

73
105090

✓ SINTESIS Y CARACTERIZACION DE CATALIZADORES Pt/MgO
POR EL PROCESO SOL-GEL

TESIS QUE PRESENTA

✓ ISIDORO GARCIA CRUZ

PARA LA OBTENCION DEL GRADO DE

✓ MAESTRO EN QUIMICA

AGOSTO DE 1991 ✓

U. A. M. IZTAPALAPA BIBLIOTECA

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA-IZTAPALAPA

✓ DIVISION DE CIENCIAS BASICAS E INGENIERIA

SINTESIS Y CARACTERIZACION DE CATALIZADORES Pt/MgO

POR EL PROCESO SOL-GEL

105090

TESIS QUE PRESENTA

ISIDORO GARCIA CRUZ

PARA LA OBTENCION DEL GRADO DE

MAESTRO EN QUIMICA

AGOSTO DE 1991

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA-IZTAPALAPA

DIVISION DE CIENCIAS BASICAS E INGENIERIA

1
Agosto 1920

S I N O D A L E S

Dra. MARIA VILLA VILLA
UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA
PRESIDENTE

Dra. TESSY MARIA LOPEZ GOERNE
UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA
SECRETARIO

Dr. ALEJANDRO RAMIREZ SOLIS
INSTITUTO MEXICANO DEL PETROLEO
VOCAL

El presente trabajo fue realizado en el área de Química Inorgánica, bajo la dirección de la Dra. Tessy María López Goerne y mediante el apoyo financiero del Concejo Nacional de Ciencia y Tecnología.

AGRADECIMIENTOS

A mi familia porque comparado con el apoyo y la confianza que me han brindado cualquier esfuerzo que haga por muy grande que parezca, siempre será pequeño, para agradecerles lo que han hecho por mí.

A todas las personas que contribuyeron de manera directa o indirecta, en la realización de este trabajo.

A mis amigos y compañeros quienes me apoyaron en todo momento.

Aunque se dijera que toda esta vida no es mas que un sueño y que el mundo físico un puro fantasma, ese sueño o ese fantasma me parecerían suficientemente reales, si al emplear bien la razón no quedáramos nunca defraudados.

INDICE

Introducción

Objetivos

CAPITULO I

	Página
1.1 Parte teórica	3
1.2 Efectos del óxido de magnesio como soporte de catalizadores	4
1.3 Preparación del MgO	9
1.4 Preparación de catalizadores	10
Referencias	12

CAPITULO II

2.1 Descripción del proceso sol-gel	14
2.2 Precursores empleados en el proceso sol-gel	24
2.3 Aplicaciones del proceso sol-gel	35
2.4 El proceso sol-gel en la preparación de catalizadores	36
Referencias	39

CAPITULO III

3.1 Preparación de MgO	42
3.2 Parte experimental	44
3.3 Caracterización del MgO	46
3.4 Resultados y discusión	46
Referencias	63

CAPITULO IV

4.1 Preparación de Pt/MgO	64
4.2 Parte experimental	65
4.3 Caracterización de Pt/MgO	67
4.4 Resultados y discusión	68
Referencias	109

CONCLUSIONES	110
--------------	-----

APENDICE I	112
------------	-----

APENDICE II	113
-------------	-----

INTRODUCCION

La gran demanda de nuevos materiales con propiedades catalíticas controladas, ha conducido a numerosos grupos de investigación a estudiar la forma de preparación de éstos materiales, por métodos no tradicionales.

Los catalizadores metálicos mas usados en petroquímica y en la industria de la química fina contienen metales de los grupos 7A, 8A y 1B de la Tabla Periódica, aunque con mayor frecuencia se usan Pd, Pt y Ru soportados en diferentes sólidos, como SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , TiO_2 y $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. Este tipo de catalizadores, generalmente se preparan por el proceso de impregnación. Este método es bastante sencillo y se realiza por medio de la mezcla de un soporte con una solución que contiene la sal del metal activo para formar una suspensión homogénea, posteriormente se evapora el solvente hasta secar, de tal manera que el metal se disperse en el soporte.

En el presente trabajo se da una nueva alternativa para preparar catalizadores mediante el proceso sol-gel.

El proceso sol-gel involucra una solución coloidal o sol, la cual posteriormente pasa a formar un gel. Desde el punto de vista catalítico, los sólidos preparados por este método son de gran importancia, puesto que se consideran químicamente homogéneos y de alta pureza.

OBJETIVOS

- 1.- Preparación y caracterización de MgO por el proceso sol-gel para usarlo como soporte de catalizadores metálicos.
- 2.- Una vez caracterizado el soporte, preparar sistemas catalíticos tipo Pt/MgO al 1 % y 2 % en peso de metal.
- 3.- Caracterización de estos sistemas por Espectroscopía IR, UV-VIS, Difracción de Rayos-X, Análisis Térmico Diferencial y Análisis Termogravimétrico, para dar una posible explicación acerca de la interacción metal-soporte.

CAPITULO I

1.1 Parte teórica

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 7A, 8A y 1B de la Tabla Periódica de los elementos.

En catálisis heterogénea¹, 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. Los catalizadores metálicos sin soporte, presentan un área relativamente pequeña, de 10 a 20 m²/g (Pd, Pt y Ni reducidos), en cambio estos mismos metales al ser soportados aumentan considerablemente su área², y resisten mejor los tratamientos térmicos, a los que son sometidos para reactivarlos.

El soporte por lo tanto 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.

Los soportes más usados son:

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

En el presente trabajo, se usa como metal activo el Pt, el cual se soporta en un gel sintético de óxido de Magnesio, preparado por el proceso sol-gel.

1.2 Efectos del óxido de Magnesio como soporte de catalizadores

El óxido de Magnesio en general se usa muy poco como soporte de catalizadores metálicos, debido a su baja área específica, sin embargo puede alcanzar áreas mayores por hidratación y un tratamiento térmico

adecuado a una temperatura igual o mayor a 673°K como lo establecen Holt et al³.

Sin embargo, el estudio del MgO como soporte es interesante, debido a la capacidad que presenta de *estabilizar* a los metales en estados de oxidación poco usuales, así como de impedir su aglomeración y volatilización, por la acción de la presión y de la temperatura⁴⁻⁶.

Hay numerosos ejemplos donde la reactividad del metal se ve afectada, cuando se soporta en óxido de magnesio⁷⁻¹⁰. Un ejemplo de esto, se dá en la reacción de hidrogenación del CO, donde el metal es soportado en MgO mostrando una alta selectividad, en comparación con catalizadores soportados en SiO_2 . Esta selectividad, es similar a la observada en catalizadores soportados en óxido de titanio acompañada de una baja reactividad.

Las propiedades de los catalizadores soportados en TiO_2 , probablemente sean causadas por interacciones electrónicas, pero el origen de los efectos del óxido de magnesio como soporte aun no son muy bien entendidas. Logan et al¹¹ proponen algunas explicaciones al respecto:

- a) Alteración de la morfología y estructura superficial a causa del soporte.
- b) Revestimiento de la superficie metálica, debida a especies

derivadas del soporte.

- c) La presencia de una transferencia de electrones entre el metal y el soporte, lo que ocasiona variaciones en las propiedades catalíticas.

Estudios recientes establecen que el rutenio al ser soportado presenta la misma superficie tanto en óxido de magnesio como en óxido de silicio¹². Esto descarta una probable influencia del soporte sobre la superficie metálica.

Holt et al³, al hacer estudios acerca del efecto de la morfología del óxido de magnesio, proponen que la presencia de cloro en el sistema MgO (periclusa)-Mg(OH)₂ (brucita), causa un gran efecto en el área específica y en la cristalinidad del sólido final.

Leofanti et al¹³, hacen una correlación entre la temperatura y el desprendimiento del agua de la brucita. Observan algunos cambios en los picos del Análisis Térmico Diferencial, en las muestras de MgO impregnadas con HCl. Estos cambios son debidos a la presencia o ausencia de residuos de cloro después del tratamiento térmico al que son sometidas las muestras.

Por otro lado, el óxido de magnesio es reportado como un catalizador activo para ciertas reacciones, tales como en la reacción de intercambio de H₂ a D₂¹⁴, después de un tratamiento térmico

adecuado, este efecto se relaciona con la formación de una fase metaestable, la cual se forma por las transformaciones que sufre el MgO durante la preparación y tratamiento térmico al cual es sometido¹⁵.

Van der Lee et al¹⁶, al estudiar la conversión de metanol, demuestran la gran selectividad del rodio al ser soportado en $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Lo anterior se debe a que el catalizador se estabiliza como Rh^{+1} , en dicho soporte.

Wang et al¹⁷, al estudiar el efecto de las impurezas en la quimisorción y actividad catalítica del Rh/MgO observan una variación en la temperatura de reducción durante la adsorción de hidrógeno o hidrogenólisis de etano cuando se usa como soporte el óxido de Magnesio al 99 %, atribuyéndose esto a las impurezas del soporte y en particular a especies como iones SO_4^{-2} suspendidas en el óxido de magnesio.

Los catalizadores metálicos soportados en MgO presentan un comportamiento diferente al observado cuando el soporte es óxido de silicio u óxido de aluminio. Así, en la reacción de hidrogenación del benceno en catalizadores de rutenio soportados, se obtiene un alto valor de conversión para el catalizador de Ru/MgO y una velocidad de desactivación considerablemente menor a la que presentan los catalizadores soportados en sílice, carbón activado y silico-aluminatos¹⁸⁻¹⁹. En soportes, tales como el MgO y TiO_2 puede

modificarse la actividad catalítica del rutenio, esto se explica de la siguiente manera: las partículas metálicas de Ru metálico son parcialmente perturbadas por el MgO, cuando éste es usado como soporte, ya que pueden reaccionar fácilmente con los grupos OH proporcionados por el $\text{Mg}(\text{OH})_2$ presente como precipitado en el óxido de magnesio²⁰. Poels et al²¹ muestran que esta reacción sobre el catalizador Ru/MgO, ocurre fácilmente al crearse un bloqueo parcial de la superficie del metal.

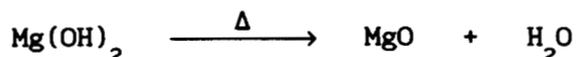
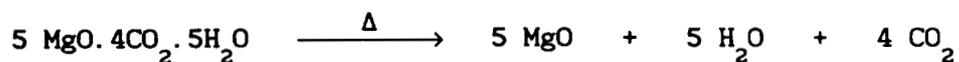
En la reacción de reducción del etileno a metano, en el cual se usa como catalizador CuCl_2/MgO , la actividad se ve reducida²² y este efecto se puede explicar de acuerdo al modelo de revestimiento propuesto por Logan et al¹¹, es decir las partículas de cobre son recubiertas por grupos OH del soporte. En el estudio de esta reacción se propone que el MgO se transforma en $\text{Mg}(\text{OH})_2$ y viceversa durante el proceso de impregnación y secado, lo que origina que el Cu^{+2} sea revestido por especies que derivan de la superficie hidroxilada del óxido de magnesio.

Si el comportamiento tan variado que presentan los catalizadores metálicos en parte se debe al soporte, entonces se hace necesario un estudio detallado del mismo, desde su preparación hasta su caracterización.

1.3 Preparación de MgO

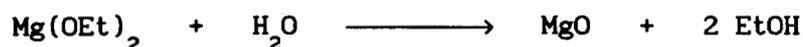
El óxido de magnesio es el producto final mas importante del Mg a nivel industrial. En la naturaleza se encuentra en forma de periclasa, incluido en los yacimientos de caliza cristalina. El MgO es un sólido cristalino de color blanco cuyo punto de fusión es 2850°C. En pequeñas cantidades es soluble en agua y muy soluble en ácidos en pequeñas y grandes cantidades.

El óxido de magnesio se obtiene por calcinación de una gran variedad de sus sales, así como por la deshidratación del $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ²³.



En el presente trabajo, uno de los objetivos es preparar el MgO por el proceso sol-gel, a partir de un alcóxido metálico, el cual nos permite obtener un MgO con una superficie hidroxilada, la que podemos controlar desde el inicio de la reacción, al adicionar catalizadores de hidrólisis ácidos o básicos.

La reacción general de preparación²⁴ por este método es:



Una vez preparado el óxido de Magnesio, se procederá a caracterizarlo, para usarlo como soporte de Pt, el cual es un metal muy activo.

1.4 Preparación de catalizadores

El procedimiento general para la preparación de catalizadores consta de las siguientes partes²: elección de las materias primas, purificación de las mismas, conversión del compuesto deseado, obtención de la forma deseada del catalizador, así como su activación. Los métodos mas comunes para preparar catalizadores son:

Intercambio iónico: Este método consiste en una reacción entre los grupos funcionales superficiales del sólido y la sal metálica que se va a impregnar. Una solución que contiene una sal simple o compleja capaz de disociarse generando un anión o un catión, cuya actividad es conocida en catálisis homogénea, se pone en contacto con el material que se emplea como soporte y con el cual el ión liberado en solución establece un enlace químico.

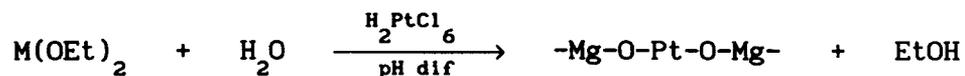
Coprecipitación: Esta forma de preparación incluye la precipitación simultánea del metal y el soporte, en solución.

Impregnación: Esta forma es bastante sencilla y se realiza por medio de la mezcla de un soporte con una solución que contiene

disuelta la sal del metal activo para formar una suspensión homogénea y posteriormente evaporar el solvente hasta secar completamente. Este procedimiento origina que el metal quede disperso en la superficie del soporte.

Proceso sol-gel: Este método consiste en la hidrólisis y condensación de un alcóxido metálico. Para que dicho proceso se lleve a cabo, se pone a interaccionar el alcóxido metálico con una cierta cantidad de agua, usando como solvente un alcohol. A esta mezcla de reacción, se le adiciona solución que contiene al metal activo en presencia de un catalizador ácido o básico (HCl o NH₄OH), para acelerar la hidrólisis o condensación. Como la solución que contiene al metal activo desde un principio interactúa con la mezcla de reacción, parte del metal se incorpora a la red polimérica del soporte y parte queda disperso en la superficie del sólido final.

La reacción general de preparación²⁵ por este método es:



Los catalizadores preparados por este método, son caracterizados, para poderlos aplicar en catálisis heterogénea.

Referencias

- 1.- L.G. Muñoz Suárez. Tesis de Maestría en Química. UAM-I. 1987
- 2.- C.A. Medina. Tesis de Maestría en Química. UAM-I. 1986
- 3.- T.E. Holt, A.D. Logan, S. Chakraborti and A.K. Datye. **Appl. Catal.** 34 (1987) 99
- 4.- J. Schwank, S. Galvagno and G.J. Parravano. **J. Catal.** 63 (1980) 415
- 5.- J.M. Driessen, E.K. Poels, J.P. Hindermann and V. Ponec. **J. Catal.** 82 (1983) 26
- 6.- M. Boudart, A. Delbouille, J.A. Khammouma and H. Topse. **J. Catal.** 37 (1977) 486
- 7.- N.K. Pande and A.T. Bell. **J. Catal.** 98 (1986) 7
- 8.- A.K. Datye and J. Schwank. **J. Catal.** 93 (1985) 256
- 9.- F. Solymosi, I. Tombacz and M. Kocsis. **J. Catal.** 75 (1982) 78
- 10.- Y. Doi, H. Miyake and K. Soza. **J. Chem. Soc. Comm.** 5 (1987) 347
- 11.- A.D. Logan and A.K. Datye. **J. Catal.** 112 (1988) 595
- 12.- A.K. Datye, A.D. Logan and N.J. Long. **J. Catal.** 109 (1988) 76
- 13.- G. Leofanti, M. Solari, G.R. Tauszick, F. Garbassi, S. Galvagno and J. Schwank. **Appl. Catal.** 3 (1982) 131
- 14.- M. Boudart, A. Delbouille, E.G. Derounne, V. Indovina and A.B. Walters. **JACS.** 94 (1972) 6622
- 15.- P.J. Anderson and R.J. Harlock. **Trans. Faraday Soc.** 60 (1964) 930
- 16.- G. Van der Lee, B. Schuller, H. Post, Tavre and V. Ponec. **J. Catal.** 98 (1986) 522
- 17.- J. Wang, J.A. Lercher and G.L. Haller. **J. Catal.** 88 (1984) 18

- 18.- M. Viniegra, R. Gómez and R. Gonzalez. *J. Catal.* 111 (1988) 429
- 19.- H. Kubicka. *React. Kinetic. Catal. Lett.* 5 (1976) 22
- 20.- A.G. Shastri, H.B. Chae, M. Bretz and J. Schwank. *J. Phys. Chem.* 89 (1985) 3761
- 21.- E.K. Poels, P.J. Mangnus, J. Van Welsen and V. Ponec. Proc. 8th Int. Cong. in Catal. Berlin, 1984.
- 22.- V.N. Rao, P.S.S. Prosad, K.B.S. Prosad and P.K. Ro. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 278 (1990)
- 23.- P.J. Durrant and B. Durrant. Introduction to Advanced Inorganic Chemistry. John Wiley Sons Inc. N.Y. 1978
- 24.- L.C. Klein. *Ann. Rev. Mat. Sci.* 15 (1985) 227
- 25.- T. López. Tesis de Doctorado en Ciencias. UAM-I. 1989

CAPITULO II

2.1 Descripción del proceso sol-gel

Basándose en los tipos de enlaces y fuerzas que mantienen unidos a los átomos y a las moléculas, los materiales sólidos se dividen en dos grupos:

a) Sólidos moleculares, que consisten en pequeños grupos de átomos o moléculas con enlaces interatómicos fuertes, pero enlaces intermoleculares débiles (Fuerzas de Van der Waals).

b) Sólidos extendidos, los cuales son compuestos que presentan enlaces iónicos o covalentes fuertes.

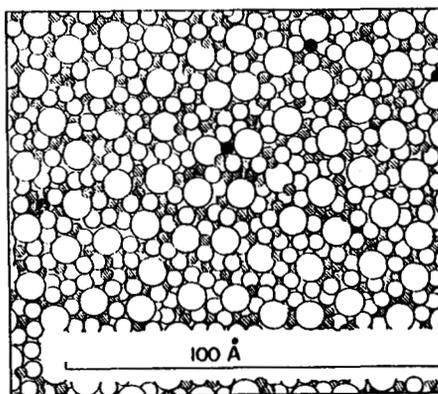
La química de los sólidos extendidos es quizá la más antigua, la cual comenzó con el uso de los recipientes de arcillas (cerámicas) en la prehistoria, además con el fundido de los minerales en la edad de bronce.

Las investigaciones desarrolladas en la química del estado sólido, han utilizado técnicas de estudio acerca del mecanismo de preparación de los sólidos a bajas temperaturas con el fin de entender y predecir las propiedades, trayectoria y cinética de reacción de los productos y de esta manera poder preparar óxidos tales como: sílice

(SiO₂), alúmina (Al₂O₃), zeolitas (SiO₂-Al₂O₃-Na₂O) o especies multicomponentes como cerámicas con estructuras y propiedades deseadas, a partir de diferentes procesos.

El nombre de sol-gel se aplica a un gran número de procesos estudiados en diversos laboratorios, el cual ha tenido un alto desarrollo en las últimas dos décadas¹⁻³. Básicamente, el proceso consiste en la formación de redes compuestas por elementos inorgánicos, que se obtienen por medio de una reacción química que inicia a partir de una solución homogénea llamada sol (alcóxido metálico, agua, solvente y catalizador de hidrólisis), la cual involucra una solución coloidal. Esta puede ser descrita como una dispersión de partículas que tienen un diámetro aproximado de 100 ; cabe señalar que las partículas individuales de los precursores puros son menores a las miscelas formadas en el sol durante la reacción,

Figura 1.



- MIOR_n
- ROH
- H₂O
- CATALIZADOR

Figura 1. Solución coloidal

En el sol se forman miscelas suspendidas en el líquido, las cuales van aumentando de tamaño en función del tiempo, hasta la formación del gel. El gel es un sistema polimérico que presenta una apariencia gelatinosa y cuando se seca a 70°C forma un polvo, pero aún conserva las propiedades y características del sol. Sin embargo, al tratar el producto a una temperatura superior de 300°C existe una contracción considerable de la red, estabilizando al gel, Figura 2.

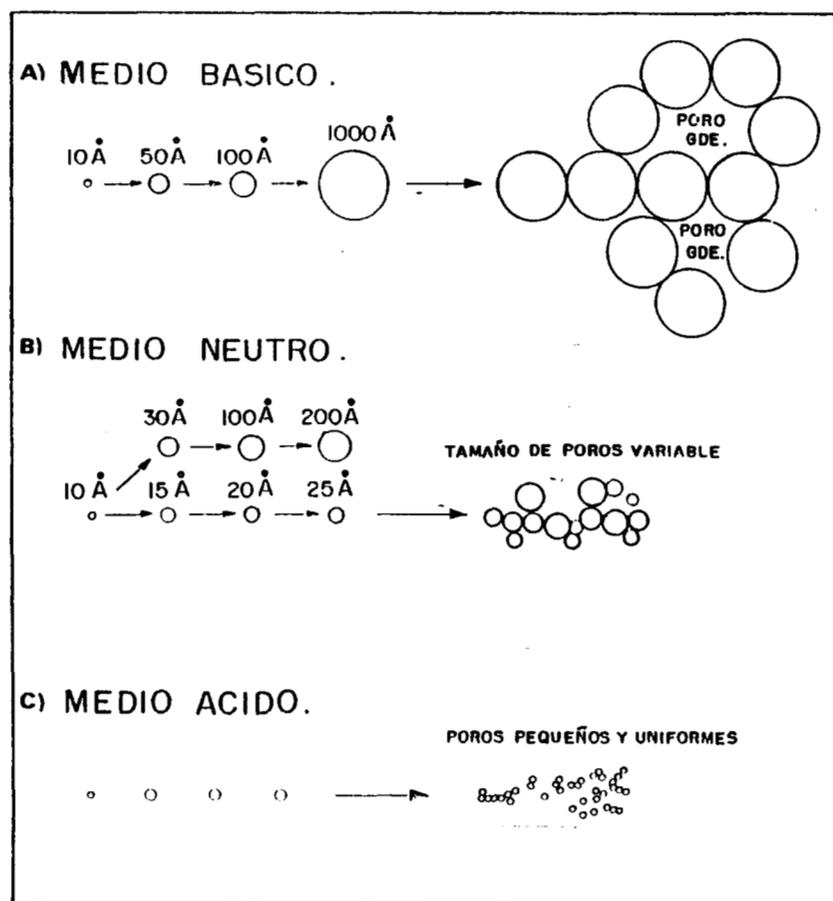


Figura 2. Formación de un gel a partir de una solución coloidal

El sol puede prepararse en medio ácido (pH 3-6), básico (pH 8-12) o neutro (pH 7). En medio básico, las partículas iniciales formadas por la solución homogénea, tienen un diámetro aproximado de 10 y van

aumentando su tamaño paulatinamente. Cuando se forma el gel, se obtienen materiales macroporosos (diámetro de poro grande), Figura 2a. Si la reacción se lleva a cabo a pH 7, el tamaño de partícula en el sol es variable y existen partículas desde 25 hasta 200 , por lo tanto cuando el gel se forma tendrá poros grandes y pequeños, entonces se dice que la distribución de diámetro de poro no es uniforme, Figura 2b. Pero si el medio es ácido el tamaño de partícula tanto en el Sol como en el gel es muy uniforme, éste varía de 10 a 30 , aproximadamente y los materiales que se obtienen son microporosos (diámetro de poro pequeño), Figura 2c.

El proceso sol-gel se puede dividir en dos etapas principalmente las cuales son:

1.- **Etapas de preparación del gel:** En esta etapa los reactivos en solución se hidrolizan y condensan para formar un gel. La reacción de hidrólisis se lleva a cabo cuando el alcóxido metálico interacciona con el agua usando como solvente un alcohol. El alcohol aparece al final como subproducto y participa en el equilibrio de la reacción. Cuando toda la solución se transforma a gel, se llega al punto de gelificación.

2.- **Etapas de postgelación:** Esta etapa se presenta después del punto de gelificación e involucra todos los fenómenos ocurridos al secar y dar tratamiento térmico a los geles⁴⁻⁵, tales como: evaporación de agua ocluida en el gel, así como del solvente, desaparición de residuos orgánicos, deshidroxilación del gel, al igual que los cambios

estructurales que el sufre, Figura 3.

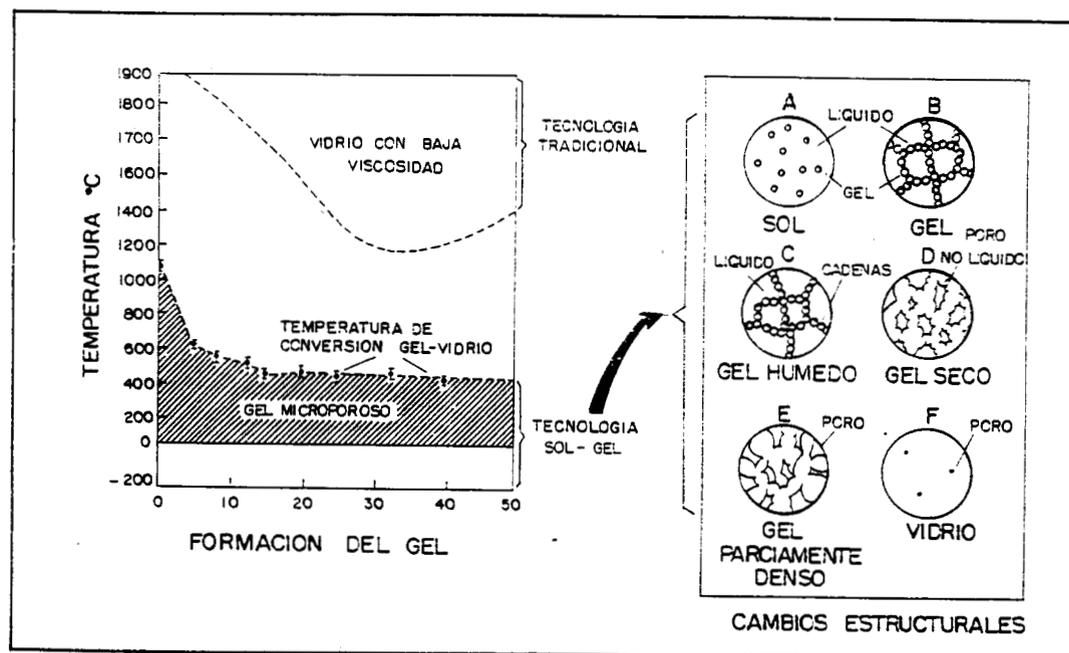


Figura 3. Etapa de gelación y postgelación

Cuando el gel es secado se presenta una gran contracción de la red, hasta formar un gel de mayor consistencia que posteriormente se transforma en un sólido, conocido como *xerogel*.

La homogeneidad de los geles depende sólo de la la primera etapa de preparación del gel⁶, y los parámetros que influyen son:

- a) Estructura, reactividad y secuencia de adición de los reactivos
- b) Naturaleza del solvente, así como la solubilidad de los reactivos en el solvente
- c) Cantidad de agua
- d) pH de reacción, el cual está en función de los catalizadores ácidos

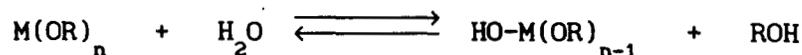
y básicos adicionados en la reacción de hidrólisis.

e) Tiempo y temperatura de reacción

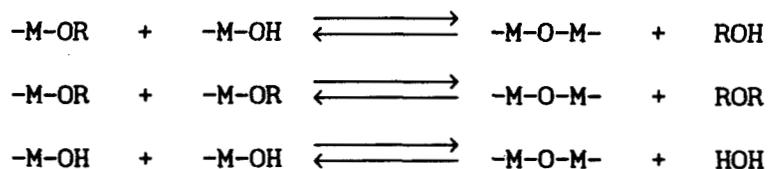
El mecanismo de reacción por el cual se pasa de sol a gel, es probable que sea una sustitución nucleofílica bimolecular, en presencia de un catalizador básico y una sustitución electrofílica cuando se tiene un catalizador ácido. Es difícil separar la reacción de hidrólisis de la reacción de condensación, ya que ambas se llevan a cabo de manera simultánea, formando intermediarios como: grupos etoxi (-M-OR), y grupos hidroxilo (-M-OH).

Las reacciones que se llevan a cabo en el proceso sol-gel son las siguientes⁷⁻⁸:

HIDROLISIS



CONDENSACION



donde:

M = Si, Al, Mg, etc.

R = Radical aloxi

En la reacción de hidrólisis , el alcóxido metálico reacciona con el agua para formar los intermediarios arriba citados. En la reacción de polimerización o de condensación, reaccionan entre sí los grupos intermediarios formados en la reacción de hidrólisis, para generar redes poliméricas del tipo -M-O-M-. Esta última reacción determina la estructura primaria de los geles así como sus propiedades.

Como las reacciones tanto de hidrólisis como de condensación se llevan a cabo casi simultáneamente, no se realizan de manera total. Es importante hacer notar que la reacción de condensación tiene gran influencia sobre la gelificación, ya que dependiendo de las condiciones de esta reacción, se puede llegar por un lado a la precipitación y por otro lado a la formación del gel⁹⁻¹⁰.

Para que la reacción en el proceso sol-gel se lleve a cabo, es indispensable que esté a reflujo y que exista agua como reactivo. Sin el agua no podría iniciarse la reacción de hidrólisis. Al tener una hidrólisis incompleta los grupos etoxi (-M-OR) llegan a reaccionar entre sí y forman una gran cantidad de éter.

Las reacciones de hidrólisis y condensación son muy sensibles a las siguientes condiciones experimentales:

1. - pH de reacción
2. - Concentración de agua
3. - Naturaleza del solvente
4. - Temperatura de reflujo

5.- Tiempo de reacción

Como se ha establecido, la gelificación puede ser llevada en medio ácido o en medio básico. En medio básico se favorece la polimerización condensando mas rápidamente, obteniéndose polímeros lineales¹¹, mientras que en medio ácido la velocidad de hidrólisis aumenta, retardando la condensación.

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 catalíticas¹². Este proceso, como lo establece Mackenzie¹³, 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 solido final
- 4.- Existe la formación de pre-redes inorgánicas en solución
- 5.- La velocidad de reacción y 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 solido final, Figura 4.

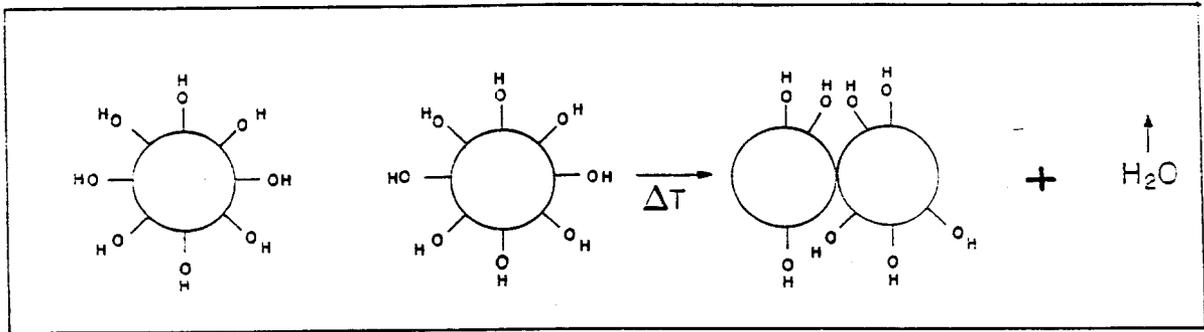
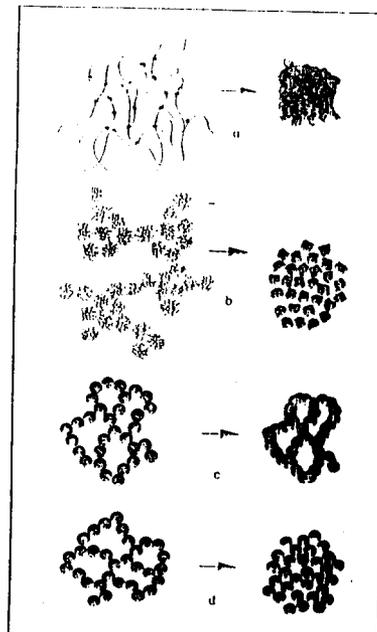


Figura 4. Deshidroxilación de la superficie del sólido final

7.- La estructuras de los geles obtenidos, puede ser controlada, desde la reacción de hidrólisis mediante la adición de catalizadores ácidos o básicos, Figura 5.



- a) CATALISIS ACIDA.
- b) CATALISIS BASICA.
- c) SIN CATALIZADOR Y
- d) PARTICULAS ENLAZADAS.

Figura 5. Estructura de los geles obtenidos

Para la caracterización de los geles obtenidos mediante el

proceso sol-gel, se emplean diferentes técnicas, entre ellas se encuentran: Calorimetría de barrido, Análisis Térmico Diferencial (DTA), Análisis Termogravimétrico (TGA), Espectroscopía IR y UV-VIS, Difracción de rayos-X, Microscopía Electrónica de Barrido, Microscopía Electrónica de Transmisión, etc.

Espectroscopía infrarroja (IR): Esta técnica consiste en medir la respuesta de un sólido cuando se le incide una radiación electromagnética (a un número de onda de 2.5 a 25 μm), la cual es absorbida por arriba de la excitación de los modos de vibración molecular. Las frecuencias de esas vibraciones dependen de la naturaleza y de la forma en que las moléculas están unidas. Esto genera frecuencias características de cada grupo funcional, con lo que se puede predecir la reactividad del sistema estudiado.

Espectroscopía de reflectancia difusa (DRS): Este método permite el estudio de la absorción de radiación ultravioleta-visible en sólidos finamente pulverizados. En catalizadores metálicos soportados, este método permite estudiar la coordinación del metal de transición con el soporte, por medio de la posición e intensidad de las bandas.

Difracción de rayos-X (DRX): En este método, los electrones de los átomos ordenados en los cristales desvían los rayos-X originando patrones de difracción, a partir de los cuales se puede predecir la composición de las fases cristalinas, el estado de agregación y el tamaño de partículas metálicas.

Microscopía electrónica de barrido (SEM): Este método,

esencialmente permite imaginar la superficie del sólido. Así, en los catalizadores permite determinar la forma en que se encuentran dispersos los centros activos.

Calorimetría diferencial de barrido (DSC): Este método, mide la variación de la energía absorbida o liberada de un sólido, en función de la temperatura.

Análisis térmico diferencial (DTA): Esta técnica, mide la diferencia de temperaturas entre la muestra analizada y una muestra de referencia (generalmente se usa α -álumina como referencia), en función de la temperatura.

Análisis termogravimétrico (TGA): Esta técnica, mide la variación de la masa de la muestra, en función de la temperatura.

Areas BET: Esta técnica, permite estudiar la textura de los sólidos, en función del área específica y del tamaño de poro.

2.2 Precursores empleados en el proceso sol-gel

Los precursores empleados en el proceso sol-gel, son alcóxidos metálicos los cuales son compuestos formados por un metal unido a un radical alquilo a través de un átomo de oxígeno, como lo establecen Guglielmi et al¹⁴. Los alcóxidos metálicos pueden ser considerados como derivados de alcoholes al reaccionar con un metal, debido a que

el protón del alcohol es sustituido por un átomo metálico. Así, de esta manera se obtienen compuestos tales como: NaOCH_3 metóxido de sodio, $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ dietóxido de magnesio, $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$, etc.

Los alcóxidos metálicos presentan propiedades físicas y químicas características, las cuales los hacen muy reactivos.

Los alcóxidos metálicos como anteriormente los hemos definido, son compuestos formados por la interacción de un metal y un radical alquílico a través de átomo de oxígeno, por lo que dependiendo del tipo de enlace y el radical alquílico, las propiedades tanto físicas como químicas pueden variar, ya que están relacionadas con:

- 1.- El carácter iónico del enlace M-O, debido a la diferencia de electronegatividades entre el átomo de oxígeno y el metal.
- 2.- El efecto electrónico del radical alquílico -R, el cual puede modificar la polaridad intrínseca del enlace M-O, a través de una donación o eliminación de densidad electrónica.
- 3.- La formación de oligómeros debido a la expansión de la esfera de coordinación del metal, la cual se lleva cabo por un enlace intermolecular con átomos de alcóxidos vecinos.

PROPIEDADES FISICAS

Grado de oligomerización o polimerización: Este se define como el número promedio de unidades monoméricas que forman un polímero.

La asociación molecular de los alcóxidos metálicos, es una característica importante que influye bastante en las propiedades físicas y químicas de dichos compuestos y afecta directamente en el proceso de transformación de sol a gel. El grado de oligomerización o polimerización induce directamente algunas diferencias en el proceso de formación y estructuras finales de sistemas multicomponentes, afectando su homogeneidad, además de que puede influir de manera indirecta en la modificación de otros parámetros tales como la cinética de reacción, así como en la solubilidad, volatilidad y viscosidad de dichos compuestos.

La oligomerización de los alcóxidos metálicos, se origina por la tendencia del metal a aumentar su número de coordinación, debido a que se enlaza con otras moléculas de alcóxidos vecinos. Esto se lleva a cabo, debido a que el metal hace uso de su orbital vacío para aceptar un par de electrones provenientes de los ligantes alcoxi a través del oxígeno. El grado de asociación molecular depende tanto de la naturaleza del átomo metálico como de los grupos alcoxi. En algunos casos, se ha establecido que el grado de oligomerización de los alcóxidos en solución, también depende de la naturaleza del solvente.

En términos generales se puede establecer que la complejidad molecular se incrementa con el tamaño del átomo central, es decir que hay una tendencia de elevar el número de coordinación del metal, el cual puede disminuir por el volumen y la longitud de los radicales alquílicos debido a efectos estéricos.

La influencia del átomo metálico (grupo IV de la Tabla periódica) se muestra en la Tabla 1 y en la Tabla 2 se observa el efecto del volumen y longitud del radical alquílico, sobre la asociación molecular.

Tabla 1. Grado de oligomerización en función del átomo metálico

Compuesto	Ti(OEt) ₄	Zr(OEt) ₄	Hf(OEt) ₄	Th(OEt) ₄
Radio covalente ()	1.32	1.45	1.44	1.55
Grado de Oligo- merización	2.40	3.60	3.60	6.00

Tabla 2. Grado de polimerización en base al tamaño y volumen del radical alquílico.

	CH ₃ CH ₂ -	CH ₃ (CH ₂) ₄ -	(CH ₃) ₃ C-	(CH ₃) ₂ (C ₂ H ₅)C-
Ti(OR) ₄	2.4	3.0	1.0	1.0
Zr(OR) ₄	3.6	3.4	1.0	1.0
Al(OR) ₄	4.1	3.9	1.9	1.9

Desde el punto de vista estructural Bradley¹⁵ propone una teoría que relaciona el grado de asociación molecular de los alcóxidos con el número de coordinación del átomo central. En base a esta teoría los alcóxidos adoptan la unidad estructural más pequeña posible con todos los átomos vecinos. Esto se observa en la Tabla 3.

Volatilidad: La gran volatilidad de algunos alcóxidos utilizados

en el proceso sol-gel, es una propiedad muy importante, debido a que permite llevar a cabo fácilmente la purificación de dichos precursores por destilación.

La volatilidad de los alcóxidos se relaciona con el tamaño y forma molecular del grupo alcoxi y de la naturaleza del átomo central, lo cual afecta a la polarización del enlace $-M-O-C-$, al grado de oligomerización y a las fuerzas intermoleculares. El enlace $-M-O-C-$ puede aumentar o disminuir su polaridad por el efecto inductivo de los grupos alquílicos y con ello su volatilidad también se ve afectada. Desde el punto de vista de las fuerzas intermoleculares el tamaño y forma de los grupos alcoxi afecta la volatilidad, la cual puede disminuir con un incremento de la cadena alquílica, mientras que la ramificación de los grupos alcoxi puede incrementar la volatilidad. Es por ello que los grupos alcoxi y el átomo central influyen grandemente en el grado de asociación molecular: esto se debe a que se establece un fuerte enlace del tipo *metal-alcoxi-metal*, por lo que el grado de oligomerización es mayor, mientras que la volatilidad disminuye.

Tabla 3. Oligomerización de algunos alcóxidos metálicos.

Grupo	Compuesto	Oligomerización
I	LiOBut ^t	Hexámero
II	Be Alcóxidos primarios Alcóxidos terciarios	Polimerización infinita Dímeros y trímeros
III	Al(OEt) ₃	Tetra-Hexámeros (frescos) Polímeros (secos)
	Al(OBut ^t) ₃	Dímero
	Ga(OPr ⁱ) ₃	Dímero
IV	Sn n-Alcóxidos Sn(OR ^t) ₄	Tetrámero Monómero
V	As n-Alcóxidos Bi n-Alcoxidos	Monómero Monómero
VI	S n-Alcóxidos Se n-Alcóxidos	Monómero Monómero
ELEMENTOS TRANSICIÓN	Cu (II)	Polímeros
	Mn (II)	Polímeros
	Cr(OBut ^t) ₃	Dímero
	V(OEt) ₄	Dímero
	Ti(OMe ^t) ₄	Tetrámero

Aunque muchos parámetros contribuyen a la volatilidad de los alcóxidos, generalmente se acepta que a un mayor grado de oligomerización, se tiene una menor volatilidad. Debido a esto, algunos alcóxidos monoméricos como los de boro y silicio pueden ser purificados por destilación a presión atmosférica, mientras que los alcóxidos poliméricos, como los alcóxidos de los metales de transición Co, Cr, Ni, Cu y Mn no son tal volátiles y no es fácil purificarlos por destilación.

Viscosidad: La viscosidad de los alcóxidos metálicos es afectada por el tamaño y la ramificación de los grupos alquílicos, así como por el grado de asociación molecular de los mismos. Se ha observado que cuando existe una alta polimerización de los productos, se tiene una mayor viscosidad. La hidrólisis de los alcóxidos algunas veces tiende

a restringir la viscosidad.

En el proceso sol-gel los alcóxidos se disuelven generalmente en sus alcoholes correspondientes, por lo que la viscosidad de la solución depende de la cantidad de solvente así como de la cantidad de alcóxido disuelto y de la posible interacción entre ambos.

PROPIEDADES QUIMICAS

Las propiedades químicas de interés en el proceso sol-gel son discutidas ampliamente por Bradley et al¹⁶, por lo que aquí únicamente nos limitaremos a revisar algunas de ellas. Entre las más importantes están las siguientes:

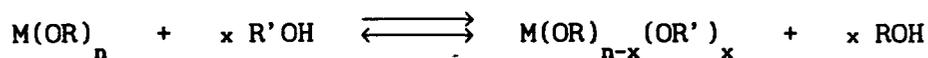
Reacciones de los alcóxidos con los alcoholes: cuando los alcóxidos son disueltos en los alcoholes, se considera que el alcohol es un medio inerte que no interviene en el proceso químico. Se presentan dos casos característicos.

- 1.- Alcóxidos disueltos en sus alcoholes correspondientes.
- 2.- Alcóxidos disueltos en alcoholes con diferentes radicales orgánicos.

En ambos casos el alcohol interacciona con el alcóxido cambiando sus propiedades originales. Cuando el alcohol tiene el mismo radical

alquílico, se obtiene como subproducto de las reacciones de hidrólisis y condensación y forma parte en el equilibrio de reacción como se estableció anteriormente.

En el caso en que los alcóxidos sean disueltos en alcoholes con grupos alquílicos diferentes, la interacción se hace mas compleja, ya que puede ocurrir un intercambio del grupo alquílico y a esto se le conoce como *reaccion de alcoholisis*:



En el proceso sol-gel, las reacciones de alcóholisis son aprovechadas por la homogeneidad que presentan en la solución, y porque pueden variar la velocidad de hidrólisis y la reactividad de los precursores metálicos. La facilidad de las reacciones de alcóholisis depende de los grupos alcoxi involucrados en el intercambio. En este tipo de reacciones es posible desplazar el equilibrio hacia la formación de productos, por una destilación continua de un alcóxido mas volátil o por la separación de alcóxidos insolubles. Las reacciones de alcóholisis siguen un mecanismo de reacción nucleofílica bimolecular S_N2 , aunque este mecanismo se ve afectado por el impedimento estérico que causan los grupos alcoxi voluminosos.

Reacciones de asociación molecular entre alcóxidos: Este tipo de reacciones han sido consideradas por Dislich¹⁷ y por Mukherjee¹⁸, como

la primera etapa para la preparación de óxidos metálicos, materiales cerámicos y sistemas multicomponentes, en base al siguiente esquema:



donde:

M= Metal alcalino o alcalino terreo

M'= Metal menos electropositivo

Este tipo de reacciones, entre alcóxidos metálicos con diferente electronegatividad, es factible siempre y cuando estos sean capaces de incrementar su número de coordinación, lo cual constituye la base para la química de alcóxidos dobles. Este tipo de reacción se lleva a cabo, mediante la interacción de alcóxidos de metales fuertemente electropositivo y aquellos con menor carácter electropositivo, bajo condiciones anhidras para formar alcóxidos dobles.

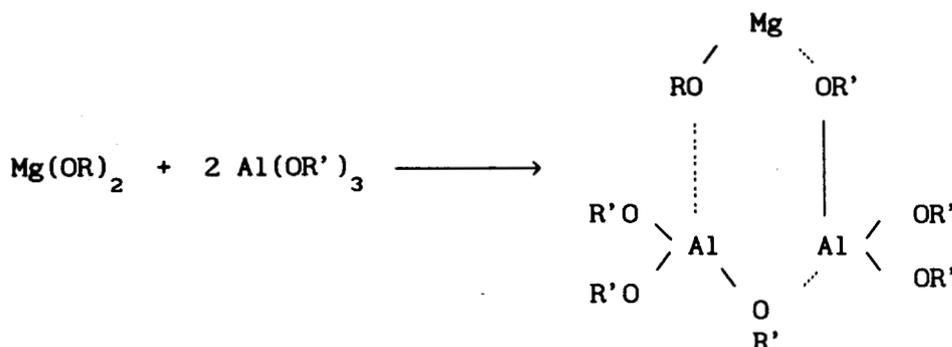
Meerwein et al¹⁹ han estudiado este tipo de reacciones de manera esquemática, para la preparación de compuestos como: $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OR})_4]$, $\text{Na}[\text{Al}(\text{OR})_4]$. Además de que proponen que la estabilidad de estos compuestos se incrementa, al incrementar el carácter electropositivo de los alcóxidos metálicos involucrados. Este tipo de alcóxidos pueden formar:

a) Compuestos como $\text{KNb}(\text{OMe})_6$ y $\text{NaTi}_2(\text{OPr}^i)_9$, que solamente existen en solución ligeramente disociados, los cuales no pueden ser cristalizados.

b) Compuestos como $K[B(OMe)_4]$ y $KTi(OPr^1)_5$, que son estables en solución, pero se disocian cuando son calentados a presión reducida.

c) Compuestos como $KAl(OPr^1)_4$ y $KZr_2(OPr^1)_8$ que son estables en solución y cuando son calentados a presión reducida no pueden ser destilados sin disociarse.

En base a la química de los alcóxidos dobles Dislich²⁰ ha logrado preparar un compuesto tipo espinela a partir de alcóxidos metálicos de magnesio y aluminio:

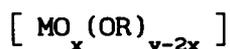


También se pueden preparar geles de aluminosilicatos, a partir de $(OBut)_2Al-O-Si(OEt)_3$ como lo propone Riman et al²¹.

Reacciones de hidrólisis de los alcóxidos: La facilidad con que reaccionan los alcóxidos metálicos con el agua es una propiedad sobresaliente de aplicación directa en el proceso sol-gel. La hidrólisis es el medio por el cual un alcóxido se transforma en óxido

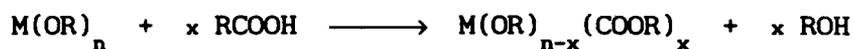
formando como intermediarios grupos hidroxí y etoxi. Una vez formados estos grupos hidroxí, la reacción de condensación se lleva a cabo inmediatamente. Las dos reacciones ocurren casi simultáneamente, por lo que es difícil describir el proceso por separado.

Como se mencionó anteriormente la importancia del control de la concentración de agua es vital, ya que de ella depende el tipo de gel que se obtiene. Cuando la reacción se lleva a cabo con cantidades estequiométricas se forman productos poliméricos del tipo:



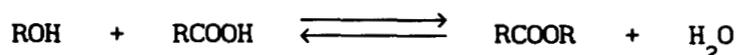
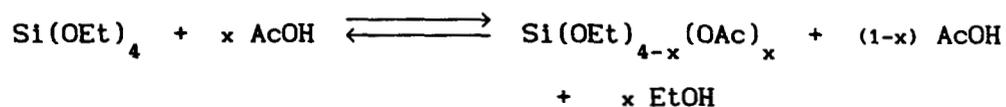
Este tipo de compuestos han sido ampliamente estudiados por Bradley²² y constituyen la especie intermediaria entre los alcóxidos monoméricos, oligoméricos y los óxidos macromoleculares.

Reacciones de los alcóxidos con los ácidos orgánicos: Los alcóxidos metálicos reaccionan con los ácidos orgánicos de acuerdo con la reacción:



Recientemente Doeuff et al²³, establecen que los grupos acetato cuando interactúan con los alcóxidos metálicos se comportan como ligantes bidentados, los cuales pueden ser removidos fácilmente cuando son atacados por moléculas de agua.

Campero et al²⁴, establecen que cuando el ácido acético interacciona con el Si(OEt)_4 , lo hace mediante un ataque nucleofílico sobre el átomo de silicio.



Al formarse un exceso de ácido acético como producto, este reacciona con el alcohol para formar un éster y agua, la cual puede promover la reacción de hidrólisis del Si(OEt)_4 .

2.3 Aplicaciones del proceso sol-gel

Recientemente Mackenzie²⁵⁻²⁶ reporta la aplicación del proceso sol-gel en la preparación de compuestos como SiC/SiO_2 y $\text{SiC/Al}_2\text{O}_3$ para la obtención de fibras ópticas.

La preparación de polvos ultrafinos, así como la producción de vidrios de SiO_2 de alta pureza para enmascaramiento fotográfico ha sido desarrollada por SEIKO-EPSON Company. La preparación de fibras Nextel elaboradas a base de boroaluminosilicatos para usos a altas temperaturas, desarrolladas por 3M Company ha sido un gran éxito de la aplicación del proceso sol-gel. La Calcitita es una fibra obtenida

por CALCITEK Company basándose en el método sol-gel y tiene grandes aplicaciones médicas, como es la restauración de los huesos.

2.4 El proceso sol-gel en la preparación de catalizadores

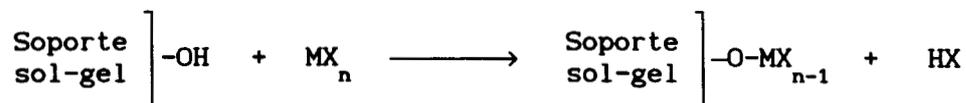
La preparación de óxidos metálicos, vidrios y materiales con propiedades catalíticas por la ruta sol-gel, ha sido discutida en función de la transformación de una solución coloidal a un gel, sin embargo la transición del gel al producto final aún es cuestionable y merece una atención especial para remover la ambigüedad de este fenómeno. Generalmente la transición del gel al material final se lleva a cabo con un incremento de temperatura acompañada de importantes cambios en las propiedades físicas y químicas de los materiales obtenidos, tales como su densidad, durabilidad química, contenido de grupos OH en la superficie del sólido final²⁷⁻²⁹.

Esto último es importante, debido a que se pueden usar este tipo de sólidos como soportes de catalizadores. Carturan et al¹⁰, al preparar soportes catalíticos a partir de alcóxidos de aluminio, silicio y sodio, observan una gran estabilidad en el área superficial de estos materiales a bajas temperaturas (menores a 400°C), sin embargo cuando son tratados a altas temperaturas (400-900°C) el área específica cae drásticamente. La estabilidad del área específica, así como la versatilidad del proceso para preparar materiales con diferente composición química, nos permite aplicar el proceso sol-gel para la preparación de nuevos materiales con propiedades físicas y

químicas demandadas por la industria petroquímica.

Recientemente³⁰⁻³², se han sintetizado catalizadores por el proceso sol-gel, con buenos resultados. El mecanismo que se propone para este tipo de preparación, se desarrolla en dos etapas:

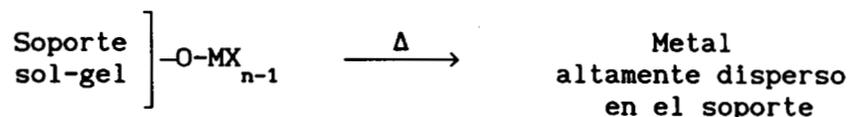
PRIMERA ETAPA:



donde:

M= Metal activo (Pd, Pt, etc)

SEGUNDA ETAPA:



El material sol-gel está altamente hidroxilado, y sufre una fuerte interacción con el metal activo en la primera etapa. Durante el tratamiento térmico se generan partículas metálicas altamente dispersas en la superficie del soporte.

T. López et al³³⁻³⁸ han aplicado el proceso sol-gel en la síntesis de soportes y catalizadores metálicos con alta área superficial resistente a la temperatura y propiedades catalíticas superiores a los catalizadores preparados por métodos tradicionales, así como una gran resistencia a la autodesactivación del metal activo.

Referencias

- 1.- L.C. Klein. *Ann. Rev. Mat. Sci.* 20 (1985) 227
- 2.- J. Wenzel. *J. Non-Cryst. Solids.* 73 (1985) 693
- 3.- S. Sakka. *Am. Ceram. Soc. Bull.* 63 (1984) 1136
- 4.- D.R. Ulrich. *J. Non-Cryst. Solids.* 100 (1988) 176
- 5.- H. Schmidt. *J. Non-Cryst. Solids.* 100 (1988) 51
- 6.- S.P. Mukherjee. *J. Non-Cryst. Solids.* 63 (1984) 35
- 7.- B.E. Yoldas. *J. Mat. Sci.* 12 (1977) 1203
- 8.- H. Schmidt, H. Scholze and A Kaiser. *J. Non-Cryst. Solids.* 63 (1984) 1
- 9.- D.P. Partlow and B.E. Yoldas. *J. Non-Cryst. Solids.* 46 (1984) 153
- 10.- G. Carturan, V. Gottardi and M. Graziani. *J. Non-Cryst. Solids.* 29 (1978) 41
- 11.- C.J. Brinker, K.D. Keefer, D.W. Schaefer and C.S. Ashley. *J. Non-Cryst. Solids.* 48 (1982) 47
- 12.- G. Carturan, G. Facchin, V. Gottardi and G. Navazio. *J. Non-Cryst. Solids.* 63 (1984) 273
- 13.- J.D. Mackenzie. *J. Non-Cryst. Solids.* 48 (1982) 1
- 14.- M. Guglielmi and G. Carturan. *J. Non-Cryst. Solids.* 100 (1988) 16
- 15.- D.C. Bradley. *Nature.* 182 (1958) 1211
- 16.- D.C. Bradley, R.C. Mehrotra and D.P. Gaur. Metal Alkoxides. Academic Press. N.Y. 1978
- 17.- H. Dislich, P. Hinz and R. Kaufman. DAS 1941191 (1969). Jeaner Glaswerk Schott in Gen.
- 18.- S.P. Mukherjee. *J. Non-Cryst. Solids.* 42 (1980) 477
- 19.- H. Meerwein and T. Bersin. *Ann.* 476 (1929) 113. *Chem. Abs.* 24 (1930) 586

- 20.- H. Dislich. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 10 (6) (1971) 363
- 21.- R:E: Riman, D.M. Haaland. C:J:M: Northrup Jr, H:K: Bowen and A. Bleier. Better ceramics through chemistry. Eds. C.J. Brinker, B.E. Clark and D.R. Ulrich. North-Holland, N.Y. 1984 pag.233
- 22.- D.C. Bradley. *Coord. Chem. Rev.* 2 (1967) 299
- 23.- S. Doeuff, M. Henry, C. Sanchez and J. Livage. *J. Non-Cryst. Solids.* 89 (1987) 206
- 24.- A. Campero, R. Arroyo, C. Sanchez and J. Livage. Proc. Third Int. Conf. on Ultrastructure processing of ceramics, glasses on composites. Eds. J.D. Mackenzie and D.R. Ulrich. San Diego CA. Feb, 23-27, 1987.
- 25.- J.D. Mackenzie. *J. Non-Cryst. Solids.* 100 (1988) 164
- 26.- J.D. Mackenzie. Ultrastructure processing of ceramic, glasses and composites. Wiley, N.Y. 1984. Chapter 3.
- 27.- G. Carturan and V. Gottardi. *J. Mol. Catal.* 4 (1978) 349
- 28.- J. Zarzycki. *J. Non-Cryst. Solids.* 48 (1982) 105
- 29.- A. Bertoluzza, C. Fagnano, M.A. Morelli, V. Gottardi and M. Guglielmi. *J. Non-Cryst. Solids.* 48 (1982) 117
- 30.- G. Cocco, L. Schiffini, G. Strukul and G. Carturan. *J. Catal.* 65 (1980) 348
- 31.- G. Carturan, G. Cocco, L. Schiffini and G. Strukul. *J. Catal.* 65 (1980) 359
- 32.- G. Cocco, S. Enzo, L. Schiffini and G. Carturan. *J. Mol. Catal.* 11 (1981) 161
- 33.- T. López, A. López-Gaona and R. Gómez. *Langmuir.* 6 (1990) 1343
- 34.- T. López, J. Méndez, R. Gómez and A. Campero. *Latin Am. Appl. Res.* 20 (1990) 167

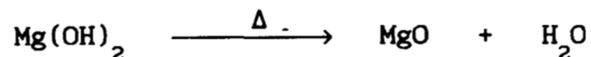
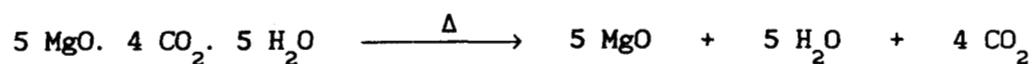
105090

- 35.- T. López, M. Asomoza, L. Razo and R. Gómez. *J. Non-Cryst. Solids.*
108 (1989) 45
- 36.- T. López, I. García-Cruz and R. Gómez. *J. Catal.* 127 (1991) 75
- 37.- T. López, A. Romero and R. Gómez. *J. Non-Cryst. Solids.* 127
(1991) 105
- 38.- T. López, M. Villa and R. Gómez. *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 1690

CAPITULO III

3.1 Preparación del MgO

El MgO se obtiene por calcinación de una gran variedad de sales de magnesio¹, así como por la deshidratación del Mg(OH)₂.



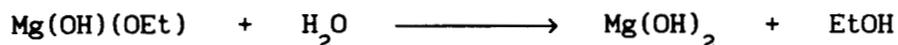
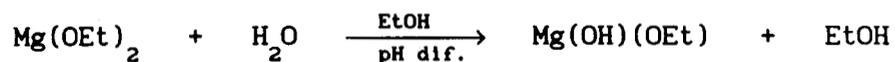
En este trabajo, se presenta la preparación del MgO a partir de un alcóxido de magnesio por el método sol-gel². Este método permite obtener MgO con un diferente grado de hidroxilación en la superficie, variando el pH de reacción.

La reacción general de síntesis es:



En el proceso sol-gel las reacciones que se llevan a cabo son:

HIDROLISIS:



CONDENSACION:



Para que la reacción se lleve a cabo es indispensable, que el sistema reaccionante esté a reflujo y que exista agua como reactivo, pues sin ella no podría iniciarse la reacción. Al tener una hidrólisis incompleta los grupos etóxi llegan a un equilibrio y forman éter.

El gel preparado con hidróxido de amonio (pH básico)³ como catalizador de hidrólisis, tendrá alta porosidad pero también una gran cantidad de residuos orgánicos, los cuales pueden ser eliminados con un tratamiento térmico adecuado.

A pH ácido la velocidad de hidrólisis aumenta, retardando la condensación. En este caso, el mecanismo de reacción es una sustitución electrofílica, formándose polímeros ramificados.

3.2 Parte experimental

Síntesis de $Mg(OC_2H_5)_2$. Se ponen a reflujo 0.21 moles Magnesio metálico con 1.7 moles de etanol anhidro y 3.9×10^{-4} moles de iodo, con agitación constante. Después de 24 horas de reacción se adicionan otros 6.82 moles de alcohol etílico, para que reaccione todo el magnesio en exceso. El producto obtenido es un polvo blanco, de dietóxido de magnesio.

Síntesis de los geles de MgO. Se ponen a reflujo 0.05 moles de $Mg(OEt)_2$ con 0.25 moles de agua y 0.85 moles de alcohol etílico anhidro, con agitación constante, con esto se forma una solución homogénea. Después de 10 minutos de reacción se adiciona algún catalizador de hidrólisis:

- a) 0.02 moles de ácido clorhídrico, pH 3
- b) 0.02 moles de hidróxido de amonio, pH 9
- c) Se prepara un gel de MgO sin catalizador de hidrólisis, pH 7

Todos estos sistemas deben mantenerse a reflujo y con agitación constante, hasta la formación del gel.

Tanto el alcóxido de magnesio, como los geles de MgO fueron sintetizados en un equipo de reacción bastante sencillo, como el que se muestra en la Figura 1.

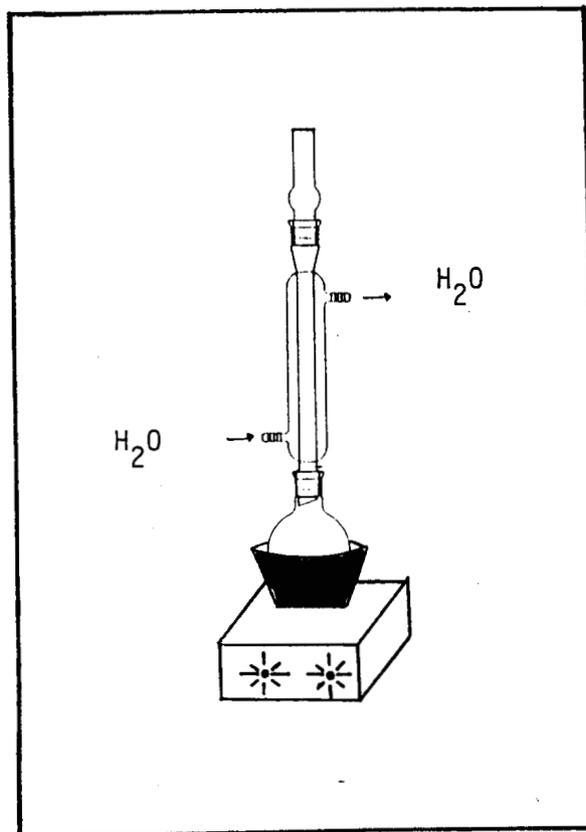


Figura 1. Equipo de reacción para la síntesis de $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ y MgO .

Los geles de MgO obtenidos son secados a 70°C por 12 horas, presentando un color amarillo bastante débil. Este color poco a poco se va aclarando, hasta tener un color completamente blanco. Posteriormente a estos geles se les dá un tratamiento térmico de 300°C , 600°C y 900°C , durante 72 horas.

3.3 Caracterización del MgO

Todos los sólidos de MgO son caracterizados por: espectroscopía IR, difracción de rayos-X (DRX), Análisis Termogravimétrico (TGA), Análisis Térmico Diferencial (DTA), Microscopía Electrónica de Barrido. También se les midió el área específica por el método de BET.

3.4 Resultados y discusión

Espectroscopía Infrarroja

Las vibraciones en el IR asociadas con el grupo hidroxilo, dan lugar a varias bandas de absorción, separables en la región de 4000 a 3000 cm^{-1} .

A 3699 cm^{-1} aparece una banda intensa y angosta en todos los geles, asociada a una frecuencia de tensión OH que no forma enlaces por puente de hidrógeno (Figura 2). En la síntesis de MgO por el proceso sol-gel la hidrólisis se ve favorecida por la presencia de catalizadores ácidos y básicos, provocando la formación de $\text{Mg}(\text{OH})_2$, el cual persiste aún después de la gelificación, dando lugar a ésta banda. Kirklin et al⁵ lo atribuyen a una precipitación de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ en el óxido, esta idea es apoyada además por Glass y Searle⁶ y por Sibley et al⁷.

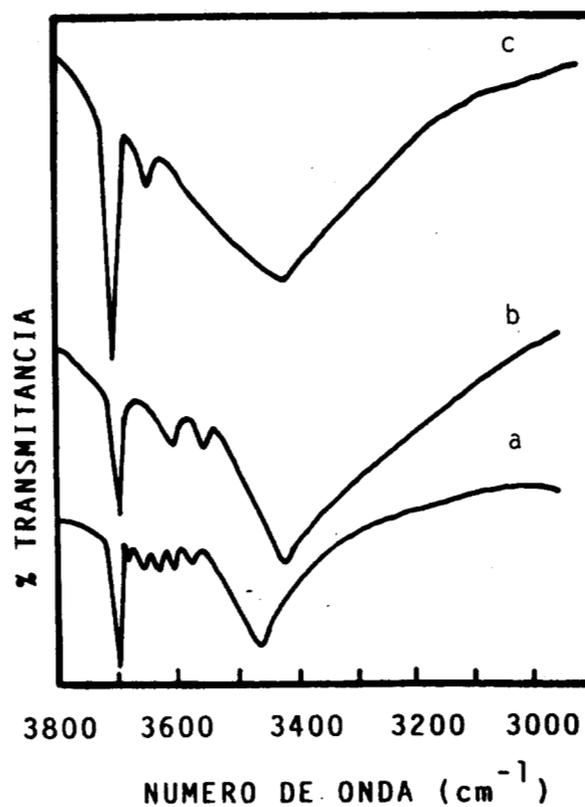


Figura 2. Espectros IR de MgO catalizados con:
 a) HCl, b) sin catalizador y c) NH₄OH.

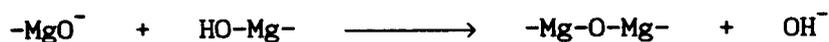
Quando los geles son preparados a pH 3, se observan 5 picos a 3682, 3652, 3624, 3603 y 3574 cm⁻¹, debido a que existen especies con enlaces de hidrógeno débiles, las cuales absorben entre 3640 y 3500 cm⁻¹. Los grupos hidroxilo primarios que forman enlaces de hidrógeno absorben en el límite de frecuencia mas alta de esta región (3640 cm⁻¹), conforme el enlace entre el oxígeno y el hidrógeno se va debilitando, aparecen picos a frecuencias mas bajas (Figura 2a). Aelion et al⁸ encuentran que cuando un alcóxido metálico es catalizado por HCl, la hidrólisis se favorece conforme aumenta la concentración de HCl en la reacción. En el presente trabajo se ha agregado una

cantidad tal, que permita tener una superficie totalmente hidroxilada después de la formación del MgO y a eso se debe la aparición de éstas cinco bandas, fenómeno que no se observa cuando el pH se incrementa.

A 3475 cm^{-1} existe una banda ancha e intensa asociada a una doble vacancia de OH^6 , la cual está enmascarada con la vibración de tensión OH observada en H_2O de humedad.

A pH 7 el pico de OH libre aumenta en intensidad y está asociado con otro a 3649 cm^{-1} , pero a frecuencias inferiores solo se observa una absorción a 3384 cm^{-1} (Figura 1b), debido a que existen pocos OH unidos a la superficie.

Cuando la reacción se lleva cabo a pH 9, sigue un mecanismo de sustitución nucleofílica, formando el siguiente nucleófilo $-\text{MgO}^-$. La condensación ocurre más rápidamente que la hidrólisis, formándose monómeros parcialmente hidroxilados:



y la polimerización se efectúa preferentemente entre especies protonadas con no protonadas. La superficie del producto estará poco hidroxilada y el sólido tendrá una apreciable cantidad de agua y grupos orgánicos ocluidos en su estructura. En el espectro IR, únicamente se observan bandas a 3699 , 3643 y 3419 cm^{-1} , esta última típica de la absorción de agua (Figura 2c).

Efecto de la temperatura en el proceso de deshidroxilación

Los ácidos, tales como el HCl son particularmente efectivos para catalizar reacciones de hidrólisis de alcóxidos metálicos, efectuando un proceso exotérmico que aumenta la temperatura de reacción y disminuye la velocidad de condensación y por lo tanto hay una gran cantidad de OH unidos al producto. Ha sido demostrado que los OH terminales, unidos a la red son mas ácidos que los OH que se encuentran en el centro de la cadena polimérica³.

Los espectros IR de los óxidos a pH 3 y tratados termicamente a diferentes temperaturas se muestran en la Figura 3.

A 300°C, el número de picos en la región de los OH disminuye, observándose únicamente uno a 3402 cm⁻¹ con un pequeño hombro a 3623 cm⁻¹. A 600°C, esta banda se desplaza ligeramente hacia frecuencias mayores (3410 cm⁻¹) y su intensidad disminuye, pero cuando el producto es tratado a 900°C, en esta región no existe ninguna absorción, indicativo de que el MgO ha quedado totalmente deshidroxilado. A 1622 cm⁻¹ aparece el pico característico de flexión OH debido al agua de humedad y a los grupos hidroxilo de la superficie que a temperaturas superiores ya no se aprecia.

En este sólido los grupos etoxi enlazados a la red son mínimos, por lo tanto aparece una banda de poca intensidad a 1433 cm⁻¹ típica

de una deformación simétrica C-H. Por la proximidad de las bandas de vibración de tijera del grupo etileno y la flexión asimétrica del etilo, sólo se observa una banda, sin embargo a 600 °C se divide en dos a 1482 y 1417 y a 900°C desaparecen.

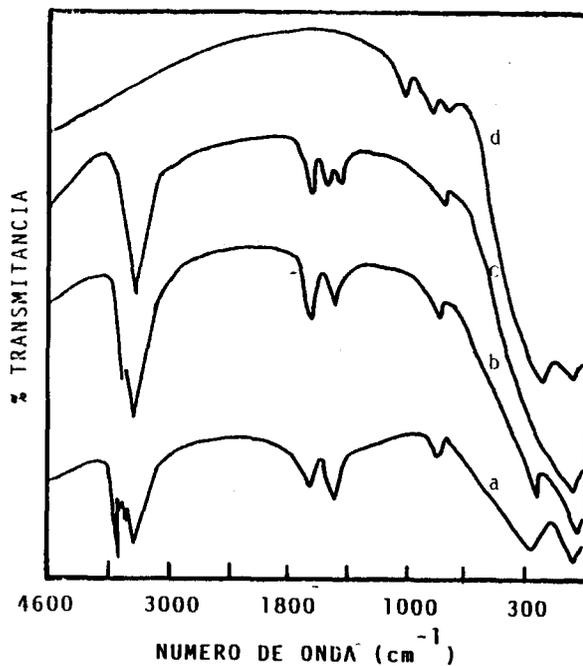


Figura 3. Espectros IR de MgO catalizado con HCl:

- a) T. ambiente, b) 300°C, c) 600°C y
- d) 900°C

Abajo de 1000 cm⁻¹ aparecen las bandas de vibración del enlace Mg-O, las cuales se presentan de manera indefinida acompañadas de una banda ancha, cuando la temperatura aumenta, a causa de que en los sólidos iónicos como es el óxido de magnesio, las vibraciones de los iones individuales proviene del desplazamiento de éstos en relación a

banda ancha, cuando la temperatura aumenta, a causa de que en los sólidos iónicos como es el óxido de magnesio, las vibraciones de los iones individuales proviene del desplazamiento de éstos en relación a los iones más próximos a ellos y las bandas espectrales resultantes son anchas y se observan cada vez a energías mas bajas, por el efecto del peso del ion metálico.

Tabla 1. Tiempo de gelificación.

CATALIZADOR	HCl	H ₂ O	NH ₄ OH
pH	3	7	9
TIEMPO DE GELIFICACION (HORAS)	89	70	21

A pH básico, la hidrólisis se inhibe aumentando la velocidad de polimerización (Tabla 1). Los grupos etoxi abundan en el sólido final y la acidez de los protones unidos a la red de óxido de magnesio se incrementa, conforme la basicidad de los otros grupos enlazados disminuye, Figura 4.

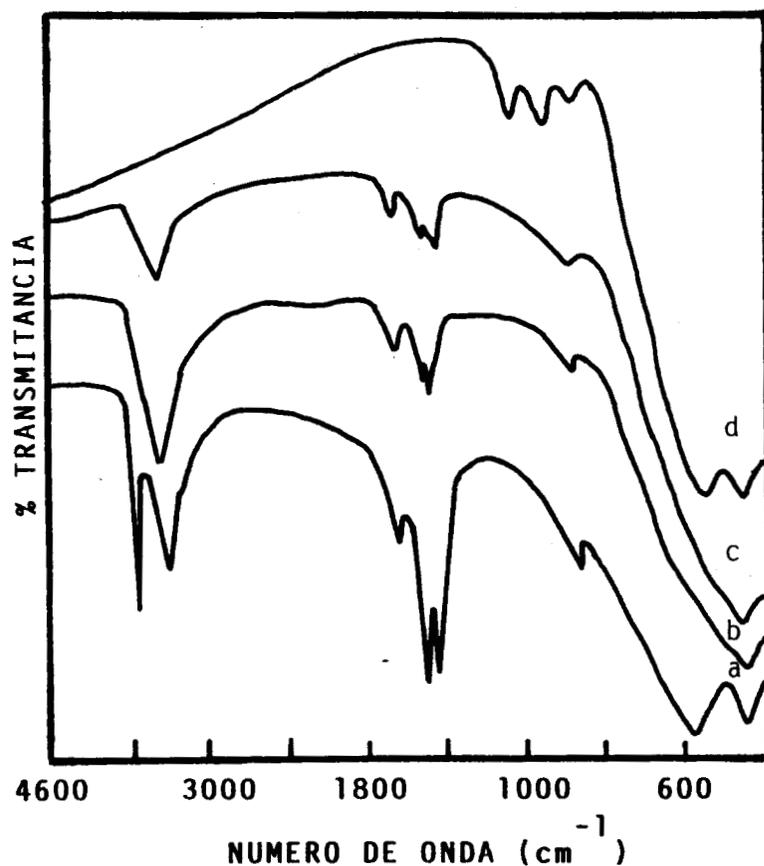


Figura 4. Espectros IR de MgO catalizado con NH₄
 a) T. ambiente; b) 300°C, c) 600°C y
 d) 900°C

En la region de 4000 a 3000 cm⁻¹, el efecto es similar que en el caso anterior. A 300°C aparece una absorción a 3410 cm⁻¹, la cual disminuye en intensidad, con el aumento de la temperatura y finalmente a 900°C desaparece.

Estudios previos apoyan la idea de que cuando existen sustancias orgánicas en la síntesis, es posible encontrar radicales unidos a la superficie⁹⁻¹⁰, los cuales se forman con un átomo de hidrógeno,

ocasionando vacancias en el óxido. Como consecuencia de esto, se observan dos bandas de gran intensidad a 1491 y 1433 cm^{-1} , a diferencia de la muestra preparada con HCl en el cual solo aparece una pequeña banda. Es muy importante hacer notar, que las interacciones en la superficie, afectan tanto a la posición como a la intensidad de los picos. El grupo etileno, experimenta dos vibraciones de flexión, una simétrica y otra asimétrica, pero únicamente se observa la deformación simétrica y la vibración de tijera ya asignada anteriormente.

Es evidente que estos grupos orgánicos irán desorbiéndose con el aumento de la temperatura y por consiguiente, el número de vacancias disminuye, habiendo arreglos estructurales en el MgO por efectos del tratamiento térmico. A 300 °C los picos se desplazan hacia frecuencias menores y disminuyen su intensidad, poco a poco se van debilitando, hasta que a 900 °C únicamente se observan las bandas típicas del MgO.

Cuando en la reacción de síntesis no se emplea ningún catalizador y el pH es 7, el tiempo de gelificación aumenta en relación con la reacción catalizada por bases y sus espectros IR son comparables a los obtenidos a pH 9 (Figura 5); a diferencia de que a 900 °C todavía se observa una banda a 3435 cm^{-1} , lo que sugiere que la superficie no se ha deshidroxilado totalmente a esta temperatura.

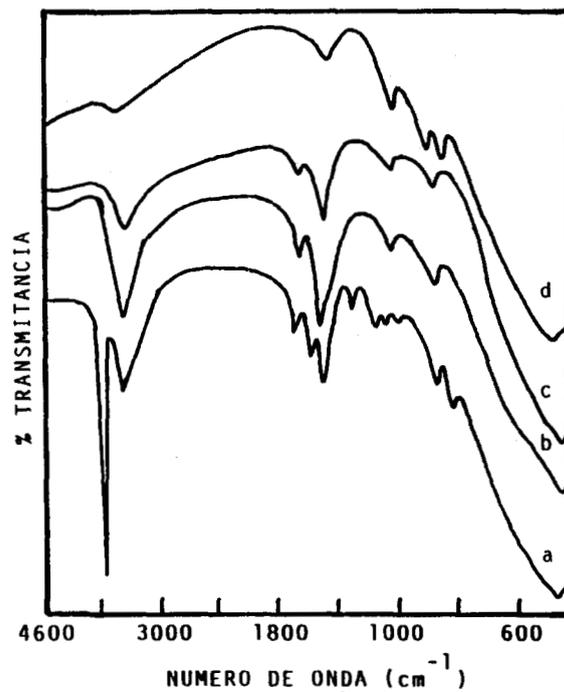


Figura 5. Espectros IR de MgO sin catalizador:

- a) T. ambiente, b) 300°C, c) 600°C y
- d) 900°C

Análisis térmico diferencial (DTA) y termogravimétrico (TGA)

Cuando se usa HCl (pH 3) como catalizador de hidrólisis el pico endotérmico observado a 110°C (Figura 6) es atribuido a la vaporización de agua y alcohol etílico que se encuentran adsorbidos físicamente en el sólido. Un segundo pico endotérmico aparece a 190°C y es debido a la carbonización de los grupos alcoxi residuales, así como a la desorción de los grupos OH unidos mas débilmente a la superficie del sólido. A 370°C y 435°C aparecen dos picos mas ocasionados por la deshidroxilación total del óxido de Magnesio.

Este MgO presenta dos pérdidas importantes de peso, la primera que representa el 19.4% y la segunda el 26.4%, esta última se lleva a cabo en un rango de temperatura de 200°C a 540°C lo cual coincide con los resultados en el infrarrojo, ya que a estas temperaturas se presentan el mayor número de transformaciones (Figura 3).

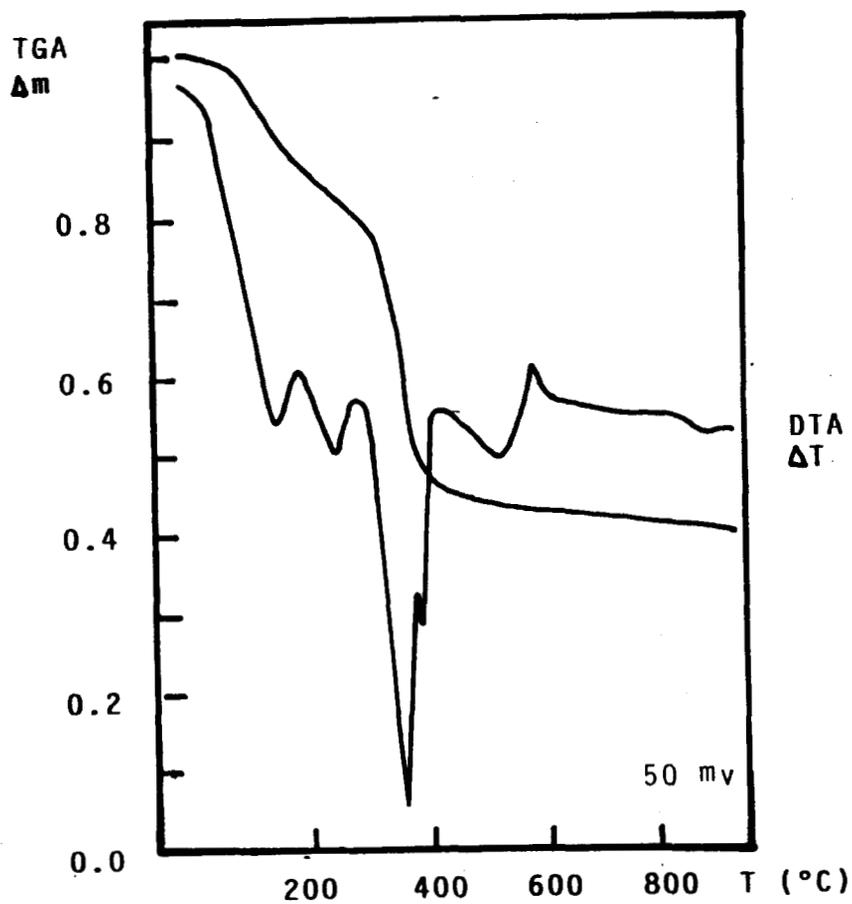


Figura 6. Termograma de MgO obtenido con HCl

En caso de no usar ningún caatalizador de hidrólisis a pH 7, ocurre un fenómeno interesante, ya que desaparecen la mayoría de los picos observados en los termogramas anteriores y únicamente se tiene un pequeño pico endotérmico a 185°C el cual va acompañado de una pérdida de peso de 3.14% y el otro de mayor tamaño a 375°C representa una pérdida de peso de 28.79 % (Figura 7).

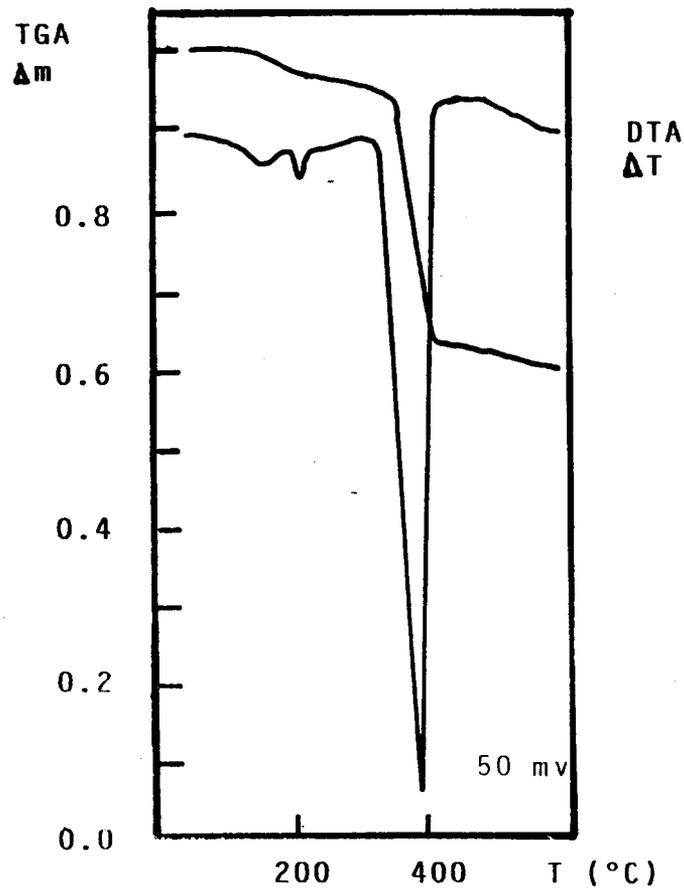


Figura 7. Termograma de MgO preparado a pH 7 (H₂O)

Al realizarse las reacciones de gelificación en medio básico, la hidrólisis se ve desfavorecida, aumentando la velocidad de conden-

sación. En esta ocasión se tendrá poca cantidad de agua ocluida en el gel y una mayor cantidad de residuos orgánicos, los cuales se desorben aproximadamente a la misma temperatura de deshidroxilación, dando lugar a un gran pico a 375°C. La poca cantidad de grupos OH superficiales en esta muestra origina la desaparición del pico de 500 °C observado en los otros casos.

Si como catalizador de hidrólisis se usa NH_4OH (pH 9), el mecanismo de reacción es una sustitución nucleofílica y de esta manera se origina la formación de etanol en el equilibrio de la reacción, el cual se desorbe a 129°C, dando lugar a un pequeño pico endotérmico. En este caso la mayor parte del reactivo se ha transformado y muy pocos grupos alcóxi residuales se carbonizan a 242 °C. A 360 °C y 590°C se aprecian los dos picos endotérmicos característicos de la deshidroxilación, Figura 8.

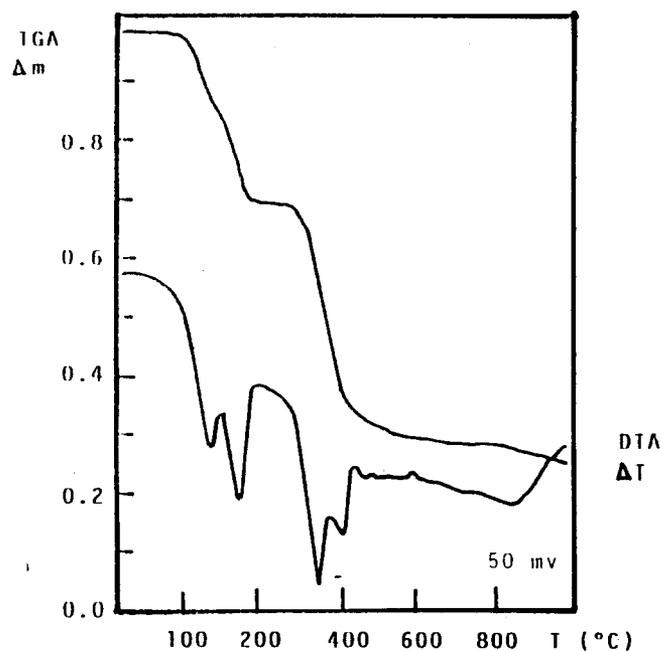


Figura 8. Termograma de MgO preparado con NH_4OH

Morfología del MgO

Varios investigadores han encontrado que las propiedades texturales pueden influir en las propiedades catalíticas de la fase metálica¹¹⁻¹³. Como es conocido, el estado final de un soporte está fuertemente ligado a la forma de preparación del mismo.

Las áreas específicas de las muestras, fueron medidas en forma usual usando la ecuación de BET para los cálculos. En la Tabla 2 aparecen los valores del área específica en función del pH de preparación y de la temperatura de calcinación.

Las áreas son muy sensibles a la temperatura, ya que en todos los casos estas tienen una pérdida de más del 30%. La máxima área específica obtenida es de 67.9 m²/g para el gel sintetizado a pH 9 y tratado a 300°C. Esto se debe a que en este tipo de compuestos abundan los grupos orgánicos, los cuales son mucho más voluminosos que los grupos OH y se desorben a aproximadamente 250°C, además de que a este pH el gel tiende a formar polímeros lineales.

Tabla 2 Area específica (m²/g) para los diferentes sólidos en función del pH y la temperatura de calcinación.

TEMPERATURA (°C)	pH 3	pH 7	pH 9
300	44.4	----	67.9
600	15.2	29.8	31.2
900	6.4	12.4	14.6

Por otro lado, a pH ácido el área es menor ya que la deshidroxilación es menor y el polímero será ramificado.

Los patrones de difracción de rayos-X de las muestras tratadas a 600°C son idénticos en todos los casos y presentan los tres picos característicos del MgO (d: 2.11_x⁽¹¹¹⁾, 1.49_y⁽⁰¹¹⁾, 1.22₁⁽⁰⁰¹⁾), a excepción del soporte preparado sin catalizador pH 7. Los picos observados en este caso son líneas características de Mg(OH)₂ tipo brucita, indicativo de que la superficie no está totalmente deshidroxilada, Figura 9.

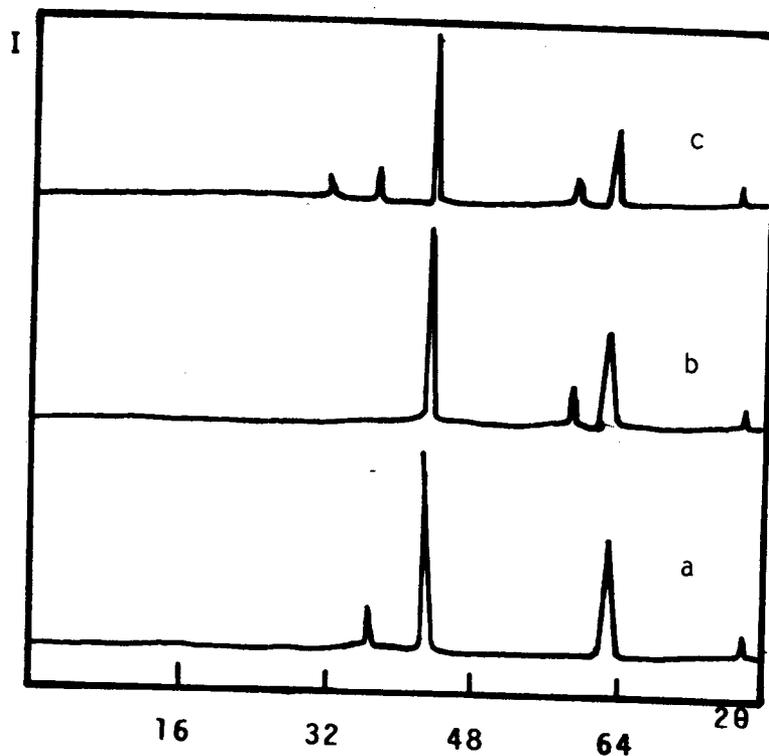


Figura 9. Patrones de DRX de MgO tratado a 600°C y preparado con:
 a) HCl, b) sin catalizador y c) NH_4OH .

En la Figura 10 a 900°C, los patrones de difracción muestran un incremento en el tamaño del cristal, en comparación con los de 600°C
 Figura 10. Los difractogramas de rayos-X obtenidos, en todos los casos son similares.

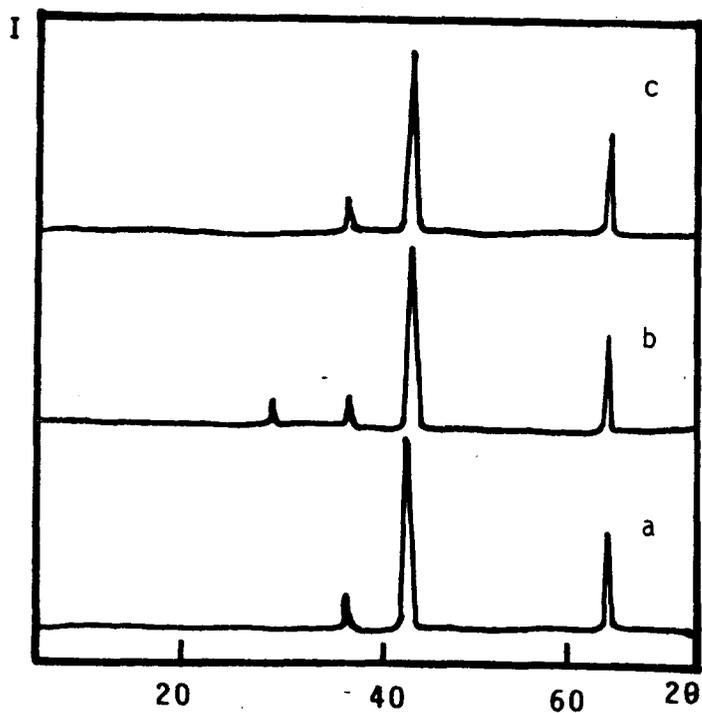


Figura 10. Patrones DRX de MgO tratado a 900°C y preparado con:

a) HCl, b) sin catalizador y c) NH_4OH .

La preparación del soporte con variación del pH de reacción no

causa cambios importantes en la morfología del MgO. En la Figura 11, las micrografías de los óxidos preparados a pH 3, observándose pequeños cristales cúbicos.



Figura 11. Microscopía electrónica de barrido del MgO
preparado a pH 3

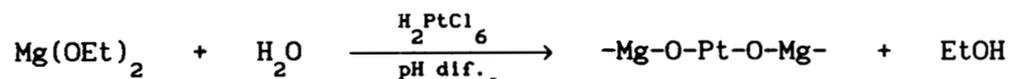
Referencias

- 1.- P.J. Durrant and B. Durrant. Introduction to Advanced Inorganic Chemistry. John Wiley Sons Inc. N.Y. 1978
- 2.- L.C. Klein. Ann. Rev. Mat. Sci. **15** (1985) 227
- 3.- C.J. Brinker, K.D. Keefer, D.W. Schaefer, C.S. Ashley. J. Non-Cryst. Solids. **48** (1982) 47.
- 4.- M. Guglielmi and G. Carturan. J. Non-Cryst. Solids. **100** (1988) 16
- 5.- P.W. Kirklin, P. Auzins and J.E. Wertz., J. Phys. Chem. Solids. **26** (1965) 1067.
- 6.- A. M. Glass and T.M. Searle. J. Chem. Phys. **46** (1967) 2092.
- 7.- W. A. Sibley, C.M. Nelson and Y. Chen. J. Chem. Phys. **48** (1968) 4582.
- 8.- R. Aelion, A. Loebel, F. Eirich., JACS, **72** (1950) 5705.
- 9.- D.R. Smith and A.J. Tench.. Chem. Comm. (1968) 1113.
- 10.- A.J. Tench and P. Holroyd. Chem. Comm. (1968) 471.
- 11.- G. Leofanti, M. Solari, G.R. Tauszik, F. Garbassi, S. Galvagno and J. Schwank. Appl. Catal. **3** (1982) 131
- 12.- A.G. Shastri, H.B. Chae, M. Bretz, J. Schwank., J. Phys. Chem., **89** (1985) 3761.
- 13.- J.G. Dash, R.S.J. Ecke, O.E. Vilches and O. Whittermore., J. Phys. Chem., **82** (1978) 1450.

CAPITULO IV

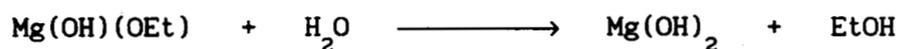
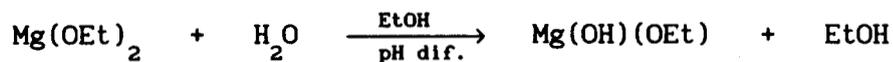
4.1 Preparación de sistemas Pt/MgO

Se prepararon diferentes sistemas Pt/MgO por el método sol-gel¹⁻², el cual permite obtener materiales cuyas propiedades tanto físicas como químicas se pueden controlar desde la reacción de hidrólisis. La reacción general de síntesis es la siguiente:

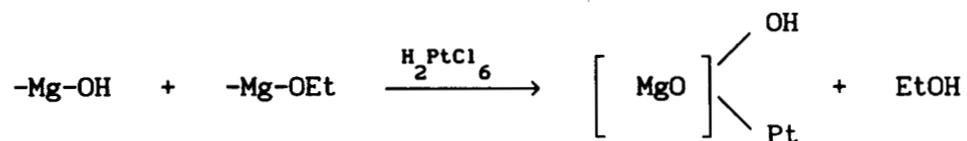


Las reacciones que se llevan a cabo en el proceso sol-gel para la preparación de este tipo de materiales son:

HIDROLISIS:



CONDENSACION:



4.2 Parte experimental

En el presente trabajo, se preparan sistemas de Pt/MgO al 2% y al 1% en peso de metal por el proceso sol-gel, aunque para efectos de comparación igualmente se preparan muestras por impregnación al 2 %.

Síntesis de Pt/MgO por el proceso sol-gel: Se ponen a reflujo 0.13 moles de dietóxido de magnesio con 1.39 moles de agua ,0.17 moles de alcohol etílico anhidro y 0.02 moles de HCl (pH 3) o 0.02 moles de NH_4OH (pH 9) con agitación constante. Después de 10 minutos de reacción se adiciona gota a gota un solución de:

a) 1.39 moles de agua y 5.12×10^{-4} moles de ácido hexacloroplatínico hidratado, para obtener un sistema al 2 % en peso de metal.

b) 1.39 moles de agua y 2.56×10^{-4} moles de ácido hexacloroplatínico hidratado, para obtener un sistema al 1 % en peso de metal.

En la Figura 1 se presenta el diagrama de flujo para la preparación de estos sistemas y en la Figura 2 se muestra el equipo de reacción para los mismos.

Todos los geles obtenidos presentan un color azul intenso, el cual cambia a gris, cuando los geles son calcinados a 150, 300, 600 y 800°C.

Síntesis de Pt/MgO 2% por impregnación: En un vaso de precipitado de colocan 0.125 moles de MgO preparado por el proceso sol-gel a pH 9 junto con una solución de ácido hexacloroplatínico, la cual está formada por 9.7×10^{-4} moles de $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ en 15 ml de H_2O , a una temperatura de $70^\circ C$ durante 2 horas, con agitación para formar una solución homogénea. Después de esto se evapora el solvente y se seca a $120^\circ C$ por 12 horas. En este caso el metal queda disperso en el soporte.

Síntesis de Pt/MgO 2 % (comercial) por impregnación: Se prepara igual que en el caso anterior, pero ahora se usa MgO comercial.

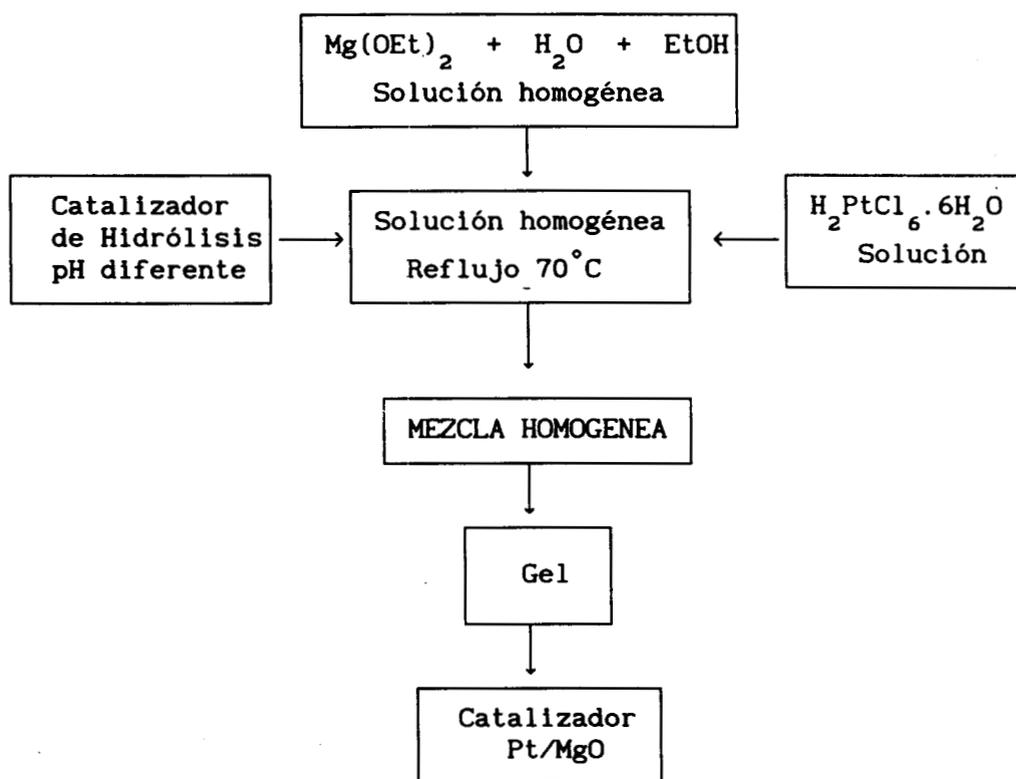


Figura 1. Diagrama de flujo para la síntesis de Pt/MgO sol-gel

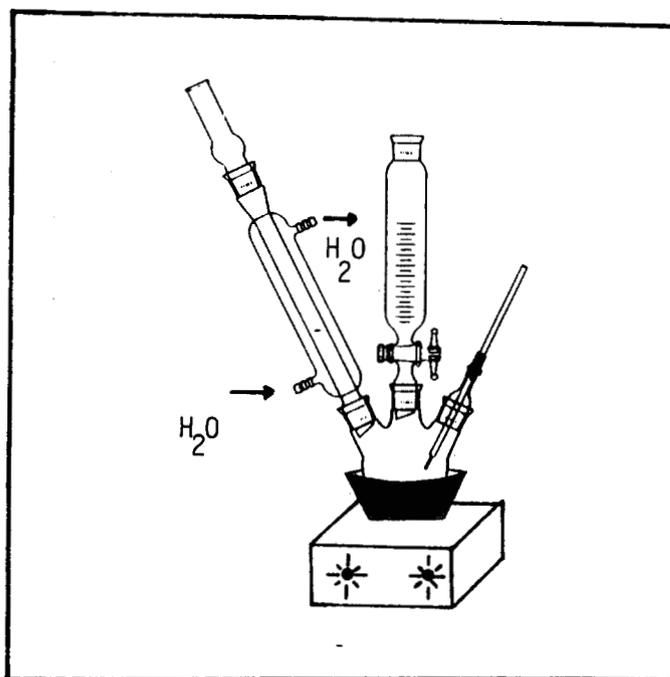


Figura 2. Equipo de reacción para la síntesis de Pt/MgO sol-gel

4.3 Caracterización de Pt/MgO

A estos sólidos se les caracterizó por espectroscopía IR, UV-VIS, Difracción de rayos-X (DRX), además de Análisis Térmico Diferencial (DTA) y Análisis Termogravimétrico (TGA) y Areas BET.

4.4 Resultados y discusión

Espectroscopía infrarroja.

Los espectros fueron medidos de 4000 a 300 cm^{-1} , a diferencia de los espectros para el soporte MgO, en el cual se midieron de 4600 a 400 cm^{-1} .

En la Figura 3 se muestran los espectros de IR obtenidos para los sistemas Pt/MgO 2 % preparados por impregnación con MgO sintetizado por la vía sol-gel a pH 3 (HCl).

En ambos espectros (Figura 3a y 3b) no se observa la banda aguda a 3700 cm^{-1} típica de $\text{Mg}(\text{OH})_2$, debido a que el platino evita la formación del hidróxido de magnesio dando lugar únicamente al MgO.

A 300°C aparece una banda a 3435 cm^{-1} la cual es ocasionada por una vibración de alargamiento OH, dicha banda se desplaza a regiones de menor energía cuando el catalizador es tratado a 600°C y se observa ahora a 3132 cm^{-1} , esto se debe a que al aumentar la temperatura, el óxido de magnesio se deshidroxila quedando únicamente los OH unidos mas fuertemente a la red de MgO, llamados grupos hidroxil (-Mg-OH) terminales.

A 1630 cm^{-1} se observa la banda típica de una vibración de

flexión OH en la Figura 3a. Esta banda nos da gran información sobre el agua ocluida en el gel y de los OH del etanol residual que contiene la muestra. Se puede observar que al elevar la temperatura a 600°C la banda se desplaza hasta 1644 cm^{-1} y casi desaparece. Esto es muy importante ya que confirma que el agua ocluida en la red del óxido de magnesio sol-gel casi ha desaparecido y esto comprueba que la banda a 3122 cm^{-1} se debe a los OH ($-\text{Mg}-\text{OH}$) como ya se había discutido anteriormente.

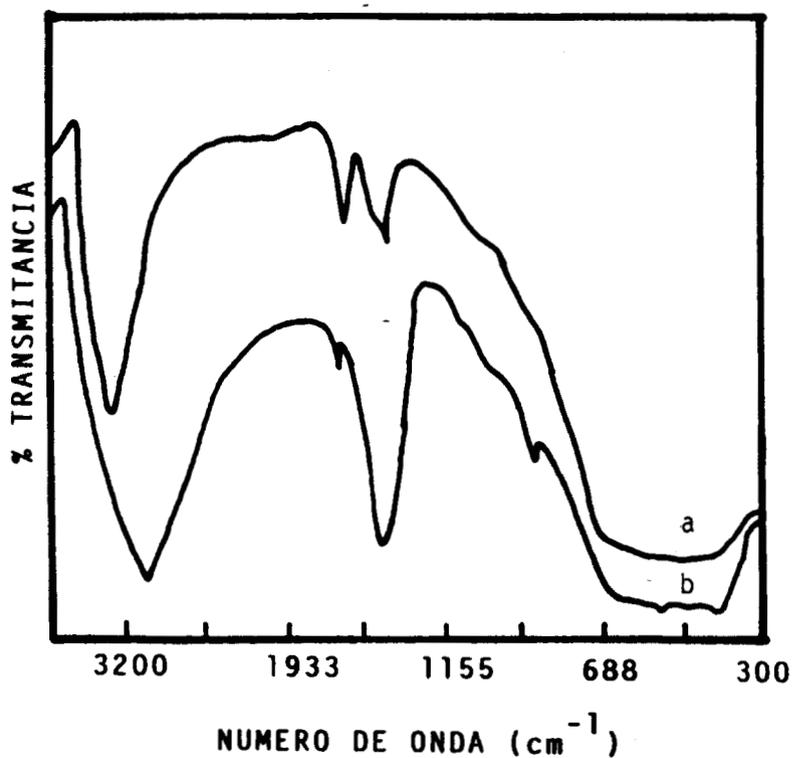


Figura 3. Espectros IR obtenidos para Pt/MgO 2 % preparado por impregnación con MgO sol-gel a pH 3: a) 300°C y b) 600°C

A 1441 y 1400 cm^{-1} se observan vibraciones de alargamiento Mg-O que enmascaran a las bandas simétrica y asimétrica del enlace C-H de los grupos etoxi residuales. A 600°C estas dos vibraciones forman una sola banda de mayor intensidad que ahora se encuentra a 1463 cm^{-1} . En la región de menor energía de 1000 a 300 cm^{-1} aparecen las bandas típicas del enlace Mg-O y Pt-O los cuales no están bien definidos ya que están traslapados en una banda ancha. El incremento de la temperatura no tiene ningún efecto en esta región de los espectros.

Cuando el metal es impregnado en MgO sol-gel pH 7 (Figura 4), y secado a 150°C se observa una banda de gran intensidad a 3435 cm^{-1} , la cual disminuye cuando el catalizador es calcinado a 300°C. Esta banda se desplaza a regiones de menor energía (3385 cm^{-1}) al elevar la temperatura a 600°C. A esta temperatura se ve una banda a 2720 cm^{-1} , la cual no aparece en ninguna otra preparación. Esta banda es asignada a una vibración de alargamiento C-H de los grupos etoxi, que son estabilizados por el Pt dentro de la red del óxido de magnesio. Esto se confirma al observar el crecimiento de la banda a 1400 cm^{-1} (Figura 4a) y su desplazamiento a regiones de mayor energía (Figura 4b), indicativo de la estabilidad de estos grupos etoxi residuales.

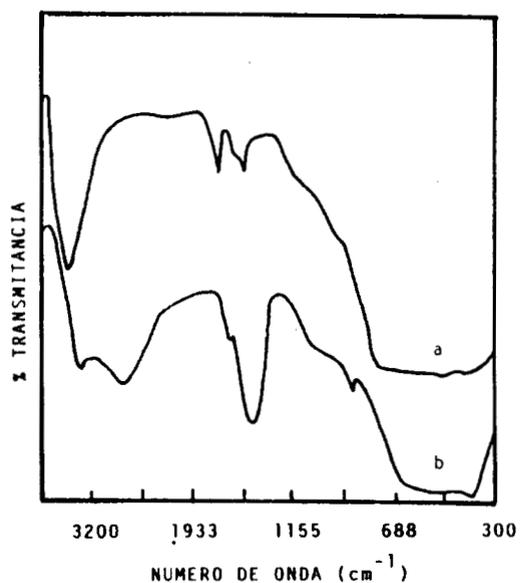
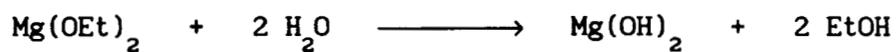


Figura 4. Espectros IR obtenidos para Pt/MgO 2 % preparado por impregnación con MgO sol-gel a pH 7: a) 300°C y b) 600°C.

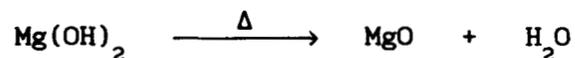
Al no existir catalizador de hidrólisis en la preparación del soporte (pH 7), se forman grupos OH y una gran cantidad de grupos etoxi residuales los cuales se estabilizan formando etanol:



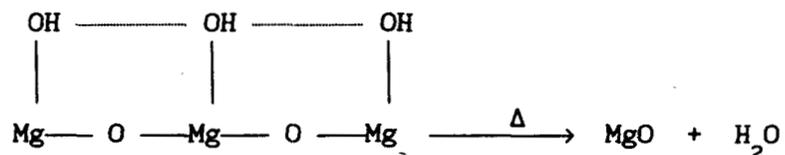
A 856 cm^{-1} , en la Figura 4b aparece una banda bien definida de baja intensidad asignada a enlaces Mg-O en el soporte. Nuevamente la región de baja energía se encuentra indefinida.

En la Figura 5 se presentan los espectros obtenidos para los sólidos Pt/MgO 2 % preparados por impregnación a pH 9.

Estos catalizadores a pesar de ser impregnados en MgO sol-gel, a pH 9 (Figura 5), presentan la banda característica de precipitado de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ a 3700 cm^{-1} , la cual desaparece al elevar la temperatura a 600°C (Figura 5c) y nos indica que se ha transformado a MgO:



La deshidroxilación se efectúa a través de puentes de hidrógeno, los cuales forman una cierta cantidad de agua, que con el incremento de temperatura se evapora, por lo que la banda pasa de 3421 a 3407 cm^{-1} a 600°C . La banda a 1630 cm^{-1} , asignada a la vibración de flexión OH se comporta igual en todos los casos.



A 1442 cm^{-1} se observa la banda del enlace Mg-O, la cual se desplaza a regiones de mayor energía (1477 cm^{-1}) al aumentar la temperatura, ya que el enlace Mg-O se estabiliza en la red al desorber las impurezas. La región de menor energía no se define muy bien como en los casos anteriores.

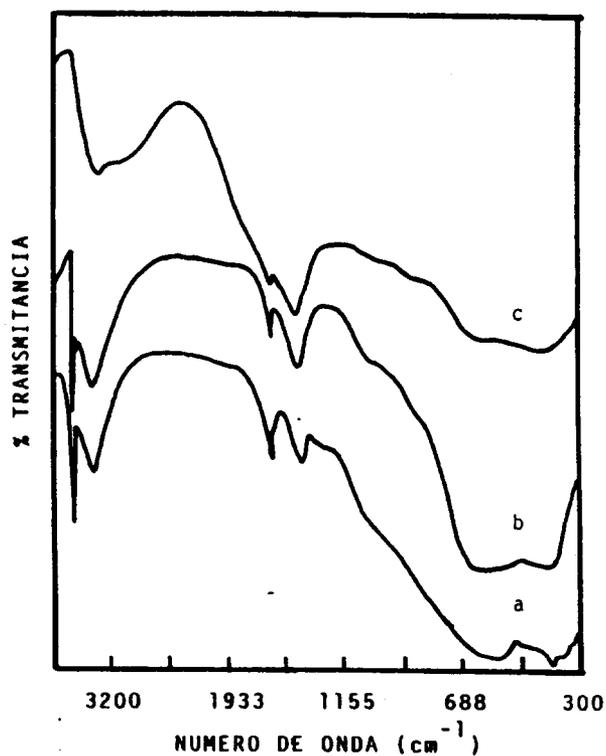


Figura 5. Espectros IR obtenidos para Pt/MgO 2 % preparado por impregnación con MgO sol-gel a pH 9: a) 150°C b) 600°C y c) 800°C.

En la Figura 6, se muestran los espectros obtenidos para los catalizadores, preparados por impregnación de MgO comercial con ácido hexacloroplatínico hidratado ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) a una concentración de 2 % en peso de metal. Estos catalizadores fueron secados a 150°C (Figura 6a), y calcinados a 300°C (Figura 6b) y 600°C (Figura 6c). En todos los espectros se observa una banda intensa alrededor de 3700 cm^{-1} debida al $\text{Mg}(\text{OH})_2$ el cual se encuentra mezclado en el MgO comercial. A 3450 cm^{-1} aparece la banda característica de alargamiento OH, la cual

por efecto de la temperatura disminuye su intensidad en una mayor proporción comparada con los catalizadores preparados con MgO sol-gel. A 1629 cm^{-1} aparece la banda de flexión OH, la cual también disminuye de intensidad al aumentar la temperatura.

La banda a 1427 cm^{-1} observada a 150°C , se desplaza a 1485 cm^{-1} al aumentar la temperatura a 300°C , mientras que a 600°C esta banda se divide en dos (1447 y 1412 cm^{-1}). Esta banda se encuentra en la región de vibración simétrica y asimétrica de los grupos orgánicos, sin embargo en esta preparación no existe ningún tipo de radical orgánico, por lo que esta banda se asigna a una vibración de alargamiento del enlace Mg-O. En la región de menor energía se observan las bandas características del MgO, como en los casos anteriores.

En la Figura 7 se observan los espectros de los sistemas Pt/MgO preparados por el método sol-gel a pH 9, el cual consiste en hacer reaccionar $\text{Mg}(\text{OEt})_2$ con agua en presencia de alcohol etílico, formando de esta manera una solución homogénea, la cual se pone a reflujo. Por otro lado se disuelve en agua ácido hexacloroplatínico y esta solución se adiciona gota a gota a la solución que está a reflujo. Esta se mantiene con agitación hasta la formación del gel.

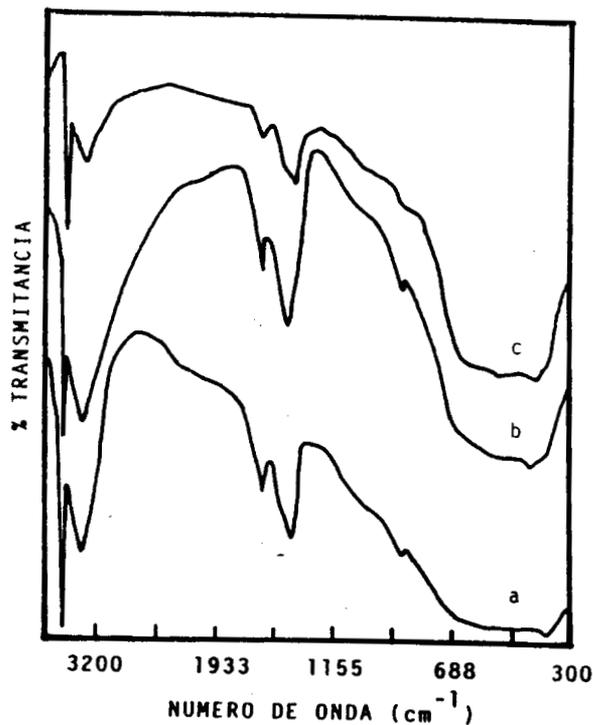


Figura 6. Espectros de obtenidos para Pt/MgO 2 % preparado por impregnación con MgO comercial: a) 150°C, b) 300°C y c) 600°C.

La diferencia entre el METODO SOL-GEL para la preparación de los catalizadores, con respecto a los catalizadores preparados por IMPREGNACION, es que el soporte (MgO) se está formando al mismo tiempo que el metal (Pt) se está incorporando y dispersando en éste, antes que la gelificación se lleve a cabo.

Es por esto que en la Figura 7a se observa una banda a 3700 cm^{-1} asignada a un precipitado de $\text{Mg}(\text{OH})_2^{3-5}$. A 3410 cm^{-1} aparece una

banda de alargamiento de los grupos OH, la cual presenta una menor intensidad con respecto a los catalizadores preparados por impregnación. Por efecto de la temperatura el hidróxido de magnesio a 300°C se transforma en MgO y la banda a 3410 cm⁻¹ se desplaza a regiones de menor energía, hasta casi desaparecer a 800°C. En la Figura 7d se observa una banda de gran intensidad a 1954 cm⁻¹ la cual no se ve a menores temperaturas y hasta ahora no se ha podido asignar.

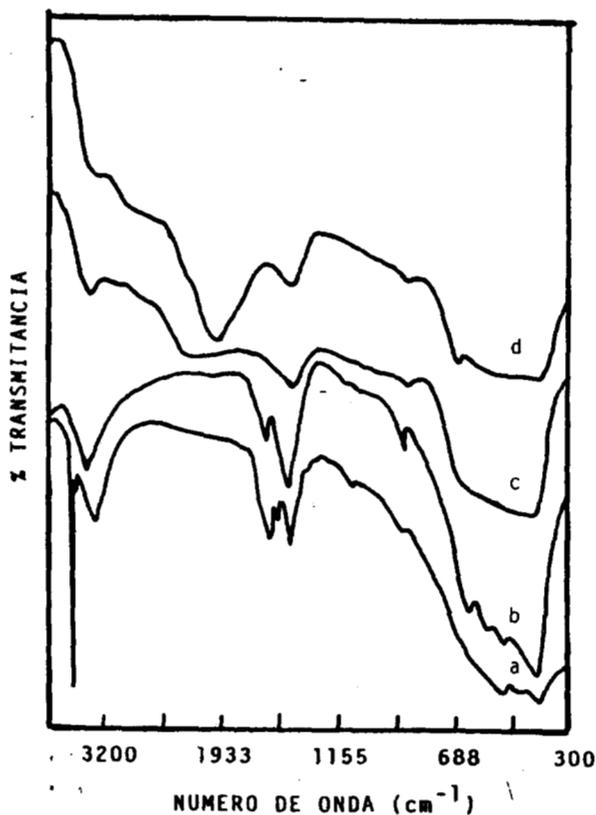


Figura 7. Espectros de IR obtenidos para Pt/MgO 2 % preparado por el proceso sol-gel a pH 9: a) 150°C, b) 300°C, c) 600°C y d) 800°C

En este tipo de catalizadores, a temperaturas bajas, la región de menor energía presenta una mejor definición, observándose bandas alrededor de 1440, 850, 668, 620, 590 y 400 cm^{-1} características de vibraciones de alargamiento y flexión del enlace Mg-O. Sin embargo, estas bandas pierden definición al aumentar la temperatura a 600 y 800 °C.

En la Figura 8 se observan los espectros obtenidos para los catalizadores preparados por la vía sol-gel a pH 9 y a menor concentración (1%) que en el caso anterior. Debido a que la concentración de Pt disminuye a la mitad, los espectros son muy similares a los presentados en la Figura 7, encontrándose las siguientes diferencias:

- 1) La banda de alargamiento OH a 800 °C, se desplaza 3299 cm^{-1} .
- 2) En estos catalizadores, no se observa la banda a 1954 cm^{-1} .
- 3) En la región de menor energía, las frecuencias asignadas al enlace Mg-O, están desplazadas a un número de onda mayor.

Cuando los sólidos son preparados al 2 % y a pH 7 por el método sol-gel, Figura 9, se observa la formación del precipitado de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ hasta 600 °C Figura 9c, mientras que en el caso anterior a 300 °C ya se había transformado a MgO (Figura 8).

La banda de alargamiento OH a 150 °C, aparece a 3458 cm^{-1} y se desplaza hasta 3185 cm^{-1} al elevar la temperatura a 800 °C y esto se

debe a que los grupos OH quedan mas débilmente unidos a la superficie del óxido de magnesio. T. López et al⁶ al hacer estudios del óxido de magnesio establecen que el MgO a esta temperatura está parcialmente deshidroxilado, por lo que se propone, en este caso, que el Pt está reteniendo a los grupos OH en la superficie del soporte, lo cual implica que los OH de alguna manera protegen al metal. Esto es muy importante, porque disminuye la velocidad de desactivación del catalizador cuando se realizan pruebas de actividad catalítica²⁹.

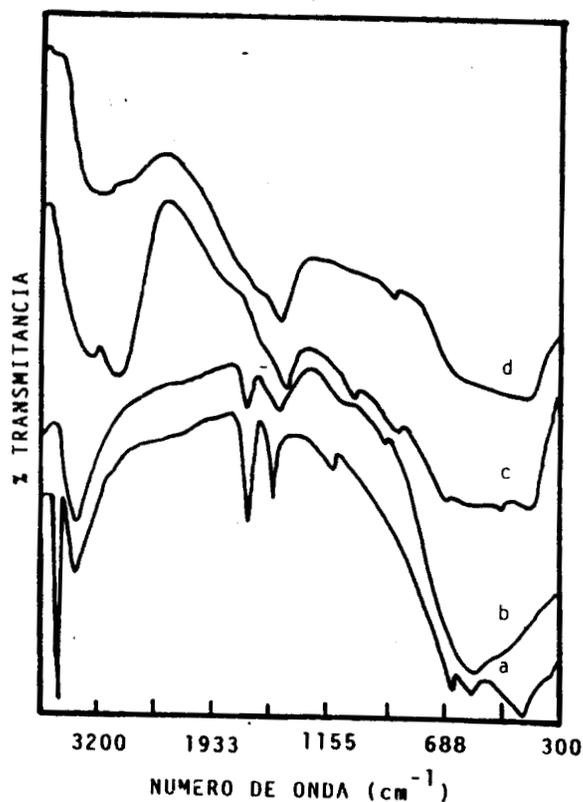


Figura 8. Espectros IR de Pt/MgO 1 % preparado por el proceso sol-gel a pH 9: a) 150°C b) 300°C, c) 600°C y d) 800°C

En estos espectros, al igual que en los obtenidos por impregnación a pH 7, se observa una banda a 2356 cm^{-1} asignada a los grupos etoxi, la cual desaparece al elevar la temperatura a 600 y 800°C . El resto de los espectros son muy similares a los presentados en las Figura 7 y 8.

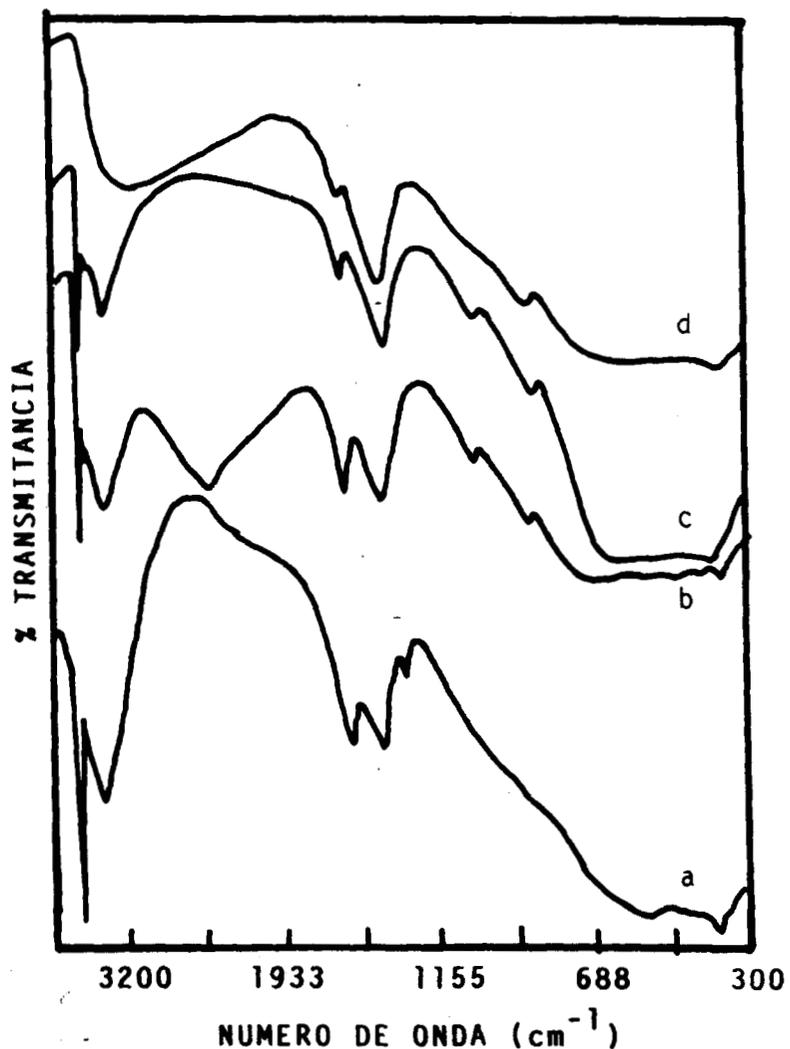


Figura 9. Espectros IR Pt/MgO 2 % preparado por el proceso sol-gel a pH 7: a) 150°C b) 300°C , c) 600°C y d) 800°C

En la Figura 10, se ve que la disminución de la concentración de metal al 1 % y a pH 7 no presenta ningún efecto, en los espectros de IR, por lo que se considera que su comportamiento debe ser muy parecido a los catalizadores al 2%, preparados a pH 7 por el método sol-gel.

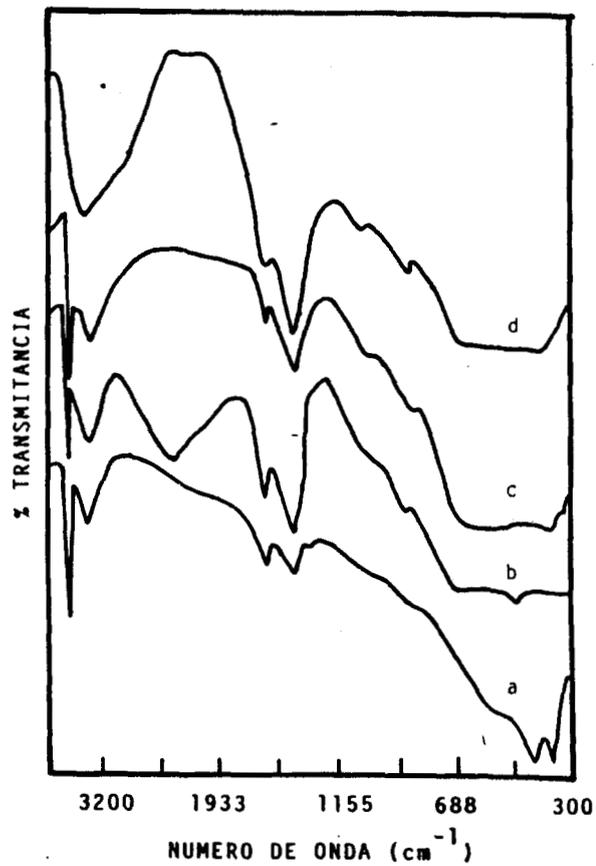


Figura 10. Espectros IR de Pt/MgO 1 % preparado por el proceso sol-gel a pH 7: a) 150°C b) 300°C, c) 600°C y d) 800°C

Quando los sólidos son preparados al 2 % a pH 3 con HCl, se favorece la velocidad de la reacción de hidrólisis, retardando la velocidad de condensación⁹. Los espectros obtenidos para estos catalizadores se presentan en la Figura 11.

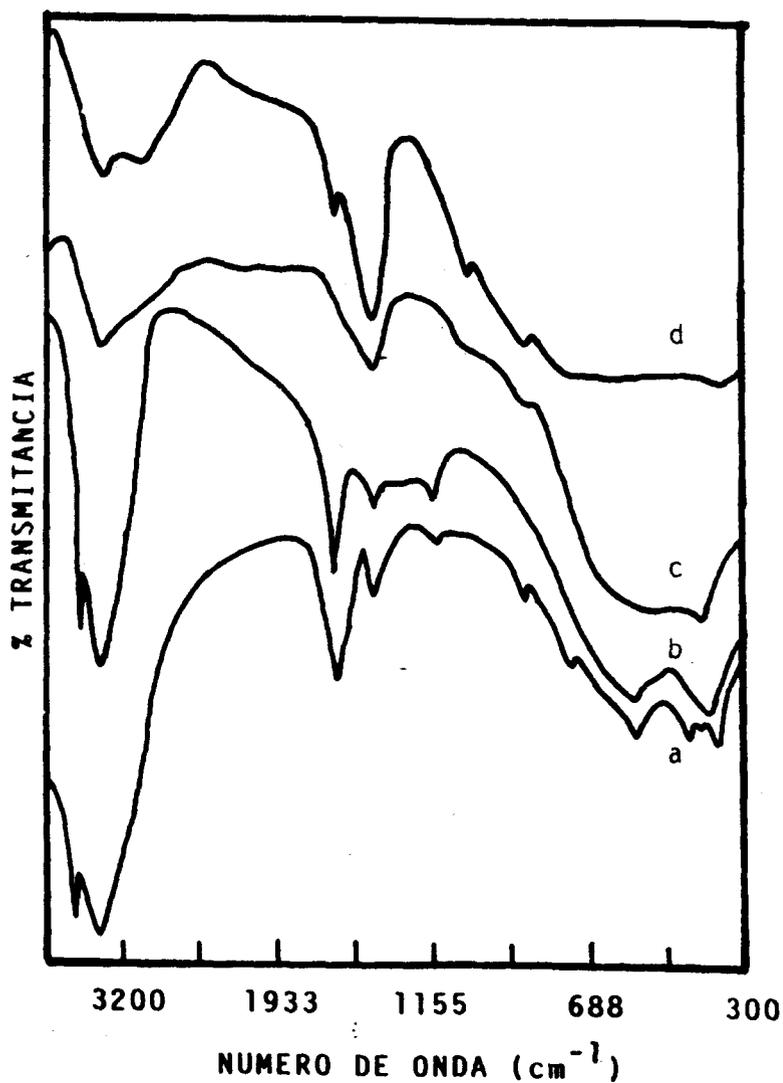
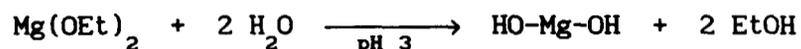


Figura 11. Espectros de IR obtenidos para Pt/MgO 2 % preparado por el proceso sol-gel a pH 3: a) 150°C, b) 300°C, c) 600°C y d) 800°C

La reacciones se llevan a cabo de la manera siguiente:

HIDROLISIS



CONDENSACION

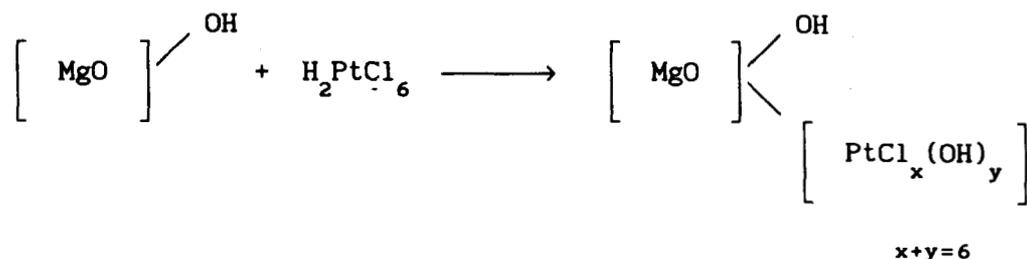


Los residuos orgánicos, tales como los grupos etoxi, se estabilizan formando como subproductos etanol y agua, los cuales intervienen en el equilibrio de la reacción.

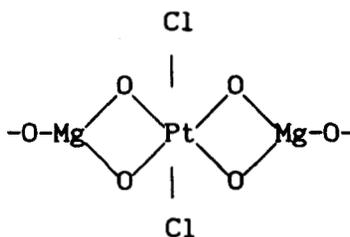
En la Figura 11a, se observa una banda a 3696 cm^{-1} como consecuencia de que existe una cierta cantidad de Mg(OH)_2 . Esta banda disminuye de intensidad a 300°C y desaparece completamente al elevar la temperatura a 600°C . A diferencia de las otras preparaciones, a 3450 cm^{-1} se observa una banda de gran intensidad asignada a la vibración de alargamiento OH, la cual al elevar la temperatura a 800°C (Figura 11d) se divide en dos, una a 3393 cm^{-1} y la otra a 3017 cm^{-1} , indicativo de la presencia de los grupos OH en dos ambientes químicos diferentes en la red del óxido de magnesio. Se debe tener en cuenta que a esta temperatura ya no existe agua de ni etanol ocluidos, por lo que estas dos bandas representan únicamente a los grupos hidroxilo superficiales.

A 1630 cm^{-1} la banda de flexión OH se encuentra perfectamente bien definida hasta 300°C . Pero al elevar la temperatura esta banda desaparece, debido a que tanto el agua como el etanol se desorben aproximadamente entre 120 y 200°C como lo establecen T. López et al⁶.

Las bandas de flexión causadas por el enlace Mg-O no cambian su posición con respecto a los sistemas catalíticos anteriormente discutidos. Sin embargo en este tipo de sólidos obtenidos a pH 3, Figura 12a, aparece una banda a 365 cm^{-1} , en la 12b a 386 cm^{-1} y en la 12d a 372 cm^{-1} ocasionadas por los enlaces Pt-Cl terminales, lo cual nos da información acerca del metal en el catalizador final. El Pt aun a altas temperaturas no pierde tan fácilmente los cloros, y se encuentra en un ambiente octaédrico, interaccionando fuertemente con el soporte a través de los grupos OH que son muy reactivos:



Se propone que el Pt en la red de MgO presenta una estructura del tipo:



Esta hipótesis se verificará con el estudio de UV-VIS efectuada para este tipo de catalizadores.

En la Figura 12 se presentan los espectros obtenidos para los sólidos preparados por la vía sol-gel a pH 3 al 1%. Se observa en el espectro, que al variar la concentración del metal, la banda asignada al Mg(OH)_2 es bastante pronunciada, por lo que se establece que hay una cantidad de hidróxido de magnesio precipitada en la red del MgO. Todo este Mg(OH)_2 se transforma en MgO hasta 800°C (Figura 12d). La banda a 1630 cm^{-1} no se observa. En la Figura 12a se observa una banda a 1600 cm^{-1} la cual desaparece a 300°C . En estos espectros, otra vez se observan bandas a 365 cm^{-1} Figuras 12a y 12b, 372 cm^{-1} Figura 12c y 386 cm^{-1} Figura 12d, las cuales son asignadas al enlace Pt-Cl.

Se puede establecer, a partir del estudio de IR de estos sólidos, que al aumentar la concentración de Pt, el metal retiene a los grupos OH en la red del soporte.

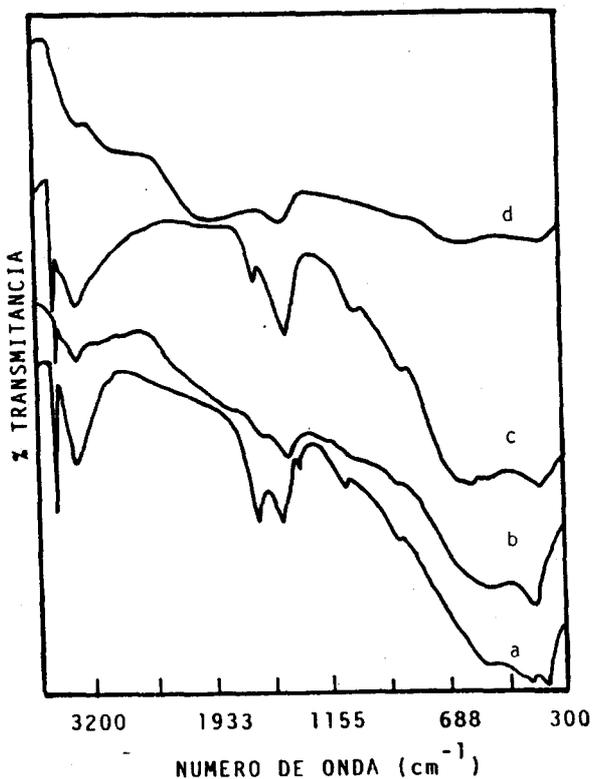


Figura 12. Espectros IR de Pt/MgO 1 % preparado por el proceso sol-gel a pH 3: a) 150°C b) 300°C, c) 600°C y d) 800°C

Espectroscopía UV-VIS (Reflectancia Difusa)

Para determinar la estructura del metal en los catalizadores, se realizaron estudios de espectroscopía UV-VIS. Para sólidos se conoce como reflectancia difusa³¹⁻³⁵.

En estos catalizadores, el Pt esta formando un complejo d^6 , con una configuración en el estado basal $t_{2g}(xy,xz,yz)^6 e_g^0$ por lo que es

un complejo de bajo espín.

En la Figura 13 se observan espectros de reflectancia difusa de los catalizadores de Pt/MgO al 1% a pH 3 preparados por el método sol-gel. En el catalizador tratado a 150°C se observa una banda a 275 nm debida a una transferencia de electrones de los orbitales π del cloro hacia el metal y otra a 240 nm debida a la transferencia de electrones del orbital σ del cloro¹⁵.

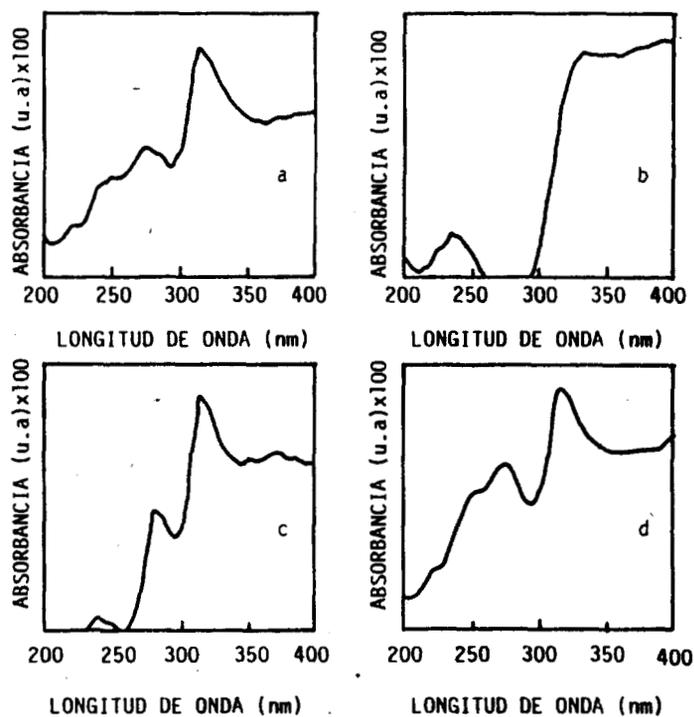
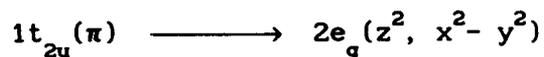


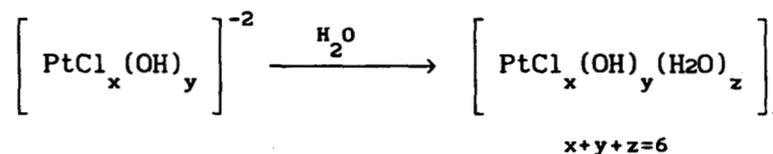
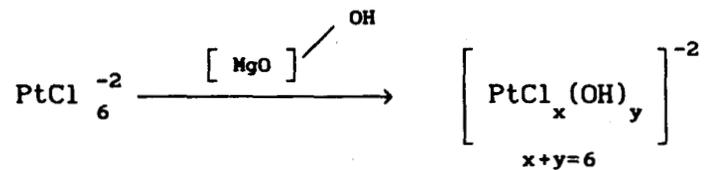
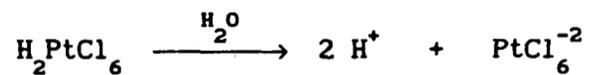
Figura 13. Espectro UV-VIS obtenido para Pt/MgO 1 % preparado por el proceso sol-gel a pH 3: a) 150°C, b) 300°C, c) 600°C y d) 800°C

Las transiciones que ocurren son enteramente permitidas:



Como anteriormente se había discutido, debido a que el soporte está altamente hidroxilado, existe una fuerte interacción entre el Pt y los OH de la superficie, dando lugar a dos bandas de transferencia de carga, una a 220 nm de baja intensidad y la otra a 315 nm la cual es bastante intensa y se debe a la banda de transferencia de carga entre el estado $1T_{1g} \longrightarrow 1E_g$, ésta transición se observa a 350 nm en el complejo¹⁴ $\text{trans-[PtCl}_4(\text{OH})_2\text{]}^{-2}$.

El desplazamiento de la banda hacia regiones de mayor energía se debe principalmente a que la simetría octaédrica del Pt está siendo deformada, debido a la presencia de los OH del soporte, los cuales se colocan en un ambiente químico de gran estabilidad. Existe en todos los espectros una pequeña banda a 220 nm, indicativa de la presencia de grupos OH en la esfera de coordinación del Pt, por lo que se plantea como hipótesis que haya un intercambio de iones Cl^- por iones OH^- , como se indica a continuación:



Al estar el Pt en contacto con el agua y el alcóxido de magnesio desde el inicio de la reacción, éste tiende a solvatare y con ello incorpora agua en su esfera de coordinación, lo cual se observa por la presencia de una transición a 370 nm, debida a una transferencia de electrones entre los orbitales π del agua y el orbital e_g vacío del metal, la cual corresponde a una transición entre el orbital molecular $b_{2g} \longrightarrow b_{1g}$, en donde los OH son desplazados por moléculas de agua, debido a una protonación. Esto concuerda con los resultados de IR discutidos anteriormente.

En la Figura 14 se observa el efecto que causa un aumento de concentración al 2 % de metal, en el sistema Pt/MgO preparado por el

método sol-gel. Las diferencias encontradas son las siguientes: las bandas a 220 y 240 nm disminuyen su intensidad por efecto de la temperatura, sin embargo la banda a 270 nm aumenta.

La banda a 315 nm no presenta cambio alguno y la banda a 370 nm casi desaparece.

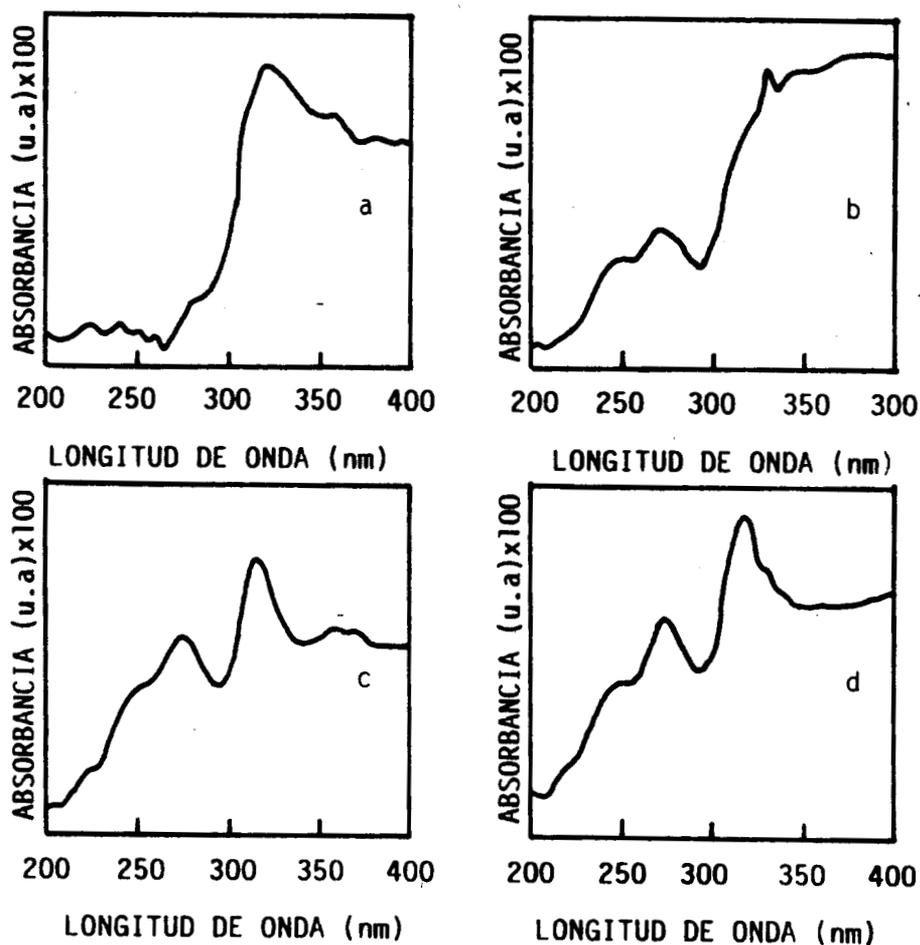


Figura 14. Espectro UV-VIS obtenido para Pt/MgO 2 % preparado por el proceso sol-gel a pH 3: a) 150°C, b) 300°C, c) 600°C y d) 800°C

Cuando los catalizadores son preparados a pH 7 al 1 % por el método sol-gel existe una mayor cantidad de agua en la solución inicial, lo que origina que los OH del precipitado de $Mg(OH)_2$ interaccionen fuertemente con el metal antes de pasar a MgO , por lo que la banda de transferencia de carga a 220 nm que en los espectros anteriores se observaba muy débilmente, ahora aumenta de intensidad por efecto de la temperatura, Figura 15.

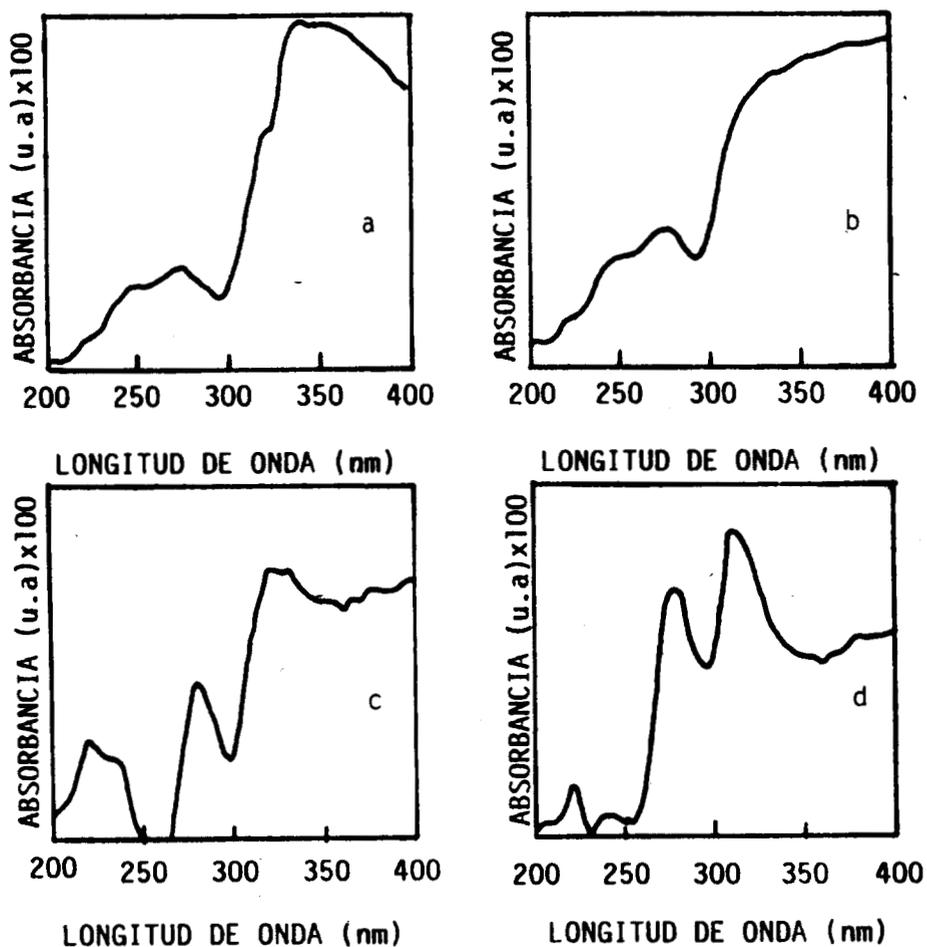


Figura 15. Espectro UV-VIS obtenido para Pt/MgO 1 % preparado por el proceso sol-gel a pH 7: a) 150°C, b) 300°C, c) 600°C y d) 800°C

La banda a 270 nm es muy pequeña cuando el gel es secado a 150°C, pero cuando el gel es calcinado a 600 y 800°C la banda aumenta de intensidad y se desplaza hacia regiones de menor energía. Esto se debe a que los enlaces Pt-Cl se ven debilitados por la incorporación de los grupos OH del soporte, a la esfera de coordinación del metal.

A 340 nm se observa nuevamente la banda de transferencia de carga entre los orbitales π de los grupos OH y el orbital vacío e_g del Pt, la cual por efecto de la temperatura disminuye de intensidad y se desplaza hacia regiones de mayor energía. Esto confirma lo antes discutido, ya que los enlaces Pt-OH se estabilizan a medida que se van debilitando los enlaces Pt-Cl.

En estos catalizadores no existe agua en la esfera de coordinación del metal, puesto que la banda a 370 nm no se observa.

Al aumentar la concentración de metal al 2 % en el catalizador preparado a pH 7 (Figura 16), la banda a 220 nm desaparece, pero entre 360 y 375 nm se observa la banda asignada a la transferencia de carga, por la presencia del agua en la esfera de coordinación del metal. A 275 nm la transición Pt-Cl permanece sin cambio y la transición Pt-OH se ve ligeramente desplazada hacia regiones de menor energía, indicativo de que en estos catalizadores el aumento de la concentración de metal origina una disminución entre la fuerza de interacción metal-soporte.

Cuando los catalizadores son preparados por el método sol-gel a pH 9 con una concentración de metal del 1 % (Figura 17), el número de bandas de transferencia de carga disminuyen. Así, en el espectro de la muestra secada a 150°C (Figura 17), se observa sólo un pequeño hombro a 250 nm seguido de una banda de mayor intensidad a 270 nm, la cual es asignada a una transferencia de electrones de los orbitales π del cloro al metal. A 320 nm nuevamente se ve una banda intensa, la cual se desplaza ligeramente a regiones de menor energía debido a que la interacción entre el Pt y los grupos hidroxilo del soporte tiende a ser mayor por efecto de la temperatura. En estos catalizadores no se alcanzan a definir muy bien las bandas en la región de menor energía. Esto se atribuye a la ausencia de agua en la esfera de coordinación del metal.

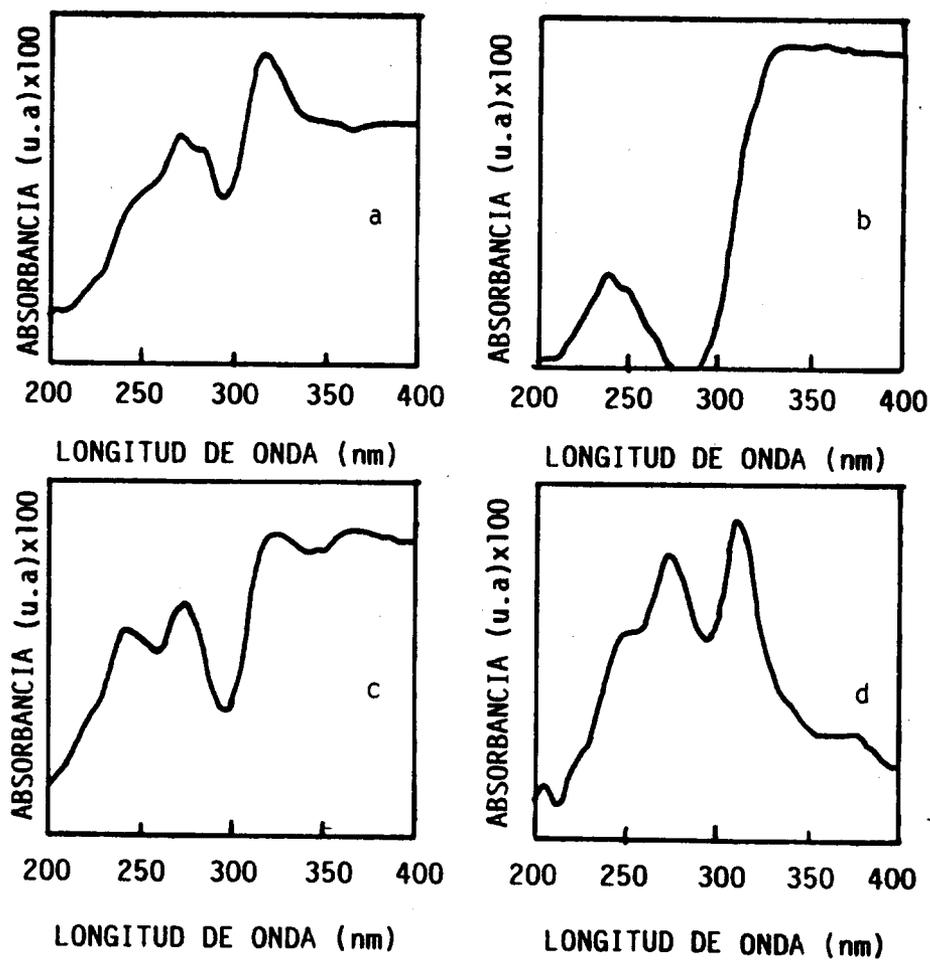


Figura 16. Espectro UV-VIS obtenido para Pt/MgO 2 % preparado por el proceso sol-gel a pH 7: a) 150°C, b) 300°C, c) 600°C y d) 800°C

En el espectro de la muestra calcinada a 600°C se observa una pequeña banda a 205 nm la cual corresponde a una interacción muy fuerte entre el metal y los OH del óxido de magnesio¹⁵.

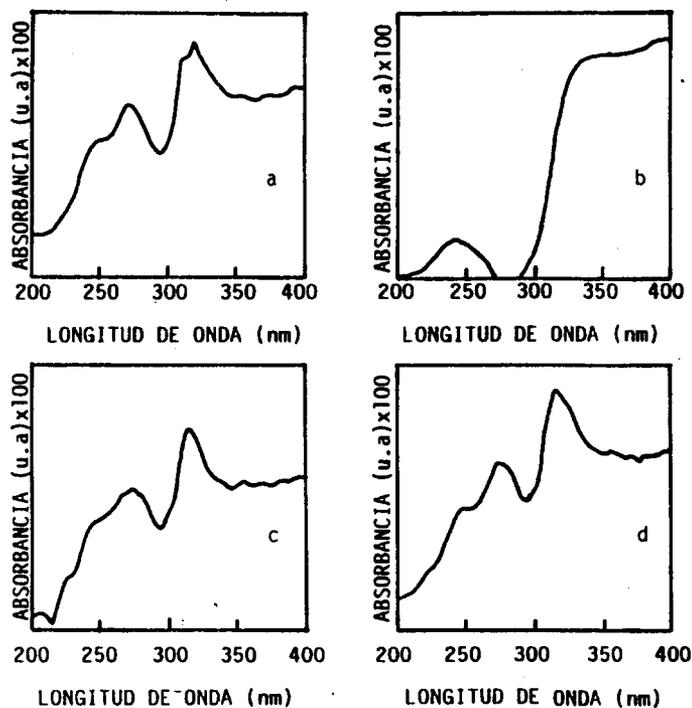


Figura 17. Espectro UV-VIS obtenido para Pt/MgO 1 % preparado por el proceso sol-gel a pH 9: a) 150°C, b) 300°C, c) 600°C y d) 800°C

Al aumentar la concentración de metal al 2 % a pH 9 (Figura 18), el espectro para la muestra seca a 150°C varía bastante en comparación con el espectro de Pt/MgO 1 % preparado por la vía sol-gel. Ahora, en este espectro sólo aparecen dos transiciones a 235 nm y 330 nm las cuales son asignadas a transferencia de carga. A esta temperatura el gel todavía se comporta como un coloide, por lo cual presenta transiciones poco definidas. Sin embargo al calcinarlo a 300°C otra vez se observan las bandas a 250, 270 y 315 nm las cuales en el caso anterior no se observaban.

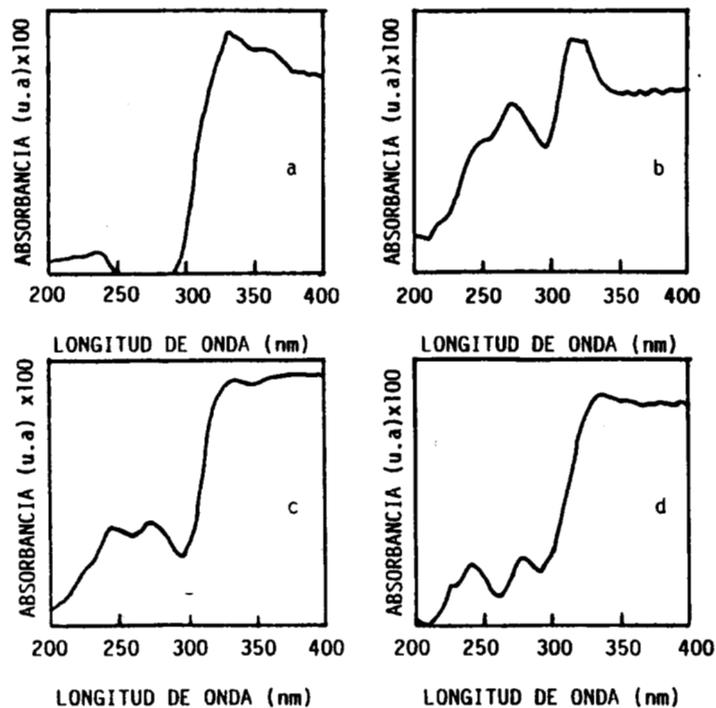


Figura 18. Espectro UV-VIS obtenido para Pt/MgO 2 % preparado por el proceso sol-gel a pH 9: a) 150°C, b) 300°C, c) 600°C y d) 800°C

Al aumentar la temperatura el catalizador sufre una gran contracción en la red del óxido de magnesio, debido a que los residuos orgánicos, el agua y el solvente se desorben a esta temperatura y el metal origina una estructura microcristalina en el soporte y éste a su vez cristaliza en forma cúbica⁴. Lo que permite que las transiciones en la región UV después de ésta temperatura se encuentren mejor definidas.

Los espectros observados en la Figura 19 corresponden a los catalizadores preparados por impregnación. En este caso, el Pt en una concentración del 2 % se impregna al MgO preparado por el método sol-gel a pH 3 y calcinado a 300°C. Este catalizador al ser tratado térmicamente a 300 y 600°C se comporta de igual manera al catalizador Pt/MgO 2 % sol-gel pH 3 (Figura 18), y se observan las mismas transiciones en la región UV y de la misma intensidad.

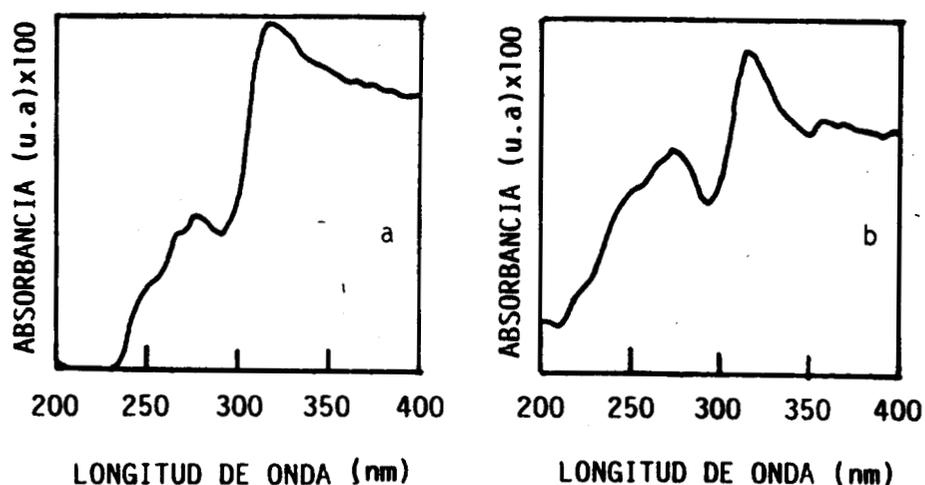


Figura 19. Espectro UV-VIS obtenido para Pt/MgO 1 % preparado por impregnación a pH 3: a) 300°C, b) 600°C.

En los catalizadores preparados de igual manera que en el caso anterior, pero ahora a pH 7 y al 2 % Figura 20, el metal tiende a solvaterse nuevamente, apareciendo las transiciones en la región de baja energía a 365 nm a 300°C y 350 nm a 600°C las cuales son bastante intensas. La interacción entre el metal y el soporte es muy débil debido a que únicamente se observa un pequeño hombro a 315 nm. A ambas

temperaturas se observan las transiciones electrónicas que existen entre los orbitales σ y π del cloro hacia el orbital vacío del metal.

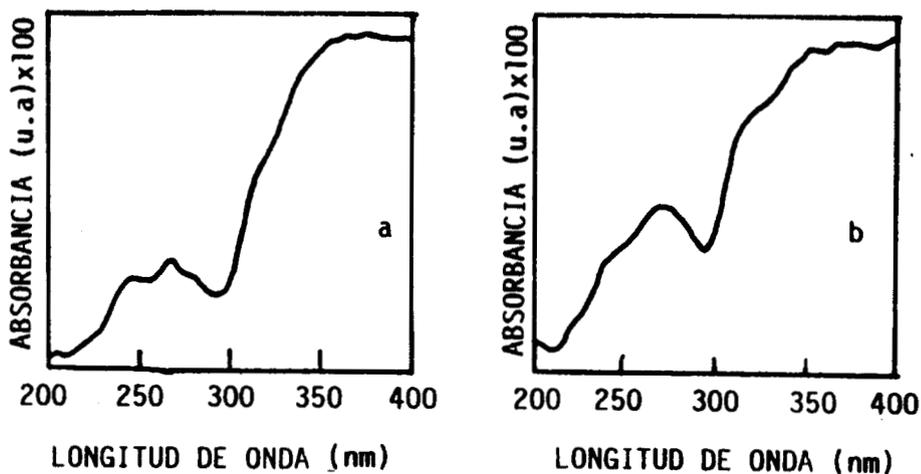


Figura 20. Espectro UV-VIS obtenido para Pt/MgO 2 % preparado por impregnación a pH 7: a) 300°C, b) 600°C.

En la Figura 21 se presentan los espectros obtenidos para el sistema Pt/MgO 2 % impregnado en MgO preparado por el método sol-gel a pH 9. Comparando estos espectros con los del sistema Pt/MgO 2 % a pH 9 sol-gel, son similares. Debido a que la superficie del catalizador está bastante hidroxilada, otra vez se observa una fuerte interacción entre el metal y el soporte. Como consecuencia de ello se observa una transición a 315 nm debida a la transferencia de carga de los electrones de los OH del soporte hacia el metal. El resto de las transiciones que se discutieron en la Figura 18, aparecen en estos catalizadores impregnados con mucho mayor resolución.

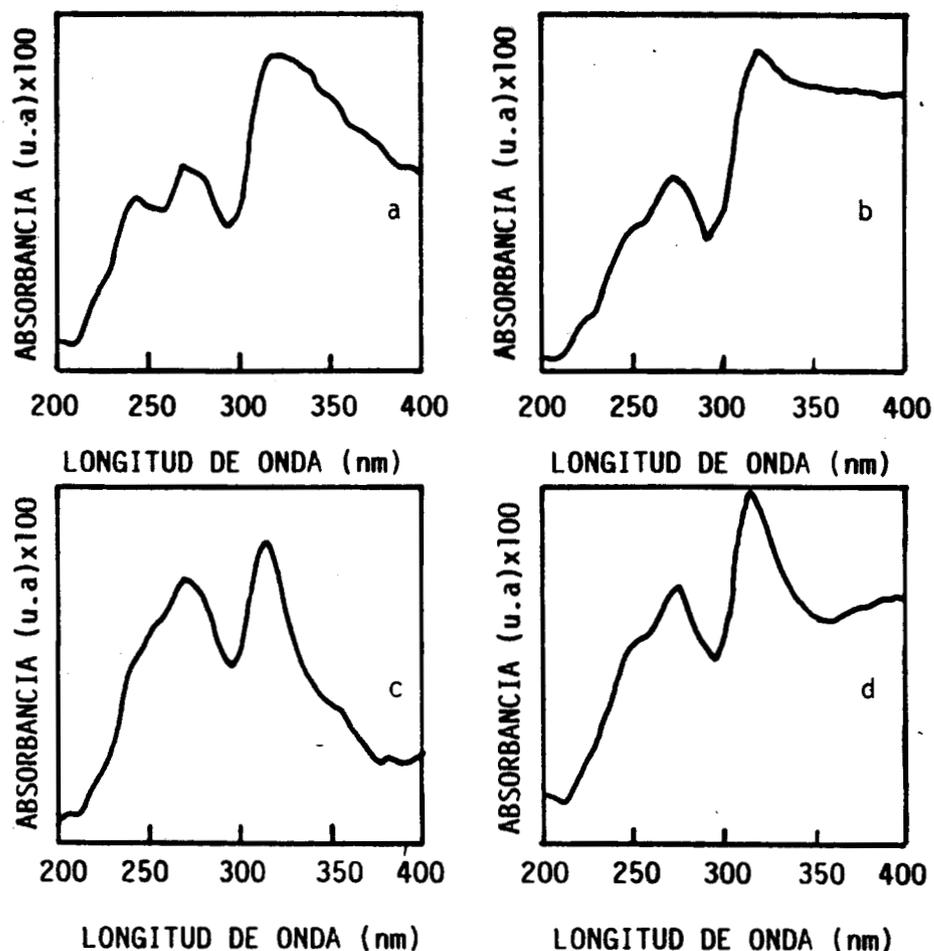


Figura 21. Espectro UV-VIS obtenido para Pt/MgO 2 % preparado por impregnación a pH 9: a) 150°C, b) 300°C, c) 600°C y d) 800°C

Para tener un patrón de referencia, se preparó un catalizador de Pt/MgO al 2 % impregnado en óxido de magnesio comercial. Los espectros para este tipo de sólidos se muestra en la Figura 22. Como se observa, estos espectros son similares a los obtenidos para los catalizadores preparados por el método sol-gel. Esto se debe a que al poner en

contacto el MgO comercial con agua, éste tiende a rehidratarse y parte de él se deposita como un precipitado de $Mg(OH)_2$.

En todos los sólidos secados a $150^\circ C$ y tratados térmicamente a 300 y $600^\circ C$ se observan las mismas transiciones y únicamente se van definiendo mejor con el incremento de la temperatura.

A 225 nm se observa una transición, que indica presencia de grupos OH en la esfera de coordinación del metal, la cual a medida que se aumenta la temperatura se define mejor. Esto nos permite establecer que con el incremento de la temperatura hay una mayor interacción entre el metal y el soporte.

A 250 nm se observa una banda debida a la transferencia de carga de los electrones del orbital σ del cloro hacia el orbital e_g vacío del metal, mientras que la transición a 275 nm la cual es intensa, se asigna a la transferencia de electrones entre los orbitales π del cloro hacia el metal. A 375 nm se tiene una banda bastante pronunciada debida a la transferencia de electrones del orbital π del agua hacia el orbital vacío del metal.

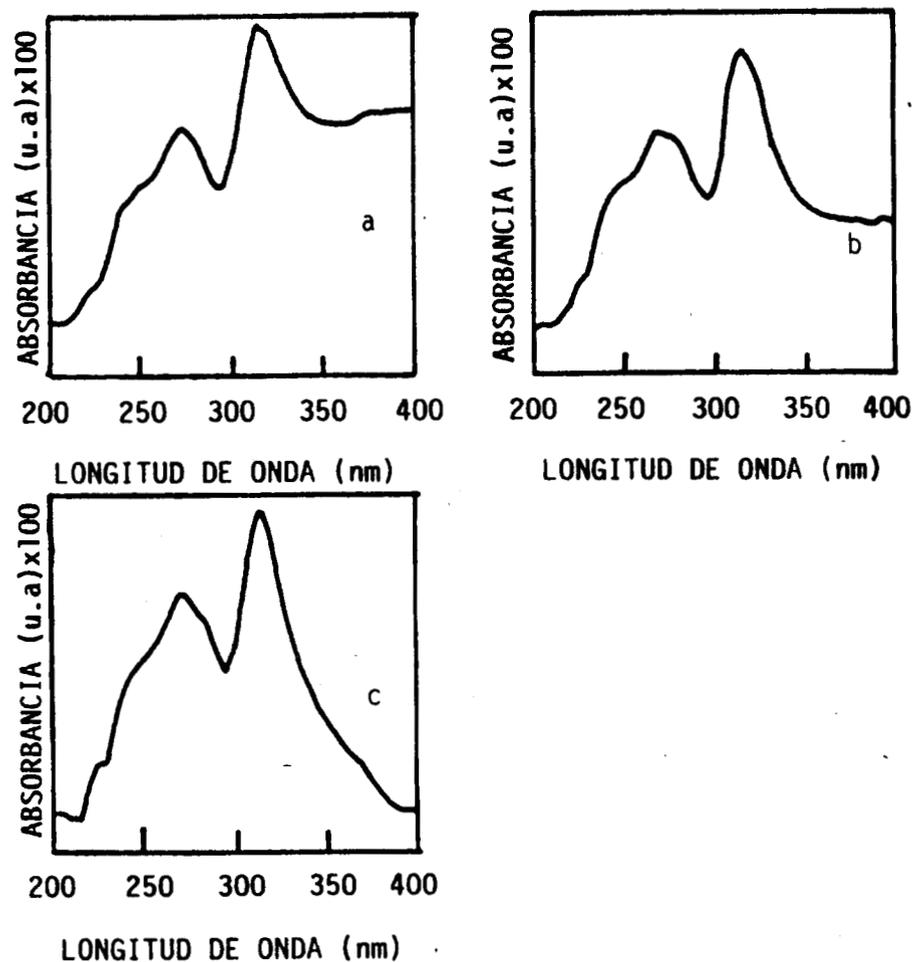


Figura 22. Espectro UV-VIS obtenido para Pt/MgO 2 % preparado por impregnación con MgO comercial: a) 150°C, b) 300°C y c) 600°C.

Áreas específicas BET

Las áreas específicas fueron medidas por el método dinámico usando un equipo Micromeritis QUANTASORB, el cual emplea la forma lineal de la ecuación de BET:

$$\frac{P/P_0}{X(1-P/P_0)} = \frac{1}{X_m \cdot C} + \frac{C-1}{X_m \cdot C} \cdot P/P_0$$

donde:

P = Presión de trabajo

P₀ = Presión de vapor saturado del adsorbato

X = Volúmen total del adsorbato

X_m = Volúmen de la monocapa

C = Constante que relaciona exponencialmente el cambio de entalpía de la condensación del adsorbato.

Esta ecuación se cumple muy bien para una relación de P/P₀ menor o igual a 0.35. Después de este valor sufre una pequeña desviación debido a que se presenta el fenómeno de condensación capilar, formándose multicapas.

Los valores de áreas obtenidos para los sistemas preparados por el método sol-gel se presentan en la Tabla 1.

En todos los casos el área disminuye al aumentar la concentración del metal. Como se observa el área varía entre 16 y 70 m²/g y esto probablemente se deba a que estos sólidos, preparados por la vía sol-gel, tengan una estructura macroporosa. El área mas grande se obtiene cuando el catalizador es preparado a pH 3, lo que nos permite establecer que a este pH se tenga una mezcla de microporos y macroporos.

Tabla 1. Areas específicas medidas a 300°C.

Catalizador	Area (m ² /g)
Pt/MgO 1% pH 9	31.87
Pt/MgO 2% pH 9	26.83
Pt/MgO 1% pH 3	70.60
Pt/MgO 2% pH 3	16.75
Pt/MgO 1% pH 7	50.24
Pt/MgO 2% pH 7	55.29

El tener áreas bajas se debe a que a esta concentración de metal, la red de MgO se satura, y la mayor parte del metal está en la superficie del soporte.

Estudio de Difracción de Rayos-X

El estudio de DRX se realizó en un difractor modelo SIEMENS. Las muestras utilizadas en este estudio son las calcinadas a 600°C, porque a esta temperatura se define mejor el patrón de difracción del sistema Pt/MgO. A temperaturas menores el patrón de difracción no se define bien, porque se tiene en el sistema una gran mezcla de reactivos que no han reaccionado completamente.

Por otra parte, la mayor información que podemos obtener del catalizador es a esta temperatura, porque para reactivar a los catalizadores necesitamos temperaturas de 400 a 600°C.

En todos los catalizadores se observan únicamente los patrones de difracción del MgO cristalino Tabla 2. Sin embargo, en el catalizador Pt/MgO 2% preparado por el método sol-gel a pH 9 y tratado térmicamente a 600°C se definen muy bien los patrones de difracción de Platino metálico.

En el catalizador Pt/MgO 2% preparado con HCl como catalizador de hidrólisis (pH 3) se observan también dos pequeños picos de difracción de Platino metálico.

Estos resultados nos permiten establecer que la presencia de un catalizador de hidrólisis (NH_4OH pH 9 y HCl pH 3), en la preparación de los sólidos Pt/MgO por el método sol-gel, favorece la formación de pequeñas partículas de Pt, las cuales emergen a la superficie del soporte por efecto de la temperatura.

Es importante hacer notar que de acuerdo a los resultados obtenidos el metal en su mayor parte está en la superficie del MgO en los catalizadores preparados por sol-gel, mientras que en los catalizadores sintetizados por impregnación el metal está completamente disperso en la superficie del soporte.

Tabla 2. Patrones de Difracción de Rayos-X medidos a 600°C.

Catalizador	d (Å)	Asignación
Pt/MgO 2%	2.42	MgO cristalino
Sol-Gel pH 9	2.26	Pt metálico
	2.10	MgO cristalino
	1.95	Pt metálico
	1.48	MgO cristalino
	1.38	Platino metálico
	1.26	MgO cristalino
	1.21	MgO cristalino
	1.18	Pt metálico
Pt/MgO 2%	2.42	MgO cristalino
Sol-Gel pH 7	2.10	MgO cristalino
	1.48	MgO cristalino
	1.26	MgO cristalino
	1.21	MgO cristalino
Pt/MgO 2%	2.41	MgO cristalino
Sol-Gel pH 3	2.26	Pt metálico
	2.09	MgO cristalino
	1.95	Pt metálico
	1.48	MgO cristalino
Pt/MgO 2%	2.42	MgO cristalino
IMP. MgO pH 9	2.10	MgO cristalino
	1.48	MgO cristalino
Pt/MgO 2%	2.42	MgO cristalino
IMP. MgO COM.	2.10	MgO cristalino
	1.48	MgO cristalino

Análisis térmico diferencial y análisis termogravimétrico

Los estudios de DTA y TGA para el sistema Pt/MgO 2 % sol-gel a pH 3 nos muestra un pequeño hombro endotérmico a 90°C, acompañado de un gran pico a 110°C, indicativos de la pérdida en peso del 23 % de agua y solvente. A 200°C se observa otro pico endotérmico debido a la desorción del alcóxido residual. A 340°C se tiene un pico bastante

pronunciado que nos indica la deshidroxilación parcial de la superficie del sólido final, acompañada de un gran pérdida del 31 %, Figura 23. Esto nos permite establecer que cuando se usa HCl (pH 3) como catalizador de hidrólisis, el gel tiende a formar una superficie completamente hidroxilada, esto concuerda con los estudios de IR anteriormente discutidos.

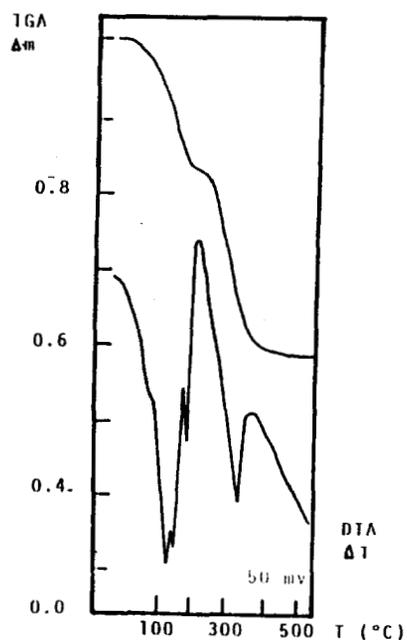


Figura 23. Termograma obtenido para Pt/MgO 2 % sol-gel pH 3

Cuando se usa un medio neutro (pH 7) para catalizar la reacción de preparación de Pt/MgO 2 % sol-gel, se observa un gran pico endotérmico a 100°C, acompañada de una pérdida en peso del 5 % correspondiente al agua de humedad y residuos orgánicos. A diferencia

del sistema anterior, éste guarda una cantidad menor de agua y etanol en el punto de gelificación. Sin embargo, a 290°C se observa otro pico endotérmico acompañado de un pérdida en peso del 32 %, debida a la desorción del alcóxido que no reaccionó, Figura 24.

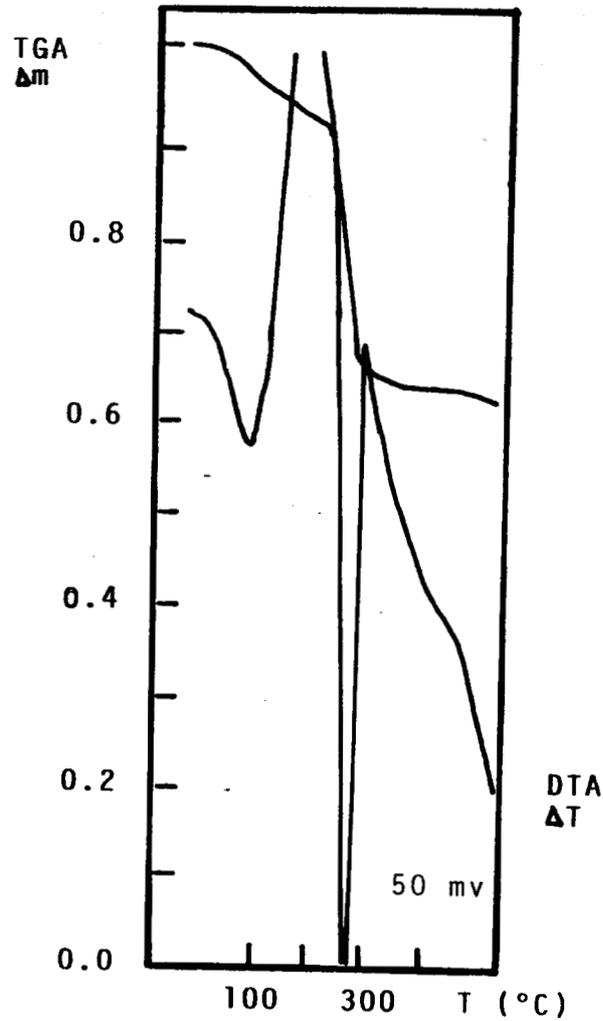


Figura 24. Termograma obtenido para Pt/MgO 2 % sol-gel pH 7

Debido a que la hidroxilación de la superficie del sólido es menor, por tratarse de un pH neutro, se observa el pico endotérmico a 340°C, como en el caso anterior.

Cuando se prepara un sistema Pt/MgO impregnado en MgO preparado vía sol-gel a pH 9, hay un gran cantidad de residuos orgánicos y agua ocluida en el gel, por lo que se observan pequeños picos endotérmicos a 90 y 100°C, con una pérdida en peso del 3 % atribuida a la desorción de éstos residuos, Figura 25.

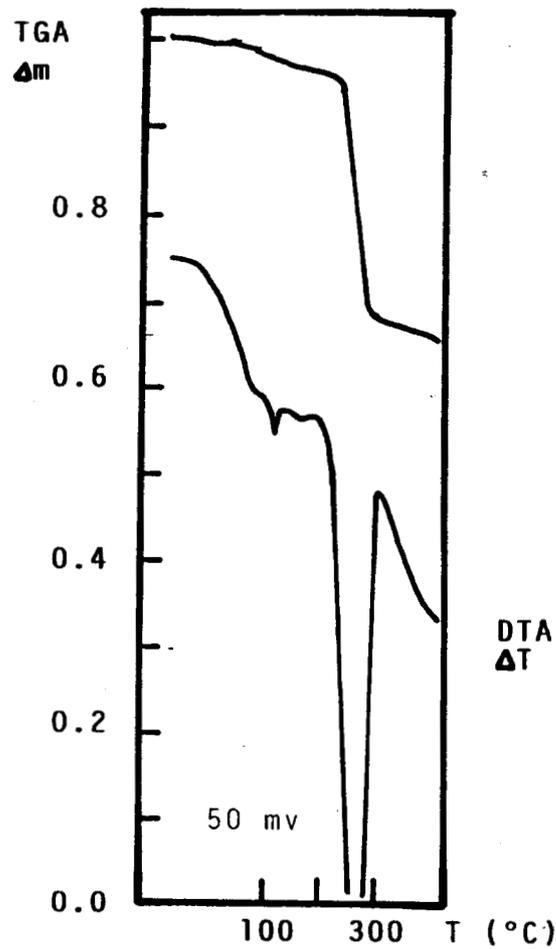


Figura 25. Termograma obtenido para Pt/MgO 2 % impregnado con MgO pH 9.

A 290°C se observa otra vez el pico endotérmico acompañado de una pérdida en peso del 29 % atribuido a la desorción de los grupos orgánicos residuales y a la deshidroxilación de la superficie del soporte.

Cuando se prepara un sistema Pt/MgO, con óxido de Magnesio comercial, el comportamiento es muy similar al caso anterior, debido a la hidroxilación de la superficie del MgO, observándose la misma desorción a 290°C, Figura 26. Esto concuerda con los estudios de IR y UV-VIS anteriormente discutidos.

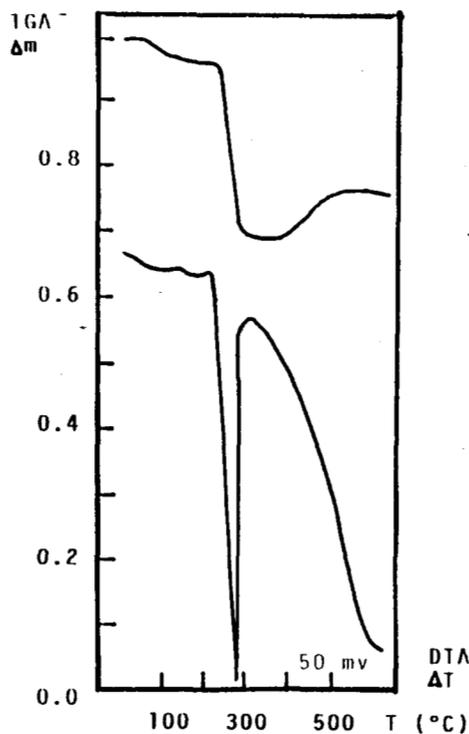


Figura 26. Termograma obtenido para Pt/MgO 2 %
preparado con MgO comercial.

Referencias

- 1.- L.C. Klein. *Ann. Rev. Mat. Sci.* 15 (1985) 227.
- 2.- T. López. Tesis de Doctorado en Ciencias. U.A.M.I. (1989).
- 3.- P.W. Kirklin, P. Auzins and J.E. Wertz., *J. Phys. Chem. Solids.* 26 (1965) 1067.
- 4.- A. M. Glass and T.M. Searle. *J. Chem. Phys.* 46 (1967) 2092.
- 5.- W. A. Sibley, C.M. Nelson and Y. Chen. *J. Chem. Phys.* 48 (1968) 4582.
- 6.- T. López, I. García-Cruz and R. Gómez. *J. Catal.* 127 (1991) 75
- 7.- T. López, A. López-Gaona and R. Gómez. *Langmuir.* 6 (1990) 1343
- 8.- T. López, A. López-Gaona and R. Gómez. *J. Non-Cryst. Solids.* 110 (1989) 170
- 9.- R. Aelion, A. Loebel and F. Eirich. *JACS.* 72 (1950) 5705.
- 10.- A.B.P. Lever. Inorganic Electronic Spectroscopy. Elsevier Amsterdam 1984. Second Edition. pag. 466
- 11.- C.K. Jorgensen. *Acta Chem. Scand.* 10 (1956) 518
- 12.- H. Schlesinger and M. Tapley. *JACS.* 46 (1924) 276
- 13.- D.L. Swihart and W. Roy Mason. *Inorg. Chem.* 9 (1976) 1749
- 14.- L.E. Cox and D.G. Peters. *Inorg. Chem.* 9 (1976) 1927
- 15.- T. López, A. Romero and R. Gómez. *J. Non-Cryst. Solids.* 127 (1991) 105
- 16.- T. López, M. Villa and R. Gómez. *J. Phys. Chem.* 95. (1991) 1690

CONCLUSIONES

Se ha aplicado el proceso sol-gel para preparar al soporte MgO así como al catalizador Pt/MgO. Estos materiales muestran las siguientes características:

- 1.- El proceso sol-gel permite obtener intermediarios como grupos -Mg-OH, y $Mg(OH)_2$ antes de obtener al MgO.
- 2.- La caracterización por espectroscopía IR, muestra que el MgO obtenido presenta una superficie hidroxilada que se puede controlar con el pH de reacción y un tratamiento térmico, como lo muestran los estudios de DTA y TGA.
- 3.- El área específica del soporte se ve afectada debido a que sufre arreglos estructurales causados por el incremento de la temperatura calcinación.
- 4.- Cuando se prepara el catalizador Pt/MgO, hay una fuerte interacción entre el Pt y el soporte a bajas temperaturas debido a que parte de Pt se incorpora a la red del soporte, como lo muestran los estudios de IR y UV-VIS y parte queda en la superficie del mismo.
- 4.- Al tratar térmicamente al catalizador (mayor a $600^{\circ}C$), el Pt incorporado a la red emerge a la superficie quedando completamente disperso en ella como Platino metálico. Esto lo muestran los estudios de difracción de rayos-X.
- 5.- El área específica del sistema Pt/MgO disminuye conforme

aumenta la concentración de metal. Esto se debe a que la red del soporte se satura.

APENDICE I

INSTRUMENTACION

Espectrofotómetro IR Nicolet MX-1. Equipo con sistema láser y TF que alcanza una precisión de 0.02 cm^{-1} . Se estudiaron muestras con pastillas de KBr. La región de trabajo fue de $4600-400 \text{ cm}^{-1}$ para el soporte y de $4000-300 \text{ cm}^{-1}$ para los catalizadores.

Espectrofotómetro UV-VIS Varian Cary 17 D con esfera de integración para reflectancia difusa. El intervalo de trabajo fue de $25000-50000 \text{ cm}^{-1}$ empleando como referencia MgO comercial.

Difractómetro de rayos-X SIEMENS.

Sorptómetro Perkin-Elmer con adsorción de nitrógeno.

Micromeritis QUANTASORB con adsorción de nitrógeno.

Microscopio de barrido PHILLIPS

Analizador térmico Shimadzu Modelo DT-30 acoplado a un graficador R-123T. Las mediciones se hicieron en el intervalo de 20 a 1000°C en atmosfera de nitrógeno.

APENDICE II

Tabla 1. Pureza de los reactivos empleados

Reactivo	Procedencia	Pureza (%)
Mg°	Merck	99.5
I_2	Merck	99.5
CH_3CH_2OH	Técnica Química	99.9
NH_4OH	Baker	99.5
HCl	Baker	36.5
$H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$	Merck	37.7
		de Pt.