

**OBTENCIÓN DE LOS SISTEMAS M – SiO₂ (M = Fe₂O₃, NiO) POR SOL – GEL
Y EVALUACIÓN DE SU ACTIVIDAD CATALÍTICA**

**ANA JIMENA MARTÍNEZ SOLARTE
MÓNICA ORDÓÑEZ ERASO**

**UNIVERSIDAD DE NARIÑO
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
SAN JUAN DE PASTO
2004**

**OBTENCIÓN DE LOS SISTEMAS M – SiO₂ (M = Fe₂O₃, NiO) POR SOL – GEL
Y EVALUACIÓN DE SU ACTIVIDAD CATALÍTICA**

**ANA JIMENA MARTÍNEZ SOLARTE
MÓNICA ORDÓÑEZ ERASO**

Trabajo parcial de grado para optar él titulo de Químico(a)

**Asesor:
Msc. XIMENA DELGADO**

**UNIVERSIDAD DE NARIÑO
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
SAN JUAN DE PASTO
2004**

"Las ideas y conclusiones aportadas en la tesis de grado, son responsabilidad exclusiva de los autores"

" Artículo 1 del acuerdo No 324 de octubre 11 de 1966, emanada del honorable Consejo Directivo de la Universidad de Nariño"

Nota de aceptación:

Firma del presidente del jurado

Firma del jurado

Firma del jurado

San Juan de Pasto, Agosto 31 de 2004.

AGRADECIMIENTOS

Las autoras expresan sus agradecimientos a:

Grupo de Investigación en Materiales Cerámicos y Vítreos de la Universidad de Nariño por su permanente apoyo en cada una de las fases de ejecución de la investigación.

Profesor Carlos Córdoba B. Por el valioso material bibliográfico puesto a disposición del estudio.

Profesora Ximena Delgado por su asesoría e imprescindible colaboración durante la elaboración del trabajo final.

Departamento de Química de la Universidad de Nariño por impulsar la consolidación de la investigación.

A la Universidad Industrial de Santander y a la Universidad del Valle por su colaboración en el análisis de Difracción de Rayos X y Espectroscopia Infrarroja.

CONTENIDO

	pág.
INTRODUCCIÓN	16
1. CONSIDERACIONES TEÓRICAS	19
1.1 COMPOSICIÓN DEL CATALIZADOR	21
1.1.1 Soporte.	21
1.1.2 Agentes catalíticos.	22
1.1.3 Promotores.	22
1.2 CARACTERÍSTICAS DE UN CATALIZADOR	22
1.2.1 Actividad.	22
1.2.2 Selectividad.	23
1.2.3 Estabilidad.	23
1.3 ADSORCIÓN	24
1.3.1 Características de la Adsorción.	24
1.4 PROCESO SOL-GEL	25
1.5 CINÉTICA DE REACCIÓN	27
1.5.1 Orden de reacción.	28
1.5.2 Energía de Activación.	28
1.5.3 Velocidad de reacción.	28
1.6 ISOTERMA DE LANGMUIR	29
2. MATERIALES Y MÉTODOS	32

2.1 SINTESIS Y CARACTERIZACION DE LOS SISTEMAS M-SiO ₂ (M = Fe ₂ O ₃ , NiO)	32
2.2 EVALUACIÓN CATALÍTICA DE LOS SISTEMAS M – SiO ₂ (M = Fe ₂ O ₃ , NiO) MEDIANTE LA REACCIÓN DE OXIDACIÓN DE ETANOL CON DICROMATO DE POTASIO EMPLEANDO LA TÉCNICA DE ESPECTROSCOPIA VISIBLE.	32
2.3 EVALUACIÓN DE LOS SISTEMAS M – SiO ₂ (M = Fe ₂ O ₃ , NiO) COMO ADSORBENTES MEDIANTE LA ISOTERMA DE LANGMUIR	33
3. ANÁLISIS DE RESULTADOS	34
3.1 CARACTERIZACION DE LOS SISTEMAS Fe ₂ O ₃ -SiO ₂ Y NiO-SiO ₂ POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X	37
3.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS SISTEMAS Fe ₂ O ₃ -SiO ₂ Y NiO- SiO ₂ EMPLEANDO LA TÉCNICA DE ESPECTROSCOPIA INFRARROJA	41
4. EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA DE LOS SISTEMAS Fe ₂ O ₃ -SiO ₂ Y NiO-SiO ₂ MEDIANTE LA TÉCNICA DE ESPECTROSCOPIA VISIBLE	44
4.1 ISOTERMAS DE ADSORCION DE LOS SISTEMAS Fe ₂ O ₃ -SiO ₂ Y NiO-SiO ₂	46
5. CONCLUSIONES	50
6. RECOMENDACIONES	52
BIBLIOGRAFÍA	53
ANEXOS	57

LISTA DE CUADROS

	pág.
Cuadro 1. Catalizadores Heterogéneos, relación entre propiedades electrónicas y catalíticas.	21
Cuadro 2. Constantes de red del sistema $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$.	39
Cuadro 3. Constantes de red del sistema $\text{NiO} - \text{SiO}_2$.	40
Cuadro 4. Regiones espectrales teóricas y experimentales de los sistemas NiO-SiO_2 y $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ en el Infrarrojo	43

LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 1. Diagrama General del Proceso Sol Gel con sus Diferentes Productos.	26
Figura 2. Solvatación de un cation M^+ y un anión X^- .	34
Figura 3. Difractograma del sistema $Fe_2O_3 - SiO_2$	38
Figura 4. Sistemas hexagonal y tetragonal	39
Figura 5. Difractograma del sistema $NiO-SiO_2$.	40
Figura 6. Espectro Infrarrojo del sistema $Fe_2O_3 - SiO_2$.	41
Figura 7. Espectro Infrarrojo del sistema $NiO - SiO_2$	42
Figura 8. Tiempo vs concentración de $Cr(VI)$ sin catalizador y con 0.2 g de los sistemas $Fe_2O_3 - SiO_2$ y $NiO-SiO_2$	45
Figura 9. Tiempo vs 1/concentración de $Cr(VI)$ sin catalizador y con 0.2 g de los sistemas $Fe_2O_3 - SiO_2$ y $NiO-SiO_2$	45
Figura 10. Isotherma de adsorción del sistema $Fe_2O_3 - SiO_2$	47
Figura 11. Isotherma de adsorción del sistema $NiO-SiO_2$	48

LISTA DE ANEXOS

	pág.
Anexo A. Concentraciones del Ión Cromato en la oxidación del Etanol.	58
Anexo B. Concentraciones del Ión cromato en la oxidación del etanol con 0.2 g. del sistema $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$.	59
Anexo C. Concentraciones del Ión Cromato en la oxidación del etanol con 0.2 g. del sistema $\text{NiO} - \text{SiO}_2$.	60
Anexo D. Relación: C, concentración en el equilibrio; X, moles de ácido acético adsorbido por gramo de adsorbente.	61

GLOSARIO

ACUOSO: sustancias o componentes altamente hidratados o en solución.

ADSORCIÓN: es el fenómeno de concentración de una especie química en una interfase debido a la interacción entre las moléculas existentes a ambos lados de la misma

AEROGEL: son aquellos geles que se han obtenido por medio de un secado supercrítico, o también considerados el sobrante de un alcogel cuando se le extrae la parte líquida sin dañar la parte sólida (esto se consigue normalmente mediante la extracción supercrítica).

ALCÓXIDO: también llamados alcoholatos, son compuestos con fórmula química $M(OR)_z$, son el producto de la sustitución de un catión metálico sobre un grupo alcohólico.

BANDAS DE VIBRACIÓN: es la representación de la energía cinética y potencial que poseen las moléculas debido al movimiento de vibración.

CATÁLISIS: ciencia que utiliza cierta clase de materiales para obtener o sintetizar diferentes compuestos a partir de material de menor costo.

CATÁLISIS ÁCIDA: proceso catalítico que acelera las reacciones de hidrólisis y polimerización a pH muy bajos.

CATÁLISIS BÁSICA: proceso catalítico que acelera las reacciones de hidrólisis y polimerización a pH muy altos.

CATALIZADOR: sustancia capaz de acelerar o retrasar una reacción a conveniencia del proceso.

CERÁMICO: cualquier producto hecho de tierra derivado de materiales como arcillas, silicatos, o arena y que normalmente requiere la aplicación de altas temperaturas en un horno para obtenerlo.

CINÉTICA QUÍMICA: estudio de las velocidades y de los mecanismos de las reacciones químicas.

COLOIDAL: estado natural, donde las partículas que conforman el coloide se encuentran en forma de precipitado.

COORDINACIÓN: capacidad que poseen los elementos para combinarse con otros elementos dentro de una estructura cristalina.

CRISTALES: cuerpos con estructura y simetría interna altamente ordenada debida a una organización geométrica de la constitución atómica de la materia.

DENSIFICACIÓN: proceso por medio del cual el sol se va tornando rígido y solidificado para dar origen al gel.

DESPROTONACIÓN: es la pérdida de grupos H^+ por parte de las moléculas de agua.

ESPECTRO INFRARROJO IR: gráfico de absorción o transmitancia en función de la longitud de onda.

ESPECTROSCOPIA IR: es el estudio de la interacción de los átomos y moléculas con la radiación electromagnética comprendida entre las regiones visible y de las microondas.

ESTADOS DE OXIDACIÓN: son los números con los cuales trabajan los diversos compuestos para la realización del enlace químico.

ESTEQUIOMETRÍA: balanceo de la cantidad de moles apropiadas con las que se debe trabajar una reacción.

GEL: es una estructura sólida tridimensional interconectada, la cual se expande a través de un medio líquido y que está limitado por el tamaño de partícula.

GELIFICACIÓN: proceso que involucra la evaporación de una fase generalmente volátil para formar un gel de consistencia sólida.

HIDROLISIS: etapa inicial del proceso Sol- Gel donde se da la solvatación y la desprotonación de los precursores.

ISOTERMA: curva termodinámica caracterizada por desarrollarse a temperatura constante.

LIGANDO: son cada uno de los átomos o grupos químicos unidos al átomo central.

PRECURSORES: son compuestos que se utilizan inicialmente y se someten a las diversas reacciones para obtener el material deseado.

PUNTO DE GEL: momento en que la red de partículas de óxido unidas abarca el contenedor donde se encuentra el sol. Cuando se alcanza el punto de gel, el sol se convierte en Alcolgel.

SALES METÁLICAS: son consideradas un tipo de precursores donde la molécula orgánica se encuentra directamente unida al catión metálico por enlaces covalentes Metal-Oxígeno.

SOL: suspensión coloidal de partículas sólidas en un medio líquido. Solución de varios reactivos que sufren reacciones de hidrólisis y de condensación. El peso molecular del tipo de óxido que se produce no deja de aumentar. A medida que crecen, estas especies suelen empezar a unirse unas a otras formando una red tridimensional.

SOL-GEL: técnica nueva que se utiliza para la síntesis de diversos materiales cerámicos, la cual se trabaja generalmente en un medio líquido.

SOLUTO: Sustancia que se disuelve o se disgrega en un solvente adecuado dependiendo de su polaridad.

SOLVATACIÓN: proceso en el cual los precursores se rodean de moléculas de agua.

SOLVENTE: sustancias químicas aptas desde el punto de vista químico para disolver un soluto en particular.

VELOCIDAD DE REACCIÓN: es la velocidad con que los reactivos se consumen y los productos se forman.

XEROGEL: gel que se obtiene cuando el secado se realiza a temperatura ambiente. Remanente cuando se extrae la parte líquida de un alcolgel mediante evaporación o mediante métodos similares. Los xerogeles pueden conservar su forma original, aunque a menudo se agrietan.

RESUMEN

Se obtuvieron los sistemas $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ y NiO/SiO_2 mediante la técnica Sol-Gel en relación estequiométrica TEOS(Tetraóxido de Silicio)/Etanol/Agua de: (1/3.85/10.6) y (1/4/11) respectivamente, con alta pureza y a bajas temperaturas. La caracterización cualitativa de los catalizadores se llevo a cabo por Difracción de Rayos-X en el equipo Rigaku D-MAX-III; las fases encontradas corresponden a la Hematita (Fe_2O_3) y al Oxido de Níquel (NiO) determinando que no hay interacción entre el metal y el soporte, lo anterior se confirmó utilizando Espectroscopia Infrarroja ya que no se encontraron las bandas características del enlace Si-O-M ($M = \text{Fe}_2\text{O}_3, \text{NiO}$) entre 680 y 900 cm^{-1} .

La actividad catalítica de los sistemas $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ y NiO-SiO_2 se evaluó en la reacción de oxidación de Etanol a Ácido Acético encontrándose un aumento en la velocidad de reacción y una disminución apreciable en la energía de activación; se comprobó que los catalizadores estudiados al reutilizarse mantienen su actividad catalítica. Los anteriores sistemas se encuentran dentro del intervalo de adsorbentes constituidos por partículas pequeñas y microporosas de acuerdo con los valores de área superficial encontrados utilizando la Isoterma de Langmuir y de amplia superficie específica.

ABSTRACT

$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ and NiO/SiO_2 were obtained through the Sol-Gel technique in stoichiometrical relation TEOS (Tetra oxide of silicon) /Ethanol/Water of (1/3.85/10.6) and (1/4/11) respectively, with a high pureness and to low temperatures. The qualitative characterization of catalysts was carried out by X-Ray diffraction in the Rigaku D-MAX-III equipment. The phases found correspond to Hematite (Fe_2O_3) and to oxide of nickel (NiO) which determined that there is not interaction between metal material and support. The above mentioned, it was confirmed through the use of infrared stoichiometry since characteristic bands of bond Si-O-M (M = Fe_2O_3 , NiO) were not found between 680 and 900 cm^{-1} .

The catalytic activity of $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ and NiO-SiO_2 systems was tested in a oxidation reaction of Ethanol to Ascetical Acid. As a result of that, it was found an increase in velocity of reaction and a meaningful decrease in activation energy. It was proved that studied catalysts, when they are together, maintain its catalytic activity. The last systems are enclosed inside the adsorbing interval and which are constituted by small particles and microspores in agreement to values of superficial area found by using the Langmuir s wide –specific-surface Isotherm.

INTRODUCCIÓN

El proceso Sol-Gel en los últimos años ha ganado mucha importancia en el campo de la síntesis de materiales cerámicos y vítreos. La química del Sol- Gel produce una variedad de redes inorgánicas a partir de sales o metal alcóxidos que constituyen los precursores monómeros de partida. Aunque la química del sol-gel se desarrollo a finales de 1800, solo desde la década de 1930 en adelante se extendió un gran interés en la formación de geles inorgánicos; estudios completos y detallados acerca de este tema se desarrollaron a partir de la década de 1970 obteniéndose monolitos a temperaturas bajas los cuales se convirtieron en lentes y dispositivos ópticos sin necesidad de procesos de fundición a alta temperatura.

A través de este proceso, materiales como óxidos inorgánicos homogéneos con propiedades especiales como dureza, transparencia óptica, durabilidad química, porosidad, y resistencia térmica, pueden producirse a temperaturas relativamente bajas; a diferencia con los métodos convencionales como son: reacción del estado sólido, precipitación química o utilización de reactivos convencionales. Los usos específicos de una amplia clase de materiales generados por el proceso sol gel como monolitos, películas, fibras y polvos, se encuentran definidos por los precursores y las materias primas usadas ya que cada una de estas determina la aplicación del producto final desde la fabricación de lentes hasta la obtención de óxidos cerámicos, cada uno con un uso específico incluyendo la protección óptica, capas porosas, aisladores térmicos, dispositivos dieléctricos, capas electrónicas, fibras de refuerzo y catalizadores¹.

“El método Sol-Gel permite preparar catalizadores de gran pureza, alta homogeneidad”², “porosidad controlada y de mayor estabilidad del metal soportado”³, “por tal motivo este proceso se consolida como una de la técnicas mas versátiles y de amplia aplicación en el campo de la síntesis química”⁴.

¹ FERNANDEZ, J. M. El Vidrio. Madrid : Centro Superior de Investigaciones Científicas, 1994. p. 131.

² PICCALUGA, G. The Sol-Gel Method: Choice of the experimental conditions. [en línea]. [New Cork]. Cientific.net, 2002 [citado enero de 2003]. Available from internet : <URL: <http://www.ttp.net/0-87849-856-7/4.htm>>. p.4.

³ ORELLANA, Fresia y URIZAR, Silvio. Catalizadores Ru/SiO₂ y Ru/Al₂O₃ preparados por Sol-Gel para Hidrogenación de Tolueno. En : Boletín de la Sociedad Chilena de Química. San Tiago de Chile. Vol. 45, No. 3 (Sep. 2000); p. 2.

⁴ FERNANDEZ, Op.cit., p. 131.

En el proceso Sol –Gel hay una transición de un sistema líquido, generalmente coloidal a una fase sólida de gel. Precursores organometálicos del soporte y del metal se hidrolizan por la adición de agua. En soluciones hidroalcohólicas los grupos alcóxido son removidos por reacción de hidrólisis, siendo sustituidos por grupos hidroxilo. Debido a que los alcoxidos son inmiscibles en agua es necesario agregar alcohol, para homogeneizar la solución. El alcohol participa del equilibrio de la reacción de hidrólisis. Las reacciones de condensación siguientes involucran los grupos hidroxilo, generando una solución de especies poliméricas compuestas por uniones Metal-O-Metal. Estas reacciones son influenciadas por el pH de gelación, la temperatura de gelación, la cantidad de agua y del solvente, la conexión del metal dentro del polímero y por el número y naturaleza de los grupos alcóxido⁵.

Es conveniente que la reacción de hidrólisis se complete antes de que comience la condensación. “Se ha encontrado que la adición de ácidos minerales actúan como catalizadores de la hidrólisis”⁶. Ellos también determinan la naturaleza de las especies presentes en la solución de gelación. “Bajo condiciones ácidas el tamaño de las partículas es uniforme generando sólidos microporosos”⁷. “Al trabajar a pH básico las partículas inicialmente formadas crecen durante la gelación originando sólidos mesoporosos y macroporosos”⁸.

“En el método Sol-Gel la incorporación del metal durante la gelación permite que el metal interactúe directamente con el soporte originando catalizadores con alta dispersión del metal. El metal no migra. Esto se debe a que se ubica en poros de pequeño tamaño ya que se encuentra parcialmente ocluido en el soporte”⁹. “Esto puede alterar la reducción del metal. Sin embargo se ha informado que existe la posibilidad que el metal emerja durante los tratamientos térmicos”¹⁰.

“En la industria química se estudian catalizadores convencionales (metales, óxidos metálicos, ácidos), soportes (carbón activado, gel de sílice, alúminas activadas, arcillas naturales)”¹¹ y métodos de preparación de catalizadores, una nueva tendencia es la síntesis de los sistemas M-SiO₂ (M = Fe₂O₃, NiO), como lo

⁵ ORELLANA, Op.cit., p. 3.

⁶ DROGUETT, Sergio. Elementos de Catálisis Heterogénea. Washington : Secretaria General de la Organización de los Estados Americanos, 1983. p. 39.

⁷ TASCÓN, J. M., FIERRO, J. L. and TEJUCA, L. G. Kinetics and Mechanism of CO Oxidation on LaCoO₃. Physical Chemistry. México : Leyer, 1981. p. 215.

⁸ KELLER, G. H. and BHASIN, M. M. Synthesis of Ethylene Via Oxidative Coupling of Methane I Determination of Active Catalysts. En : Journal of Catalysis. New York. Vol. 56, No. 96 (Ene. 1982); p. 97.

⁹ KOJIMA, I., ADACHI, H. and YASUMORI, I. Electronic Structure of the LaBO₃ (B = Co, FeO, Al) Perovskite Oxides Related to Catalysis. En : Surfaces Science. New York. Vol. 456, No. 74 (Abril. 1983); p. 614.

¹⁰ TASCÓN, Op.cit., p. 216.

¹¹ DROGUETT, Op. cit., p. 39.

reportan Piccaluga¹² quien lo caracterizan eléctrica, química y magnéticamente, sin embargo no registran pruebas de actividad catalítica.

Trabajos similares vienen siendo estudiados en España en el Instituto de Cerámica y Vidrio, en Corea en el Departamento de Metalurgia y Ciencia de los Materiales, entre otros; a nivel nacional en la Universidad del Cauca el grupo de Investigación en Catálisis, en la Universidad Nacional el grupo de Investigación en Materiales Cerámicos y Vítreos y a nivel regional están los realizados en el grupo de Investigación en Materiales de la Universidad de Nariño por reacción del estado sólido¹³ y por la técnica Sol-Gel¹⁴. Estudios del sistema $M\text{SiO}_2$ no han sido reportados en el país el interés del trabajo radica en la síntesis por Sol-Gel y la evaluación de su actividad catalítica en el Ultravioleta Visible, caracterización por Difracción de Rayos X y Espectroscopia Infrarroja.

¹² PICCALUGA, Op.cit., p. 7.

¹³ CORDOBA, C. et al. Propiedades eléctricas y catalíticas de manganitas en el Sistema $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{MnO}_x$. En: Revista noticias químicas de la Asociación Colombiana de Química. Bogotá. (2003).

¹⁴ GOMEZ, J. y MERA, J. Síntesis, caracterización y evaluación catalítica de la cerámica ferroelectrica tipo PLZT basada en el sistema $\text{Pb}_{0.9}(\text{La}_{1-z3} \text{K}_z)_{0.1}(\text{Zr}_{0.53} \text{Ti}_{0.47})_{0.975} \text{O}_3$ obtenida por la técnica Sol-Gel. San Juan de Pasto, 2003, 87 p.. Trabajo de grado (Químico). Universidad de Nariño. Facultad de ciencias Naturales y Matemáticas. Programa de Química.

1. CONSIDERACIONES TEÓRICAS

La catálisis es el proceso por el cuál el agente catalítico produce una reducción de la energía libre en la formación del complejo de transición lo cual produce un aumento, permisible termodinámicamente en la velocidad de reacción relativa a la reacción no catalizada. Según James J. Carberry, “Cuando la red de reacción es compleja y consiste en etapas múltiples, el agente catalítico puede alterar las etapas individuales afectando el rendimiento global y la selectividad”¹⁵.

“El catalizador es una sustancia que modifica la velocidad de una reacción y permanece sin alterarse químicamente. El catalizador participa activamente en la transformación química, incluso en algunas oxidaciones desempeña una acción de intermediario entre reactivos y productos”¹⁶. Cifuentes y Díaz¹² reportan que: “un catalizador es una sustancia que químicamente altera un mecanismo de reacción así como la velocidad total de la misma, regenerándose en el último paso de la reacción”¹⁷. “Sin embargo la conversión de los reactivos esta limitada por las características termodinámicas de las especies reaccionantes, definidas por la constante de equilibrio de la reacción. El catalizador acelera la reacción, sin modificar las concentraciones correspondientes al equilibrio”¹⁸.

Una de las clasificaciones más conocidas se basa en la fase en que se encuentran los catalizadores, así, si ellos están presentes en la misma fase de los reactivos, es decir que los catalizadores están presentes como solutos en una mezcla de reacción líquida se denominan catalizadores homogéneos, y si ellos están presentes en una fase diferente,(generalmente el catalizador esta presente en fase sólida y los reactivos en fase líquida o como gases) se llaman catalizadores heterogéneos, en donde la reacción catalizada ocurre en la interfase, es decir en la superficie del catalizador¹⁹.

La catálisis heterogénea es la más común, en donde el fenómeno catalítico está relacionado con las propiedades químicas de la superficie del sólido que se ha elegido como catalizador, siendo por supuesto estas propiedades superficiales un reflejo de la química del sólido.

¹⁵ CARBERY, James J. Ingeniería de las reacciones químicas y catalíticas. Buenos aires : Géminis, 1980. p. 115.

¹⁶ DROUETT, Op.cit., p. 35.

¹⁷ CIFUENTES, Sergio y DIAZ, Gabriela. Catalizadores: la piedra filosofal del siglo XX. México : Fondo de Cultura Económica S.A., 1997. p. 59.

¹⁸ DROUETT, Op.cit., p. 37.

¹⁹ KELLER, G. H. and BHASIN, M. M. Synthesis of Ethylene Via Oxidative Coupling of Methane I Determination of Active Catalysts. En : J. of Catalyst. New York. Vol. 56, No. 96 (Ene. 1982); p. 123.

En la catálisis heterogénea el catalizador es insoluble en los sistemas químicos en los cuales provoca la transformación y forma una fase distinta muy a menudo sólida. Existen dos fases y una superficie de contacto. La reacción se lleva a cabo en esta superficie de contacto y el fluido es una reserva de moléculas por transformar o que ya reaccionaron. Como la reacción química se pasa en dos dimensiones, al menos uno de los reactivos debe ser adsorbido químicamente. Roginski¹² realizó una recopilación muy simple de catalizadores sólidos y propone una relación entre propiedades electrónicas y catalíticas.

La tabla 1 muestra que los metales de transición Fe_2O_3 , NiO , Pt , Pd , etc. son buenos catalizadores en reacciones que incluyen hidrógeno e hidrocarburos (hidrogenación, deshidrogenación, hidrogenólisis). Esto se debe a que esas moléculas interaccionan fácilmente con la superficie de esos metales. Los óxidos (NiO , ZnO ,) son muy buenos catalizadores de oxidación debido a que fácilmente interaccionan con el oxígeno y los hidrocarburos en su superficie. Generalmente los óxidos son muy poco utilizados en hidrogenación porque durante la reacción se reducen para dar metal ($\text{ZnO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Zn} + \text{H}_2\text{O}$). Los sulfuros se caracterizan por catalizar reacciones de moléculas conteniendo azufre; sí por ejemplo se utilizan óxidos para estas reacciones, estos fácilmente se sulfuran volviéndose inactivos ($\text{NiO} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{NiS} + \text{H}_2\text{O}$)²⁰.

Existe una clase especial de óxidos como la alúmina, la sílice y la magnesia, los cuales no interaccionan mucho con el oxígeno y por lo tanto no se consideran catalizadores de oxidación. Sin embargo, estos óxidos interaccionan fácilmente con el agua y son muy buenos catalizadores de deshidratación.

²⁰ CIFUENTES, Op.cit., p. 63.

Cuadro 1. Catalizadores Heterogéneos, relación entre propiedades electrónicas y catalíticas.

Tipo de sólidos	Reacciones	Catalizador
Conductores	Hidrogenación Deshidrogenación Hidrólisis Oxidación	Fe ₂ O ₃ , NiO, Pt; Pd, Ag, Rh, Ru.
Semiconductores Óxidos y Sulfuros	Oxidación Deshidrogenación Desulfuración Hidrogenación	NiO, ZnO, MnO ₂ , Cr ₂ O ₃ , Bi ₂ O ₃ -MoO ₃ , WS ₂ , MoS ₂
Aislantes Óxidos	Deshidratación	Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , MgO
Ácidos	Isomerización Polimerización Craqueo Alkilación	H ₃ PO ₄ , H ₂ SO ₄ , SiO ₂ -Al ₂ O ₃ Zeolitas

Fuente: CIFUENTES, Sergio y DIAZ, Gabriela. Catalizadores: la piedra filosofal del siglo XX. México : Fondo de Cultura Económica S.A., 1997. p.63.

1.1 COMPOSICIÓN DEL CATALIZADOR

1.1.1 Soporte.

Usualmente Al₂O₃, SiO₂, ó , SiO₂- Al₂O₃, sobre el cual se deposita el agente catalítico. Es una sustancia generalmente poco activa en la reacción de gran superficie específica y porosidad, cuyo objeto principal es extender el área del agente activo. Entre las características del soporte destacan las siguientes: mejora la estabilidad del catalizador, facilita la transferencia de calor en reacciones fuertemente exotérmicas y mejora las características mecánicas asegurando una mayor vida útil²¹.

La actividad catalítica puede ser proporcional a la concentración de los sitios activos, comúnmente se emplean soportes de alta área superficial, así los sólidos porosos proveen áreas que varían desde uno a varios centenares de metros cuadrados por gramo. En general es deseable utilizar un soporte de gran área superficial pero la magnitud total depende de la reacción específica y de las condiciones de operación. Los soportes no deben considerarse inertes en el proceso catalítico, ya que pueden dotar al agente catalítico de ciertas propiedades (estudio de oxidación y valencia) que le confieren la habilidad de adsorber reactantes y/o especies atómicas disociadas por los agentes catalíticos.

²¹ DROGUETT, Op. cit., p.36.

Los soportes de alta área son susceptibles de sinterización, que es consecuencia de la alta temperatura y en algunos casos de la naturaleza de la atmósfera oxidante o reductora, el catalizador y/o su soporte sufre una reducción del área específica o se altera la naturaleza del agente catalítico el cual se desactiva. En general se puede sugerir cautelosamente que mientras las velocidades de envenenamiento y ensuciamiento dependen de las concentraciones de los reactantes y/o productos, la sinterización o transformación de fase es independiente de la composición de la fase fluida para una atmósfera reductora u oxidante dada²².

1.1.2 Agentes catalíticos. Es propiamente la sustancia catalítica y la que produce la aceleración de la reacción química. Los agentes depositados son generalmente metales y semiconductores mientras que los catalizadores no conductores son generalmente no soportados.

1.1.3 Promotores. Son sustancias químicas que se agregan al catalizador con el objeto de mejorar sus cualidades, estas sustancias son muy poco activas catalíticamente o no lo son, pero adicionadas a un agente activo aumentan significativamente su eficiencia. Se clasifican como promotores físicos o químicos los aditivos que se utilizan para mantener la integridad física del soporte y/o el agente catalítico depositado se llaman promotores físicos y si aumenta la actividad intrínseca del catalizador se llama promotor químico; los promotores se pueden agregar durante la preparación del catalizador o durante la reacción.

1.2 CARACTERÍSTICAS DE UN CATALIZADOR

Droguett afirma que “un catalizador, ya sea homogéneo o heterogéneo debe reunir varias propiedades para ser de interés en un proceso químico”²³. Entre estas se encuentra: la actividad, selectividad y estabilidad.

1.2.1 Actividad.

Puede definirse como la propiedad de aumentar la velocidad de la reacción con respecto a la manifestada sin catalizador, en las mismas condiciones de temperatura, presión, concentración, etc. Es la consecuencia directa del efecto acelerador y se define como una velocidad de reacción en moles transformados por segundo y por gramo de catalizador²⁴.

²² CIFUENTES, Op. cit., p. 61.

²³ DROGUETT, Op. cit., p. 37.

²⁴ Ibid., p. 37.

1.2.2 Selectividad. “Es la propiedad del catalizador de favorecer el mayor rendimiento de determinada especie entre un conjunto de productos de la reacción. Un catalizador de alta selectividad da un buen rendimiento del producto de interés y reduce la formación de especies secundarias”²⁵.

La selectividad de un catalizador está relacionada con el efecto orientador de la reacción en una dirección preferente. Esta cualidad es debida a que el catalizador abre nuevos caminos de reacción con menor energía de activación, los cuales desembocan en una mayor cantidad del producto o en nuevos productos. Un catalizador es mas selectivo mientras da mayor cantidad del producto deseado²⁶.

1.2.3 Estabilidad. Es la propiedad del catalizador de mantener sus cualidades, en especial la actividad y la selectividad durante un tiempo de uso suficiente para aplicarlo industrialmente. Un catalizador pierde eficacia con el tiempo debido a cambios físicos o químicos durante la reacción. La vida de operación de un catalizador debe ser evaluada en función de la cantidad de productos formados, de manera que en el mínimo de tiempo debe permitir amortizar el costo del catalizador y la operación del proceso.

1. La desactivación del catalizador se atribuye generalmente a las siguientes causas:
2. Envenenamiento: consiste en la absorción intensa de sustancias extrañas a la reacción que están presentes como impurezas en los reactivos y bloquean los sitios de sólido generalmente el envenenamiento anula el catalizador y debe renovarse.
3. Ensuciamiento: se debe al depósito de sustancias ajenas a la reacción que bloquean los centros activos.
4. Envejecimiento: es originado por la disminución de la porosidad y superficie específica a causa de la recristalización o fusión mutua (sinterizado). Esto ocurre principalmente por las altas temperaturas de funcionamiento²⁷.

²⁵ TASCÓN, J. and TEJUCA, L. Catalytic activity of perovskite type lanthanum metal oxides, LaMeO₃. En : Chemicals Letters. **Ciudad**. Vol. 40, No. 10 (Oct. 1980); p. 369.

²⁶ CIFUENTES, Op. cit., p. 62.

²⁷ TASCÓN, Op.cit., p. 370.

1.3 ADSORCIÓN

Existe cierta compatibilidad entre catalizador, reactivos y productos, para que el fenómeno catalítico ocurra, es necesario una interacción química entre el catalizador y el sistema reactivos - productos. Esta interacción no debe modificar la naturaleza química del catalizador a excepción de su superficie, este requerimiento lleva al concepto de adsorción²⁸.

“De forma general se puede definir la adsorción como un fenómeno superficial que implica a un adsorbato y un adsorbente debido a la aparición de fuerzas de interacción entre ambos”²⁹, La adsorción de moléculas de una fase fluida (gas ó líquido) en la superficie de un sólido está estrechamente ligada a la catálisis heterogénea.

1.3.1 Características de la adsorción.

Todos los sólidos tienen la propiedad de fijar (adsorber) en su superficie las moléculas, átomos ó iones que se encuentran a su alrededor. Si las fuerzas enlazantes son de la magnitud de las fuerzas de Van der Waals la adsorción se designa como adsorción física ó fisisorción y sirve para la determinación del área total de la partícula y contribuye la base para estimar el volumen, tamaño medio y distribución del tamaño de los poros. En este caso no existe rearrreglo electrónico en el sistema y solo las fuerzas de atracción electrostáticas o atracciones bipolares son puestas en juego, este tipo de interacción ocurre sin modificación alguna de la molécula³⁰.

Si se combinan con fuerzas enlazantes comparables a aquellas que caracterizan la formación de compuestos químicos se denominan adsorción química o quimisorción que es un método que permite medir el área catalítica¹¹, presentando las siguientes características:

- ? Hay especificidad, solo algunos sitios superficiales adsorben ciertas moléculas
- ? Hay una interacción de los estados electrónicos del adsorbato y del adsorbente, lo que se traduce en la formación de un verdadero enlace químico.

²⁸ CIFUENTES, Op.cit., p.66.

²⁹ MORENO, S. Recuperación de Aguas residuales empleando sólidos Microporosos del tipo Zeolita y Arcilla Pilarizada. [en línea]. [Bogotá]. [citado jun. 2003]. Disponible en internet : <URL:<http://www.icp.csic.es/cyted/Monografias/Monografias2001/B2-241.html>>

³⁰ CARBERY, Op.cit., p. 130.

? Como consecuencia de la reacción química superficial (rompimiento y formación de enlace) se desprende una cantidad elevada de calor.

? La quimisorción requiere del suministro de una cierta cantidad de energía para iniciar el proceso (energía de activación).

En la quimisorción los nuevos enlaces formados en la superficie metálica son siempre en alguna medida polares debido a la diferencia de electronegatividad entre los átomos lo que produce un cambio en el número de electrones de conducción en el sólido, lo que puede ser puesto en evidencia a través de medidas de conductividad eléctrica, en la fisisorción no ocurren tales cambios³¹.

1.4 PROCESO SOL GEL

Existen muchas definiciones acerca del proceso sol-gel. Dislich³² considera que:

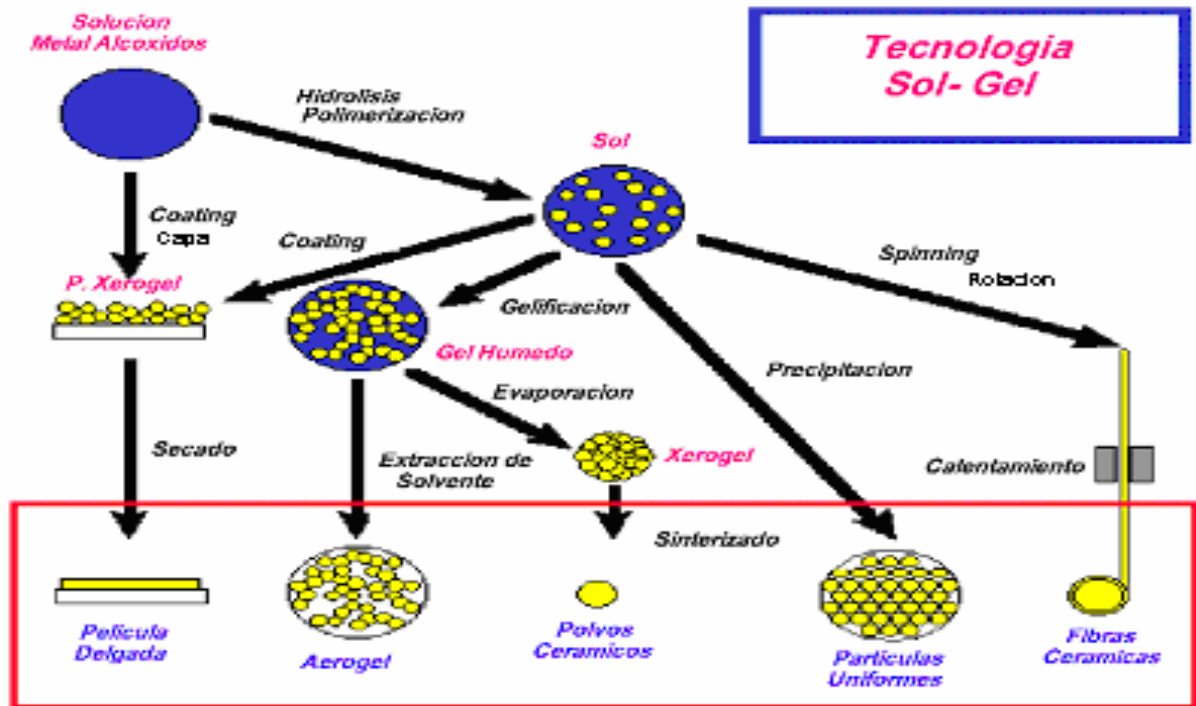
El proceso sol-gel está diseñado para fabricar una serie de óxidos multicomponentes con un nivel atómico de homogeneidad. Esta definición no incluye los coprecipitados coloidales de hidróxidos y oxihidratos, ya que involucran una alta homogeneidad solo a elevadas temperaturas. En efecto el término "sol-gel" está restringido a los geles obtenidos o sintetizados a partir de alcóxidos. El proceso sol-gel no incluye otro tipo de componentes como los nitruros y sulfuros que han sido usados recientemente en la síntesis de materiales híbridos órgano-inorgánicos.

El proceso sol gel es una solución versátil para la fabricación de materiales cerámicos y vítreos generalmente el proceso sol gel involucra la transición de un sistema líquido "sol" principalmente coloidal en un sólido "gel". Aplicando el proceso sol gel, es posible fabricar una amplia variedad de cuerpos cerámicos como polvos, películas delgadas, fibras cerámicas, membranas inorgánicas con microporos, monolitos y lentes o aerogeles sumamente porosos. Los materiales de partida usados en la preparación del sol son las sales metálicas, los alcóxidos y las mezclas entre sales metálicas y alcóxidos. En un proceso sol gel típico, como se observa en la figura 1. el precursor se somete a una serie de hidrólisis y reacciones de polimerización para formar una suspensión coloidal o un sol.

³¹ CIFUENTES, Op.cit., p. 70.

³² KLEIN, L. Sol gel optics: processing and application. New Jersey : Kluwer Academic Publishers, 1994. p. 20.

Figura 1. Diagrama General del Proceso Sol Gel con sus Diferentes Productos



Fuente: KLEIN, L. Sol gel optics: processing and application. p. 23.

La síntesis de materiales cerámicos y vítreos por sol gel se lleva a cabo mezclando por vía líquida sus distintos constituyentes hasta obtener una disolución homogénea a nivel molecular. Este es un proceso que en los últimos años ha ganado mucha importancia debido a que promueve la formación de una variedad de redes inorgánicas a partir de sales o metal alcoxidos que constituyen los precursores monómeros de partida. Seguidamente se somete a un proceso de polimerización y gelificación y el gel resultante se transforma después en óxidos inorgánicos mediante un tratamiento térmico controlado, durante el cual tiene lugar la eliminación de los componentes volátiles, al mismo tiempo que se produce la densificación del material.

La importante innovación que aporta este procedimiento es la de poder preparar, a temperaturas relativamente bajas, materiales muy puros de un alto grado de homogeneidad que no siempre pueden conseguirse por los métodos tradicionales bien porque requieren temperaturas de fusión difícilmente alcanzables, o bien porque cristalicen o presenten fenómenos de inmiscibilidad. El producto puede obtenerse en forma monolítica o en forma de polvo fino con una elevada superficie específica y por lo tanto de una gran reactividad química.

La transformación del hidrosol en gel se lleva a cabo por un proceso de estabilización o gelificación que se inicia con un fuerte aumento de la viscosidad y que finalmente conduce a una coagulación con la formación de un material rígido altamente poroso, dando lugar después a un retículo tridimensional. Como en todos los procesos de este tipo la estabilidad del coloide depende de una serie de factores como el pH, la naturaleza de los electrolitos presentes, el tamaño de las partículas, la temperatura y el tiempo de gelificación que pueden influirse mutuamente. La transformación final de un material cerámico se logra sometiendo el gel ya densificado a un calentamiento hasta temperaturas por lo general superiores a 800 °C. A lo largo de este tratamiento térmico se va a ir eliminando el agua que contiene el gel en elevada proporción y se va a ir produciendo una progresiva densificación del mismo.

La mayor parte del agua libre retenida entre sus poros se desprende a temperaturas inferiores a 110 °C; la que se halla adsorbida superficialmente requiere un calentamiento por encima de los 150 °C, y finalmente el agua reticular fijada a la estructura en forma de grupos OH no se llega a perder totalmente ni a temperaturas muy elevadas además de esta deshidratación escalonada se va a producir en esta etapa la eliminación de otros componentes mas o menos volátiles resultantes de la descomposición de algunas de las sales incorporadas a la mezcla. La pérdida de estos componentes va acompañada de una disminución de la porosidad y por lo tanto de la superficie específica ya que parte de los poros más pequeños se cierran y parte se rompen formando otros de mayor tamaño.

1.5 CINÉTICA DE REACCIÓN

La cinética es el área de la química que estudia la velocidad o rapidez con que ocurren las reacciones químicas. Drogue⁴ afirma que: en las reacciones catalíticas heterogéneas los reactivos deben adsorberse en la superficie del sólido que actúa como catalizador, reaccionar sobre este y el producto debe desorberse al medio de reacción³³. Cualquier reacción que tome lugar en una superficie comprende cinco pasos consecutivos:

- ? Difusión de reactivos a la superficie.
- ? Adsorción de los reactivos.
- ? Reacción en superficie.
- ? Desorción de los productos.
- ? Difusión de productos hacia la fase fluida.

³³ DROGUETT, Op.cit., p. 41.

Los pasos 1 y 5 son rápidos por lo tanto cualquiera de los pasos 2,3 o 4 puede ser el paso limitante en cualquier reacción heterogénea. Langmuir asumió que: “el paso 3 de la reacción en superficie es el paso lento del proceso, por lo cual se utiliza la isoterma de Langmuir para estimar la concentración de especies adsorbidas”³⁴.

En la determinación de parámetros cinéticos en una reacción catalizada es importante definir los términos:

1.5.1 Orden de reacción. La determinación del orden de reacción respecto a reactivos y productos es esencial para el establecimiento del mecanismo de la reacción cuyo conocimiento es indispensable para optimizar el catalizador. El orden de reacción se utiliza para el diseño de reactores, tamaño y forma del lecho catalítico, etc.

1.5.2 Energía de activación. Es la energía mínima que debe proporcionar una colisión para que se produzca la reacción, la fuente de la energía de activación es la energía cinética de las partículas en movimiento. La mayoría de los impactos proporcionan menos que este mínimo, por lo que no prosperan y las partículas originales rebotan. Solo las colisiones violentas entre partículas, de las cuales una ó ambas se mueven con velocidad desusada, son suficientemente energéticas como para permitir la reacción. En general una reacción química requiere colisiones de energía suficiente (energía de activación) y de orientación apropiada. “Existe una energía de activación para casi toda reacción que implica ruptura de enlaces, incluso para reacciones exotérmicas, en las que la formación de enlaces libera más energía que la consumida en la ruptura”³⁵. “La energía de activación da información acerca de cómo la temperatura afecta la velocidad de la reacción”³⁶.

1.5.3 Velocidad de reacción.

La velocidad de una reacción depende de la composición de las sustancias reaccionantes así como también de una serie de otros factores. Entre ellos destacan, su forma física, del nivel de mezcla de los reactivos, del tamaño y concentración de los reactivos, de la temperatura, de la presión, de las concentraciones de los reactivos, de sustancias que afecten la reacción sin ser ellas un reactivo o producto (catalizadores) y de algunas condiciones especiales propias del sistema

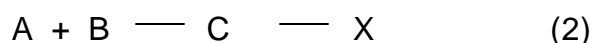
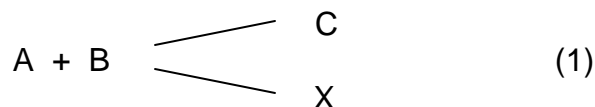
³⁴ CIFUENTES, Op.cit., p. 71.

³⁵ MORRISON, T. y BOYD, R. Química orgánica. Massachusetts : Addison Wesley Iberoamericana, 1987.

³⁶ CIFUENTES, Op.cit., p. 71.

como pueden ser la radiación de luz visible, UV, RX, neutrones u otras³⁷.

El tipo de reacciones que más comúnmente se encuentran se ajustan a los esquemas siguientes:



En el primer caso se forma un producto deseado C pero al mismo tiempo los mismos reactivos por un camino paralelo producen la especie X, que puede ser no deseable. Este tipo de reacción se denomina de reacciones paralelas. En el segundo caso el producto X se obtiene por una reacción consecutiva del producto C. Este tipo de reacción se denomina comúnmente reacción consecutiva. Para cualquiera de los dos casos es necesario conocer los parámetros cinéticos que rigen cada reacción; por ejemplo en ciertos casos el producto X puede permanecer en la superficie convirtiéndose en un veneno para el catalizador.

En la cinética de las reacciones heterogéneas se asume que el paso limitante en la mayoría de estas reacciones es la reacción en superficie, por lo que el conocimiento de la concentración de reactivo adsorbido en la superficie es un dato indispensable para cualquier expresión cinética, en donde la isoterma de Langmuir proporciona tal información³⁸.

1.6 ISOTERMA DE LANGMUIR

Numerosas funciones han sido propuestas para representar las isotermas de adsorción observadas experimentalmente siendo una de las más sencillas la propuesta por Langmuir. En el modelo de Langmuir se supone que la adsorción se produce hasta que una monocapa de moléculas de adsorbato cubra totalmente la superficie del adsorbente; una vez cubierto el adsorbente por la monocapa de adsorbato la adsorción termina. La cantidad de material adsorbido en un sistema depende de la temperatura y la presión o la concentración del adsorbato. Si la temperatura se mantiene constante, el grado de adsorción puede estudiarse como función de la concentración y generar así lo que se conoce como isoterma de adsorción.

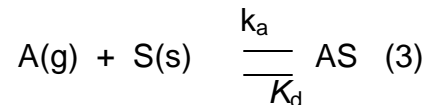
³⁷ Ibid., p. 73.

³⁸ Ibid., p. 74.

En 1916, Langmuir desarrolló un modelo simple para tratar de predecir el grado de adsorción de un gas sobre una superficie como función de la presión del fluido. En este modelo se supone que:

- ? El adsorbato forma una capa monomolecular sobre la superficie.
- ? Todos los sitios de la superficie son equivalentes.
- ? No hay interacción entre las partículas adsorbidas.
- ? Las moléculas adsorbidas no tienen movimiento sobre la superficie.

En el modelo de Langmuir se propone el siguiente esquema dinámico para representar la adsorción:



Donde A simboliza al adsorbato gaseoso, S al adsorbente sólido, y AS al complejo adsorbente adsorbato. Los procesos de adsorción y desorción están caracterizados por el valor de las constantes de rapidez K_a y K_d respectivamente. Si se define la variable θ como la fracción de la superficie cubierta, o grado de recubrimiento y se asume que la rapidez de adsorción $(d\theta/dt)_a$ es proporcional a la presión del gas y a la fracción descubierta de la superficie se tiene:

$$[d\theta/dt]_a = K_a C (1-\theta) \quad (4)$$

Durante la desorción la rapidez del proceso $(d\theta/dt)_d$ debe ser entonces proporcional al grado de recubrimiento de la superficie:

$$[d\theta/dt]_d = K_d \theta \quad (5)$$

En el equilibrio la rapidez de ambos procesos se iguala $(d\theta/dt)_a = (d\theta/dt)_d$ de donde resulta:

$$\theta = \frac{KC}{1+KC} \quad (6)$$

y la constante K determina el estado de equilibrio a una presión dada. Esta relación da lugar a la isoterma de Langmuir.

“Para el estudio del fenómeno de adsorción a nivel de laboratorio se han desarrollado métodos diversos entre los que se encuentran los métodos de flujo, la desorción súbita, la gravimetría y los métodos con trazadores radiactivos”³⁹.

³⁹ BARROW, Gordon. Química física. Barcelona : Reverté. S.A., 1964. p. 420.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS SISTEMAS M – SiO₂ (M= Fe₂O₃, NiO)

“Los sistemas Fe₂O₃ - SiO₂ y NiO – SiO₂ se prepararon por el método Sol-Gel reportado por Piccaluga y colaboradores”⁴⁰.

Para la síntesis del sistema NiO – SiO₂ se utilizó la relación estequiometrica TEOS/ EtOH/agua: 1/4/11, a partir de los precursores: Tetraetóxido de silicio 98% (TEOS) Acros Organics, Nitrato de níquel hexahidratado (NiO(NO₃)₂. 6H₂O 98%) Merck, Etanol (C₂H₅OH 96%), Ácido nítrico (HNO₃ 63%), Agua.

Para el caso del Fe₂O₃- SiO₂ la relación TEOS/EtOH/agua: 1/3.85/10.6, utilizando los precursores Tetraetóxido de silicio 98% (TEOS) Acros Organics, Etanol (C₂H₅OH 96%), Nitrato de hierro nonahidratado (Fe₂O₃ (NO₃)₃.9 H₂O 98%), SIGMA, Agua. Todas las mezclas se trabajaron a pH =1, el tratamiento térmico en rampas de temperatura se llevo a cabo en una mufla Lindberg/BlueM Yokogawa UP150, con rango de temperaturas entre 18 °C y 1100 °C.

Los sistemas M-SiO₂ (M = Fe₂O₃, NiO) obtenidos por la técnica Sol-Gel, se caracterizaron por Difracción de Rayos X en el equipo Rigaku DMAX III con geometría tipo Bragg-Brentano y con radiación de CuK α , en un barrido 2 θ de la Universidad Industrial de Santander; se determinaron las constantes de red utilizando el programa Dicvol 91 y por Espectroscopia Infrarroja en el equipo Perkin Elmer FT IR 4000-200 cm⁻¹ de la Universidad del Valle, método de dispersión en pastilla de KBr.

2.2 EVALUACIÓN CATALÍTICA DE LOS SISTEMAS M – SiO₂ (M = Fe₂O₃, NiO) MEDIANTE LA REACCIÓN DE OXIDACIÓN DE ETANOL CON DICROMATO DE POTASIO EMPLEANDO LA TÉCNICA DE ESPECTROSCOPIA VISIBLE.

La evaluación de la actividad catalítica de Fe₂O₃- SiO₂ y NiO – SiO₂ , se realizo llevando a cabo un seguimiento de la reacción de oxidación de Etanol a Ácido Acético por espectroscopia visible de acuerdo a lo reportado por Richter⁴¹ y Chabanel⁴², en un espectrofotómetro Perkin Elmer Lamda 11. Inicialmente se

⁴⁰ PICCALUGA, Op.cit., p. 7

⁴¹ RICHTER, L.; BADAR, S. and BRODSKY, M. Ultraviolet, X-ray photoelectron and electron energy loss spectroscopy studies on LaCo₃ and oxygen chemisorbed on LaCo₃. *In* : Physical Review. New York. (apr. 1980); p. 129.

⁴² CHABANEL, M., GRESSIER, P. “Liaison chimique et spectroscopie”. Paris : Group Bordeaux, 1991. p. 167.

procedió a determinar la longitud de onda de Absorbancia máxima a una longitud de onda comprendida entre 320 – 900nm, se utilizó como blanco HCL 3,6 M y como muestra una solución de $K_2Cr_2O_7$ al 5% en HCL 3.6M. Se realizó una curva de calibración con una serie de patrones preparados a partir de una solución de $K_2Cr_2O_7$ 4×10^{-3} M aforadas con HCl 3.6 M, de concentraciones: $1,2 \cdot 10^{-3}$; $8 \cdot 10^{-4}$; $6 \cdot 10^{-4}$; $3,2 \cdot 10^{-4}$ y $1,6 \cdot 10^{-4}$ M.

La mezcla de reacción se preparó con la solución de $K_2Cr_2O_7$ 4×10^{-3} M en agua, se mantuvo en agitación magnética y baño de agua termostataado a 25 °C, se agregó Etanol y se realizó cada seguimiento cinético durante una hora, tomando muestras cada diez minutos. De igual manera se llevo a cabo el seguimiento cinético con 0.2 g de cada uno de los sistemas NiO-SiO₂ y Fe₂O₃-SiO₂ a 25 °C y 50°C, los cuales se separaron de la mezcla de reacción por filtración utilizando embudos Gosh.

A partir de los datos experimentales se elaboró una grafica de absorbancia en función de la concentración, correspondiente a la ley de Lambert-Beer:

$$A = Ebc \quad (7)$$

donde:

A: Absorbancia

E: Absortividad Molar (L / mol . cm).

b: Tamaño de la Celda de Muestra (1cm).

c: Concentración (mol / L).

Con base en los datos obtenidos por tres réplicas se calcularon los valores promedio, desviaciones estándar y covarianza utilizando Microsoft Excel software Windows 98 y para la elaboración de las gráficas el programa Microcal Origin 6.0.

2.3 EVALUACIÓN DE LOS SISTEMAS M – SiO₂ (M = Fe₂O₃, NiO) COMO ADSORBENTES MEDIANTE LA ISOTERMA DE LANGMUIR

Para la elaboración de las isotermas de Adsorción y cálculo del área de adsorción se procedió según lo reportado por Tubert y Talanquer⁴³, comparando la concentración del soluto antes y después de llegar al equilibrio con el adsorbente. Estas concentraciones se determinaron por Volumetría.

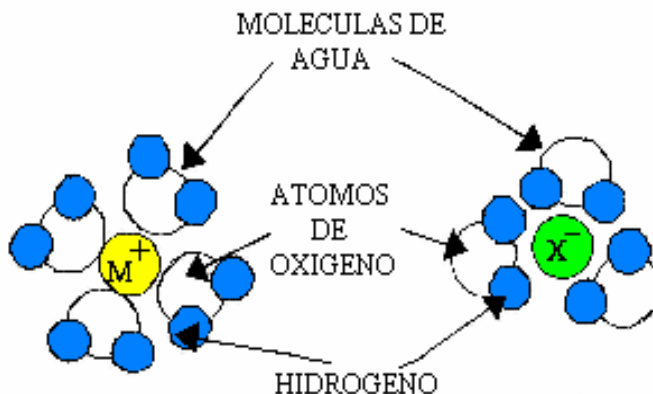
⁴³ TUBERT, I. y TALANQUER, V. Sobre adsorción. En : Educación química: Para saber, experimentar y simular. México D.F. Vol. 8, No. 4 (Ago. 1997); p. 1097.

3. ANÁLISIS DE RESULTADOS

El método para la obtención de los sistemas NiO-SiO₂ y Fe₂O₃-SiO₂ por Sol-Gel resultó un sencillo proceso de síntesis en el cual controlando factores como pH y temperatura permiten que esta técnica sea una de las más completas para la fabricación de polvos cerámicos y en general de un elevado número de compuestos inorgánicos químicamente puros, de alta homogeneidad, porosidad controlada, mayor área específica y estabilidad del metal soportado a diferencia de otros procesos como reacción del estado sólido, precipitación química, métodos de impregnación, los cuales necesitan altas temperaturas, metodologías complejas y no permiten obtener compuestos de iguales características como las proporcionadas por el método Sol-Gel. El rendimiento de la reacción fue de 85,6% en la síntesis del sistema Fe₂O₃-SiO₂ y 89,1% para el sistema NiO-SiO₂. Por consiguiente esta metodología puede ser utilizada inicialmente a nivel de laboratorio por su sencillez, versatilidad, facilidad en consecución de equipos y manipulación de reactivos para llevar a cabo síntesis de nuevos materiales con resultados satisfactorios y posterior aplicación a nivel industrial.

En la síntesis de los sistemas NiO-SiO₂ y Fe₂O₃-SiO₂ por el método Sol-Gel, se emplearon sales metálicas como precursores Nitrato de Níquel Hexahidratado (Ni(NO₃)₂ · 6H₂O) y Nitrato de Hierro Nonahidratado (Fe₂O₃(NO₃)₃ · 9H₂O), estas sales son disueltas en agua, la sal metálica designada como MX (M = NiO, Fe₂O₃) se disocia en dos iones que se dispersan en la solución, los aniones (carga negativa) balancean las cargas positivas de los átomos metálicos como se observa en la figura 2.

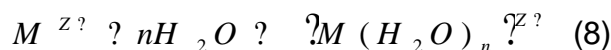
Figura 2. Solvatación de un cation M⁺ y un anión X⁻.



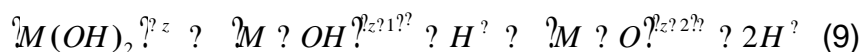
Los cationes y los aniones poseerán una carga absoluta formal z. Estos aniones son en algunas ocasiones considerados como impurezas; estos son eliminados sistemáticamente para producir óxidos cerámicos; de

esta manera estos son considerados como un invaluable canal para las transformaciones químicas que se desarrollan en la solución⁴⁴.

Los soles que se forman por la mezcla de las sales inorgánicas: NiO(NO₃)₂ · 6H₂O y Fe₂O₃(NO₃)₃ · 9H₂O en agua y el precursor de Silicio, Tetraetóxido de Silicio (TEOS) en etanol a pH = 1, impide la precipitación, a este primer paso se lo conoce como Hidrólisis del gel. Cuando se disuelve la sal inorgánica en agua pura, los cationes metálicos M^{z+} (M = Fe₂O₃, NiO) se solvatan con moléculas de agua, rodeándose de una esfera de hidratación:



En los metales de transición como Hierro y Níquel, la transferencia de carga se produce entre los orbitales de la molécula de agua y los orbitales d vacíos del metal de transición, esto hace que el hidrogeno quede parcialmente cargado positivamente haciéndose mas ácida la molécula de agua. Dependiendo de la acidez del agua, y de la magnitud de la transferencia de carga, se produce el siguiente equilibrio que se define como hidrólisis:



En esta ecuación se definen los tres tipos de ligandos presentes en medio acuoso (no-complejante):

M – (OH₂) ligando acuo
M – OH ligando hidroxio
M = O ligando oxo

Los reportes de Chabanel⁴⁵, McCarthy⁴⁶ y Pierre⁴⁷ afirman que cualquier precursor inorgánico en agua puede expresarse como: [M_NH_{2N-h}]^{(z-h)+}, donde N es el

⁴⁴ KLEIN, Op.cit., p. 34.

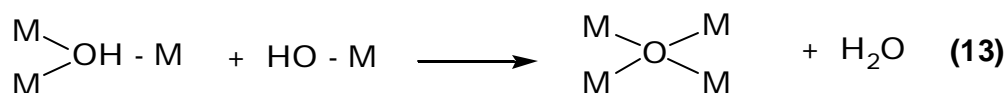
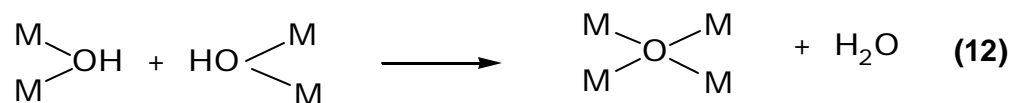
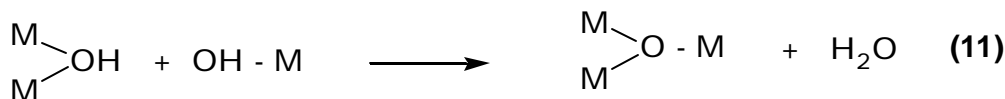
⁴⁵ CHABANEL, Op.cit., p. 167.

⁴⁶ McCARTHY, G. and ROY, R. Study of gels and glasses. En : Journal of America Ceramic. New York. Vol. 6, No. 74 (March. 1971); p. 413.

⁴⁷ PIERRE, A. Introduction to sol gel processing. Boston : Kluwer Academic Publishers, 1998. p. 625.

numero de coordinación de moléculas de agua sobre el catión M, y h se define como radio molar de hidrólisis”.

Las reacciones de condensación se producen por la formación de puentes hidroxilo (M-OH-M) o puente oxo (M-O-M). Por definición en estas reacciones se libera una molécula pequeña, en este caso agua (precursor inorgánico); en los precursores inorgánicos el metal (Fe_2O_3 , NiO) se encuentra en forma de acuohidroxo complejo $[\text{M}_n\text{H}_{2n-h}]^{(z-h)+}$, la condensación tiene lugar normalmente por el proceso de sustitución nucleofílica, donde las especies M-OH actúan como nucleófilos y las moléculas de agua como grupos salientes:



A través de los modelos de carga puede demostrarse que los precursores eléctricamente cargados, no pueden condensar indefinidamente y alcanzar así una fase sólida. En realidad, la policondensación se limita en estos casos a la formación de oligómeros (policationes), debido a que los grupos OH de las especies catiónicas que se van formando pierden su carácter nucleofílico deteniéndose la condensación en una fase determinada, dependiente de las condiciones experimentales adoptadas, y en particular del pH del medio como lo reportan Villegas⁴⁸ y Yamane⁴⁹.

⁴⁸ VILLEGAS, M. y DURAN, A. Non crystalline solids. [en línea]. [New York]. Junio 2002. [citado ene. 2004]. Disponible en internet : <URL : <http://www.elsevier.nl/inca/publications/s tor e/5/0 2/5/7 /0/9/>>

⁴⁹ YAMANE, M. y KOJIMA, J. Of Non -Crystalline Solids. New York. Vol. 1 No. 1 (Octubre 1981). p. 181.

Las reacciones de condensación y policondensación siguen produciéndose, y el precursor evoluciona con el tiempo hasta convertirse en un gel que se define como una red tridimensional con una microestructura de escala coloidal, formada por una interconexión de una estructura sólida continua junto a una fase líquida continua. El momento en el cual se forma el gel se llama punto de gelificación. El sistema $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ comienza a gelificar al segundo día de la preparación del sol, presentando un color amarillo característico de la sal de la que proviene, mientras el sistema NiO-SiO_2 inicia la gelificación después de 24 horas de preparación del sol, el gel obtenido es de color verde característico de la sal de Níquel utilizada.

El envejecimiento del gel consiste en mantenerlo por un periodo de tiempo en el líquido que lo envuelve, en el caso de el sistema $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ termina a los nueve días y el sistema NiO-SiO_2 al segundo día. “Las reacciones de policondensación y la formación de enlaces no se detienen en el punto de gelificación continúan produciéndose si el gel se mantiene en digestión”⁵⁰.

Durante el secado el líquido que se encuentra en la estructura de poros del gel es eliminado. La evaporación de este líquido a presión ambiente, conduce a los xerogeles, en el caso del sistema $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ comienza de 30°C a 90°C durante 24 Horas seguido a 150 °C por 24 horas más, y el sistema NiO-SiO_2 el secado es a 90°C durante un día; “así aumenta la presión capilar dentro de los poros y provoca la reducción de la estructura del gel”⁵¹.

Por calentamiento en crisol de platino y en rampas de temperatura controlada, se produce la eliminación de los grupos OH evitando la reactividad latente del material, limitando la evolución del sólido a través de nuevas condensaciones y por tanto estabilizándolos. Los geles cristalizan después de someterlos a calcinación, durante este proceso se produce una pérdida de superficie específica por sinterización, llevando finalmente a la obtención de los polvos cerámicos de los sistemas $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ y NiO-SiO_2 .

3.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS SISTEMAS $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ Y NiO-SiO_2 EMPLEANDO LA TÉCNICA DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X

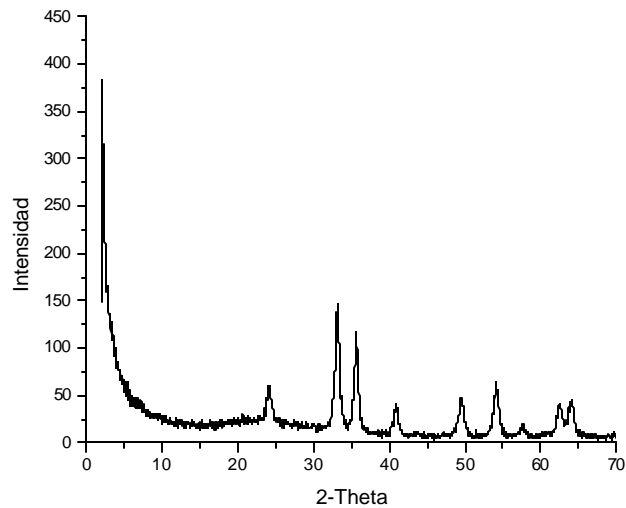
Se caracterizaron los polvos cerámicos obtenidos de los sistemas $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ y NiO-SiO_2 , empleando la técnica de Difracción de rayos X (DR-X), mediante tres repeticiones, en un equipo Rigaku D/Max (III) con geometría tipo Bragg-Brentano y con radiación de $\text{CuK}\alpha$, en un barrido 2 θ .

⁵⁰ SEYFERT, D. and WISEMAN, G. Ultrastructure processing of ceramics, glasses and composites. New York : Columbus, 1984. p. 95.

⁵¹ PIERRE, Op.cit., p. 626.

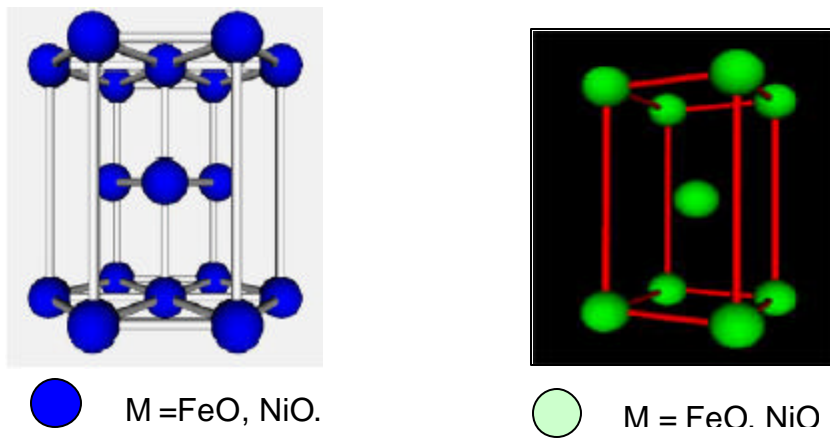
La identificación cualitativa de las fases presentes en los sistemas $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ y NiO-SiO_2 , se realizó mediante comparación de las reflexiones del perfil observado con las reflexiones de los perfiles de difracción reportados en la base de datos Powder Diffraction File (PDF-2) del International Center for Diffraction Data (ICDD), utilizando el software respectivo. En el proceso de identificación se aplicó el método de Hanawalt.

Figura 3. Difractograma de sistema $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$



En la figura 3. se observa la fase cristalina presente en el sistema $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ correspondiente a la Hematita (Fe_2O_3), las bandas anchas indican la presencia de material amorfo debido a la matriz vítrea. De acuerdo con las constantes de red calculadas en el programa DICVOL 91 se encontró una estructura Tetragonal para el Oxido de Hierro (Fe_2O_3).

Figura 4. Sistemas hexagonal y tetragonal



Cuadro 2. Constantes de red del sistema $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$

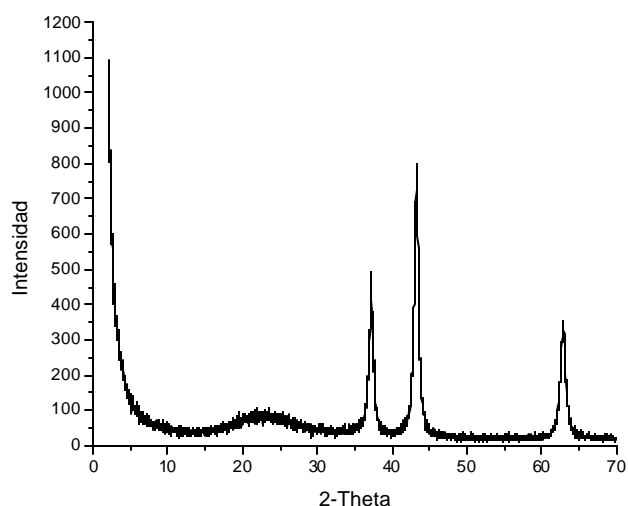
Constantes de Red Estructura Tetragonal	Desviación Estándar
A = 6,929	0,025
C = 2,705	0,002

El cambio de estructura cristalina en la hematita se atribuye al tratamiento térmico en corriente de aire en la etapa de estabilización y densificación, la cual comienza a una temperatura de 150 °C incrementando hasta 500 °C en rangos de 50 °C cada 30 minutos y finalizando con rangos de 100 °C hasta llegar a 900 °C², el enfriamiento brusco de la muestra a temperatura ambiente permite la formación de la estructura cristalina tetragonal un polimorfo de la hematita diferente a la estructura hexagonal teórica según lo reportan Martínez⁵² y Aguilar⁵³.

⁵² MARTÍNEZ, Lorenzo. Acero. México : Fondo de Cultura Económica S.A., 1997. p. 33.

⁵³ AGUILAR, Guillermo. El hombre y los materiales. México : Fondo de Cultura Económica S.A., 1997. p. 45.

Figura 5. Difractograma del sistema NiO-SiO₂



En la figura 5 se indica la fase cristalina presente en el sistema NiO – SiO₂ correspondiente al Oxido de Níquel (NiO), las bandas anchas indican la presencia de material amorfo propio del SiO₂, las constantes de red calculadas en el programa DICVOL 91 dan como resultado una estructura Tetragonal para el Oxido de Níquel.

Cuadro 3. Constantes de red del sistema NiO – SiO₂

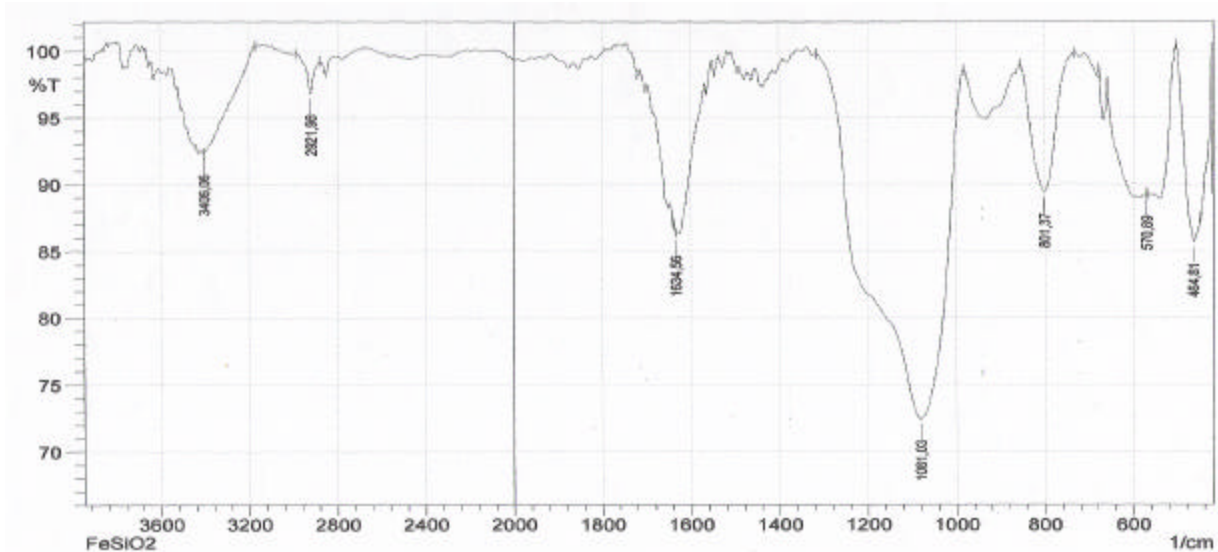
Constantes de Red Estructura Tetragonal	Desviación Estándar
A = 2,962	0,001
C = 4,183	0,005

Durante la estabilización y densificación el tratamiento térmico realizado va desde los 90°C hasta 220°C en un lapso de 6 horas, seguido en rampa a 500°C durante una hora. De acuerdo con las constantes de red obtenidas experimentalmente la estructura obtenida es tetragonal; el cambio de estructura cristalina se atribuye al tratamiento térmico en corriente de aire, el enfriamiento brusco de la muestra a temperatura ambiente, detiene la transformación hacia la estructura hexagonal reportada del Oxido de Níquel, formándose, un polimorfo del Oxido. “Casos similares en el cambio de estructura cristalina y obtención de nuevos polimorfos se reportan para el oxido de tungsteno, el oxido de titanio y el oxido de zirconio,

obtenidos por Sol-Gel los cuales presentan interesantes propiedades eléctricas, magnéticas, ópticas y catalíticas⁵⁴.

3.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS SISTEMAS $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ y NiO-SiO_2 EMPLEANDO LA TÉCNICA DE ESPECTROSCOPIA INFRARROJA.

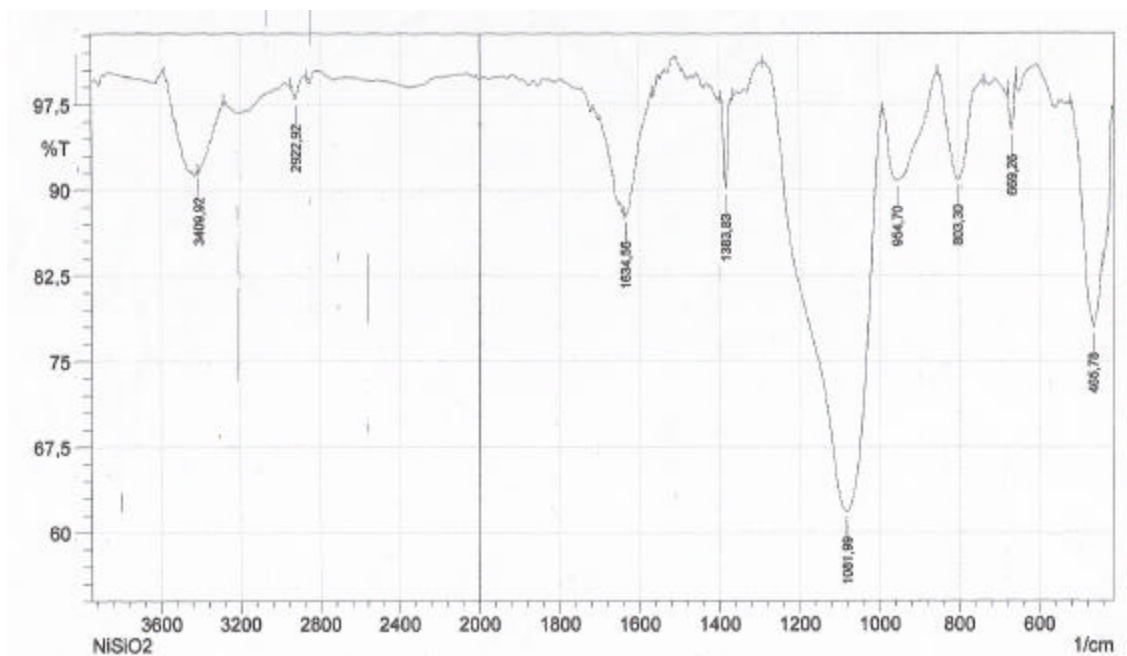
Figura 6. Espectro Infrarrojo del sistema $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$



En la figura 6 se observa el espectro IR del sistema $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ presentando una banda a $3406,06 \text{ cm}^{-1}$ correspondiente a la vibración de tensión O-H, la banda a $2921,96 \text{ cm}^{-1}$ corresponde al enlace Si-H. La banda a $1634,56 \text{ cm}^{-1}$, corresponde a la flexión de las moléculas de H_2O fijadas por adsorción que obran reciprocamente con el grupo silanol (Si-OH), la banda a $1081,03 \text{ cm}^{-1}$ corresponde a una vibración de tensión asimétrica y la banda a $801,37 \text{ cm}^{-1}$ es una vibración de tensión simétrica, ambas se deben al enlace Si-O-Si, la banda a $570,89 \text{ cm}^{-1}$ corresponde al enlace Fe-O y una ultima banda a $464,81 \text{ cm}^{-1}$ se debe al enlace O-Si-O. Una banda a 960 cm^{-1} correspondiente al enlace Si-OH presenta intensidad menor comparada con la del sistema NiO-SiO_2 debido al tratamiento térmico de este sistema.

⁵⁴ KLEIN, Op.cit., p. 295

Figura 7. Espectro Infrarrojo del sistema NiO – SiO₂



Como se observa en la figura 7. el sistema NiO-SiO₂ presenta bandas similares al sistema Fe₂O₃ – SiO₂ en la region de 3600 a 2800 cm⁻¹ correspondientes a la vibración de tensión de los enlaces O-H (3409,92 cm⁻¹) y Si –H (2922,92 cm⁻¹), la banda a 1634,56 cm⁻¹, corresponde a la flexión de las moléculas de H₂O fijadas por adsorción que obran recíprocamente con el grupo silanol (Si-OH), la banda en 1383,83 cm⁻¹ debida a KNO₃ formado por la reacción entre los iones NO₃⁻ presentes en la muestra a causa del tratamiento térmico hasta solo 500°C y el KBr usado para preparar las pastillas; la banda a 1081,99 cm⁻¹ corresponde a una vibración de tensión asimétrica y la banda a 803,30 cm⁻¹ es una vibración de tensión simétrica, ambas se deben al enlace Si-O-Si, la banda a 954,70 cm⁻¹ corresponde al enlace Si-OH, en 669,26 cm⁻¹ una banda que corresponde al enlace NiO-O y una ultima banda a 465,78 cm⁻¹ se debe al enlace O-Si-O.

La espectroscopia Infrarroja complementa el análisis realizado por DRX ya que permite observar los enlaces presentes en los sistemas Fe₂O₃ – SiO₂ y NiO-SiO₂, así con estos dos métodos de análisis se comprueba que no hay interacción entre el soporte (SiO₂) y los Óxidos metálicos formados (Fe₂O₃ y NiO). Lo anterior se comprueba ya que en los espectros de los dos sistemas no se presentan las bandas características del enlace Si-O-M (M = Fe₂O₃, NiO) entre 680 y 900 cm⁻¹.

Cuadro 4. Regiones espectrales teóricas y experimentales de los sistemas NiO-SiO₂ y Fe₂O₃-SiO₂ en el Infrarrojo

Enlace que causa la absorción.	Región espectral Número de onda, (cm ⁻¹)*	Región espectral Número de onda, (cm ⁻¹) Fe ₂ O ₃ -SiO ₂	Región espectral Número de onda, (cm ⁻¹) NiO-SiO ₂
Si-O-M	680	No se observa	No se observa
	900	No se observa	No se observa
Tensión O-H	3750-3000	3406,06	3409,92
Si-H	3000-2700	2921,96	2922,92
Si-OH	1640	1634,56	1634,56
Si-O-Si (asimétrica)	1075	1081,03	1081,99
Si-O-Si (simétrica)	795	801,37	803,30
Fe ₂ O ₃ -O	500-700	570,89	-----
NiO-O	500-700	-----	669,26
O-Si-O	460	464,81	465,78
KNO ₃	1380	No se observa	1383,53

* Reportes de: KLEIN, Luisa. Sol gel optics: processing and application ; PICCALUGA, A. Sol-Gel preparation and characterization of metal – silica and metal oxide - silica nanocomposites y SHERYL, E.; SHELDON, K. y ZACHARIAH, M. Phase segregation in binary SiO₂/TiO₂ and SiO₂ /Fe₂O₃ nanoparticle aerosols formed in a premixed flame.

Como se observa en la tabla 4 los desplazamientos de las bandas se deben al método de preparación escogido para la síntesis y “principalmente al movimiento de tensión simétrico de los oxígenos en el enlace Si-O-Si presente en la estructura tetraédrica del SiO₂”⁵⁵.

⁵⁵ Ibid., p. 303.

4. EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD CATALITICA DE LOS SISTEMAS Fe₂O₃ – SiO₂ y NiO-SiO₂ MEDIANTE LA TÉCNICA DE ESPECTROSCOPIA VISIBLE

Los catalizadores de los sistemas Fe₂O₃ – SiO₂ y NiO-SiO₂ presentan actividad catalítica evaluada en la reacción de oxidación de etanol a ácido acético con dicromato de potasio en medio ácido la reducción de Cr (VI) a Cr (III) se favorece a pH = 3.5 debido a que en la reacción se consumen protones, lo anterior se evidenció por el cambio de color de amarillo (Cr⁺⁶) a verde (Cr⁺³) según la ecuación 14:



La disminución en la absorbancia del cromato por espectroscopia visible es una medida directa de la variación de la cantidad de Etanol presente en la mezcla a una longitud de onda de 492nm. Se elaboró una gráfica de absorbancia en función de la concentración a partir de los datos experimentales como lo reporta Richter⁵⁶ y por regresión lineal se obtuvo la ecuación:

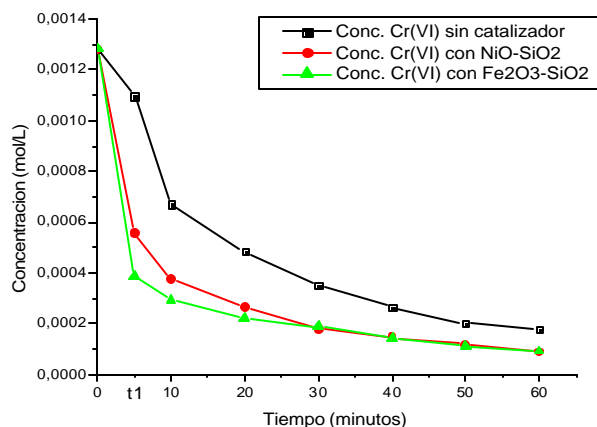
$$A = 222.17 c - 0.0089 \quad (15)$$

Las concentraciones de [HCrO₄⁻] se determinaron por medio de los datos experimentales de las absorbancias a partir de la ecuación 15.

Con los datos reportados en los anexos A, B y C se construyeron las gráficas de Tiempo vs. Concentración de ión cromato [HCrO₄⁻] y Tiempo vs. 1/Concentración de ión cromato [HCrO₄⁻].

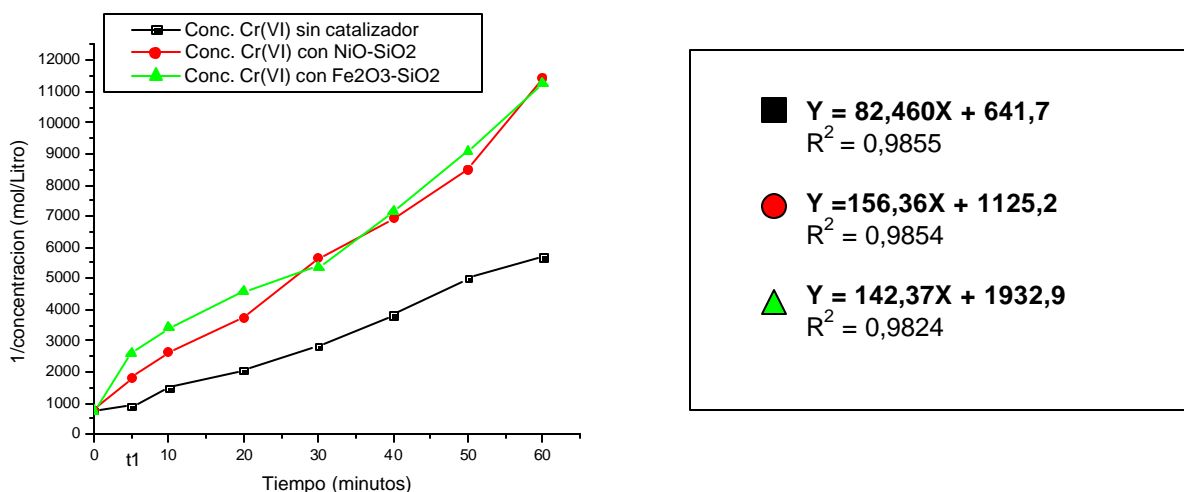
⁵⁶ RICHTER, Op.cit., p. 129.

Figura 8. Tiempo vs. concentración de Cr(VI) sin catalizador y con 0.2 g de los sistemas $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ y NiO-SiO_2 .



En la figura 8 se observa la disminución de la concentración de Cr(VI) con el transcurso del tiempo, es claro que el sistema $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ es más eficiente que el sistema NiO-SiO_2 al inicio de la reacción, sin embargo transcurridos 30 minutos los dos sistemas llegan a valores cercanos de concentración del ión cromato hasta finalizar la oxidación. La reacción de oxidación es independiente de la cantidad de catalizador utilizado ya que adicionando 0.5 g de los catalizadores se observa un comportamiento similar.

Figura 9. Tiempo vs. 1/concentración de Cr(VI) sin catalizador y con 0.2 g de los sistemas $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ y NiO-SiO_2 .



Con los datos experimentales de la figura 9 se determino que la reacción de oxidación de etanol a ácido acético es de Segundo Orden ya que la variación de 1/Concentración en función del Tiempo es lineal¹⁷. La pendiente de la línea recta es igual a la constante de velocidad K_1 , para la reacción sin catalizador $K_1 = 82,460$; con el sistema $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ $K_1 = 142,37$ y para NiO-SiO_2 $K_1 = 156,36$ a 25°C , con el calculo de esta constante se evaluó la actividad catalítica de estos dos sistemas.

Incrementando la temperatura de la reacción de 25°C a 50°C se calcularon las constantes de velocidad K_2 , para la reacción sin catalizador $K_2 = 181,34$; con el sistema $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ $K_2 = 247,7$ y para NiO-SiO_2 $K_2 = 246,21$. Con los valores de K_1 y K_2 y las temperaturas de trabajo se calculo la energía de activación aplicando “la ecuación de Arrhenius”⁵⁷:

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (16)$$

El valor de la energía de activación para la reacción sin catalizador es de 6,068 Kcal/mol, para el sistema $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ es de 4,264 Kcal/mol y para el sistema NiO-SiO_2 es de 3,496 Kcal/mol, de acuerdo con lo anterior el sistema NiO-SiO_2 disminuye en mayor proporción la energía de activación de la reacción de oxidación comparado con el sistema $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ y la reacción sin catalizador. Lo anterior confirma que la velocidad de la reacción de oxidación depende de la temperatura y la presencia de los catalizadores produce una disminución apreciable en la energía de activación.

En el estudio de la actividad catalítica se encontró que los catalizadores de los sistemas $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ y NiO-SiO_2 al reutilizarse se mantienen activos, esto se comprueba con las constantes de velocidad calculadas a 25°C : para el sistema $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ $K = 132,51$ y para NiO-SiO_2 $K = 144,49$, el porcentaje de reutilización para cada sistema es de 93,1% y 92,4% respectivamente; las covarianzas obtenidas son inferiores al 5% tanto para los cálculos de energía de activación como para los de reutilización del catalizador, haciendo confiables los valores reportados.

4.1 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE LOS SISTEMAS $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ y NiO-SiO_2

“La ecuación de adsorción de Langmuir se obtiene considerando que el proceso de adsorción resulta de dos acciones opuestas: condensación de moléculas de

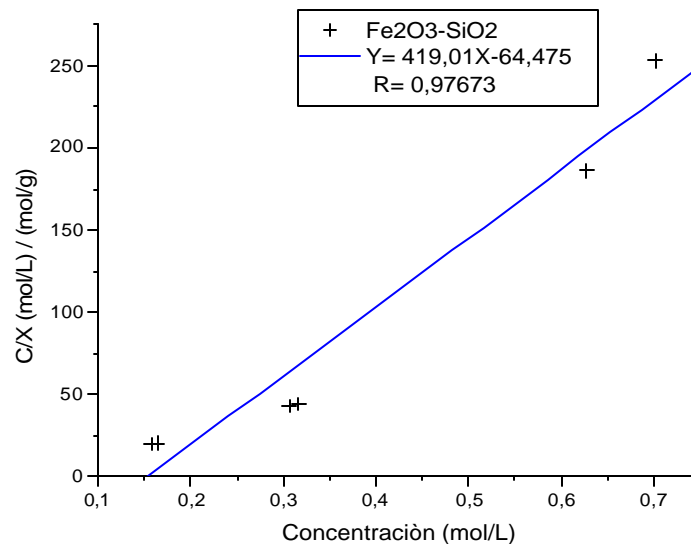
⁵⁷ PERRY, Robert. Manual del Ingeniero Químico. 6 ed. México : McGraw -Hill, 1998. p. 25.

soluto en la superficie del sólido y desorción de las mismas de la superficie a la solución”⁵⁸. La ecuación que representa este proceso es:

$$\frac{c}{X} = \frac{1}{Nb} + \frac{c}{N} \quad (17)$$

Donde, c (moles/Litro) es la concentración de ácido acético en equilibrio con los sistemas Fe₂O₃ – SiO₂ y NiO-SiO₂ estudiados como adsorbentes, X corresponde al número de moles de ácido acético adsorbido por gramo de adsorbente, b es el coeficiente de adsorción, N es el número de moles de soluto por gramo para cubrir totalmente la superficie. Graficando c/X vs c se observa la tendencia lineal como se indica en las figuras 10 y 11, que se encuentran de acuerdo con la teoría de Langmuir⁵⁹.

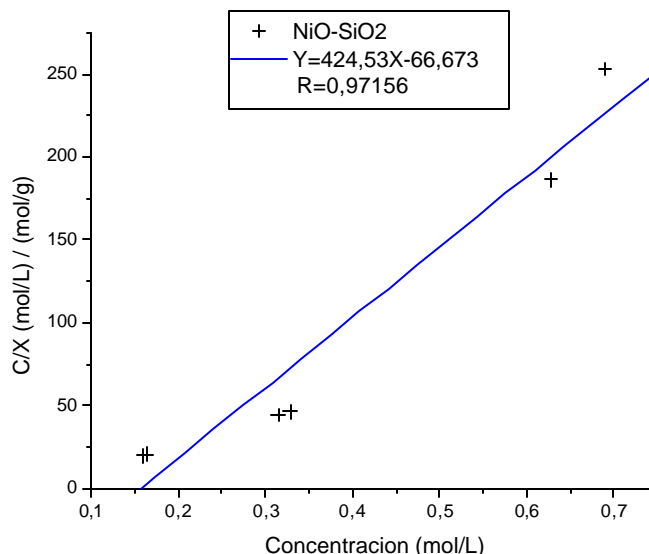
Figura 10. Isoterma de adsorción del sistema Fe₂O₃ – SiO₂



⁵⁸ URQUIZA, Manuel. Experimentos de fisicoquímica. México : Limusa – Wiley, S.A., 1969. p. 121.

⁵⁹ BARROW, Op.cit., p. 420.

Figura 11. Isoterma de adsorción del sistema NiO-SiO₂



La pendiente corresponde a $1/N$, para el sistema $Fe_2O_3 - SiO_2$ es de 419,01 y para el sistema $NiO-SiO_2$ es de 424,53; con el valor de $1/N$ se calculo el área específica, conociendo el área de soluto adsorbido y la ecuación 18:

$$A = N \cdot N_o \cdot ? \cdot 10^{20} \quad (18)$$

Donde, A es el área específica del adsorbente (sistemas $Fe_2O_3 - SiO_2$ y $NiO-SiO_2$), ? es el área del soluto adsorbido (ácido acético) y N_o representa el número de Avogadro.

Con los resultados experimentales (Ver Anexos D) fue posible calcular el área de cada uno de los sistemas estudiados: para el sistema $Fe_2O_3 - SiO_2$ $A = 1,51 \cdot 10^3 \text{ m}^2/\text{g}$ y para el sistema $NiO-SiO_2$ $A = 1,50 \cdot 10^3 \text{ m}^2/\text{g}$, de la misma manera se calculó el área para el carbón activado $A = 1,93 \cdot 10^3 \text{ m}^2/\text{g}$ que comparado con los anteriores sistemas se encuentran dentro del intervalo usual para adsorbentes constituidos por partículas pequeñas y microporosas⁶⁰, debido al tratamiento térmico al que se sometieron cada uno de los geles⁶¹. La incorporación de los óxidos de Hierro y Níquel en la matriz vítrea aumenta el área específica ya que ésta por sí sola tiene un área de $800 \text{ m}^2/\text{g}$ ⁶².

⁶⁰ SHOEMAKER, D. Experiments in physical chemistry. México : McGraw- Hill, 1972.

⁶¹ WILSON, S. y STACEY M. Phase Transformations. En: J. of Colloid and Interface Science. No.82 (1981); p. 507.

⁶² MATERIALES INORGÁNICOS Y SUS TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN. APLICACIÓN EN CATÁLISIS. Cuenca. Fernando Carrillo, 2003. 41 diapositivas: col.

Para el tratamiento estadístico de los datos se realizaron cuatro repeticiones, con covarianzas inferiores al 2% lo cual hace que los resultados sean confiables.

Con el cálculo del área específica se comprueba que el método Sol-Gel para la obtención de los sistemas M-SiO₂ es una vía eficiente para la formación de compuestos con una amplia superficie específica especialmente en la síntesis de catalizadores como lo reportan López y colaboradores⁶³. Los estudios a nivel estructural DR-X y Espectroscopia Infrarroja permiten confirmar la eficacia del método de síntesis por la formación y pureza de los compuestos obtenidos.

Además la evaluación de la actividad catalítica de estos sistemas permite evidenciar los beneficios del método de síntesis, con actividad catalítica que se conserva al ser reutilizados y estabilidad térmica al incrementar la temperatura en el medio de reacción, permitiendo designar a los sistemas Fe₂O₃ – SiO₂ y NiO-SiO₂ como sistemas activos catalíticamente.

⁶³ KLEIN, Op.cit., p. 270.

5. CONCLUSIONES

El método de síntesis utilizado para la preparación de los sistemas M-SiO₂ (M = Fe₂O₃, NiO), es una vía eficiente para la obtención de compuestos de mayor área específica, como es el caso de estos dos sistemas ya que al incorporar los óxidos metálicos en el soporte aumenta significativamente el área total del mismo. Los valores de área específica encontrados mediante la isoterma de adsorción de Langmuir permiten clasificarlos dentro del intervalo de adsorbentes constituidos por partículas pequeñas y microporosas al cual también corresponde el carbón activado.

Los espectros de DR-X de los polvos cerámicos del sistema M-SiO₂ (M = Fe₂O₃, NiO) permitieron determinar la formación de los óxidos puros de Níquel (NiO) y Hierro (Fe₂O₃) soportados en la matriz vítrea vía Sol-Gel, encontrando las fases cristalinas tetragonal para los dos óxidos metálicos y estructura amorfa para el SiO₂.

Se comprobó por Espectroscopía Infrarroja la efectividad en la síntesis de los sistemas M-SiO₂ (M = Fe₂O₃, NiO) con las bandas correspondientes a los compuestos sintetizados y se confirmó que no hay interacción entre el óxido metálico y el soporte ya que no se observaron las bandas características del enlace Si-O-M a 680 y 900 cm⁻¹.

Se logró probar que los sistemas NiO-SiO₂ y Fe₂O₃-SiO₂ son activos catalíticamente en la reacción de oxidación de etanol a ácido acético ya que la velocidad de reacción aumenta en presencia de estos sistemas en comparación a la reacción no catalizada.

Durante el estudio de actividad catalítica los sistemas M-SiO₂ (M = Fe₂O₃, NiO) al ser reutilizados se mantienen activos y producen una disminución apreciable en la energía de activación siendo el sistema NiO-SiO₂ el que produce una mayor disminución comparado con el sistema Fe₂O₃-SiO₂ en la reacción de oxidación estudiada.

Se confirmó que el método de síntesis de los sistemas M-SiO₂ (M = Fe₂O₃, NiO), es uno de los más efectivos y versátiles para la obtención de catalizadores soportados con respecto a los métodos empleados por la química de la alta temperatura, métodos de Impregnación y precipitación química.

El tratamiento térmico realizado durante la sinterización permitió obtener polimorfos de los óxidos de hierro (Fe₂O₃) y níquel (NiO), por lo que el método Sol-Gel facilita la obtención de diversas estructuras cristalinas de los compuestos

sintetizados y la producción de nuevos materiales con promisorias propiedades físicas y químicas.

El presente trabajo incentiva, al estudio de la técnica Sol-Gel para la obtención de nuevos materiales y estudios fisicoquímicos de los mismos para el enriquecimiento y desarrollo de marcos conceptuales a nivel investigativo.

La realización del presente trabajo permitió participar en el V congreso internacional de Química e Ingeniería Química en la ciudad de la Habana Cuba, publicarlo en la revista Cubana de Química y en el XIII Congreso Colombiano de Química.

6. RECOMENDACIONES

Realizar el estudio de las propiedades fisicoquímicas y áreas de aplicación de los geles formados durante la síntesis de los sistemas $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ y NiO-SiO_2 ; como adsorbentes, membranas para procesos de filtración y separación, tamaño de poro, capas protectoras, estudio estructural, usos en biotecnología, entre otras.

Evaluar propiedades catalíticas, estructurales, ópticas y eléctricas utilizando relaciones molares TEOS/Etanol/Agua diferentes a la reportada en la metodología, incluso utilizando otras sales metálicas.

Efectuar diferentes tratamientos térmicos de los geles de $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ y NiO-SiO_2 con el fin de estudiar el efecto de la temperatura en la formación de la estructura cristalina y cómo influye ésta en la actividad catalítica de los compuestos sintetizados.

Estudiar la reacción que puede ser catalizada de manera más eficiente por los sistemas $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ y NiO-SiO_2 , en un reactor específico de catálisis heterogénea, por ejemplo en reacciones de hidrogenación de tolueno a metilciclohexano y en reacciones de oxidación de hidrocarburos.

Evaluar el diámetro de poro y el volumen de los mismos en los sistemas $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ y NiO-SiO_2 utilizando las Isotermas BET.

Realizar estudios que permitan ampliar el conocimiento de la estructura como la Microscopia Electrónica de Transmisión y de Barrido, Quimisorción y el comportamiento de los catalizadores en el medio de reacción, tales como TPR (Reducción Térmica Programada), Frecuencia Turnover.

Comprobar las propiedades Eléctricas, Magnéticas y Ópticas que presentan los sistemas estudiados.

BIBLIOGRAFIA

- AGUILAR, Guillermo. El hombre y los materiales. México : Fondo de Cultura Económica S.A., 1997. 1815 p.
- ATKINS, P. Fisicoquímica, 3 ed. EUA : Addison-Wesley Iberoamericana, 1994. 1001 p.
- BARROW, Gordon. Química física. Barcelona : Reverté. S.A., 1964. 694 p.
- BAUER, Jaroslav. Guía básica de los minerales. Editorial Omega. Barcelona. 1981. 370 p.
- BERRY, L.G. Mineralogía. Editorial Aguilar. Madrid. 1966. 690 p.
- BRAUNS, R. Mineralogía Especial. Editorial UTHEA. México. 1965. 205 p.
- CARBERRY, James J. Ingeniería de las reacciones químicas y catalíticas. Buenos aires : Géminis, 1980. 637 p.
- CHABANEL, M., GRESSIER, P. "Liaison chimique et spectroscopie". Paris : Group Bordeaux, 1991. 495 p.
- CIFUENTES, Sergio y DIAZ, Gabriela. Catalizadores: la piedra filosofal del siglo XX. México : Fondo de Cultura Económica S.A., 1997. 121 p.
- CORDOBA, C. et al. Propiedades eléctricas y catalíticas de manganitas en el Sistema $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{MnO}_x$. En : Revista noticias químicas de la Asociación Colombiana de Química. Bogotá. (2003).
- COTTON, F. y WILKINSON G. Química inorgánica avanzada. México : Limusa, 1981. 1173 p.
- DANA, Edward S. Tratado de mineralogía, con un tratado extenso sobre cristalografía y mineralogía física. México : Compañía Editorial Continental, 1969. 211 p.
- DROGUETT, Sergio. Elementos de Catálisis Heterogénea. Washington : Secretaria General de la Organización de los Estados Americanos, 1983. 116 p.
- FERNANDEZ, J. M. El Vidrio. Madrid : Centro Superior de Investigaciones Científicas, 1994.

GLASSTONE, S. Tratado de química física, 7 ed. Madrid : Aguilar, 1968. 1180 p.

GOMEZ, J. y MERA, J. Síntesis, caracterización y evaluación catalítica de la cerámica ferroelectrica tipo PLZT basada en el sistema $Pb_{0.9} (La_{1-z/3} K_z)_{0.1} (Zr_{0.53} Ti_{0.47})_{0.975} O_3$ obtenida por la técnica Sol-Gel. San Juan de Pasto, 2003, 87 p.. Trabajo de grado (Químico). Universidad de Nariño. Facultad de ciencias Naturales y Matemáticas. Programa de Química.

KELLER, G. H. and BHASIN, M. M. Synthesis of Ethylene Via Oxidative Coupling of Methane I Determination of Active Catalysts. En : Journal of Catalysis. New York. Vol. 56, No. 96 (Ene. 1982).

KLEIN, L. Sol gel optics: processing and application. New Jersey : Kluwer Academic Publishers, 1994. 520 p.

KOJIMA, I., ADACHI, H. and YASUMORI, I. Electronic Structure of the $LaBO_3$ (B = Co, Fe_2O_3 , Al) Perovskite Oxides Related to Catalysis. En : Surfaces Science. New York, Vol. 456, No. 74 (Abril. 1983); 614.

MARTÍNEZ, Lorenzo. Acero. México : Fondo de Cultura Económica S.A., 1997. 109 p.

MATERIALES INORGÁNICOS Y SUS TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN. APLICACIÓN EN CATÁLISIS. Cuenca. Fernando Carrillo, 2003. 41 diapositivas: col.

MOFFAT, I. Estructura, Ciencia de los materiales. Editorial Limusa. México. 1993. 244 p.

MORENO, S. Recuperación de Aguas residuales empleando sólidos Microporosos del tipo Zeolita y Arcilla Pilarizada. [en línea]. [Bogotá]. [citado jun. 2003]. Disponible en internet :<URL:<http://www.icp.csic.es/cyted/Monografias/Monografias2001/B2-241.html>>.

MORRISON, T. y BOYD, R. Química orgánica. Massachusetts : Addison Wesley Iberoamericana, 1987. 1081 p.

ORELLANA, Fresia y URIZAR, Silvio. Catalizadores Ru/SiO_2 y Ru/Al_2O_3 preparados por Sol-Gel para Hidrogenación de Tolueno. En : Boletín de la Sociedad Chilena de Química. Santiago de Chile. Vol. 45, No. 3 (Sep. 2000); 12 p.

PERRY, Robert. Manual del Ingeniero Químico. 6 ed. México : McGraw -Hill, 1998.

PICCALUGA, A., CORRIAS G. Sol-Gel preparation and characterization of metal – silica and metal oxide - silica nanocomposites. [on line]. [New York] 2002 [cited mar. 2004]. Available from internet : <URL: <http://www.scientific.net>>

PICCALUGA, G. The Sol-Gel Method: Choice of the experimental conditions. [en línea]. [New Cork]. Cientific.net, 2002 [citado enero de 2003]. Available from internet : <URL: <http://www.ttp.net/0-87849-856-7/4.htm>>. 23 p.

PIERRE, A. Introduction to sol gel processing. Boston : Kluwer Academic Publishers, 1998. 830 p.

RICHTER, L.; BADAR, S. and BRODSKY, M. Ultraviolet, X-ray photoelectron and electron energy loss spectroscopy studies on LaCoO_3 and oxygen chemisorbed on LaCoO_3 . In : Physical Review. New York. (apr. 1980); 605 p.

SHERYL, E.; SHELDON, K. y ZACHARIAH, M. Phase segregation in binary $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ and $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticle aerosols formed in a premixed flame. En : J. of Mat. Res., New Cork. Vol. 14, No. 12 (Dic. 1999); p. 1087-1119.

SHOEMAKER, D. Experiments in physical chemistry. México : McGraw- Hill, 1972. 634 p.

TASCON, J. M., FIERRO, J. L. and TEJUCA, L. G. Kinetics and Mechanism of CO Oxidation on LaCoO_3 . Physical Chemistry. México : Leyer, 1981. 715 p.

TASCON, J. and TEJUCA, L. Catalytic activity of perovskite type lanthanum metal oxides, LaMeO_3 . En : Chemicals Letters. New Cork. Vol. 40, No. 10 (Oct. 1980); 369 p.

TUBERT, I. y TALANQUER, V. Sobre adsorción. En : Educación química: Para saber, experimentar y simular. México D.F. Vol.8, No. 4 (Ago. 1997); p. 815.

URQUIZA, Manuel. Experimentos de fisicoquímica. México : Limusa – Wiley, S.A., 1969. 139 p.

VILLEGAS, M. y DURAN, A. Non crystalline solids. [en línea]. [New York]. Junio 2002. [citado ene. 2004]. Disponible en internet : <URL : <http://www.elsevier.nl/inca/publications/stor e/5/0 2/5/7 /0/9/>>.

WALLACE, Brode. Chemical Spectroscopy. Editorial John Wiley & Sons, INC. New York. 1956. 677 p.

WILSON, S. y STACEY M. Phase Transformations. En: *J. of Colloid and Interface Science*. No.82 (1981); p. 507-517.

YAMANE, M. y KOJIMA, J. Of Non -Crystalline Solids. Vol. 1 No. 1 (Oct. 1981); p. 181.

ANEXOS

Anexo A. Concentraciones del Ión Cromato en la Oxidación del Etanol.

Tiempo (minutos)	[HCrO4-] mol / L			Promedio	Desviación Estandar	Covarianza%
0	0,257	0,254	0,247	0,2527	0,0042	1,6583
10	0,157	0,161	0,156	0,1580	0,0022	1,3672
20	0,114	0,116	0,119	0,1163	0,0021	1,7663
30	0,087	0,087	0,088	0,0873	0,0005	0,5398
40	0,067	0,067	0,067	0,0670	0,0000	0,0000
50	0,052	0,055	0,053	0,0533	0,0015	2,8641
60	0,046	0,049	0,049	0,0480	0,0014	2,9463

Anexo B. Concentraciones del Ión Cromato en la Oxidación del Etanol con 0.2 g del sistema $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$

Tiempo (minutos)	[HCrO4-] mol / L			Promedio	Desviación Estándar	Covarianza%
0	0,095	0,098	0,091	0,0947	0,0035	3,7097
10	0,078	0,073	0,071	0,0740	0,0036	4,8724
20	0,057	0,058	0,057	0,0573	0,0006	1,0070
30	0,051	0,05	0,05	0,0503	0,0006	1,1471
40	0,042	0,04	0,038	0,0400	0,0020	5,0000
50	0,033	0,033	0,034	0,0333	0,0006	1,7321
60	0,029	0,029	0,028	0,0287	0,0006	2,0140

Anexo C. Concentraciones del Ión Cromato en la Oxidación del Etanol con 0.2 g del sistema NiO – SiO₂

Tiempo (minutos)	[HCrO4 ⁻] mol / L			Promedio	Desviación Estandar	Covarianza%
0	0,133	0,132	0,132	0,1323	0,0006	0,4363
10	0,092	0,094	0,092	0,0927	0,0012	1,2461
20	0,068	0,068	0,068	0,0680	0,0000	0,0000
30	0,05	0,046	0,049	0,0483	0,0021	4,3069
40	0,039	0,041	0,043	0,0410	0,0020	4,8780
50	0,035	0,034	0,036	0,0350	0,0010	2,8571
60	0,027	0,029	0,029	0,0283	0,0012	4,0754

Anexo D. Relacion: C, concentración en el equilibrio; X, moles de ácido acético adsorbido por gramo de adsorbente.

NiO-SiO ₂		Fe ₂ O ₃ - SiO ₂	
C	X	C	X
0,160	0,008	0,157	0,008
0,164	0,008	0,164	0,008
0,315	0,007	0,317	0,007
0,328	0,007	0,307	0,007
0,628	0,003	0,628	0,003
0,690	0,003	0,702	0,003