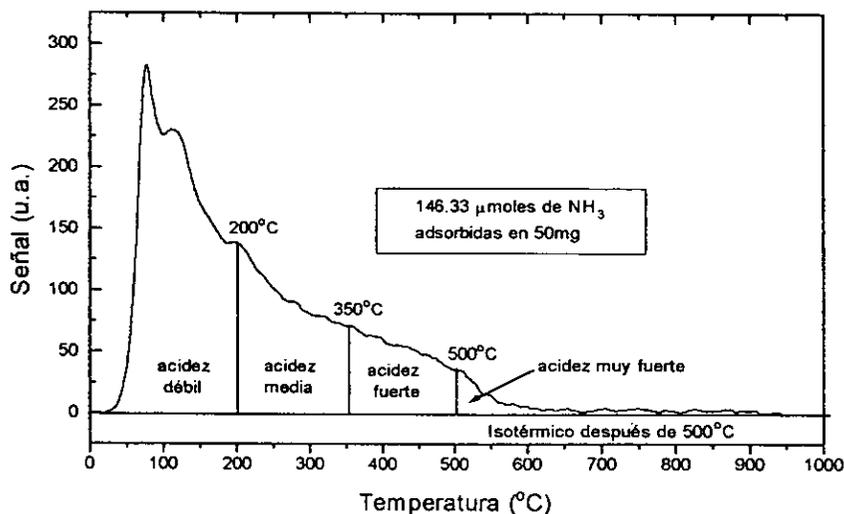


Figura 4.15 TPDA de ZrO_2 , 10% SO_4^{2-} , calcinada a 600°C , preparada por Sol-gel.

Tabla 4.8 Densidad de sitios ácidos de diferente fuerza determinada por TPDA.

Muestra			Densidad de sitios/nm ² de fuerza				S/nm ²
R	SO ₄ ²⁻ % mol	Tc (°C)	Débil	Media	Fuerte	Muy fuerte	Total
1*	0	600	12.80	3.69	8.18	3.11	27.78
	26	500	27.30	13.60	7.22	0.55	48.67
	26	600	12.14	6.22	4.43	1.33	24.12
1**	5	600	17.45	6.64	4.03	0.77	28.89
		500	29.14	13.20	7.60	1.52	51.46
	10	600	15.07	7.64	4.37	1.39	28.47
		700	13.06	6.29	4.76	0.89	25.00
	20	600	17.49	8.22	4.51	1.05	31.27
0.9**	10	600	10.72	3.76	1.95	0.91	16.89
		700	13.34	6.42	3.98	0.74	24.48

Tabla 4.9 Cantidad de sitios ácidos de diferente fuerza por gramo de sólido determinada por TPDA.

Muestra			(sitios/g)*10 ⁻²⁰ , de fuerza				(S/g)*10 ⁻²⁰
R	SO ₄ ²⁻ % mol	Tc (°C)	Débil	Media	Fuerte	Muy fuerte	Total
1*	0	600	2.40	0.69	1.54	0.58	5.21
	26	500	9.91	4.94	2.62	0.20	17.67
	26	600	8.92	4.57	3.26	0.98	17.73
1**	5	600	8.87	3.37	2.05	0.39	14.68
		500	10.00	4.53	2.61	0.52	17.66
	10	600	9.33	4.73	2.70	0.86	17.62
		700	4.09	1.97	1.49	0.28	7.83
	20	600	13.36	6.28	3.45	0.80	23.89
0.9**	10	600	2.07	0.73	0.38	0.18	3.36
		700	7.72	3.72	2.31	0.43	14.18

* Muestras preparadas por co-precipitación.

** Muestras preparadas por sol-gel.

De la tabla 4.8 se puede ver que la adición de sulfato a muestras preparadas por co-precipitación calcinadas a 600°C resulta en un incremento en la acidez media, pero la acidez fuerte y muy fuerte decrece considerablemente. Se puede observar también que una muestra sulfatada calcinada a 500°C presenta mayor acidez que una muestra sulfatada calcinada a 600°C en todos los tipos de centros ácidos, excepto en la acidez muy fuerte.

En las muestras sintetizadas por sol-gel un incremento en la temperatura de calcinación produce una disminución en todos los tipos de sitios ácidos (tabla 4.8 y figura 4.16). En cambio, la cantidad de sitios por gramo de sólido, presenta un máximo en la mayoría de los tipos de sitios a 600°C (ver muestras con 10% de sulfato). En la densidad de sitios ácidos este máximo se ve en la proporción de sitios muy fuertes (figura 4.17).

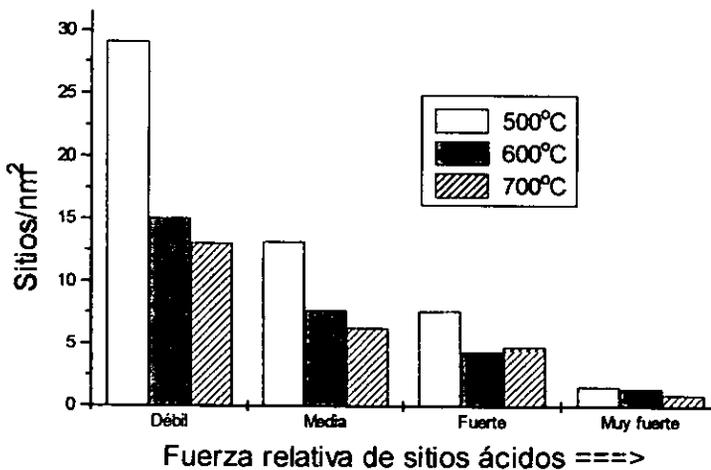


Figura 4.16 Efecto de la temperatura de calcinación sobre la densidad de sitios ácidos de muestras sin Al_2O_3 , preparadas por sol-gel.

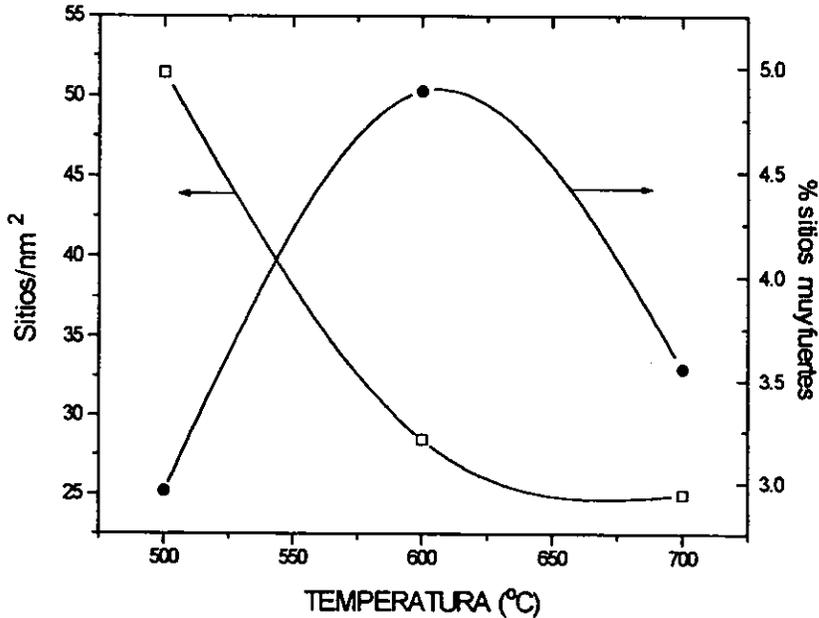


Figura 4.17 Efecto de la temperatura de calcinación en la cantidad y proporción de sitios ácidos de ZrO_2 , 10% de SO_4^{2-} , sol-gel.

En muestras calcinadas a la misma temperatura ($600^\circ C$) se puede ver que la cantidad de sulfato tiende a incrementar la cantidad de sitios medios y fuertes, los débiles casi no cambian y los sitios muy fuertes pasan por un máximo (figura 4.18). De la misma figura se puede concluir que la cantidad total de sitios ácidos por gramo de sólido aumenta proporcionalmente al contenido de sulfato en las muestras. Es decir, el efecto de la cantidad de sulfato se observa más pronunciado cuando los resultados se expresan por gramo de sólido (tabla 4.9 y figura 4.19).

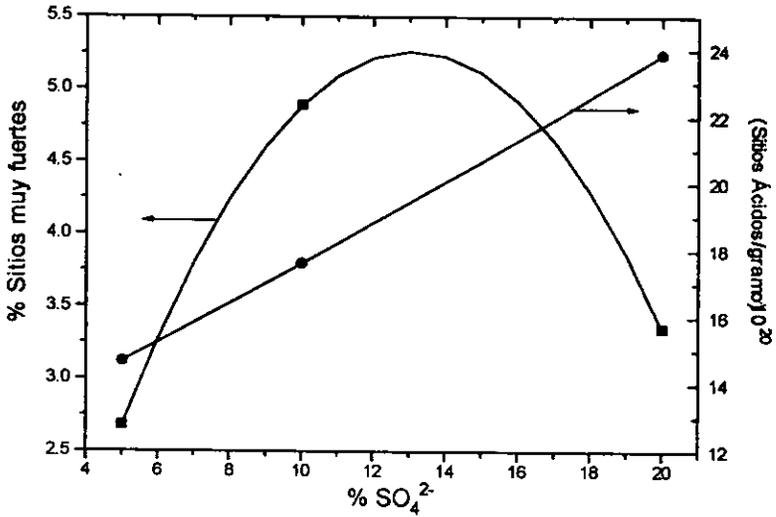


Figura 4.18 Efecto de la concentración de sulfato en la cantidad y proporción de sitios ácidos de ZrO_2 , $T_c=600^\circ\text{C}$, sol-gel

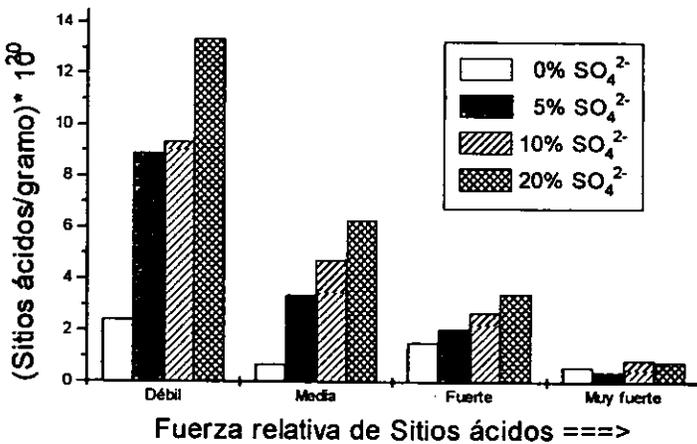


Figura 4.19 Efecto de la cantidad de sulfato en la acidez de ZrO_2 , $T_c = 600^\circ\text{C}$, sol-gel.

Las muestras preparadas por sol-gel tienden a presentar mayor acidez que las muestras preparadas por co-precipitación, aún cuando el contenido de sulfato es menor (figura 4.20).

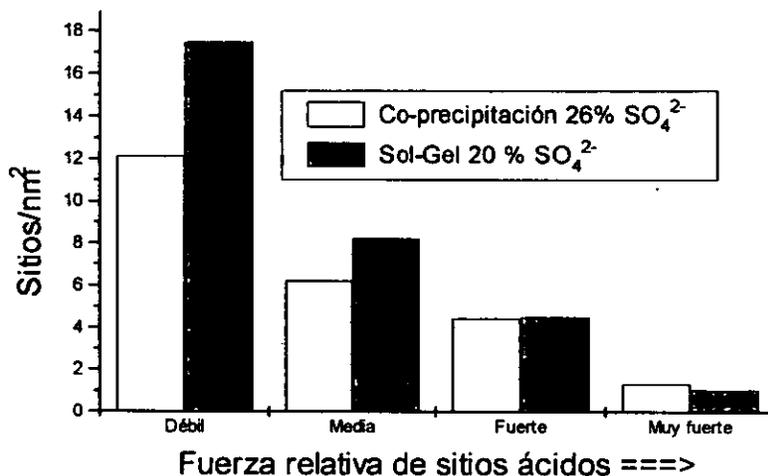


Figura 4.20 Efecto del método de preparación en la acidez de ZrO₂ sulfatada, T_c = 600°C.

En las muestras de ZrO₂/Al₂O₃ sulfatadas la cantidad de los diferentes tipos de sitios es menor que en muestras sin alúmina calcinadas a la misma temperatura. La tendencia en muestras con alúmina, en el intervalo de temperaturas estudiado, es que la acidez aumente al aumentar la temperatura de calcinación (figura 4.21). Lo anterior se debe posiblemente a que la fase tetragonal en este tipo de muestras se estabiliza a temperaturas de calcinación mayores que en muestras sin alúmina.

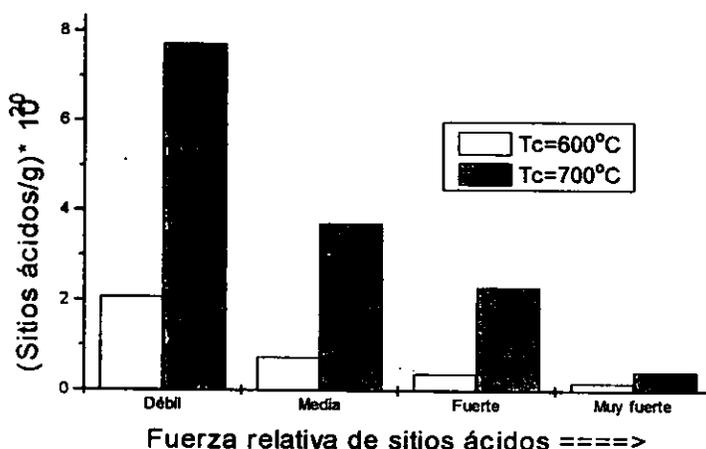


Figura 4.21 Efecto de la temperatura de calcinación en muestras con 10 % de Al_2O_3 , sol-gel

4.4 Análisis térmico*

El análisis térmico (TGA y DTA) fué realizado para las muestras representativas (con/sin sulfato y con/sin alúmina) para observar las diferencias de pérdida de peso y los efectos de desprendimiento y pérdida de calor. Los análisis térmicos se realizaron partiendo de los hidróxidos a temperatura ambiente, con una velocidad de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. en atmósfera de aire, terminando el análisis en 1000°C .

En la figura 4.22 se presentan los resultados de TGA y DTA para una muestra de ZrO_2 pura sin sulfatar, en ella se puede observar la pérdida de agua fisisorbida, alrededor de 69°C . Se observa también una pérdida de peso en 177°C que corresponde a la transición de $\text{Zr}(\text{OH})_4$ a ZrO_2 . En la curva de DTA se puede ver un pico agudo en 440°C que corresponde a una transición de fase cristalina (en este caso posiblemente el cambio sea de ZrO_2 amorfa a ZrO_2 monoclinica).

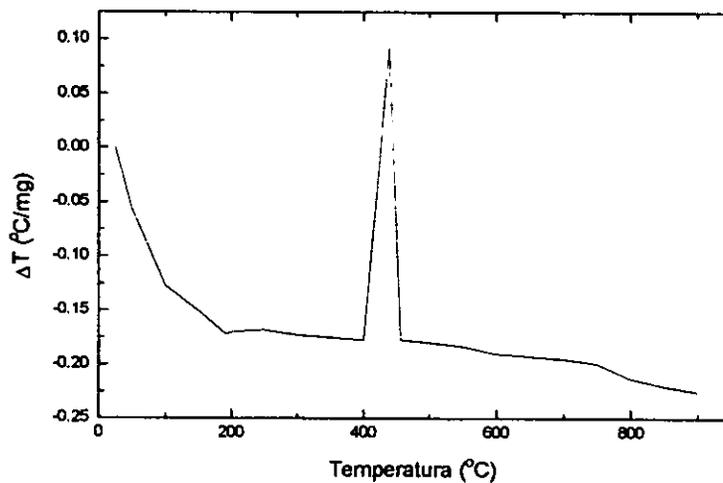
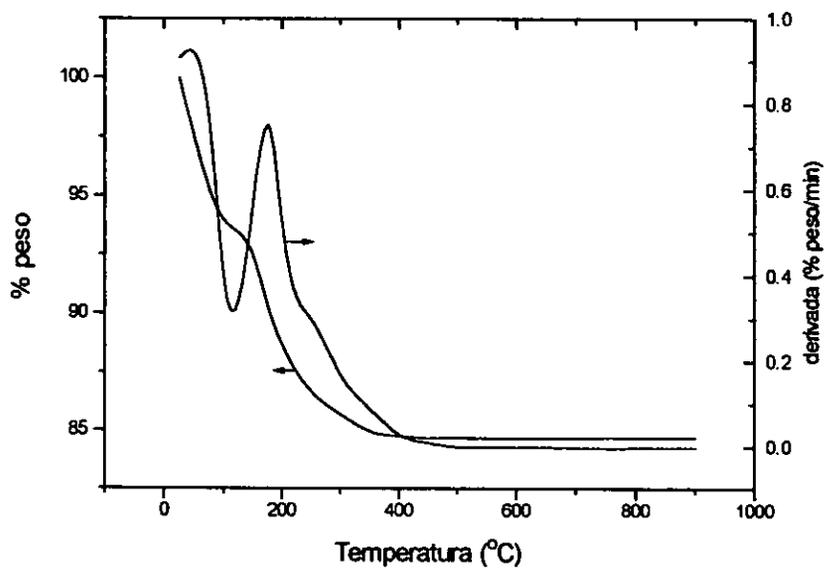


Figura 4.22 Análisis térmico de ZrO_2 pura.

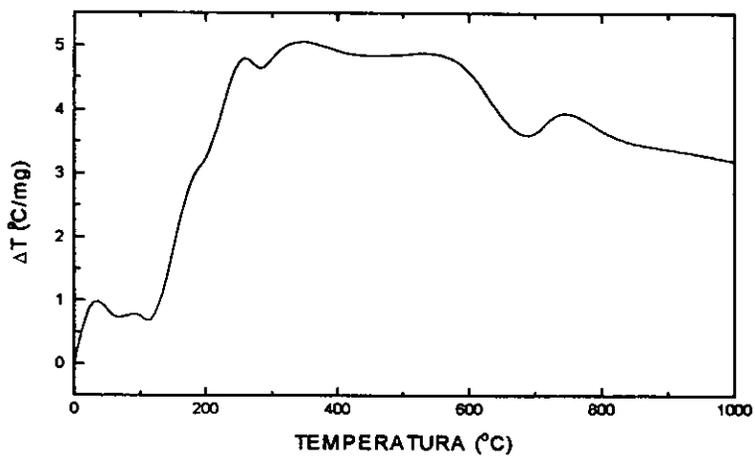
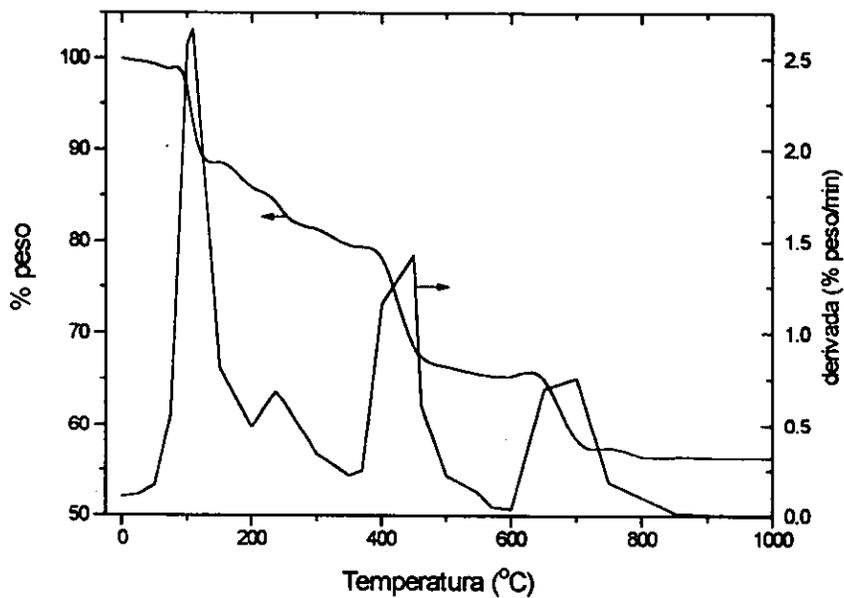


Figura 4.23 Análisis térmico de ZrO_2 , 20% SO_4^{2-} , sol-gel.

Los resultados de TGA y DTA para ZrO_2 sulfatada se presenta en la figura 4.23. En la curva de TGA se puede ver la pérdida de agua fisisorbida alrededor de $100^\circ C$. Entre $100^\circ C$ y $400^\circ C$ se observa una pérdida de peso lenta que corresponde a la transición de hidróxido a óxido, además se pueden observar dos pérdidas pronunciadas de $400^\circ C$ a $500^\circ C$ y de $650^\circ C$ a $700^\circ C$. Ambas pérdidas pueden ser atribuidas a la eliminación de sulfato¹⁸. En la curva de DTA se observa un pequeño pico endotérmico cerca de $100^\circ C$, debido a la pérdida de agua fisisorbida, se observan también dos picos endotérmicos, cerca de $300^\circ C$ y otro alrededor de $700^\circ C$. El primer pico esta en la zona de deshidroxilación y no se observa en la muestra sin sulfato, el segundo pico en la zona de la segunda pérdida de sulfato.

En la figura 4.24 se presentan los resultados de análisis térmico para un óxido mixto ZrO_2/Al_2O_3 . En la curva de TGA se observa una pérdida de peso lenta del 16% de temperatura ambiente hasta aproximadamente $500^\circ C$ (aparentemente continua). Sin embargo, al compararla con los resultados de ZrO_2 pura, se puede ver que la transición de hidróxido a óxido de zirconio se da a menos de $300^\circ C$, por lo que la pérdida entre $300^\circ C$ y $500^\circ C$ se puede atribuir a la transición de $Al(OH)_3$ a Al_2O_3 . De la curva de DTA se puede ver el pico de pérdida de agua fisisorbida, otro pico endotérmico alrededor de $500^\circ C$ y un pico exotérmico en $680^\circ C$ que corresponde a una transición de fase cristalina. Este pico en ZrO_2 pura se ve en $440^\circ C$. En este caso, la alúmina retarda la transición de fase, además de que posiblemente la transición se de hacia una fase cristalina diferente.

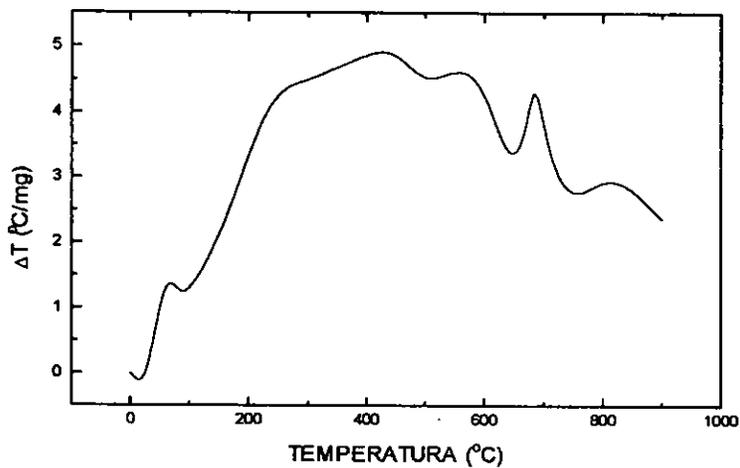
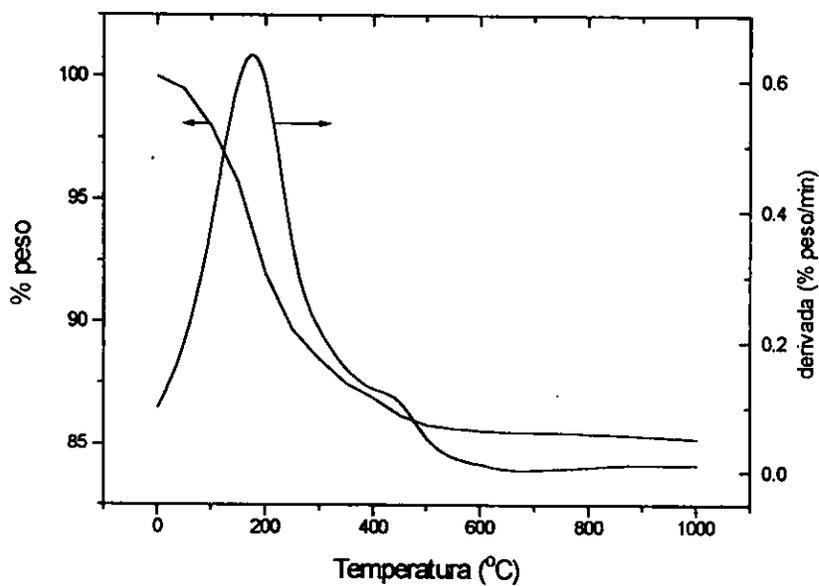


Figura 4.24 Análisis térmico de $ZrO_2-Al_2O_3(0.9)$.

**ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA**

Los resultados de análisis térmico para ZrO_2 - $Al_2O_3(0.8)$, 5% SO_4^{2-} se presentan en la figura 4.25. En la curva de TGA se observan cuatro pérdidas de peso, las dos primeras debido a la transición de hidróxidos a óxidos (la primera de zirconio y la segunda de aluminio, ambas suman 30% en peso). La tercera pérdida se encuentra alrededor de 500°C (-5%) y corresponde a la primera pérdida de sulfato y esta ligeramente desplazada con respecto a la zirconia sulfatada sin alumina (ver figura 4.23). El último pico corresponde a la segunda pérdida de sulfato y se encuentra cerca de 775°C (-9%). Esta pérdida se encuentra aún más desplazada con respecto a la muestra sin alumina. Cabe mencionar que los porcentajes de pérdida de peso de sulfatos son menores en las muestras con alumina (en la primera pérdida de sulfato). De la curva de DTA se observa el pico de eliminación de agua fisisorbida (arriba de 100°C), inmediatamente después se ve un pico exotérmico cercano a los 200°C (en la zona de pérdida de hidroxilos). Finalmente se observa un pico endotérmico alrededor de 775°C, en la zona de la segunda pérdida de sulfato.

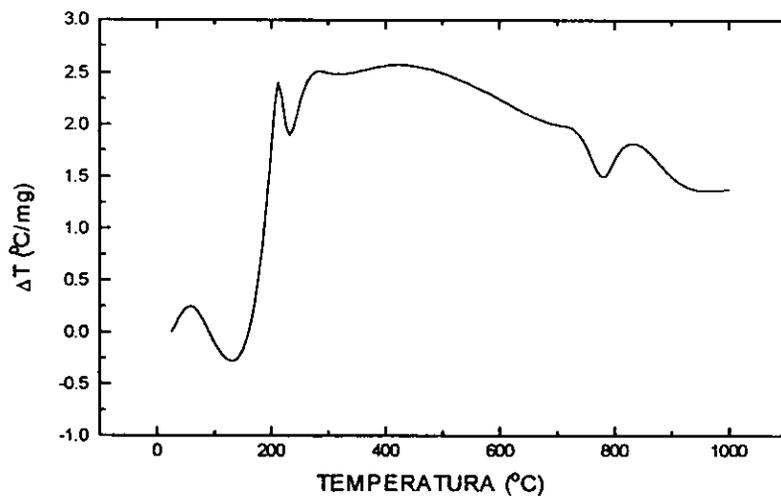
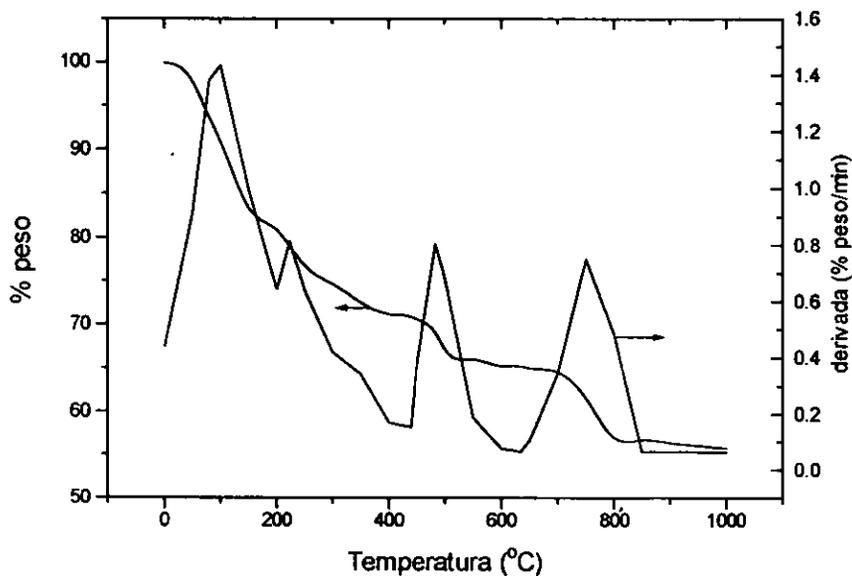


Figura 4.25 Análisis térmico de $ZrO_2-Al_2O_3(0.8)$, 5% SO_4^{2-} .

4.5 Infrarrojo (FT-IR)

Se sabe que los grupos sulfatos formados en la superficie de óxidos metálicos son muy complejos^{106,107}. Se ha publicado que los sulfatos observados en sistemas de zirconia sulfatada son de naturaleza altamente heterogénea y caracterizados por espectros variables y complejos¹⁰⁷⁻¹¹⁰.

De los diversos factores físicos y químicos, el grado de hidratación de la superficie afecta la estructura, y consecuentemente, los espectros de infrarrojo de los sulfatos superficiales. Se ha publicado que en superficies altamente hidratadas^{ij}, los sulfatos presentan una configuración iónica (sulfato bidentado) parecida a la de complejos de sulfato inorgánicos (varias bandas anchas en el intervalo de 1200-900 cm^{-1})^{35,111}, mientras que en superficies deshidratadas los sulfatos tienden a adquirir una configuración altamente covalente (bandas en 1400-1300 cm^{-1} , debidas a vibraciones S=O y en 1200-900 cm^{-1} debidas a vibraciones S-O)^{35,112}.

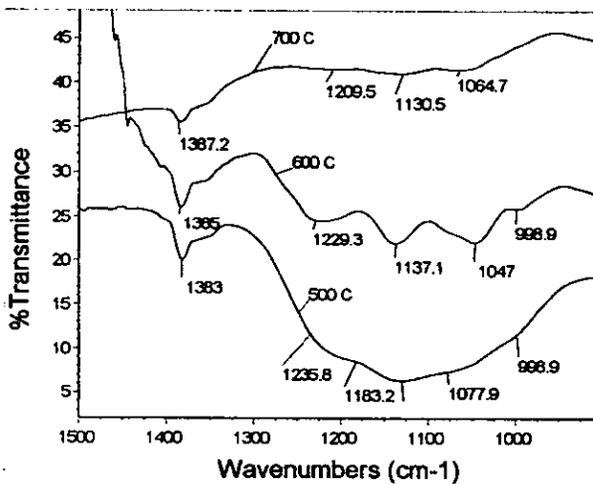


Figura 4.26 Espectros de IR de las muestras de ZrO_2 sulfatadas por co-precipitación, calcinadas a diferentes temperaturas.

En la figura 4.26 están presentados los espectros de zirconia sulfatada, preparada por co-precipitación y calcinada a diferentes temperaturas. Se observa que al variar la temperatura de calcinación de la muestra, las bandas correspondientes a vibraciones de enlaces de grupos sulfatos superficiales cambian su intensidad y posición, se puede ver que la muestra calcinada a 500°C presenta una banda de absorción en 1382 cm^{-1} , que corresponde a vibraciones asimétricas del grupo O=S=O ($\nu_{\text{S=O}}$ modes), así como varias bandas de absorción poco definidas en la región 1300-950 cm^{-1} , correspondientes a vibraciones de diferentes tipos de enlaces S-O ($\nu_{\text{S-O}}$ modes).

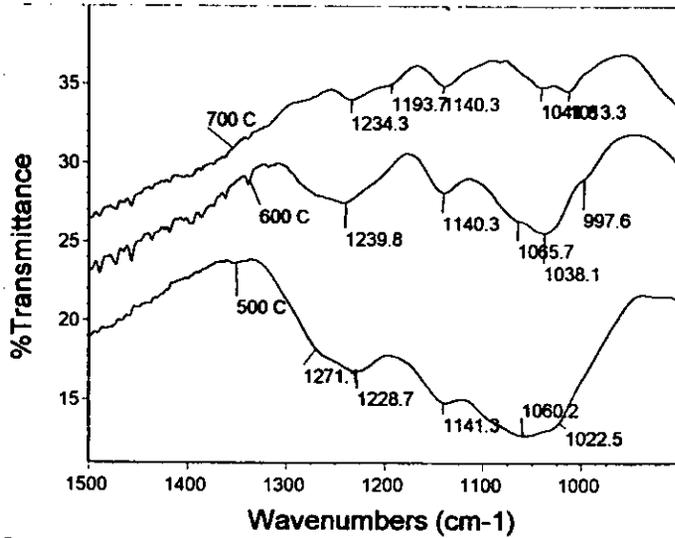
A partir del espectro se puede concluir que a esta temperatura de calcinación están presentes en la muestra diferentes tipos de especies superficiales de grupos SO_4^{2-} : unos que tienen un carácter iónico (bandas localizadas a frecuencias vibracionales menores de 1250 cm^{-1}), similares a los grupos presentes en sulfatos inorgánicos hidratados, y también grupos sulfato con carácter covalente ($\nu_{\text{S=O}}$ "stretching band" en 1382 cm^{-1} , así como algunas vibraciones $\nu_{\text{S-O}}$ en el rango de 1200-900 cm^{-1}). Al aumentar la temperatura de calcinación de la muestra a 600°C, se observa que las bandas de absorción en el espectro de IR se definen mejor, y todas las especies presentes son ya de carácter covalente. En la región 1300-950 cm^{-1} se observan 4 bandas de absorción: 1226 (vibraciones simétricas de estiramiento de S=O), 1137, 1046 y 994 cm^{-1} (vibraciones de estiramiento de enlace S-O).

De acuerdo a lo publicado por Arata¹¹³, estas cuatro bandas son diferentes de las vibraciones de sulfatos metálicos y son características de las especies de sulfatos superficiales responsables de las propiedades superácidas. Las bandas de absorción reportadas para ZrO_2 sulfatada con propiedades superácidas (1230-1210; 1150-1130; 1040 y 990-980 cm^{-1}) concuerdan con las observadas en la muestra de ZrO_2 sulfatada por el método de co-precipitación y calcinada a 600°C. Las tres bandas de vibraciones

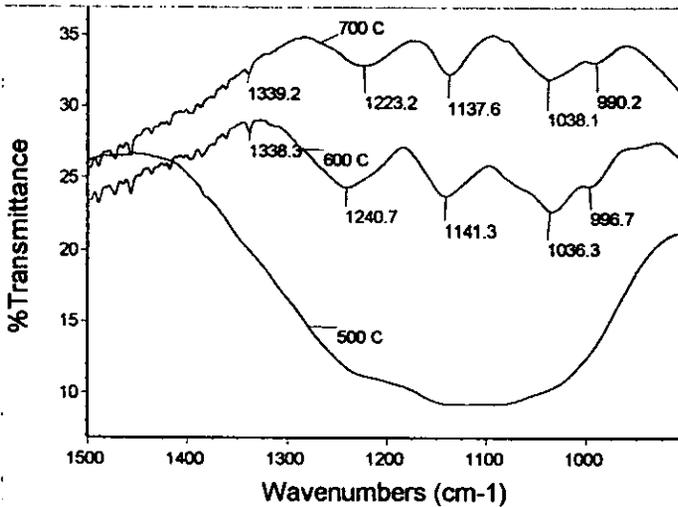
de S-O (ν_{S-O} modes), localizadas en el intervalo 1150-850 cm^{-1} corresponden, de acuerdo a Morterra^{114,115}, a las especies de sulfatos superficiales de estructura similar, posiblemente localizados en diferentes situaciones cristalográficas. La banda de absorción en aproximadamente 1040 cm^{-1} , fué atribuida a sulfato de carácter covalente, localizado en los defectos cristalográficos de la superficie de la fase tetragonal de ZrO_2 .

En el espectro de IR de una muestra similar calcinada a 700°C, se observan las mismas bandas de absorción que en la muestra calcinada a 600°C, pero las intensidades se disminuyen significativamente, lo que refleja la disminución de la cantidad de sulfato en la superficie.

En la figura 4.27 están presentes los espectros de IR de las muestras de Zirconia sulfatada, preparadas por el método sol-gel. Como en el caso anterior, en el espectro de la muestra calcinada a 500°C, se observa la presencia de diferentes especies superficiales, donde la mayoría tiene carácter iónico. A temperaturas de calcinación mayores (600 y 700°C) están bien definidas las cuatro bandas de absorción características de la zirconia sulfatada con propiedades superácidas. La comparación de las dos muestras preparadas por este método (sol-gel) y calcinadas a 600°C (figura 4.27a y 4.27b) indica que al variar la cantidad de sulfato de 10 a 20% mol, se cambia la intensidad relativa de diferentes bandas de absorción, que se observan en el intervalo de 1250-950 cm^{-1} . La banda en 1036 cm^{-1} tiene una intensidad relativa mayor en el caso de la muestra con 10% de sulfato. Probablemente, con pequeñas cantidades el sulfato se absorbe preferentemente sobre los lugares de la superficie de zirconia de energía mayor, en este caso sobre los defectos cristalográficos de la fase tetragonal de la zirconia. A medida que se aumenta la cantidad de sulfato en la muestra, se saturan todos los defectos, y empiezan a crecer las bandas de absorción correspondientes a otros tipos de especies de sulfatos en la superficie.



a) 10% mol de SO₄²⁻



b) 20% mol de SO₄²⁻

Figura 4.27 Espectros de IR de muestras de ZrO₂ sulfatadas por sol-gel, calcinadas a diferentes temperaturas.

Cabe mencionar que en el caso de ZrO₂ sulfatada preparadas por sol-gel, las bandas de absorción características para grupos sulfatos con propiedades superácidas,

se observan a partir de temperaturas de calcinación de 600°C (igual que en co-precipitación), pero la cantidad de sulfato utilizada en sol-gel fué menor (hasta en 2.6 veces) que en el método de co-precipitación.

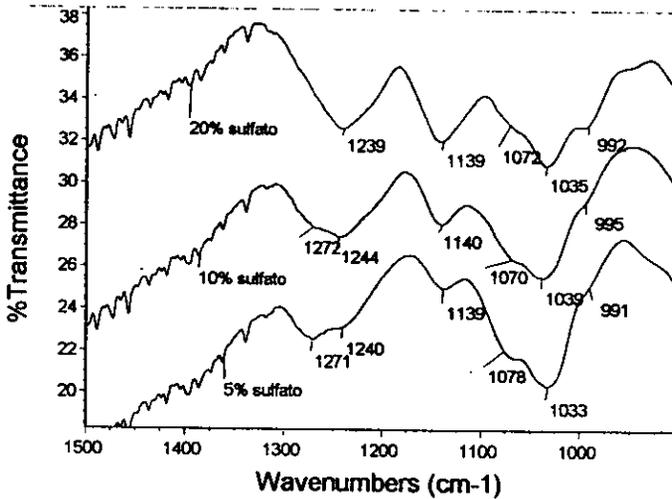


Figura 4.28 Efecto de la cantidad de sulfato en espectros de IR de las muestras de ZrO_2 sulfatada, sol-gel, calcinadas a 600°C.

En la figura 4.28 se presentan los espectros de muestras preparadas por sol-gel, calcinadas a 600°C, con 5, 10 y 20% de sulfato. Se observa que en este caso no está presente la banda de absorción en 1382 cm^{-1} debida a las vibraciones de estiramiento de O=S=O de carácter covalente. En la región de 1300-950 cm^{-1} se observan varias bandas de absorción. En el espectro de la muestra con 20% de sulfato las cuatro bandas: 1242, 1142, 1030 y 995 cm^{-1} (ν_{S-O} modes), similares a las observadas en las muestras de zirconia sulfatada preparada por sol-gel. Al disminuir la cantidad de sulfato en la muestra, de 20% a 5%, se observan cambios en el espectro de IR: se disminuye la intensidad de las bandas de absorción en 1242 cm^{-1} y 995 cm^{-1} , al mismo tiempo aparecen las bandas de absorción en 1268 cm^{-1} y 1071 cm^{-1} . Al variar la

concentración de sulfato en la superficie, Morterra¹¹ observó cambios similares en los espectros de IR y los relacionó con la transformación de las especies de sulfato aisladas a especies complejas polinucleares.

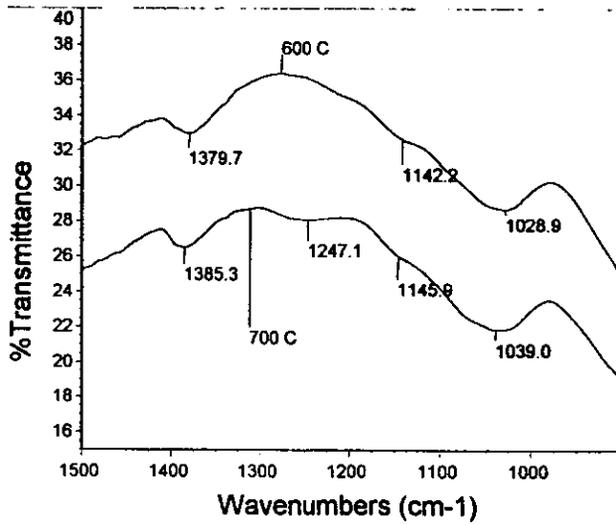


Figura 4.29 Espectros de IR de las muestras $ZrO_2-Al_2O_3(0.9)$, 5% SO_4^{2-} , sol-gel, calcinadas a diferentes temperaturas.

En los espectros de IR de las muestras $ZrO_2-Al_2O_3$ sulfatadas y calcinadas a diferentes temperaturas (figura 4.29), se observan bandas de absorción en 1039, 1146, 1260 y 1385 cm^{-1} , pero todas estas bandas de absorción en el espectro son menos intensas que en los espectros de ZrO_2 sulfatada sin alúmina. En el caso de la muestra con 10% de Al_2O_3 y 5% de SO_4^{2-} las bandas de absorción mencionadas anteriormente se definen mejor a temperatura de calcinación de 700°C, a diferencia de las muestras sin alúmina, cuya temperatura óptima de calcinación fué de 600°C en ambos métodos de preparación.

La comparación entre muestras de zirconia con 10% de alúmina, calcinadas a 700°C, con distintas cantidades de sulfato indica que las bandas de absorción de

especies de sulfato con propiedades superácidas están mejor definidas en la muestra con 10% de sulfato (figura 4.30). De los resultados de IR se puede decir que en muestras calcinadas a la misma temperatura, existe una cantidad óptima de sulfato, para cada composición, que permite obtener la mayor proporción de especies superácidas en la superficie.

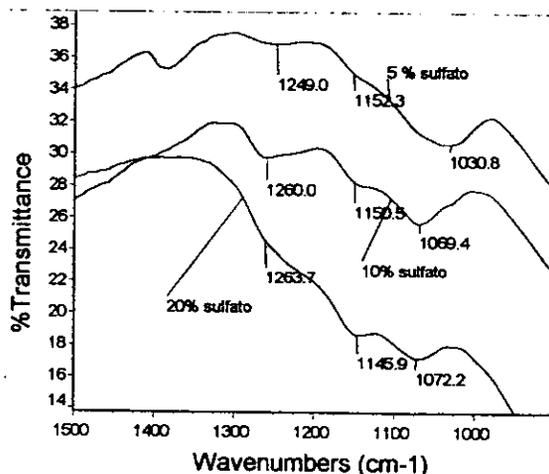


Figura 4.30 Espectros de IR de las muestras $ZrO_2-Al_2O_3(0.9)$, con diferentes cantidades de SO_4^{2-} , sol-gel, $T_c = 700^\circ C$.

CAPÍTULO V

DISCUSIÓN

En el capítulo anterior se presentaron una serie de resultados en forma de gráficas y tablas, resaltando los efectos que tienen los diferentes parámetros (% SO_4^{2-} , % Al_2O_3 , Tc, método de preparación) en las propiedades de los materiales estudiados en el presente trabajo.

Con el objeto de analizar los resultados mostrados en la sección anterior, primero se discutirán los resultados de las muestras sin alúmina, para después comparar las ventajas y desventajas de agregar alúmina.

MUESTRAS SIN ALÚMINA

En el presente trabajo se utilizaron dos diferentes métodos de preparación de sólidos sulfatados: en el primer caso la sulfatación se realiza después de precipitar y secar los hidróxidos metálicos (en este método los iones de sulfato se incorporan en los hidróxidos con estructura ya formada y se puede esperar que la sulfatación sea únicamente superficial); en el segundo caso la sulfatación se realiza simultáneamente con la precipitación de hidróxido de zirconio, por lo que es posible la incorporación de aniones de sulfato no sólo en la superficie, sino también en el seno del sólido (bulk). Además, se sabe de la bibliografía que las condiciones de hidrólisis (cantidad de agua, pH, etc.) afectan la estructura porosa y el área superficial del sólido obtenido^{53,116}. Por todo lo anterior se podrían esperar propiedades fisicoquímicas distintas en los sólidos sulfatados preparados por los métodos de sol-gel y co-precipitación.

La comparación de las propiedades texturales de las muestras de ZrO_2 pura (sin sulfatar) y de ZrO_2 sulfatada preparada por co-precipitación, indica que la

incorporación de aniones sulfato en el sólido afecta en gran medida los valores de área específica (con una temperatura de calcinación de 600°C se aumenta de 20.4 m²/g hasta 73.5 m²/g), volumen de poro (que se incrementa en 1.65 veces, mientras que el diámetro de poro decrece a la mitad). Las zirconias sulfatadas, con cantidades de sulfato similares, preparados por los métodos en investigación difieren en los valores de área específica, volumen y tamaño de poros: las muestras preparadas por sol-gel muestran áreas más grandes, pero volumen de poro y diámetro promedio menor que las muestras preparadas por co-precipitación calcinadas a la misma temperatura.

Otra gran diferencia que se encontró entre las muestras preparadas por dichos métodos es el tipo de isoterma. Las muestras preparadas por co-precipitación presentan una isoterma del tipo B de la figura 3.1 (figura 4.2). Este tipo de isoterma es característica de adsorción monocapa-multicapa no restringida, o de sólidos no porosos o macroporosos. En contraste, las muestras preparadas por sol-gel presentan una isoterma del tipo E (figura 4.5). Este tipo de isoterma se obtiene con sólidos mesoporosos. El lazo de histéresis está asociado con el proceso secundario de condensación capilar, el cual resulta en el llenado completo de los mesoporos a $P/P_0 < 1$. También se puede observar diferente distribución de tamaño de poro, ya que las muestras preparadas por co-precipitación presentan dos tipos de poros (figura 4.1), comparadas con las muestras preparadas por sol-gel, cuyos poros están centrados en un sólo valor (figura 4.6). Lo anterior es un indicio de que el grado de homogeneidad logrado por sol-gel es mayor que el de co-precipitación.

Los estudios de difracción de rayos X revelan que en la muestra de ZrO₂ sin sulfatar, calcinada a 600°C, la única fase cristalina que se logra detectar es la monoclinica, lo que resulta lógico desde el punto de vista de la estabilidad de diferentes fases cristalinas de ZrO₂ que se informan en la literatura⁸⁶. La adición de sulfato a ZrO₂ lleva a la estabilización de la fase tetragonal de la zirconia.

Al aumentar la cantidad de sulfato en la muestra se incrementa el porcentaje de la fase tetragonal, al mismo tiempo, disminuye el tamaño de cristalito de la zirconia tetragonal. De acuerdo a lo publicado en la bibliografía⁸⁶, para que ocurra la transformación de ZrO_2 tetragonal a ZrO_2 monoclinica, el tamaño de cristalito debe llegar hasta un valor crítico, por debajo del cual la transformación de fases cristalinas no ocurre. Probablemente el efecto del sulfato, capaz de estabilizar la fase tetragonal, está relacionado con la disminución del tamaño de cristalito, que trae como consecuencia la formación de la ZrO_2 monoclinica a temperaturas más altas en muestras sulfatadas que en muestras sin sulfatar.

Ward¹⁸ informa que la generación de la acidez requiere que el sulfato sea expulsado del seno del material hacia la superficie. Durante este proceso se pierde un poco de sulfato y ocurre algo de deshidroxilación. Este proceso provoca que el sulfato, ahora en la superficie, sea transformado a la especie de sulfato a la que se le atribuye la superácidez. De los resultados de análisis térmico gravimétrico, se observaron dos pérdidas de sulfato, una alrededor de 425°C y otra alrededor de 675°C. Después de la primera pérdida, el sulfato remanente en las muestras se transforma hacia la especie activa de sulfato, mientras que la segunda pérdida de sulfato provoca que la muestra pierda su superácidez. Inmediatamente después de esta segunda pérdida de sulfato, en DTA se observa un pico que se debe posiblemente a que como la muestra ya no tiene el sulfato suficiente para que la fase tetragonal sea estabilizada, la muestra tenga que cambiar de fase cristalina. Sin embargo, de los resultados de XRD, se puede decir que la transformación de la fase cristalina tetragonal hacia la monoclinica, es más bien un proceso gradual que un cambio súbito centrado en un intervalo pequeño de temperatura. Aunque por otro lado, es de esperarse que una muestra sin impurezas (esto es, sin sulfato), presente una evolución distinta de aquella que tiene una cantidad importante de impurezas asociadas a su estructura cristalina. Varios autores han

encontrado que la deshidroxilación total de este tipo de muestras ocurre a temperaturas de 600°C o más. Ward¹⁸ propone que la superácidez se debe a sitios Brønsted, donde los grupos hidroxilos libres se encuentran cerca de los iones sulfato (donde los sulfatos están también en el estado de superácidez), tal que el efecto electrónico de los iones sulfato hace que el grupo hidroxilo sea un mejor donador de protones. Por otro lado, Morterra^{11,115} propone que el efecto inductivo de los grupos S=O, produce una marcada deficiencia electrónica, incrementando la acidez de Lewis de los cationes de zirconio. Desafortunadamente, en este trabajo no se utilizó un método que pudiera distinguir los tipos de centros ácidos (Brønsted y Lewis).

El análisis de las muestras por IR indica que en la superficie del óxido de zirconio sulfatado pueden existir simultáneamente diferentes especies de sulfato: Unas de carácter iónico y otras de carácter covalente, así como especies aisladas o polinucleares (ver apéndice C). Al variar la temperatura de calcinación se cambia la cantidad de sulfato en la muestra, de la misma manera que evolucionan las fases cristalinas de ZrO₂. Lo anterior resulta en que los sulfatos débilmente adsorbidos en la superficie, se eliminan a temperaturas de calcinación bajas (400-500°C) y que los sulfatos anclados fuertemente se mantienen hasta temperaturas de calcinación de alrededor de 700°C.

En el método de preparación por coprecipitación se esperaría que los sulfatos permanecieran en la superficie desde el material inicial (hidróxido), mientras que en el proceso sol-gel el sulfato evolucionaría desde el seno del sólido hacia la superficie en función de la temperatura. Por tanto, los espectros de muestras preparadas por dichos métodos deberían mostrar diferencias en algún intervalo de temperatura. La figura 4.26 presenta espectros de muestras preparadas por co-precipitación, y la figura 4.27 contiene espectros de muestras preparadas por sol-gel. En ellas se observan picos en 1400 cm⁻¹ en muestras preparadas por co-precipitación que no se observan en muestras

preparadas por sol-gel. En estas últimas se observa un pico en alrededor de 1250 cm^{-1} que no se observa en muestras preparadas por co-precipitación.

En el intervalo de $1150\text{-}850\text{ cm}^{-1}$ en los espectros de IR de la ZrO_2 sulfatada, calcinada a 600°C , se observan tres bandas de absorción correspondientes a vibraciones de estiramiento de enlaces S-O (figura 4.28). Esto se debe posiblemente a que los sulfatos están localizados en diferentes situaciones cristalográficas (anclados en distintos planos o imperfecciones del cristal). Lo anterior indica que la forma cristalina de la zirconia es de suma importancia en la determinación de la estructura y geometría de las especies superficiales. Sin embargo, el grado de complejidad y heterogeneidad que se encuentra en los espectros de infrarrojo de zirconia sulfatada dificulta encontrar una correlación entre los sulfatos observados en distintas fases cristalinas. A pesar de ello, si comparamos los espectros de muestras que tengan distinta relación de fases tetragonal/monoclínica (figuras 4.26 y 4.27), se puede observar que en una muestra calcinada a 600°C (mayor proporción de fase tetragonal), los picos ubicados en el intervalo de $1150\text{-}850\text{ cm}^{-1}$ se definen mejor que en una muestra calcinada a 700°C (menor proporción de fase tetragonal). Por lo tanto se podría pensar que este tipo de sulfatos, asociados con la fase tetragonal, pueden ser los responsables de la superácidez, ya que, como se dijo en el capítulo II, se sabe que la mayor actividad catalítica hallada en reacciones que demandan alta acidez (isomerización de alcanos), se encontró en muestras de zirconia sulfatada que presentan una fase cristalina tetragonal.

A la fecha en la literatura no se ha definido claramente a qué especie de sulfato se deben atribuir las propiedades superácidas de ZrO_2 sulfatada. La mayoría de los autores establece que las propiedades superácidas están relacionadas con la aparición en el espectro de IR de cuatro bandas de absorción características. En este trabajo se observó la aparición de estas cuatro bandas en las muestras de zirconia sulfatada

calcinadas a 600°C. En las muestras calcinadas a temperaturas más altas (700°C), la intensidad de estas bandas disminuye debido a la disminución en la cantidad de sulfato en la muestra (en concordancia con los resultados de TGA).

Lo anterior necesita ser comprobado por TPDA. a continuación se discuten los resultados de dicho análisis: Como era de esperarse, la cantidad de sitios ácidos es proporcional a la cantidad de sulfato en la muestra (figura 4.18). Existe un máximo en la proporción de sitios fuertes a 600°C (figura 4.23). Hay que notar que a esta temperatura la fase cristalina presente es en su mayoría tetragonal, y que a esta temperatura se pueden observar mejor los sulfatos en infrarrojo, a los cuales les hemos atribuido el carácter de superácidos (figura 4.31 y 4.32). Otro aspecto interesante es que existe una cantidad óptima de sulfato, en la cual el porcentaje de sitios fuertes alcanza un máximo. Dicho porcentaje está cercano al 10% de sulfato (figura 4.18). A este respecto Morterra¹¹⁵ ha publicado que la naturaleza y fuerza de centros ácidos en la superficie de catalizadores de zirconia sulfatada, depende principalmente del tipo de sulfatos en la superficie, y que este tipo de sulfatos depende, entre otras cosas, de la concentración global de sulfatos en la superficie. Esto puede explicar que el máximo en proporción de acidez fuerte se presente con 10% de sulfato y no con una concentración mayor de sulfato como podría esperarse.

Otro efecto interesante que fue observado en las muestras de zirconia sulfatada, preparada por sol-gel, es que los valores de área específica y volumen total de poros pasan por un máximo al variar la temperatura de calcinación de 500°C a 700°C (figura 4.3). Generalmente, en los óxidos de ZrO₂ sin sulfatar, el comportamiento de estos parámetros al aumentar la temperatura de calcinación es diferente (los valores de área y volumen de poro disminuyen).

Las caracterizaciones realizadas por DRX, IR y TPDA demostraron que la muestra sulfatada preparada por sol-gel (20% de SO₄²⁻), calcinada a 600°C, que

corresponde al máximo valor de área y volumen de poros, muestra además las siguientes características:

- Las cuatro bandas de absorción de IR atribuidas a propiedades superácidas están bien definidas,
- El tamaño de cristalito pasa por el máximo en esta muestra,
- La acidez total por gramo de sólido determinada por TPDA de la ZrO_2 sulfatada es casi 4 veces mayor que la de la muestra sin sulfatar calcinada a la misma temperatura.

Todos estos cambios observados en la muestra calcinada a $600^\circ C$, comparada con la misma muestra calcinada a $500^\circ C$ y $700^\circ C$, indican que a $600^\circ C$ se forma un arreglo especial de las especies de sulfatos sobre la fase tetragonal de la zirconia, el cual debe ser el responsable de la superacidez y actividad catalítica de ZrO_2/SO_4^{2-} (por ejemplo en la isomerización de parafinas).

MUESTRAS CON ALÚMINA

En el método de co-precipitación, la precipitación de los hidróxidos de diferentes cationes metálicos, no sucede necesariamente al mismo tiempo, ya que dichos cationes generalmente no precipitan a las mismas condiciones de pH. Por lo tanto, en este método es difícil sintetizar materiales molecularmente homogéneos. En contraste, la síntesis sol-gel permite un mejor control de mezclado, estabilizando las propiedades texturales del material. Lo anterior puede explicar el hecho de que los tipos de isoterma, son diferentes en dichos métodos de preparación. Una muestra de ZrO_2/Al_2O_3 sulfatada, sintetizada por co-precipitación, presenta una isoterma similar a la de la figura 4.2, mientras que una muestra del mismo tipo, preparada por sol-gel, presenta una isoterma similar a la de la figura 4.5. Una distribución de tamaño de poro, para una muestra ZrO_2/Al_2O_3 sulfatada preparada por sol-gel, se puede ver en la figura

4.6. En la que se puede ver un sólo tipo de poros, centrados alrededor de 30 Å, mientras que en una muestra similar, preparada por co-precipitación, presenta dos tipos de poros, unos centrados también alrededor de 30 Å y otros que van desde 100 Å hasta macroporos (> 500 Å), dicha distribución es parecida a la de la figura 4.1.

En cuanto a cristalinidad se observó que los difractogramas de muestras preparadas por los métodos en cuestión no presentan diferencias (figura 4.14). Sin embargo, se puede observar que en muestras preparadas por el método sol-gel, los tamaños de cristalito de muestras con alúmina son menores que los de muestras sin alúmina. Además de esto, hay que notar que la adición de alúmina conduce siempre a la obtención de prácticamente sólo fase tetragonal (estable a temperaturas más altas que en ZrO_2 sin Al_2O_3).

Contrariamente a lo observado en muestras sin alúmina, en el intervalo de temperaturas estudiado, la acidez de muestras de ZrO_2/Al_2O_3 sulfatadas se incrementa con el aumento en la temperatura. Esto se puede comprobar con los resultados de TGA, en la figuras 4.5 se puede observar que las pérdidas de sulfato se desplazan varios grados por encima de las temperaturas a las cuales se pierde sulfato en las muestras sin alúmina. Es decir, la adición de alúmina favorece la retención de sulfato a temperaturas mayores que en las muestras sin alúmina. Se esperaría por tanto que en muestras con alúmina calcinadas a temperaturas de 800°C o incluso 900°C (a estas temperaturas aún se observa fase tetragonal) se encuentre todavía una acidez muy fuerte. En estos sistemas hay que analizar si solamente los sulfatos asociados con ZrO_2 tetragonal, son los responsables de la superácidez. Entonces la superácidez también se perdería con la segunda pérdida de sulfato. Sin embargo, se puede encontrar una acidez considerable debido a la presencia de óxidos mixtos, ya que se tienen óxidos de cationes con cargas distintas; el aluminio, con tres cargas positivas y el zirconio, con cuatro cargas positivas, la mezcla de los óxidos de estos metales puede dar origen a

cargas no balanceadas en la red cristalina del material (Zr-O-Al). Lo anterior podría ser comprobado al estudiar el material en un intervalo de temperatura a la cual el sulfato se halla perdido por completo, o más fácilmente, al estudiar óxidos mixtos no sulfatados.

Con la presencia de alúmina los espectros de infrarrojo siguen presentando complejidad, y en este caso no se pudieron encontrar diferencias en los espectros de estos materiales. Los picos que se atribuyen a los sulfatos son poco definidos, y por tanto no permiten establecer una correlación entre la acidez y los tipos de sulfato presentes en las muestras. Sin embargo, dado que en estas muestras prevalece la fase tetragonal, podríamos pensar que existe una amplia posibilidad de que el sulfato se encuentre en la forma activa superácida.

CONCLUSIONES

De la caracterización de óxidos mixtos sulfatados, preparados por dos métodos diferentes (co-precipitación y sol-gel), se observó la importancia de varios parámetros en la estructura, textura y acidez de estos materiales.

La fase tetragonal de la zirconia puede ser estabilizada mediante la adición de alúmina o sulfato. se encontró que la proporción de esta fase aumenta con el contenido de sulfato y disminuye con el incremento en la temperatura de calcinación. Lo anterior se pudo observar en muestras sin alúmina, ya que en las muestras con alúmina se obtiene la fase tetragonal pura en casi todos los casos.

En el método de sol-gel se obtuvieron áreas específicas más grandes, pero volumen y diámetro promedio de poro menores que en el método de co-precipitación, además de que las isotermas de adsorción y distribución de volumen de poro son distintas para los dos métodos de preparación estudiados.

Se observaron dos pérdidas de sulfato en función de la temperatura de calcinación, la primera se da antes de 500°C, el sulfato que queda en la superficie estabiliza la fase cristalina tetragonal de la zirconia. Con la temperatura este sulfato evoluciona hacia la forma a la que se le atribuye la superácidez, pero la estructura cristalina también cambia gradualmente hacia la fase monoclinica, originando que las muestras sin alúmina calcinadas a 600°C presenten un máximo en el área específica y en la proporción de sitios fuertemente ácidos y que en los espectros de infrarrojo las especies de sulfato superácidas se definan mejor. En estas muestras con una temperatura de calcinación mayor disminuyen las áreas específicas y las propiedades ácidas. La segunda pérdida de sulfato se da con la transformación total a la fase cristalina monoclinica y la pérdida de la superácidez (en muestras sin alúmina esto sucede alrededor de 700°C).

El sulfato en las muestras con alúmina presenta un comportamiento similar al descrito anteriormente, con la ventaja de que la segunda pérdida de peso de sulfato (considerada como la pérdida del sulfato en forma superácida) se desplaza hacia temperaturas mayores. Es decir, la evolución del sulfato con la temperatura en muestras con alúmina es distinta y por tanto las propiedades superácidas se dan a temperaturas mayores.

Las 4 bandas de absorción de sulfatos, que en la literatura se han relacionado con las propiedades superácidas, en este trabajo se observaron en mayor proporción en las muestras sin alúmina calcinadas a 600°C. En el intervalo de temperaturas estudiado en las muestras con alúmina, no se aprecian claramente estas bandas. Sin embargo, dado que en estas muestras se obtiene la fase cristalina tetragonal de la zirconia en prácticamente todos los casos y que la segunda pérdida de sulfato se da a temperaturas mayores por la presencia de la alúmina. Se puede esperar que en estas muestras la acidez también presente un máximo en función de la temperatura de calcinación. Dicho máximo estaría desplazado con respecto a las muestras sin alúmina, y dependería de la cantidad de alúmina en la muestra. Lo anterior se da como un consecuencia de que la alúmina favorece la retención del sulfato a temperaturas mayores, al mismo tiempo que retarda la transición de la fase tetragonal a la monoclinica, debido a que impide el crecimiento de los cristales (condición necesaria para que se da la transformación de fase).

Referencias:

1. Maxwell, Y. E., and Naber, J. E., *Catal. Lett.* **12**,105(1992).
2. Garin, F., Seyfried, L., Girard, P., Maire, G., Abdulsamad, A., and Sommer, J., *J. Catal.* **151**,26(1995).
3. Yamaguchi, T., *Appl. Catal.* **6**,1(1990).
4. Olah, G. A., Surya Prakash, G. K., and Sommer, J., "Superacids". Wiley, New York, 1985.
5. K. Tanabe, M. Misono, Y. Ono and H. Hatori, *Stud. Sci. Catal.*, **51**,1(1989).
6. Nakano, Y., Izuka, T., Hatori, H., and Tanabe, K., *J. Catal.* **57**, 1(1979).
7. Sohn, J. R., and Jang, H. J., *J. Mol. Catal.* **64**, 349(1991).
8. Garvie, R. C., *J. Phys. Chem.* **69** (4), 1238(1965).
9. Yamaguchi, T., Tanabe, K., and Kung, Y. C., *Mater. Chem. Phys.* **16**, 67(1986).
10. Bensitel, M., Saur, O., Lavalley, J. C., and Mabilon, G., *Mater. Chem. Phys.* **17**, 249(1987).
11. Morterra, C., Cerrito, G., Emanuel, C., and Bolis, V., *J. Catal.* **142**, 349(1993).
12. Srinivasan, R., and Davis, B. H., *Catal. Lett.* **14**, 165(1992).
13. Ardizzone, S., and Bassi, G., *Mater. Chem. Phys.* **25**, 417(1990).
14. Yamaguchi, T., Jin, T., Ishida, and Tanabe, K., *Mater. Chem. Phys.* **17**, 3(1987).
15. Waqif, M., Bachelier, J., Saur, O., and Lavalley, J. C., *J. Mol. Catal.* **72**, 127(1992).
16. Davis, B., Keogh, R., and Srinivasan, R., *J. Catal.* , **20**, 219(1994).
17. M. Misono and T. Okuhara, *Chemtech*, November 1993, p. 23.
18. Ward, D., and Ko, E., *J. Catal.* **150**, 18(1994).
19. Jin, T., Yamaguchi, T., and Tanabe, K., *J. Phys. Chem.* **90**, 4794(1986).
20. Hatori, H., Takahashi, O., Takagi, M., and Tanabe, K., *J. Catal.* **68**, 132(1981).
21. Hino, M., and Arata, K., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 789(1995).
22. Sayari, A., and Dicko, A., *J. Catal.*, **145**, 561(1994).
23. Matsushashi, H., Motoi, H., and Arata, K., *Catal. Lett.*, **26**, 325(1994).
24. Babou, F., Bigot, B., and Sautet, P., *J. Phys. Chem.* **97**, 11501(1993).
25. Adeeva, V., Haan, J. W., Lei, G. D., Schunemann, V., *J. Catal.* **151**, 364(1995).
26. Riemer, T., Spielbauer, D., Hunger, M., Mekhener, G., and Knözinger, H., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1181(1994).
27. Hino, M., and Arata, K., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1259(1987).
28. Cheng, Z. X., and Ponec, V., *J. Catal.* **148**, 607(1994).
29. Garin, F., Andriamasindro, D., Abdulsamad, A., and Sommer, J., *J. Catal.* **131**, 199(1991).
30. Ebitani, K., Konishi, J., and Hatori, H., *J. Catal.* **130**, 257(1991).
31. Hino, M., and Arata, K., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 851(1980).
32. Wang, G-W., Hatori, H., and Tanabe, K., *Chem. Lett.*, 959(1983).

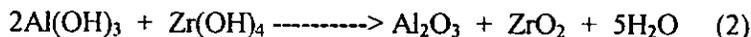
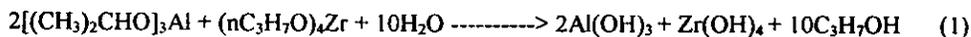
33. Yori, J. C., Luy, J. C., and Parera, J. M., *Catal. Today* **5**, 493(1989).
34. Sohn, J. R., and Kim, H. W., *J. Mol. Catal.* **52**, 361(1989).
35. C. Morterra, G. Cerrato, F. Pinna, M. Signoretto and G. Strukul, *J. Catal.* **149**, 181(1994).
36. Itoh, M., Hatori, H., and Tanabe, K., *J. Catal.* **35**, 225(1974).
37. Sohn, J. R., and Jang, H. J., *J. Mol. Catal.* **64**, 349(1991).
38. Maurer, S. M., and Ko, E. Y., *Catal. Lett.* **12**, 231(1992).
39. Kijenski, J., and Baiker, A., *Catal. Today* **5**, 1(1989).
40. Yamaguchi, T., Jin, T., and Tanabe, K., *J. Phys. Chem.* **90**, 3148(1986).
41. Kung, H. H., *J. Solid. State Chem.* **52**, 191(1984).
42. Sohn, J. R., and Jang, H. J., *J. Catal.* **132**, 563(1991).
43. Handy, B. E., Baiker, A., Schraml-Marth, M., and Wokaun, A., *J. Catal.* **133**, 1(1992).
44. Baiker, A., Bollenmeire, P., Glinski, M., and Reller, A., *Appl. Catal.* **35**, 351(1982).
45. Soled, S., and McVicker, G. B., *Catal. Today* **14**, 189(1992).
46. G. L. Clark and D. H. Reynolds, *Ind. Eng. Chem.* **29**, 711(1937).
47. E. D. Whitney, *Trans. Faraday Soc.*, **61**, 1991(1965).
48. R. C. Garvie, *J. Phys. Chem.*, **69**, 1238(1965).
49. K. S. Mazdiyasi, A. T. Lynch and J. S. Smith, *J. Am. Ceram. Soc.*, **48**, 372(1965).
50. K. S. Mazdiyasi, A. T. Lynch and J. S. Smith, *J. Am. Ceram. Soc.*, **49**, 286(1966).
51. Ishida, T. Yamaguchi, T., and Tanabe, K., *Chem. Lett.*, 1869(1988).
52. D. L. Poster and A. H. Hever, *J. Am. Ceram. Soc.*, **62**, 298(1979).
53. A. Corma, V. Fornés, M. Jean-Rajadell, and J. M. López, *Appl. Catal.* **116**, 151(1994).
54. Toraya, H., Yoshima, M., and Sömiya, S., *Comm. Am. Ceram. Soc.*, c-119, June (1984).
55. L. P. Hammett and A. J. Deyrup, *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 2721(1932).
56. F. A. Long and M. A. Paul, *Chem. Rev.*, **57**, 935(1957).
57. Gillespie, R. J., Pell, T. E., and Robinson, E. A. *J. Am. Chem. Soc.* October, 5083(1971).
58. Bourdillon, G., Gueguen, C., and Guisnet, M., *Appl. Catal.* **61**, 123(1990).
59. Arata, K., *Adv. Catal.* **37**, 165(1990).
60. Wen, M. Y., Wender, Y., and Tierney, J. W., *Energy & Fuels*, **4**, 372(1990).
61. Ishikawa, A., Komai, S., Satsuma, A., Hatori, T., Murakami, Y., *Appl. Catal.* **110**, 61(1994).
62. Yamaguchi, T., *Cat. Today* **20**, 199(1994).
63. S. Sato and J. M. White, *Chem. Phys. Lett.* **72**, 83(1980).
64. T. Kawai and T. Sakata, *Chem. Phys. Lett.* **72**, 87(1980).

65. K. Sayama, A. Tanaka, K. Domen, K. Maruya and T. Onish, *Catal. Lett.*, **4**, 217(1990).
66. K. Sayama and H. Arakawa, *J. Phys. Chem.*, **97**, 531(1993).
67. C. Walling, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 1164(1950).
68. Tanabe Kozo, "Solid Acids and Bases", Academic Press, Tokyo 1970.
69. H. Pines and W.O. Haag, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 2471(1960).
70. O. Johnson, *J. Phys. Chem.*, **59**, 827(1955).
71. A. N. Webb, *Ind. Eng. Chem.*, **49**, 261(1957).
72. C. L. Thomas, *Ind. Eng. Chem.*, **41** 2564(1949).
73. A. Grenhall, *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 1485(1949).
74. C. J. Plank, *Anal. Chem.*, **24**, 1304(1952).
75. V. C. F. Holm, G. C. Bailey and A. Clark, *J. Phys. Chem.*, **63**, 129(1959).
76. S. Malinowski and S. Szczepanska, *J. Catal.*, **2**, 310(1963).
77. W. K. Hall, *J. Catal.*, **1**, 53(1962).
78. R. M. Roberts, C. Barter and H. Stone, *J. Phys. Chem.*, **63**, 2077(1959).
79. A. E. Hirschler and J. O. Hudson, *J. Catal.*, **3**, 239(1964).
80. M. F. Lappert, *J. Chem. Soc.*, 542(1962).
81. J. E. Mapes and R. R. Eischens, *J. Phys. Chem.*, **58**, 809(1954).
82. E. P. Parry, *J. Catal.*, **2**, 371(1963).
83. T. R. Hughes and H. M. White, *J. Phys. Chem.*, **71**, 2192(1967).
84. A. Ozaki and K. Kimura, *J. Catal.*, **3**, 395(1964).
85. H. Pines and R. C. Wackher, *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 595(1946)
86. F. F. Lange and D. J. Green, Zirconia, Ser. Advances in ceramics, Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, 217, 1983.
87. Wembang Zhang, F. F. Glasser, *J. Mater Sci.*, **28**, 1129(1993).
88. C. J. Brinker, D. E. Clark and D. R. Ulrich, Better ceramics trough chemistry, MRS symposia proceedings, vol. 73 (Materials Research Society, Pittsburg, PA, 1986) pp. 820.
- 89 J. Ramirez, L. Ruiz Ramirez, L. Cedeño, V. Harle, M. Vrinat and M. Breyse, *Appl. Catal. A:General*, **93**, 163(1993).
90. S.J. Gregg and K. S. W. sing, "Adsorción, surface area and porosity", Academic Press., London & New York, (1967).
91. British Standard, 4539Ñ Part Y (1969).
92. American National Standard, ASTM D 3663-78: (1978).
93. D. H. Everett, "In Termochimie" (De. M. Latitte) (Colloques Internationaux du Centre National de la reserche Scientifique, No. 201, Marseille), p. 54, C. N. R. S., Paris (1972).
94. J. H. De Boer, "The structure and properties of porous materials", *J. Colloid & Interface Sci.*, **21**, 405 (1958).

95. S. Brunauer, P. H. Emmett and E. Teller, *J. Amer. Chem. Soc.* **60**, 309(1938).
96. S. Brunauer, P. H. Emmett and E. Teller, *J. Amer. Soc.*, **60**, 309(1938).
97. Deutsche Normen, DIN 66131, Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Feststoffen durch Gasadsorption nach, Brunauer, Emmett and Teller (BET) (1973).
98. Norme Francaise. Determination de l'aire massique (surface spécifique) des poudres par adsorption de gas. 11-621. (1975).
99. P. H. Emmett and S. Brunauer, *J. Amer. Soc.*, **59**, 1553(1937).
100. E. P. Barrett, L. G. Joyner and P. P. Halenda., *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 373(1951).
101. Y. Amenomiya and R. J. Cvetanovic, *J. Phys. Chem.*, **67**, 144(1963).
102. G. Ehrlich, *Adv. Catal.*, **14**: 256(1963).
103. R. J. Cvetanovic and Y. Amenomiya, *Adv. Catal.*, **17**, 67(1967).
104. Y. Amenomiya, *Chem. Tech.*, **6**: 21(1972).
105. R. J. Cvetanovic and Y. Amenomiya, *Adv. Catal.*, **17**, 103(1967).
106. R. J. Cvetanovic and Y. Amenomiya, *Catal. Rev.*, **6**: 21(1972).
107. C. Morterra, G. Cerrato and V. Bolis, *Catal. Today*, **17**, 505(1993).
108. O. Saur, M. Bensitel, A. B. Mohammed Saad, J.C. Lavalley, C. P. Tripp and B. A. Moorow, *J. Catal.*, **99**, 104(1986).
109. M. Bensitel, O. Saur, J. C. Lavalley and B. A. Morrow, *Mater Chem. Phys.*, **19**, 47(1988).
110. T. Yamaguchi, T. Jin and K. Tanabe, *J. Phys. Chem.*, **90**, 3148(1986).
111. T. Jin, T., Yamaguchi and K. Tanabe, *J. Phys. Chem.*, **90**, 4794(1986).
112. K. Nakamoto, "Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds", J. Wiley, New York, 4th edn., p. 249, 1986.
113. K. Arata., *Appl. Catal. A: General* **146**, 3 (1996).
114. L. J. Bellamy, "The infrared spectra of complex molecules, Chapman and Hall, London, 3rd edn., 1975, vol. 1, ch. 22.
115. C. Morterra, G. Cerrato, F. pinna and M. Signoreto., *J. Catal.* **157**, 109(1995).
116. T. Tatsumi, H. Matsubishi and K. Arata., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **69**, 1191(1996).

APÉNDICE A
CÁLCULO DE LAS CANTIDADES NECESARIAS PARA LA
PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS

La preparación de óxidos mixtos $ZrO_2-Al_2O_3$ sulfatados involucra las siguientes reacciones:



Las cantidades de cada sustancia se calcularon según lo siguiente:

- Preparar 5g de óxido mixto.
- Controlar la relación molar $ZrO_2-Al_2O_3$.

Lo anterior se puede expresar como sigue:

$$mAl_2O_3 + mZrO_2 = 5 \quad (3)$$

$$X_{ZrO_2} \cdot nAl_2O_3 - X_{Al_2O_3} \cdot nZrO_2 = 0 \quad (4)$$

donde

$$X_{ZrO_2} = \frac{n_{ZrO_2}}{n_{ZrO_2} + n_{Al_2O_3}} \quad (5)$$

$$\text{con} \quad PM = \frac{m}{n} \quad (6)$$

La ecuación 4 queda:

$$\frac{m_{Al_2O_3} \cdot X_{ZrO_2}}{PM_{Al_2O_3}} - \frac{m_{ZrO_2} \cdot X_{Al_2O_3}}{PM_{ZrO_2}} = 0 \quad (7)$$

Dada una relación molar $ZrO_2-Al_2O_3$, se necesita resolver el sistema de ecuaciones formado por 3 y 7, donde las incógnitas son las masas de alúmina y zirconia.

Tomando en cuenta la estequiometría de las reacciones 1 y 2, y la pureza de los reactivos:

propóxido de zirconio líquido (PZ), 70% en volumen, $r = 1.058 \text{ g/ml}$. $PM = 327.58 \text{ g/gmol}$.

moles:

$$n_{ZrO_2} \cdot \left(\frac{1 \text{ mol } Zr(OH)_4}{1 \text{ mol } ZrO_2} \right) \cdot \left(\frac{1 \text{ mol } PZ}{1 \text{ mol } Zr(OH)_4} \right) = n_{PZ}$$

masa:

$$n_{PZ} \cdot (PM_{PZ}) = m_{PZ}$$

volumen:

$$m_{PZ} \cdot \rho_{PZ} = V_{PZ}$$

iso-propóxido de aluminio sólido (IPA), 98% en peso, $PM = 204.25 \text{ g/gmol}$.

moles:

$$n_{Al_2O_3} \cdot \left(\frac{2 \text{ mol } Al(OH)_3}{1 \text{ mol } Al_2O_3} \right) \cdot \left(\frac{2 \text{ mol } IPA}{2 \text{ mol } Al(OH)_3} \right) = n_{IPA}$$

masa:

$$n_{IPA} \cdot PM_{IPA} \cdot \left(\frac{1}{0.98} \right) = m_{IPA}$$

Los resultados se resumen en la siguiente tabla:

Cantidades necesarias para preparar 5g de óxido mixto (Sol-gel).

R	% SO_4^{2-}	IPA g	PZ ml	H_2SO_4 concentrado ml
1.00	5	0	16.2	0.11
1.00	10	0	16.2	0.22
1.00	20	0	16.2	0.5
0.90	5	1.5266	14.58	0.106
0.90	10	1.5266	14.58	0.22
0.90	20	1.5266	14.58	0.50
0.80	5	3.053	12.96	0.11
0.80	10	3.053	12.96	0.22
0.80	20	3.053	12.96	0.50

En la siguiente tabla se presentan las equivalencias de la notación utilizada en este trabajo a fracciones mol:

R*	SO ₄ ²⁻ (% mol)	fracción mol de ZrO ₂	fracción mol de Al ₂ O ₃	fracción mol de SO ₄ ²⁻
1.0	0	1	0	0
	5	0.95	0	0.05
	10	0.90	0	0.10
	20	0.80	0	0.80
0.9	0	0.9	0.1	0
	5	0.86	0.092	0.048
	10	0.82	0.09	0.09
	20	0.75	0.08	0.17
0.8	0	0.8	0.2	0
	5	0.762	0.19	0.048
	10	0.73	0.18	0.09
	20	0.67	0.16	0.17

$$* R = \frac{ZrO_2}{ZrO_2 + Al_2O_3}$$

APÉNDICE B

Tarjetas del Joint Committee of Powder Diffraction Standards
(J.C.P.D.S) de ZrO_2 .

IrO 2	d Å	Int.	h	k	l
Zirconium Oxide	2.96	100	1	1	1
	2.60	18	0	0	2
	2.54	25	2	0	0
	2.12	6	1	1	2
	1.83	65	2	0	2
Rad: CuKα Lambda: 1.5405 Filter: Ni d-sp:	1.81	35	2	2	0
Cutoff:	1.71	2	2	2	1
Int: Diffractometer	1.575	25	1	1	3
Ref: U.S. Bureau of Mines, Open File Report	1.547	45	3	1	1
	1.493	12	2	2	2
Sys: Tetragonal					
a: 5.12 b: S.G.: P-4m2 (115)					
A: B: c: 5.25 A: C: 1.0254					
Ref: Ibid. C: I: (4) mp:	1.377	2	3	1	2
	1.363	2	3	2	1
	1.312	4	0	0	4
	1.281	8	4	0	0
	1.233	2	1	1	4
Dr: 5.947 Dm: SS/FOM: F23=3(.152,59)					
ea: nwB: ey: Sign: 2V:	1.204	2	3	3	0
Ref:	1.190	12	3	1	3
	1.179	8	3	3	1
Pattern at 1020 C. CAS no.: 1314-23-4. PSC: tP12. Mwt: 123.22. Volume[CD]: 137.63.	1.169	6	2	0	4
	1.161	4			
	1.147	4	4	2	0
	1.064	6	2	2	4
	1.053	10	0	0	5
	1.018	4	3	1	4

Strong lines: 2.96/1 1.83/7 1.55/5 1.81/4 2.54/3 1.58/3 2.60/2 1.49/1

		d Å	Int.	h k l
ZrO ₂				
Zirconium Oxide		5.087	3	0 0 1
		3.698	14	1 1 0
		3.639	10	0 1 1
Baddeleyite, syn		3.165	100	-1 1 1
		2.841	68	1 1 1
Rad: CuKα				
Lambda: 1.540598				
Filter: Mono.				
d-sp: Diff.				
Cutoff: 17.7				
Int: Diffractometer				
I/Cor: 2.6				
Ref: McMurdie, H. et al., Powder Diffraction, 1 275 (1986)				
Sys: Monoclinic				
S.G.: P21/a (14)				
a: 5.3129(4)	b: 5.2125(4)	c: 5.1471(5)	A: 1.0193	C: 0.9875
A:	B: 99.218(8)	C:	Σ: 4	mp:
Ref: Ibid.		2.3340	4	1 2 0
		2.2845	<1	0 1 2
		2.2527	<1	-2 1 1
Dx: 5.82		2.2138	12	-1 1 2
Dm:		2.1919	5	2 0 1
SS/POM: F30=111(.007,37)				
ea:	nwB:	2.1805	5	-1 2 1
ey:	Sign:	2.0203	7	2 1 1
2V:		1.9910	6	-2 0 2
Ref:		1.8593	2	-2 1 2
		1.8481	18	2 2 0
Color: Colorless				
Peak height intensities. The mean temperature of the data collection was 25.5 deg. Sample was obtained from Titanium Alloy Manufacturing Co. (1990) and was heated to 1300 deg. for 48 hours. CAS no.: 1314-23-4. Spectrographic analysis showed that this sample contained less than 0.01% each of Al, Hf and Mg and between 0.1 and 0.01% each of Fe, Si and Ti. Pattern reviewed by Holzer, J., McCarthy, G., North Dakota State Univ., Fargo, ND, USA, ICDD Grant-in-Aid (1990). Agrees well with experimental and calculated patterns. Additional weak reflections [indicated by brackets] were observed. sigma(Iobs)=+/-1. There are a number of polymorphic forms of ZrO2 stable at different temperatures and pressures. The structure of ZrO2 (baddeleyite) was determined by McCullough and Trueblood (1) and confirmed by Smith and Newkirk (2). O2Zr type. Also called: zirconium dioxide. Also called: zirkite. Also called: zirconia. Ag, FP used as internal standards. PSC: mP12. To replace 13-307 and 36-420 and validated by calculated pattern 24-1165. Structure references: (1) McCullough, J.D., Trueblood, K.H., Acta Crystallogr., 12 507 (1959); (2) Smith, D.K., Newkirk, H.W., Acta Crystallogr., 18 983 (1965). Wwt: 123.22. Volume(CD): 140.70.				
		1.8187	22	0 2 2
		1.8038	13	-2 2 1
		1.7830	5	-1 2 2
		1.6937	11	0 0 3
		1.6772	<1	2 2 1

d Å	Int.	h k l	d Å	Int.	h k l	d Å	Int.	h k l
[1.6607]	11	{ 1 2 2 }	1.4262	2	-2 3 1	1.2455	1	-1 1 4
1.6571	11	3 1 0	1.4201	6	0 2 3	1.2321	<1	3 3 0
1.6524	9	-3 1 1	1.4165	4	-1 3 2	1.2230	<1	4 0 1
1.6439	6	0 3 1	1.3615	1	2 3 1	1.2127	1	0 3 3
1.6100	7	-1 1 3	1.3494	<1	3 2 1			
1.5924	4	-1 3 1	1.3398	<1	-3 2 2			
1.5822	3	-2 2 2	1.3253	2	-2 2 3			
1.5459	8	1 3 1	1.3217	4	-4 0 1			
1.5393	7	-2 0 3	1.3113	1	4 0 0			
1.5095	5	3 1 1	1.3089	1	-2 3 2			
1.4960	5	-3 1 2	1.3035	<1	0 4 0			
1.4777	8	1 1 3	1.3005	<1	3 1 2			
1.4520	1	3 2 0	1.2862	<1	-3 1 3			
1.4486	2	2 3 0	1.2700	2	0 0 4			
1.4343	<1	0 3 2	1.2647	4	1 4 0			

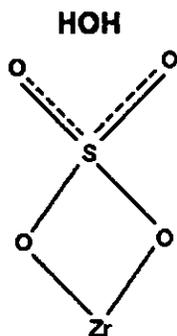
Strong lines: 3.16/1 2.84/7 1.82/2 2.62/2 1.85/2 3.70/1 2.54/1 1.80/1

				d Å	Int.	h k l
ZrO 2				2.93	100	1 1 1
Zirconium Oxide				2.55	25	2 0 0
				1.801	50	2 2 0
				1.534	20	3 1 1
				1.471	5	2 2 2
Rad: CuKα	Lambda: 1.5418	Filter: Ni	d-sp:	1.270	5	4 0 0
Cutoff:	Int: Diffractometer	I/Icor:		1.167	5	3 3 1
Ref: Katz, J. Am. Ceram. Soc., 54 531 (1971)				1.135	5	4 2 0
Sys: Cubic	S.G.: Fm $\bar{3}$ m (225)			1.038	1	4 2 2
a: 5.09	b:	c:	λ:	[0.9796]	1	5 1 1
A:	B:	C:	β: 4	[0.8998]	1	4 4 0
Ref: Ibid.			mp:	[0.8604]	1	5 3 1
				[0.8048]	1	6 2 0
Dx: 6.206	Dw:	SS/POM: F13=12(.075,14)				
ea:	nwB:	ey:	Sign:	2V:		
Ref:						
Unit cell data: Dweez and Odell, J. Am. Ceram. Soc., 33 274 (1950). Electron microscopy study of epitaxially grown thin film of ZrO ₂ [R.A. Ploc, Proc. 7th Am. Meeting of Microsc. Soc. Canada, Vol. VII, 34 (1980)] give a=5.135(5). CaF ₂ type. PSC: cF12. To replace 14-534 and 7-337. Mwt: 123.22. Volume[CD]: 131.87.						

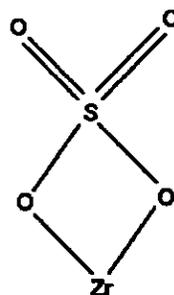
Strong lines: 2.93/1 1.80/5 2.55/3 1.53/2 1.47/1 1.27/1 1.17/1 1.14/1

APÉNDICE C

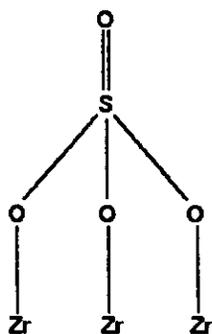
Estructuras propuestas para el ion sulfato en la zirconia sulfatada.



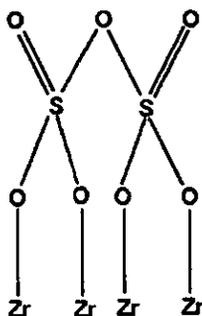
(a) Estructura hidratada de Tanabe



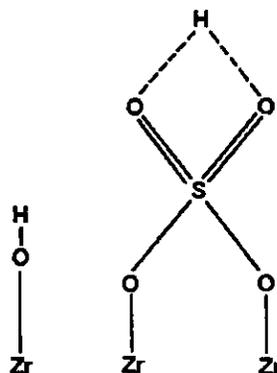
(b) Estructura deshidratada de Tanabe



(c) Estructura de Lavalley



(d) Estructura S_2O_7 Lavalley



(e) Estructura Hidratada de Lavalley

Estructuras propuestas para el ion sulfato en la zirconia sulfatada. (a) y (b) se tomaron de las referencias (19) y (40), (c)-(e) de las referencias (10) y (15).