



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES

ZARAGOZA

**SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y APLICACIONES
POTENCIALES EN CATÁLISIS DE MATERIALES
HÍBRIDOS METÁLICO-ORGÁNICO-INORGÁNICO
A PARTIR DEL PROCESO SOL-GEL**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA:

REYES NERI HÉCTOR ISMAEL



MÉXICO, DF.

2011



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES

ZARAGOZA

CARRERA DE INGENIERÍA QUÍMICA

OFICIO: FESZ/JCIQ/ 101/11

ASUNTO: Asignación de Jurado

Alumno (a): REYES NERI HÉCTOR ISMAEL

PRESENTE

En respuesta a su solicitud de asignación de jurado, la jefatura a mi cargo, ha propuesto a los siguientes sinodales:

PRESIDENTE	I. Q. FRANCISCO JAVIER MANDUJANO ORTIZ
VOCAL	DR. ROBERTO MENDOZA SERNA
SECRETARIO	I. Q. TOMÁS VARGAS RAMÍREZ
SUPLENTE	FIS. CARLOS JAVIER MARTÍNEZ GÓMEZ
SUPLENTE	QUIM. MARTHA ORTIZ ROJAS

Sin más por el momento, reciba un cordial saludo.

ATENTAMENTE
"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"
México D.F., a 4 de abril de 2011

JEFE DE CARRERA

DR. ROBERTO MENDOZA SERNA



ÍNDICE

Resumen.....	1
Planteamiento del problema.....	2
Capítulo 1. Generalidades del proceso Sol-Gel.....	3
1.1 Etapas del proceso Sol-Gel.....	4
1.1.1 Reacciones del proceso Sol-Gel.....	7
1.2 Características de los materiales por Sol-Gel.....	7
1.2.1 Materiales inorgánicos (materiales cerámicos).....	7
1.2.2 Materiales híbridos (orgánico-inorgánico).....	8
1.2.2.1 Clasificación de los materiales híbridos.....	10
1.2.2.1.1 La clasificación de Sánchez.....	10
1.2.2.1.2 La clasificación de Novak.....	10
1.3 Usos y aplicaciones.....	11
1.4 Ventajas y desventajas.....	12
1.5 Catalizadores por Sol-Gel.....	13
Capítulo 2. Catalizadores y membranas.....	14
2.1 Catalizadores.....	14
2.1.1 Componentes que constituyen a un catalizador.....	15
2.1.2 Tipos de catalizadores.....	16
2.1.3 Características de los catalizadores.....	17
2.1.3.1 Catálisis homogénea y heterogénea.....	18
2.1.4 Método de impregnación.....	19
2.1.5 Usos y aplicaciones.....	20
2.1.6 Ventajas y desventajas.....	21
2.2 Catalizadores soportados.....	22
2.2.1 Elección de soportes.....	22
2.2.2 Catalizadores de cobre.....	24
2.3 Membranas.....	24
2.3.1 Características de las membranas.....	25
2.3.2 Clasificación de las membranas.....	26
2.3.3 Importancia de las membranas.....	27
2.4 Membrana híbrida.....	27
2.5 Membranas reactivas.....	28
2.5.1 Reactores de membrana.....	28

Capítulo 3. Catalizadores y soportes catalíticos.....	29
3.1 Aportaciones de la sílice.....	29
3.2 Aportaciones del ZrO ₂	30
3.3 Aportaciones del TiO ₂	30
3.4 Aportaciones de los óxidos mixtos de SiO ₂ -ZrO ₂	31
3.5 Aportaciones de los óxidos mixtos de SiO ₂ -TiO ₂	32
Capítulo 4. Síntesis de los catalizadores híbridos metálico-orgánico-inorgánico.	33
4.1 Sistema de reacción para la síntesis de materiales por Sol-Gel.....	33
4.2 Elección del catalizador.....	34
4.3 Síntesis del catalizador híbrido de Cu-orgánico-SiO ₂ -ZrO ₂	34
4.4 Síntesis del catalizador híbrido de Cu-orgánico-SiO ₂ -TiO ₂	35
4.5 Desarrollo de síntesis para los catalizadores híbrido-metálico.....	35
4.5.1 Condiciones ambientales.....	36
4.5.2 Temperatura de 70°C.....	36
4.5.3 Sistema de ultrasonido.....	36
Capítulo 5. Caracterización de los catalizadores híbridos metálico-orgánico-inorgánico.....	37
5.1 Espectroscopia Ultravioleta Visible (UV-Vis).....	37
5.2 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR).....	41
Capítulo 6. Aplicaciones potenciales de los catalizadores híbridos de cobre.....	43
Capítulo 7. Requerimientos de la tesis.....	44
7.1 Objetivo.....	44
7.2 Hipótesis.....	44
7.3 Justificación.....	44
7.4 Alcance.....	45
Capítulo 8. Síntesis de los catalizadores híbridos experimental.....	46
8.1 Síntesis del catalizador híbrido de Cu-orgánico-SiO ₂ -ZrO ₂	46
8.1.1 Preparación por Sol Stock de Cu-orgánico-SiO ₂ -ZrO ₂ al 1%, 3% y 5% en peso de Cobre.....	46
8.2 Síntesis del catalizador híbrido de Cu-orgánico-SiO ₂ -ZrO ₂ al 1% en peso.....	47
8.2.1 Síntesis del sol híbrido de cobre al 1% en peso.....	47
8.2.2 Gelación del sol híbrido de cobre al 1% en peso.....	48

8.3 Síntesis del catalizador híbrido de Cu-orgánico-SiO ₂ -ZrO ₂ al 3% en peso.....	49
8.3.1 Síntesis del sol híbrido de cobre al 3% en peso.....	49
8.3.2 Gelación del sol híbrido de cobre al 3% en peso.....	49
8.4 Síntesis del catalizador híbrido de Cu-orgánico-SiO ₂ -ZrO ₂ al 5% en peso.....	50
8.4.1 Síntesis del sol híbrido de cobre al 5% en peso.....	50
8.4.2 Gelación del sol híbrido de cobre al 5% en peso.....	50
8.5 Secado y trituración de las muestras geladas de Cu-orgánico-SiO ₂ -ZrO ₂ a la temperatura de 70°C.....	52
8.6 Síntesis del catalizador híbrido de Cu-orgánico-SiO ₂ -TiO ₂	54
8.6.1 Preparación por Sol Stock de Cu-orgánico-SiO ₂ -TiO ₂ al 1%, 3% y 5% en peso de Cobre.....	54
8.7 Síntesis del catalizador híbrido de Cu-orgánico-SiO ₂ -TiO ₂ al 1% en peso.....	54
8.7.1 Síntesis del sol híbrido de cobre al 1% en peso.....	54
8.7.2 Gelación del sol híbrido de cobre al 1% en peso.....	55
8.8 Síntesis del catalizador híbrido de Cu-orgánico-SiO ₂ -TiO ₂ al 3% en peso.....	56
8.8.1 Síntesis del sol híbrido de cobre al 3% en peso.....	56
8.8.2 Gelación del sol híbrido de cobre al 3% en peso.....	56
8.9 Síntesis del catalizador híbrido de Cu-orgánico-SiO ₂ -TiO ₂ al 5% en peso.....	57
8.9.1 Síntesis del sol híbrido de cobre al 5% en peso.....	57
8.9.2 Gelación del sol híbrido de cobre al 5% en peso.....	57
8.10 Secado y trituración de las muestras geladas de Cu-orgánico-SiO ₂ -TiO ₂ a la temperatura de 70°C.....	58

Capítulo 9. Caracterización de los catalizadores híbridos experimental.....	60
9.1 Catalizador híbrido de Cu-orgánico-SiO ₂ -ZrO ₂	60
9.1.1 Caracterización por Espectroscopia UV-Vis.....	60
9.1.1.1 Sol de Cu-orgánico-SiO ₂ -ZrO ₂ al 1% en peso de cobre.....	61
9.1.1.2 Sol de Cu-orgánico-SiO ₂ -ZrO ₂ al 3% en peso de cobre.....	65
9.1.1.3 Sol de Cu-orgánico-SiO ₂ -ZrO ₂ al 5% en peso de cobre.....	69
9.1.2 Caracterización por Espectroscopia FTIR.....	75
9.2 Catalizador híbrido de Cu-orgánico-SiO ₂ -TiO ₂	85
9.2.1 Caracterización por Espectroscopia UV-Vis.....	85
9.2.1.1 Sol de Cu-orgánico-SiO ₂ -TiO ₂ al 1% en peso de cobre.....	86
9.2.1.2 Sol de Cu-orgánico-SiO ₂ -TiO ₂ al 3% en peso de cobre.....	90
9.2.1.3 Sol de Cu-orgánico-SiO ₂ -TiO ₂ al 5% en peso de cobre.....	93
9.2.2 Caracterización por Espectroscopia FTIR.....	96
Capítulo 10. Resultados.....	109
Capítulo 11. Conclusiones.....	110
Referencias.....	111

Resumen

El proceso Sol-Gel es una aplicación de gran interés por las ventajas que presenta puesto que se encarga de sintetizar nuevos materiales con alta pureza y homogeneidad con respecto a otros métodos.

Para entender en mayor medida la importancia del proceso Sol-Gel, se asigna una parte teórica que funciona como preámbulo para conocer todas las actividades que se realizaron a lo largo de la tesis, así como de medios informativos de la espectroscopia UV-Vis y FTIR.

En la parte experimental se sintetizaron por medio del proceso Sol-Gel dos catalizadores híbridos de Cu-orgánico-SiO₂-ZrO₂ y de Cu-orgánico-SiO₂-TiO₂ que se realizaron con diferentes pesos en cobre al 1%, al 3% y al 5% con respecto al soporte híbrido, con lo cual se obtuvieron un total de seis catalizadores de los cuales se reparten de la siguiente manera: tres para el que contiene titanio y tres para el que contiene zirconio, dividiéndolos a su vez en dos muestras de cada uno para su análisis.

Posteriormente a la síntesis se llevó a cabo la caracterización de los materiales híbridos que se realiza de la siguiente manera:

Con los soles a diferentes temperaturas se estudian los tiempos de gelación y la espectroscopia UV-Vis y FTIR; con los geles y los polvos solamente se realiza la espectroscopia FTIR.

Todas las pruebas de caracterización sirven para reconocer si el material se forma de acuerdo a lo establecido indicando su calidad de preparación y con ello evaluar la importancia del proceso Sol-Gel.

Estos catalizadores con componente metálico-orgánico-inorgánico permiten resolver problemáticas ambientales, reacciones de particular interés y de separación gas-agua, con lo que se obtiene un material capaz de solucionar más de una opción optimizando sus propiedades cuando permanecen en conjunto a diferencia si lo están por separado.

Planteamiento del problema

En la actualidad, el uso de los catalizadores se ha convertido en parte esencial de las reacciones químicas existiendo una gran variedad dentro del mercado, aunque desafortunadamente, aún no se tiene la posibilidad de tener un catalizador capaz de resolver distintas problemáticas ambientales y de separación gas-agua.

Dentro de los problemas ambientales tenemos los gases de chimenea como son: los SO_x, los NO_x y especialmente, el gas de efecto invernadero como lo es el CO₂ que han sido causantes del calentamiento global.

Para el proceso de separación gas-agua el cual es muy utilizado en las industrias, es importante contar con un catalizador con características híbridas lo que nos permite darle propiedades hidrofóbicas.

Para satisfacer éstas dos problemáticas se realizará la síntesis de un catalizador metálico-orgánico-inorgánico a partir del proceso Sol-Gel, ya que brinda grandes ventajas de operación lo que ocasiona una alta pureza y homogeneidad del material.

Capítulo 1. Generalidades del proceso Sol-Gel

El proceso Sol-Gel es una ruta de impregnación química para la síntesis de dispersiones coloidales de material inorgánico y material híbrido orgánico-inorgánico, en particular óxidos e híbridos basados en óxidos. De tales dispersiones coloidales se hacen polvos, fibras, películas delgadas y monolitos que pueden ser fácilmente preparados. El Sol-Gel ofrece muchas ventajas, incluyendo que el proceso utilice bajas temperaturas y homogeneidad a nivel molecular; en particular es útil para preparar óxidos complicados de metal, materiales híbridos orgánico-inorgánico sensibles a la temperatura [1].

El Sol-Gel es el nombre dado a un gran número de procesos para la elaboración de sólidos que involucran una suspensión coloidal o Sol, el cual es transformado a Gel. Básicamente es la formación de redes inorgánicas originadas por reacciones químicas [2].

Brinker y Scherer han definido al Sol-Gel como *“la obtención de materiales cerámicos por medio de la preparación de un sol, la gelación del sol y la eliminación del solvente”* [3].

Un **coloide** es una suspensión en la que la fase dispersa tiene tamaños entre 1 y 1000 nm. Bajo estas condiciones la fuerza de gravedad es despreciable y las interacciones entre las partículas están afectadas por fuerzas de van der Waals, además de cargas en la superficie.

La fase dispersa es tan pequeña que llega a mostrar movimiento Browniano (generado por el movimiento impartido por las colisiones de las moléculas suspendidas).

Una solución o **sol** es una suspensión coloidal de partículas sólidas en un líquido.

Un **gel** consiste en una red sólida continua rodeada por una fase líquida continua. La red resulta de la desestabilización de un sol por reducción de la fuerza de repulsión entre sus partículas o por la eliminación de una barrera estérica. También se puede formar por el entrecruzamiento de cúmulos poliméricos.

Los geles presentan transformaciones en el sentido de aumentar la densidad de su estructura, en base a la movilidad adquirida por la elevación de la temperatura o por la presencia de solventes. La densidad de la estructura de los geles aumenta con la temperatura, formando nuevos entrecruzamientos. Cuando se somete un gel a temperaturas elevadas, se sinteriza al eliminarse la interfase sólido-vapor. El conjunto de procesos disminuyen la energía libre del gel, en forma espontánea [4].

El procedimiento Sol-Gel es uno de los métodos de síntesis de materiales que presenta gran interés en la actualidad. El sol puede producirse a partir de una sal inorgánica o un precursor molecular, esencialmente alcóxidos metálicos. En el seno del sistema se forma una red molecular debido a reacciones de condensación de especies hidrolizadas, y la microestructura que se conforma depende fuertemente de las condiciones experimentales. La hidrólisis del precursor molecular, su reacción con el agua, usualmente se realiza en presencia de un catalizador ácido o básico el cual permite un control de la velocidad y extensión de la reacción de hidrólisis. Diferentes ácidos han sido usados: HCl, HNO₃ o CH₃COOH. El mayor problema que se presenta, en la obtención de cerámicos multicomponentes, es la conformación de un gel homogéneo debido a que las velocidades de hidrólisis y condensación de los alcóxidos metálicos correspondientes a los cationes de interés pueden ser diferentes [5].

1.1 Etapas del proceso Sol-Gel

El proceso Sol-Gel comprende una serie de etapas, cada una de las cuales será determinante en las características finales del sólido amorfo obtenido; dichas etapas son:

- 1) Hidrólisis y policondensación
- 2) Gelación
- 3) Añejamiento
- 4) Secado y calcinación

1) Hidrólisis y policondensación

En esta etapa los reactivos se hidrolizan y condensan para formar el gel. La hidrólisis ocurre cuando el alcóxido y el agua se mezclan utilizando como solvente un alcohol, obteniéndose como producto secundario el alcohol correspondiente al grupo alquil del alcóxido. Se obtendrán diferentes tipos de intermediarios que finalmente se transforman en geles con una considerable cantidad de agua en su estructura.

Las reacciones ocurren casi simultáneamente y generalmente no se completan.

Las variables que influyen sobre estas reacciones son:

- a) Temperatura
- b) Naturaleza y concentración del electrolito (ácido o base usada como catalizador para las reacciones)
- c) Naturaleza del solvente
- d) Tipo de precursor alcóxido

La cantidad de agua adicionada es importante. Si ésta es grande, la hidrólisis tiende a completarse y la polimerización vendrá en forma desordenada produciéndose polímeros ramificados que dan como resultado la disminución del área superficial. Sin embargo, para cantidades pequeñas de agua habrá varios grupos -OR del alcóxido que no son reemplazados por grupos OH provocando que se forme un polímero lineal de mayor área superficial.

Según sean las características del sólido que se desea obtener, se utilizan diferentes catalizadores ácidos o básicos tales como HCl, HNO₃, CH₃COOH, NH₄OH, etc.

En la reacción de condensación, reaccionan los grupos alcoxi (-M-OR) con los grupos hidroxilo (-M-OH) para formar metal-oxanos y ésta determina la estructura primaria de los geles y sus propiedades.

2) Gelación

El punto de gelación es fácil de observar cualitativamente pero es difícil de medir analíticamente.

En esta etapa las partículas del sol crecen y chocan, está ocurriendo la condensación, y se forman macropartículas. El sol se convierte en gel cuando es capaz de soportar un esfuerzo elástico, a este punto se le conoce como punto de gelación. El sol cambia de ser un fluido viscoso a un gel elástico.

3) Añejamiento

Cuando un gel todavía mantiene líquido en sus poros, su estructura y propiedades continúan cambiando después del punto de gelación. A este proceso se le llama añejamiento.

Durante la etapa de añejamiento pueden ocurrir simultánea o separadamente: policondensación, sinéresis (contracción espontánea del gel como resultado de la expulsión de líquido de sus poros, esto se atribuye a la formación de nuevos enlaces por reacciones de condensación), decrecimiento irreversible del área superficial por procesos de disolución y reprecipitación, y cambios de fase.

Durante el añejamiento hay cambio en propiedades texturales del gel tales como: tamaño de poro, porosidad y área superficial.

4) Secado y calcinación

Los fenómenos que ocurren durante el secado y calcinación son: evaporación del solvente, evaporación de agua, desaparición de residuos orgánicos, deshidroxilación y cambios estructurales y microestructurales.

Durante el secado se presenta una contracción considerable de la red hasta formar un gel de mayor resistencia, que se transformará en un sólido poroso.

Un gel se define como seco, cuando toda el agua físicamente adsorbida es eliminada completamente.

El proceso de secado, en general, se lleva a cabo a temperaturas de 100-180°C, posteriormente el tratamiento térmico a temperaturas arriba de 200 °C hace que el gel se haga más denso hasta llegar a formar un vidrio, el cual ha perdido las impurezas y residuos orgánicos que pudiera contener después del secado.

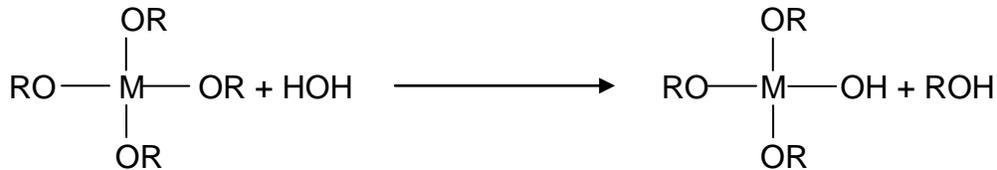
La calcinación dará al óxido una estructura bien determinada y una adecuada resistencia mecánica [6].

1.1.1 Reacciones del proceso Sol-Gel

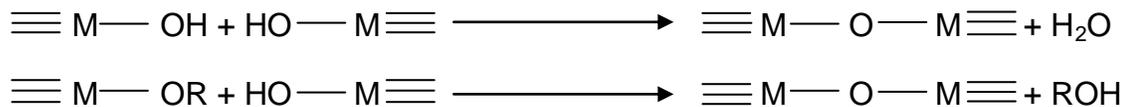
Precursor

$M(OR)_m$ donde M: metal correspondiente al alcóxido
m: valencia
R: alquil (CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 , etc.)

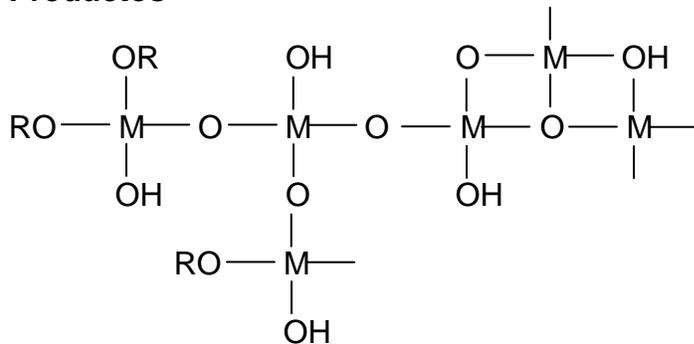
Hidrólisis



Condensación



Productos



Esquema 1. Reacciones que ocurren durante la síntesis del método Sol-Gel.

1.2 Características de los materiales por Sol-Gel

1.2.1 Materiales inorgánicos (materiales cerámicos)

El método Sol-Gel es el más empleado dada su capacidad para controlar las propiedades texturales y de superficie de los óxidos compuestos. El cual se basa en reacciones de hidrólisis y policondensación de un alcóxido de un metal, para producir óxidos puros y homogéneos [7].

Por medio de este proceso pueden producirse a bajas temperaturas, óxidos inorgánicos homogéneos con propiedades deseables de resistencia, transparencia óptica, durabilidad química, porosidad diseñada y resistencia térmica, en contraste con las elevadas temperaturas de fusión requeridas en la producción de vidrios inorgánicos convencionales. Muchas aplicaciones de estos materiales incluyen, películas protectoras y porosas, capas ópticas, capas dieléctricas y electrónicas, superconductores [8], semiconductores [9], refuerzo de fibras, biomateriales [10,11] y catalizadores.

Por este método, se pueden obtener nuevos materiales que por otros métodos de fabricación son muy difíciles de obtener, como por ejemplo, óxidos mixtos ($\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$, $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$, etc.); además de poder introducir impurezas con iones de cualquier elemento de la tabla periódica.

1.2.2 Materiales híbridos (orgánico-inorgánico)

Desde hace varios años el método Sol-Gel también se está utilizando para sintetizar materiales híbridos orgánico-inorgánicos. Las reacciones involucradas en esta síntesis son las mismas que las que rigen el proceso Sol-Gel para la obtención de materiales inorgánicos puros.

En este sentido, la obtención de materiales híbridos se lleva a cabo incorporando polímeros orgánicos en la propia red inorgánica. Los materiales así obtenidos se les conoce con el nombre de Ormosiles, Ceramers o Polycerams. La característica más importante de estos materiales híbridos se basa en que las moléculas orgánicas deben estar lo más disperso posible en todo el material, consiguiéndose así una distribución homogénea a nivel molecular [12].

Cuando la red inorgánica es de sílice, los materiales híbridos obtenidos se les denominan ORMOSILES (ORganically MODified SILicates). Los ORMOSILES son compuestos inorgánico-orgánicos a nivel manométrico molecular. La estructura inorgánica se sintetiza mediante la técnica Sol-Gel a partir de precursores moleculares inorgánicos, y los compuestos orgánicos son introducidos en los geles mezclándolos con los alcóxidos metálicos (fuente de material inorgánico) en un solvente común, o bien impregnando el gel con el compuesto orgánico.

El desarrollo de los materiales híbridos orgánico-inorgánico está basado fundamentalmente en la incorporación de especies oligoméricas y poliméricas con grupos funcionales apropiados en una red inorgánica constituida fundamentalmente de enlaces Si-O-Si. Dado que, la dispersión de sílice a nivel molecular es imposible, es necesaria la utilización de precursores (tetraalcoxisilanos) que generen "in situ" la red inorgánica mediante reacciones de hidrólisis y policondensación dentro de polímeros orgánicos solubles [13].

Las materias primas que se utilizan de forma fundamental para la obtención de materiales híbridos son los alcóxidos de silicio, en los que alguno de los radicales está substituidos por uno no hidrolizable. El alcóxido más utilizado es el TEOS (tetraetil ortosilicato), ya que posee una velocidad de hidrólisis que puede ser controlada, a la vez que permite su copolimerización con otros alcóxidos alquil substituidos de silicio [12].

La incorporación de moléculas o polímeros orgánicos en una red inorgánica por el proceso Sol-Gel está influenciada por una serie de factores tales como: impedimentos estéricos, reactividad del alcóxido precursor, reactividad del grupo orgánico, reducción de conexión de la red, comportamiento en la densificación, etc. Además de estos factores, los oligómeros pueden ser hidrofóbicos así como hidrofílicos de acuerdo al número de grupos -OH que presenten, por lo tanto, es de gran importancia que se produzca la unión de los grupos orgánicos a la red inorgánica en los primeros momentos de la policondensación, para así evitar fenómenos de separación de fases debido a diferencias hidrofílicas de las dos redes [13].

Muchos trabajos han demostrado que es posible utilizar polímeros orgánicos para la obtención de materiales híbridos. Para ello se debe poseer un polímero cuyas terminaciones sean grupos silanol. De esta forma estos polímeros pueden reaccionar no solo con el TEOS hidrolizado (con los grupos Si-OH), sino también con los grupos hidroxilo de otros alcóxidos tales como los de titanio, aluminio, zirconio, etc. [12].

La morfología del gel resultante está determinada por la velocidad del proceso de separación de fases para formar el gel, el cual depende de la solubilidad de los constituyentes y la velocidad de polimerización de la sílice.

El control de las variables: temperatura, concentración de orgánicos, peso molecular de los polímeros, concentración del solvente, son una serie de factores a tener en cuenta en la formación de materiales híbridos [13].

1.2.2.1 Clasificación de los materiales híbridos

1.2.2.1.1 La clasificación de Sánchez et al. [14-16]

Esta clasificación divide a los materiales híbridos en dos tipos únicamente. La clase I corresponde a sistemas híbridos en los cuales, las moléculas orgánicas, oligómeros o polímeros orgánicos de bajo peso molecular simplemente quedan atrapados o incrustados en las matrices inorgánicas durante la hidrólisis y condensación o impregnados dentro de los poros de la matriz dando como resultado mezclas amorfas. Su microestructura y la distribución de los componentes orgánicos e inorgánicos está gobernada principalmente por interacciones débiles como las fuerzas de Van der Waals, puentes de hidrógeno e interacciones hidrófilicas-hidrofóbicas. La clase II corresponde a híbridos orgánicos-inorgánicos donde tanto el componente orgánico como el inorgánico se encuentran unidos a través de fuertes enlaces de naturaleza covalente y/o iónica.

1.2.2.1.2 La clasificación de Novak [15]

Novak reporta una clasificación para estos materiales basada en sus propiedades estructurales, macromoleculares y en la conectividad de sus fases. Las mezclas de estos materiales se han dividido en cinco clases o tipos de acuerdo a la tabla No.1 Este esquema de clasificación es muy generalizado, pudieran haber materiales los cuales se encuentren entre estas categorías. Más aún dentro de cualquier clase simple podrán variar frecuentemente las morfologías y estructuras de los materiales incluidos y por lo tanto sus propiedades variarán.

Tabla 1. Clasificación de materiales híbridos según Novak [15].

Tipo I	Polímeros orgánicos solubles, preformados encajados en una malla inorgánica.
Tipo II	Polímeros orgánicos incrustados, preformados enlazados covalentemente a una malla inorgánica.
Tipo III	Mallas orgánicas-inorgánicas interpenetradas mutuamente.
Tipo IV	Mallas interpenetradas mutuamente con enlaces covalentes entre las fases orgánica e inorgánica.
Tipo V	Mezclas de materiales Sol-Gel, sin encogimiento.

1.3 Usos y aplicaciones

Las aplicaciones del proceso Sol-Gel aún continúan en estudio lo que permite ampliar y descubrir nuevos materiales. El uso del Sol-Gel ha sido ampliamente usado en recubrimientos antireflectores de dispositivos, en recubrimientos ópticos o infrarrojos, recubrimientos eléctricamente conductivos y recubrimientos que protegen en contra de raspaduras, oxidación y erosión en todos los materiales. Buscando en el campo de nuevas fibras cerámicas y principalmente en la aplicación de materiales complejos están en proceso lo que ciertamente darán como resultado la producción de materiales muy interesantes. Cabe resaltar el éxito encontrado experimentalmente en cerámica de granos finos con propiedades ferroeléctricas, piezoeléctricas, ópticas u electro-ópticas, este éxito es debido a la viabilidad de mejores polvos cerámicos ultrafinos de un nuevo tipo [17].

En la última década, la química del proceso y los mecanismos físicos involucrados en las etapas de formación de los geles (hidrólisis y polimerización), ha sido estudiada con intensidad para lograr avances tecnológicos que ponen a la vanguardia este método, en el mundo de la nanotecnología.

El proceso Sol-Gel se aplica para la síntesis de vidrio y materiales cerámicos y recientemente se ha aplicado en la preparación de materiales con propiedades catalíticas [18].

Principalmente ha sido usado para obtener nuevas composiciones de vidrios y cristales, sistemas cerámicos, fibras ópticas, películas delgadas y biomateriales para nanomedicina.

Las características ofrecidas por el proceso Sol-Gel permiten la introducción de moléculas orgánicas en una red inorgánica. Los componentes inorgánicos y orgánicos se pueden mezclar a escala nanométrica, implícitamente, en cualquier relación que conduzca a los así llamados nanocompuestos híbridos inorgánico-orgánico.

Estos híbridos son extremadamente versátiles en su composición, procesamiento y propiedades ópticas y mecánicas. Por este método se preparan: niobatos de litio, dopado de óxido de estaño SnO_2 , biosensores, etc. [19].

1.4 Ventajas y desventajas

El método Sol-Gel es una alternativa en la preparación de catalizadores o soportes metálicos. Algunas de las ventajas potenciales que presenta este método con respecto a las técnicas tradicionales de síntesis son las siguientes:

1. Mayor homogeneidad y pureza de los materiales obtenidos.
2. Mejor control microestructural de las partículas metálicas.
3. Áreas específicas (BET) altas.
4. Mejor estabilidad térmica de los metales soportados.
5. Distribución de tamaño de poro adecuado.
6. Facilidad en la adición de elementos en los materiales.
7. La obtención de estructuras inorgánicas pueden ser generadas en la solución.
8. Un excelente grado de control en la hidroxilación del soporte.

Este proceso, como lo establece Mackenzie [20], presenta ciertas ventajas con respecto a los métodos tradicionales para preparar los mismos materiales antes citados. Dentro de estas ventajas se encuentran las siguientes:

1. Los precursores usados en el proceso Sol-Gel (alcóxidos metálicos) pueden ser purificados fácilmente.
2. Los materiales obtenidos presentan gran homogeneidad y pureza.
3. Se pueden introducir trazas metálicas en la redes del sólido final.
4. Existe la formación de pre-redes inorgánicas en solución.
5. La velocidad de reacción en las propiedades del sólido final pueden ser controladas desde la primera etapa del proceso.
6. Se puede controlar el grado de hidroxilación en la superficie del sólido final.
7. La estructura de los geles obtenidos, puede ser controlada, desde la reacción de hidrólisis mediante la adición de catalizadores ácidos o básicos.

Dentro de las desventajas encontramos:

1. Alto costo de la materia prima.
2. Mayor contracción de los materiales durante el proceso.
3. Residuos hidroxilos.
4. Residuos de carbón.
5. Residuos nocivos de soluciones orgánicas.
6. Mayor tiempo de procesamiento.

1.5 Catalizadores por Sol-Gel

Una de las nuevas rutas químicas para la obtención de materiales catalíticos es el proceso Sol-Gel, el cual ha sido considerado como una tecnología potencialmente útil en la preparación de materiales catalíticos altamente eficiente [21], ya que presenta la ventaja de controlar las propiedades físicas y químicas de los sólidos desde el principio de su preparación, como son área específica (m^2/g), volumen de poro (cm^3/g), tamaño de partícula metálica, dispersión del metal en el soporte, acidez etc.

El procedimiento Sol-Gel para la síntesis de catalizadores metálicos soportados sobre sílice permite obtener altas áreas superficiales con distribución de tamaños de poros alrededor de 4 nm, a través de precursores metalorgánicos que se hidrolizan cuidadosamente con control de pH y temperatura de la reacción de condensación [22].

Cuando existe el fenómeno SMI (support metal interaction) el catalizador adquiere propiedades muy particulares tanto en la actividad catalítica como en la vida útil del mismo.

Capítulo 2. Catalizadores y membranas

Los catalizadores y las membranas son materiales que se procuran durante la síntesis, puesto que de ésta manera obtienen propiedades características que son indispensables para su aplicación, es por ello que el proceso Sol-Gel se ha convertido en el procedimiento adecuado para la elaboración de éstos materiales.

2.1 Catalizadores

El término **catálisis** fue empleado por Berzelius en 1836 para describir el efecto en un sistema reactivo de la presencia de una sustancia capaz de modificar la velocidad de la reacción, sin que dicha sustancia aparezca en la ecuación estequiométrica. La palabra **catálisis** viene de dos palabras griegas: el prefijo *kata* que significa disminución y el verbo *lysis* cuyo significado es romper. Berzelius probablemente utilizó el vocablo catálisis para denotar la ruptura de las fuerzas que inhiben la reacción entre moléculas [23].

Un **catalizador** es una entidad que cambia la velocidad de una reacción química, tomando parte íntimamente en ella, pero sin llegar a ser un producto.

La catálisis puede clasificarse en dos grupos: a) **Catálisis homogénea**; que es cuando en una reacción todas las sustancias, incluyendo el catalizador, están en la misma fase y b) **catálisis heterogénea**: que se presenta cuando el catalizador está constituido por una fase diferente a la de los reactivos, generalmente es un sólido y la reacción se efectúa en la superficie de contacto.

De acuerdo con los conceptos de Langmuir, Hougen y Watson [23], las reacciones que tienen lugar en la superficie de los catalizadores sólidos, transcurren a través de una serie de procesos físicos y químicos que se pueden representar por las siguientes etapas:

1. Difusión de los reactivos a la superficie del catalizador.
2. Adsorción de los reactivos sobre la superficie del catalizador.
3. Reacción de las especies adsorbidas sobre la superficie del catalizador.
4. Desorción de los productos.
5. Difusión de los productos desde la superficie del catalizador.

La **actividad**, la **selectividad** y la **vida** de un catalizador dependen de la naturaleza de la fase activa y del soporte utilizado. Entendemos por actividad a la cantidad de reactante que se transforma bajo determinadas condiciones operacionales (temperatura, presión, velocidad espacial, etc.) al entrar en contacto con el catalizador, y selectividad de un producto como la cantidad obtenida de este producto con relación al total de los productos [23].

2.1.1 Componentes que constituyen a un catalizador

La mayoría de los procesos en catálisis utilizan catalizadores sólidos. Estos sólidos, de composición altamente compleja (en ocasiones llegan a tener 10 o más elementos en su fórmula), pueden ser sin embargo descritos en forma de tres componentes elementales: la fase activa, el soporte y el promotor [24].

La **fase activa**, como su nombre lo indica, es la directamente responsable de la actividad catalítica. Esta fase activa puede ser una sola fase química o un conjunto de ellas, sin embargo, se caracteriza porque ella sola puede llevar a cabo la reacción en las condiciones establecidas. Sin embargo, esta fase activa puede tener un costo muy elevado, como en el caso de los metales nobles (platino, paladio, rodio, etc.) o puede ser muy sensible a la temperatura (caso de los sulfuros de molibdeno y cobalto), por lo cual se requiere de un soporte para dispersarla, estabilizarla y proporcionarle buenas propiedades mecánicas.

El **soporte** es la matriz sobre la cual se deposita la fase activa y el que permite optimizar sus propiedades catalíticas. Este soporte generalmente es poroso y por lo tanto puede presentar un área superficial por gramo elevada. Esto es importante si la reacción química es suficientemente lenta; el soporte también debe tener resistencia mecánica elevada si se usan flujos muy rápidos, o tener resistencia térmica si la reacción es llevada a cabo en altas temperaturas. En algunos casos como en la reformación de gasolinas, el soporte actúa también como una fase activa la cual sumada a la del platino permite el proceso completo de deshidrociclización (transformación de moléculas lineales de bajo octanaje como el hexano o el heptano en moléculas cíclicas aromáticas como el benceno o el tolueno).

El **promotor** es aquella sustancia que incorporada a la fase activa o al soporte en pequeñas proporciones, permite mejorar las características de un catalizador en cualquiera de sus funciones de actividad, selectividad o estabilidad. Se conocen dos tipos de promotores: *texturales* los que contribuyen a dar mayor estabilidad a la fase activa, y *electrónicos*, los que aumentan la actividad. Los casos más conocidos como promotores son el potasio (electrónico) y la alúmina (textural) en el catalizador de hierro para la síntesis del amoníaco.

2.1.2 Tipos de catalizadores

De acuerdo con las condiciones en las que se llevan a cabo las reacciones es posible separar el fenómeno catalítico en dos dominios independientes.

Catalizadores homogéneos

a) Catálisis homogénea: Donde todas las especies cinéticamente activas, comprendido el catalizador, constituyen una misma fase, con una velocidad de reacción similar en todos los puntos. Se considera también en esta rama el caso en que uno de los reactivos es un gas y que los otros con el catalizador, pertenecen a una misma fase líquida. Debido a la solubilidad del gas la transformación se produce en todo el líquido y no en la interfase gas-líquido. La naturaleza de los productos tampoco influye. En este tipo de catálisis las velocidades son generalmente elevadas, los venenos no presentan riesgo y la posibilidad de estudio de mecanismos de reacción hacen más fácil poder aislar las especies intermedias [24].

Catalizadores heterogéneos

b) Catálisis heterogénea: El catalizador es insoluble en los sistemas químicos en los cuales provoca la transformación y forma una fase distinta muy a menudo sólida. Existen dos fases y una superficie de contacto. La reacción se lleva a cabo en esta superficie de contacto y el fluido es una reserva de moléculas por transformar o que ya reaccionaron.

Debe hacerse notar que la mayor parte de catalizadores sólidos son metales, óxidos, sulfuros metálicos o sales (sulfatos silicatos, fosfatos) con una alta energía reticular [24].

Los catalizadores heterogéneos suelen estar "soportados", lo que significa que el catalizador se encuentra disperso en un segundo material lo que mejora sus propiedades térmicas y mecánicas. El soporte es más que una superficie sobre la que se transmite el catalizador para aumentar el área superficial ya que ambos interactúan para favorecer la selectividad de un proceso.

2.1.3 Características de los catalizadores

Las características generales de los catalizadores pueden resumirse como sigue [25]:

1. Un catalizador acelera la reacción al proporcionar otros posibles mecanismos para la formación de productos, siendo la energía de activación de cada etapa catalítica inferior a la de la reacción homogénea (no catalítica).
2. En el ciclo de la reacción, los centros de catálisis activos se combinan con cuando menos un reactante y quedan libres al aparecer el producto. El centro liberado se puede recombinar con otro reactante para producir otro ciclo, y así sucesivamente.
3. Se requieren cantidades de centros catalíticos comparativamente pequeñas para formar grandes cantidades del producto.
4. La conversión de equilibrio no es alterada por la catálisis. Cualquier catalizador que acelere la reacción directa en un sistema en equilibrio también cataliza la reacción inversa.
5. El catalizador puede afectar radicalmente a la selectividad.

2.1.3.1 Catálisis homogénea y heterogénea

Tabla 2. Comparación entre catálisis homogénea y heterogénea.

	Homogénea	Heterogénea
<i>Eficiencia</i>		
Centros activos	Todos	Solo átomos superficiales
Concentración catalizador	Baja	Alta
Selectividad	Alta	Media-alta
Problemas de difusión	Prácticamente ausente	Reacción controlada por transferencia de masa
Condiciones de reacción	Medias (50-200°C) Presiones bajas	Medias-severas Presiones bajas-altas
Aplicabilidad	Baja	Numerosos procesos
Pérdida de actividad	Pérdidas de sitios activos	Sinterización, envenenamiento
<i>Propiedades del catalizador</i>		
Estructura/Estequiometria	Definida	No definida
Estabilidad térmica	Baja	Alta
Separación del catalizador	Generalmente laboriosa	Lecho fijo: no necesaria Suspensión: filtrar
Reciclado del catalizador	Posible	No necesaria
Costo perdidas de catalizador	Alto	Bajo o nulo

2.1.4 Método de impregnación

El método de impregnación es el procedimiento más general para la preparación de catalizadores soportados, en este proceso se distinguen las etapas siguientes [23]:

1) Preparación del soporte poroso. Generalmente el soporte (sílice, alúmina, magnesia, titania, zirconia, etc.), se somete a un tratamiento térmico para limpiar su superficie, sin llegar a condiciones extremas que puedan alterar sus propiedades fisicoquímicas.

2) Impregnación. El soporte se pone en contacto con una solución acuosa de una sal que contiene al compuesto a impregnar. Si toda la solución desaparece por la adsorción del soporte, se denomina *impregnación incipiente*. En caso de que la cantidad de disolución sea superior a la capacidad de adsorción del soporte, el solvente se elimina por evaporación o bien se separa la solución sobrante [26-28].

3) Secado. En el secado por lo general se utilizan sistemas convencionales y la temperatura a la cual se realiza no excede más allá de los 100 °C.

4) Descomposición. En la mayoría de los casos la sal impregnada debe descomponerse para formar el óxido correspondiente. Este paso se realiza sometiendo al material a un tratamiento térmico adecuado.

5) Activación y estabilización. En esta etapa se incluyen todos los tratamientos específicos que activan o estabilizan el catalizador preparado.

La impregnación da lugar a diferentes perfiles radiales de concentración de la fase activa sobre el soporte, lo que influye en el comportamiento catalítico del sólido obtenido.

La actividad que presentan los catalizadores se encuentra relacionada directamente con efectos de metal-soporte, metal-metal, con el grado de dispersión del metal y con el área específica del soporte.

Los métodos tradicionales utilizados en la preparación de catalizadores presentan algunos parámetros que no se pueden controlar, como son:

1. Que el precursor metálico no se fije homogéneamente sobre la superficie del soporte.
2. Que el precursor metálico tienda a cristalizar (sinterización).

3. Que el precursor metálico se descomponga parcial o totalmente sobre la superficie del soporte.
4. Que la calcinación de lugar a que el óxido metálico se distribuya en forma heterogénea sobre la superficie del soporte, formando islas de metal y en consecuencia quedan zonas descubiertas que no contienen metal.
5. Que exista sublimación del metal durante los procesos de calcinación y reducción.

Para superar los inconvenientes que presentan los métodos de síntesis tradicionales, se han realizado una serie de investigaciones, dando origen a nuevos métodos de preparación de materiales con propiedades catalíticas y aplicaciones específicas, en donde sus parámetros de síntesis pueden ser controlados. Una de las nuevas rutas químicas para la obtención de materiales catalíticos es el *proceso Sol-Gel*, el cual ha sido considerado como una tecnología potencialmente útil en la preparación de materiales catalíticos altamente eficiente [29].

2.1.5 Usos y aplicaciones

Se estima que el 90% de todos los productos químicos producidos comercialmente involucran catalizadores en alguna etapa del proceso de su fabricación. En 2005, los procesos catalíticos generaron cerca de 900 000 millones de dólares en productos de todo el mundo.

Los catalizadores homogéneos son efectivos para hidrogenaciones e isomerizaciones y las reacciones que tienen interés industrial son principalmente la hidroformilación, la carbonilación y la polimerización.

Los catalizadores heterogéneos. Una recopilación muy simple de catalizadores sólidos y de las reacciones que éstos llevan a cabo condujo a Roginskii [24] a proponer una relación entre propiedades electrónicas y catalíticas.

Los metales de transición Fe, Ni, Pt, Pd, Cu, etc. son buenos catalizadores en reacciones que incluyen hidrógeno e hidrocarburos (hidrogenación, deshidrogenación, hidrogenólisis). Esto se debe a que esas moléculas interactúan fácilmente con la superficie de esos metales [24].

2.1.6 Ventajas y desventajas

Catálisis Homogénea:

- ✓ La reacción se realiza en una sola fase.
- ✓ Esto implica solubilidad del catalizador en el medio de reacción.
- ✓ Aprox. 10-15% de los procesos industriales.

Catálisis Heterogénea:

- ✓ Se requiere al menos dos fases para llevar a cabo la reacción.
- ✓ 85-90% de los procesos industriales.

Los catalizadores dependen para su actividad, cuando menos en parte, de la extensión de su área superficial. Es difícil obtener áreas superficiales externas de más de $1 \text{ m}^2/\text{g}$ por medio de una subdivisión de sólidos no porosos en partículas pequeñas. Para que resulten efectivos, la mayoría de los catalizadores sólidos deben tener áreas superficiales del orden de 5 a $1000 \text{ m}^2/\text{g}$. Por consiguiente, los catalizadores sólidos casi siempre son porosos. En este tipo de materiales, las propiedades geométricas de los poros pueden afectar a la velocidad total de reacción [25].

Los catalizadores industriales deben poseer alta actividad, selectividad apropiada y una larga vida. Para que estos requerimientos se cumplan, los catalizadores deben poseer un área superficial grande y térmicamente estable. Estas características físicas así como las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores, dependen fuertemente del método de preparación.

Por lo general, la actividad de un catalizador disminuye con el tiempo. En el desarrollo de un nuevo proceso catalítico, la vida del catalizador suele ser una consideración económica muy importante. La suspensión de un proceso y de las unidades auxiliares de separación y preparación para regenerar o reemplazar un catalizador resulta prohibitiva con excepción de momentos que requieran de suma atención. En muchos casos se han descubierto sustancias muy catalíticas que han tenido que descartarse debido a que resultaba imposible mantener su actividad y la regeneración no era práctica. Por tanto, es importante comprender cómo pierden su actividad los catalizadores. En algunos sistemas, la actividad catalítica disminuye tan lentamente, que sólo se requiere regenerar o sustituir el catalizador después de un periodo de meses o años [25].

2.2 Catalizadores soportados

Los catalizadores metálicos soportados, tienen gran aplicación en la industria petroquímica y su actividad catalítica se relaciona con la dispersión del metal activo en el soporte. Los metales que presentan mayor actividad catalítica, son aquellos que pertenecen a los grupos 7B, 8B y 1B de la Tabla Periódica de los elementos.

En catálisis heterogénea los catalizadores son utilizados en forma de polvos de granulometría variable o esferas porosas. La elección del soporte adecuado, depende en gran parte del objetivo para el cual se requiere el catalizador, así los soportes de baja área específica se eligen cuando el metal es muy activo.

El soporte puede aumentar el área específica del catalizador metálico y por consiguiente también puede aumentar su actividad catalítica.

El soporte desempeña un doble papel: dispersar y estabilizar al metal activo, el cual se puede imaginar como un conjunto de cristalitos en una matriz inerte.

El soporte también puede funcionar como disipador del calor de reacción, además de retardar la sinterización de los cristalitos metálicos, por efecto de la temperatura [30].

Los soportes más usados son:

- a) Arcillas naturales, como: Bentonita y Bauxita
- b) Carbón activado
- c) Geles sintéticos, como: Óxido de Silicio, Óxido de Aluminio, Óxido de Titanio, Óxido de Magnesio, Óxido de Zirconio, etc.
- d) Zeolitas naturales y sintéticas

2.2.1 Elección de soportes

Un soporte es requerido para depositar los componentes activos, aumentando el área de contacto al mejorar la dispersión y la estabilización, con lo que se logra una mayor actividad específica en la reacción, ya que a mayor área de contacto con la parte activa, mayor conversión a productos de reacción.

Los materiales que se emplean como soportes son muy variados y se clasifican de acuerdo con sus diferentes características texturales y estructurales, por ejemplo: alúmina (α , γ , n), sílice, vidrio molido, piedra pómez, kieselghur, silicoaluminatos, óxidos de zinc, carbón activado, óxido de titanio, asbesto, etc. Otro de los objetivos que se buscan al soportar un metal son: prevenir la sinterización del metal manteniendo dispersas a las partículas. La afirmación de que no existe interacción química entre el metal y el soporte, y que la interacción del soporte es puramente física, cada vez es menos aceptada, pues existen muchas evidencias que sugieren que las diferencias entre los metales soportados y los no-soportados, pueden atribuirse a efectos del soporte.

La selección del soporte depende en gran parte de la aplicación requerida. Soportes con áreas pequeñas son útiles cuando los metales son extremadamente activos, soportes con áreas grandes nos proporcionan condiciones de actividad y estabilidad máxima. En la selección del soporte también se debe tomar en cuenta el efecto de éste sobre la selectividad hacia ciertos productos.

La actividad catalítica de los óxidos semiconductores depende de los defectos de la estructura los cuales se pueden generar por adición de iones. El método de preparación de estos materiales debe tener en cuenta reducir al mínimo las impurezas y depositar el metal sobre la superficie del soporte sin formar cúmulos [31-33].

En los materiales cerámicos modificados orgánicamente los cuales son híbridos orgánicos-inorgánicos mezclados como sistemas poliméricos, los componentes inorgánicos tienden a impartir durabilidad, resistencia al rayado, y mejoran la adhesión a sustratos metálicos, mientras que los componentes orgánicos contribuyen a incrementar la densidad, la flexibilidad, y compatibilidad funcional con otros sistemas poliméricos orgánicos [34].

El método Sol-Gel permite la síntesis de materiales híbridos orgánico-inorgánicos, cuyas propiedades pueden ser modificadas o seleccionadas mediante la elección de condiciones de síntesis y precursores adecuados. Es por esto que los geles de sílice modificados se han usado recientemente como soportes físicos para la retención o dosificación controlada de muchos tipos de compuestos [35].

2.2.2 Catalizadores de cobre

Los catalizadores a base de cobre, son de considerable interés, debido a que poseen propiedades selectivas en reacciones que involucran hidrógeno. El cobre está presente en los catalizadores usados para la síntesis de metanol y para la reacción de desplazamiento gas-agua. Varios estudios se han dedicado a la elucidación de la función del cobre en la catálisis de reacciones tales como la hidrogenación parcial y selectiva de alquinos, hidrogenación selectiva de grupos carbonilo en aldehídos insaturados y cetonas, transferencia de hidrógeno a cetonas sobre hidroxiapatitas, desoxidación de óxido de propileno, oxidación de propeno, deshidrogenación del 2-propanol e hidrogenación y oligomerización de propino.

También es de interés mencionar que las reacciones de hidrogenólisis están prácticamente ausentes durante la hidrogenación sobre catalizadores a base de cobre. Los sistemas catalíticos a base de cobre se han estudiado en la remoción simultánea de SO_x y NO_x de gases de chimeneas.

Como una alternativa para solucionar los problemas de contaminación por NO_x, se han sintetizado materiales que contienen elementos que desarrollan la misma función que los metales nobles y que presentan un bajo costo de obtención, tal es el caso de los catalizadores constituidos por cobre [36].

Como se sabe, los catalizadores de cobre presentan buena actividad en las reacciones de oxidación de monóxido de carbono (CO), así como en la reducción catalítica de los óxidos de nitrógeno (NO_x) [37,38].

Los catalizadores que contienen cobre, ya sea en zeolitas o en algún óxido metálico, presentan una alta actividad en las reacciones de transformación de los óxidos de nitrógeno comparándolos con sistemas que no contienen cobre, por esta razón se han tomado como un modelo para entender el mecanismo de transformación de los óxidos de nitrógeno.

2.3 Membranas

El término membrana empleado en Biofísica, Biología y Química designa un sistema sólido o líquido, cuyo espesor es muy pequeño comparado con su superficie, y que separa dos fases macroscópicas [39] bajo la acción de una fuerza (normalmente una diferencia de presión o de concentración), tiene lugar un transporte [40] verificando un control selectivo de la transferencia de materia y energía entre ellas.

Hay dos formas según las cuales los diferentes componentes de las fases en contacto con la membrana pueden difundirse: 1) Mediante disolución en una cara de la membrana y posterior liberación en la otra, con la consiguiente disolución en la correspondiente fase externa. 2) Pasando a través de poros (llenos de agua o disolución), que forman parte de la estructura interna de la membrana. En cualquier caso, el proceso está gobernado por las propiedades tanto de la membrana como de las disoluciones en contacto con ella [39].

Los procesos capilares, fenómenos de adsorción y la carga superficial de estas membranas juegan un papel importante en las retenciones y separaciones. Estos dispositivos se introdujeron en procesos de separación hace más de 40 años y desde entonces han experimentado grandes avances [40].

2.3.1 Características de las membranas

La separación, concentración y purificación de las especies químicas presentes en una mezcla es un problema importante en los campos más diversos: químico, biológico, farmacéutico, tecnología de los alimentos, medio ambiente, etc. En los últimos años, las técnicas convencionales o clásicas de resolver estos problemas, tales como destilación, cristalización, extracción con solventes, etc., se están viendo desplazadas por un tipo diferente de procesos, basados en el empleo de membranas como elemento separador. La separación por estos métodos abarca desde partículas sólidas, inmiscibles que se hallan en fases líquidas o gaseosas, hasta la separación de solutos disueltos en fase líquida, pasando por la separación de mezclas de gases, tratándose en muchos casos de procesos de separación más rápidos, eficaces y económicos que los convencionales. Es importante resaltar que en cualquier de estos procesos, el papel de la membrana es actuar como una barrera selectiva, permitiendo el paso de ciertos componentes y reteniendo otros en la mezcla. De esta forma, bien el permeado o bien la fase retenida se enriquece en uno o más componentes.

La variedad de membranas es enorme, unas naturales (por ejemplo, las membranas de las células de los seres vivos) y otras sintéticas o hechas por el hombre, éstas a su vez bien sean sólidas (porosas, no porosas, cristalinas, amorfas) o líquidas, cargadas o no cargadas, etc., pero dotadas todas ellas de una propiedad común: restringir el paso de una o varias especies químicas de forma muy específica, siendo el carácter separador algo inherente a la naturaleza de membrana.

En cada tipo de membrana el mecanismo de separación es diferente, jugando en general un papel importante las interacciones moleculares entre la membrana y los fluidos. En virtud de las diferencias en su grado de afinidad, la velocidad de transmisión a través de la membrana será diferente para cada componente, siendo posible pues el transporte selectivo, o sea, la separación [41].

Los procesos de separación en membranas se clasifican en varios tipos: filtración (diámetros de poro de más de 10^4 nm), microfiltración (entre 10^2 y 10^4 nm), ultrafiltración (entre 1 y 10^2 nm) y ósmosis inversa (con diámetros de poro menores de 1 nm).

Los requisitos que debe cumplir una membrana son una alta permeabilidad y selectividad, resistencia mecánica adecuada, estabilidad química y térmica en las condiciones de trabajo, una adecuada difusión que permita el paso del fluido, un largo y fiable funcionamiento con una relación coste/producción mejor que otros procesos de separación [40].

2.3.2 Clasificación de las membranas

Atendiendo a su espesor, que puede variar entre 10 nm y 1 cm, las membranas se clasifican en *delgadas* y *gruesas*.

Las *delgadas* son de un espesor comparable a las dimensiones moleculares (citemos como ejemplo de estas últimas, las membranas biológicas y las bicapas lipídicas obtenidas artificialmente, que sirven como modelo de las primeras) y se llaman *gruesas* aquellas que tienen un espesor macroscópico superior al micrómetro.

En cuanto a su estructura, las membranas pueden ser *porosas* y *compactas*. Como su nombre indica, en el primer caso el transporte tiene lugar a través de poros existentes en la membrana, en tanto que en el segundo, el permeante o sustancia transportada debe pasar a través de la materia que constituye la membrana propiamente dicha.

Una membrana puede ser *homogénea* o *heterogénea*, *simétrica* o *asimétrica* en su estructura, *neutra* o *cargada* (con carga positiva, negativa o ambas).

Una membrana se dice *homogénea*, cuando toda ella participa en el proceso de permeación de una sustancia, mientras que se califica como *heterogénea*, cuando el componente activo que propicia el proceso de transporte está anclado sobre un soporte adecuado (para membranas sólidas), o disuelto en una fase líquida que puede presentarse como tal o puede estar embebida en una matriz polimérica; estos dos últimos casos corresponden a las llamadas membranas líquidas (de capa y emulsionadas en el primer caso, y soportadas en el segundo).

Se llaman membranas *simétricas* a aquellas que exhiben las mismas características físico-químicas en cualquier parte de las mismas que se considere; las membranas *asimétricas* están constituidas por la yuxtaposición de dos o más membranas simétricas diferentes. En cuanto a las membranas cargadas, diremos que cuando constituyen diafragmas porosos se denominan membranas *intercambiadoras o selectivas* que son membranas artificiales usualmente de tipo polimérico [39].

2.3.3 Importancia de las membranas

Para llevar a cabo un proceso de separación o concentración es necesario aportar cantidades elevadas de energía. Sin embargo, en los denominados procesos de separación por membrana el consumo de energía requerido para realizar una separación es bajo, por lo que estos procesos han ido adquiriendo cierta importancia en los últimos años. En estos procesos se logran separar ciertos componentes de una mezcla utilizando una membrana porosa, la cual es selectiva al paso de algunos de los componentes de la mezcla. Entre estos procesos cabe destacar la ósmosis inversa y la ultrafiltración, que se basan en lograr la separación mediante una membrana semipermeable [42].

2.4 Membrana híbrida

Existe una nueva generación de membranas basadas en polímeros mixtos orgánicos-inorgánicos.

El esqueleto inorgánico proporciona las típicas características de resistencia a la abrasión y a la degradación térmica y química, mientras que los grupos orgánicos dotan de gran versatilidad a las membranas, permitiendo influir sobre el tamaño de poro, el grado de retención de sales minerales, la naturaleza hidrofílica o hidrofóbica, e incluso controlar las interacciones entre las moléculas filtradas y la capa activa [41].

2.5 Membranas reactivas

2.5.1 Reactores de membrana

Los reactores catalíticos de membrana pueden elevar el rendimiento de las reacciones que son altamente reversibles dentro del intervalo de temperaturas de interés. (Algunos llaman termodinámicamente limitadas a las reacciones de este tipo). El término reactor de membrana describe varios tipos distintos de configuraciones de reactor que contienen una membrana. La membrana puede interponer una barrera a ciertos componentes al tiempo que deja pasar otros, evitar que ciertos componentes como material en partículas entre en contacto con el catalizador, o contener sitios reactivos y ser un catalizador ella misma. Al igual que la destilación reactiva, el reactor de membrana es otra técnica para empujar las reacciones reversibles hacia la derecha con el fin de alcanzar conversiones muy altas. Esas conversiones altas se pueden lograr haciendo que uno de los productos de la reacción se difunda hacia el otro lado de una membrana semipermeable que rodea a la mezcla de reacción. El resultado es que la reacción sigue avanzado hacia la derecha hasta terminar [43].

Capítulo 3. Catalizadores y soportes catalíticos

Para conocer al detalle la importancia de los catalizadores y soportes catalíticos se presentan algunos a continuación:

3.1 Aportaciones de la sílice

El progreso de la reacción de condensación de los soles de sílice, da lugar finalmente a la formación de un gel, que consiste en este caso en una red de enlaces Si-O-Si interconectada en tres dimensiones. Los geles de sílice son obtenidos, tanto en medio ácido como en medio básico [44].

Los alcoxisilanos juegan un papel importante en los materiales compuestos por sílice y son usados para la preparación de vidrios, cerámicas y soportes para catalizadores por el proceso Sol-Gel.

El óxido de silicio actualmente tiene una gran cantidad de aplicaciones, las dispersiones coloidales de sílice se pueden combinar con pigmentos, colorantes orgánicos, partículas metálicas y una gran cantidad de compuestos químicos, antes que gelifique.

Se le ha dado importancia a la modificación química de la superficie de la sílice con sustancias orgánicas, intercambiando los grupos hidróxilos por grupos etoxi, fenil y otros grupos orgánicos lo cual permite obtener cambios drásticos en las propiedades adsorptivas. La sílice recubierta con grupos etoxi es un fuerte repelente al agua y atrayente de grupos orgánicos.

La estructura física de la sílice se puede describir como un agregado de corpúsculos elementales de forma esférica irregular con diámetros del orden de 100 nm. El sistema poroso de estos aglomerados se forma por los espacios que existen entre cada ramificación de la molécula.

La textura porosa de la sílice caracterizada por el área específica, el volumen de poro y el diámetro de poro, dependen del tamaño y el empaquetamiento de su morfología.

La sílice tiene muchas aplicaciones: como adsorbente, como catalizador para la oxidación de NO a NO₂, como soporte de catalizadores metálicos, así como para la formación de óxidos mixtos.

3.2 Aportaciones del ZrO₂

El óxido de zirconio es conocido por sus convenientes propiedades físico-químicas (resistencia al choque térmico, al desgaste, a la corrosión, buena tenacidad y bajo coeficiente de fricción, entre otras) [45]; mismas que le han dado cabida en muchas aplicaciones. Sus propiedades ácido base lo hacen un óxido adecuado para importantes aplicaciones en procesos catalíticos como la isomerización de parafinas, hidrogenación de olefinas, deshidrogenación de alcoholes y otros usos tecnológicos. Como sucede con la mayoría de los materiales catalíticos, las propiedades electrónicas, estructurales y texturales, dependen del método de preparación [46,47].

El óxido de zirconio tiene propiedades cerámicas tales como: resistencia química, estabilidad térmica, alta resistencia mecánica y conductividad iónica a altas temperaturas. Por lo anterior, ha sido ampliamente utilizado en aplicaciones tecnológicas tan variadas como: vitrocerámicos, materiales compuestos (compositos) y sensores de oxígeno. Dependiendo de factores como el método de preparación, pH, temperatura y mecanismo cinético, la zirconia sintética muestra tres fases cristalinas: monoclinica, tetragonal y cúbica [48].

En la catálisis se puede correlacionar la actividad catalítica con la fase cristalina en la que se encuentra el sistema, y se ha demostrado que la fase tetragonal del ZrO₂ es la que presenta mayor actividad catalítica [49,50].

En su forma tetragonal exhibe una mejor propiedad textural y es empleado en mayor medida en catálisis. Se ha demostrado que el dióxido de zirconio incorporado con metales de transición desarrolla características superficiales muy interesantes y en muchos casos mejora tanto la selectividad como su actividad [51].

3.3 Aportaciones del TiO₂

A partir de la década de los 70's los catalizadores a base de titania (TiO₂), encuentran sus primeras aplicaciones comerciales en el control de la contaminación ambiental y se hacen objeto de una serie de estudios científicos. Se encontró que los catalizadores de titania podían ser usados en la reducción catalítica selectiva (SCR) de los óxidos de nitrógeno (NO_x) con amoníaco. Este proceso se emplea para eliminar los NO_x que se encuentran en los gases de emisión de las fuentes de combustión estacionarias. Actualmente la aplicación más importante de los procesos catalíticos se encuentra en el campo de los convertidores catalíticos para automóviles y en los procesos SCR.

La titania presenta propiedades semiconductoras, por lo cual aprovechando estas propiedades se usa como un fotocatalizador en la fotodegradación catalítica de contaminantes orgánicos en sistemas acuosos. Los compuestos orgánicos se pueden oxidar a CO y H₂O a temperatura ambiente con catalizadores de TiO₂ en presencia de luz UV. La luz UV excita a los electrones desde la banda de valencia a la banda de conducción de los catalizadores semiconductores, produciendo huecos. Los pares electrón-hueco pueden iniciar reacciones redox con especies superficiales. Este fenómeno fotoquímico se está aprovechando para llevar a cabo procesos químicos de oxidación y reducción por lo que el TiO₂ ha atraído considerablemente la atención para utilizarse como un fotocatalizador con grandes aplicaciones en problemas del medio ambiente, principalmente en la purificación del aire y del agua.

Además la titania como soporte de metales es típica para la observación de la llamada "interacción metal soporte" (SMSI) que es uno de los fenómenos más estudiados en catálisis [52].

3.4 Aportaciones de los óxidos mixtos de SiO₂-ZrO₂

Los óxidos mixtos de ZrO₂ y SiO₂, preparados por la técnica de Sol-Gel, son materiales propuestos para ser utilizados como catalizadores, o soportes de catalizadores en procesos petroquímicos. Por ejemplo, se ha demostrado su utilidad en la reacción de isomerización de n-hexano a alto octano, empleando catalizadores bifuncionales de zirconia-sílice en productos tales como 2,2 dimetilbutano y 2,3 dimetilbutano.

Una alta dispersión de zirconia cúbica es producida cuando la zirconia es coprecipitada con sílice. La mezcla de óxidos exhibe una gran área superficial y están altamente hidroxilados. Debido a su refractoriedad, esta mezcla de óxidos son difíciles de producir por técnicas convencionales de fusión y, por lo tanto, el método de Sol-Gel ha sido ampliamente usado para la preparación a bajas temperaturas [48].

3.5 Aportaciones de los óxidos mixtos de SiO₂-TiO₂

Los óxidos mixtos titanio-silicio han sido un foco notable de investigación debido a sus posibles aplicaciones en catálisis y en óptica.

El TiO₂, principalmente en su forma cristalina anatasa, es el material más ampliamente utilizado en estudios de degradación fotocatalítica. No obstante, aspectos como tamaño de partícula y áreas superficiales pobres, han motivado el desarrollo de sistemas soportados, en los cuales el SiO₂ ha surgido como un soporte adecuado para mejorar los procesos fotocatalíticos, dado que es un material químicamente inerte, con gran área superficial y no sensible a la radiación UV [7].

Capítulo 4. Síntesis de los catalizadores híbridos metálico-orgánico inorgánico

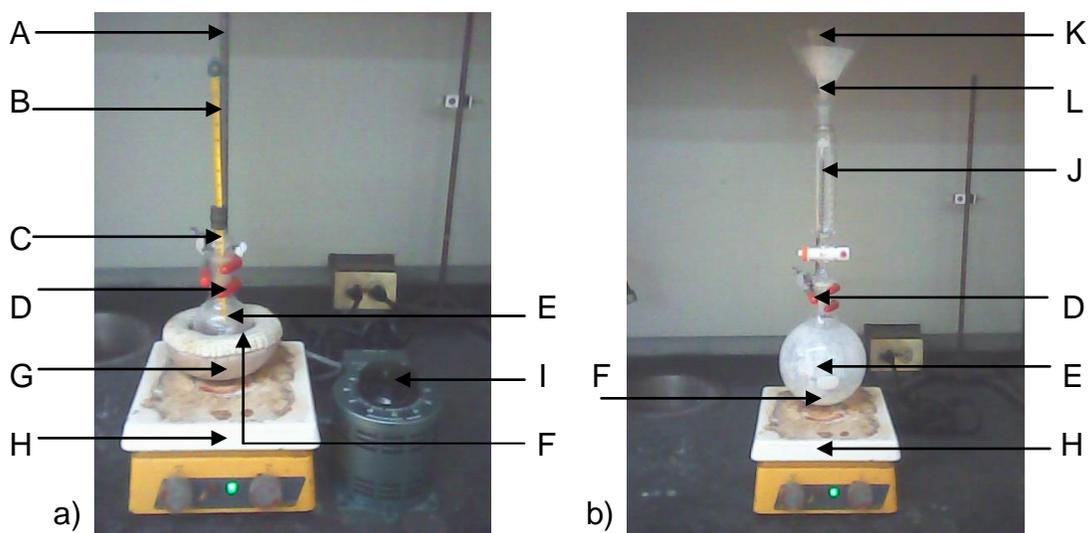
Para realizar la síntesis de los materiales híbridos por Sol-Gel, se debe elegir el catalizador que se pretende desarrollar junto con sistemas de preparación en sol, gel y polvo identificando las variables para cada caso.

4.1 Sistema de reacción para la síntesis de materiales por Sol-Gel

Para la preparación de soportes o catalizadores se utiliza un sistema de reacción como se muestra en la Fotografía 1.

Materiales:

- | | |
|--|-----------------------------------|
| A. Soporte universal | G. Una canasta de calentamiento |
| B. Un termómetro | H. Una parrilla de agitación |
| C. Un adaptador para termómetro | I. Un reóstato |
| D. Una pinza de tres dedos con nuez | J. Un embudo de adición de 100 ml |
| E. Un matraz bola de 100 ml y uno de 1000 ml | K. Un embudo |
| F. Un agitador magnético | L. Papel filtro |



Fotografía 1. Sistema de reacción para la síntesis de materiales por Sol-Gel: a) Sistema simple y b) Sistema por adición.

4.2 Elección del catalizador

Para elegir un catalizador es necesario determinar el tipo de reacción que se va llevar a cabo, las variables de operación del sistema y las propiedades físico-químicas del material, puesto que son parámetros que debemos satisfacer procurando cumplir con los requerimientos óptimos para nuestro proceso catalítico.

Dentro del mercado existe una gran variedad de catalizadores de los cuales podemos echar mano y conocerlos nos da una amplia gama de posibilidades de elección, sin embargo la tarea no es fácil por lo cual tenemos que limitar y definir de manera correcta lo que necesitamos, de otra forma la selección puede llegar a ser incorrecta o poco efectiva provocando baja eficiencia en la actividad y selectividad del catalizador.

Los más destacados y conocidos son los que se elaboran con metales como el platino, rutenio, paladio, níquel, cobalto, hierro, cobre, óxidos metálicos y soportes (como son el CeO_2 , ZrO_2 , SiO_2 y óxidos mixtos como el $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$, $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$, entre otros). De esta manera se determina que existe una gran variedad de catalizadores puesto que éstos mismos se pueden alternar o combinar de forma conjunta.

Actualmente se han comenzado a sintetizar nuevos materiales, lo que permite resolver la problemática de la selección de catalizadores siendo una buena alternativa ya que de esta manera se sintetiza el material conforme a las necesidades del cliente.

Dentro de la tesis se determina trabajar con los materiales de cobre los cuales benefician al medio ambiente y tienen diversas aplicaciones industriales, es por ello, que el texto se basa en los catalizadores de cobre con soporte híbrido sintetizados por el proceso Sol-Gel.

4.3 Síntesis del catalizador híbrido de Cu-orgánico- $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$

La síntesis de los materiales de Cu-orgánico- $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ se conforma de una fase activa (cobre) y un soporte híbrido (orgánico-inorgánico).

Para la fase activa el cobre se encuentra en tres cantidades diferentes al 1%, al 3% y al 5% en peso con respecto al soporte híbrido y para el soporte se tiene un 20% en peso del componente orgánico y un 80% en peso del componente inorgánico (el cual a su vez está constituido por un 90% en mol de SiO_2 y un 10% en mol de ZrO_2).

Para determinar la velocidad de gelación cada sol híbrido de cobre (al 1%, 3% y 5% en peso con respecto al soporte) será dividido en 2 muestras una a temperatura ambiente y la otra a una temperatura de 70°C.

Se pretende sintetizar un catalizador por medio de la preparación por sol stock (método para la elaboración del sol) y la gelación a diferentes temperaturas.

Cuando los geles pasan su etapa de añejamiento se tiene que realizar el secado del solvente el cual queda dentro del material híbrido, para esto se mantiene una temperatura constante de 70°C durante una semana.

Posteriormente se llevara a cabo la trituración de cada una de las muestras realizadas para convertir los cristales en un polvo fino.

4.4 Síntesis del catalizador híbrido de Cu-orgánico-SiO₂-TiO₂

Para la síntesis de los materiales de Cu-orgánico-SiO₂-TiO₂ se elaboran de la misma manera que su similar de Cu-orgánico-SiO₂-ZrO₂ pero en esta ocasión se emplea el TiO₂ en vez de ZrO₂ lo que le da otras propiedades, principalmente en el control de contaminación ambiental.

Para su composición se mantienen las mismas cantidades en peso como en mol para cada una de las parte del catalizador recordando que los 10% en mol de ZrO₂ serán los mismos para el TiO₂.

Al igual que el catalizador anterior se emplea la preparación por sol stock, la gelación a temperatura ambiente y a 70°C, el añejamiento, el secado y la trituración.

4.5 Desarrollo de síntesis para los catalizadores híbrido-metálico

Para mejorar la gelación de los catalizadores híbrido-metálico se tiene que administrar una cantidad de energía que permita acelerar la velocidad de reacción en el sistema, lo que ocasiona que los enlaces químicos formen ramificaciones a nivel molecular consecuente de una mayor viscosidad del material híbrido metálico lo que permite su conversión a gel.

Para ello usaremos tres condiciones distintas: la primera en condiciones ambientales, la segunda con una temperatura de 70°C y la tercera un sistema de ultrasonido; para los dos primeros casos se emplea la temperatura como variable que permita el ingreso energético al material y el ultrasonido lo hace por medio de ondas de sonido de alta frecuencia.

4.5.1 Condiciones ambientales

Las condiciones ambientales serán las de la Ciudad de México con una presión de 586 mm Hg y una temperatura ambiente promedio de 20°C.

4.5.2 Temperatura de 70°C

Las condiciones serán las de la Ciudad de México con una presión de 586 mm Hg y una temperatura de 70°C que se mantendrán constantes durante la gelación de las muestras de los catalizadores.

4.5.3 Sistema de ultrasonido

El sistema de ultrasonido añade la energía por un medio sónico al cual solo se le ingresa el tiempo de operación y el equipo registra el valor energético empleado.

Capítulo 5. Caracterización de los catalizadores híbridos metálico-orgánico-inorgánico

La luz visible, infrarroja y ultravioleta son ejemplos de radiación electromagnética. Todas ellas viajan a la velocidad de la luz pero se diferencian en cuanto a su longitud de onda y frecuencia. Las ondas electromagnéticas viajan como fotones (paquetes de energía sin masa) [53].

En el espectro UV-Vis normalmente sólo se aprecian 2 ó 3 grandes bandas. Las bandas son anchas porque los electrones pueden tener muchos niveles energéticos dependiendo del entorno (vibraciones y/o rotaciones), de manera que lo que se suele representar como un nivel energético en realidad son muchos subniveles y son posibles todas las transiciones. El espectrofotómetro recoge todas estas pequeñas variaciones de absorción y da una banda ancha.

Un espectro infrarrojo representa una impresión digital de una prueba con picos de absorción que corresponden a las frecuencias de vibraciones entre las uniones de los átomos que conforman el material.

Porque cada material diferente es una combinación única de átomos, ninguno de los dos compuestos produce un mismo espectro infrarrojo exacto. Por consiguiente, la espectroscopia infrarroja puede dar como resultado una identificación positiva (análisis cualitativo), de cada clase diferente de material. Además, el tamaño de los picos en el espectro es una indicación directa de la cantidad de material presente [54].

5.1 Espectroscopia Ultravioleta Visible (UV-Vis)

Este tipo de espectroscopia involucra la absorción de luz por una molécula causando la promoción de un electrón de un estado electrónico basal a un estado electrónico excitado. La longitud de onda empleada se encuentra entre 190 y 800 nm.

Del intervalo total de longitudes de onda que se proporcionan a la molécula, solo se absorben aquellas que producen este cambio. Posteriormente la molécula regresa a su estado inicial disipando la energía.

La absorción de radiación ultravioleta y visible por una especie M, puede considerarse como un proceso en dos etapas, la primera de las cuales corresponde a la excitación, indicada por la ecuación:



Donde M^* representa la partícula atómica o molecular en su estado electrónico excitado que se produce como resultado de la absorción del fotón $h\nu$. Este estado de excitación tiene un tiempo de existencia muy breve (10^{-8} a 10^{-9} s), y desaparece a través de alguno de los diferentes procesos de relajación. Los tipos más comunes de la relajación comprenden la conversión de la energía de excitación en calor, es decir:



También puede existir relajación por descomposición de M^* para formar nuevas especies químicas; un proceso de este tipo se denomina reacción fotoquímica. La relajación también puede dar lugar a la reemisión de radiación fluorescente o fosforescente.

La absorción de la radiación ultravioleta o visible, se produce por lo general como consecuencia de la excitación de los electrones de enlace; debido a esto, la longitud de onda de los picos de absorción se puede correlacionar con los tipos de enlace existentes en la especie que se estudia. Por lo tanto la espectroscopia de absorción resulta valiosa para la identificación de los grupos funcionales en una molécula. También proporciona un medio bastante selectivo para el análisis cuantitativo de compuestos cuyos enlaces producen absorción.

La intensidad de la radiación absorbida por una muestra depende de la interacción entre la radiación electromagnética, el sistema de electrones de la molécula y su polaridad en el estado excitado. La intensidad de absorción puede expresarse como transmitancia (T),

$$T = I / I_0$$

Donde: I es la intensidad de la radiación que sale de la muestra e I_0 es la intensidad de la radiación incidente, aunque es más conveniente el uso de la Absorbancia, que es el logaritmo de la transmitancia,

$$A = \log T = \log (I / I_0)$$

Esta técnica de caracterización es utilizada para describir el comportamiento electrónico que se puede presentar en la estructura de un sólido.

Especies químicas absorbentes que contienen electrones π , σ y n [55]

Las especies químicas de este grupo comprenden moléculas e iones orgánicos, así como varios aniones inorgánicos.

Todos los compuestos orgánicos pueden absorber radiación electromagnética porque todos contienen electrones de valencia que pueden ser excitados a niveles de energía más altos. Las energías de excitación asociadas con los electrones que forman la mayoría de los enlaces sencillos son altas; por lo tanto la absorción por este tipo de electrón se limita a la región llamada ultravioleta en el vacío ($\lambda < 180$ nm), donde los componentes de la atmósfera absorben también fuertemente. La absorción de radiación ultravioleta y visible de longitud de onda más larga se restringe a números limitados de grupos funcionales (llamados cromóforos) que tienen electrones de valencia con energías de excitación relativamente bajas.

Los electrones que contribuyen a las características de la absorción de una molécula son: 1) los que participan directamente en la formación de enlaces entre átomos y se asocian así con más de un átomo; 2) los electrones exteriores no enlazados o no compartidos, situados principalmente en átomos como oxígeno, halógenos, azufre y nitrógeno.

Los orbitales moleculares asociados con los enlaces sencillos en las moléculas se designan como orbitales sigma (σ) y los electrones correspondientes son electrones σ . El doble enlace en las moléculas contiene dos tipos de orbitales moleculares: un orbital sigma (σ) correspondiente a uno de los pares de electrones de enlace, y un orbital molecular pi (π) asociado con el otro.

Además de los electrones σ y π , muchas moléculas contienen electrones que no forman enlaces. Estos electrones no compartidos, se representan con el símbolo n .

Transiciones $\sigma \rightarrow \sigma^*$ [55]

Aquí un electrón de un orbital de enlace o de una molécula es excitado al correspondiente orbital antienlace por la absorción de radiación. Se describe entonces la molécula como que se encuentra en el estado excitado σ , σ^* . Con relación a las otras transiciones posibles, la energía requerida para inducir una transición $\sigma \rightarrow \sigma^*$ es grande y corresponde a las frecuencias radiantes de la región de ultravioleta al vacío.

Transiciones $n \rightarrow \sigma^*$ [55]

Los compuestos saturados que contienen átomos con pares de electrones compartidos (electrones sin enlace) pueden presentar transiciones $n \rightarrow \sigma^*$. Generalmente estas transiciones requieren menos energía que las del tipo $\sigma \rightarrow \sigma^*$ y pueden provocarse por radiación en la región de 150 a 250 nm; el mayor número de picos de absorción aparece por debajo de los 200 nm. Los requerimientos de energía para este tipo de transiciones dependen principalmente de la clase de enlace atómico y en menor extensión de la estructura de la molécula.

Los máximos de absorción para la formación del estado n, σ^* tienden a desplazarse a longitudes de onda más cortas en presencia de solventes polares como agua o etanol.

Transiciones $n \rightarrow \pi^*$ y $\pi \rightarrow \pi^*$ [55]

La mayoría de las aplicaciones de la espectroscopia de absorción a compuestos orgánicos se basan en transiciones de electrones n o π al estado excitado π^* . Las energías requeridas para estos procesos llevan los picos de absorción a una región espectral experimentalmente conveniente (200 a 700 nm). Ambas transiciones requieren la presencia de un grupo funcional insaturado para proporcionar los orbitales π . Hablando en sentido estricto el término cromóforo se aplica a estos centros absorbentes insaturados.

Tabla 3. Características de transiciones electrónicas entre orbitales σ, π y n [56].

Transición	λ (nm)	Ejemplo
$\sigma \rightarrow \sigma^*$	< 200	Hidrocarburos saturados
$\pi \rightarrow \pi^*$	200-500	Alquenos, alquinos aromáticos
$n \rightarrow \sigma^*$	160-260	H ₂ O, CH ₃ OH, CH ₃ Cl
$n \rightarrow \pi^*$	250-600	Carbonilos, nitro, nitrato, carbonilo

5.2 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

La idea principal de la transformada de Fourier es transformar una señal del dominio del tiempo o en el espacio al dominio de la frecuencia.

En sus inicios las series de Fourier surgieron como un método para la explicación de fenómenos de la física, en una época en donde no había conocimiento de la electrónica ni las telecomunicaciones, pero son muy útiles igualmente en nuestros tiempos aplicados en las ciencias de la computación y comunicación.

La mayoría de los instrumentos analíticos multiplex dependen de la Transformada de Fourier (FT) para descodificar la señal y, por tanto, se denominan con frecuencia espectrómetros de Transformada de Fourier. El término multiplex proviene de la teoría de la comunicación, donde se usa para describir sistemas en los que muchos conjuntos de información se transportan de forma simultánea a través de un monocanal.

Los primeros que desarrollaron la espectroscopia de Transformada de Fourier fueron los astrónomos a principios de los años cincuenta, para estudiar los espectros infrarrojos de las estrellas lejanas; sólo se podían aislar las señales muy débiles de estas fuentes del ruido ambiental mediante la técnica de Fourier [57].

El FT-IR (Transformada de Fourier - Infrarrojo) es el método preferido de espectroscopia infrarroja. En la espectroscopia infrarroja, la radiación IR se hace pasar a través de una muestra. Una parte de la radiación infrarroja es absorbida por la muestra y una cierta cantidad de ella es atravesada (transmitido). El espectro resultante representa la transmisión y absorción molecular, creando una impresión digital molecular de la muestra. Como no hay dos impresiones digitales únicas de las estructuras moleculares que produce el mismo espectro infrarrojo. Esto hace que la espectroscopia infrarroja sea útil para varios tipos de análisis [54].

¿Entonces, qué información puede proveer FT-IR?

- Puede identificar materiales desconocidos.
- Puede determinar la calidad o la consistencia de una muestra.
- Puede determinar la cantidad de componentes en una mezcla.

Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier es preferida sobre métodos dispersivos del filtro o de análisis espectral infrarrojo por varias razones [54]:

- Es una técnica no destructiva.
- Provee un método preciso de medida que no requiere calibración externa.
- Puede aumentar velocidad, coleccionando una tomografía cada segundo.
- Puede incrementar la sensibilidad - en un segundo examina si puede coañadir conjuntamente la proporción fuera del ruido aleatorio.
- Tiene mayor rendimiento específico óptico.
- Es mecánicamente simple con sólo una parte en movimiento.

Capítulo 6. Aplicaciones potenciales de los catalizadores híbridos de cobre

Los catalizadores de Cu pueden ser empleados en:

1. Los procesos catalíticos que han sido utilizados exitosamente para el control de las emisiones de escape de NOx. Actualmente uno de los retos en la catálisis ambiental es el desarrollo de nuevos materiales catalíticos llamados "la nueva generación de catalizadores ambientales", en los cuales se busca el mejoramiento de catalizadores comerciales en cuanto a la eficiencia de conversión y selectividad. Sin embargo, el control total de los NOx de los convertidores convencionales de tres vías no se ha alcanzado principalmente por dos razones, la presencia de exceso de oxígeno y azufre en el escape de los vehículos [58].
2. En la remoción simultánea de SOx y NOx de gases de chimeneas, en reacciones de oxidación de CO.
3. En la producción de hidrógeno a partir de la reacción de reformado de metanol y/o etanol con vapor de agua y oxígeno.
4. En procesos petroquímicos, vitrocerámicos, compositos, sensores de oxígeno, en la síntesis de metanol y en reacciones de desplazamiento gas-agua.

Capítulo 7. Requerimientos de la tesis

7.1 Objetivo

Sintetizar dos catalizadores híbridos metálico-orgánico-inorgánico (Cu-orgánico-SiO₂-ZrO₂ y Cu-orgánico-SiO₂-TiO₂) con 1%, 3% y 5% en peso de cobre con respecto al soporte híbrido para cada uno de ellos, empleando el proceso Sol-Gel como una herramienta viable para obtener una alta pureza y homogeneidad de los catalizadores junto con la caracterización por UV-Vis y FTIR desarrollándose en el laboratorio ET-PA-24 que se encuentra ubicado en el primer piso de la planta piloto de la carrera de Ingeniería Química de la Facultad de Estudios Superiores Zaragoza UNAM Campus II e indicando sus aplicaciones potenciales en el área catalítica.

7.2 Hipótesis

El desarrollo de los catalizadores híbridos por el proceso Sol-Gel, brindaran una alternativa para: favorecer el grado de conversión de una reacción, que sea de interés desde el punto de vista científico o industrial, favorecer la eliminación de los gases de chimenea y los gases de efecto invernadero, o serán útiles en los procesos de separación gas-agua.

Para ello se necesita determinar la presencia de enlaces como: el cobre (I) y (II) al oxígeno como principal fase activa, los enlaces Si-O-Si, Si-O-(Zr, Ti) que entregan resistencia térmica y mecánica para dichas reacciones y la copolimerización entre el material orgánico e inorgánico que proporciona las propiedades hidrofóbicas del material lo que permite afirmar que los catalizadores sintetizados por Sol-Gel poseen dichas características, siendo de esta manera una alternativa viable para su selección.

7.3 Justificación

En el desarrollo de una Tesis, es deseable que el alumno aplique los conocimientos obtenidos durante su carrera, en resolver una problemática específica, es decir, servir a la comunidad, a la Institución que lo forma como profesionista, como en este caso colaborando en la elaboración de un material didáctico en apoyo al módulo de Procesos, y a su vez enriquecer y complementar su formación profesional.

Es necesario que la Facultad de Estudios Superiores Zaragoza, cuente con materiales didácticos actuales, sobre los campos profesionales potenciales, en los cuales pueda desempeñarse satisfactoriamente el Ingeniero Químico, como el caso de ésta propuesta de trabajo de Tesis, en la cual se desea desarrollar un

protocolo de práctica experimental de la síntesis y caracterización de materiales híbridos metálico-orgánico-inorgánico a partir del proceso Sol-Gel, que puede ser utilizado como un material de apoyo a considerar en la actualización del Plan y Programa de Estudio de la Carrera de Ingeniería Química.

7.4 Alcance

La tesis tiene como finalidad la elaboración de dos catalizadores híbridos metálico-orgánico-inorgánico (Cu-orgánico-SiO₂-ZrO₂) y (Cu-orgánico-SiO₂-TiO₂) utilizando los reactivos disponibles en laboratorio y empleando el proceso Sol-Gel para su síntesis; los soles se desarrollan por sol stock obteniendo un total de 6 soles que se emplean para su análisis, y puesto que cada uno de los dos catalizadores que se hacen con distintos porcentajes en peso de cobre con respecto al soporte híbrido siendo al 1%, al 3% y al 5% lo que permite determinar que 3 soles son de Cu-orgánico-SiO₂-ZrO₂ y los otros 3 soles son de Cu-orgánico-SiO₂-TiO₂.

Estos 3 soles de cada especie se subdividirán en diferentes cantidades para registrar los tiempos de gelación en distintas condiciones para que, de esta manera, se puedan observar los cambios en su comportamiento físico siendo la temperatura la variable a considerar para acceder a esta etapa.

La caracterización de los soles se va a llevar a cabo empleando dos equipos: el UV-Vis y el FTIR que analizan los soles a temperatura ambiente y a 70°C, así mismo el FTIR también se encarga de analizar los geles y los polvos, los cuales previamente eran soles; ambos equipos son herramientas que nos permiten identificar el avance de polimerización de la reacción determinándolo de manera cualitativa por medio de espectros (gráficas). La espectroscopia UV-Vis se realiza empleando un equipo PERKIN ELMER UV/VIS Spectrometer Lambda 10 y la espectroscopia FTIR emplea un equipo VARIAN 640-IR FT-IR Spectrometer, los cuales se localizan dentro de las instalaciones del laboratorio ET-PA-24.

Las aplicaciones potenciales de los catalizadores híbridos metálico-orgánico-inorgánico son muy diversas, sin embargo, retomaremos dos partes esenciales de manera teórica, su capacidad de separación gas-agua y eliminación de gases de chimenea y de efecto invernadero los cuales, son problemas que en la actualidad siguen siendo perjudiciales para el medio ambiente así como para las industrias que tratan de minimizar el impacto ecológico.

Tanto la síntesis y la caracterización de los materiales híbridos metálicos en su fase sol, gel y polvo se harán en el laboratorio ET-PA-24 que se encuentra ubicado en el primer piso de la planta piloto de la carrera de Ingeniería Química de la Facultad de Estudios Superiores Zaragoza UNAM Campus II.

Capítulo 8. Síntesis de los catalizadores híbridos experimental

La síntesis se lleva a cabo de la siguiente manera: para preparar el sol se emplea el uso del sol stock, para la gelación se utilizan dos temperaturas distintas (a 25°C y a 70°C), el secado del gel se realiza a una temperatura de 70°C y la trituración se hace por medio de un mortero hasta obtener un polvo fino; éste procedimiento es el mismo para los materiales de Cu-orgánico-SiO₂-ZrO₂ y Cu-orgánico-SiO₂-TiO₂ al 1%, 3% y 5% en peso de cobre.

8.1 Síntesis del catalizador híbrido de Cu-orgánico-SiO₂-ZrO₂

8.1.1 Preparación por Sol Stock de Cu-orgánico-SiO₂-ZrO₂ al 1%, 3% y 5% en peso de Cobre

Reactivos:

1. Tetraetil ortosilicato, reagent grade 98%. [TEOS]
2. Etanol Desnaturalizado (Alcohol Anhidro). [EtOH]
3. Agua Desmineralizada. [H₂O]
4. Ácido Clorhídrico a 1 M. [HCl]
5. Polydimetilsiloxano, hydroxy terminated. [PDMS]
6. Acetilacetona. [acacH]
7. Butóxido de Zirconio (IV) 80 wt% en solución 1-butanol. [Zr (OBt)₄]
8. Kaolín. [Al₂Si₂O₅ (OH)₄]
9. Acetilacetato de Cobre (II), 97%. [(C₅H₈O₂)₂ Cu]

Procedimiento:

1. En un matraz con agitación se agregan las siguientes relaciones molares: EtOH / Inorgánico = 3.4420, HCl (a 1M) / Inorgánico = 0.0198, H₂O / Inorgánico = 0.8894 y una relación en peso de Inorgánico / Orgánico de 80% / 20%.
2. Se calienta la solución a 60°C por una hora y media.
3. Posteriormente se deja enfriar a temperatura ambiente por 2 horas con agitación constante (sol A2).

4. Durante las 2 horas de enfriamiento del sol A2 se deben preparar dos nuevos soles, el primero (sol1) contiene etanol junto con acetilacetona y el segundo (sol 2) contiene etanol con butóxido de zirconio (IV), los cuales se tienen que agitar por 10 minutos a temperatura ambiente con una relación molar de $\text{acacH} / \text{alcóxido} = 2$.
5. Transcurrido los 10 minutos se agrega el sol 1 al sol 2 a una velocidad de una gota por segundo lo que provoca quelar el zirconio y evitar una precipitación del nuevo sol (sol 3). Se le dice quelar al enlace temporal de uno o varios iones negativos o moléculas neutras a un átomo metálico o a un ion positivo con el fin de satisfacer su número de coordinación.
6. Después de las 2 horas de enfriamiento, el sol A2 se hace pasar por un papel filtro el cual contiene Kaolín, que absorberá la mayor cantidad posible de agua llegando a un embudo de adición, permitiendo de esta manera, que pueda ser vertido al sol 3 a una velocidad de una gota por segundo, recordando mantener la agitación constante en el matraz.
7. Cuando el Sol A2 termine de ser añadido se continúa con la adición del acetilacetato de cobre (II) utilizando 0.5126g para el 1% en peso, 1.5695g para el 3% en peso y 2.6710g para el 5% en peso.
8. Se deja reposar por 18 horas con agitación para una completa distribución en el sistema.
9. Transcurrido este tiempo se adiciona HCl concentrado para disolver completamente el acetilacetato de cobre (II) y comenzar a obtener una homogenización indicada por una transparencia en el sol híbrido de cobre.

8.2 Síntesis del catalizador híbrido de Cu-orgánico-SiO₂-ZrO₂ al 1% en peso

8.2.1 Síntesis del sol híbrido de cobre al 1% en peso

Para añadir 1% en peso de cobre se usa 0.5126g de acetilacetato de cobre (II) y se adiciona HCl concentrado en un matraz con agitación constante de la siguiente manera, agregando 0.3 ml cada 20 minutos durante tres repeticiones seguido de una adición de 0.1 ml de HCl concentrado.

Para que de esta manera se haya puesto en su totalidad un 1ml de HCl concentrado en una hora obteniendo, un sol homogéneo con una tonalidad verde claro.

8.2.2 Gelación del sol híbrido de cobre al 1% en peso

Para la gelación como ya se menciona, se divide el sol híbrido de cobre en dos muestras (muestra 1 y muestra 2) que serán observadas en su comportamiento viscoso indicativo de una formación gel, para ello se usan diferentes temperaturas (ambiente y 70°C).

Es necesario recordar que la temperatura actúa como medio catalítico por lo que la temperatura ambiente tiene un grado de conversión menor a la temperatura de 70°C.

I) Temperatura ambiente y a 70°C



Fotografía 2. Sol y gel de Cu-orgánico-SiO₂-ZrO₂ al 1% en peso: a) Temperatura ambiente (sol) y b) Temperatura a 70°C (gel).

Tabla 4. Muestra 1 y 2 del sol de Cu-orgánico-SiO₂-ZrO₂ al 1% en peso a temperatura ambiente y a 70°C.

Sol	Temperatura	Cantidad	Tiempo de Gelación	Observaciones
Muestra 1	Ambiente	40 ml	No presenta	El sol conserva su color y transparencia.
Muestra 2	70°C	25 ml	50 días	El gel presenta un cambio en su color tornando de un verde claro a un cobre oscuro manteniendo su transparencia sin cambio.

8.3 Síntesis del catalizador híbrido de Cu-orgánico-SiO₂-ZrO₂ al 3% en peso

8.3.1 Síntesis del sol híbrido de cobre al 3% en peso

Este catalizador se prepara como el procedimiento lo menciona con 1.5695g de acetilacetonato de cobre (II). La homogenización se realiza empleando la adición de HCl concentrado a una velocidad de 0.3 ml cada 20 minutos durante 5 repeticiones, posteriormente, se anexan 20 ml de etanol como solvente y 1 ml adicional de HCl concentrado para completar un sol homogéneo con una tonalidad verde fuerte. Todo el proceso se lleva a cabo con una agitación constante.

8.3.2 Gelación del sol híbrido de cobre al 3% en peso

I) Temperatura ambiente y a 70°C



Fotografía 3. Gel de Cu-orgánico-SiO₂-ZrO₂ al 3% en peso: a) Temperatura ambiente y b) Temperatura a 70°C.

Tabla 5. Muestra 1 y 2 del sol de Cu-orgánico-SiO₂-ZrO₂ al 3% en peso a temperatura ambiente y a 70°C.

Sol	Temperatura	Cantidad	Tiempo de Gelación	Observaciones
Muestra 1	Ambiente	100 ml	29 días	Gel homogéneo de color verde fuerte.
Muestra 2	70°C	10 ml	40 horas	El gel con una calidad visible en su color y transparencia presenta un cambio de color de un verde fuerte a un verde claro aunque al transcurrir el tiempo a una temperatura ambiente ha permitido recuperar su tonalidad original.

8.4 Síntesis del catalizador híbrido de Cu-orgánico-SiO₂-ZrO₂ al 5% en peso

8.4.1 Síntesis del sol híbrido de cobre al 5% en peso

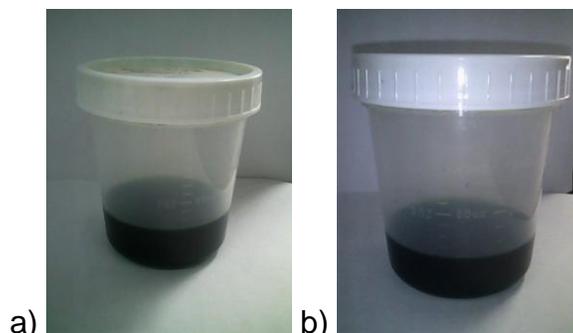
El sol híbrido de cobre al 5% se obtiene a partir de 2.6710g de acetilacetonato de cobre (II), en el paso 9 de la preparación se utiliza 5 ml de etanol cada 20 minutos durante 9 repeticiones y 0.3 ml de HCl concentrado cada 20 minutos con 8 repeticiones, intercalándose entre cada 10 minutos uno con respecto a otro, finalmente, una de 0.5 ml de HCl concentrado al final de la 9 repetición de etanol, es decir, se utilizan 45 ml de etanol y 2.9 ml de HCl concentrado para la disolución del acetilacetonato de cobre (II), obteniendo de esta manera un sol visiblemente de color verde oscuro.

8.4.2 Gelación del sol híbrido de cobre al 5% en peso

Para la gelación de este sol, se implementaron las mismas técnicas que las anteriores; aunque se utiliza una técnica adicional para comprobar la velocidad de gelación entre las muestras que gelan a temperatura ambiente, éste es el caso del ultrasonido.

I) Temperatura ambiente

A esta temperatura se emplean dos muestras, una con ultrasonido y la otra sin variables que influyan en el sistema sólo las ambientales (sin ultrasonido).



Fotografía 4. Gel de Cu-orgánico-SiO₂-ZrO₂ al 5% en peso a temperatura ambiente: a) Con Ultrasonido y b) Sin Ultrasonido.

Tabla 6. Muestra 1 del sol de Cu-orgánico-SiO₂-ZrO₂ al 5% en peso con Ultrasonido y sin Ultrasonido a temperatura ambiente.

Muestras	Cantidad	Tiempo de Gelación	Observaciones
Con Ultrasonido ¹	40 ml	76 días	El ultrasonido duró 20 minutos en la muestra suministrando 41908 Joules de energía.
Sin Ultrasonido	30 ml	76 días	Los 40 ml de la muestra del ultrasonido y los 30 ml de muestra sin el ultrasonido gelaron en 76 días.

¹ El ultrasonido solo se implemento para el material de Cu-orgánico-SiO₂-ZrO₂ al 5% en peso como herramienta adicional, es por ello que no se registra en el alcance (Subcapítulo 7.4).

II) Temperatura de 70°C



Fotografía 5. Gel de Cu-orgánico-SiO₂-ZrO₂ al 5% en peso a 70°C.

Tabla 7. Muestra 2 del sol de Cu-orgánico-SiO₂-ZrO₂ al 5% en peso a 70°C.

Cantidad	Tiempo de Gelación	Observaciones
25 ml	52 horas con 30 minutos	Gel con una transparencia de color verde intenso.

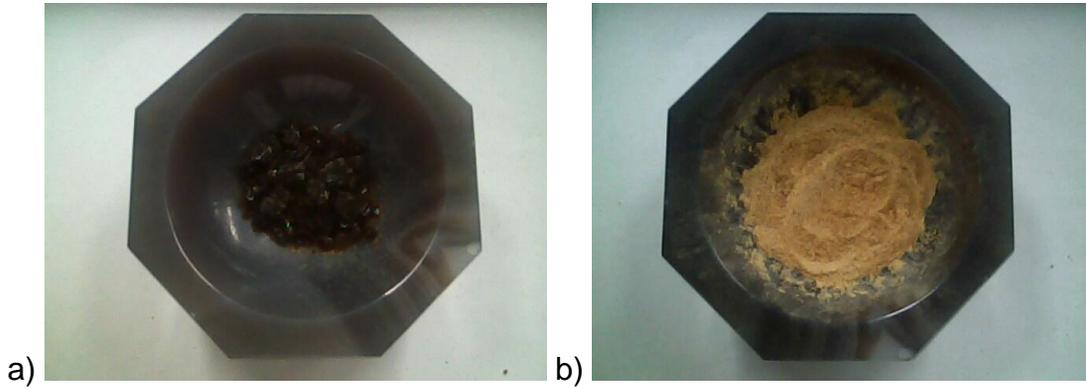
8.5 Secado y trituración de las muestras geladas de Cu-orgánico-SiO₂-ZrO₂ a la temperatura de 70°C

Se asignaron las muestras geladas a 70°C puesto que éstas gelaron de manera más rápida y se tenían listas para el secado y la trituración.

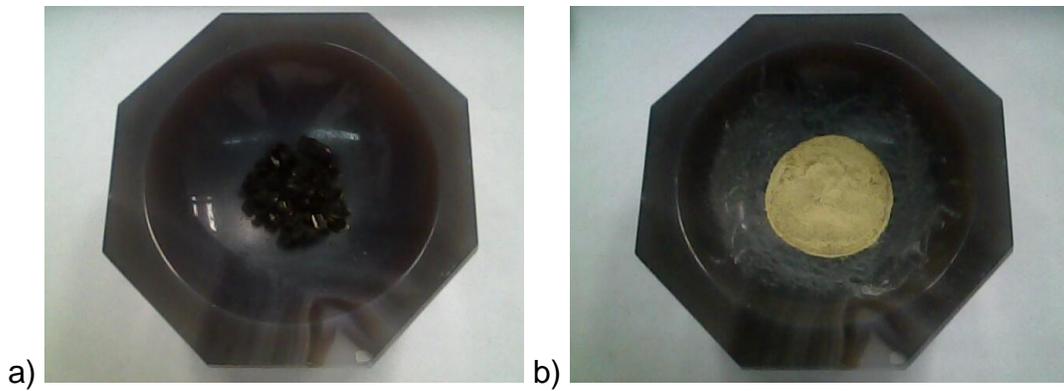
Todas las muestra geladas a 70°C se colocaron en un horno a una temperatura igual a la anterior durante una semana, pero en esta ocasión no se taparon los frascos, lo que permite secar los geles y de esta manera eliminar el etanol existente en las muestras dejando unos cristales de color cobrizo claro para el material híbrido de cobre al 1%, cristales de color verde fuerte para el material híbrido de cobre al 3% y cristales de color cobrizo intenso para el material híbrido de cobre al 5%.

Posteriormente los cristales pasan a ser triturados con un mortero hasta obtener un polvo fino que se utiliza para la preparación del catalizador.

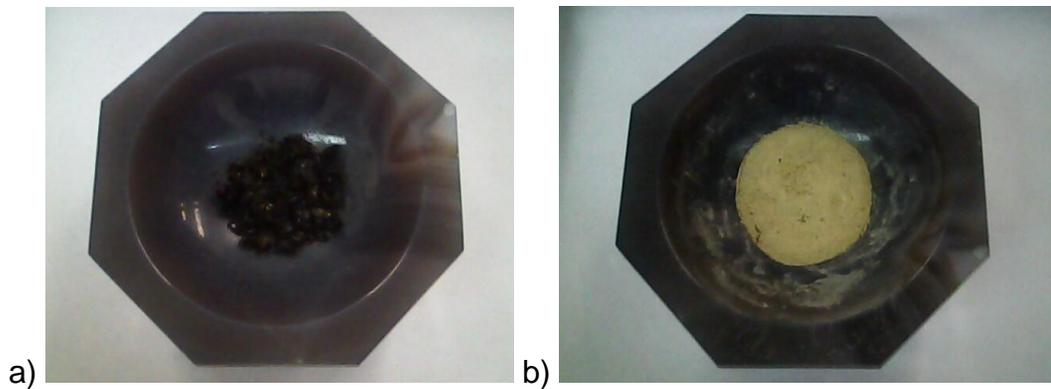
A continuación se observan los cristales y los polvos que se obtienen después de la trituración:



Fotografía 6. Material de Cu-orgánico-SiO₂-ZrO₂ al 1% en peso: a) Muestra seca y b) Muestra triturada.



Fotografía 7. Material de Cu-orgánico-SiO₂-ZrO₂ al 3% en peso: a) Muestra seca y b) Muestra triturada.



Fotografía 8. Material de Cu-orgánico-SiO₂-ZrO₂ al 5% en peso: a) Muestra seca y b) Muestra triturada.

8.6 Síntesis del catalizador híbrido de Cu-orgánico-SiO₂-TiO₂

8.6.1 Preparación por Sol Stock de Cu-orgánico-SiO₂-TiO₂ al 1%, 3% y 5% en peso de Cobre

Reactivos:

1. Tetraetil ortosilicato, reagent grade 98%. [TEOS]
2. Etanol Desnaturalizado (Alcohol Anhidro). [EtOH]
3. Agua Desmineralizada. [H₂O]
4. Ácido Clorhídrico a 1 M. [HCl]
5. Polydimetilsiloxano, hydroxy terminated. [PDMS]
6. Acetilacetona. [acacH]
7. Propóxido de Titanio (IV), 98%. [Ti (OPr)₄]
8. Kaolín. [Al₂Si₂O₅ (OH)₄]
9. Acetilacetato de Cobre (II), 97%. [(C₅H₈O₂)₂ Cu]

Procedimiento:

La preparación del sol de Cu-orgánico-SiO₂-TiO₂ se realiza de manera similar a la del sol de Cu-orgánico-SiO₂-ZrO₂, siguiendo del paso 1 al paso 6, sin embargo, en el paso 4 se emplea el propóxido de titanio (IV) en lugar del butóxido de zirconio (IV) y se modifica la cantidad de acetilacetona como consecuencia de la relación molar.

En el paso 7 cambian las cantidad de adición del acetilacetato de cobre (II) utilizando 0.4879g para el 1% en peso, 1.4940g para el 3% en peso y 2.5424g para el 5% en peso. Por último se continúan con los pasos 8 y 9.

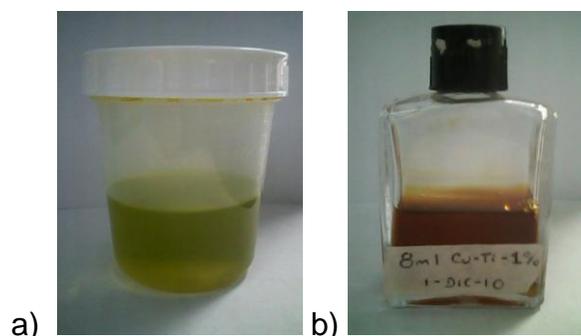
8.7 Síntesis del catalizador híbrido de Cu-orgánico-SiO₂-TiO₂ al 1% en peso

8.7.1 Síntesis del sol híbrido de cobre al 1% en peso

Para la elaboración de éste sol se utiliza 0.4879g de acetilacetato de cobre (II) con una relación de 0.3 ml de HCl concentrado cada 20 minutos en 2 repeticiones usando agitación constante, posterior a la última repetición se deja pasar 36 minutos y se añade 0.9 ml de HCl concentrado para obtener un sol homogéneo de color verde claro.

8.7.2 Gelación del sol híbrido de cobre al 1% en peso

I) Temperatura ambiente y a 70°C



Fotografía 9. Gel de Cu-orgánico-SiO₂-TiO₂ al 1% en peso: a) Temperatura ambiente y b) Temperatura a 70°C.

Tabla 8. Muestra 1 y 2 del sol de Cu-orgánico-SiO₂-TiO₂ al 1% en peso a temperatura ambiente y a 70°C.

Sol	Temperatura	Cantidad	Tiempo de Gelación	Observaciones
Muestra 1	Ambiente	55 ml	68 días con 23 horas	Gel que mantiene su transparencia y su tonalidad.
Muestra 2	70°C	8 ml	15 días con 21 horas	El sol de color verde claro torna a un cobre oscuro al convertirse en gel.

8.8 Síntesis del catalizador híbrido de Cu-orgánico-SiO₂-TiO₂ al 3% en peso

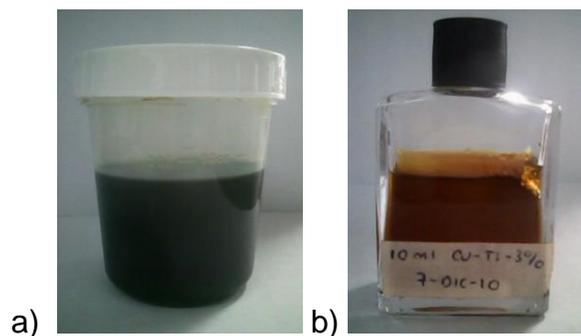
8.8.1 Síntesis del sol híbrido de cobre al 3% en peso

Para la síntesis del sol híbrido de Cu-orgánico-SiO₂-TiO₂ al 3% en peso de cobre se emplea 1.4940g de acetilacetonato de cobre (II), para la obtención de un sistema homogéneo se utiliza el HCl concentrado añadiendo 0.5 ml cada 20 minutos en 3 repeticiones pero 10 minutos antes de la tercera adición ingresamos 5ml de etanol, manteniendo la agitación constante en el matraz.

En total se utilizan 1.5 ml de HCl concentrado y 5ml de etanol en un periodo de 40 minutos obteniendo una tonalidad verde fuerte.

8.8.2 Gelación del sol híbrido de cobre al 3% en peso

I) Temperatura ambiente y a 70°C



Fotografía 10. Sol y gel de Cu-orgánico-SiO₂-TiO₂ al 3% en peso: a) Temperatura ambiente (sol) y b) Temperatura a 70°C (gel).

Tabla 9. Muestra 1 y 2 del sol de Cu-orgánico-SiO₂-TiO₂ al 3% en peso a temperatura ambiente y a 70°C.

Sol	Temperatura	Cantidad	Tiempo de Gelación	Observaciones
Muestra 1	Ambiente	75 ml	No presenta	El sol conserva su transparencia y color.
Muestra 2	70°C	10 ml	35 días con 21 horas y 30 minutos	El gel obtiene una tonalidad cobre oscuro.

8.9 Síntesis del catalizador híbrido de Cu-orgánico-SiO₂-TiO₂ al 5% en peso

8.9.1 Síntesis del sol híbrido de cobre al 5% en peso

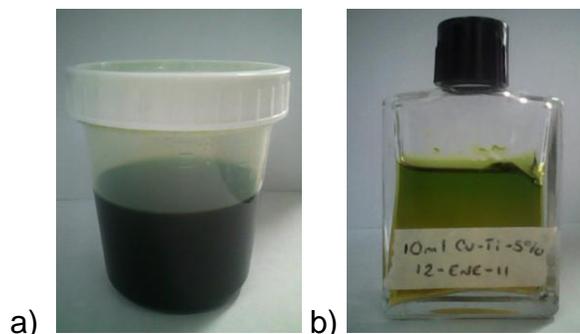
Con 2.5424g de acetilacetonato de cobre (II) se prepara el sol híbrido de cobre al 5% en peso.

La homogenización se hace de la siguiente manera: primero se adiciona 0.5ml de HCl concentrado, al pasar 20 minutos se añaden otros 0.5ml del mismo reactivo, 10 minutos posteriores se agregan 5ml de etanol, pasan otros 10 minutos para anexar 0.5ml de HCl concentrado y posterior a 10 minutos introducimos otros 5ml de etanol, de nueva cuenta se dejan transcurrir 10 minutos para colocar 0.5ml del HCl concentrado, ahora al transcurrir 20 minutos se añaden 0.5ml de HCl concentrado y 0.1ml de HCl concentrado después de 20 minutos de la adición anterior consiguiendo una tonalidad verde oscuro.

Se emplea en su totalidad 2.6ml de HCl concentrado y 10ml de etanol en un periodo de una hora con 40 minutos, este proceso se realiza en un matraz con agitación constante.

8.9.2 Gelación del sol híbrido de cobre al 5% en peso

I) Temperatura ambiente y a 70°C



Fotografía 11. Gel de Cu-orgánico-SiO₂-TiO₂ al 5% en peso: a) Temperatura ambiente y b) Temperatura a 70°C.

Tabla 10. Muestra 1 y 2 del sol de Cu-orgánico-SiO₂-TiO₂ al 5% en peso a temperatura ambiente y a 70°C.

Sol	Temperatura	Cantidad	Tiempo de Gelación	Observaciones
Muestra 1	Ambiente	71 ml	27 días y 3 horas	El gel conserva su transparencia y color inicial.
Muestra 2	70°C	10 ml	5 días y 1 hora	El gel obtiene una tonalidad verde claro.

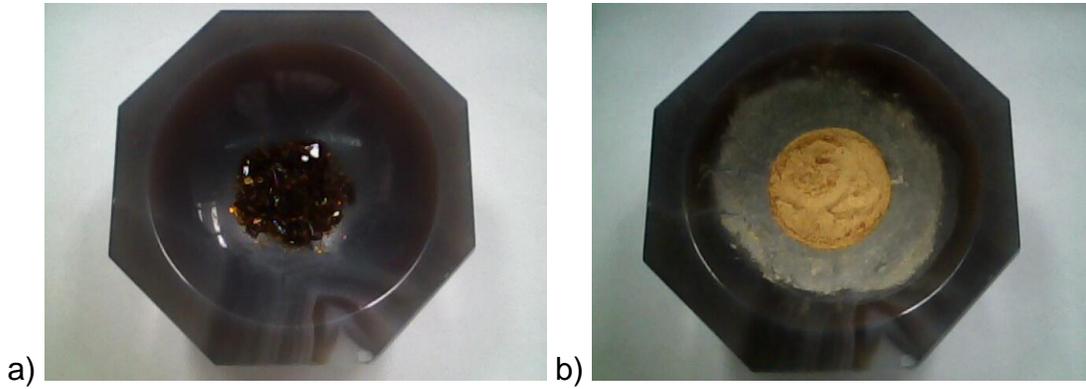
8.10 Secado y trituración de las muestras geladas de Cu-orgánico-SiO₂-TiO₂ a la temperatura de 70°C

Las muestras geladas a 70°C de los soles de Cu-orgánico-SiO₂-TiO₂ al 1%, 3% y 5% en peso de cobre se emplean por su rapidez de gelación, estas muestras se colocan en un horno a 70°C durante una semana para evaporar el solvente (etanol).

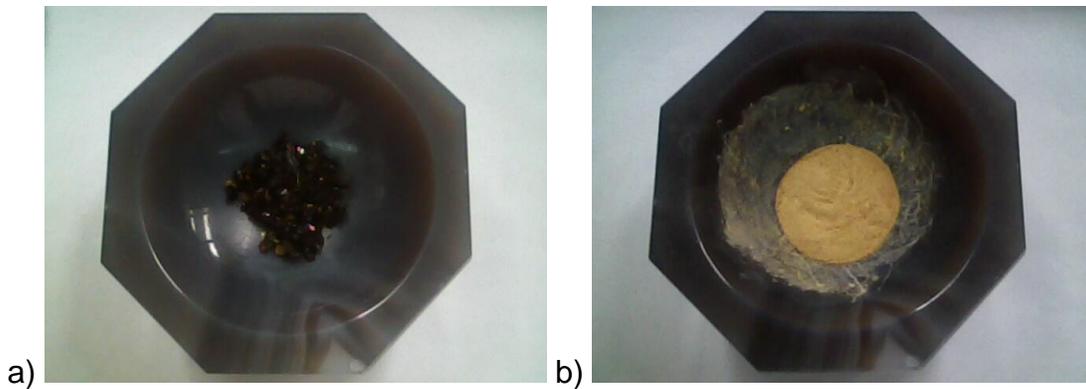
Después de la semana se obtienen unos cristales de color cobrizo para el de 1% en peso, un cobrizo ligeramente obscuro para el de 3% en peso y un cobrizo más obscuro para el de 5% en peso.

Los cristales son pulverizados con un mortero hasta obtener un polvo fino, el cual se utiliza para preparar los catalizadores con diferentes porcentajes en peso del elemento metálico (cobre).

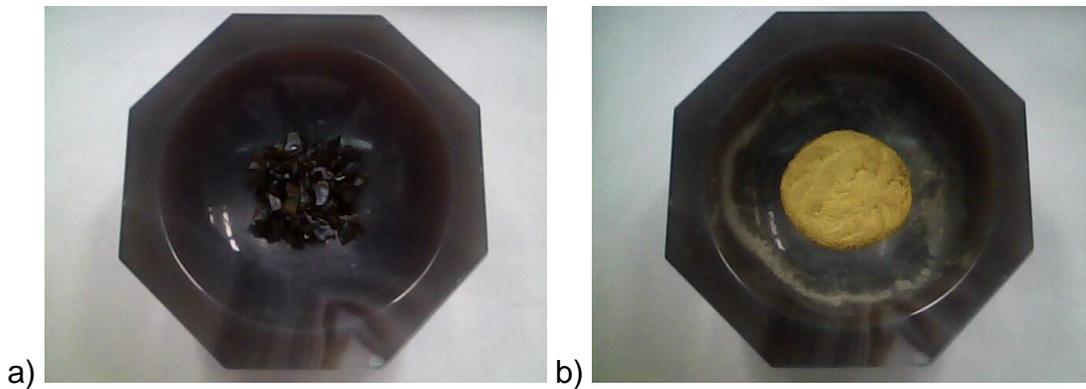
A continuación se observan los cristales y los polvos que se obtienen después de la trituración:



Fotografía 12. Material de Cu-orgánico-SiO₂-TiO₂ al 1% en peso: a) Muestra seca y b) Muestra triturada.



Fotografía 13. Material de Cu-orgánico-SiO₂-TiO₂ al 3% en peso: a) Muestra seca y b) Muestra triturada.



Fotografía 14. Material de Cu-orgánico-SiO₂-TiO₂ al 5% en peso: a) Muestra seca y b) Muestra triturada.

Capítulo 9. Caracterización de los catalizadores híbridos experimental

La caracterización nos permite conocer e identificar propiedades y características de los materiales en estudio principalmente de manera cualitativa, permitiendo tener la ventaja de seguir el comportamiento o los cambios que suceden durante una reacción química.

Para ello se usa la espectroscopia UV-Vis para determinar grupos funcionales de las muestras y la espectroscopia FTIR para determinar los enlaces que se forman a nivel molecular.

Estas herramientas se implementan en los catalizadores de Cu-orgánico-SiO₂-ZrO₂ y el de Cu-orgánico-SiO₂-TiO₂ en sus distintos porcentajes en cobre para evaluar la calidad del producto en forma de sol, gel y polvo.

9.1 Catalizador híbrido de Cu-orgánico-SiO₂-ZrO₂

La caracterización en UV-Vis es usada para las muestras en sol, la espectroscopia FTIR para muestras en sol, gel y polvo; para lo cual se lleva un seguimiento continuo para evaluar su comportamiento a través del tiempo.

Las muestras de Cu-orgánico-SiO₂-ZrO₂ en estudio contienen 1%, 3% y 5% en peso de cobre, en donde se observaran por medio de espectros las propiedades de cada uno de ellos dando a conocer las especies químicas que se encuentran presentes.

9.1.1 Caracterización por Espectroscopia UV-Vis

La caracterización de una muestra por UV-Vis se obtiene por medio de un espectro que es la representación de la absorbancia (A) en función de la longitud de onda (λ), este gráfico presenta bandas con máximos y mínimos que son indispensables para la determinación de sustancias; la absorbancia emplea unidades arbitrarias (u.a.) y la longitud de onda nanómetros (nm).

9.1.1.1 Sol de Cu-orgánico-SiO₂-ZrO₂ al 1% en peso de cobre

a) Temperatura ambiente y después de 6 días

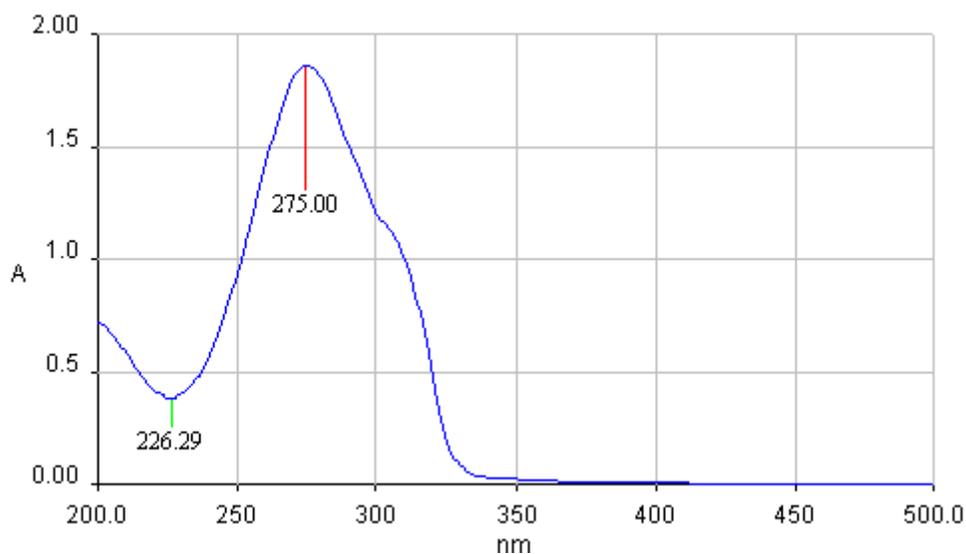


Figura 1. Espectro UV-Vis para la muestra del sol de Cu-orgánico-SiO₂-ZrO₂ al 1% en peso a temperatura ambiente.

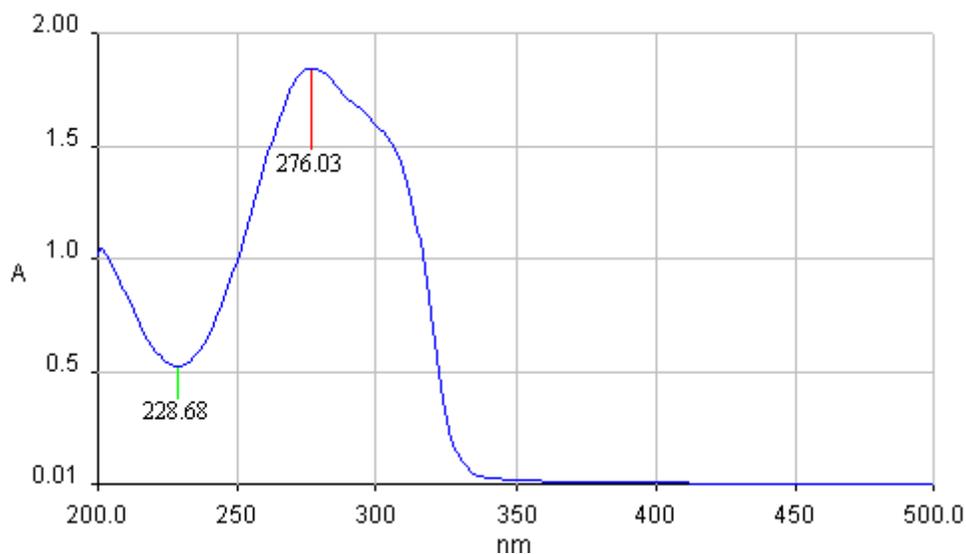


Figura 2. Espectro UV-Vis para la muestra del sol de Cu-orgánico-SiO₂-ZrO₂ al 1% en peso a temperatura ambiente después de 6 días.

Tabla 11. Determinación de cromóforos y presencia de sustancias por espectroscopia UV-Vis para la muestra del sol de Cu-orgánico-SiO₂-ZrO₂ al 1% en peso a temperatura ambiente y después de 6 días.

Espectros	Bandas	Longitud de onda (nm)	Absorbancia (u.a.)	Cromóforo (Presencia)	Tipo de Transición
Temperatura ambiente	Banda 1	226.29	0.4	(Butanol y Agua) [56]	$n \rightarrow \sigma^*$ [55]
	Banda 2	275.00	1.8	Carbonilo (acetilacetona y acetilacetonato) [56]	$n \rightarrow \pi^*$ [55]
Temperatura ambiente después de 6 días	Banda 1	228.68	0.51	(Butanol y Agua) [56]	$n \rightarrow \sigma^*$ [55]
	Banda 2	276.03	1.8	Carbonilo (acetilacetona y acetilacetonato) [56]	$n \rightarrow \pi^*$ [55]

Tabla 12. Observaciones de los espectros por UV-Vis a temperatura ambiente y después de 6 días del sol de Cu-orgánico-SiO₂-ZrO₂ al 1% en peso.

Espectros	Observaciones
Temperatura ambiente	En la banda 1 se identifica la presencia de butanol y agua como productos de la reacción en la etapa de condensación y no contienen algún tipo de cromóforo en sus moléculas; en la banda 2 se tiene la presencia del acetilacetona y del acetilacetonato que se separa del cobre los cuales contienen el cromóforo carbonilo; su absorbancia es de 0.4 y 1.8 respectivamente.
Temperatura ambiente después de 6 días	La banda 1 es un valor que se mantiene dentro del intervalo para determinar la presencia de butanol y agua, con 0.51 en absorbancia que muestra un ligero aumento en su concentración. En la banda 2 permanece el acetilacetona y el acetilacetonato con una absorbancia de 1.8 que indica que las sustancias no se alteraron conforme avanza la polimerización.

b) Temperatura de 70°C y después de 6 días

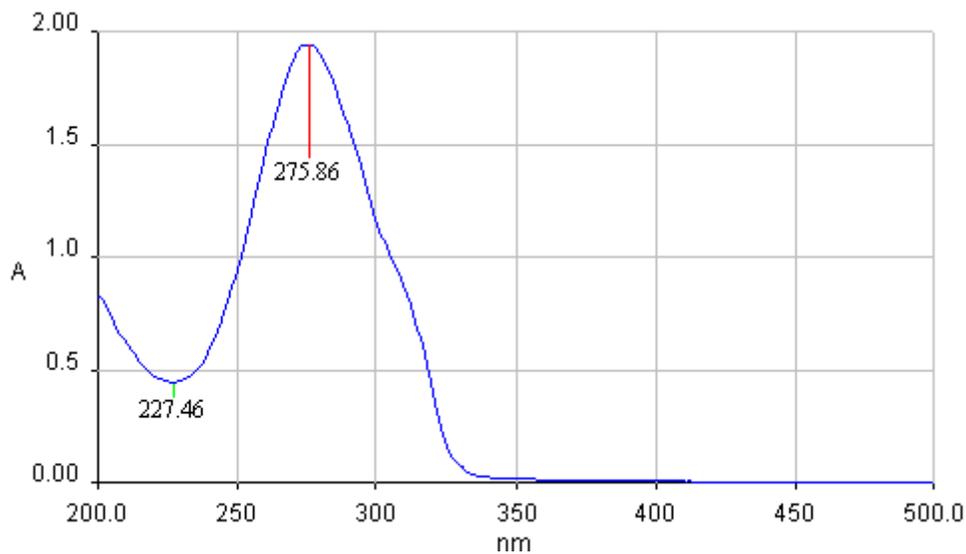


Figura 3. Espectro UV-Vis para la muestra del sol de Cu-orgánico-SiO₂-ZrO₂ al 1% en peso a 70°C.

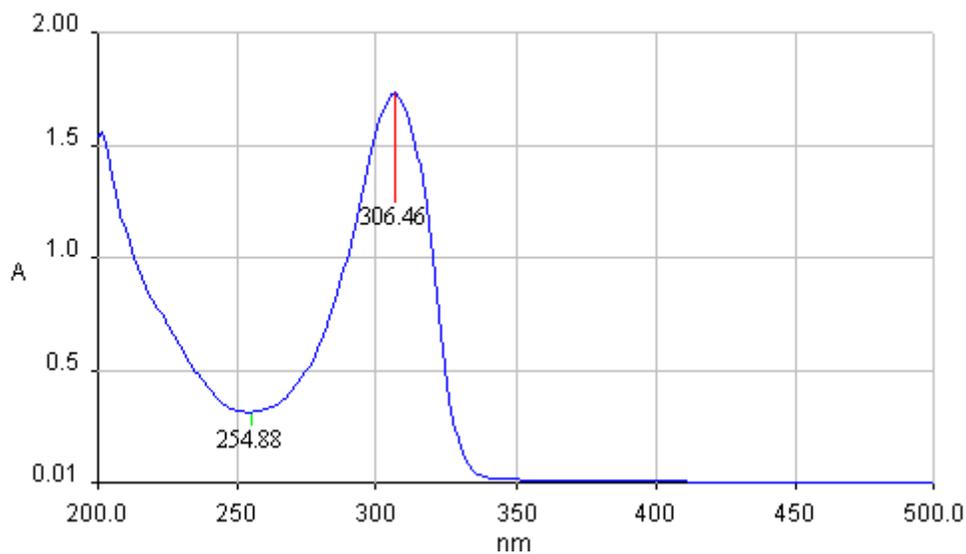


Figura 4. Espectro UV-Vis para la muestra del sol de Cu-orgánico-SiO₂-ZrO₂ al 1% en peso a 70°C después de 6 días.

Tabla 13. Determinación de cromóforos y presencia de sustancias por espectroscopia UV-Vis para la muestra del sol de Cu-orgánico-SiO₂-ZrO₂ al 1% en peso a 70°C y después de 6 días.

Espectros	Bandas	Longitud de onda (nm)	Absorbancia (u.a.)	Cromóforo (Presencia)	Tipo de Transición
Temperatura de 70°C	Banda 1	227.46	0.48	(Butanol y Agua) [56]	$n \rightarrow \sigma^*$ [55]
	Banda 2	275.86	1.9	Carbonilo (acetilacetona y acetilacetonato) [56]	$n \rightarrow \pi^*$ [55]
Temperatura de 70°C después de 6 días	Banda 1	254.88	0.3	(Butanol y Agua) [56]	$n \rightarrow \sigma^*$ [55]
	Banda 2	306.46	1.7	Carbonilo (acetilacetona y acetilacetonato) [56]	$n \rightarrow \pi^*$ [55]

Tabla 14. Observaciones de los espectros por UV-Vis a temperatura de 70°C y después de 6 días del sol de Cu-orgánico-SiO₂-ZrO₂ al 1% en peso.

Espectros	Observaciones
Temperatura de 70°C	En la banda 1 se tiene butanol y agua sin cromóforo, sustancias que son productos de la reacción de condensación con una absorbancia de 0.48; en la banda 2 se refiere a la presencia del cromóforo carbonilo indicando de esta manera la existencia del acetilacetona y del acetilacetonato, con una absorbancia de 1.9.
Temperatura de 70°C después de 6 días	La banda 1 con 0.3 en absorbancia indica una disminución en las cantidades de butanol y agua presentes en la muestra, puesto que se usa de nueva cuenta el agua producida en la etapa de condensación para la hidrólisis; en la banda 2 con 1.7 en absorbancia indica la insaturación del acetilacetonato por la pérdida del cobre en la molécula del reactivo que comienza a enlazarse en la ramificación del producto.

9.1.1.2 Sol de Cu-orgánico-SiO₂-ZrO₂ al 3% en peso de cobre

a) Temperatura ambiente y después de 16 días

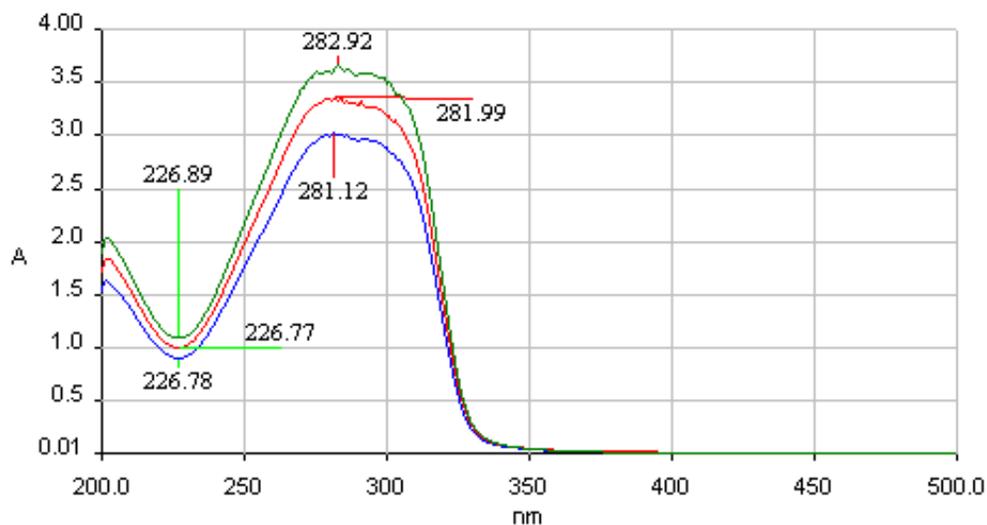


Figura 5. Espectro UV-Vis para la muestra del sol de Cu-orgánico-SiO₂-ZrO₂ al 3% en peso a temperatura ambiente.

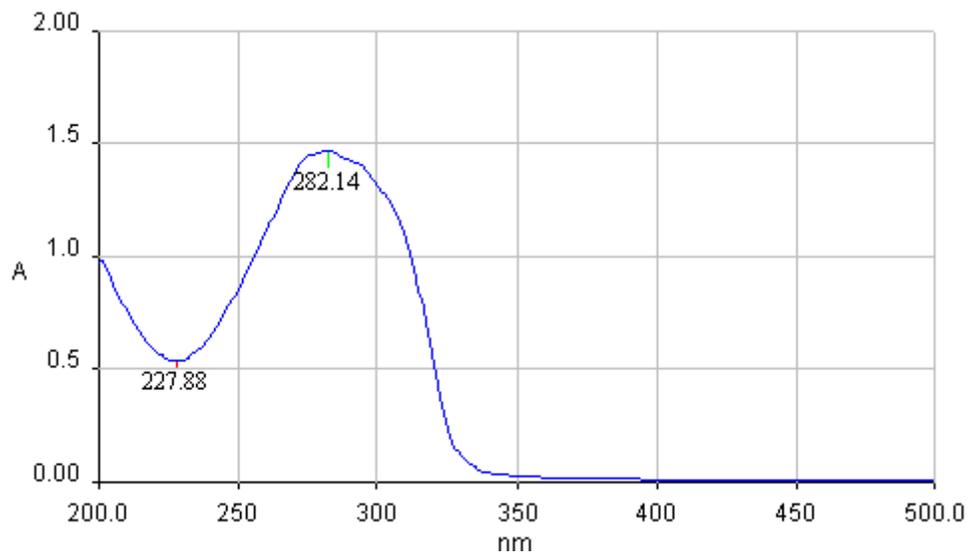


Figura 6. Espectro UV-Vis para la muestra del sol de Cu-orgánico-SiO₂-ZrO₂ al 3% en peso a temperatura ambiente después de 16 días.

Tabla 15. Determinación de cromóforos y presencia de sustancias por espectroscopia UV-Vis para la muestra del sol de Cu-orgánico-SiO₂-ZrO₂ al 3% en peso a temperatura ambiente y después de 16 días.

Espectros	Bandas	Longitud de onda (nm)	Absorbancia (u.a.)	Cromóforo (Presencia)	Tipo de Transición
Temperatura ambiente	Banda 1	226	0.9	(Butanol y Agua) [56]	$n \rightarrow \sigma^*$ [55]
	Banda 2	281	3.0	Carbonilo (acetilacetona y acetilacetonato) [56]	$n \rightarrow \pi^*$ [55]
Temperatura ambiente después de 16 días	Banda 1	227.88	0.51	(Butanol y Agua) [56]	$n \rightarrow \sigma^*$ [55]
	Banda 2	282.14	1.49	Carbonilo (acetilacetona y acetilacetonato) [56]	$n \rightarrow \pi^*$ [55]

Tabla 16. Observaciones de los espectros por UV-Vis a temperatura ambiente y después de 16 días del sol de Cu-orgánico-SiO₂-ZrO₂ al 3% en peso.

Espectros	Observaciones
Temperatura ambiente	En la banda 1 se da a conocer la presencia de butanol y agua como productos de la reacción en la etapa de condensación y no contienen algún tipo de cromóforo en sus moléculas, con una absorbancia de 0.9; en la banda 2 se tiene acetilacetona y acetilacetonato que se separa del cobre los cuales contienen el cromóforo carbonilo, con una absorbancia de 3.0.
Temperatura ambiente después de 16 días	En la banda 1 permite establecer que se encuentran presentes las sustancias de butanol y agua con una absorbancia de 0.51; la banda 2 indica que el acetilacetona y el acetilacetonato inician con la insaturación en su composición junto con una absorbancia de 1.49; los valores de la absorbancia cambiaron por la concentración, puesto que ésta es menor que su correspondiente anterior.

b) Temperatura de 70°C y después de 22 días

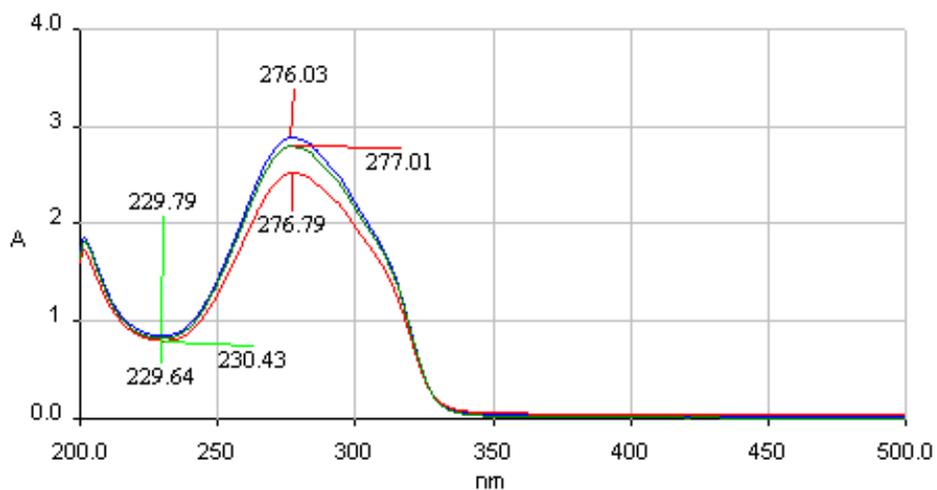


Figura 7. Espectro UV-Vis para la muestra del sol de Cu-orgánico-SiO₂-ZrO₂ al 3% en peso a 70°C.

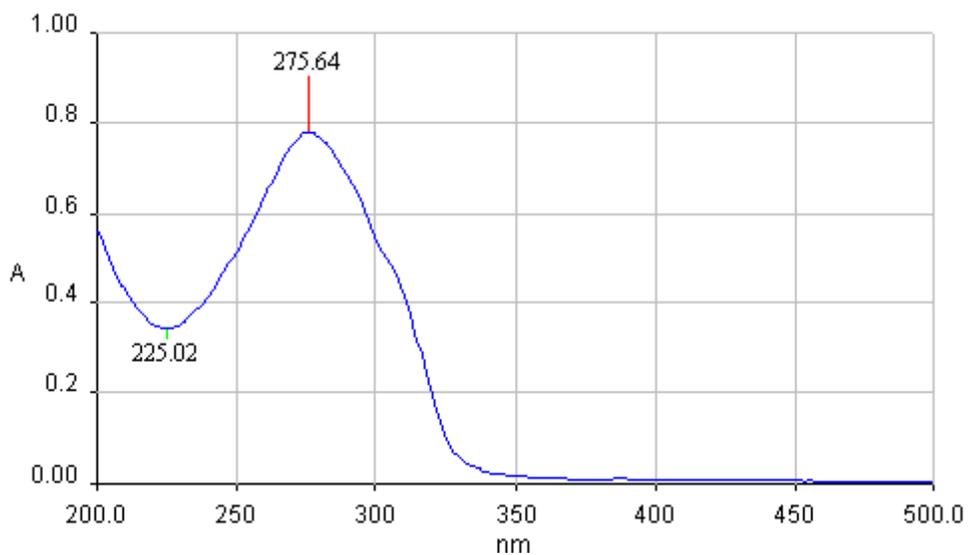


Figura 8. Espectro UV-Vis para la muestra del sol de Cu-orgánico-SiO₂-ZrO₂ al 3% en peso a 70°C después de 22 días.

Tabla 17. Determinación de cromóforos y presencia de sustancias por espectroscopia UV-Vis para la muestra del sol de Cu-orgánico-SiO₂-ZrO₂ al 3% en peso a 70°C y después de 22 días.

Espectros	Bandas	Longitud de onda (nm)	Absorbancia (u.a.)	Cromóforo (Presencia)	Tipo de Transición
Temperatura de 70°C	Banda 1	229	0.9	(Butanol y Agua) [56]	n → σ* [55]
	Banda 2	276	2.9	Carbonilo (acetilacetona y acetilacetonato) [56]	n → π* [55]
Temperatura de 70°C después de 22 días	Banda 1	225.02	0.34	(Butanol y Agua) [56]	n → σ* [55]
	Banda 2	275.64	0.78	Carbonilo (acetilacetona y acetilacetonato) [56]	n → π* [55]

Tabla 18. Observaciones de los espectros por UV-Vis a temperatura de 70°C y después de 22 días del sol de Cu-orgánico-SiO₂-ZrO₂ al 3% en peso.

Espectros	Observaciones
Temperatura de 70°C	En la banda 1 butanol y agua sin cromóforo, con una absorbancia de 0.9; en la banda 2 acetilacetona y acetilacetonato que se separa del cobre, aunque la longitud de onda se dirige a la región del ultravioleta la diferencia es de 5 nm con respecto al de la temperatura ambiente, por lo que no se presenta insaturación sino por el contrario pierde enlaces covalentes para satisfacer la esfera de coordinación del zirconio, con una absorbancia de 2.9.
Temperatura de 70°C después de 22 días	La muestra de sol híbrido de cobre al 3% en peso se examina por UV-Vis cuando es apreciable el aumento en su viscosidad, cabe recordar que la absorbancia se ve afectada por la concentración de la muestra pero la longitud de onda no; obteniendo en la banda 1 (butanol, agua) y en la banda 2 (acetilacetona, acetilacetonato).

9.1.1.3 Sol de Cu-orgánico-SiO₂-ZrO₂ al 5% en peso de cobre

Exclusivamente, para este sol se utiliza el método del ultrasonido para observar si existen cambios en la velocidad de reacción a partir de las alteraciones en las bandas del espectro del Ultravioleta-Visible, y de ésta manera compararla con la temperatura ambiente y la temperatura de 70°C.

a) Temperatura ambiente y después de 7 días

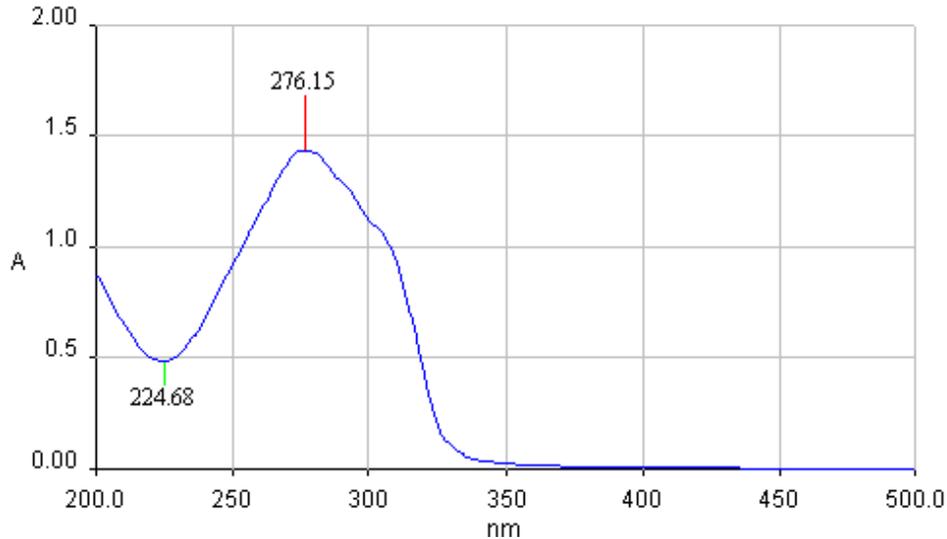


Figura 9. Espectro UV-Vis para la muestra del sol de Cu-orgánico-SiO₂-ZrO₂ al 5% en peso a temperatura ambiente.

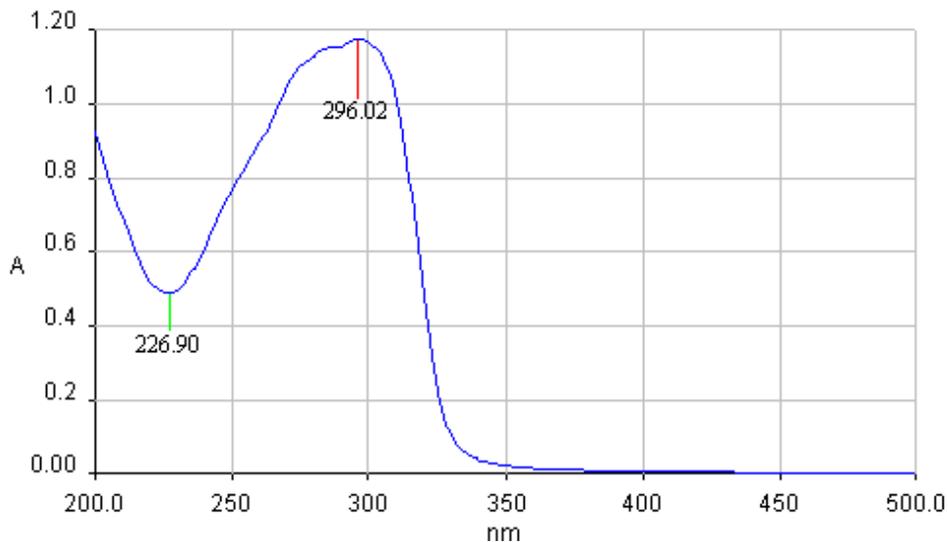


Figura 10. Espectro UV-Vis para la muestra del sol de Cu-orgánico-SiO₂-ZrO₂ al 5% en peso a temperatura ambiente después de 7 días.

Tabla 19. Determinación de cromóforos y presencia de sustancias por espectroscopia UV-Vis para la muestra del sol de Cu-orgánico-SiO₂-ZrO₂ al 5% en peso a temperatura ambiente y después de 7 días.

Espectros	Bandas	Longitud de onda (nm)	Absorbancia (u.a.)	Cromóforo (Presencia)	Tipo de Transición
Temperatura ambiente	Banda 1	224.68	0.5	(Butanol y Agua) [56]	$n \rightarrow \sigma^*$ [55]
	Banda 2	276.15	1.4	Carbonilo (acetilacetona y acetilacetonato) [56]	$n \rightarrow \pi^*$ [55]
Temperatura ambiente después de 7 días	Banda 1	226.90	0.5	(Butanol y Agua) [56]	$n \rightarrow \sigma^*$ [55]
	Banda 2	296.02	1.18	Carbonilo (acetilacetona y acetilacetonato) [56]	$n \rightarrow \pi^*$ [55]

Tabla 20. Observaciones de los espectros por UV-Vis a temperatura ambiente y después de 7 días del sol de Cu-orgánico-SiO₂-ZrO₂ al 5% en peso.

Espectros	Observaciones
Temperatura ambiente	En la banda 1 se encuentra el butanol y el agua formados por la etapa de condensación sin cromóforo; con una absorbancia de 0.5; la banda 2 indica la presencia del acetilacetona y el acetilacetonato sustancias que no participan en la reacción pero que sí contienen carbonilo como cromóforo, con una absorbancia de 1.4.
Temperatura ambiente después de 7 días	La banda 1 con una absorbancia de 0.5 conserva el mismo valor y el intervalo en la longitud de onda presenta butanol y agua en esta zona; la banda 2 con 1.18 en absorbancia indica que el acetilacetona y el acetilacetonato comienzan con la insaturación por el desprendimiento del cobre y la interacción entre ellos, aunque parte del acetilacetona permanece con el zirconio para satisfacer su esfera de coordinación que se detecta por la disminución en la absorbancia.

b) Temperatura de 70°C y después de 7 días

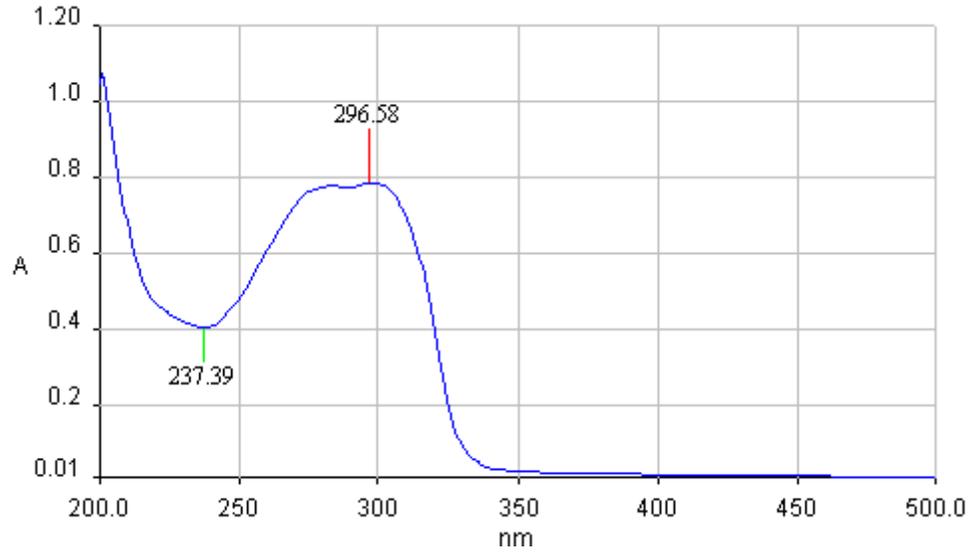


Figura 11. Espectro UV-Vis para la muestra del sol de Cu-orgánico-SiO₂-ZrO₂ al 5% en peso a 70°C.

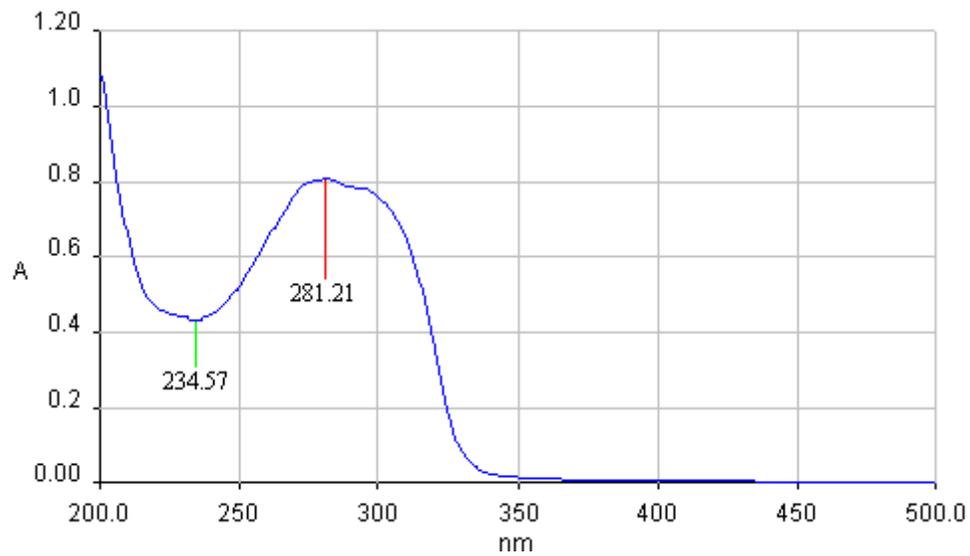


Figura 12. Espectro UV-Vis para la muestra del sol de Cu-orgánico-SiO₂-ZrO₂ al 5% en peso a 70°C después de 7 días.

Tabla 21. Determinación de cromóforos y presencia de sustancias por espectroscopia UV-Vis para la muestra del sol de Cu-orgánico-SiO₂-ZrO₂ al 5% en peso a 70°C después de 7 días.

Espectros	Bandas	Longitud de onda (nm)	Absorbancia (u.a.)	Cromóforo (Presencia)	Tipo de Transición
Temperatura de 70°C	Banda 1	237.39	0.4	(Butanol y Agua) [56]	n → σ* [55]
	Banda 2	296.58	0.79	Carbonilo (acetilacetona y acetilacetonato) [56]	n → π* [55]
Temperatura de 70°C después de 7 días	Banda 1	234.57	0.45	(Butanol y Agua) [56]	n → σ* [55]
	Banda 2	281.21	0.8	Carbonilo (acetilacetona y acetilacetonato) [56]	n → π* [55]

Tabla 22. Observaciones de los espectros por UV-Vis a temperatura de 70°C y después de 7 días del sol de Cu-orgánico-SiO₂-ZrO₂ al 5% en peso.

Espectros	Observaciones
Temperatura de 70°C	A causa de la concentración de la muestra el desplazamiento de las curvas se ven afectados cuando se comparan con los espectros a temperatura ambiente, puesto que la absorbancia depende de esta variable pero la longitud de onda no por consiguiente nos permite identificar los grupos funcionales. En la banda 1 (butanol y agua), con 0.4 en absorbancia; en la banda 2 (acetilacetona y el acetilacetonato que pierde su elemento metálico), con 0.79 en absorbancia.
Temperatura de 70°C después de 7 días	La banda 1 permanece en el intervalo del butanol y el agua con una absorbancia de 0.45 lo que da a conocer un ligero aumento en las concentraciones; en la banda 2 con 0.8 en absorbancia y un desplazamiento de la longitud de onda lo que refleja la adición del acetilacetona a la esfera de coordinación del zirconio.

c) Por Ultrasonido y después de 7 días

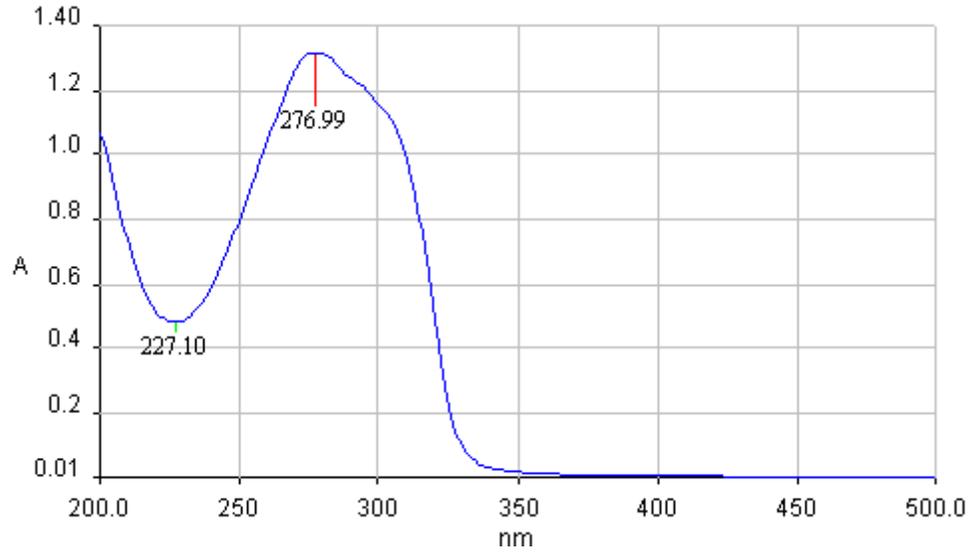


Figura 13. Espectro UV-Vis para la muestra del sol de Cu-orgánico-SiO₂-ZrO₂ al 5% en peso con ultrasonido y a temperatura ambiente.

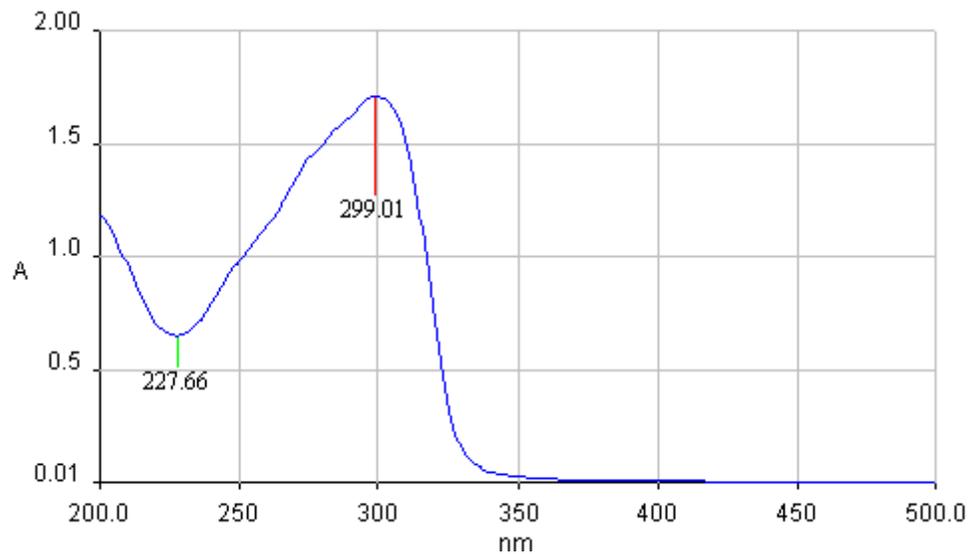


Figura 14. Espectro UV-Vis para la muestra del sol de Cu-orgánico-SiO₂-ZrO₂ al 5% en peso a con ultrasonido a temperatura ambiente después de 7 días.

Tabla 23. Determinación de cromóforos y presencia de sustancias por espectroscopia UV-Vis para la muestra del sol de Cu-orgánico-SiO₂-ZrO₂ al 5% en peso con ultrasonido a temperatura ambiente y después de 7 días.

Espectros	Bandas	Longitud de onda (nm)	Absorbancia (u.a.)	Cromóforo (Presencia)	Tipo de Transición
Ultrasonido a temperatura ambiente	Banda 1	227.10	0.48	(Butanol y Agua) [56]	$n \rightarrow \sigma^*$ [55]
	Banda 2	276.99	1.3	Carbonilo (acetilacetona y acetilacetonato) [56]	$n \rightarrow \pi^*$ [55]
Ultrasonido a temperatura ambiente después de 7 días	Banda 1	227.66	0.65	(Butanol y Agua) [56]	$n \rightarrow \sigma^*$ [55]
	Banda 2	299.01	1.65	Carbonilo (acetilacetona y acetilacetonato) [56]	$n \rightarrow \pi^*$ [55]

Tabla 24. Observaciones de los espectros por UV-Vis con ultrasonido a temperatura ambiente y después de 7 días del sol de Cu-orgánico-SiO₂-ZrO₂ al 5% en peso.

Espectros	Observaciones
Ultrasonido a temperatura ambiente	En la banda 1 (butanol y agua) con una absorbancia de 0.48, concentraciones similares al de la temperatura ambiente por la región comprendida y la disminución en la absorbancia indica la repetición en la reacción de hidrólisis. En la banda 2 (acetilacetona y acetilacetonato) con una absorbancia de 1.3.
Ultrasonido a temperatura ambiente después de 7 días	La banda 1 determina la presencia de butanol y agua con un aumento en su concentración de las mismas reflejado por el incremento de 0.48 a 0.65 en absorbancia. En la banda 2 se identifica la presencia de acetilacetona y acetilacetonato con un aumento en sus cantidades pasando de 1.3 a 1.65 en absorbancia.

9.1.2 Caracterización por Espectroscopia FTIR

Para comprobar experimentalmente si la polimerización de las especies químicas se enlaza a lo esperado teóricamente se emplea el FTIR, el cual es una herramienta que nos sirve para designar compuestos químicos presentes en una muestra.

Se observan una gran cantidad de bandas dentro del intervalo del número de onda del espectro, sin embargo se analizan tres bandas características, que permiten identificar los enlaces del Si-O-Si, Si-O-Zr, la copolimerización del TEOS-PDMS y la que visualiza el anexo del Cu a la red híbrida.

a) Muestras de Cu-orgánico-SiO₂-ZrO₂ al 1% en peso de cobre

En sol, gel y polvo

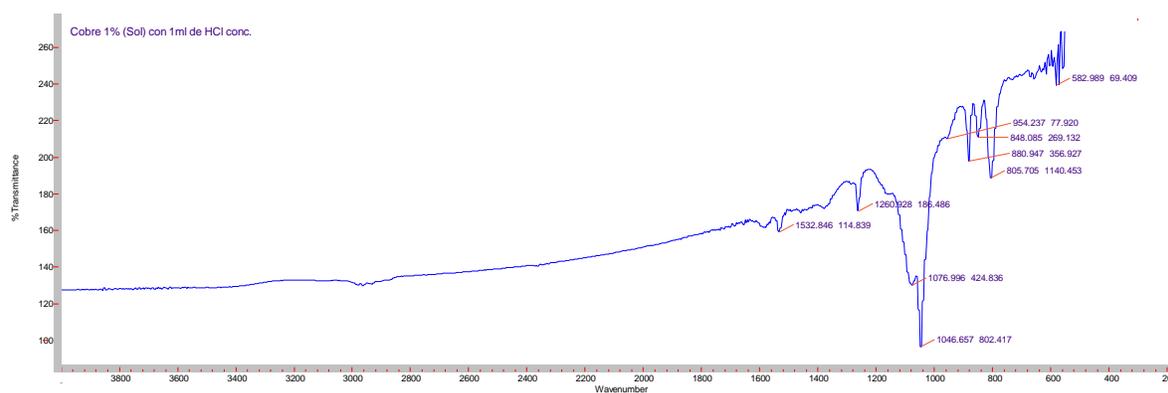


Figura 15. Espectro FTIR para la muestra del sol de Cu-orgánico-SiO₂-ZrO₂ al 1% en peso a temperatura ambiente.

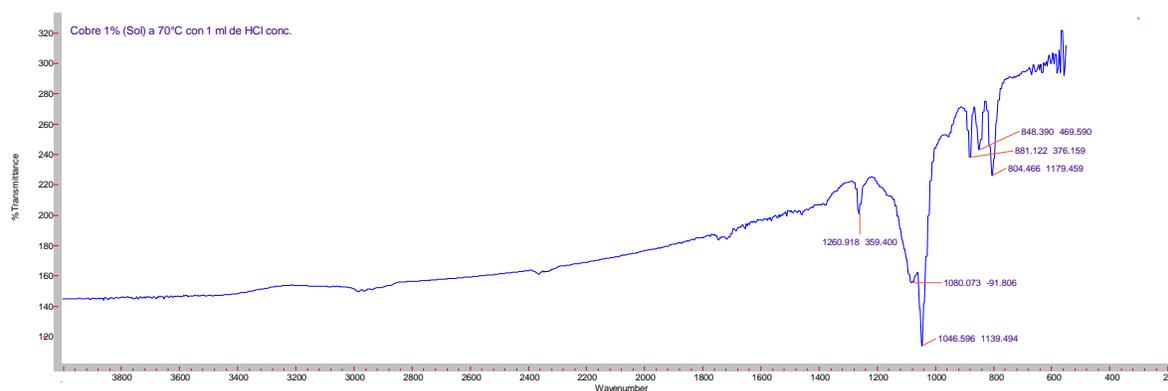


Figura 16. Espectro FTIR para la muestra del sol de Cu-orgánico-SiO₂-ZrO₂ al 1% en peso a temperatura de 70°C.

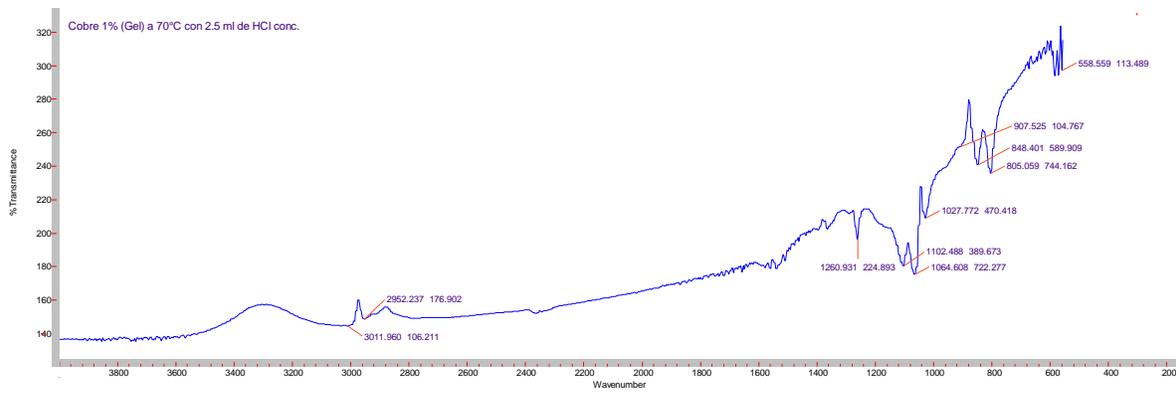


Figura 17. Espectro FTIR para la muestra del gel de Cu-orgánico-SiO₂-ZrO₂ al 1% en peso a temperatura de 70°C.

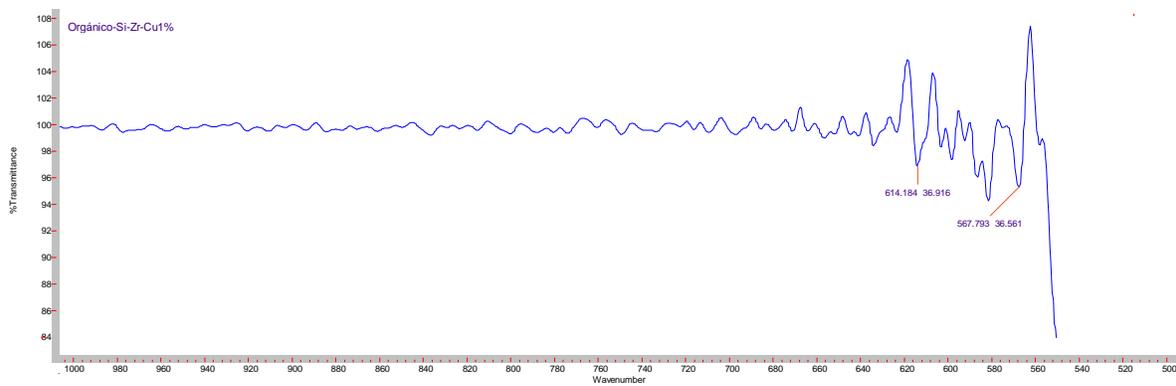


Figura 18. Espectro FTIR para la muestra en polvo de Cu-orgánico-SiO₂-ZrO₂ al 1% en peso.

Los espectros formados por el sol, el gel y el polvo híbrido de cobre al 1% en peso presentan bandas que se describen a continuación:

Tabla 25. Asignación de bandas de la espectroscopia FTIR para las muestras a temperatura ambiente, a 70°C, en gel y en polvo de Cu-orgánico-SiO₂-ZrO₂ al 1% en peso.

Asignación	Número de Onda en cm ⁻¹			
	Sol a Temp. ambiente	Sol a 70°C	Gel	Polvo ²
Bandas de tensión del enlace –OH unido a silicio [13]	2980	2980	3011	-
Vibraciones de tensión asimétrica y simétrica del enlace C-H del grupo CH ₃ [13]	2940	2940	2952	-
Banda característica de grupos carbonato. Es probable que esta banda sea debida al CO ₂ [59]	-	2360	2360	-
Vibración de tensión del enlace Si-O en Si-O-Si y en Si-O-C [13]	Región 1100-1000	Región 1100-1000	Región 1100-1000	-
Vibración del enlace Si-O en cadena lineal [13]	1046	1046	1064	-
La vibración de tensión del enlace Si-O en Si-OH [13]	954	954	907	-
Vibración de la deformación del CH ₃ unido al silicio [13]	1260	1260	1260	-
Vibración rocking del grupo metilo alrededor del enlace Si-C y a los modos de vibración de tensión del	Entre 880-680	Entre 881-680	Entre 880-680	-

enlace Si-C [13]				
Vibración de tensión asimétrica del enlace Si-C en cadena lineal [13]	805	804	805	-
Vibración del enlace Si-O del TEOS y PDMS como a la vibración del enlace C-O del etanol [13]	Entre 1200-1000	1200-1000	1200-1000	-
Reacción de copolimerización TEOS-PDMS [13]	848	848	848	-
Señales correspondientes a Si-O-Zr, Si-O-Si y Zr-O-Si [60]	1300-800	1300-800	1300-800	-
Enlace Si-O-Zr [60]	954 y 880	954 y 881	907 y 880	-
Enlace Si-O-Si [60]	1076 y 1046	1080 y 1046	1102, 1064, 1027	-
Enlaces de Cu(I)-O y Cu(II)-O [61]	800-550	800-550	800-550	800-550
Enlace de Cu(I)-O [61]	650	650	650	614
Enlace de Cu(II)-O [61]	582	582	558	567

² Para el caso del polvo híbrido solamente se analizan los enlaces del cobre (I) y (II) al oxígeno.

b) Muestras de Cu-orgánico-SiO₂-ZrO₂ al 3% en peso de cobre

En Sol, gel y polvo

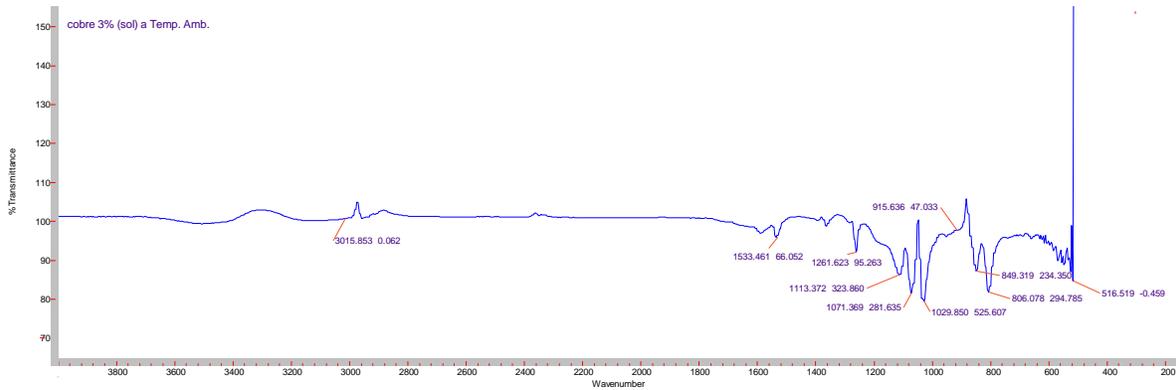


Figura 19. Espectro FTIR para la muestra del sol de Cu-orgánico-SiO₂-ZrO₂ al 3% en peso a temperatura ambiente.

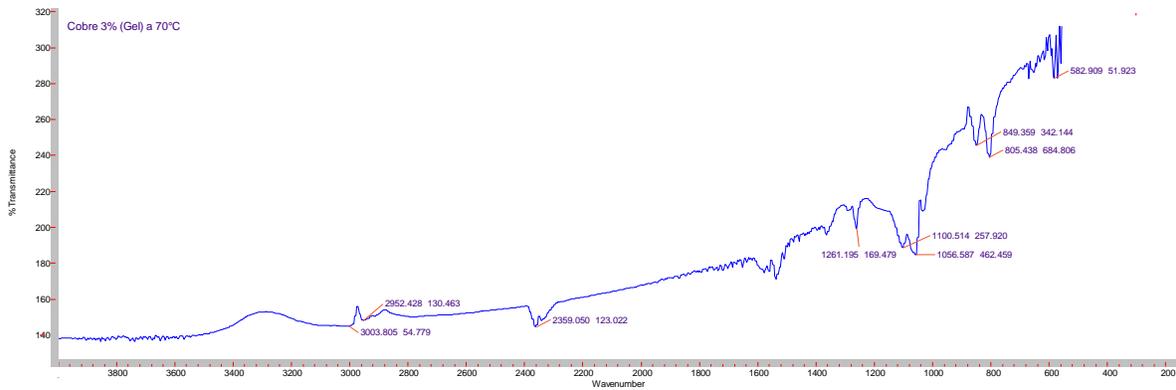


Figura 20. Espectro FTIR para la muestra del gel de Cu-orgánico-SiO₂-ZrO₂ al 3% en peso a temperatura de 70°C.

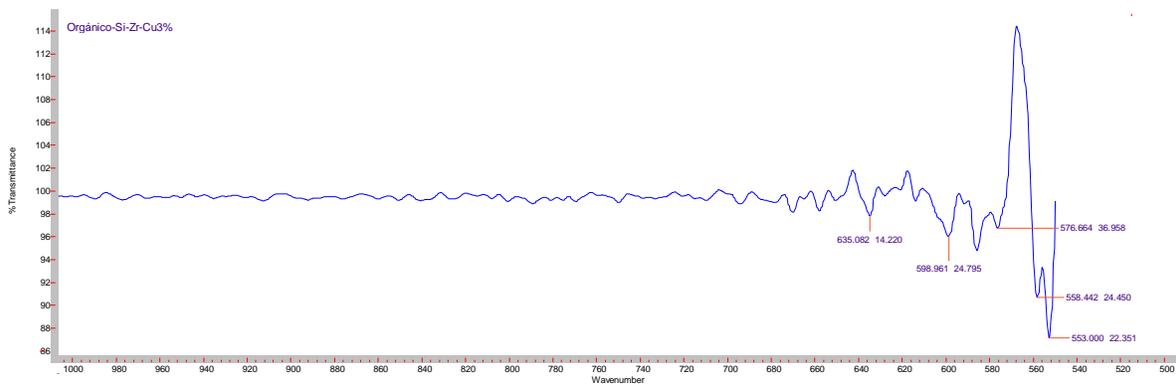


Figura 21. Espectro FTIR para la muestra en polvo de Cu-orgánico-SiO₂-ZrO₂ al 3% en peso.

Los espectros formados por el sol, el gel y el polvo híbrido de cobre al 3% en peso presentan bandas que se describen a continuación:

Tabla 26. Asignación de bandas de la espectroscopia FTIR para las muestras a temperatura ambiente, a 70°C, en gel y en polvo de Cu-orgánico-SiO₂-ZrO₂ al 3% en peso.

Asignación	Número de Onda en cm ⁻¹			
	Sol a Temp. ambiente	Sol a 70°C ³	Gel	Polvo ²
Bandas de tensión del enlace –OH unido a silicio [13]	3015	-	3003	-
Vibraciones de tensión asimétrica y simétrica del enlace C-H del grupo CH ₃ [13]	2960	-	2952	-
Banda característica de grupos carbonato. Es probable que esta banda sea debida al CO ₂ [59]	2360	-	2359	-
Vibración de tensión del enlace Si-O en Si-O-Si y en Si-O-C [13]	Región 1100-1000		Región 1100-1000	-
Vibración del enlace Si-O en cadena lineal [13]	1071 y 1029	-	1056	-
La vibración de tensión del enlace Si-O en Si-OH [13]	907	-	907	-
Vibración de la deformación del CH ₃ unido al silicio [13]	1261	-	1261	-
Vibración rocking del grupo metilo alrededor del enlace Si-C y a los modos	Entre 860-650	-	Entre 860-650	-

de vibración de tensión del enlace Si-C [13]				
Vibración de tensión asimétrica del enlace Si-C en cadena lineal [13]	806	-	805	-
Vibración del enlace Si-O del TEOS y PDMS como a la vibración del enlace C-O del etanol [13]	Entre 1200-1000	-	Entre 1200-1000	-
Reacción de copolimerización TEOS-PDMS [13]	849	-	849	-
Señales correspondientes a Si-O-Zr, Si-O-Si y Zr-O-Si [60]	1300-800	-	1300-800	-
Enlace Si-O-Zr [60]	915	-	907	-
Enlace Si-O-Si [60]	1029 y 1071	-	1056 y 1100	-
Enlaces de Cu(I)-O y Cu(II)-O [61]	800-550	-	800-550	800-550
Enlace de Cu(I)-O [61]	650	-	650, 582	635, 598 y 576
Enlace de Cu(II)-O [61]	560	-	557	558 y 553

² Para el caso del polvo híbrido solamente se analizan los enlaces del cobre (I) y (II) al oxígeno.

³ La muestra del sol híbrido de cobre al 3% en peso a 70°C no se lleva a cabo a causa de su conversión en gel en poco tiempo.

c) Muestras de Cu-orgánico-SiO₂-ZrO₂ al 5% en peso de cobre

En Sol, gel y polvo

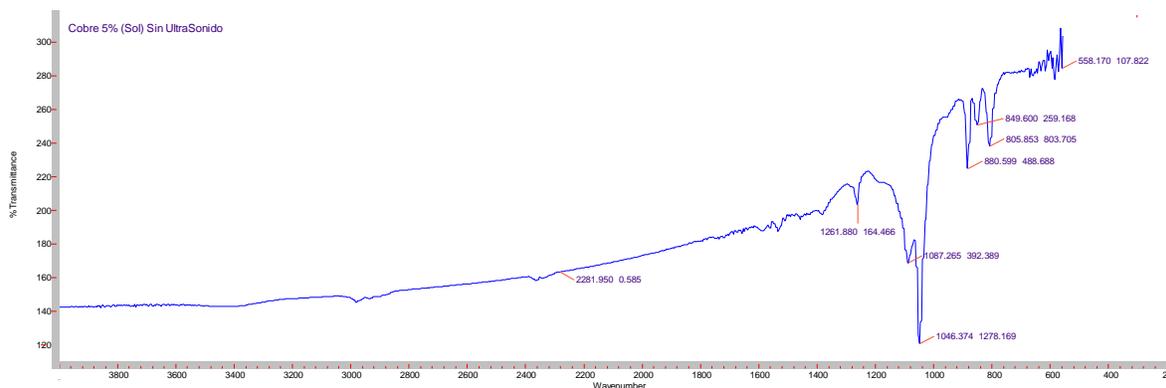


Figura 22. Espectro FTIR para la muestra del sol de Cu-orgánico-SiO₂-ZrO₂ al 5% en peso a temperatura ambiente sin ultrasonido.

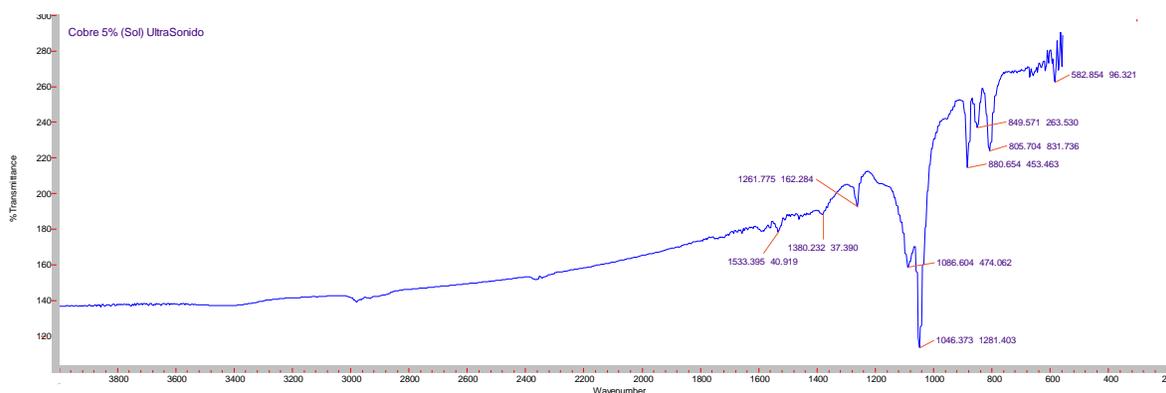


Figura 23. Espectro FTIR para la muestra del sol de Cu-orgánico-SiO₂-ZrO₂ al 5% en peso a temperatura ambiente con ultrasonido.

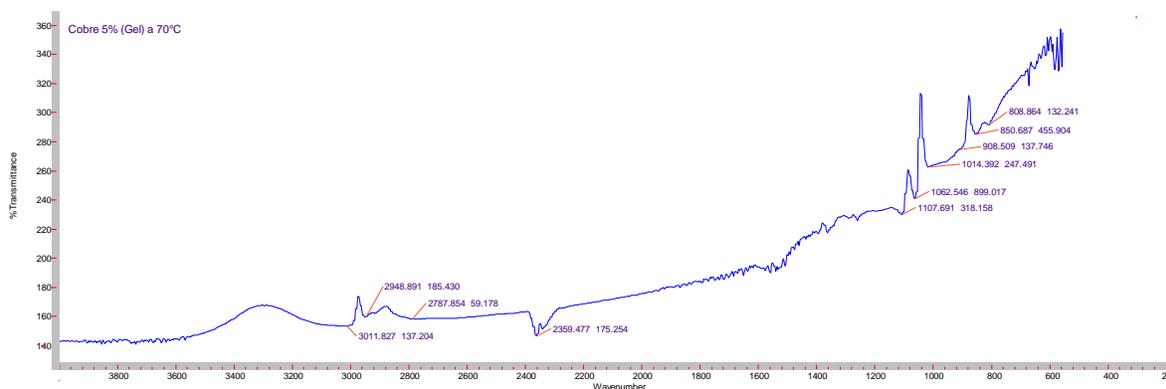


Figura 24. Espectro FTIR para la muestra del gel de Cu-orgánico-SiO₂-ZrO₂ al 5% en peso a temperatura de 70°C.

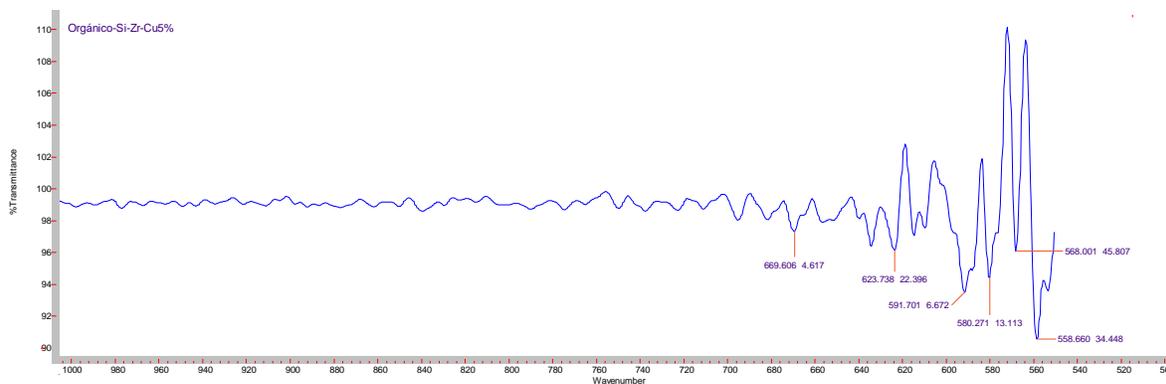


Figura 25. Espectro FTIR para la muestra en polvo de Cu-orgánico-SiO₂-ZrO₂ al 5% en peso.

Los espectros formados por el sol, el gel y el polvo híbrido de cobre al 5% en peso presentan bandas que se describen a continuación:

Tabla 27. Asignación de bandas de la espectroscopia FTIR para las muestras a temperatura ambiente, a 70°C, en gel y en polvo de Cu-orgánico-SiO₂-ZrO₂ al 5% en peso.

Asignación	Número de Onda en cm ⁻¹				
	Sol a Temp. ambiente		Sol a 70°C ³	Gel	Polvo ²
	Sin Ultrasonido	Con Ultrasonido			
Bandas de tensión del enlace –OH unido a silicio [13]	2980	2980	-	3011	-
Vibraciones de tensión asimétrica y simétrica del enlace C-H del grupo CH ₃ [13]	2940	2940	-	2948, 2787	-
Banda característica de grupos carbonato. Es probable que esta banda sea debida al CO ₂ [59]	2281	2360	-	2359	-
Vibración de tensión del enlace Si-O en Si-O-Si y	Región	Región	-	Región 1100-	-

en Si-O-C [13]	1100-1000	1100-1000		1000	
Vibración del enlace Si-O en cadena lineal [13]	1046	1046	-	1062	-
La vibración de tensión del enlace Si-O en Si-OH [13]	880	880	-	880	-
Vibración de la deformación del CH ₃ unido al silicio [13]	1261	1261	-	1261	-
Vibración rocking del grupo metilo alrededor del enlace Si-C y a los modos de vibración de tensión del enlace Si-C [13]	Entre 860-650	Entre 860-650	-	Entre 860-650	-
Vibración de tensión asimétrica del enlace Si-C en cadena lineal [13]	805	805	-	808	-
Vibración del enlace Si-O del TEOS y PDMS como a la vibración del enlace C-O del etanol [13]	Entre 1200-1000	Entre 1200-1000	-	Entre 1200-1000	-
Reacción de copolimerización TEOS-PDMS [13]	849	849	-	850	-
Señales correspondientes a Si-O-Zr, Si-O-Si y Zr-O-Si [60]	1300-800	1300-800	-	1300-800	-
Enlace Si-O-Zr [60]	960	960	-	960 y 908	-
Enlace Si-O-Si [60]	1046 y 1087	1046 y 1086	-	1062 y 1107	-

Enlaces de Cu(I)-O y Cu(II)-O [61]	800-550	800-550	-	800-550	800-550
Enlace de Cu(I)-O [61]	650	650, 582	-	670	669, 623, 591
Enlace de Cu(II)-O [61]	558	560	-	580	580, 568, 558

² Para el caso del polvo híbrido solamente se analizan los enlaces del cobre (I) y (II) al oxígeno.

³ La muestra del sol híbrido de cobre al 5% en peso a 70°C no se lleva a cabo a causa de su conversión en gel en poco tiempo.

9.2 Catalizador híbrido de Cu-orgánico-SiO₂-TiO₂

Para la caracterización del catalizador híbrido de Cu-orgánico-SiO₂-TiO₂ se emplea la espectroscopia UV-Vis y FTIR para cada uno de los compuestos que contienen 1%, 3% y 5% en peso de cobre.

Su comportamiento químico se monitorea al igual que el catalizador anterior para observar las bandas generadas por el espectro determinando la presencia de enlaces y grupos funcionales de cada muestra en estudio.

9.2.1 Caracterización por Espectroscopia UV-Vis

La caracterización por UV-Vis de los materiales de Cu-orgánico-SiO₂-TiO₂, se lleva a cabo de la misma manera como se realizaron las muestras de Cu-orgánico-SiO₂-ZrO₂ al 1%, 3% y 5% en peso de cobre.

9.2.1.1 Sol de Cu-orgánico-SiO₂-TiO₂ al 1% en peso de cobre

a) Temperatura ambiente y después de 7 días

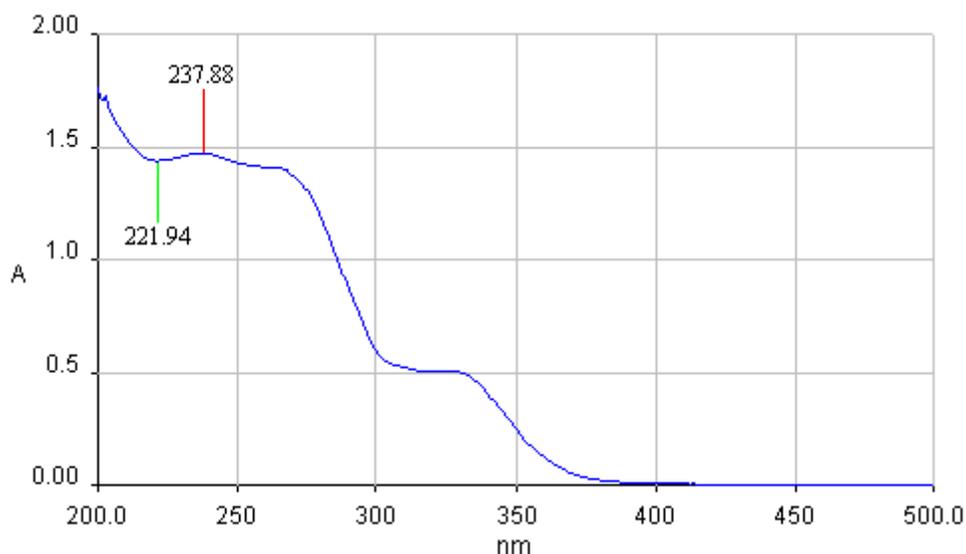


Figura 26. Espectro UV-Vis para la muestra del sol de Cu-orgánico-SiO₂-TiO₂ al 1% en peso a temperatura ambiente.

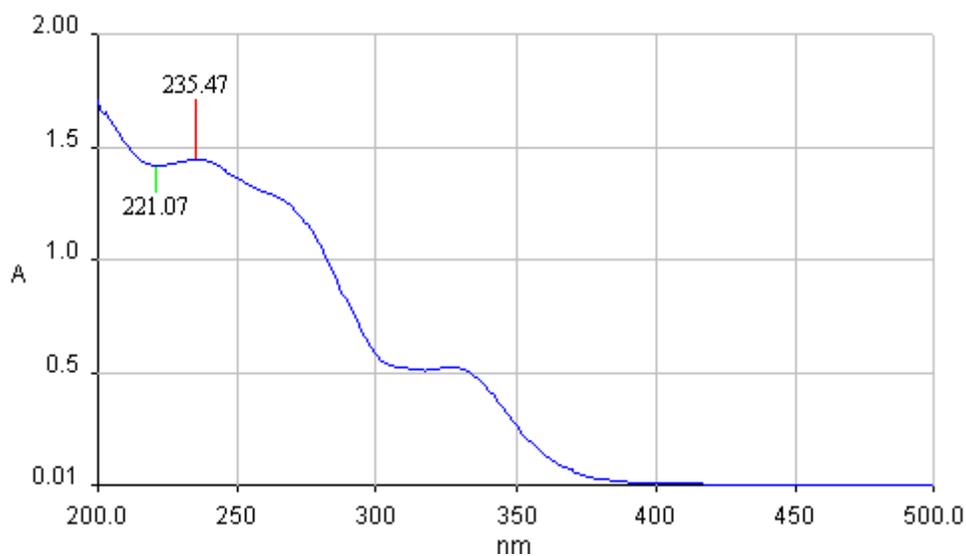


Figura 27. Espectro UV-Vis para la muestra del sol de Cu-orgánico-SiO₂-TiO₂ al 1% en peso a temperatura ambiente después de 7 días.

Tabla 28. Determinación de cromóforos y presencia de sustancias por espectroscopia UV-Vis para la muestra del sol de Cu-orgánico-SiO₂-TiO₂ al 1% en peso a temperatura ambiente y después de 7 días.

Espectros	Bandas	Longitud de onda (nm)	Absorbancia (u.a.)	Cromóforo (Presencia)	Tipo de Transición
Temperatura ambiente	Banda 1	221.94	1.47	(Propanol y Agua) [56]	$n \rightarrow \sigma^*$ [55]
	Banda 2	237.88	1.49	(Propanol y Agua) [56]	$n \rightarrow \sigma^*$ [55]
Temperatura ambiente después de 7 días	Banda 1	221.07	1.47	(Propanol y Agua) [56]	$n \rightarrow \sigma^*$ [55]
	Banda 2	235.47	1.48	(Propanol y Agua) [56]	$n \rightarrow \sigma^*$ [55]

Tabla 29. Observaciones de los espectros por UV-Vis a temperatura ambiente y después de 7 días del sol de Cu-orgánico-SiO₂-TiO₂ al 1% en peso.

Espectros	Observaciones
Temperatura ambiente	En la banda 1 y en la banda 2 se localiza la presencia de propanol y agua como productos de la reacción en la etapa de condensación sin presentar cromóforo con una absorbancia de 1.47 y 1.49 respectivamente.
Temperatura ambiente después de 7 días	La banda 1 indica que se mantiene el comportamiento de la reacción el cual permanece en la primera fase del proceso Sol-Gel, con una absorbancia constante. En la banda 2 la absorbancia disminuye de 1.49 a 1.48 que se refiere a un ligero aumento en la reacción de hidrólisis. Las dos bandas características permanecen dentro del intervalo donde identificamos al propanol y al agua como sustancias presentes sin presencia de cromóforo.

b) Temperatura de 70°C y después de 7 días

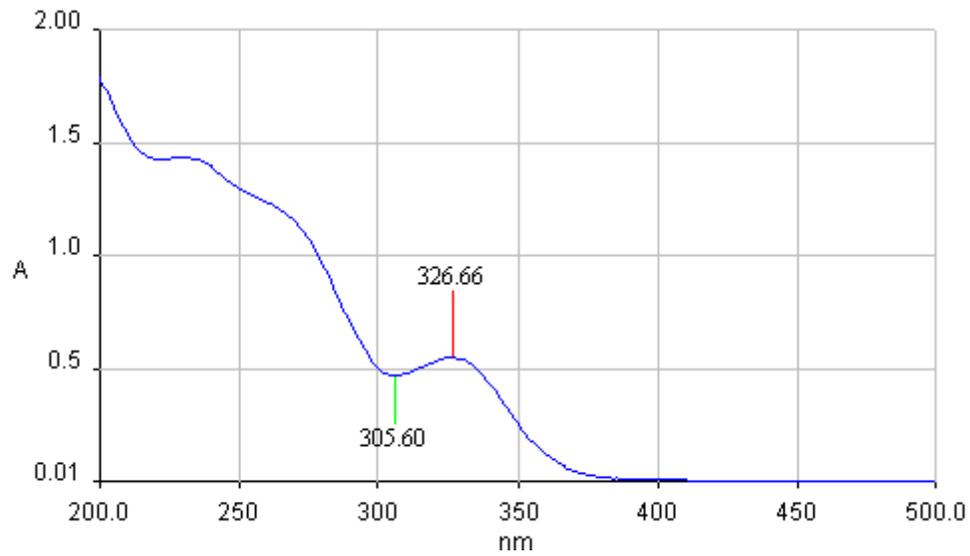


Figura 28. Espectro UV-Vis para la muestra del sol de Cu-orgánico-SiO₂-TiO₂ al 1% en peso a 70°C.

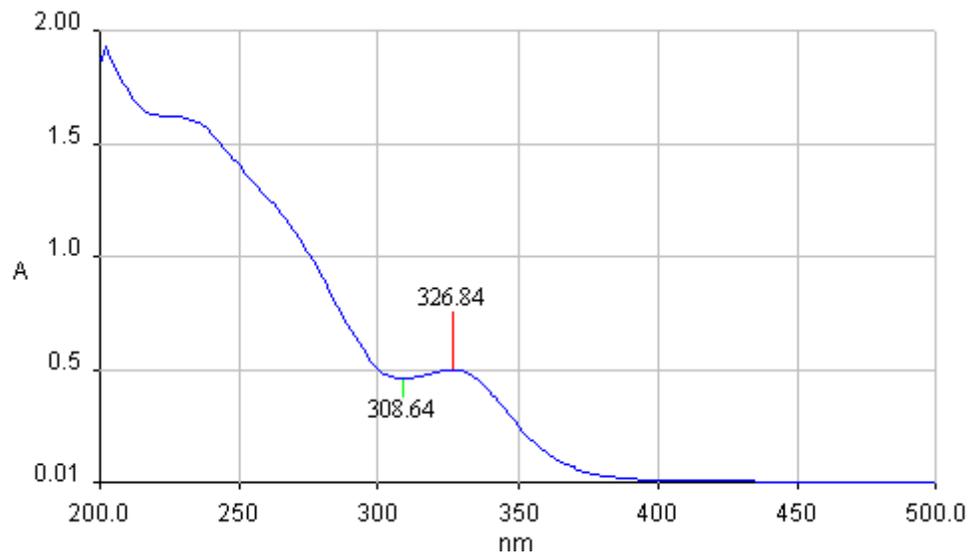


Figura 29. Espectro UV-Vis para la muestra del sol de Cu-orgánico-SiO₂-TiO₂ al 1% en peso a 70°C después de 7 días.

Tabla 30. Determinación de cromóforos y presencia de sustancias por espectroscopia UV-Vis para la muestra del sol de Cu-orgánico-SiO₂-TiO₂ al 1% en peso a 70°C y después de 7 días.

Espectros	Bandas	Longitud de onda (nm)	Absorbancia (u.a.)	Cromóforo (Presencia)	Tipo de Transición
Temperatura de 70°C	Banda 1	305.60	0.49	Carbonilo (acetilacetona y acetilacetato) [56]	$n \rightarrow \pi^*$ [55]
	Banda 2	326.66	0.52	Carbonilo (acetilacetona y acetilacetato) [56]	$n \rightarrow \pi^*$ [55]
Temperatura de 70°C después de 7 días	Banda 1	308.64	0.49	Carbonilo (acetilacetona y acetilacetato) [56]	$n \rightarrow \pi^*$ [55]
	Banda 2	326.84	0.5	Carbonilo (acetilacetona y acetilacetato) [56]	$n \rightarrow \pi^*$ [55]

Tabla 31. Observaciones de los espectros por UV-Vis a temperatura de 70°C y después de 7 días del sol de Cu-orgánico-SiO₂-TiO₂ al 1% en peso.

Espectros	Observaciones
Temperatura de 70°C	En la banda 1 y en la banda 2 se identifican zonas que se encuentran dentro del intervalo al cual pertenece el grupo carbonilo (cromóforo) presente por la existencia del acetilacetona y el acetilacetato, con una absorbancia de 0.49 y 0.52.
Temperatura de 70°C después de 7 días	En la banda 1 y en la banda 2 se tiene la presencia del cromóforo carbonilo (acetilacetona y acetilacetato), la absorbancia en la banda 1 permanece constante y en la banda 2 la absorbancia es de 0.5 valor similar en donde se mantiene presente la reacción de hidrólisis.

9.2.1.2 Sol de Cu-orgánico-SiO₂-TiO₂ al 3% en peso de cobre

a) Temperatura ambiente y después de 10 días

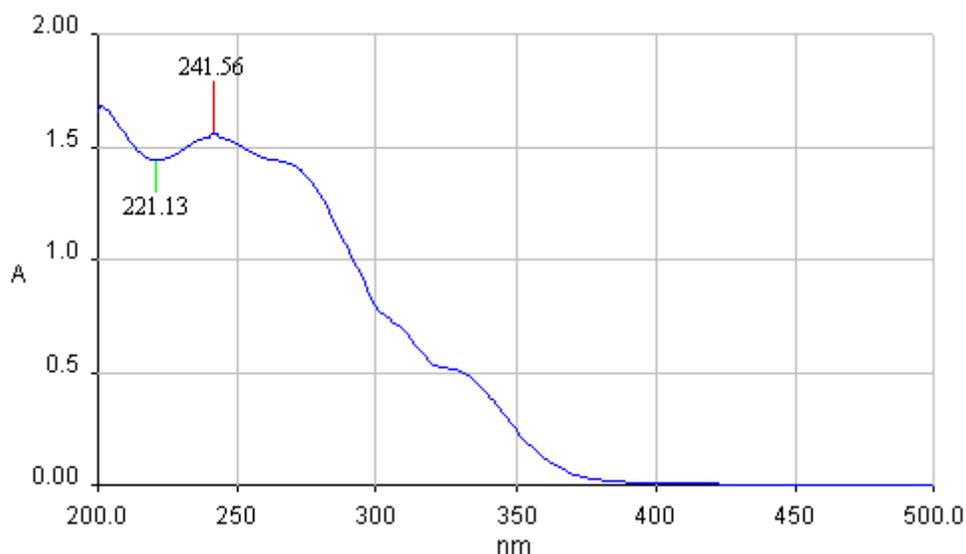


Figura 30. Espectro UV-Vis para la muestra del sol de Cu-orgánico-SiO₂-TiO₂ al 3% en peso a temperatura ambiente.

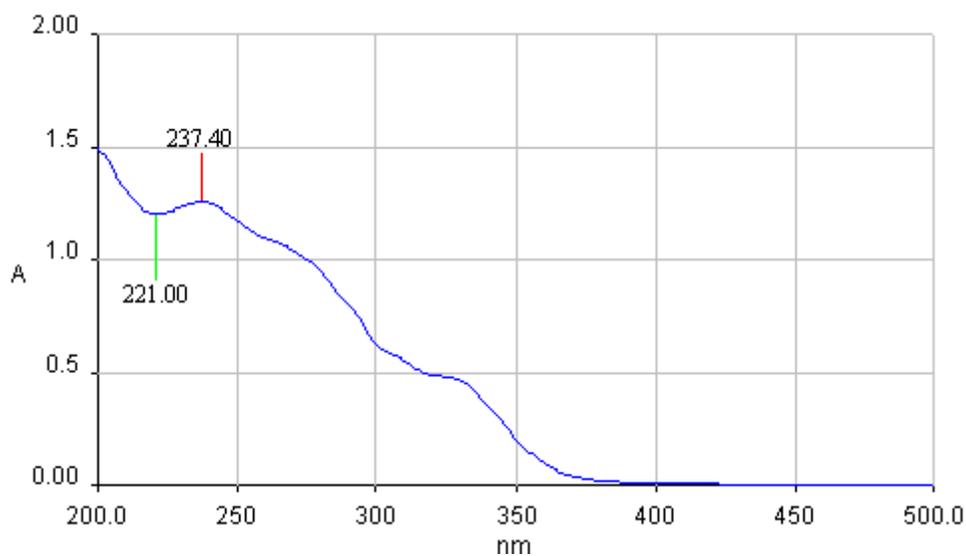


Figura 31. Espectro UV-Vis para la muestra del sol de Cu-orgánico-SiO₂-TiO₂ al 3% en peso a temperatura ambiente después de 10 días.

Tabla 32. Determinación de cromóforos y presencia de sustancias por espectroscopia UV-Vis para la muestra del sol de Cu-orgánico-SiO₂-TiO₂ al 3% en peso a temperatura ambiente y después de 10 días.

Espectros	Bandas	Longitud de onda (nm)	Absorbancia (u.a.)	Cromóforo (Presencia)	Tipo de Transición
Temperatura ambiente	Banda 1	221.13	1.48	(Propanol y Agua) [56]	$n \rightarrow \sigma^*$ [55]
	Banda 2	241.56	1.52	(Propanol y Agua) [56]	$n \rightarrow \sigma^*$ [55]
Temperatura ambiente después de 10 días	Banda 1	221.00	1.2	(Propanol y Agua) [56]	$n \rightarrow \sigma^*$ [55]
	Banda 2	237.40	1.25	(Propanol y Agua) [56]	$n \rightarrow \sigma^*$ [55]

Tabla 33. Observaciones de los espectros por UV-Vis a temperatura ambiente y después de 10 días del sol de Cu-orgánico-SiO₂-TiO₂ al 3% en peso.

Espectros	Observaciones
Temperatura ambiente	En la banda 1 y en la banda 2 se tiene la presencia de propanol y agua como productos de la reacción en la etapa de condensación sin presentar cromóforo con una absorbancia de 1.48 y 1.52 respectivamente.
Temperatura ambiente después de 10 días	En la banda 1 se determina que la velocidad de reacción permanece constante, pero disminuye la concentración de propanol y agua por la disminución en la absorbancia que pasa de 1.48 a 1.2, lo que sucede de igual manera en la banda 2 puesto que disminuye de 1.52 a 1.25. Con esto, se permite identificar que la etapa de hidrólisis aumenta y evoluciona.

b) Temperatura de 70°C y después de 10 días

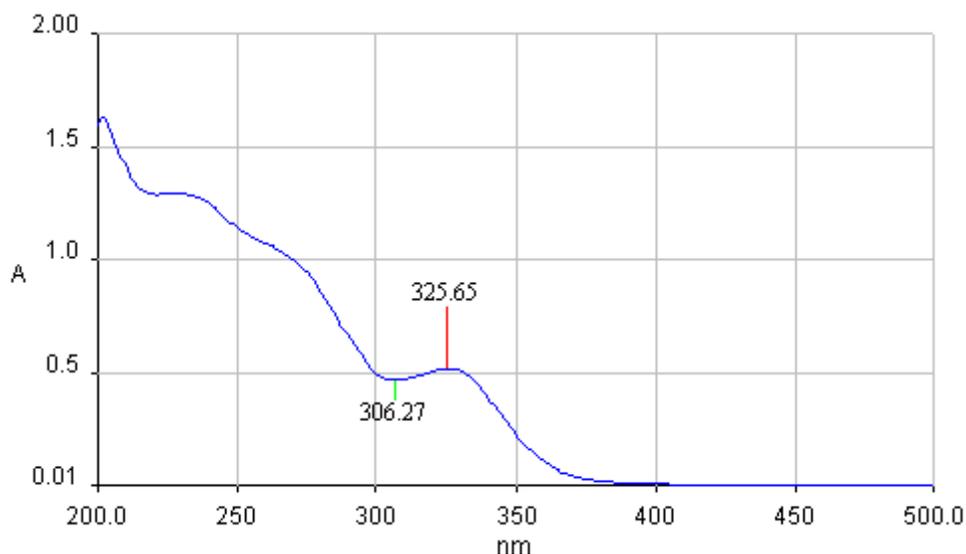


Figura 32. Espectro UV-Vis para la muestra del sol de Cu-orgánico-SiO₂-TiO₂ al 3% en peso a 70°C.

Temperatura de 70°C después de 10 días

Después de 10 días la muestra obtiene la gelación por lo que la espectroscopia UV-Vis fue imposible realizarla.

Tabla 34. Determinación de cromóforos y presencia de sustancias por espectroscopia UV-Vis para la muestra del sol de Cu-orgánico-SiO₂-TiO₂ al 3% en peso a 70°C.

Espectros	Bandas	Longitud de onda (nm)	Absorbancia (u.a.)	Cromóforo (Presencia)	Tipo de Transición
Temperatura de 70°C	Banda 1	306.27	0.49	Carbonilo (acetilacetona y acetilacetionato) [56]	n → π* [55]
	Banda 2	325.65	0.51	Carbonilo (acetilacetona y acetilacetionato) [56]	n → π* [55]

Tabla 35. Observaciones de los espectros por UV-Vis a temperatura de 70°C del sol de Cu-orgánico-SiO₂-TiO₂ al 3% en peso.

Espectros	Observaciones
Temperatura de 70°C	En la banda 1 y en la banda 2 se identifican zonas que se encuentran dentro del intervalo al cual pertenece el grupo carbonilo (cromóforo) presente por la existencia del acetilacetona y el acetilacetonato, con una absorbancia de 0.49 para la banda 1 y 0.51 para la banda 2.

9.2.1.3 Sol de Cu-orgánico-SiO₂-TiO₂ al 5% en peso de cobre

a) Temperatura ambiente y después de 5 días

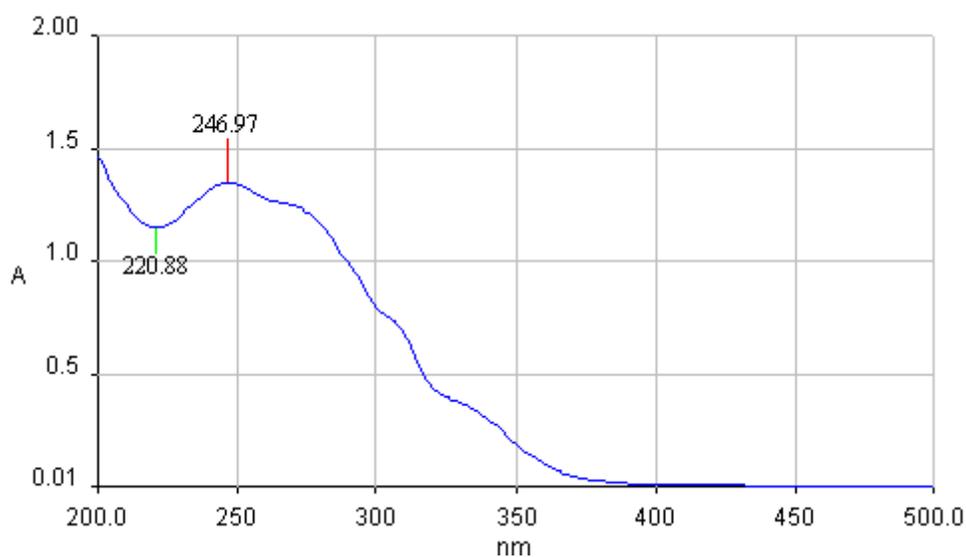


Figura 33. Espectro UV-Vis para la muestra del sol de Cu-orgánico-SiO₂-TiO₂ al 5% en peso a temperatura ambiente.

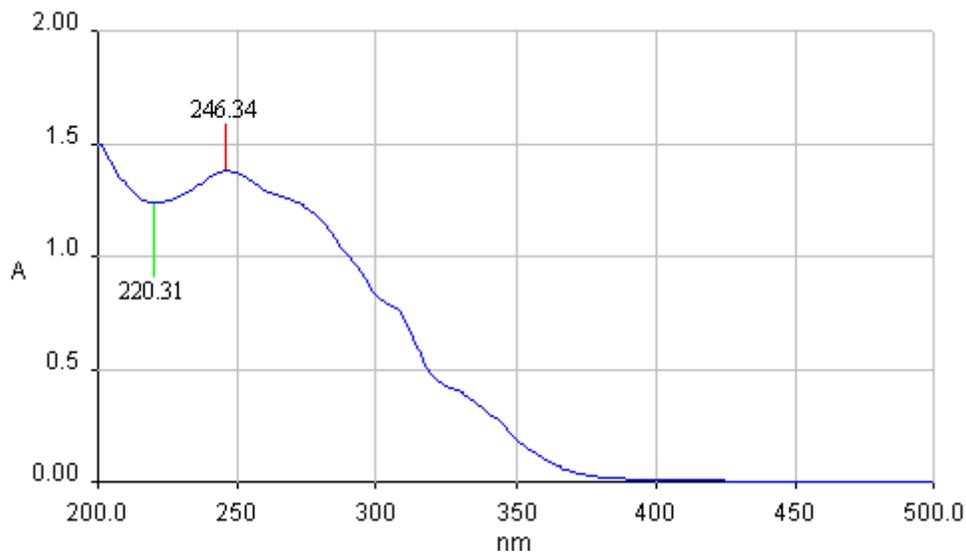


Figura 34. Espectro UV-Vis para la muestra del sol de Cu-orgánico-SiO₂-TiO₂ al 5% en peso a temperatura ambiente después de 5 días.

Tabla 36. Determinación de cromóforos y presencia de sustancias por espectroscopia UV-Vis para la muestra del sol de Cu-orgánico-SiO₂-TiO₂ al 5% en peso a temperatura ambiente y después de 5 días.

Espectros	Bandas	Longitud de onda (nm)	Absorbancia (u.a.)	Cromóforo (Presencia)	Tipo de Transición
Temperatura ambiente	Banda 1	220.88	1.15	(Propanol y Agua) [56]	$n \rightarrow \sigma^*$ [55]
	Banda 2	246.97	1.3	(Propanol y Agua) [56]	$n \rightarrow \sigma^*$ [55]
Temperatura ambiente después de 5 días	Banda 1	220.31	1.3	(Propanol y Agua) [56]	$n \rightarrow \sigma^*$ [55]
	Banda 2	246.34	1.4	(Propanol y Agua) [56]	$n \rightarrow \sigma^*$ [55]

Tabla 37. Observaciones de los espectros por UV-Vis a temperatura ambiente y después de 5 días del sol de Cu-orgánico-SiO₂-TiO₂ al 5% en peso.

Espectros	Observaciones
Temperatura ambiente	La banda 1 y la banda 2 con la presencia de propanol y agua como productos de la reacción en la etapa de condensación sin presentar cromóforo, con absorbancia en 1.15 y 1.3 respectivamente.
Temperatura ambiente después de 5 días	La banda 1 con un aumento en la absorbancia que pasa de 1.15 a 1.3 el cual sirve como referencia para designar que existe un aumento en las cantidades de propanol y agua. La banda 2 con 1.4 en absorbancia indica un aumento en la concentración del alcohol y del agua lo que permite identificar que la etapa de hidrólisis tiende a aumentar y avanza con una velocidad de reacción constante.

b) Temperatura de 70°C y después de 5 días

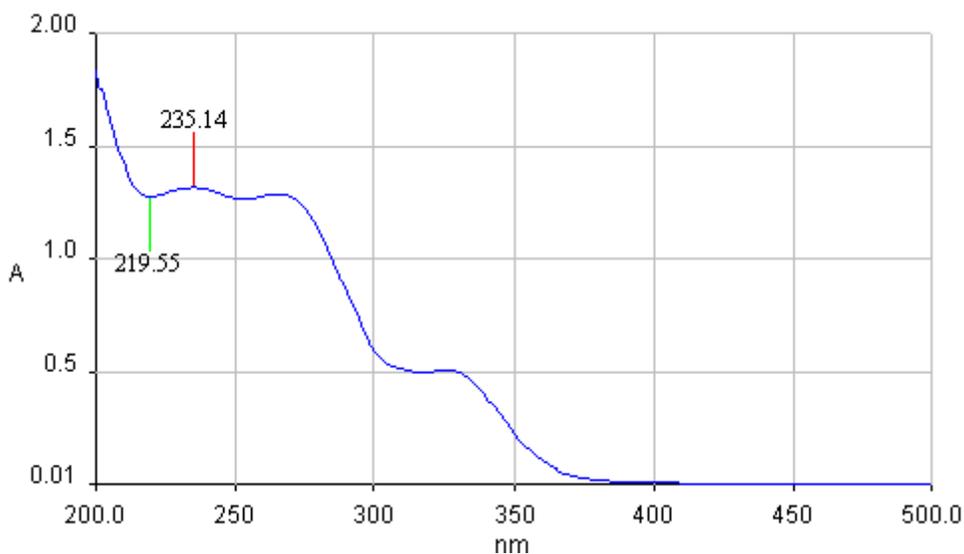


Figura 35. Espectro UV-Vis para la muestra del sol de Cu-orgánico-SiO₂-TiO₂ al 5% en peso a 70°C.

Temperatura de 70°C después de 5 días

Después de 5 días la muestra se convierte en gel por lo que la espectroscopia UV-Vis fue imposible realizarla ya que ésta requiere de una concentración en sol.

Tabla 38. Determinación de cromóforos y presencia de sustancias por espectroscopia UV-Vis para la muestra del sol de Cu-orgánico-SiO₂-TiO₂ al 5% en peso a 70°C.

Espectros	Bandas	Longitud de onda (nm)	Absorbancia (u.a.)	Cromóforo (Presencia)	Tipo de Transición
Temperatura de 70°C	Banda 1	219.55	1.28	Carbonilo (acetilacetona y acetilacetato) [56]	n → π* [55]
	Banda 2	235.14	1.3	Carbonilo (acetilacetona y acetilacetato) [56]	n → π* [55]

Tabla 39. Observaciones de los espectros por UV-Vis a temperatura de 70°C del sol de Cu-orgánico-SiO₂-TiO₂ al 5% en peso.

Espectros	Observaciones
Temperatura de 70°C	La banda 1 con una absorbancia de 1.28 y la banda 2 con una absorbancia de 1.3 se encuentran dentro del intervalo al cual pertenece el grupo carbonilo (cromóforo) presente por la existencia del acetilacetona y el acetilacetato.

9.2.2 Caracterización por Espectroscopia FTIR

El FTIR permite identificar enlaces químicos por medio de un espectro que contiene bandas características, las cuales aportan información importante para reconocer las especies químicas presentes.

Al igual que las muestras anteriores se identifican las bandas de Si-O-Si, Si-O-Ti comprendidas entre 1100-960 cm⁻¹, las bandas ubicadas a 850 cm⁻¹ que es la copolimerización del TEOS-PDMS y la región que se encuentra ubicada entre 550-800 cm⁻¹ que son los enlaces del cobre I y II al oxígeno respectivamente.

a) Muestras de Cu-orgánico-SiO₂-TiO₂ al 1% en peso de cobre

En sol, gel y polvo

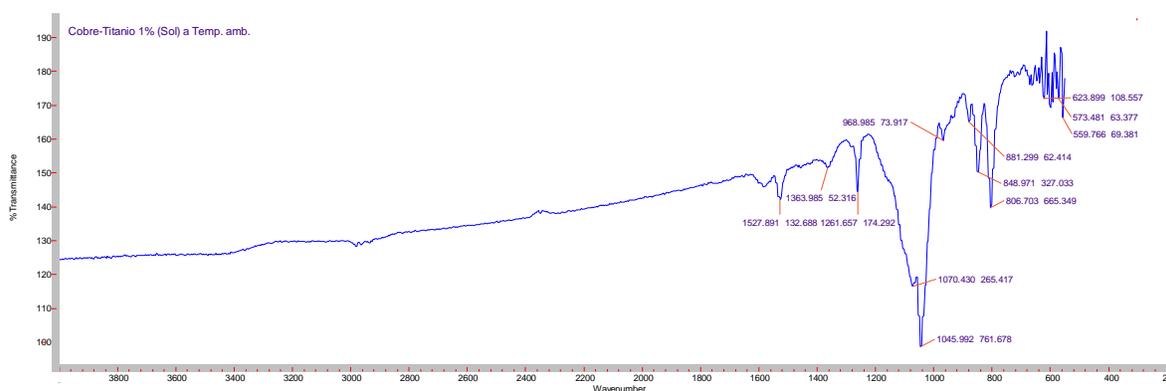


Figura 36. Espectro FTIR para la muestra del sol de Cu-orgánico-SiO₂-TiO₂ al 1% en peso a temperatura ambiente.

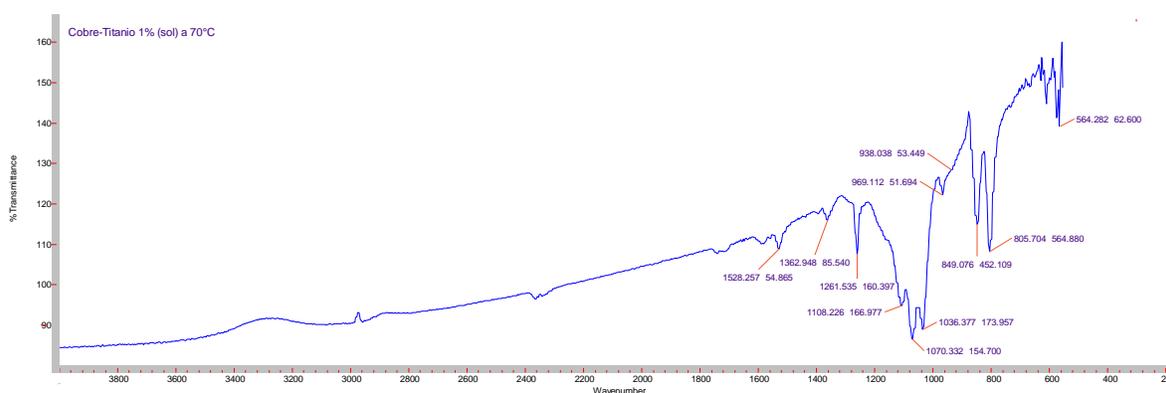


Figura 37. Espectro FTIR para la muestra del sol de Cu-orgánico-SiO₂-TiO₂ al 1% en peso a temperatura de 70°C.

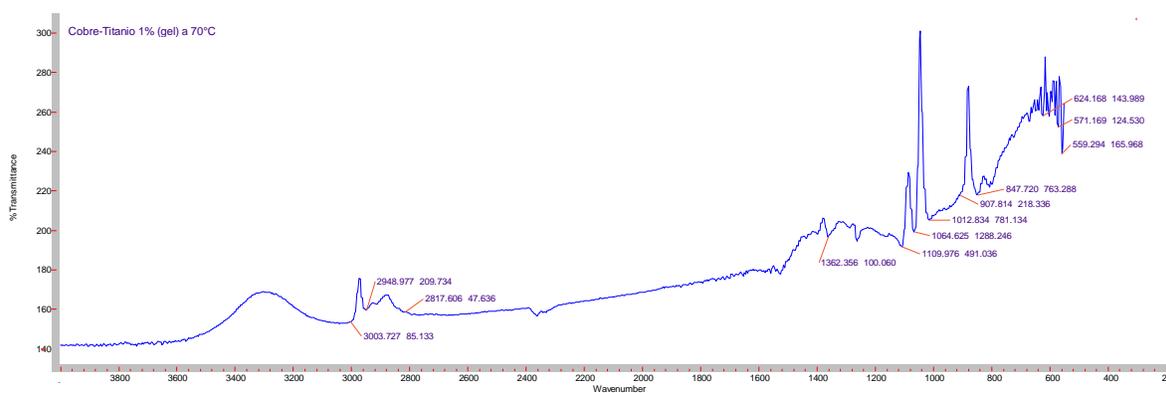


Figura 38. Espectro FTIR para la muestra del gel de Cu-orgánico-SiO₂-TiO₂ al 1% en peso a temperatura de 70°C.

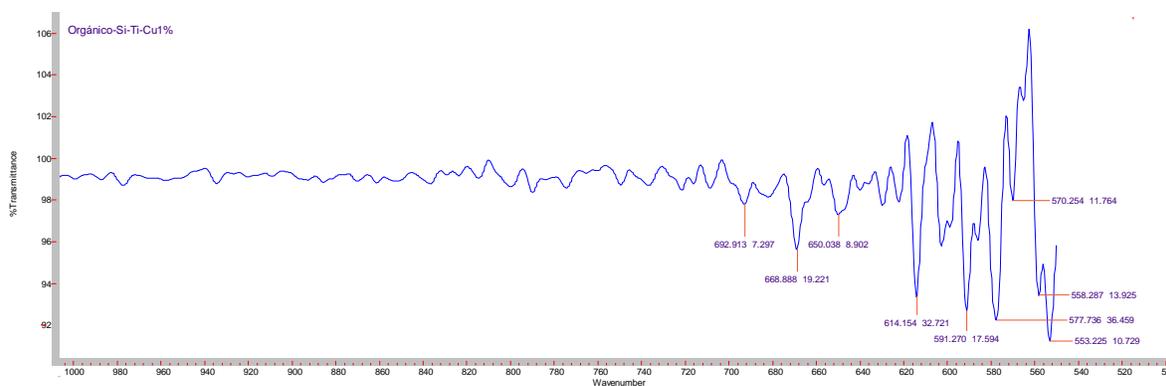


Figura 39. Espectro FTIR para la muestra en polvo de Cu-orgánico-SiO₂-TiO₂ al 1% en peso.

Para visualizar los enlaces que se forman en el material de Cu-orgánico-SiO₂-TiO₂ al 1% en peso por efecto del espectro infrarrojo se determina la asignación de cada una de las bandas existentes:

Tabla 40. Asignación de bandas de la espectroscopia FTIR para las muestras a temperatura ambiente, a 70°C, en gel y en polvo de Cu-orgánico-SiO₂-TiO₂ al 1% en peso.

Asignación	Número de Onda en cm ⁻¹			
	Sol a Temp. ambiente	Sol a 70°C	Gel	Polvo ²
Bandas de tensión del enlace –OH unido a silicio [13]	2980	2980	3303	-
Vibraciones de tensión asimétrica y simétrica del enlace C-H del grupo CH ₃ [13]	2940	2960	2948, 2817	-
Banda característica de grupos carbonato. Es probable que esta banda sea debida al CO ₂ [59]	2360	2360	2360	-
Vibración de tensión del enlace Si-O en Si-O-Si y	Región 1100-1000	Región 1100-	Región 1100-	-

en Si-O-C [13]		1000	1000	
Formación de redes tridimensionales o lineales formadas por enlaces Si-O-Si tras la autocondensación de los grupos silanol [12]	1070 y 1045	1108, 1070 y 1036	1109 y 1064	-
Vibraciones asimétricas y simétricas de los enlaces O-Si-O [62]	1070	1108	1109	-
Enlaces Ti-O-C [12]	1160	1160	1160	-
Vibración del enlace Si-O en cadena lineal [13]	1045	1036	1064	-
La vibración de tensión del enlace Si-O en Si-OH [13]	881	938	907	-
Vibración de la deformación del CH ₃ unido al silicio [13]	1261	1261	1261	-
Vibración rocking del grupo metilo alrededor del enlace Si-C y a los modos de vibración de tensión del enlace Si-C [13]	Entre 860-650	Entre 860-650	Entre 860-650	-
Vibración de tensión asimétrica del enlace Si-C en cadena lineal [13]	806	805	805	-
Vibración del enlace Si-O del TEOS y PDMS como a la vibración del enlace C-O del etanol [13]	Entre 1200-1000	Entre 1200-1000	Entre 1200-1000	-

Reacción de copolimerización TEOS-PDMS [13]	848	849	847	-
Formación de enlaces Ti-O-Ti por autocondensación de grupos Ti-OH [12]	770-550	770-550	770-550	-
Reacción de copolimerización entre grupos Si-OH y Ti-OH para formar enlaces Si-O-Ti [12]	968	969, 938	960	-
Enlace Si-O-Si [60]	1070 y 1045	1070 y 1036	1064	-
Enlaces de Cu(I)-O y Cu(II)-O [61]	800-550	800-550	800-550	800-550
Enlace de Cu(I)-O [61]	623	660, 600	624	692, 668, 650, 614
Enlace de Cu(II)-O [61]	573, 559	564	571, 559	591, 577, 570, 558, 553

² Para el caso del polvo híbrido solamente se analizan los enlaces del cobre (I) y (II) al oxígeno.

b) Muestras de Cu-orgánico-SiO₂-TiO₂ al 3% en peso de cobre

En sol, gel y polvo

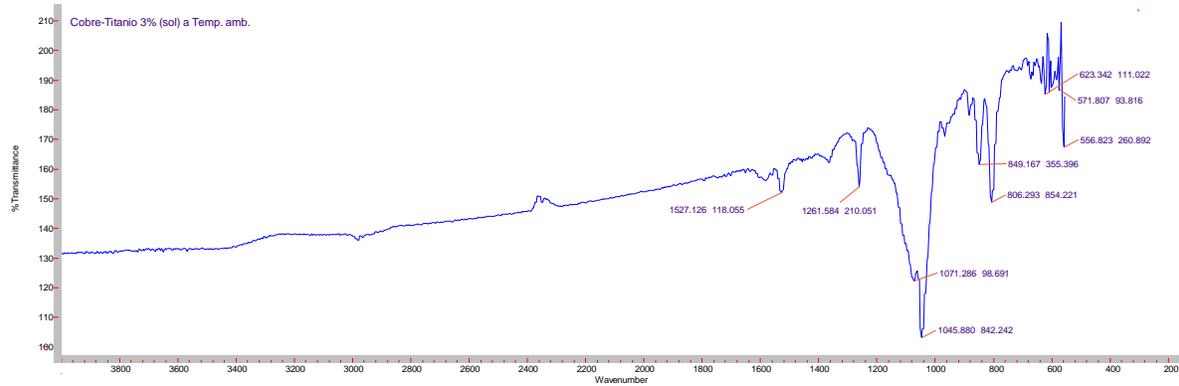


Figura 40. Espectro FTIR para la muestra del sol de Cu-orgánico-SiO₂-TiO₂ al 3% en peso a temperatura ambiente.

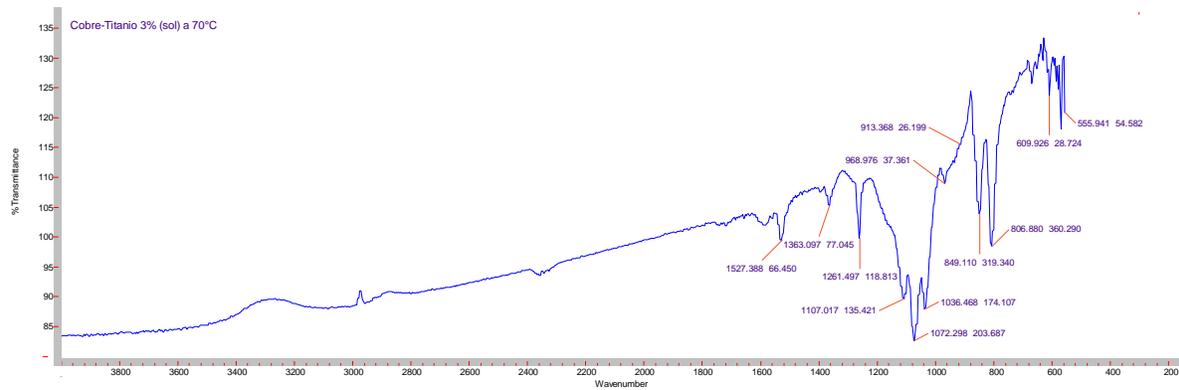


Figura 41. Espectro FTIR para la muestra del sol de Cu-orgánico-SiO₂-TiO₂ al 3% en peso a temperatura de 70°C.

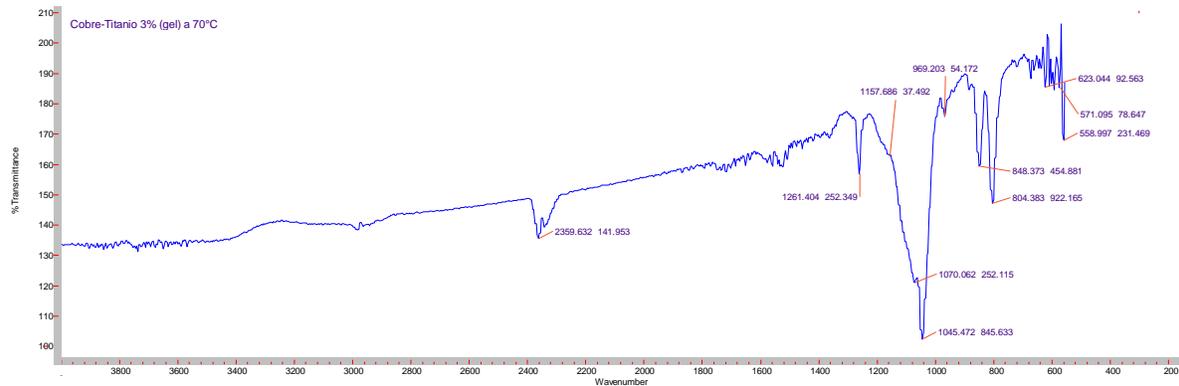


Figura 42. Espectro FTIR para la muestra del gel de Cu-orgánico-SiO₂-TiO₂ al 3% en peso a temperatura de 70°C.

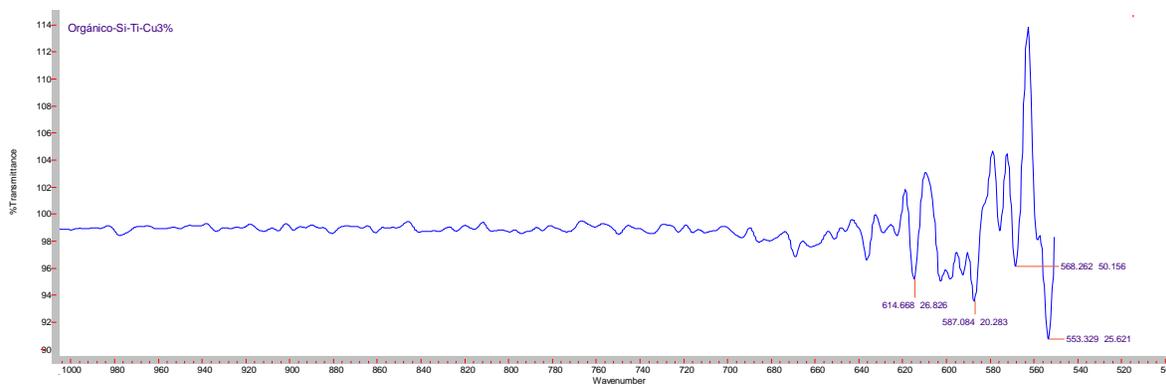


Figura 43. Espectro FTIR para la muestra en polvo de Cu-orgánico-SiO₂-TiO₂ al 3% en peso.

Para visualizar los enlaces que se forman en el material de Cu-orgánico-SiO₂-TiO₂ al 3% en peso por efecto del espectro infrarrojo se determina la asignación de cada una de las bandas existentes:

Tabla 41. Asignación de bandas de la espectroscopia FTIR para las muestras a temperatura ambiente, a 70°C, en gel y en polvo de Cu-orgánico-SiO₂-TiO₂ al 3% en peso.

Asignación	Número de Onda en cm ⁻¹			
	Sol a Temp. ambiente	Sol a 70°C	Gel	Polvo ²
Bandas de tensión del enlace –OH unido a silicio [13]	2980	2960	2980	-
Vibraciones de tensión asimétrica y simétrica del enlace C-H del grupo CH ₃ [13]	2940	2940	2940	-
Banda característica de grupos carbonato. Es probable que esta banda sea debida al CO ₂ [59]	2360	2360	2359	-
Vibración de tensión del enlace Si-O en Si-O-Si y	Región 1100-1000	Región 1100-	Región 1100-	-

en Si-O-C [13]		1000	1000	
Formación de redes tridimensionales o lineales formadas por enlaces Si-O-Si tras la autocondensación de los grupos silanol [12]	1071 y 1045	1107, 1072 y 1036	1157, 1070 y 1045	-
Vibraciones asimétricas y simétricas de los enlaces O-Si-O [62]	1071	1072	1070	-
Enlaces Ti-O-C [12]	1160	1160	1157	-
Vibración del enlace Si-O en cadena lineal [13]	1045	1036	1045	-
La vibración de tensión del enlace Si-O en Si-OH [13]	880	913	880	-
Vibración de la deformación del CH ₃ unido al silicio [13]	1261	1261	1261	-
Vibración rocking del grupo metilo alrededor del enlace Si-C y a los modos de vibración de tensión del enlace Si-C [13]	Entre 860-650	Entre 860-650	Entre 860-650	-
Vibración de tensión asimétrica del enlace Si-C en cadena lineal [13]	806	806	804	-
Vibración del enlace Si-O del TEOS y PDMS como a la vibración del enlace C-O del etanol [13]	Entre 1200-1000	Entre 1200-1000	Entre 1200-1000	-

Reacción de copolimerización TEOS-PDMS [13]	849	849	848	-
Formación de enlaces Ti-O-Ti por autocondensación de grupos Ti-OH [12]	770-550	770-550	770-550	-
Reacción de copolimerización entre grupos Si-OH y Ti-OH para formar enlaces Si-O-Ti [12]	960	968	969	-
Enlace Si-O-Si [60]	1071 y 1045	1072 y 1036	1070 y 1045	-
Enlaces de Cu(I)-O y Cu(II)-O [61]	800-550	800-550	800-550	800-550
Enlace de Cu(I)-O [61]	623	650, 609	623	614
Enlace de Cu(II)-O [61]	571, 556	555	571, 558	587, 568, 553

² Para el caso del polvo híbrido solamente se analizan los enlaces del cobre (I) y (II) al oxígeno.

c) Muestras de Cu-orgánico-SiO₂-TiO₂ al 5% en peso de cobre

En sol, gel y polvo

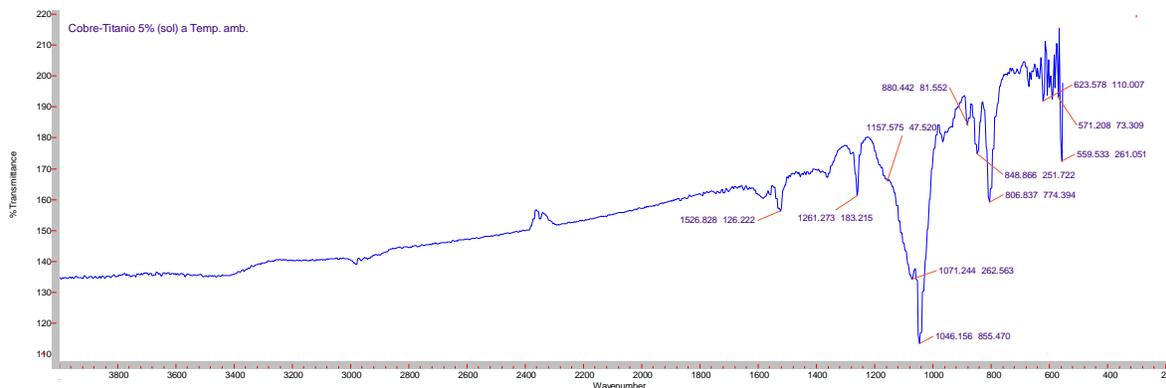


Figura 44. Espectro FTIR para la muestra del sol de Cu-orgánico-SiO₂-TiO₂ al 5% en peso a temperatura ambiente.

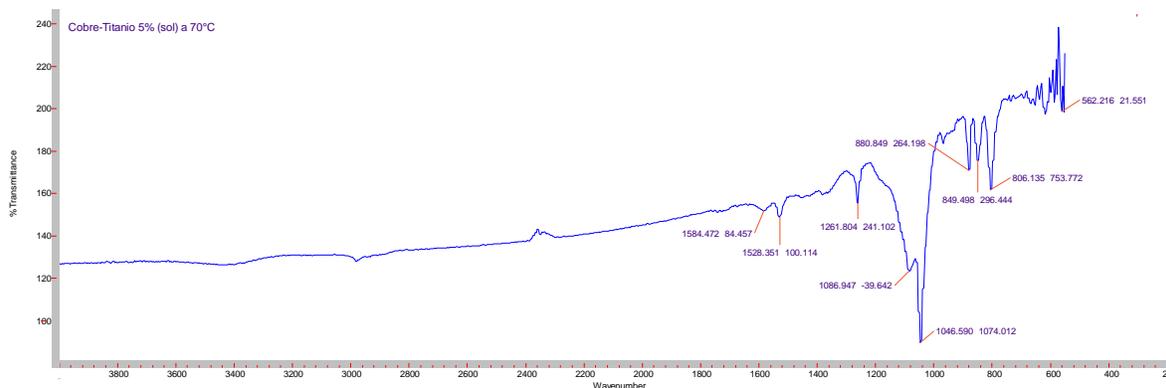


Figura 45. Espectro FTIR para la muestra del sol de Cu-orgánico-SiO₂-TiO₂ al 5% en peso a temperatura de 70°C.

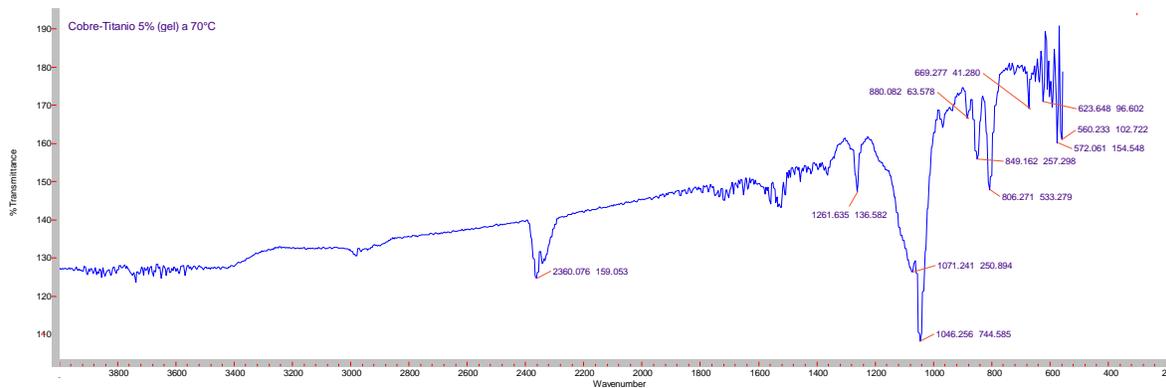


Figura 46. Espectro FTIR para la muestra del gel de Cu-orgánico-SiO₂-TiO₂ al 5% en peso a temperatura de 70°C.

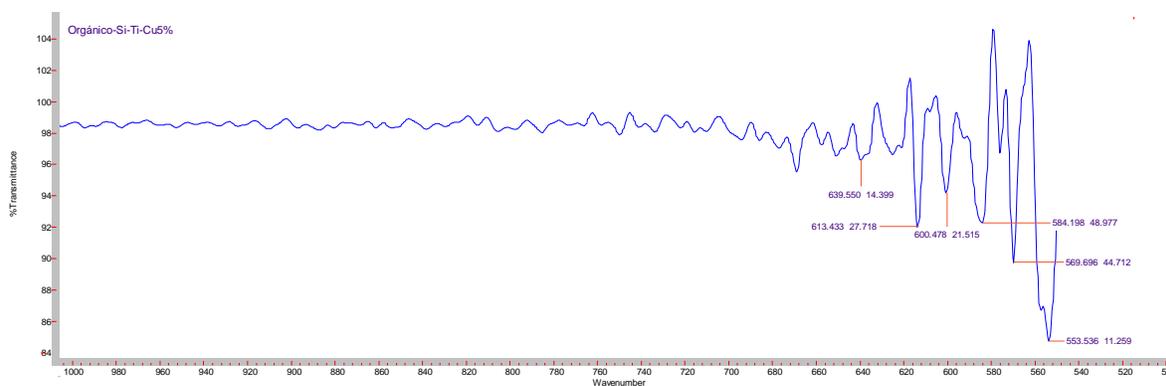


Figura 47. Espectro FTIR para la muestra en polvo de Cu-orgánico-SiO₂-TiO₂ al 5% en peso.

Para visualizar los enlaces que se forman en el material de Cu-orgánico-SiO₂-TiO₂ al 5% en peso por efecto del espectro infrarrojo se determina la asignación de cada una de las bandas existentes:

Tabla 42. Asignación de bandas de la espectroscopia FTIR para las muestras a temperatura ambiente, a 70°C, en gel y en polvo de Cu-orgánico-SiO₂-TiO₂ al 5% en peso.

Asignación	Número de Onda en cm ⁻¹			
	Sol a Temp. ambiente	Sol a 70°C	Gel	Polvo ²
Bandas de tensión del enlace –OH unido a silicio [13]	2980	2980	2980	-
Vibraciones de tensión asimétrica y simétrica del enlace C-H del grupo CH ₃ [13]	2940	2940	2940	-
Banda característica de grupos carbonato. Es probable que esta banda sea debida al CO ₂ [59]	2360	2360	2360	-
Vibración de tensión del enlace Si-O en Si-O-Si y	Región 1100-1000	Región 1100-	Región 1100-	-

en Si-O-C [13]		1000	1000	
Formación de redes tridimensionales o lineales formadas por enlaces Si-O-Si tras la autocondensación de los grupos silanol [12]	1157, 1071 y 1046	1086 y 1046	1071 y 1046	-
Vibraciones asimétricas y simétricas de los enlaces O-Si-O [62]	1071	1086	1071	-
Enlaces Ti-O-C [12]	1157	1160	1160	-
Vibración del enlace Si-O en cadena lineal [13]	1046	1046	1046	-
La vibración de tensión del enlace Si-O en Si-OH [13]	880	880	880	-
Vibración de la deformación del CH ₃ unido al silicio [13]	1261	1261	1261	-
Vibración rocking del grupo metilo alrededor del enlace Si-C y a los modos de vibración de tensión del enlace Si-C [13]	Entre 860-650	Entre 860-650	Entre 860-650	-
Vibración de tensión asimétrica del enlace Si-C en cadena lineal [13]	806	806	806	-
Vibración del enlace Si-O del TEOS y PDMS como a la vibración del enlace C-O del etanol [13]	Entre 1200-1000	Entre 1200-1000	Entre 1200-1000	-

Reacción de copolimerización TEOS-PDMS [13]	848	849	849	-
Formación de enlaces Ti-O-Ti por autocondensación de grupos Ti-OH [12]	770-550	770-550	770-550	-
Reacción de copolimerización entre grupos Si-OH y Ti-OH para formar enlaces Si-O-Ti [12]	960	960	960	-
Enlace Si-O-Si [60]	1071 y 1046	1086 y 1046	1071 y 1046	-
Enlaces de Cu(I)-O y Cu(II)-O [61]	800-550	800-550	800-550	800-550
Enlace de Cu(I)-O [61]	623	650, 620	623	639, 613, 600
Enlace de Cu(II)-O [61]	571, 559	562	572, 560	584, 569, 553

² Para el caso del polvo híbrido solamente se analizan los enlaces del cobre (I) y (II) al oxígeno.

Capítulo 10. Resultados

Síntesis de los materiales de Cu-orgánico-SiO₂-ZrO₂ y Cu-orgánico-SiO₂-TiO₂ por Sol-Gel

La síntesis de los materiales de Cu-orgánico-SiO₂-ZrO₂ y Cu-orgánico-SiO₂-TiO₂ con diferentes pesos en cobre al 1%, 3% y 5% con respecto al soporte híbrido se desarrollaron a través del proceso Sol-Gel por las ventajas que presenta en el uso de bajas temperaturas y alta homogeneidad.

La preparación del sol se realizó por sol stock para cada una de las seis muestras, posteriormente se registraron los tiempos de gelación a temperatura ambiente y a 70°C observando que la temperatura influye en gran medida en la velocidad de gelación puesto que a 70°C todas las muestras gelaron en tiempos inferiores a las comparadas en condiciones ambientales.

Cuando se tienen los geles de los materiales híbridos metálicos se secan en un horno a 70°C durante una semana para eliminar el alcohol en su totalidad, obteniendo como resultado pequeños cristales, los cuales se pulverizan por medio de un mortero hasta obtener un polvo fino lo que aumenta su área superficial convirtiéndolo en un material catalítico.

Espectroscopia UV-Vis y FTIR

La espectroscopia UV-Vis fue empleada únicamente para las muestras en sol a temperatura ambiente y a 70°C en un tiempo inmediato a su preparación y a días posteriores con lo cual se puede monitorear su avance de reacción de manera cualitativa, asignando zonas para determinar la presencia de sustancias en particular para nuestro caso, se trabajó en un intervalo entre 220 nm a 260 nm en donde se identificaron las bandas de butanol, propanol y agua (el butanol-agua para los materiales de Cu-orgánico-SiO₂-ZrO₂ y propanol-agua para los materiales de Cu-orgánico-SiO₂-TiO₂) y entre 270 nm a 330 nm siendo las bandas del acetilacetona y del acetilacetato que tienen grupo carbonilo como cromóforo para ambos materiales.

Con la espectroscopia FTIR se estudiaron las muestras en sol a diferentes temperaturas (ambiente y a 70°C), en gel y en polvo destacando tres asignaciones de gran importancia, la primera los enlaces de Si-O-Zr, Si-O-Si, Zr-O-Si y Si-O-Ti que se encuentran en el intervalo de 1300-800 cm⁻¹, la segunda la reacción de copolimerización TEOS-PDMS a 850 cm⁻¹ y los enlaces de Cu(I)-O y Cu(II)-O entre 800-550 cm⁻¹.

Capítulo 11. Conclusiones

El objetivo propuesto se cumplió satisfactoriamente puesto que la síntesis por el proceso Sol-Gel permitió obtener los catalizadores híbridos metálico-orgánico-inorgánico (Cu-orgánico-SiO₂-ZrO₂ y Cu-orgánico-SiO₂-ZrO₂), confirmándolo por medio de la caracterización UV-Vis que presenta datos de formación de productos (alcohol, agua) y sustancias (acetilacetona y acetilacetato) esperadas durante la reacción química, y el FTIR que presenta todos los rompimientos y enlaces que se realizaron durante el transcurso de la reacción, siendo los más importantes los enlaces Si-O-Si como principal medio soportante, los Si-O-(Zr, Ti) que entrega características de resistencia térmica y mecánica y los Cu (I) y (II)-O que es la adición del cobre al oxígeno como principal componente catalítico, en base a los resultados de la caracterización los materiales presentaron dichos enlaces en las bandas de los espectros identificando su composición química; así como una sección en la tesis (Capítulo 6) en el que se presentan las aplicaciones para éstos catalizadores.

La hipótesis propuesta es comprobable cuando se analizan las aplicaciones de los componentes orgánicos, los componentes inorgánicos (SiO₂, ZrO₂, TiO₂) y la fase activa del cobre, que en conjunto pueden o pretenden resolver las problemáticas de grado de conversión de una reacción, las ambientales como los gases de chimenea y los gases de efecto invernadero así como los procesos de separación gas-agua, garantizando su aplicación puesto que se obtienen todos los enlaces que permiten determinar la existencia de los compuestos metálicos-orgánicos-inorgánicos por medio de la espectroscopia FTIR; de esta manera se exponen dos nuevas alternativas en catalizadores para su elección el de Cu-orgánico-SiO₂-ZrO₂ y el de Cu-orgánico-SiO₂-TiO₂.

NOTA: La síntesis y la caracterización se realizaron en las instalaciones de la Facultad de Estudios Superiores Zaragoza UNAM Campus II en el laboratorio ET-PA-24 que se encuentra ubicado en el primer piso de la planta piloto de la carrera de Ingeniería Química.

Referencias

- [1] Guozhong Cao. Nanostructures and Nanomaterials. Synthesis, Properties and Applications. Ed. Imperial College Press. MA, USA (2004) 82.
- [2] H. Schmidt, Journal of Non-Crystalline Solids 100 (1988) 51-64.
- [3] Brinker C.J, Scherer G.W. Sol-Gel Science. The Physics and Chemistry of Sol Gel Processing. Academic Press. San Diego, CA (1990) xi.
- [4] H. Basch y H.B. Gray, Inorg. Chem. 6 (1967) 365.
- [5] Bautista R., Ortiz C. Vera E. Influencia del tipo de sinterizado en el comportamiento anticorrosivo de recubrimientos Sol-Gel. (2008) 6.
- [6] Guillen L. M., Ayuar R. Soportes de Aluminia-Titania por el proceso Sol-Gel. (1991) 1-4.
- [7] Llano B., Marín J. Restrepo G. Síntesis, caracterización y evaluación fotocatalítica de óxidos mixtos Titanio-Silicio. Scientia Et Technica (2007) 319, 320.
- [8] Nenartaviciene, G., Beganskiene, A., Tautkus, S., Jasaitis, D., Kareiva, A., Chem. Phys., 332, (2007) 225.
- [9] Hu, L., Song, H., Pan, G., Yan, B., Qin, R., et al., J. Lumin., 127 (2007) 371.
- [10] López, T., Ortiz, E., Quintana, P., González, R.D., Colloids Surf. A, 300 (2007) 3.
- [11] Pappas, G.S., Liats, P., Kartsonakis, I.A., Danilidis, I., Kordas, G., J. Non-Crystal. Sol., 354 (2008) 755.
- [12] Téllez L., Rubio F., Peña-Alonso. Rubio J. Seguimiento por espectroscopia infrarroja (FT-IR) de la copolimerización de TEOS (tetraetilortosilicato) y PDMS (polidimetilsiloxano) en presencia de tbt (tetrabutiltitanio) Bol. Soc. Esp. Ceram. V., 43 (2004) 883, 884, 887, 888.
- [13] M.J. Velasco, J. Rubio y J.L. Oteo. Estudio por espectroscopia infrarroja de la reacción de hidrólisis y policondensación del IEOS en presencia de PDMS. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. Vol. 40 Núm. 1 Enero-Febrero (2001) 37.

- [14] Li O. D. and Seddon A.B Near-and mid-infrared spectroscopy of Sol-Gel derived omosils: vinyl and phenyl silicates. *Journal of Non Crystalline Solids* 210 (1997) 187-203.
- [15] Novak B. M. Hybrid nanocomposite materials. *Advanced Materials* 5 No. 6 (1993) 422-433.
- [16] Sánchez C and Ribot F. First International Workshop on hybrid organic-inorganic materials. *Paris Proceedings* (1993) 2.
- [17] Pierre A.C. *Introduction to Sol-Gel Processing*. Kluwer Academic Publishers. USA (1998) 6.
- [18] G. Carturan, G. Facchin, V. Gottardi and G. Navazio. *J. Non-Cryst. Solids*. 63 (1984) 273.
- [19] Santos P.L. Método de síntesis de nuevos materiales basados en metales de transición. *Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia* (2004) 57.
- [20] J.D. Mackenzie. *J. Non-Cryst. Solids*. 48 (1982) 1.
- [21] E. A. Pope, S. Sakka and L. C. Klein, *Sol-Gel Science and Technology*, Ceramic Transactions, Vol. 55, Weaterville, Ohio (1995).
- [22] Lambert C.K., González, R.D., Rh/SiO₂ catalysts prepared by Sol-Gel method. *Microporus Materials*, 8, (1997) 179-188.
- [23] J. Blanco y R. Linarte, *Catálisis: Fundamentos y aplicaciones industriales*, Trillas, México (1976).
- [24] Fuentes, S. Díaz G. *Catalizadores. ¿La piedra filosofal del siglo XX?* 2ª ed. Ed. Fondo de Cultura Económica. México (1997). 20, 21, 28, 39, 40, 61, 63.
- [25] Smith, J.M. *Ingeniería de la cinética química*. 6ta impr. Ed. Continental. México (1997) 361, 362, 413.
- [26] W. Zou and R. D. González, *Catal. Lett.*, 12 (1992) 73.
- [27] A. L. Bonivardi and M. A. Baltanas, *J. of Catal.*, 125 (1990) 243.
- [28] M. Viniegra, R. Gómez and R. D. González, *J. of Catal.*, 111 (1988) 429.
- [29] E. A. Pope, S. Sakka and L. C. Klein, *Sol-Gel Science and Technology*, Ceramic Transactions, Vol. 55, Weaterville, Ohio (1995).

- [30] García C.I. Síntesis y caracterización de catalizadores Pt/MgO por el proceso Sol-Gel. (1991).
- [31] S. J. Thomson and G. Webb, Heterogeneous Catalysis.
- [32] J. M. Thomas and W.J. Thomas, Introduction to the Principles of Heterogeneous Catalysis.
- [33] J. R. Anderson, Structure of Metallic Catalysts.
- [34] Mendoza, E., García C. Recubrimientos por Sol-Gel sobre sustratos de acero inoxidable, revisión del estado del arte. (2007) 103.
- [35] García-Perulero I., Murcia-Mascarós S. Síntesis y caracterización de materiales híbridos orgánico-inorgánico de APS/PDMS. Bol. Soc. Esp. Ceram. (2003) 389.
- [36] K. C. Taylor, Catal. Rev.-SCI. ENG. (1993) 457.
- [37] A. Wollner, F. Lange, H. Schmelz and H. Kozinger, Applied Catalysis (1993) 181.
- [38] M. del Arco, A. Caballero, P. Malet and V. Rives, J. of Catalysis (1988) 120.
- [39] Ibáñez Mengual J. A. Fundamentos de los procesos de transporte y separación en membranas. Universidad de Murcia. (1989) 11-14.
- [40] Benito J.M., Conesa A., Rodríguez M.A. Membranas cerámicas. Tipos, métodos de obtención y caracterización. Bol. Soc. Esp. Ceram. V. (2004) 829.
- [41] Hernández, A., Tejerina F., et. al. Microfiltración, ultrafiltración y ósmosis inversa. Universidad de Murcia. (1990) 11, 12, 34.
- [42] Ibarz A., Barbosa-Cánovas G.V. Tecnología de alimentos. Operaciones unitarias en la Ingeniería de alimentos. Ed. Grupo Mundi-Prensa. (2005) 297.
- [43] Scott F.H. Elementos de Ingeniería de las reacciones químicas. Ed. Prentice Hall. 182
- [44] Morales N., Montes J. Alarcón H. Obtención de óxido de silicio por el método Sol-Gel. Revista de la Facultad de Ciencias de la UNI. (2008) 33.
- [45] Kalpakjian, S., Schmid, S.R., "Manufactura, ingeniería y tecnología", Pearson education, México (2002) 206.

- [46] Ehrhart, G., Capoen, B., Robbe, O., Boy, P.H., Turrell, S., et al, Thin Sol. Films, 496 (2006) 227.
- [47] Srdić, V.V., Winterer, M., J.Europ.Ceram.Soc., 26 (2006).
- [48] Aguilar D., Torres-González L., Torres-Martínez L. Estudio de la cristalización de ZrO_2 en el sistema Sol-Gel: ZrO_2-SiO_2 . Ciencia UANL. (2003) 53.
- [49] Aguilar, D.H., Torres-González, L. C., Torres-M Chem., 158, (2000) 349.
- [50] Comelli, R.A.; Vera, G.R., Patera, J.M., J. Catal., 96 (1995) 151.
- [51] Castro L., Reyes P. Synthesis and Characterization of Sol-Gel $Cu-ZrO_2$ and $Fe-ZrO_2$ Catalysts. Journal of Sol-Gel Science and Technology. (2002) 159.
- [52] Haller, G. L.; Desasco, D. F. Adv. Catal. 36(1989)173.
- [53] Brenier, R., Mugnier, J., Mirica, E., Appl. Surf. Sci., 143 (1999) 85.
- [54] Introduction to Fourier Transform Infrared Spectrometry. Thermo Nicolet Corporation. (2001) 2, 3.
- [55] Chimal V. O. Estudio espectroscópico del sistema Cu/TiO_2 Sol-Gel. Tesis Maestría. (1998) 165-167.
- [56] Skoog, Douglas A. y Donald M. West. Análisis Instrumental. 2ª ed. Ed. McGraw-Hill. México (1989) 176.
- [57] Skoog D., Holler F., Nieman T. Principios de análisis instrumental. 5ª ed. Ed. McGraw-Hill. España (2001) 192, 193.
- [58] Vázquez, D. Aplicación de nuevos materiales catalíticos para el control de óxidos de nitrógeno. XXVIII Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental. (2002) 1.
- [59] Corro, G., Manríquez, M., Hernández-Cortez G. Utilización de la energía solar en la eliminación de la contaminación del agua por el diesel. Internet Electronic Journal Vol. 6, No 1, México Mayo (2008) 1174.
- [60] López A. C., Gallardo J. y Durán A. Síntesis y estructura de recubrimientos híbridos de ZrO_2-SiO_2 obtenidos por Sol-Gel. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. Vol. 40 Núm. 6 Noviembre-Diciembre (2001) 434, 435.

[61] Ñiquen J., Rimachi R.A. et. al. Síntesis y caracterización de partículas de óxido de cobre (II) por medio de la alcalinización de la urea: Una nueva variante del proceso Sol Gel. Revista de la Facultad de Ciencias de la UNI, REVCUNI 12 (2008) 42, 43.

[62] Navarrete B. J. Propiedades ácidas de óxidos mixtos ($\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ y $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$) preparados por el método Sol-Gel. Tesis Doctoral (1996) 53.