

**INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CIUDAD MADERO**  
**DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN**  
**DOCTORADO EN CIENCIAS EN MATERIALES**



**TESIS**

**EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES FISICOQUIMICAS DE SBA-15 MODIFICADA  
CON HfO<sub>2</sub> COMO CATALIZADORES PROTOTIPOS PARA LA OBTENCIÓN DE  
COMBUSTIBLES ALTERNOS**

Que para obtener el grado de:  
**Doctor en Ciencias en Materiales**

Presenta:

**M.C. Hugo Alberto Velasco Ocejo**

**D08071201**

**CVU CONACYT 660129**

Director de Tesis:

**Dr. Ricardo Garcia Alamilla**

**CVU CONACYT 121651**

Co-Director de Tesis:

**Dr. Francisco Paraguay Delgado**

**Ciudad Madero, Tamaulipas**

**Mayo de 2023**

Ciudad Madero, Tamaulipas, **26/abril/2023**

OFICIO No. : U.046/22  
ASUNTO: Autorización de  
impresión de tesis

**C. HUGO ALBERTO VELASCO OCEJO**  
**No. DE CONTROL D08071201**  
**P R E S E N T E**

Me es grato comunicarle que después de la revisión realizada por el Jurado designado para su Examen de Grado de Doctorado en Ciencias en Materiales, se acordó autorizar la impresión de su tesis titulada:

**“EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES FÍSICOQUÍMICAS DE SBA-15 MODIFICADA CON HfO<sub>2</sub> COMO CATALIZADORES PROTOTIPOS PARA LA OBTENCIÓN DE COMBUSTIBLES ALTERNOS”**

El Jurado está integrado por los siguientes catedráticos:

PRESIDENTE:	DR.	RICARDO GARCÍA ALAMILLA
SECRETARIO:	DR.	JOSÉ LUIS RIVERA ARMENTA
PRIMER VOCAL:	DR.	HERIBERTO ESTEBAN BENITO
SEGUNDO VOCAL:	DRA.	ANA BEATRIZ MORALES CEPEDA
TERCER VOCAL:	DRA.	ADRIANA ISABEL REYES DE LA TORRE
SUPLENTE:	DR.	ULISES PÁRAMO GARCÍA
DIRECTORA DE TESIS:	DR.	RICARDO GARCÍA ALAMILLA
CO-DIRECTOR:	DR.	FRANCISCO PARAGUAY DELGADO

Es muy satisfactorio para la División de Estudios de Posgrado e Investigación compartir con usted el logro de esta meta. Espero que continúe con éxito su desarrollo profesional y dedique su experiencia e inteligencia en beneficio de México.

**ATENTAMENTE**

*Excelencia en Educación Tecnológica*

*"Por mi patria y por mi bien"*



**MARCO ANTONIO CORONEL GARCÍA**  
**JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE**  
**POSGRADO E INVESTIGACIÓN**



c.c.p.- Archivo  
MACG 'RGA'



## DEDICATORIA

A Dios por permitirme llegar hasta aquí.

A mis padres Paty y Hugo por su incondicional apoyo, paciencia, dedicación y amor en esta travesía; porque a pesar de los pesares siempre han estado y sé que siempre estarán.

A Luis por ser parte fundamental de mi desarrollo personal, por ayudarme y ser mi guía en momentos de oscuridad, por caminar conmigo por la senda de las preguntas sin respuesta.

A Basilio, que sé que aunque no me recordabas siempre tenías una sonrisa para mí; y sé que desde donde estás ahora sigues siendo alegre y sonriente como el último día.

A Doña “Lute” quien siempre transmitió paz y amor hasta los últimos días.

A mi familia, Robin, Javier, Edgar, Juan, Néstor, Omar, mis tías, tíos, primos; gracias por creer en mi.

A Elda por apoyarme siempre incondicionalmente en todos los ámbitos y ser parte importante de mi desarrollo, porque a pesar de todas las circunstancias siempre estuviste para mí, en las buenas y en las no tan buenas.

Al Dr. Ricardo por dejarme desarrollarme en esto, por guiarme y aconsejarme, por su apoyo y comprensión en momentos difíciles; por siempre tener un tema de conversación nuevo y por darme la oportunidad de ser su tesista y confiar en mí.

Al Dr. José Luis por sus consejos, su valioso apoyo y empuje fueron esenciales para llegar al final, sus consejos y su amistad fueron sumamente importantes y lo seguirán siendo.

Al Dr. Sergio, por darme la oportunidad de llamarlo amigo.

A la Dra. Ana Beatriz, por siempre haberme apoyado.

Al Dr. Ulises y la Dra. Nohra porque siempre a la hora del café había algo de qué platicar. Gracias por sus consejos y su disposición para conmigo.

A la Dra. Adriana por su gran apoyo para conseguir culminar ésta etapa.

A mis amigos Luis y Robert que fueron pieza importante en mi desarrollo y me mostraron maneras diferentes de ver los problemas, tanto dentro de la investigación, como por fuera.

A mis compañeros Ulises, Lalo, Claudia, David, Briseyda, Ilse, Rogelio, Baca, Diego, Diana, entre otros; que a lo largo de estos años fueron mi apoyo y guía.

A quienes fueron gran apoyo durante este tiempo: A la Dra. Nancy, al Dr. Guillermo, y especialmente al Dr. Hugo por confiar en mí y en mi capacidad. .

Al Instituto Tecnológico de Ciudad Madero por permitirme desarrollarme intelectual, profesional y personalmente en sus laboratorios.

A la Universidad de San Luis Potosí, por las caracterizaciones realizadas, especialmente al Dr Jorge Huerta, al Dr. Brent Handy y la Dra. Guadalupe.

Al Dr Victor del IMP por su apoyo con las muestras de SAXS.

A la Dra Marina Vega del Instituto de Geociencias de la UNAM en Querétaro por su valiosa ayuda con la difracción de Rayos X.

A la Universidad de Colima, al Dr. Juan y al MC Darío por su apoyo con las muestras de MEB.

Al Cinvestav en Querétaro por su apoyo con caracterizaciones.

A Conacyt por la beca recibida a lo largo del Doctorado.

# Índice general

<b>Índice de Tablas</b>	<b>VII</b>
<b>Índice de Figuras</b>	<b>VIII</b>
<b>Resumen</b>	<b>XI</b>
<b>Abstract</b>	<b>XII</b>
<b>Introducción</b>	<b>XIV</b>
<b>1 Marco Teórico</b>	<b>1</b>
<b>1.1 Catálisis Heterogénea</b>	<b>1</b>
<b>1.2 Materiales porosos</b>	<b>2</b>
1.2.1 Materiales porosos nanoestructurados	3
<b>1.3 Sílices mesoporosas ordenadas</b>	<b>4</b>
1.3.1 Materiales tipo SBA	6
<b>1.4 Modificación de materiales mesoporosos.</b>	<b>8</b>
1.4.1 Modificación directa en silicatos mesoporosos.	8
1.4.2 Modificación post-síntesis.	10
<b>1.5 Aplicaciones de los materiales mesoporosos.</b>	<b>12</b>
1.5.1 Reacciones catalizadas por centros ácidos.	12
<b>1.6 Hafnio</b>	<b>13</b>
<b>1.7 Deshidratación de 2-propanol.</b>	<b>15</b>
<b>1.8 Técnicas de caracterización</b>	<b>16</b>
1.8.1 Análisis Térmicos	17
1.8.2 Difracción de rayos X	19
1.8.3 El Método BET	20
1.8.4 Espectroscopía Infrarroja de Transformada de Fourier	26
<b>2 Metodología</b>	<b>28</b>
<b>2.1 Síntesis del SBA-15.</b>	<b>28</b>
2.1.1 Síntesis de Materiales modificados con Hf	31

<b>2.2</b>	<b>Incorporación a la SBA-15 Post síntesis</b>	<b>32</b>
<b>2.3</b>	<b>Experimentos a realizar</b>	<b>33</b>
<b>2.4</b>	<b>Técnicas de caracterización</b>	<b>33</b>
2.4.1	Análisis Térmicos	33
2.4.2	Difracción de Rayos X (Bajos y altos ángulos)	34
2.4.3	Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno (BET)	35
2.4.4	Piridina acoplada a espectroscopía infrarroja (FTIR-Piridina).	36
2.4.5	Microscopía electrónica de barrido (SEM).	37
2.4.6	Evaluación Catalítica	38
2.4.7	Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR).	39
2.4.8	Titulación potenciométrica con n-butilamina.	39
<b>3</b>	<b>Resultados y Discusión</b>	<b>41</b>
<b>3.1</b>	<b>Pruebas preliminares: preparación de HfO<sub>2</sub></b>	<b>41</b>
3.1.1	Análisis térmicos	41
3.1.2	Espectroscopía Infrarroja	44
3.1.3	Difracción de rayos X	45
<b>3.2</b>	<b>Caracterización de los catalizadores</b>	<b>46</b>
3.2.1	Análisis Térmico	47
3.2.2	Difracción de Rayos X	50
3.2.3	Fisisorción de Nitrógeno	53
3.2.4	Espectroscopía Infrarroja de Transformada de Fourier	60
3.2.5	Microscopía Electrónica de Barrido	64
3.2.6	Análisis EDS	70
3.2.7	Titulación Potenciométrica	72
3.2.8	Piridina acoplada a espectroscopía infrarroja (FTIR-Piridina)	75
3.2.9	Evaluación catalítica	82
3.2.10	Ciclos de reacción	85
<b>4</b>	<b>Conclusiones</b>	<b>87</b>
	<b>Bibliografía</b>	<b>89</b>
<b>5</b>	<b>Anexos</b>	<b>100</b>

5.1	Anexo 1.- Espectros FTIR-Piridina de los catalizadores preparados agrupados por material sintetizado. _____	100
5.2	Cálculo del Espesor de Pared _____	104
5.3	Anexo 3.- Congresos y Publicaciones. _____	105

## Índice de Tablas

Tabla 1-1	Antecedentes de incorporación in situ de metales a la matriz de SBA-15.....	9
Tabla1-2	Reacciones catalizadas por SBA-15 modificada por óxidos metálicos. ....	13
Tabla 2-1	Experimentos a llevar a cabo .....	33
Tabla 3-1	Resultados obtenidos de la Fisisorción de Nitrógeno .....	53
Tabla 3-2	Parámetros de tamaño de la estructura de cada uno de los materiales.....	59
Tabla 3-3	Resultados de análisis EDS en comparación con lo teórico .....	72
Tabla 3-4	Resultados de la titulación potenciométrica.....	75
Tabla 3-5	Resultados de la evaluación catalítica del 2-propanol .....	83
Tabla 3-6	Evaluación catalítica de alcohol etílico.....	84
Tabla 3-7	Resultados de evaluación catalítica de metanol.....	84

# Índice de Figuras

Figura 1.1 Distribución de tamaño de poros relacionado con algunos materiales. ....	3
Figura 1.2 Familia M41S, materiales mesoporosos y su estructura característica. ....	5
Figura 1.3 Imágenes SEM (A) y TEM(B) de SBA-15 .....	6
Figura 1.4 Morfología estructural del SBA-15 .....	7
Figura 1.5 Metodología de incorporación de modificador de SBA-15 (insitu).....	9
Figura 1.6 Métodos post-síntesis (arriba) e incorporadas in situ en el soporte (abajo) .....	11
Figura 1.7 Mecanismo de descomposición de 2-propanol del tipo de sitio del catalizador. 16	
Figura 1.1.8 Ejemplo de un TG/DTA.....	18
Figura 1.9 Imagen que representa las aplicaciones del SAXS .....	20
Figura 1.10 Muestra el proceso mediante el cual se realiza el método BET.....	21
Figura 1.11 Clasificación de acuerdo con IUPAC de las isotermas. ....	24
Figura 1.12 Clasificación de acuerdo a la IUPAC de los ciclos de histéresis .....	25
Figura 1.13 Espectro electromagnético .....	26
Figura 2.1 Mezclado y reorganización micelar del SBA-15. ....	28
Figura 2.2 Formación micelar a lo largo del tiempo .....	29
Figura 2.3 Formación de la estructura hexagonal periódica característica del SBA-15.....	29
Figura 2.4 Eliminación del surfactante de la mesoestructura hexagonal. ....	30
Figura 2.5 Diagrama de flujo de la síntesis de SBA-15 .....	30
Figura 2.6 Diagrama de flujo de SBA-15 modificada con Hafnio durante la síntesis .....	31
Figura 2.7 Difractograma de una muestra característica de SBA-15 .....	34
Figura 2.8 Imagen del equipo utilizado para FTIR de piridna .....	37
Figura 2.9 Microscopio Electrónico de Barrido JEOL.....	38
Figura 2.10 Descripción del sistema de reacción de deshidratación de alcoholes. ....	39
Figura 3.1 Termograma DSC/TGA de HfO <sub>2</sub> obtenido por el método hidrotérmico.....	42
Figura 3.2 Termograma DSC/TGA de HfO <sub>2</sub> obtenido por el método de precipitación.....	43
Figura 3.3 FTIR de los precursores del Hf a utilizar .....	45
Figura 3.4 Difractograma del HfO <sub>2</sub> donde M=Monoclínica y T= Tetragonal .....	46
Figura 3.5 TG/DTG del SBA-15 .....	47
Figura 3.6 TG/DTG del material con 3% Hf.....	48

Figura 3.7 TG/DTG del material con 5% Hf.....	49
Figura 3.8 TG/DTG 7%Hf/SBA-15 .....	50
Figura 3.9 Difractograma de Rayos X de ángulos bajos (SAXS) 0, 5 y 7% en peso de Hf. 51	
Figura 3.10 Difractograma a ángulos altos de los catalizadores sintetizados. ....	52
Figura 3.11 Isoterma de adsorción del SBA-15 .....	54
Figura 3.12 Isoterma de adsorción del material con 3% de Hf .....	55
Figura 3.13 Isoterma de adsorción del material con 5% Hf .....	56
Figura 3.14 Isoterma de adsorción del material con 7% de Hf .....	57
Figura 3.15 Distribución del radio del poro en los materiales sintetizados.....	58
Figura 3.16 Cómo se calcula el ancho de pared .....	60
Figura 3.17 Espectro FTIR del SBA-15 .....	61
Figura 3.18 Espectro FTIR del material con 3% Hf.....	62
Figura 3.19 Espectro FTIR del material con 5% Hf.....	63
Figura 3.20 Espectro FTIR del material con 7% Hf.....	63
Figura 3.21 Imagen de MEB del SBA-15 con 3000 aumentos .....	64
Figura 3.22 Imagen de MEB del SBA-15 con 5000 aumentos .....	65
Figura 3.23 Imagen MEB del SBA-15 con 10000 aumentos.....	65
Figura 3.24 Imagen MEB de 5%Hf/SBA-15 con 3000 aumentos .....	66
Figura 3.25 Imagen MEB de 5%Hf/SBA-15 con 5000 aumentos .....	67
Figura 3.26 Imagen MEB de 5%Hf/SBA-15 con 10000 aumentos .....	67
Figura 3.27 Imagen MEB de 7%Hf/SBA-15 con 3000 aumentos .....	68
Figura 3.28 Imagen MEB de 7%Hf/SBA-15 con 5000 aumentos .....	69
Figura 3.29 Imagen MEB de 7%Hf/SBA-15 con 10000 aumentos .....	69
Figura 3.30 Resultado EDS para identificación de Hf en muestra con 3% peso .....	70
Figura 3.31 Resultado EDS para identificación de Hf en muestra con 5% peso .....	71
Figura 3.32 Resultado EDS para identificación de Hf en la muestra con 7% peso.....	71
Figura 3.33 Perfil de neutralización del SBA-15 .....	73
Figura 3.34 Perfil de neutralización 3%Hf/SBA-15.....	73
Figura 3.35 Perfil de neutralización 5%Hf/SBA-15.....	74
Figura 3.36 Perfil de neutralización 7%Hf/SBA-15.....	74
Figura 3.37 Espectros FTIR -piridina de los materiales a 25 °C.....	76

Figura 3.38 Espectros FTIR -piridina de SBA-15 y 3%Hf/SBA-15 a 150 °C .....	77
Figura 3.39 Espectro FTIR-Piridina de 5%Hf/SBA-15 y 7%Hf/SBA-15 .....	78
Figura 3.40 Espectros FTIR -piridina de los materiales a 200 °C .....	78
Figura 3.41 Espectros FTIR -piridina de los materiales a 350 °C .....	80
Figura 3.42 Espectros FTIR -piridina de los materiales a 400 °C .....	81
Figura 3.43 Ciclos de reacción .....	85
Figura 3.44 FTIR después de ciclos de reacción .....	86

# Resumen

La necesidad de sustituir paulatinamente los combustibles fósiles ha llevado a los investigadores a buscar alternativas viables para ello, entre los combustibles alternos se encuentran los éteres metílico y dimetílico, los cuáles se producen a partir de la descomposición de los alcoholes correspondientes mediante catalizadores ácidos, generalmente óxidos metálicos.

En años recientes se ha optado por soportar metales activos catalíticamente en materiales con estructura mesoporosa ordenada y con alta área específica, de tal manera que el metal se encuentre disperso en la superficie del soporte y se pueda maximizar sus propiedades catalíticas. En el presente trabajo siguiendo los lineamientos anteriores, se prepararon soportes del tipo SBA-15 y se modificaron con Hafnio (3, 5 y 7% peso) durante la síntesis para estudiar su efecto sobre la acidez superficial. Los materiales preparados fueron caracterizados por Rayos X de ángulos bajos y de ángulos altos, Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier, adsorción física de nitrógeno, Microscopia electrónica de barrido con análisis elemental, Titulación potenciométrica con n-butilamina, Espectroscopía infrarroja de piridina y Análisis térmicos.

La SBA-15 pura y las modificadas con  $\text{HfO}_2$  presentaron las características típicas de los materiales mesoporosos como son isotermas tipo IV con histéresis tipo I, alta área específica y estructura hexagonal conservando estas características con el aumento del contenido del metal, mostrando los materiales modificados acidez del tipo Lewis y mostrando una máxima fuerza ácida de hasta 240mV . Los catalizadores fueron evaluados en la descomposición catalítica de los siguientes alcoholes: 2-propanol produciendo esencialmente propileno producto de reacción vía un mecanismo de deshidratación; en la descomposición de etanol y metanol el resultado arroja una selectividad de 100% hacia el éter correspondiente en reacciones llevadas a cabo a 280 °C.

# Abstract

The need to gradually replace fossil fuels has led researchers to look for viable alternatives for this, among the alternative fuels are methyl and dimethyl ethers, which are produced from the decomposition of the corresponding alcohols by acid catalysts, usually metal oxides.

In recent years it has been chosen to support catalytic active metals in materials with an orderly mesoporous structure and with high surface area, in such a way that the metal is dispersed on its surface and its catalytic properties can be maximized. In the present work following the previous guidelines, SBA-15 type supports were prepared and modified with Hafnium (3, 5 and 7% weight) during the synthesis to study its effect on surface acidity. The prepared materials were characterized by short-angle and high-angle X-ray diffraction, Fourier transform infrared spectroscopy, physical nitrogen adsorption (BET), scanning electron microscopy with elemental analysis, potentiometric titration with n-butylamine, Pyridine infrared spectroscopy and thermal analysis.

SBA-15 and those modified with  $\text{HfO}_2$  presented the typical characteristics of mesoporous materials such as high specific area and hexagonal structure preserving these characteristics even with the increase in metal content, showing the modified materials Lewis type acidity. The catalysts were evaluated in the catalytic decomposition of the following alcohols: 2-propanol producing essentially propylene reaction product via a dehydration mechanism; in the decomposition of ethanol and methanol the result yields a selectivity of 100% towards the corresponding ether in reactions carried out at 280 °C.



## Introducción

En años recientes el estudio de materiales mesoporosos como soporte de materiales ha sido ampliamente explotado, debido a las propiedades intrínsecas que presentan: arreglos uniformes de poro, área específica alta, tamaño de poro grande, alta estabilidad térmica e hidrotérmica y propiedades mecánicas adecuadas para utilizarse en diversos procesos [1].

Dentro de estos materiales el SBA-15 es uno de los más ampliamente utilizados [2], desde aplicaciones ambientales para absorción de contaminantes, como precursor para producir materiales carbonosos ordenados o como soporte para catalizadores; en este trabajo se propone modificar materiales tipo SBA-15 con óxido de Hafnio con la finalidad de proveer de características ácidas y ser aplicado como catalizador en la descomposición de alcoholes.

Los óxidos de los metales de transición del grupo IV han sido ampliamente utilizados en catálisis debido a sus propiedades fisicoquímicas, los elementos más utilizados de este grupo son el titanio y el circonio; en reacciones catalíticas y fotocatalíticas los óxidos de estos metales son aplicados para remover contaminantes en aguas de desecho (colorantes, foto-oxidación de metales pesados) o en alquilación y craqueos catalíticos que son procesos clave de la industria petroquímica [3, 4].

El hafnio también forma parte del grupo IV de la tabla periódica, sin embargo, su uso ha sido encasillado como promotor en reacciones de polimerización o en semiconductores, es por esto, que debido a la similitud que presenta con el circonio se propone agregarlo como modificador del SBA-15 con la finalidad de producir catalizadores ácidos.

Las sílices mesoporosas presentan estructura bien definida, sin embargo, sus propiedades fisicoquímicas, como la acidez, son sumamente bajas, por lo tanto, en la mayoría de los casos no son adecuados para utilizarse directamente en

una reacción catalítica. Es por esta razón que estos materiales se modifican con grupos funcionales, los cuales se unen covalentemente a la superficie compuesta por grupos silanoles; es por ello que usualmente vamos a llamar a este tipo de materiales como soportes. Existen diversos métodos para funcionalizar la superficie de estos soportes, entre ellos la activación por síntesis directa que consiste en agregar el modificador durante la formación estructural del soporte; el método post-síntesis se puede llevar a cabo mediante precipitación o impregnación del ión o modificador elegido. En este trabajo se proponen activación por síntesis directa y por el método de impregnación.

Dentro de los métodos de obtención de productos de interés de la industria química, se encuentra la descomposición de alcoholes, la cual requieren de catalizadores con fuerza ácida media; sin embargo la naturaleza de los sitios ácidos del catalizador y la concentración de los mismos, influyen sobre la distribución de los productos, por lo cual existen numerosos catalizadores que se pueden emplear con este fin.

Desde 2010 se ha incrementado el número de estudios para la producción de etileno a partir de la deshidratación catalítica de etanol y bioetanol [3], esto con la finalidad de disminuir paulatinamente la dependencia de los recursos fósiles como fuentes principales del etileno y el propileno; la deshidratación de 2-propanol es una reacción ampliamente utilizada para evaluar la naturaleza ácida o alcalina de materiales catalíticos. Se ha reportado que la orientación a producir ciertos compuestos por la ruta de deshidratación (propileno y éter diisopropílico) o de deshidrogenación (acetona), está determinada por la naturaleza de los sitios ácidos existentes en la superficie del catalizador [4].

Estudios recientes sugieren que el éter diisopropílico (DIPE) puede ser utilizado como un combustible alternativo para motores a gasolina ya que favorece emisiones con menor índice contaminante, presenta un mayor octanaje y la alta concentración de oxígeno que contiene favorece a una combustión más eficiente [5].

De acuerdo a lo anterior, en este trabajo se presenta la síntesis de materiales mesoestructurados tomando como base SBA-15, modificándola con óxido de hafnio por dos diferentes vías (in-situ y post-síntesis), los cuales fueron evaluados en la deshidratación de 2-propanol, con la finalidad de obtener propileno y DIPE, así como en la descomposición de etanol y metanol para la obtención de compuestos de valor agregado.

# 1 Marco Teórico

## 1.1 Catálisis Heterogénea

La catálisis se define como el proceso por el cual a través del efecto de un catalizador se modifica la velocidad de una reacción y generalmente se divide en homogénea y heterogénea, el efecto principal de un catalizador sobre una reacción química se traduce en una disminución de la energía de activación. Entre los tipos de catálisis sobresale la catálisis heterogénea frente a la homogénea, esto es debido a las desventajas que presenta el uso de catalizadores homogéneos: resulta sumamente complicado el proceso de separación del catalizador de los productos, ya que se realiza mediante etapas de hidrólisis que usualmente provocan la destrucción del catalizador y la formación de productos secundarios o contaminación del producto principal, dando lugar a rendimientos por debajo de lo esperado.

Mientras que los catalizadores heterogéneos no presentan ese tipo de problemas y diversas ventajas, entre las principales se presentan a continuación:

- Mediante filtración resulta sencillo separar el catalizador de la fase en la que se encuentren los productos (líquidos o gases).
- Al ser sólidos, los catalizadores presentan alta resistencia térmica y mecánica, comparado con catalizadores homogéneos.
- Son menos propensos a provocar corrosión.
- Representan un menor riesgo de intoxicación, ya que la mayoría de ellos no generan daño en la salud del operador .
- Al poder recuperar fácilmente los catalizadores, cabe la posibilidad de volver a agregarlos al proceso, lo cual reditúa económicamente disminuyendo los costos y tiempos de operación.

Sin embargo, a pesar de los beneficios que proponen los catalizadores heterogéneos en la industria química hay que tomar en cuenta las características específicas que debería cumplir para poder ser considerado como una posibilidad de aplicación:

- La superficie del catalizador debe poseer la estructura y composición química específica y ser suficientemente estables a las temperaturas de reacción.
- El transporte de las moléculas de reactivos a la superficie del catalizador y la salida de los productos debería proceder suficientemente rápido [6].

Es por estas características que generalmente los catalizadores heterogéneos se soportan en materiales porosos que puedan cumplimentarlas, es decir, que sean el medio en el cual el catalizador se deposita para poder llevar a cabo la reacción de manera eficiente.

## 1.2 Materiales porosos

Los materiales sólidos porosos pueden presentar diferentes tipos de tamaño y forma en sus poros, éstos materiales se clasifican de acuerdo a la Unión Internacional de la Química Pura y Aplicada (IUPAC), en primer lugar, conforme al tamaño que presentan los poros que los componen (Figura 1.1):

- a) En primer lugar están los microporos.- compuestos por materiales cuyos diámetros de poro se encuentran por debajo de los 2 nm. Un ejemplo de estos serían las zeolitas.
- b) Mesoporosos.- los materiales mesoporosos son también referidos como tamaños de poro intermedios, ya que se encuentran entre los micro y los macro poros, es decir, ente 2 y 50 nm de diámetro.
- c) Macroporos.- Son aquellos materiales que presentan diámetro de poro superior a 50 nm [7].

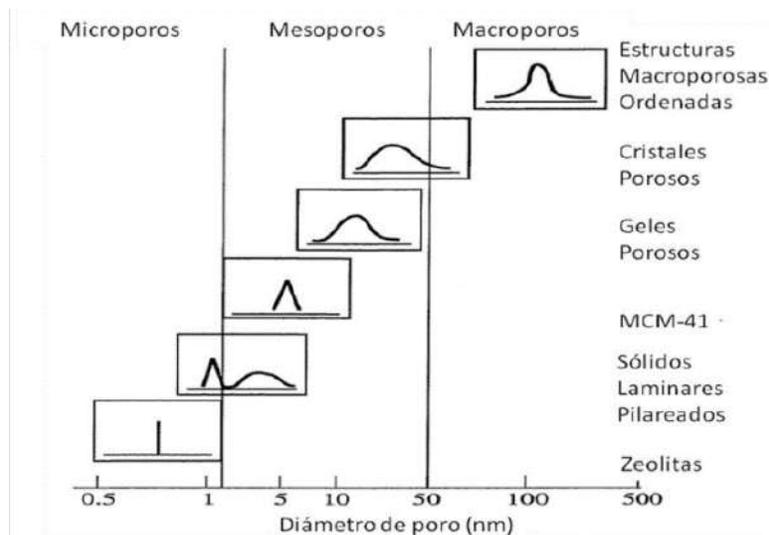


Figura 1.1 Distribución de tamaño de poros relacionado con algunos materiales.

### 1.2.1 Materiales porosos nanoestructurados

En años recientes se ha visto que los estudios de materiales microporosos ha ido en aumento, sobretodo empleándolos como catalizadores en la industria química y petroquímica; algunos ejemplos de estos materiales son las sílices amorfas (SBA's, MCM's) o las zeolitas, siendo estas últimas las más populares para los fines explicados anteriormente.

A pesar de su gran popularidad presentan notables desventajas, la más importante es la imposibilidad de trabajar como catalizador para reacciones en fase líquida, o para compuestos que presenten un peso molecular alto; esto se debe a problemas difusionales, ya que al presentar diámetros de poros pequeños, la difusión se vuelve imposible dentro de los canales y poros que forman el soporte [8]. Debido a esto, el desarrollo y la síntesis de materiales que presenten tamaños de poro intermedios, es decir que pertenezcan a los mesoporos y, que además presenten estructuras bien definidas y áreas superficiales altas, ha dado un nuevo nicho para ahondar sobre todo en las áreas de catálisis y adsorción [9].

Existen diferentes tipos de materiales con estructuras bien definidas y diámetros de poro por encima de los 2nm y por debajo de los 50nm entre los que se encuentran algunas sílices y alúminas, algunos óxidos metálicos como los de circonio y hafnio, sales metálicas,

materiales híbridos y redes metalo-orgánicas (MOFs). Estos materiales además de presentar mesoporos y estructuras periódicas también presentan volúmenes de poro altos, propiedades físicas intrínsecas (magnéticas, conductoras, fluorescentes, etc), estabilidad química y facilidad de modificación superficial [10].

Estas propiedades les convierten en materiales adecuados en primer lugar, para la catálisis y fotocatalisis, electrónica, adsorción, celdas solares e incluso como componentes baterías.

### 1.3 Sílices mesoporosas ordenadas

Las primeras sílices mesoporosas surgieron como una alternativa a las zeolitas, ya que el tamaño tan pequeño de canales no era propicio para llevar ciertas reacciones catalíticas a cabo; para ello, a principios de los años noventa un grupo de investigadores de la empresa Mobil sintetizaron los primeros sólidos mesoporosos a base de compuestos silíceos. Estos fueron conocidos como MCM (Mobil Composition of Matter) 41,48 y 50 [11].

La aparición de estos materiales generó un interés muy alto, ya que presentan una estructura regular, bien definida y periódica de canales, los cuales, contrario a las zeolitas tienen un tamaño de poro que puede modificarse entre 2 y 50 nm (dentro de la clasificación de los mesoporos) y su síntesis resulta relativamente sencilla en comparación con otras opciones.

El área específica de la sílice MCM-41 presenta alta área específica, lo cual significa una gran ventaja al momento de utilizarse como soporte para un catalizador, la familia MCM presentan una estructura ordenada, sin embargo hay diferencias entre ellas; la 41 presenta estructura hexagonal mientras que 48 y 50 muestran estructura cúbica y laminar, respectivamente, con un tamaño de sus canales en el rango de 1,5 a 10 nm (Figura 1.2).

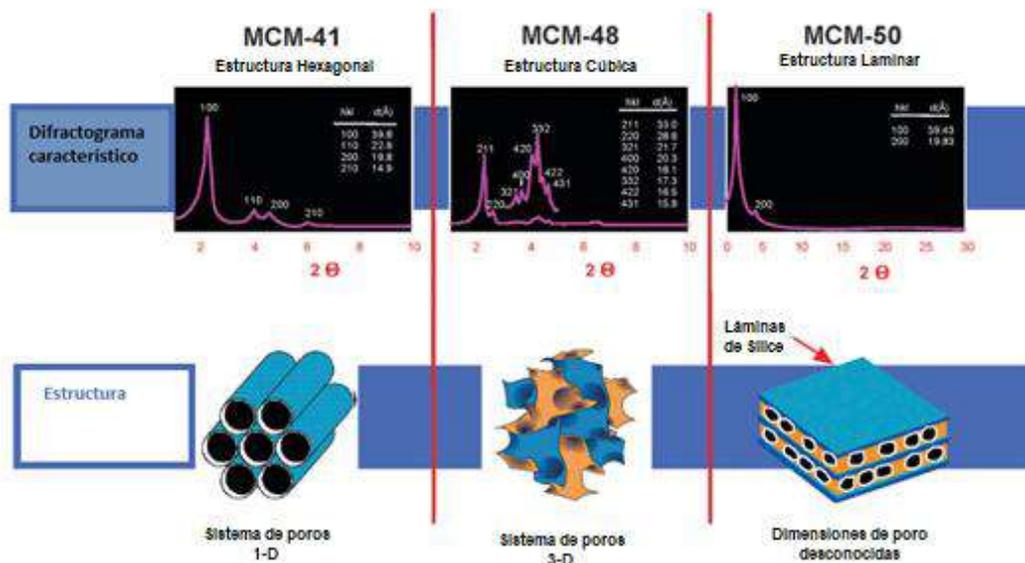


Figura 1.2 Familia M41S, materiales mesoporosos y su estructura característica.

La aparición de estos nuevos materiales a base de sílice, con estructuras periódicas, áreas específicas altas y tamaños modulables de poros y canales se ha estado explotando ampliamente en años recientes, lo que ha generado la aparición de más materiales y cada vez más específicos, entre ellos la familia Santa Barbara Amorphous (SBA), Mobil Crystalline Materials (MCM) y MCF (Mesoporous Cellular Foams) [10].

Comúnmente los materiales de sílice mesoporosos presentan nulas o muy bajas propiedades catalíticas, sin embargo, debido a las propiedades mencionadas anteriormente se consideran soportes ideales para la incorporación de grupos funcionales, que permitirían que las propiedades fisicoquímicas se vean modificadas.

La incorporación de modificadores fisicoquímicos a los materiales mesoporosos depende del tipo de reacción que se llevará a cabo, entre los heteroátomos más utilizados como modificadores están: óxidos metálicos [14-15], metales de transición [12] e inclusive líquidos iónicos [13] y compuestos organometálicos [14].

### 1.3.1 Materiales tipo SBA

En la síntesis de la familia de materiales tipo SBA se utilizan copolímeros tribloque para otorgar la forma a la estructura del sílice mesoporoso, usualmente esto ocurre en condiciones de acidez sumamente alta [15].

Por ejemplo, SBA-16 que presenta una estructura cúbica en 3 dimensiones utiliza cadenas largas de poly-(óxido de etileno) como Pluronic F127, F108, y F98. Mientras que el silicato SBA-15, que posee una estructura similar a la MCM-41, se sintetizan utilizando un copolímero tribloque Plurionic P123 o F127. [16].

Las sílices SBA-15 presentan una estructura periódica y ordenada de forma hexagonal, área específica elevada, alrededor de  $1000 \text{ m}^2/\text{g}$  y poros con forma cilíndrica con diámetro modulable [17] mientras que el grosor de sus paredes está comprendido entre 3 y 6.5 nm [18]. La forma cilíndrica y la estructura hexagonal de SBA-15 se puede observar en la Figura 1.3 en las imágenes SEM y de Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) [19].

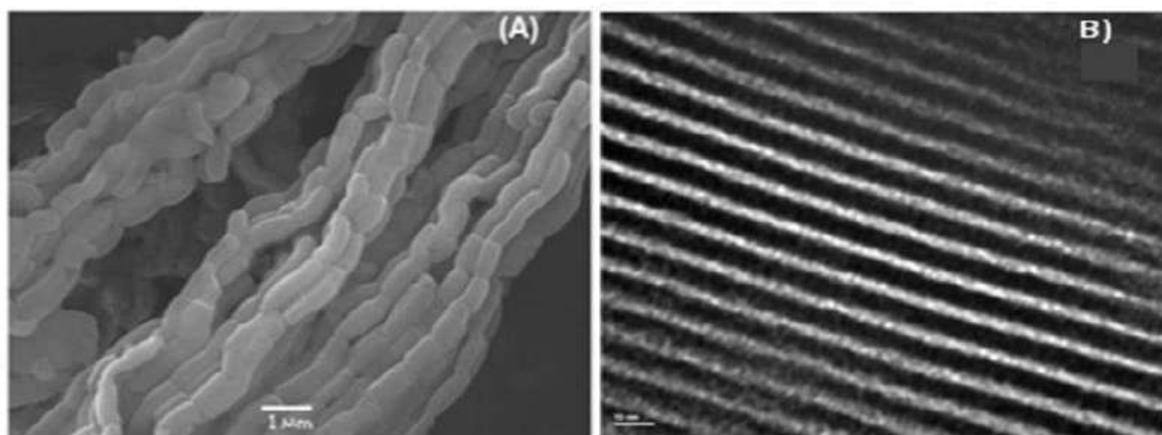


Figura 1.3 Imágenes SEM (A) y TEM(B) de SBA-15

En los materiales SBA-15 se han observado microcanales que conectan los mesoporos, dichos canales presentan generalmente un diámetro comprendido entre 0,5 y 1,5 nm, la cantidad de dichos canales depende de diversos factores: acidez, temperatura de síntesis, tipo de copolímero, entre otras; es sabido que la formación de microporos en SBA-

15 se produce cuando la síntesis se lleva a cabo a baja temperatura [20]. Estos soportes silíceos se caracterizan por poseer altas áreas superficiales y porosidad, paredes gruesas, alta estabilidad térmica y mecánica y fácil funcionalización de sus paredes [21] propiedades que les convierten en excelentes materiales para su aplicación como soportes de catalizadores, óptica e incluso como vehículos para el transporte de fármacos [22, 21].

Debido a su síntesis con Pluronic P123 como agente estructural, se generan microporos perpendiculares al canal hexagonal, que penetran en la pared de sílice durante la síntesis (Figura 1.4). El tamaño de los microporos y mesoporos es cambiante, dependiendo de la temperatura a la que se trabaja durante su síntesis. Los microporos en las paredes de los mesoporos de la SBA-15 se crean a partir de la cadena más hidrofílica del EO del copolímero, que se abre camino en la pared del silicato durante la síntesis y genera la microporosidad tras la calcinación [23, 24, 25].

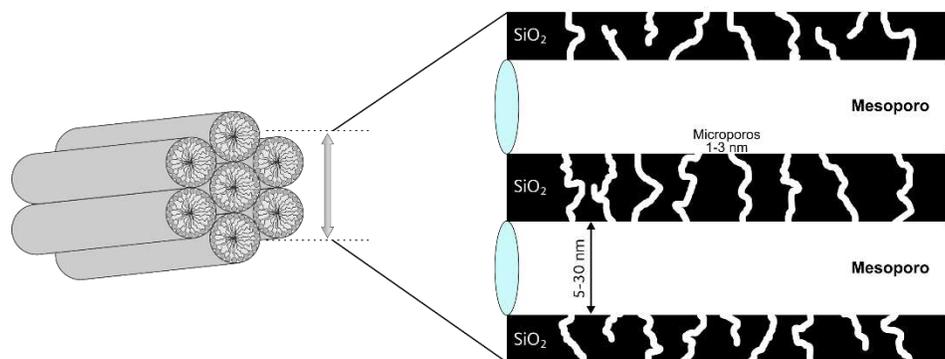


Figura 1.4 Morfología estructural del SBA-15 [26]

La formación de la SBA-15 ha sido ampliamente estudiada, lo que ha demostrado que al hidrolizarse la fuente de silicio utilizada (en este caso el Tetraetil ortosilicato (TEOS)) es absorbida por la parte lineal de la cadena formadora de micelas [27, 28]. Las condiciones de reacción permiten que el silicio tienda a aglomerarse alrededor de la estructura micelar formada por el copolímero lo que genera la formación de flóculos, que terminan dando la forma final al SBA-15.

La morfología del material depende de las condiciones de preparación; variando las proporciones de los reactivos, la acidez y unos cuantos grados centígrados de diferencia

puede sintetizar SBA-15 con distintos tamaños de poros, lo que se traduce en área específica mayor o menor, sin que la estructura principal ni la periodicidad se vean afectadas. Como se ha comentado anteriormente, la SBA-15 por sí sola no presenta actividad catalítica alguna, es por ello que se le utiliza como soporte de fases activas. La forma más simple de introducir centros catalíticos activos ácidos en este soporte es la sustitución de algunos átomos de silicio por iones ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$  o  $\text{Ti}^{4+}$ ). Este proceso aumenta la estabilidad térmica y mecánica del catalizador (siendo el catalizador la fase activa) y, además, le confiere propiedades fisicoquímicas que permite su aplicación en reacciones modelo, como las redox [29].

#### 1.4 Modificación de materiales mesoporosos.

Como se ha mencionado, los materiales mesoporosos carecen de actividad catalítica por sí mismos. Por ello, es necesario modificar su estructura introduciendo heteroátomos, iones metálicos, líquidos iónicos o compuestos ácidos para obtener materiales que sean catalíticamente activos en reacciones modelo. La incorporación de éstos usualmente se da en las paredes del material, sustituyendo algún átomo de silicio o de oxígeno y se puede llevar a cabo siguiendo distintas metodologías: por síntesis directa (en la etapa de síntesis del sólido precursor) o mediante procedimientos post-síntesis como la impregnación.

##### 1.4.1 Modificación directa en silicatos mesoporosos.

Los procedimientos empleados para la incorporación directa de metales y moléculas en silicatos mesoporosos han sido ampliamente estudiados [30, 31]. En general, en esta metodología, los modificadores son incorporados en las paredes de la estructura sustituyendo algún enlace de Si-O y anclándose formando complejos, y no en su superficie, usando las interacciones electronegativas durante la formación durante la etapa de formación de la estructura de los materiales funcionalizados. De esta manera, la lixiviación se disminuye, es decir se enlaza la mayor cantidad de modificadores y la aglomeración de los grupos funcionales disminuye, al estar estos incluidos en las paredes del material tal como se observa en la Figura 1.5.

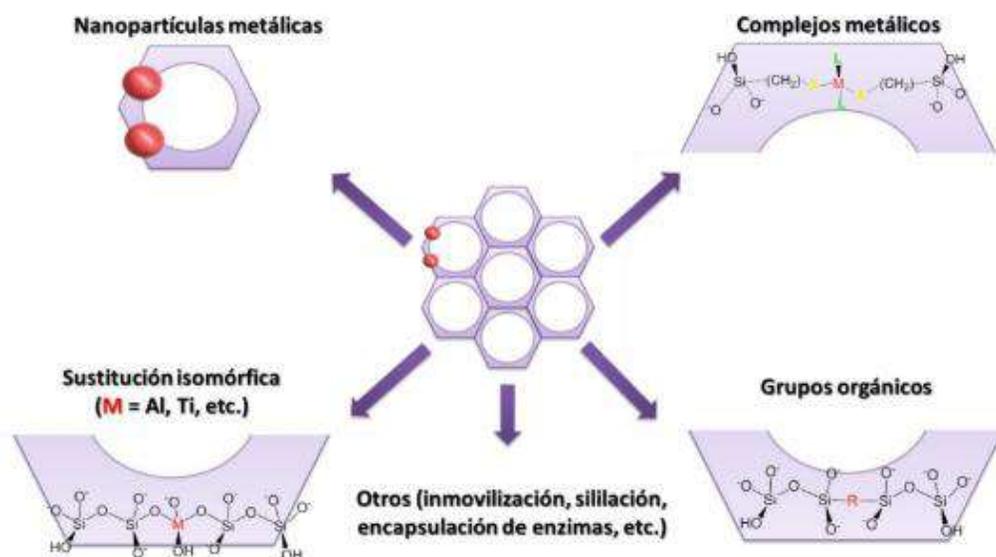


Figura 1.5 Metodología de incorporación de modificador de SBA-15 de manera directa (insitu) [14]

La incorporación directa de metales en los materiales del tipo SBA-15 se ve afectada por las condiciones fuertemente ácidas requeridas para su síntesis. En medio ácido, los metales están presentes solo en forma catiónica, en lugar de la correspondiente forma oxigenada, lo que provoca que el heteroátomo no pueda introducirse adecuadamente en las paredes del material. Sin embargo, se ha descrito en literatura la incorporación de diferentes metales mediante síntesis directa variando ligeramente las condiciones de síntesis ácida (Tabla 1-1).

Tabla 1-1 Antecedentes de incorporación in situ de metales a la matriz de SBA-15

Material	Comentario	Referencia
Ag/SBA-15	Se agregó amoníaco para alcanzar un pH de 7.5	[32]
Fe/SBA-15	Se agrega fosfato de amonio para incorporar el Fe.	[33]
Co/SBA-15	pH >2	[34]
Ce(III)/SBA-15	Ph <6	[35]
Zr/SBA-15	Microondas	[36]

#### 1.4.2 Modificación post-síntesis.

De manera similar, pueden incorporarse en la superficie de los materiales silíceos diferentes modificadores químicos mediante tratamientos post-síntesis. La forma en que se anclan los distintos grupos funcionales en la superficie de sílice se produce a partir de la condensación de grupos hidroxilo y ha sido ampliamente investigada en los últimos años [37]. La funcionalización con diferentes grupos funcionales como los siloxanos, incorporados directamente en la superficie forman materiales activos en varios procesos catalíticos como las relacionadas con las conversiones de aldeos a compuestos de valor agregado. No obstante, la funcionalización post-síntesis de este tipo de materiales presenta inconvenientes bien conocidos entre los que cabe destacar problemas de distribución y localización de las moléculas modificadoras así como la obstrucción total o parcial de poros o canales [38].

En comparación, la incorporación en procedimientos post síntesis de materiales como las nanopartículas metálicas, estas suelen tener una interacción débil con la superficie del soporte, lo que genera que la dispersión sobre el material sea deficiente, y, en caso de tener tamaño de poros pequeños tender a bloquearlos o colapsarlos. Incluso teniendo tamaños de partícula metálica menores que el tamaño de los poros, se corre el riesgo de sinterización, baja dispersión y pérdida de material por el fenómeno de la lixiviación (Figura 1.6).

Continuando con la incorporación de las partículas metálicas, éstas otorgan a los soportes propiedades fisicoquímicas que, mediante una sinergia, mejoran las propiedades catalíticas del soporte y a su vez, toman del soporte las propiedades mecánicas y térmicas necesarias para aumentar su rango de aplicación ya que, las nanopartículas son catalíticamente muy activas aunque inestables termodinámicamente (Temperatura y presiones más elevadas), es por ello que han sido objeto de numerosos estudios, y, además de las propiedades mencionadas, el hecho de tener tamaños cercanos a los nanómetros presentan elevada relación superficie/volumen y, por sus dimensiones propician mayor superficie de contacto.

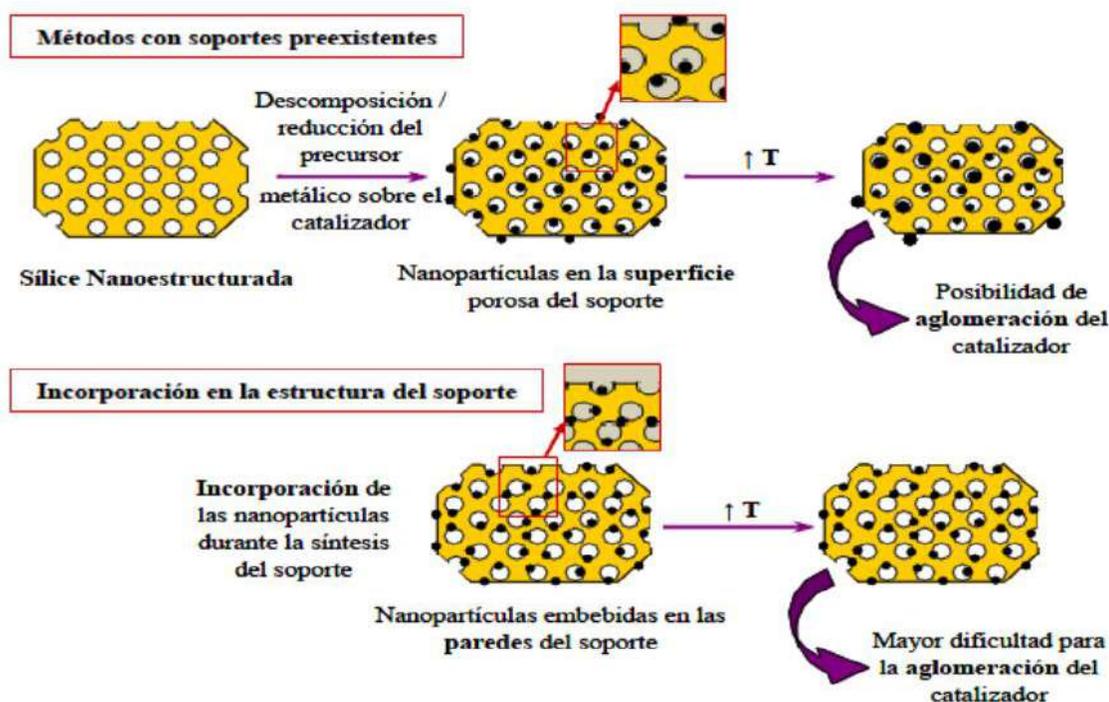


Figura 1.6 Métodos post-síntesis (arriba) e incorporadas in situ en el soporte (abajo) [38]

Aplicar estas partículas sobre soportes mesoporosos es una alternativa interesante que permite en primer lugar estabilizar químicamente las partículas, dispersarlas de forma homogénea al presentar áreas específicas altas y, además, controlar el tamaño de las nanopartículas al rodearlas en canales de tamaño uniforme. Estas nanopartículas encapsuladas en materiales porosos se denominan nanopartículas metálicas soportadas (NPS). Las propiedades específicas de las NPS se relacionan tanto con la morfología como con las dimensiones de las nanopartículas, también con la forma en la que se encuentren distribuidas sobre la superficie del soporte, la cantidad de metal y las propiedades electrónicas del material derivadas de la interacción con la superficie del soporte.

Asimismo, mediante la modificación de la síntesis y modulación de las propiedades texturales del soporte poroso, es decir, tamaño de poro, ancho de pared, cantidad de canales entre otros, debería ser posible también predecir las dimensiones y la morfología de las nanopartículas resultantes. Este comportamiento permite el diseño de catalizadores

heterogéneos basados en primer lugar del tamaño y tipo de nanopartícula y no tanto en el tamaño o tipo de poro.

Para la preparación de nanopartículas metálicas, y de la mano con el medio ambiente, en catálisis tomamos en cuenta que deben prepararse utilizando como reactivos y precursores aquellos que representen el menor riesgo tóxico posible y como disolvente principal el agua o los que no representen un riesgo para el medio ambiente como algún alcohol, utilizar la menor cantidad de reactivos, temperaturas de reacción bajas para generar menor consumo energético, que se pueda realizar en la menor cantidad de pasos y que sea mínima la cantidad de subproductos y residuos que arroje nuestra síntesis. Además, se establecen como objetivos en la síntesis de nanopartículas metálicas soportadas la buena dispersión de las mismas sobre el soporte y que, por su naturaleza, posean elevada actividad catalítica en reacciones como la deshidratación o descomposición alcohólica [39, 40].

## 1.5 Aplicaciones de los materiales mesoporosos.

La incorporación de heteroátomos a la estructura mesoporosa genera una modificación en primer lugar estructural, como se mencionó en apartados anteriores, la fase activa que se dispersa sobre el soporte puede ser metálica, como por ejemplo: Al, Zr, Ti, V, Cr, etc., obteniéndose materiales con propiedades ácidas, básicas o redox fundamentales para su aplicación en procesos catalíticos.

### 1.5.1 Reacciones catalizadas por centros ácidos.

Es bien sabido que los materiales de sílice mesoporoso presentan altas áreas específicas y volúmenes de poro igualmente altos y uniformemente distribuidos por toda la partícula del material, estas propiedades toman alto valor al ser modificados con alguna partícula que pueda actuar como catalizador [41, 42]. De particular importancia es el desarrollo de estos materiales con centros ácidos aplicables en diferentes tipos de reacciones para poder sustituir algunas reacciones que se llevan a cabo utilizando catalizadores homogéneos, tales como  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , HF y  $\text{H}_3\text{PO}_4$  [43].

En años recientes, la preparación de catalizadores con centros ácidos soportados sobre materiales mesoporosos se ha centrado en la funcionalización y modificación de silicatos con

caciones de metales de transición y la incorporación grupos funcionales ácidos como moléculas azufradas, boradas, entre otras. La incorporación de óxidos metálico en los silicatos mesoporosos llevada a cabo mediante síntesis directa también ha sido ampliamente estudiada y su actividad catalítica se ha puesto de manifiesto en la hidrogenación del benceno usando Pt-SBA-15 [44]. A continuación se presentan algunas reacciones catalizadas por silicatos con estructura tipo SBA-15 modificadas con centros ácidos provenientes de partículas metálicas y se muestra en la tabla 2-2.

Tabla1-2 Reacciones catalizadas por SBA-15 modificada por óxidos metálicos.

Material	Proceso Catalizado	Referencia
ZR/SBA-15	Reducción Meerwein Ponndorf Verley	[45]
Ce/SBA-15	Oxidación de compuestos azufrados	[46]
Ti/SBA-15	Producción de carbonato de glicerol.	[47]
V/SBA-15	Transesterificación y esterificación de ácidos grasos	[48]
Mo/SBA-15	Transesterificación	[49]
Co/SBA-15	Síntesis de Fischer–Tropsch	[50]

En este tenor, las estructuras SBA-15 modificadas con metales de transición representan un avance hacia la catálisis heterogenea de procesos que actualmente se llevan a cabo a través de catalizadores homogéneos.

## 1.6 Hafnio

El hafnio tiene un radio atómico muy similar al del circonio, por tanto, se espera que las propiedades de ambos sean similares, electronegativamente hablado, el hafnio y circonio son presentan una diferencia mínima [51]. Estos valores indican la gran similitud química que existe entre ambos metales.

El óxido de hafnio (HfOx) es un material dotado de alta estabilidad química así como un índice de refracción elevado. Estas características han puesto al hafnio en la mira sobre

las enormes capacidades del óxido de hafnio como un material refractario. Posee una constante dieléctrica de 16, y ancho de banda prohibida del alrededor de 5.68 eV [52], la literatura reporta que puede inclusive, reemplazar al SiO<sub>2</sub> en los dispositivos microeléctricos. Además presenta dos estructuras cristalinas; a temperatura ambiente la fase monoclinica, a 1700° C aproximadamente, existe una transición a fase tetragonal, dicha transformación está acompañada de una importante anomalía dilatométrica con un cambio apreciable de volumen.

Se han reportado pocos estudios a temperaturas elevadas desde el punto de vista catalítico, sin embargo, la mayoría de los estudios están enfocados en desarrollo de celdas de combustibles [53], sensores de gas [54], materiales refractarios [55] y recubrimientos antioxidantes [56].

La aplicación del hafnio y sus diversos compuestos (óxidos, nitratos, fosfatos) en reacciones químicas es variado y puede fungir como soporte, como fase activa o como estabilizador de algunos catalizadores o estructuras organometálicas.

Zhang y col. [57] utilizan el Hf como estabilizador de redes organometálicas para catalizar reacciones de polimerización y copolimerización de polietileno y polipropileno. El Hf añade a las redes las siguientes características dependiendo de las condiciones de preparación:

- a) Alta acidez superficial, la cual clasificó como tipo Bronsted.
- b) Acidez tipo Lewis provocada por la deshidroxilación de los precursores del óxido metálico.
- c) Acidez leve tipo Bronsted cuando los precursores son sales orgánicas.

En 2019 Huang y col. [58] Sintetizaron sílice mesoporoso dopado con Hf, el cual presenta actividad catalítica en reacciones de alquilación tipo Friedel-Crafts. La incorporación de Hf fue llevada a cabo en la etapa de crecimiento del silicio en el sistema micelar del P123. La cantidad de Hf presente en los materiales va desde una relación Si/Hf 15:1 hasta una relación 30:1, siendo la más activa la relación 20:1. El área específica

característica de los sílices mesoporosos no se ve afectada por la incorporación de Hf, ya que muestra áreas mayores a  $600\text{m}^2/\text{g}$  en todos los casos. El volumen de poro aumenta conforme la relación se incrementa, es decir, conforme se aumenta la carga de Hf el volumen de poro crece, sin embargo, no se observa el mismo efecto en el diámetro de poro de los mismos, por tanto se infiere que el Hf se encuentra distribuido dentro de la estructura del soporte. Los materiales fueron utilizados en reacciones de alcohol bencílico y tolueno a  $120\text{ }^\circ\text{C}$  con  $80\text{mg}$  de catalizador.

Cabello y col. [59] Proponen la utilización de un catalizador depositado sobre hemimorfita compuesto por una mezcla de óxidos de Hf y Si, para la producción de 1,3 butadieno a partir de etanol, el resultado demuestra que la combinación de estos óxidos produce un material con acidez de Lewis, con un área específica de  $206\text{ m}^2/\text{g}$ , y concluyen que la selectividad hacia 1,3 butadieno alcanza un máximo para materiales soportado en Zn.

En 2021 Zhang y col. [60] Sintetizaron compuestos Hf/SiO<sub>2</sub> y lo aplicaron en la conversión de acetona a isobuteno, la cual se llevó a cabo en un reactor diferencial, donde obtienen conversiones de 9% con selectividad de 90% hacia isobuteno.

En 2016 Udayakumar y col [61] sintetizaron un material de Hf/SBA-15 obtenido mediante un solo paso y aplicado en la conversión de glicerol a productos de valor comercial alto, para ello, modifica la superficie del SBA-15 con 2.5,5 y 10 %peso y encuentra una sensible disminución en el área específica del material en las cargas mayores, todos los materiales preparados presentaron acidez de tipo Lewis siendo la mayor acidez cercana a los  $200\text{meq/g}$ . La conversión más alta se llegó con el material con 10% de carga de Hf alcanzando alrededor de 65% de conversión.

## 1.7 Deshidratación de 2-propanol.

La reacción de deshidratación de 2-propanol es ampliamente utilizada como reacción modelo para determinar la naturaleza de algún material catalítico, ya que dependiendo el tipo

de producto que se obtenga de la reacción nos indica el tipo de acidez de la superficie de los materiales catalíticos [62].

De acuerdo a lo mencionado, la literatura señala que los productos de la deshidratación del 2-propanol producen propileno o éter diisopropílico para acidez de Lewis o Bronsted, y se deshidrogena sobre sitios básicos produciendo acetona [63]. Sin embargo, cabe destacar que llevar a cabo reacciones modelo no permite definir cuando un catalizador es mejor que otro.

Por otra parte, la evaluación relativa de acidez mediante esta reacción evaluando  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ha indicado que la temperatura a la cual es activo el catalizador, puede indicar el tipo de sitios ácidos presentes [64]. La figura 1.7 muestra el mecanismo de la descomposición catalítica de 2-propanol de acuerdo al tipo de sitio que se tenga en el catalizador.

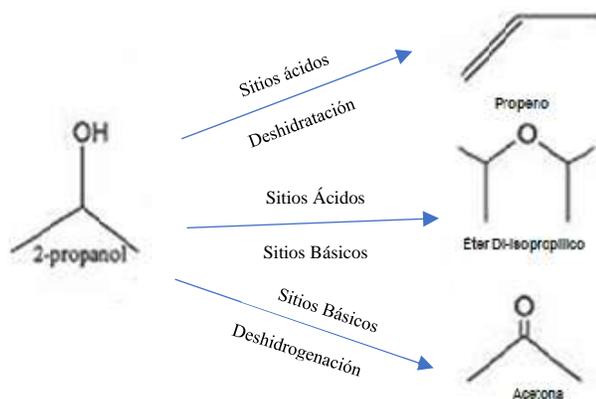


Figura 1.7 Mecanismo de descomposición de 2-propanol en función del tipo de sitio del catalizador.

## 1.8 Técnicas de caracterización

A continuación se muestra brevemente el fundamento teórico de las técnicas aplicadas para concluir el presente trabajo.

### 1.8.1 Análisis Térmicos

El análisis térmico es un conjunto de técnicas analíticas que estudian el comportamiento térmico de los materiales. Cuando un material se calienta o se enfría, su estructura y su composición química pueden sufrir cambios tales como fusión, sublimación, solidificación, cristalización, descomposición, oxidación térmica o sinterización [65].

En general estos cambios se pueden estudiar midiendo la variación de distintas propiedades de la materia en función de la temperatura, el tiempo y una atmósfera determinada.

Existen diversos tipos de análisis térmicos, que de acuerdo a la naturaleza del material a analizar así como las aplicaciones del mismo; en la tabla siguiente se nombran los diversos análisis térmicos que se pueden realizar así como la propiedad que miden para correlacionar los resultados con el material en cuestión.

Tabla 1-3 Tipos de análisis térmicos

Método	Abreviación	Propiedad
Análisis Térmico Diferencial	DTA	Diferencial de Temperatura
Calorimetría Diferencial de Barrido	DSC	Entalpía
Análisis Termogravimétrico	TGA	Pérdida de Peso
Análisis Dinámico-mecánico	DMA	Deformación
Análisis Térmico-dielectrico	DEA	Deformacion
Análisis de Gasoevolución	EGA	Descomposición de gas
Análisis Termo-óptico	TOA	Propiedades ópticas

El análisis termogravimétrico (TGA), puede definirse como la técnica en que se mide las variaciones del peso de una muestra sometida a un aumento controlado de temperatura y bajo condiciones definidas. Para llevar a cabo este análisis, la muestra es colocada dentro de

un platillo, el cual se sitúa en contacto o próximo a un sensor que detecta la temperatura y sus cambios a lo largo del experimento.

La muestra a analizar se coloca dentro de un horno, donde la atmósfera se controla: puede ser inerte u oxidativa, este análisis puede ser rápido o lento. Una electrobalanza registra las pérdidas de masa que se producen en la muestra por efecto del calentamiento. Los datos recogidos por el sensor y la información sobre la masa o pérdida de masa, son procesados por el sistema y son mostrados en la pantalla del equipo en forma de curva o gráfica conocida como termograma o curva termogravimétrica.

De manera análoga, existe la curva DTA, como se observa en la siguiente figura 1.8, que representa derivada de la curva TG graficada contra al tiempo (t) o la temperatura (T), en otras palabras, permite seguir la velocidad de pérdida. Por otro lado, también tenemos la gráfica DTA que permite identificar con mayor claridad las temperaturas inicial y final de los procesos, además permite detectar la presencia de procesos que tiendan a ocurrir en temperaturas cercanas.

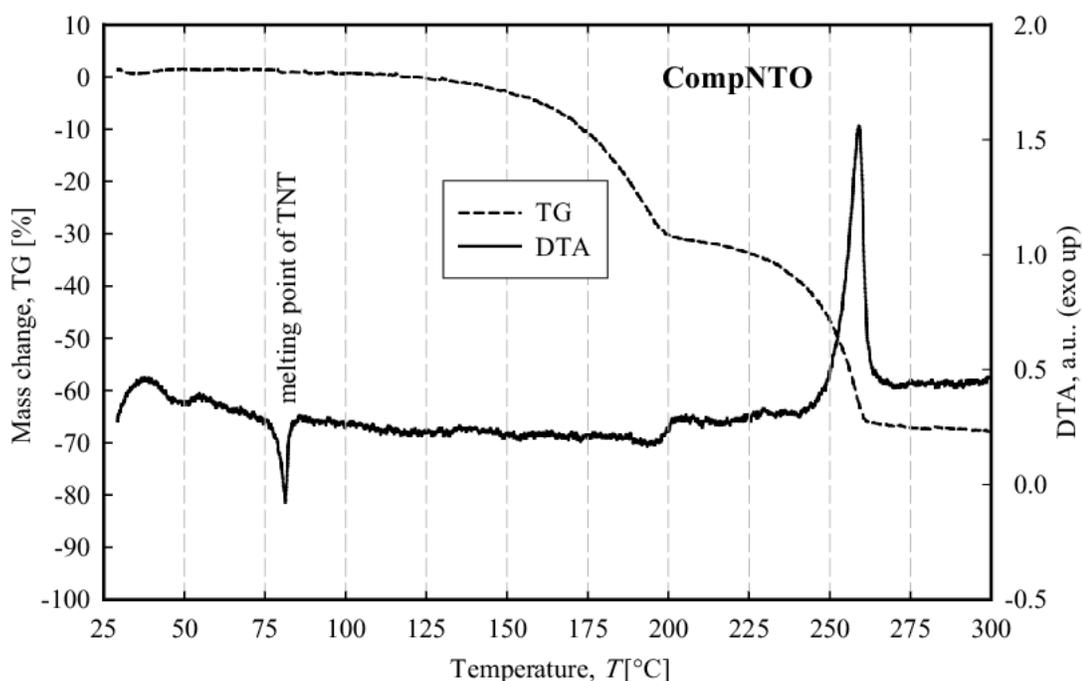


Figura 1.1.8 Ejemplo de un TG/DTA

## 1.8.2 Difracción de rayos X

Los rayos X son ondas electromagnéticas de alta energía con una longitud de onda comprendida entre  $10^{-3}$  y  $10^{-1}$  nm. La generación de rayos X generalmente se logra mediante el uso de tubos sellados, ánodos giratorios o fuentes de radiación como el sincrotrón.

Cuando los fotones de rayos X llegan a la materia, pueden tener lugar varios tipos de interacciones que conducen a diferentes efectos de absorción y dispersión. La dispersión, también llamada dispersión de Rayleigh, ocurre entre los fotones y los electrones que rodean los núcleos atómicos. El principio de los métodos se basa en la difracción de rayos X por planos atómicos periódicos y la detección de ángulo o energía resuelta de la señal difractada.

La forma de la señal difractada es afectada por diferentes factores, entre ellos los siguientes [66] :

- • La ampliación instrumental que depende de la fuente de rayos X, óptica primaria y secundaria, detector.
- • Heterogeneidad de composición dentro de los cristallitos analizados.
- • El tamaño de los dominios coherentemente difractantes (también llamado tamaño de cristallito);
- • Defectos cristalinos.
- • Cepas y microcepas no homogéneas.

Dependiendo del tipo de material, la aplicación de rayos X puede otorgar información específica sobre las características elementales del mismo, como lo muestra la siguiente imagen, que otorga un panorama de acuerdo al tipo de material que puede ser analizado tanto por ángulos bajos (SAXS) como ángulos amplios (WAXS).

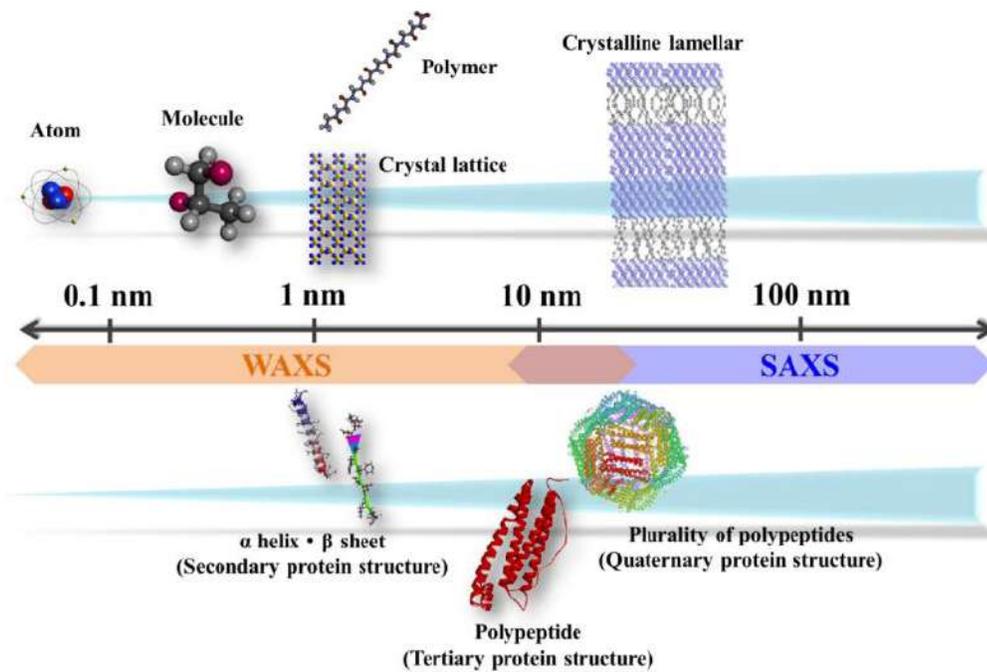


Figura 1.9 Imagen que representa las aplicaciones del SAXS<sup>i</sup>

La difracción de rayos X genera un patrón de intensidades, que conocemos como difractograma que puede interpretarse a partir de la ley de Bragg.

### 1.8.3 El Método BET

El método BET debe su nombre a tres científicos de apellidos Brunauer, Emmet y Teller, este método permite determinar propiedades texturales de sólidos, es decir, determinar el área específica de materiales, cuyo proceso se describe en la figura siguiente. Es una técnica desarrollada por Langmuir, donde, de acuerdo a su teoría, la formación de multicapas de adsorción en el sólido permite conocer su estructura y propiedades, este método presupone que la manera de adsorberse de la monocapa es distinta a las otras capas, pero todas las siguientes capas presentan el mismo calor de adsorción, es decir, la interacción física entre la superficie sólida y un adsorbato es diferente y presenta menor energía que la interacción

<sup>i</sup> Disponible en techcorp.cl

entre moléculas de adsorbato que se vayan agregando por encima de la primer capa, depositada sobre la superficie sólida.

La adsorción puede ocurrir de manera física o química, para el análisis BET se utiliza la física, esta se produce cuando un gas no polar ( $N_2$ ), se pone en contacto con un sólido completamente desgasificado, esta interacción produce un “llenado” de la superficie del sólido, que llamaremos adsorbente, con el gas por efecto de fuerzas de Van Der Waals.

Al ponerse en contacto el gas con la superficie se produce un equilibrio entre las moléculas adsorbidas y las moléculas en fase gaseosa, es decir, que por cada molécula presente de gas en la superficie existe una en el seno del fluido, esta depende de la presión del gas y de la temperatura.

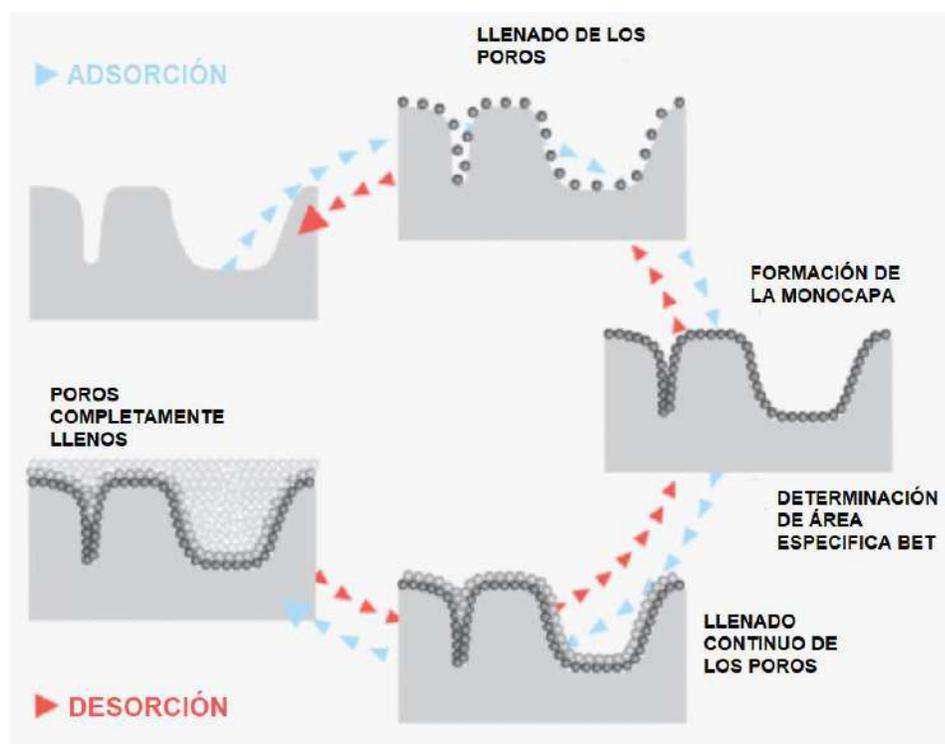


Figura 1.10 Muestra el proceso mediante el cual se realiza el método BET.<sup>ii</sup>

La relación entre las moléculas adsorbidas y la presión a temperatura constante generan una isoterma de adsorción. Estas isotermas, nos informan directamente del volumen

<sup>ii</sup> Disponible en Nanobussines.com.br

adsorbido a una determinada presión y nos permiten también calcular el área del sólido, el tamaño de poro y su distribución.

Las consideraciones generales de la teoría BET son:

- ✓ No hay ninguna preferencia para el fenómeno de adsorción, todos los sitios presentan la misma energía en su superficie.
- ✓ No se generan interacciones de manera lateral entre las moléculas de gas adsorbidas.
- ✓ Las fuerzas de condensación permiten que se lleve a cabo la adsorción.

El resultado de la isoterma BET se obtiene a partir de la ecuación linealizada:

$$\frac{P}{P(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \left[ \frac{C - 1}{V_m C} \right] \frac{P}{P_0}$$

Donde V es el volumen de gas adsorbido a una presión parcial P del adsorbato, P<sub>0</sub> es la presión de saturación del N<sub>2</sub> a 77 K, V<sub>m</sub> es el volumen de gas requerido para formar una monocapa, y C es una constante relacionada con la energía de adsorción.

Una vez conocido el volumen de gas adsorbido en la monocapa (V<sub>m</sub>), se obtiene el área de la superficie (S) de la muestra a partir de la Ecuación; donde A es el número de Avogadro, M es el volumen molar del gas y N es el área ocupada por cada molécula de N<sub>2</sub> adsorbida (0.162 nm<sup>2</sup>).

$$S = \frac{V_m A N}{M}$$

La adsorción de gases por un material poroso viene descrita por la isoterma de adsorción, que consiste en una gráfica que presenta el volumen gas adsorbido en función de

la presión, a una temperatura específica. Como se mencionó anteriormente los materiales porosos se categorizan dependiendo el tamaño de sus poros, y este dato se obtiene a partir del resultado de adsorción/desorción de un gas. De esta manera la clasificación IUPAC establece varios tipos de isotermas de adsorción (Figura 3.11) [7].

- **Tipo I:** Es aquella que presenta los materiales con microporos, como por ejemplo los carbones activados, zeolitas entre otros ; los materiales correspondientes a este tipo de isoterma se dividen en dos, la de tipo a presentan una distribución de estrecha de microporos estrecha de órdenes por debajo del nanómetro, mientras que la isoterma de tipo b describe los materiales con microporos y mesoporosos estrechos de tamaño entre 1 y 2,5 nm

- **Tipos II y III:** Este tipo de isotermas generalmente se clasifican juntas, y están caracterizadas por adsorbentes no porosos y macroporosos; la isoterma II es el resultado de la formación de monocapas y multicapas de moléculas adsorbidas hasta los valores altos de presión. En la gráfica de la isoterma tipo II se observa un punto B, el cual representa las condiciones en las que la cobertura de la monocapa se ha completado. Por el contrario, en la isoterma III el punto B no aparece, ya que las interacciones entre el gas y la superficie son débiles y las moléculas se adsorben cerca de los sitios más favorables de la superficie del material.

- **Tipo IV:** Es en este grupo donde se encuentran los sólidos mesoporosos; en este caso la monocapa de moléculas de gas se forma en las paredes de los mesoporos. Este tipo de materiales pueden llegar a formar ciclos de histéresis, como se observa en la isoterma IV-a y se atribuye a la condensación capilar típica de. Mientras que la isoterma IV-b no presenta histéresis y es característica de los mesoporos de forma cilíndrica.

- **Tipo V:** es similar a la isoterma tipo III.

- **Tipo VI:** es típica de las superficies uniformes y no porosas [20].

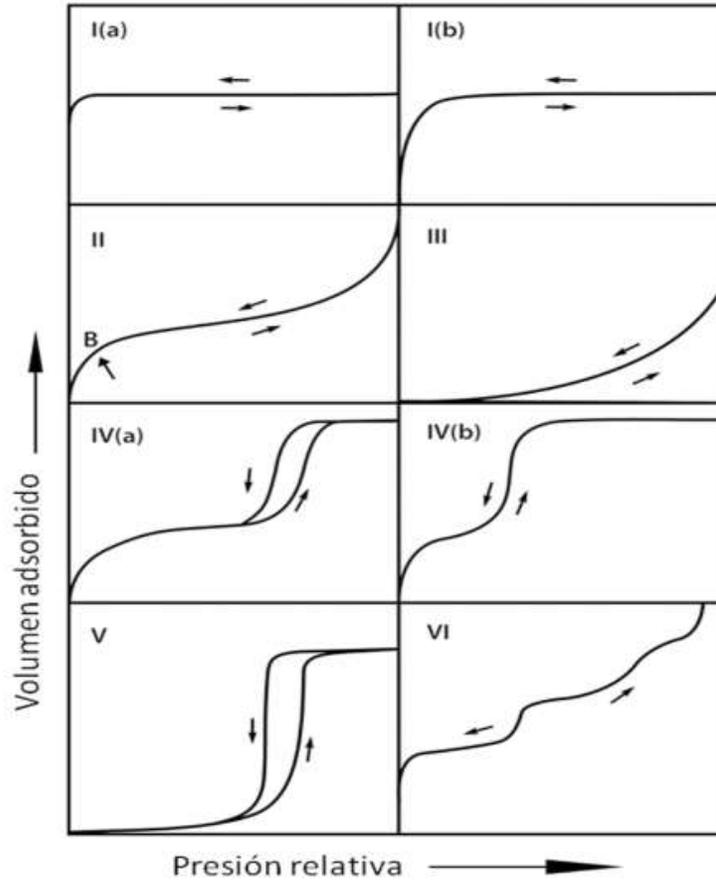


Figura 1.11 Clasificación de acuerdo con IUPAC de las isotermas.

Dentro de las isotermas de adsorción existe una clasificación de acuerdo al ciclo de histeresis que presenten y de estos ciclos también pueden obtenerse algunas propiedades texturales de los materiales mesoporosos, tales como la distribución de tamaño o de geometría de poros. Según la clasificación IUPAC existen seis tipos de histeresis (Figura 3.12) [67]:

- **Tipo H1:** corresponde a los materiales con mesoporos estrechos y uniformes, algunos ejemplos de materiales pueden ser vidrios porosos u óxidos o algunos xerogeles.

- **Tipo H2:** corresponde a materiales en los que la distribución y el tamaño de los poros no están bien definidos y generalmente poseen constricciones en forma de cuello de botella.
- **Tipo H3:** se atribuye a los materiales formados por los agregados de partículas en forma de placas, como por ejemplo arcillas, el óxido de aluminio o el grafito.
- **Tipo H4:** está presente en los agregados formados por los cristales de zeolitas, algunas zeolitas mesoporosas y carbones micro- y mesoporosos.
- **Tipo H5:** se forma en los metariales mesoporosos con poros abiertos y parcialmente bloqueados, como por ejemplo algunas silices.

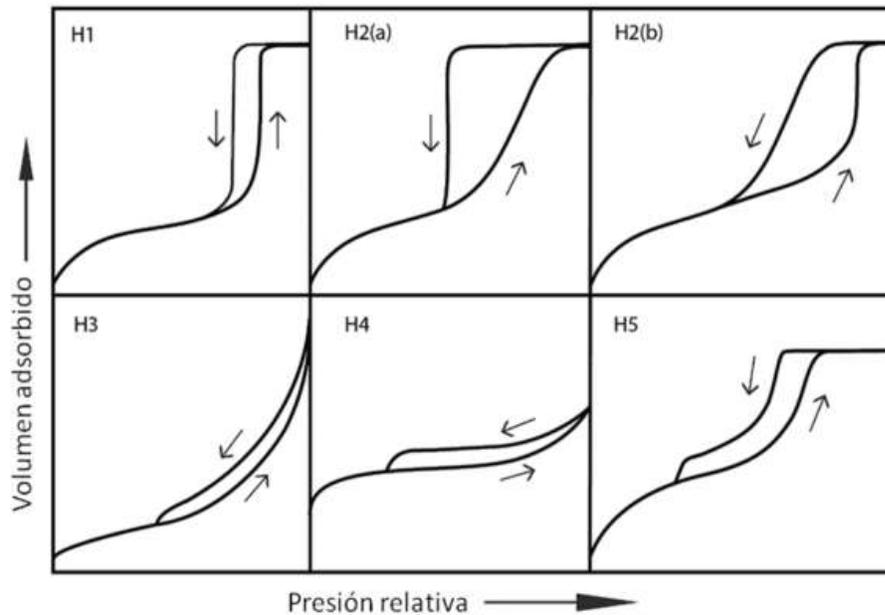


Figura 1.12 Clasificación de acuerdo a la IUPAC de los ciclos de histéresis

### 1.8.4 Espectroscopía Infrarroja de Transformada de Fourier

La espectroscopía FTIR es una herramienta muy utilizada en la química, ya que permite conocer la composición química de los materiales a partir de los grupos funcionales (generalmente orgánicos) que forman parte de la muestra.

El análisis de FTIR es sumamente versátil, ya que permite estudiar prácticamente cualquier muestra sin importar el estado en que se encuentre, pues es posible analizar líquidos, disoluciones, pastas, polvos, fibras, films, gases, etcétera.

La región infrarroja del espectro electromagnético se encuentra entre la zona del visible y la zona de microondas. Esta región se divide en tres subregiones, la cercana, la media y la lejana; la sección de mayor utilidad es la que se extiende entre 4000 y 650  $\text{cm}^{-1}$  denominada región infrarroja media. La utilización de la región IR lejana entre 650 y 200  $\text{cm}^{-1}$ , se ha ampliado considerablemente en los últimos años, sobre todo para el estudio de compuestos órgano-metálicos.

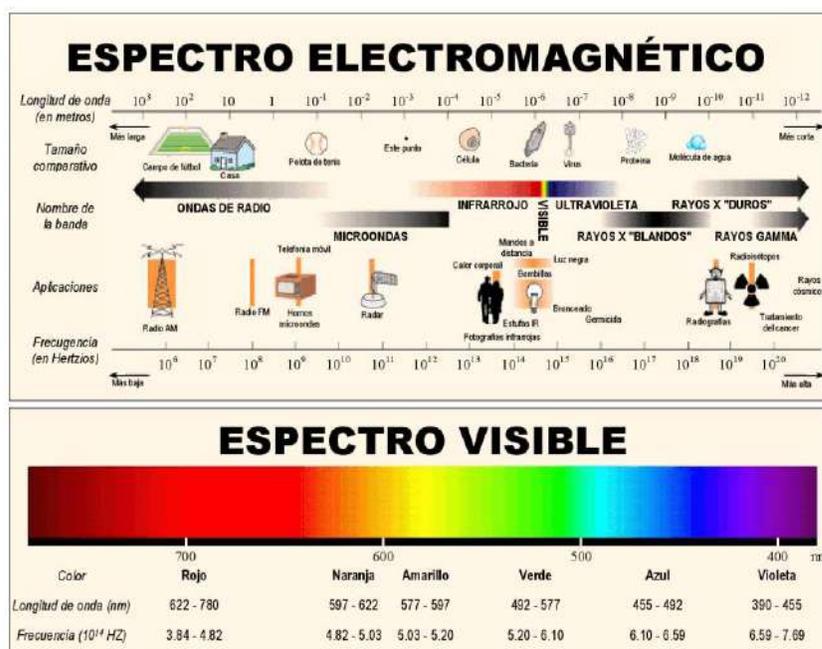


Figura 1.13 Espectro electromagnético

La información que otorga un espectro infrarrojo depende de la composición del mismo y cómo actúa al ser irradiado por luz infrarroja, el efecto que mide esta técnica consiste en evaluar los movimientos vibracionales de las moléculas o elementos que componen la muestra a analizar, es decir, cada grupo funcional o molécula presente en el material analizado le otorga una lectura específica al espectro y esto se conoce como banda característica y, aunque el espectro FTIR caracteriza a cada compuesto, cabe la posibilidad que varios compuestos presenten los mismos tipos de grupos funcionales y por tanto bandas características similares, por ello se utilizan técnicas complementarias que permiten evaluar y detectar las diferencias estructurales de los materiales en cuestión.

## 2 Metodología

En este capítulo se describe de manera detallada la síntesis de cada uno de los catalizadores preparados. Además, se definen las técnicas de caracterización aplicadas para la evaluación de los materiales sintetizados, así como el proceso de la evaluación catalítica.

### 2.1 Síntesis del SBA-15.

La síntesis del material SBA-15, inició con la mezcla de una solución de HCl 2.0 M con Pluronic P123, el cual se dejó agitando hasta disolverse, entonces se añadió Tetraetil ortosilicato (TEOS). Esta mezcla se mantuvo a una temperatura de 40 °C, con agitación constante por 24 h [68]. La Figura 3.1 muestra cómo se lleva a cabo el acomodo de las cadenas del P123, las cuales se adhieren al TEOS formando micelas. Físicamente, el P123 disuelto en la solución ácida no presenta coloración alguna, sin embargo, al añadir el TEOS el líquido se torna blanquecino, tanto que al cabo de 15 minutos puede observarse la formación de un precipitado completamente blanco.

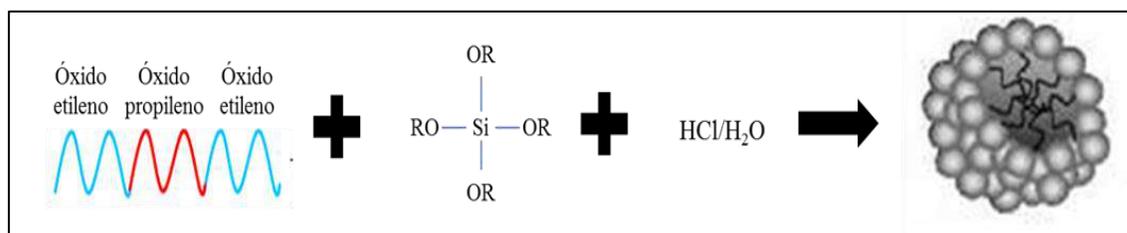


Figura 2.1 Mezclado y reorganización micelar del SBA-15.

Al inicio de la formación micelar, como se observa en la figura 3.2, las micelas resultan ser esféricas, sin embargo, conforme el tiempo transcurre éstas comienzan transformarse en una especie de cilindros, los cuales tienden a agregarse entre ellos ordenadamente, lo que da lugar a la estructura hexagonal [69].

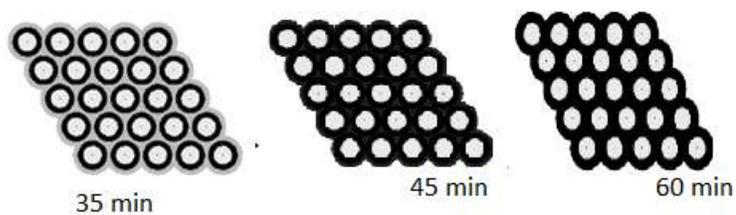


Figura 2.2 Formación micelar a lo largo del tiempo

Posteriormente, la mezcla es sometida a un tratamiento hidrotérmico a 100 °C de temperatura, durante 24 h. Una vez finalizado el procedimiento, se recuperó el producto mediante filtración, realizando lavados con una mezcla compuesta por 30% etanol y el resto de agua desionizada, para posteriormente secarlo a temperatura ambiente por 12 hrs.

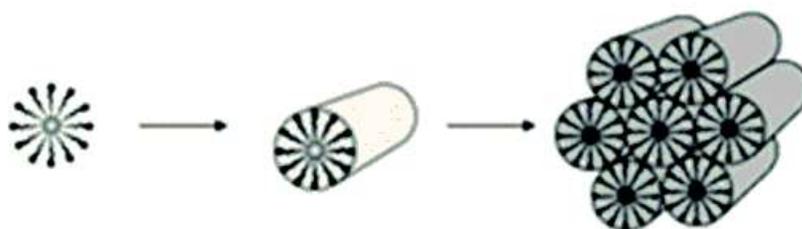


Figura 2.3 Formación de la estructura hexagonal periódica característica del SBA-15[70].

Después de lo anterior, el material se calcinó en flujo de aire, utilizando una rampa de temperatura de 1.5°C/min, hasta llegar a 600 °C, manteniéndola en esa temperatura por un periodo de 6 h, obteniéndose finalmente el producto deseado en forma de polvo color blanco (SBA-15) cuya estructura típica se presenta en la Figura 2.4.

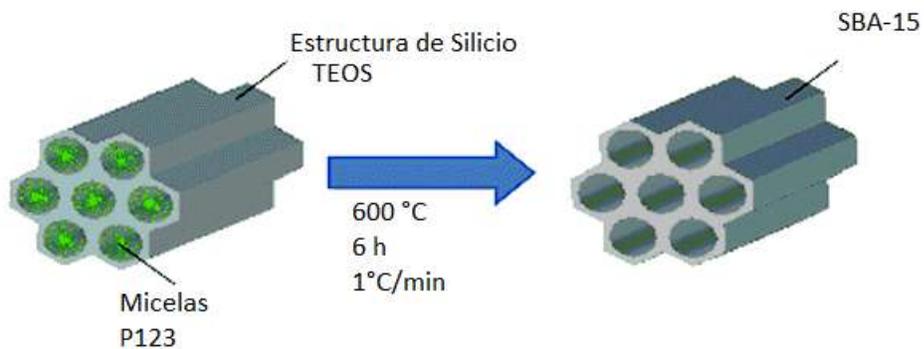


Figura 2.4 Eliminación del surfactante de la mesoestructura hexagonal.

En el siguiente diagrama (figura 3.5) se presenta paso a paso cada uno de los procedimientos que se llevan a cabo para sintetizar SBA-15 por el método de Zhao [26].

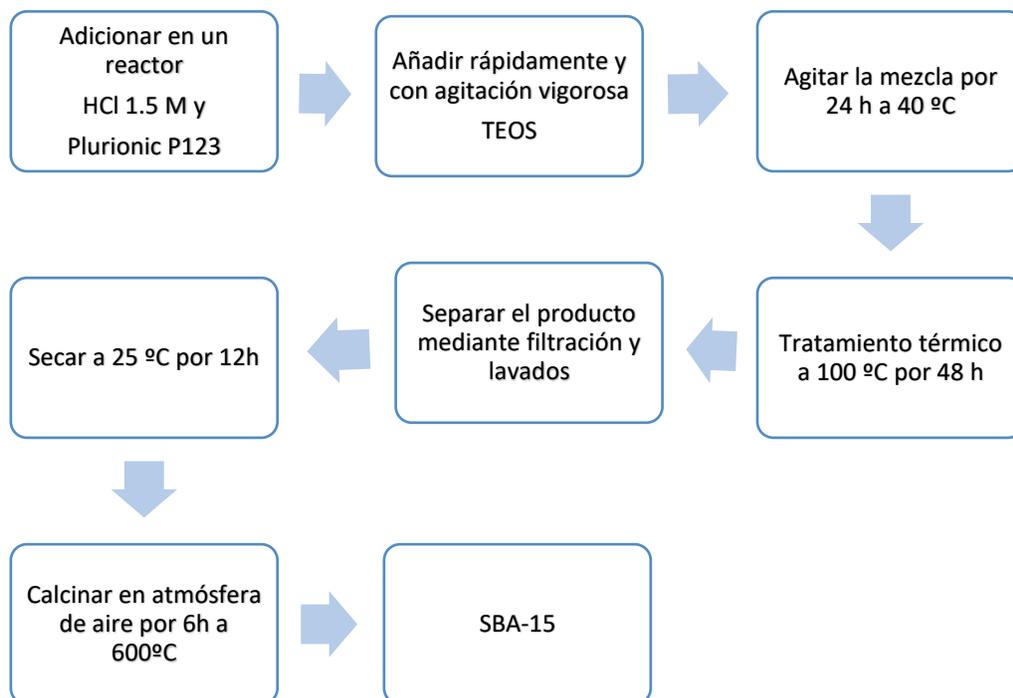


Figura 2.5 Diagrama de flujo de la síntesis de SBA-15

### 2.1.1 Síntesis de Materiales modificados con Hf

La síntesis de los materiales modificados con Hf se llevó a cabo mediante dos mecanismos diferentes: el primero fue agregando una solución precursora de óxido de hafnio en la síntesis del SBA-15. Dicha solución precursora consiste en una mezcla de hidróxido de potasio con tetracloruro de hafnio, lo cual produce un precipitado; dicho precipitado corresponde al hidróxido de hafnio que se agregará justo al momento de agregar el TEOS.

En el siguiente diagrama (figura 3.6) se describe cómo se incorpora el precursor a la formación de la estructura mesoporosa.

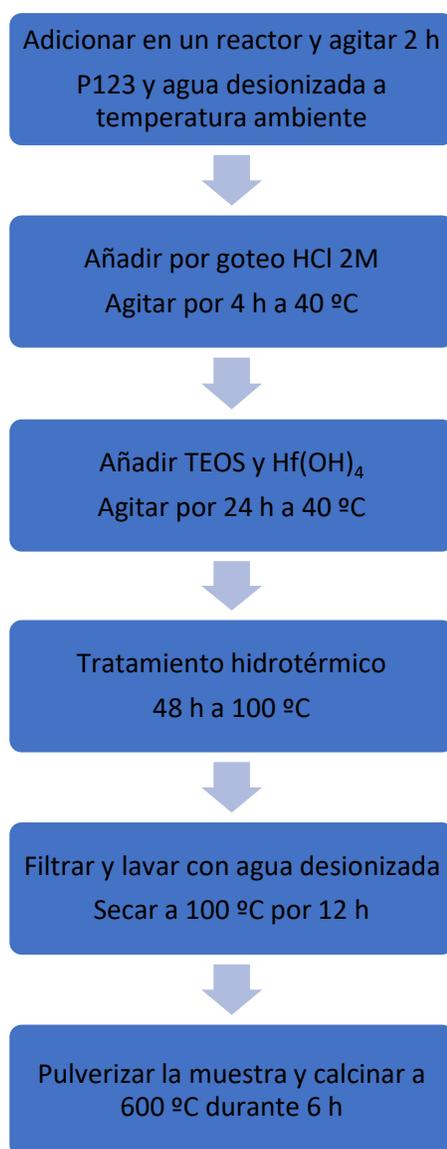


Figura 2.6 Diagrama de flujo de SBA-15 modificada con Hafnio durante la síntesis

El segundo método de incorporación de Hf en la estructura de la SBA-15 consiste en la preparación de óxido de hafnio tetragonal por métodos hidrotermales y realizar una impregnación húmeda con la ayuda de alcohol etílico como solvente; para ello, primero se sintetizaron nanopartículas de  $\text{HfO}_2$  utilizando el método reportado por Wan y Zhou [70].

1.- Preparar una solución 0.1 M de  $\text{HfCl}_4$

2.- Preparar una solución 0.4M de KOH

3.- Agregar lentamente por goteo la solución de KOH en la solución de  $\text{HfCl}_4$  y mantener en agitación magnética vigorosa por 3 horas, donde se obtiene un precipitado color blanco, el cual contiene  $\text{Hf}(\text{OH})_4$ .

4.- Realizar lavados utilizando agua y centrifugar a 4000rpm por 10 minutos para remover residuos presentes y repetir hasta considerar que las impurezas fueron removidas.

5.- Secar el precipitado a temperatura ambiente.

## **2.2 Incorporación a la SBA-15 Post síntesis**

- Solubilizar las nanoparticulas de  $\text{HfO}_2$
- Agregar al precursor de SBA-15 y someter a ultrasonido por 3 horas.
- Centrifugar y lavar con agua y etanol.
- Secar a 100 ° C y calcinar a 600 °C.

## 2.3 Experimentos a realizar

Tabla 2-1 Experimentos a llevar a cabo

<b>Material</b>	<b>Descripción</b>
<b>SBA-15</b>	SBA-15
<b>3%Hf/SBA-15</b>	3 % Hafnio soportado en SBA-15
<b>5%Hf/SBA-15</b>	5% Hafnio soportado en SBA-15
<b>7%Hf/SBA-15</b>	7% Hafnio soportado en SBA-15

## 2.4 Técnicas de caracterización

### 2.4.1 Análisis Térmicos

En este trabajo de tesis se emplearon algunos análisis térmicos, los cuales se enlistan a continuación:

Análisis termogravimétrico (TGA), que se define como la técnica con la que se evalúa el cambio en el peso de una determinada muestra frente al tiempo o frente a la temperatura, mientras ésta se somete a un aumento de temperatura controlado en una atmósfera específica, la cual puede ser oxidante o inerte.

Complementariamente al análisis de TGA se utiliza la curva DTG, que representa la primera derivada de la curva TGA respecto al tiempo (t) o a la temperatura (T). La gráfica DTG ayuda a identificar las temperaturas inicial y final de los procesos y permite en ciertas condiciones determinar velocidades de descomposición o de reacción.

Para caracterizar materiales TA instruments Q600 Simultaneous DSC-TGA.

La caracterización de los precursores y los catalizadores preparados se realizó en las instalaciones del Centro de Investigación del Campus 3 del Tecnológico de Ciudad Madero.

## 2.4.2 Difracción de Rayos X (Bajos y altos ángulos)

En esta investigación se proponen analizar tanto ángulos bajos como ángulos altos, con la finalidad de detectar las señales características del SBA-15 y del Hf.

La difracción de rayos X permite abordar la identificación de fases cristalinas, tanto en su aspecto cualitativo como cuantitativo. Como se mencionó en la sección anterior, el Hf presenta polimorfismo, es decir, diversas fases o arreglos moleculares, los cuales pueden ser analizados a partir de un análisis de DRX.

La técnica consiste en incidir un haz de rayos X sobre el sólido a analizar. La interacción entre la energía de los rayos X y la materia del sólido que es irradiada dan lugar a un fenómeno conocido como dispersión, el cual consiste en dividir o dispersar el haz que golpea la muestra. Al producirse dicho fenómeno tienen lugar interferencias entre los rayos dispersados, ya que las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación.

Las señales obtenidas dependen en primer lugar del ángulo de incidencia del haz de energía, por ejemplo, para ángulos “altos” (por encima de  $5^\circ$  en  $2\theta$ ) otorga una idea de la estructura cristalina del material analizado, mientras que el análisis en ángulos menores a  $5^\circ$  permite analizar la periodicidad estructural de los materiales, en este caso la del SBA-15, es decir, nos indica qué tan uniforme y repetitiva es la estructura que forma el SBA-15, en la figura 2.8 es posible observar los índices de Miller de las señales principales de la estructura de sílice.

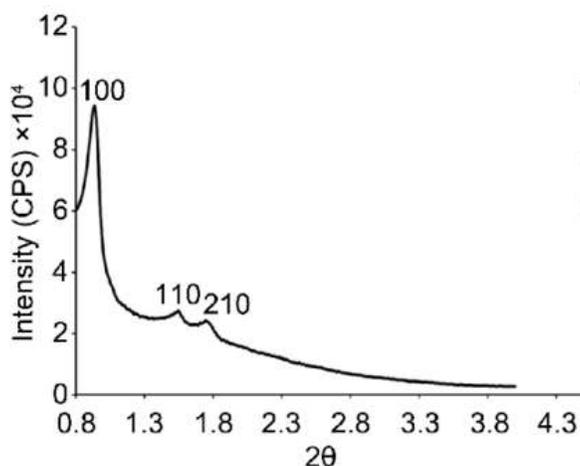


Figura 2.7 Difractograma de una muestra característica de SBA-15

Los análisis de Difracción de rayos X de ángulos bajos fueron realizados en el Laboratorio de Propiedades Estructurales del Cinvestav-Unidad Querétaro analizando de 0 a 5 ° en escala  $2\theta$ . Mientras que los difractogramas realizados a ángulos altos fueron llevados a cabo en la Universidad Autónoma de San Luis Potosí (UASLP) evaluando de 5 a 90 ° en escala  $2\theta$ , así como en el Instituto De Geociencias de La UNAM, unidad Querétaro donde se evaluaron de 20 a 80 ° en escala  $2\theta$ .

### **2.4.3 Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno (BET)**

Dentro del desarrollo de materiales catalíticos uno de los puntos más importantes a abordar son las propiedades texturales, estas propiedades abarcan tanto el área específica como el radio y volumen de poros así como la distribución de los mismos. Para poder evaluar lo dicho anteriormente se hace uso de las isotermas de adsorción, entre las cuales, la isoterma de tipo BET es la más utilizada.

Para este trabajo se empleó la fisisorción de nitrógeno para analizar estructuralmente los materiales sintetizados:

- A partir de la isoterma que produce el análisis se puede inferir el tipo de poro que presentan.
- Analizando el ciclo de histéresis se relaciona el tamaño de poro.
- Se calcula el área específica del material a partir del volumen adsorbido.
- Mediante diversas ecuaciones se calcula el volumen y la distribución de poros, el volumen mesoporoso y microporoso.

Los análisis de fisisorción de nitrógeno fueron realizados en la Universidad de San Luis Potosí.

#### **2.4.4 Piridina acoplada a espectroscopía infrarroja (FTIR-Piridina).**

La utilización de una molécula modelo en la espectroscopía infrarroja permite identificar características únicas del sólido, en este caso, la Piridina permite conocer la naturaleza de sitios ácidos dentro de los materiales, ya que la piridina se adsorbe en los distintos tipos de sitios ácidos y presenta diferentes coordinaciones que permite identificar sitios ácidos Lewis o Brønsted, y de carácter fuerte o débil.

La técnica consiste en colocar una cantidad de muestra sólida libre de humedad en una celda completamente cerrada ubicada en la cámara de lectura del FTIR, donde se hace fluir nitrógeno a temperatura ambiente, una vez hecho esto la cámara comienza a calentarse a razón de 10 °C por minuto a manera de pretratamiento, hasta alcanzar 500 °C, esto con la finalidad de extraer cualquier traza de humedad que pudiera estar presente dentro de la muestra a analizar.

Una vez alcanzados los 500 °C, se mantiene el flujo de N<sub>2</sub> por 30 minutos aproximadamente. Ya que pasó el tiempo, se acciona el FTIR para tomar lectura del sólido, dicha medición se realiza conforme la temperatura vaya disminuyendo cada 50 °C hasta alcanzar la temperatura ambiente. Al alcanzar la temperatura ambiente, se realiza la inyección de piridina, y se realiza el mismo procedimiento, solo que de manera inversa, se analiza la muestra inicial y se calienta hasta los 500 °C analizando cada 50 °C de aumento. De esta forma, se logran obtener los gráficos que revelan la presencia o ausencia de sitios ácidos en el material.

Los análisis se realizaron en la Universidad Autónoma de San Luis Potosí (UASLP), en la Facultad de Ciencias Químicas, en un equipo Bruker Vector 22 (Figura 1.13), acondicionado con una cámara DRP Harrick Scientific, con un domo (HVC), acoplado a un controlador de temperatura, operando en un rango de 25-500 °C, con flujo de N<sub>2</sub>.

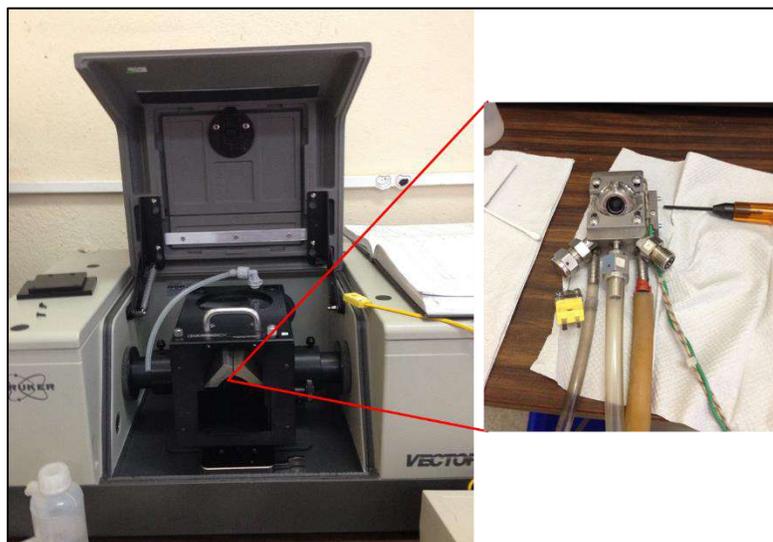


Figura 2.8 Imagen del equipo utilizado para FTIR de piridna

#### 2.4.5 Microscopía electrónica de barrido (SEM).

La Microscopía electrónica de barrido (SEM), es una de las técnicas más utilizadas en el estudio de las características estructurales de objetos sólidos. Está basada en el principio de la microscopia óptica, solo que en lugar de utilizar luz, funciona por efecto de un haz de electrones. Básicamente consiste en hacer incidir un de haz de electrones sobre la muestra, cuya superficie debe ser conductora, el mencionado haz recorre la superficie de la muestra transduciendo las señales que salgan del material directamente a un detector, el cual las transforma en impulsos eléctricos que permiten formar una imagen que muestra las características superficiales de la muestra, lo que otorga información de texturas, formas e inclusive composición química del material. A continuación se muestra la imagen de un microscopio electrónico de barrido con EDS.

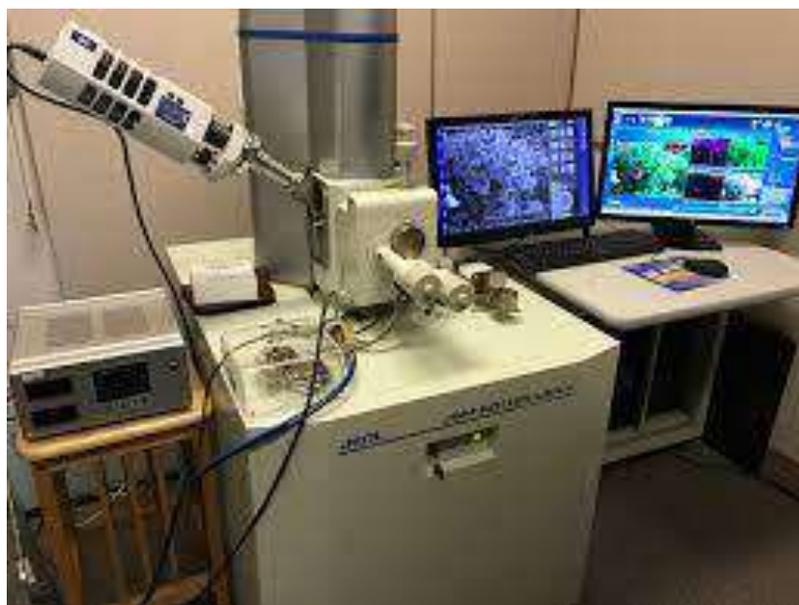


Figura 2.9 Microscopio Electrónico de Barrido JEOL.

El análisis morfológico de los materiales sintetizados se analizó mediante esta técnica, de igual manera, se analizó un análisis de EDS para identificar los elementos presentes en la muestra, así como sus proporciones. Los análisis de microscopía electrónica y análisis por SEM-EDS se realizaron en la Facultad de Ciencias de la Universidad de Colima, utilizando un equipo Jeol JSM-7401F.

#### 2.4.6 Evaluación Catalítica

Permite conocer la actividad catalítica de los materiales al probarlos en un sistema de reacción. Las condiciones de reacción así como las diversas reacciones propuestas en este trabajo se evaluaron una vez analizadas las propiedades fisicoquímicas del material.

Las reacciones propuesta para este trabajo consisten en la deshidratación catalítica de alcoholes (metanol, etanol y 2-propanol), dependiendo el material utilizado y el alcohol empleado se determinará en primer lugar una temperatura específica para cada uno y con ello poder realizar pruebas de mayor duración.

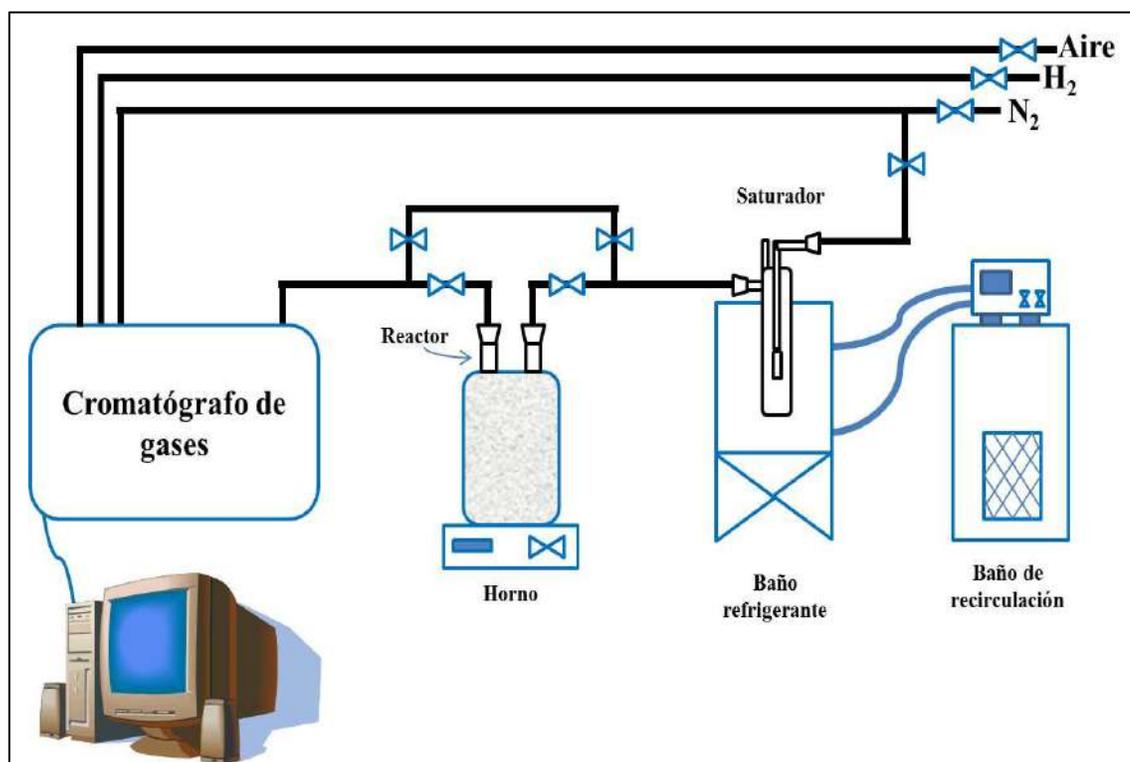


Figura 2.10 Descripción del sistema de reacción en la planta de deshidratación de alcoholes. [71]

#### 2.4.7 Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR).

La caracterización de los catalizadores se llevó a cabo en un equipo Perkin–Elmer Spectrum 100, mediante la técnica de reflectancia total atenuada con punta de diamante. La espectroscopía de infrarrojo se empleó para obtener información relacionada con los grupos funcionales presentes en los catalizadores preparados.

#### 2.4.8 Titulación potenciométrica con n-butilamina.

Una vez analizadas tanto la naturaleza de los sitios ácidos como las propiedades fisicoquímicas es necesario determinar de la forma más exacta la fortaleza de acidez del material. Para ello la titulación potenciométrica con n-butilamina es una herramienta sencilla de aplicar y que otorga fiabilidad en los resultados, en ella, el potencial del electrodo indica la máxima fuerza de los sitios ácidos en la superficie del material (MFA), y, tomando

mediciones a lo largo del tiempo se observará cómo se crea una meseta, es justamente donde es observada dicha meseta que se encuentra el número total de sitios ácidos (NTSA en meq de n-bta/g<sub>cat</sub>). La concentración de sitios ácidos en el sólido se puede clasificarse de acuerdo con la siguiente escala, reportada por Cid y col [72].:  $E > 100$  mV (sitios muy fuertes),  $0 < E < 100$  mV (sitios fuertes),  $-100 < E < 0$ , y para  $E > -100$  mV (sitios muy débiles).

El sistema físico consiste en un sólido disperso en un disolvente en este caso acetonitrilo, que se valora con una solución de NBTA en el mismo disolvente. La variación potencial de electrodo es una función del entorno en el que el electrodo se sumerge.

Mediante la aplicación de esta técnica se identificó la máxima fuerza ácida (MFA) de los materiales sintetizados, manejando una masa de catalizador de 100 mg, disueltos en 50 ml de acetonitrilo mediante agitación mecánica durante tres horas. La técnica se siguió acuerdo a lo reportado por Cid en 1985 [72], utilizando un potenciómetro Hanna para la toma de lecturas. La neutralización de los sitios ácidos se obtuvo adicionando 0.2 ml del titulante cada dos minutos aproximadamente, hasta observar que no hubiese variación apreciable en la gráfica obtenida, lo cual indica que la neutralización ha finalizado.

## 3 Resultados y Discusión

Los resultados serán discutidos en dos partes, en primer lugar se mostrarán las caracterizaciones que llevaron a elegir las condiciones de síntesis de cada uno de los materiales; posteriormente, la caracterización de los materiales sintetizados así como la aplicación de dichos materiales.

### 3.1 Pruebas preliminares: preparación de $\text{HfO}_2$

La preparación del  $\text{HfO}_2$  resulta de suma importancia ya que será el elemento que aportará al material la acidez necesaria para llevar a cabo las reacciones propuestas, para ello, es importante encontrar una ruta adecuada para obtener el óxido.

La similitud entre las propiedades termodinámicas y cristalográficas del hafnio con el resto de metales del grupo IV, sobretodo con el circonio, hace pensar que si logramos sintetizar óxido de hafnio con un arreglo cristalográfico similar a aquellas que sean activas catalíticamente éste óxido también podría presentar dicha actividad; es por ello que se optó por sintetizar partículas de hafnio por dos métodos diferentes, los cuales fueron analizados en primer lugar por análisis termogravimétricos y posteriormente uno de ellos fue caracterizado mediante difracción de rayos X para encontrar la fase cristalina del material.

Los procedimientos hidrotérmico [70] y de precipitación fueron llevados a cabo partiendo de tetracloruro de hafnio, el procedimiento hidrotérmico consiste en diluir una concentración el  $\text{HfCl}_4$  en una solución 3M de NaOH y posteriormente en una autoclave se lleva a  $120^\circ\text{C}$  por 12 h, lo cual genera una suspensión que debe ser lavada y secada. El método de precipitación [73] consiste en la reacción de  $\text{HfCl}_4$  con KOH, lo cual genera  $\text{Hf}(\text{OH})_4$  que debe ser calcinado a  $500^\circ\text{C}$  para formar  $\text{HfO}_2$ .

#### 3.1.1 Análisis térmicos

En la figura 3.1 se observa el termograma del procedimiento hidrotérmico donde puede observarse en línea azul el flujo de calor (DSC), en línea roja la derivada de la pérdida de peso respecto a la temperatura (DT) y en color verde la pérdida de peso conforme aumenta la temperatura (TG). Puede observarse en la línea correspondiente a la pérdida de peso que

esta ocurre en tres etapas, en la primera de ellas se observa una pérdida de casi el 10% entre la temperatura ambiente y 140°C dicha pérdida corresponde a la deshidratación de agua absorbida superficialmente, la segunda comienza alrededor de los 215°C que también corresponde a la eliminación de agua de la estructura, cabe resaltar que ambas pérdidas de peso están acompañadas por señales en las curvas DTG y DSC, esto significa que corresponden, de acuerdo con Stefanic y col. [74] a picos de deshidratación y es por ello que son endotérmicos.

De acuerdo con Li y col [75]. La presencia de agentes dopantes o externos a la matriz de un metal de transición de grupo IV genera un aumento en la temperatura de cristalización del metal, en este caso, de acuerdo con estudios la cristalización del Hf debe presentarse a los 520°C [74] mientras que en la gráfica correspondiente al flujo de calor se observa que el cambio ocurre hasta los 565°C, lo que puede deberse a trazas de sodio residual del NaOH utilizado en la preparación del precursor.

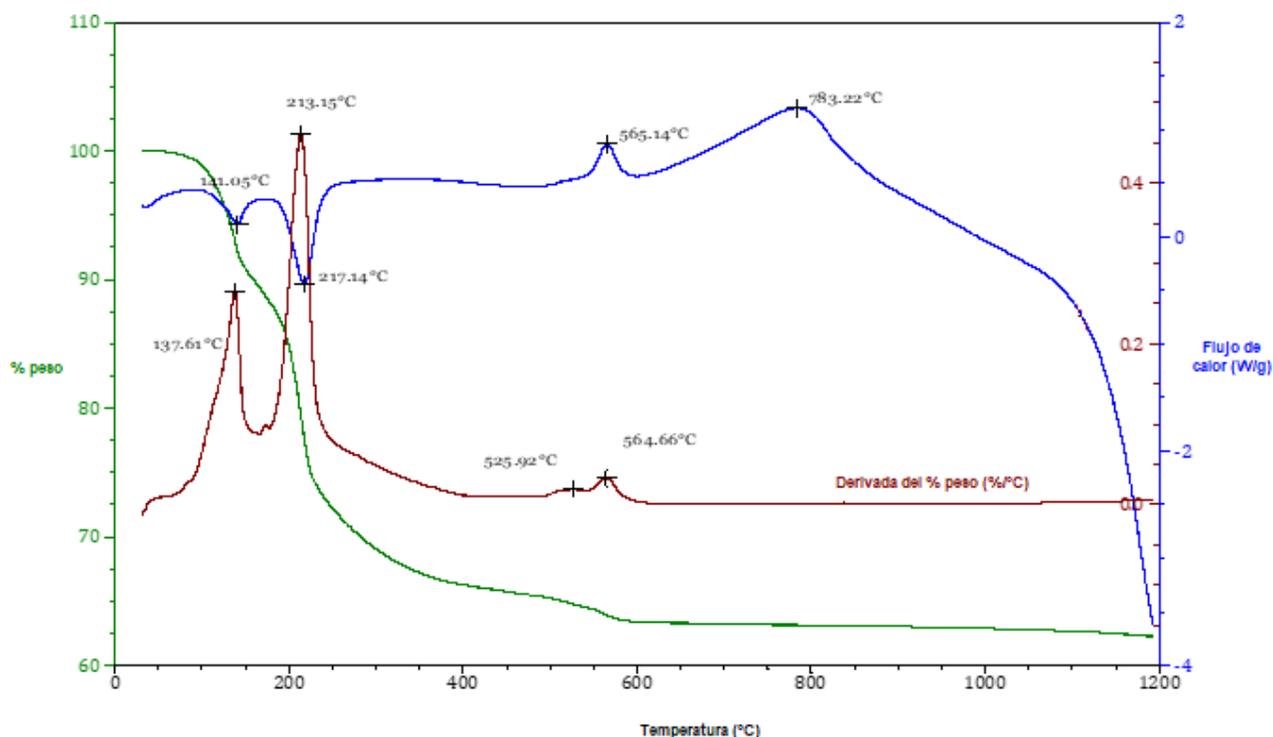


Figura 3.1 Termograma DSC/TGA de HfO<sub>2</sub> obtenido por el método hidrotérmico

Con base en lo anterior, Barraud y col. [76] proponen que la pérdida de peso con rampas similares a las mostradas en la imagen anterior corresponden a materiales de Hf altamente hidratados, lo cual coincidiría con los picos endotérmicos del DSC y también mostrados en DTG, es decir, el exceso de hidratación genera puentes de hidrógeno o uniones tipo Hf-O-Hf-OH, lo cual propicia que se requiera mayor energía para poder deshidratar la muestra [77].

A continuación, en la figura 3.2, se muestra el termograma correspondiente al método de precipitación de HfO<sub>2</sub> donde puede observarse, de igual manera que en la imagen anterior, en línea azul el flujo de calor (DSC), en línea roja la derivada de la pérdida de peso respecto a la temperatura (DTG) y en color verde la pérdida de peso conforme aumenta la temperatura (TG).

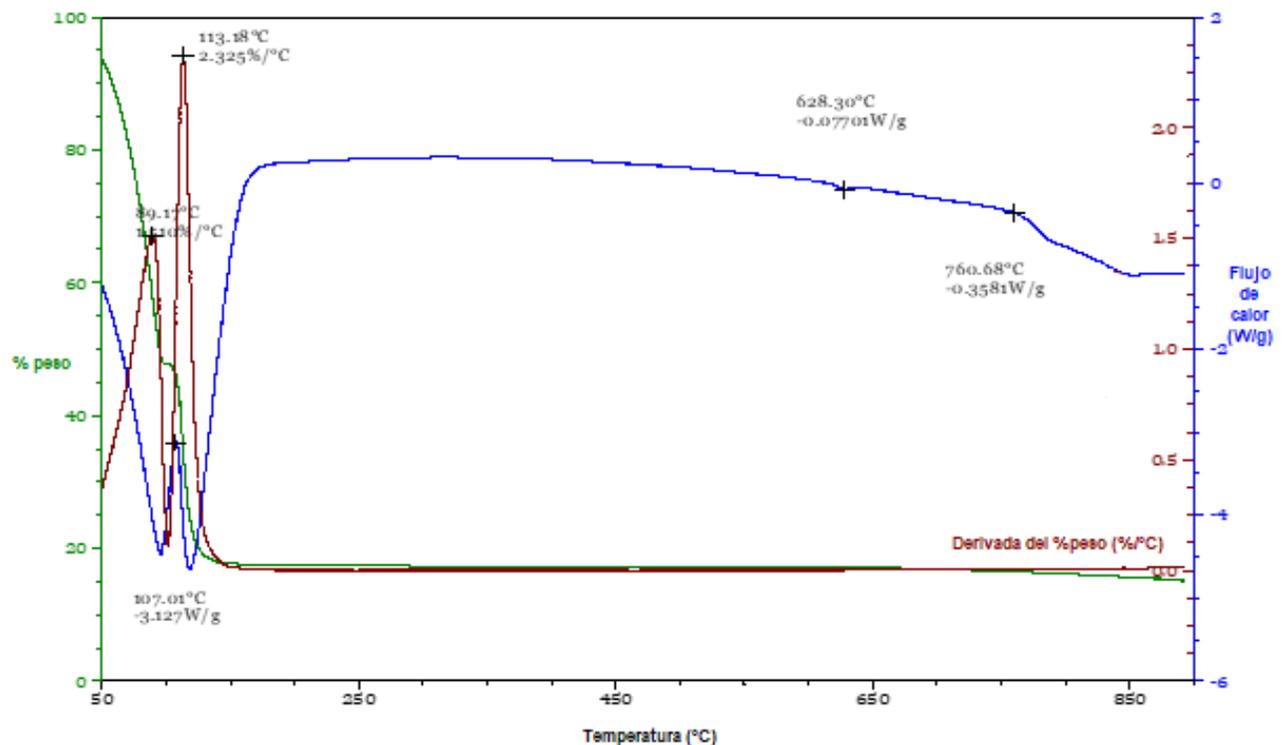


Figura 3.2 Termograma DSC/TGA de HfO<sub>2</sub> obtenido por el método de precipitación

Para el material precursor del óxido de hafnio por el método de precipitación se observa que la pérdida de peso respecto a la temperatura se presenta en una sola etapa, es

decir, el proceso de deshidratación ocurre de manera más rápida e incluso a temperaturas más bajas en comparación con el método anterior, esto puede deberse a una hidratación excesiva del hafnio, de tal manera que la mayoría de la masa analizada corresponde a grupos OH adheridos a la matriz metálica, lo cual puede corroborarse en la estabilización final de la masa en 20% del total.

En estudios anteriores, Barraud y col. [76] mencionan que en compuestos de Hf altamente hidratados no se observan cambios en la pérdida de peso por encima de 160-200°C tal como sucede en este caso; de acuerdo con Beden [78] el tetracloruro de circonio altamente hidratado presenta una descomposición casi inmediata hacia el dióxido de circonio, lo que produce en alto porcentaje óxido de circonio fase cúbica. Mediante este método la cristalización ocurre cercana a los 630°C, es decir, una temperatura mayor respecto al método hidrotérmico, este resultado es de suma importancia para poder encontrar una temperatura de calcinación que produzca sinergia entre el silicato y el óxido metálico.

### 3.1.2 Espectroscopía Infrarroja

Para corroborar lo anteriormente dicho sobre el estado de hidratación de la materia prima, se llevaron a cabo análisis de espectroscopía infrarroja (FTIR), la figura 3.3 muestra el espectro correspondiente a la materia prima y el hidróxido de hafnio preparado por el método de precipitación. Las bandas que se encuentran alrededor de  $3400\text{ cm}^{-1}$  corresponden a humedad absorbida en la estructura, claramente se observa que esta es más ancha en el tetracloruro respecto al hidróxido de hafnio que corresponde a la molécula octahidratada. Las señales que se encuentran cercanas a  $1600\text{ cm}^{-1}$  también corresponden a enlaces H-O-H [79], en el hidróxido corresponde al enlace estructural mientras que en el cloruro la señal proviene de humedad encapsulada, es por ello que las señales presentan ligeras diferencias entre ellas. Las señales características de los enlaces Hf-O se presentan en  $775$  y  $687\text{ cm}^{-1}$  [80]

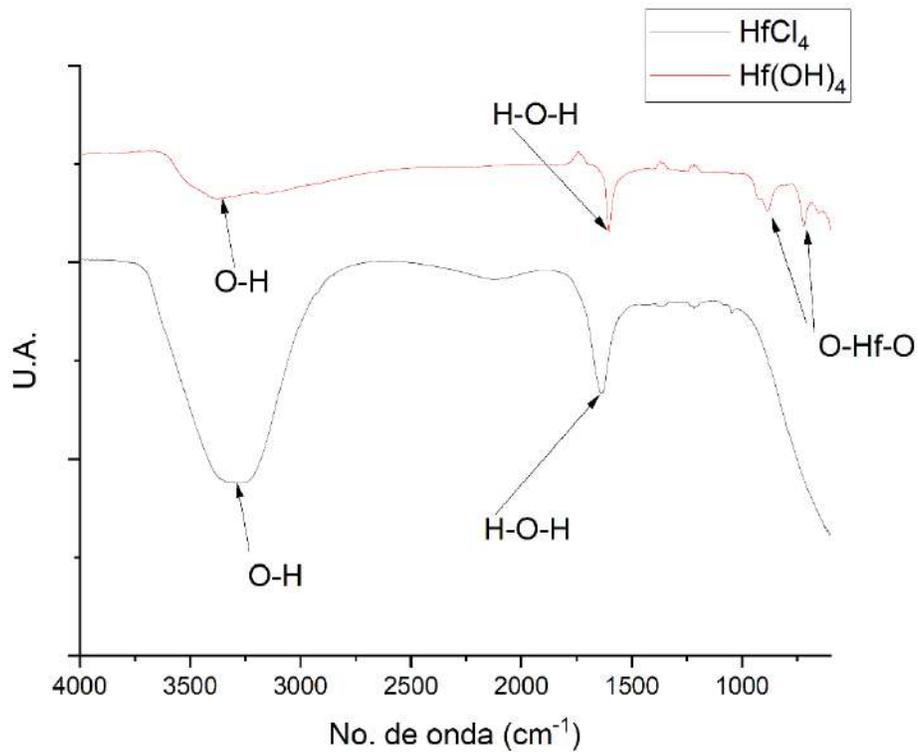


Figura 3.3 FTIR de los precursores del Hf a utilizar

### 3.1.3 Difracción de rayos X

La figura 3.4 muestra el difractograma de la muestra calcinada de  $\text{HfO}_2$ , la cual muestra que es posible mediante este método conseguir una mezcla de fases monoclinica y tetragonal. De acuerdo con las cartas cristalográficas [81] la fase monoclinica detectada en la muestra sintetizada corresponden a los siguientes ángulos en  $2\theta$ :  $24.1^\circ$ ,  $28.3^\circ$ ,  $34.6^\circ$ ,  $50.4^\circ$ ,  $60.3^\circ$ ,  $61.7^\circ$ ,  $64.7^\circ$ ,  $77.0^\circ$ ; los cuales se asocian a los siguientes índices de Miller  $(0\ 1\ 1)$ ,  $(-1\ 1\ 0)$ ,  $(0\ 2\ 0)$ ,  $(-2\ 2\ 0)$ ,  $(1\ 3\ 1)$ ,  $(0\ 3\ 2)$ ,  $(-4\ 1\ 1)$  respectivamente. De igual manera, tomando en cuenta la carta cristalográfica [82] tenemos para la fase tetragonal lo siguiente:  $30.06^\circ$ ,  $35.09^\circ$ ,  $38.1^\circ$ ,  $73.9^\circ$ ; correspondientes a los siguientes índices de Miller:  $(0\ 1\ 1)$ ,  $(0\ 0\ 2)$ ,  $(1\ 0\ 2)$ ,  $(4\ 0\ 0)$  respectivamente.

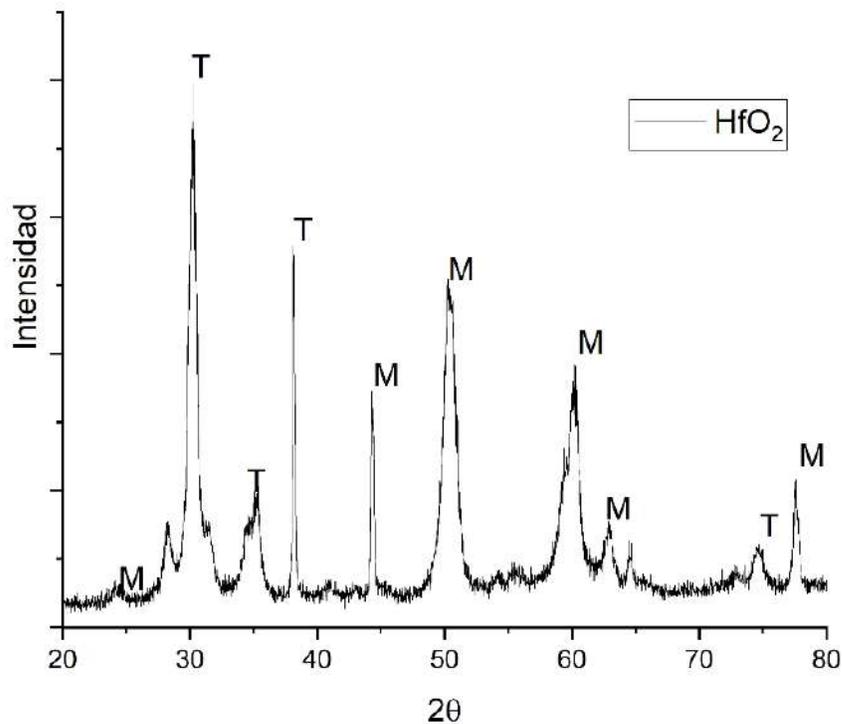


Figura 3.4 Difractograma del HfO<sub>2</sub> donde M=Monoclínica y T= Tetragonal

De acuerdo con Curtis y col. [82] una mezcla entre óxido de Hf de óxido de silicio calcinada generará una fase tetragonal del óxido metálico (para relaciones por debajo del 60% Hf/Si) por efecto del SiO<sub>2</sub>, por tanto, una vez incorporado a la matriz del precursor de SBA-15 el Hf generará un óxido de fase tetragonal. Una vez decido el método mediante el cual se agregará el hafnio al material se realizaron análisis térmicos para determinar las condiciones de calcinación del silicato mesoporoso.

### 3.2 Caracterización de los catalizadores

Una vez analizados los resultados preliminares se optó por llevar a cabo la ruta de precipitación para la síntesis del precursor de óxido de Hf y una temperatura de 600°C para propiciar la sinergia entre el Hf y la estructura de silicio. La etapa donde se decidió agregar el precursor a la mezcla fue inmediatamente posterior a la incorporación del TEOS.

A continuación se muestra la caracterización de los materiales sintetizados.

### 3.2.1 Análisis Térmico

Mediante la combinación de análisis TGA-DTG se evaluaron los cambios asociados a pérdidas de peso de los catalizadores sintetizados.

En primera instancia se analizó el precursor de SBA-15, en la figura 3.5 se observa el termograma TGA y la derivada del peso respecto a la temperatura DTG, donde se observa que la pérdida de peso máxima fue de 60%, en el rango de temperatura ambiente hasta aproximadamente 500 °C desde donde presenta una estabilización del peso hasta el término del análisis.

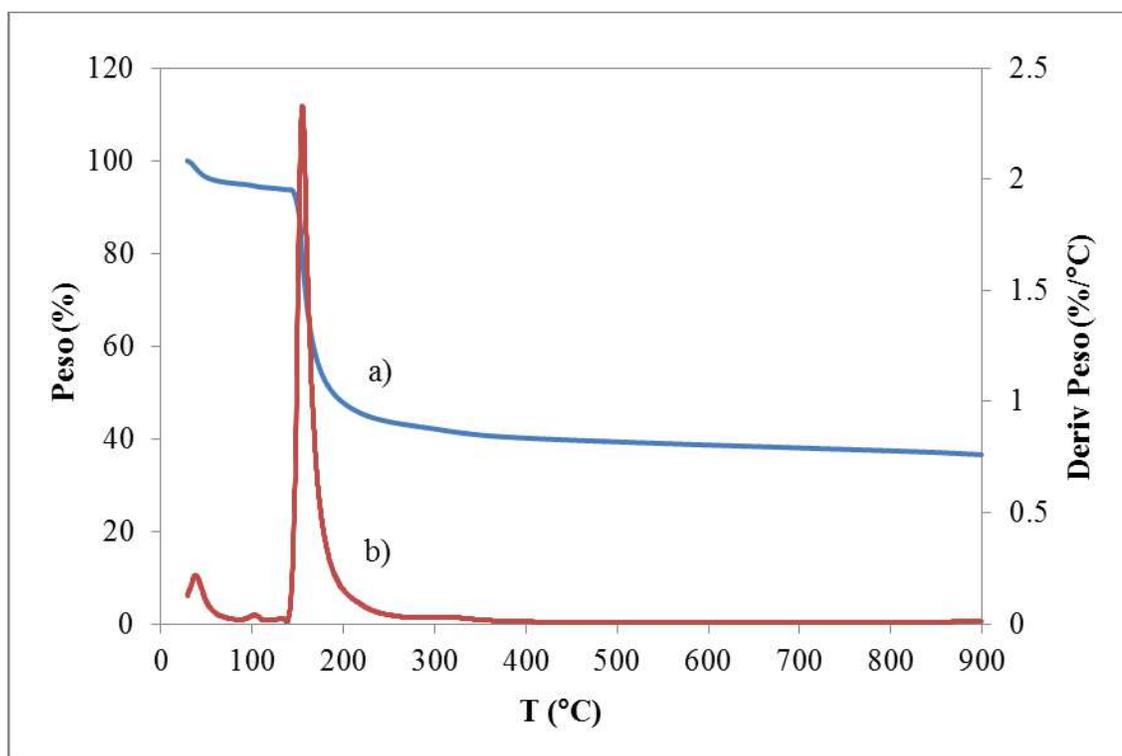


Figura 3.5 TG/DTG del SBA-15

La primera pérdida de peso que presenta el SBA-15 comprende entre 30-130 °C, correspondiente a 5% del total. De acuerdo a lo visto por Araujo y col. en 2009 [83] esta pérdida de peso está asociada a la desorción de agua físicamente absorbida, en 2016 de Ávila [84] y col lo confirman en sus resultados de análisis térmicos de SBA-15.

La segunda etapa en la pérdida de peso del SBA corresponde a casi al 50% del total, la cual es atribuida a la descomposición del P123 y a la condensación de compuestos de los enlaces silanol dentro de la red mesoporosa formada en el material. Tanto la curva TG como la DTG presentan comportamientos análogos característicos de precursores de materiales SBA-15. En la curva DTG se observa un máximo a 154°C que corresponde a la reacción de descomposición del P123 [84].

En conformidad con lo propuesto en el capítulo de metodología, se llevó a cabo el análisis de los materiales SBA-15 modificados con hafnio incorporándolo como hidróxido de hafnio, la figura 3.6 muestra el termograma TG-DTG del precursor de SBA-15 modificado con 3% peso de Hf.

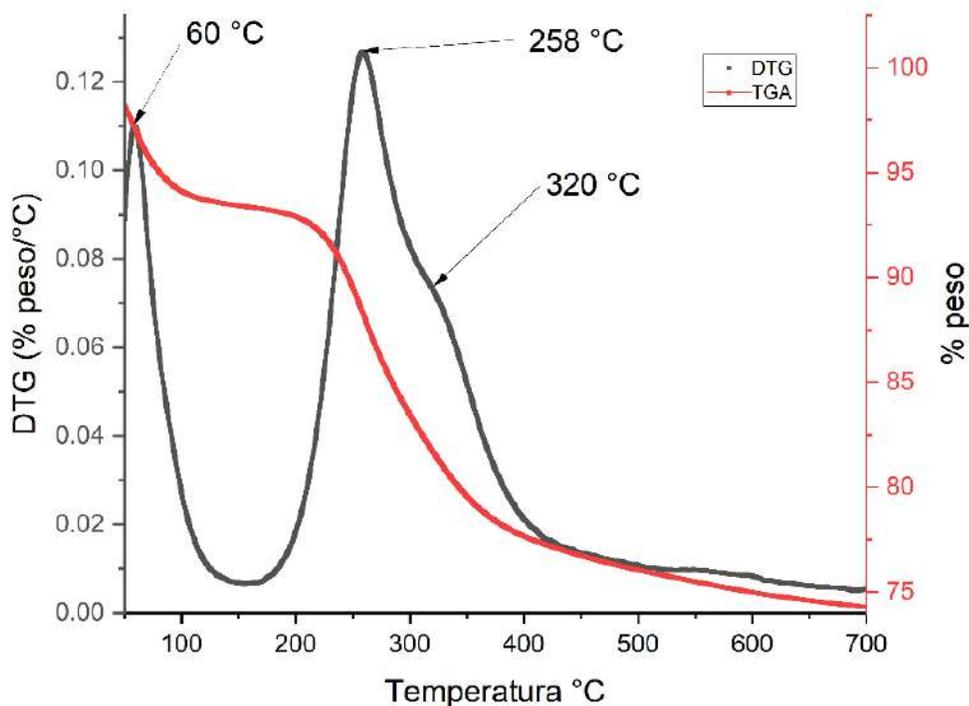


Figura 3.6 TG/DTG del material con 3% Hf

Puede observarse que el máximo peso perdido es menor respecto al observado en el material puro, esta diferencia cercana al 30% se relaciona con la adición del precursor de óxido de hafnio, ya que en el transcurso de la descomposición del P-123 se forman compuestos tipo silicatos de hafnio que le otorga estabilidad térmica a la estructura [85]. Lo

anteriormente dicho se puede observar que la descomposición asociada al P-123 y la condensación del grupo silanol se ubica en 258 °C, es decir, cercano a 100 °C más respecto al SBA-15 puro.

El hombro que se observa a 320 °C está asociado a la formación del  $\text{HfO}_2$  [86]. Es de esperarse que los demás materiales presenten comportamientos similares pero con desfases en las temperaturas de degradación hacia temperaturas mayores, lo que indicaría una mayor estabilidad (resistencia) térmica.

La figura 3.7 corresponde al termograma del material conteniendo 5% Hf. Tal como se mencionó anteriormente, se puede observar que los cambios correspondientes a la descomposición de la matriz polimérica del P-123 se observa a una temperatura más alta 315 °C que concuerda con la formación de complejos tipo silicato de hafnio. En 2002 Lin y col [87] reportaron silicatos de hafnio que presentaban alta estabilidad térmica reportando pérdidas por debajo del 5 % de peso a los 700 °C.

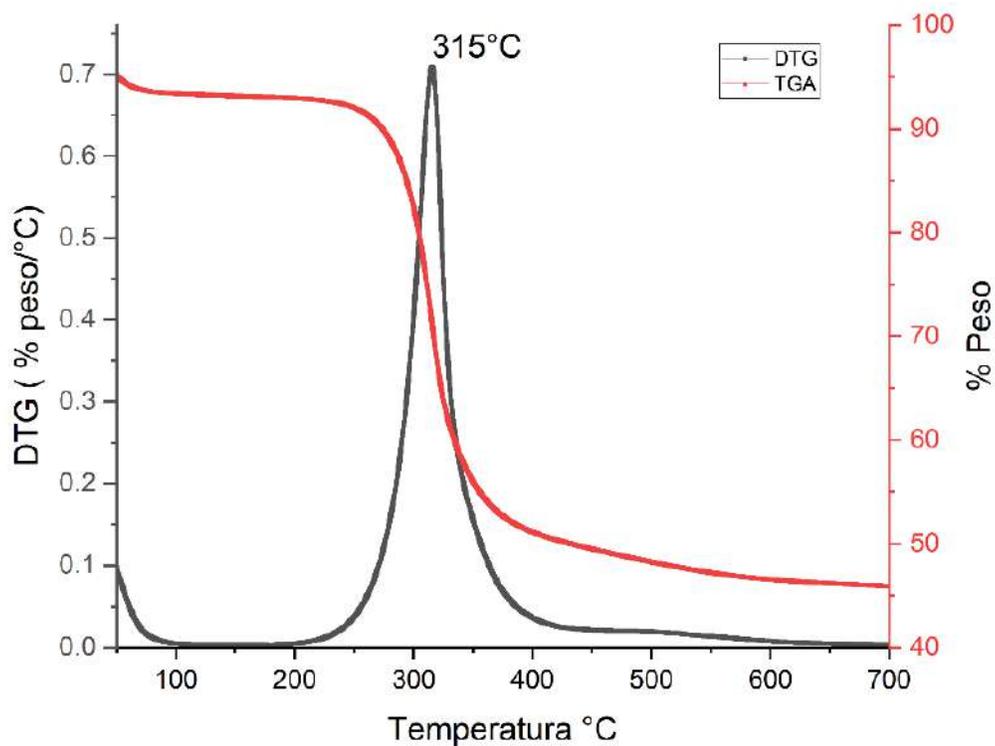


Figura 3.7 TG/DTG del material con 5% Hf

En la figura 3.8 se observa que el material modificado con 7% Hf presenta diferencias marcadas respecto a los anteriores, donde podemos observar que la pérdida de peso correspondiente a la descomposición del polímero ocurre de manera más sutil y apenas representa 16 % del peso perdido en el proceso, además que llega a estabilizarse cercano a los 600 °C. En 410 °C se observa una pérdida de peso que de acuerdo con McGilvery y col [88]. corresponde a la formación de HfO<sub>2</sub> tetragonal enlazado a SiO<sub>2</sub>.

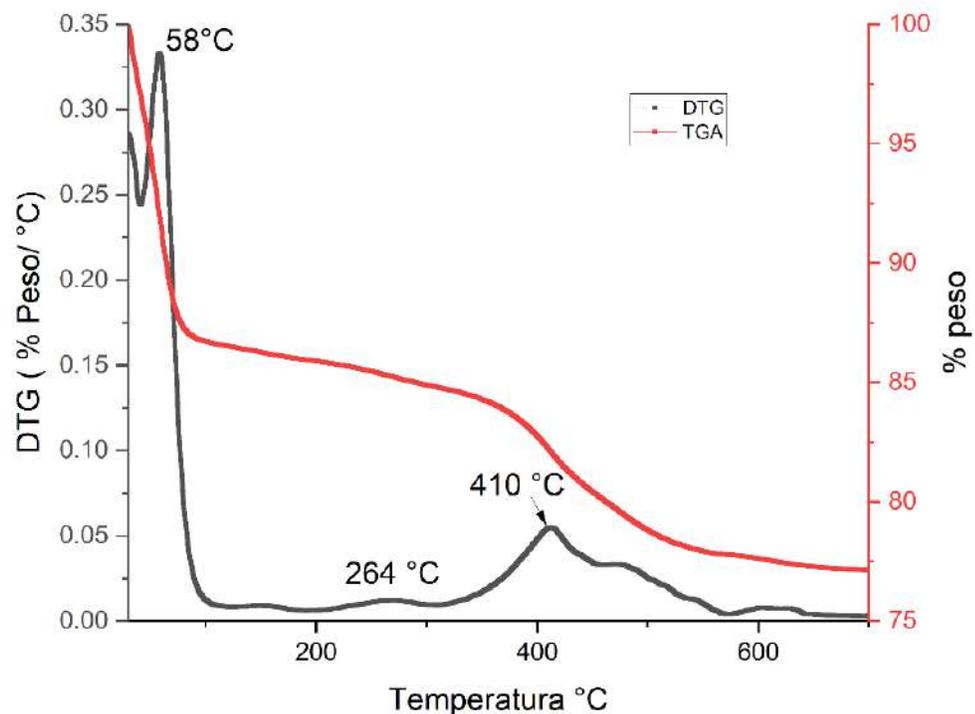


Figura 3.8 TG/DTG 7% Hf/SBA-15

### 3.2.2 Difracción de Rayos X

La difracción de rayos X se utilizó tanto en ángulos bajos como en ángulos normales, los primero fueron utilizados para analizar la estructura propia de los materiales mesoporosos tipo SBA-15, mientras que la difracción a ángulos altos se utilizó para identificar las fases que pudieran estar presentes sobre la estructura silicea.

La figura 3.9 muestra el difractograma a bajos ángulos de los materiales sintetizados SBA-15 y aquellos modificados con 5 y 7% Hf, en ellos se observan los picos característicos de este tipo de materiales mesoporosos correspondientes a los planos de difracción (100), (110) y (200); cada uno representa qué tan periódica es la estructura del material: el plano 100 representa estructuras con alta simetría y es característico de estructuras mesoporosas hexagonales altamente simétricas, el plano 110 indica el ordenamiento de los poros, mientras que el plano 200 indica la periodicidad del ordenamiento de los poros.

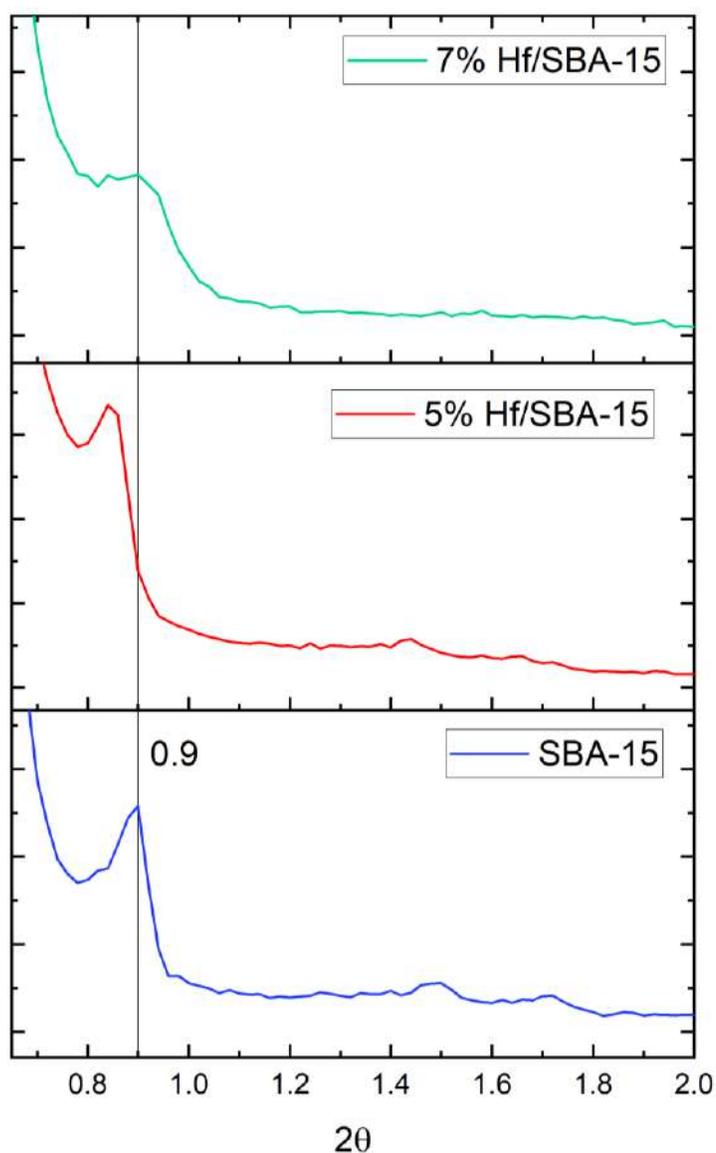


Figura 3.9 Difractograma de Rayos X de ángulos bajos (SAXS) de materiales con 0, 5 y 7% en peso de Hf.

Se observa un corrimiento en el pico correspondiente al plano (1 0 0) en el material con 7 % Hf además que presenta una intensidad menor respecto a los demás materiales esto se debe a la incorporación y bloqueo de poros o canales de la estructura por el Hf anclado en la estructura, esto puede confirmarse en el corrimiento de los demás planos de difracción hacia ángulos mayores conforme aumenta el contenido de óxido metálico [89].

Con los resultados obtenidos por SAXS se calculan los valores de espaciamiento  $d_{100}$  mediante la ley de Bragg y con éste, los del parámetro de una celda unidad hexagonal  $a_0$ , que se define como la distancia entre los centros de dos poros contiguos. El diámetro de poro  $d_p$  se calcula a partir de la expresión la diferencia entre la celda unitaria y el espesor de pared.

En la figura 3.10 se reporta el patrón de difracción a ángulos altos de los materiales sintetizados, esto con la intención de encontrar picos característicos del Hf que puedan indicar que la incorporación de éste se haya dado en la superficie del soporte de silicio. Se puede observar que todos los materiales presentan una amplia señal correspondiente al silicio amorfo, ubicada cercana a los  $25^\circ$  en la escala  $2\theta$ . No se observa evidencia alguna de Hf, por lo que se espera que se encuentre incorporado dentro de la estructura mesoporosa [90].

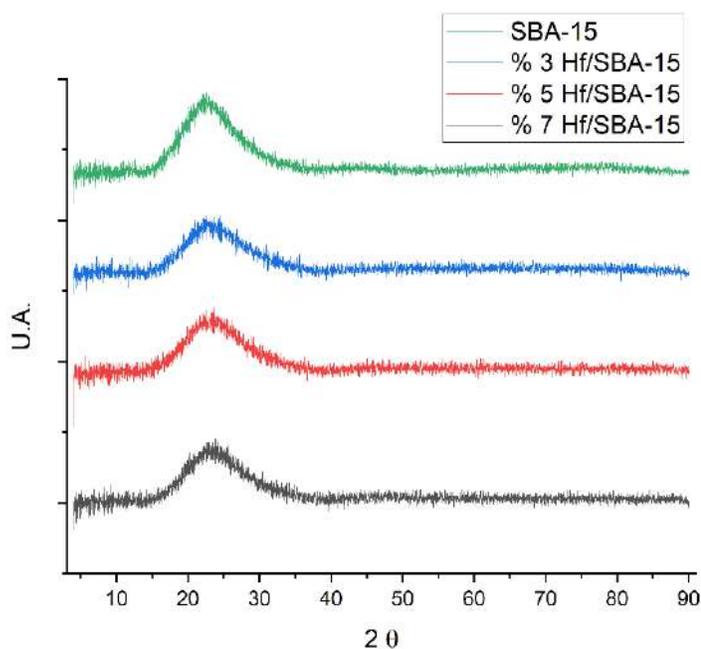


Figura 3.10 Difractograma a ángulos altos de los catalizadores sintetizados.

### 3.2.3 Fisisorción de Nitrógeno

El método BET permitió conocer las propiedades texturales de los materiales sintetizados. Los resultados se muestran en la Tabla 4.1:

Tabla 3-1 Resultados obtenidos de la Fisisorción de Nitrógeno

<b>Material</b>	<b>A</b> [m <sup>2</sup> /g]	<b>Vp</b> [cm <sup>3</sup> /g]	<b>Dp</b> [Å]	<b>Vmicro</b> [cm <sup>3</sup> /g]	<b>Vmeso</b> [cm <sup>3</sup> /g]
<b>SBA-15</b>	606.0	0.710	41.2	0.027	0.787
<b>3%Hf/SBA-15</b>	555.2	0.734	54.8	0.028	0.793
<b>5%Hf/SBA-15</b>	570.6	1.054	87.0	0.089	1.005
<b>7%Hf/SBA-15</b>	635.3	1.078	80.0	0.010	1.041

De acuerdo a los valores presentados en la tabla anterior se observa que la SBA-15 sintetizada presenta alta área específica acorde a lo reportado en literatura (600-1000m<sup>2</sup>/g) [91, 92], a pesar de ello, el valor se encuentra en el extremo inferior de lo esperado, este valor se pudo ver afectado por la modificación en el tratamiento hidrotérmico o la temperatura de calcinación, no obstante, el área sigue siendo adecuada para aplicaciones que requieran alta superficie; Ojeda y col. en 2015 reportaron que para temperaturas mayores a 450 °C de calcinación el SBA-15 resultante presentaba menor área específica conforme aumentaba, llegando hasta 428 m<sup>2</sup>/g a los 850 °C [93].

El área específica presenta una disminución para muestras de 3 y 5 % de Hf, que además va de la mano con un aumento en el volumen de poro y diámetro del mismo, ésta puede ser debida a la adición de modificadores que provocan un ensanchamiento de la estructura así como taponamiento de los poros, lo cual es un indicativo que la carga de hafnio se encuentra dentro de la estructura del SBA-15 [94].

La modificación de la estructura del SBA-15 con Hf genera también un aumento en el volumen mesoporoso, lo cual se debe al tratamiento en la formación del óxido de hafnio en la estructura, ya que al llevarse a cabo bajo

condiciones alcalinas (precipitación por KOH) y posteriormente bajo condiciones ácidas (solución de HCl) promueve la formación de  $\text{HfO}_2$  con características mesoporosas, de igual manera, esta contribución al volumen mesoporoso está relacionado con el aumento en el área específica para el material con mayor carga de Hf, a pesar de ser baja su contribución, está en concordancia con la literatura, ya que la formación de óxido de hafnio mesoporoso corresponde a áreas específicas menores a  $50 \text{ m}^2/\text{g}$  [95].

La Figura 3.11 presenta la isoterma de adsorción-desorción del SBA-15 en su estado puro. De acuerdo a la clasificación IUPAC, la isoterma que se puede observar en la gráfica corresponde con el tipo IV, y presenta un ciclo de histéresis catalogado como H1 [7]. Estas características de acuerdo con Zhao son características de materiales mesoporosos [68].

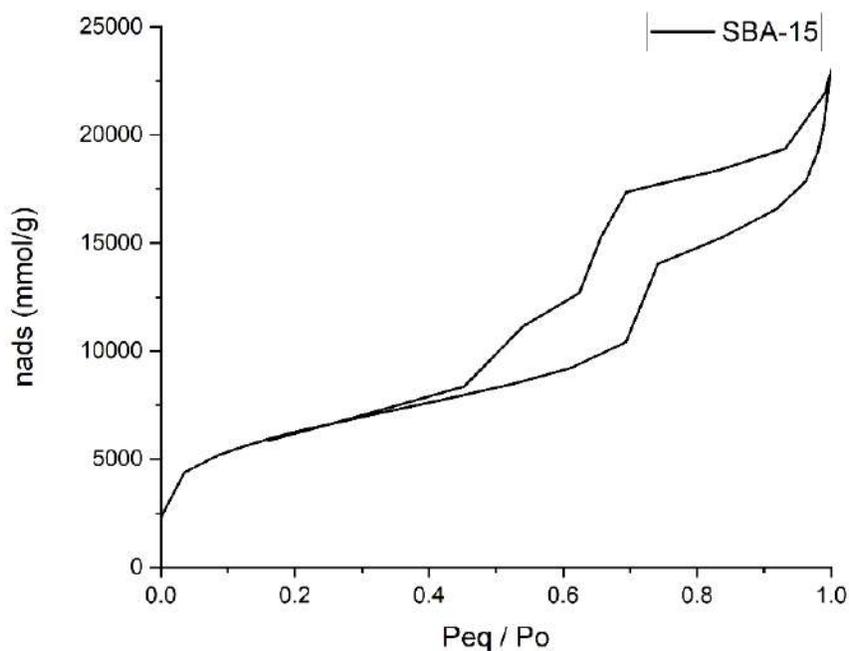


Figura 3.11 Isotherma de adsorción del SBA-15

Este tipo de materiales han sido estudiados ampliamente y diversos estudios confirman lo anterior, como Yue y col. [96], quienes en 2006 sintetizaron SBA-15 calcinada a  $550^\circ\text{C}$ , reportando isotermas tipo IV con histéresis H1. En la

modificación de SBA-15 con óxido de hafnio a partir de  $\text{HfCl}_4$ , Udayakumar y col. (2016) [61], también obtuvieron las mismas características para la SBA-15, tanto la pura como la modificada cuyas relaciones en peso alcanzan hasta el 30%; de igual manera Morey y col. en 2000 obtuvieron este tipo de isothermas e histéresis inclusive en materiales modificados post síntesis con óxido de titanio [97].

De manera similar, en las figuras siguientes 3.12, 3.13 y 3.14 se observan las isothermas de adsorción-desorción del resto de materiales (modificados con 3, 5 y 7% de Hf respectivamente), en ellos se observa que el comportamiento es el

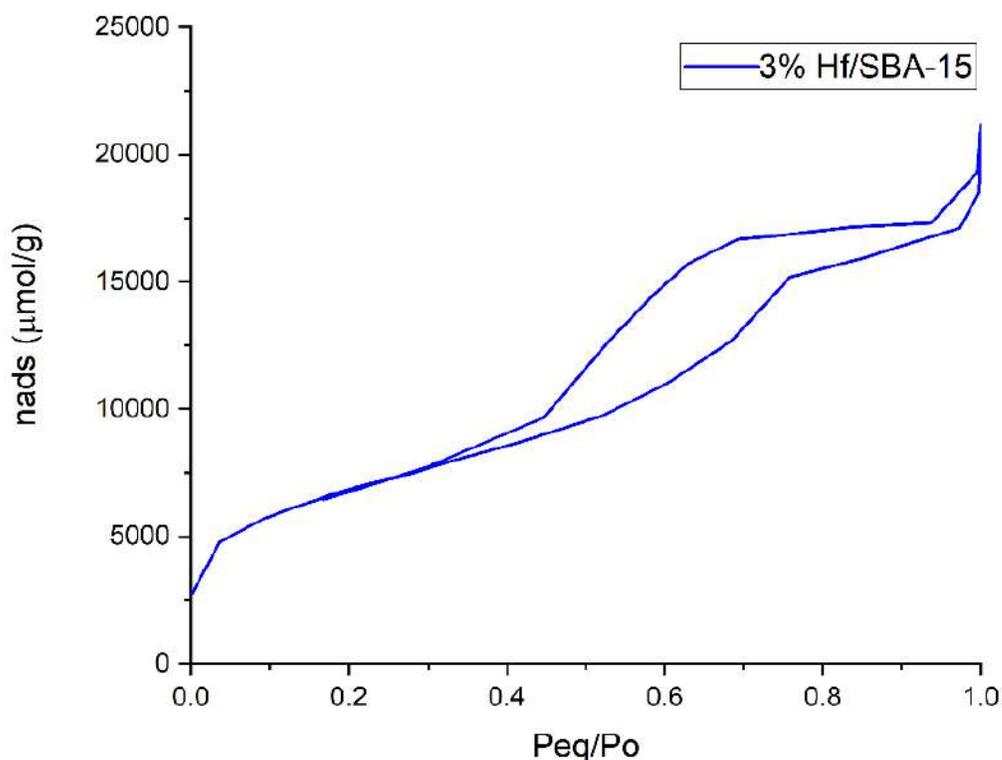


Figura 3.12 Isotherma de adsorción del material con 3% de Hf

esperado para materiales mesoporosos, presentando un tipo de isoterma IV y la histéresis característica entre ( $0.6 < P/P_o < 0.85$ ) que de acuerdo con Yue [96] son correspondientes a la condensación capilar dentro de los materiales mesoporos con diámetros de poro uniformes.

De acuerdo a la investigación realizada por Du y col [98]., la modificación tanto en la forma del ciclo de histéresis como en el rango de  $P_{eq}/P_o$  donde se observa el ciclo se debe

a la incorporación de átomos en los canales mesoporosos de la estructura, que provocan que los microcanales que las interconectan tiendan a sufrir taponamientos o colapsos; en su caso, el modificador incorporado fue Vanadio.

Li y col. [99] incorporaron in-situ durante la síntesis del SBA-15 nanomateriales de paladio observó que el límite inferior de condensación disminuía conforme aumentaba la cantidad de Pd añadido; consideran que este corrimiento corresponde a que el Pd se encuentra incorporado en la estructura y tiende a deformar ligeramente la forma del ciclo de histéresis pareciéndose al observado en ciclos tipo 2 llamado comúnmente “bote de tinta” o por la apertura o deformación de los microporos del SBA-15.

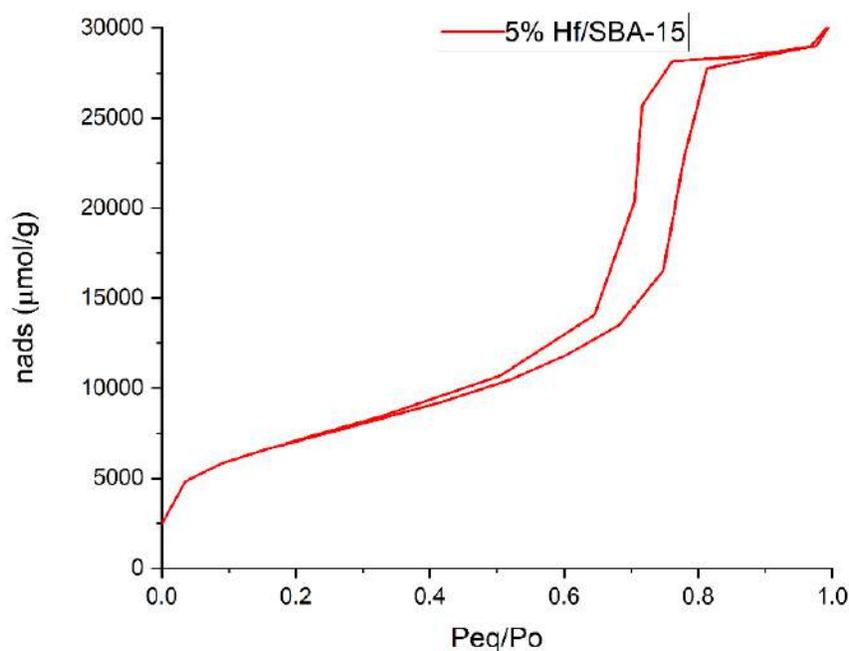


Figura 3.13 Isoterma de adsorción del material con 5% Hf

En el presente trabajo se observa que el límite inferior se mueve hacia valores más bajos, es decir, se observa el comportamiento mencionado anteriormente; lo que significa que la estructura mesoporosa interconectada característica del SBA-15 se ve modificada conforme aumenta la carga en peso de Hf, sin embargo, de acuerdo al análisis de fisisorción, permanece y no se ve colapsada.

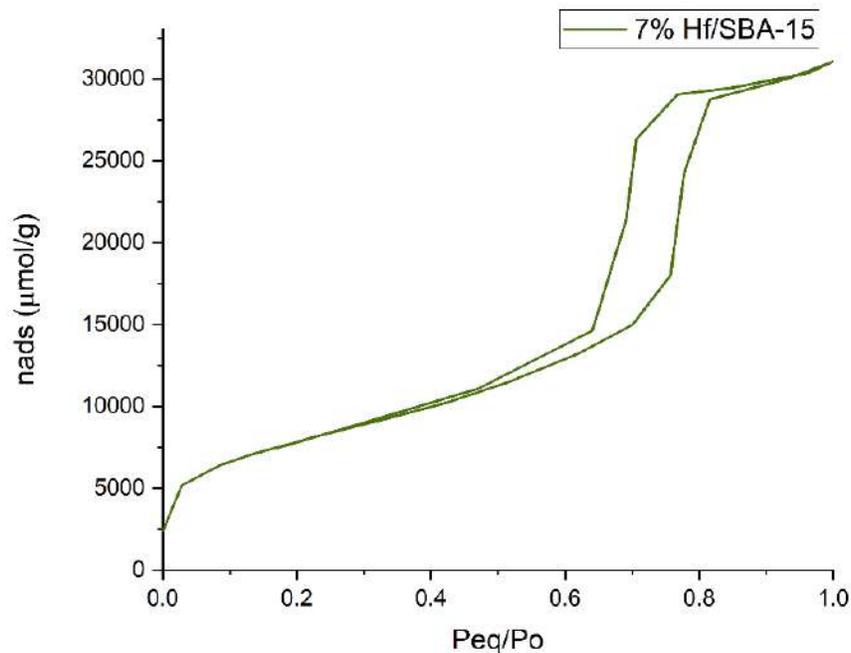


Figura 3.14 Isoterma de adsorción del material con 7% de Hf

Nanda y col. [100] mencionan que los puntos de inflexión observados en isotermas similares están ampliamente relacionados con la cantidad de óxido metálico dentro de la estructura y, a su vez, relacionados con diámetros de poro cercanos en longitud al tipo mesoporoso. Esto puede observarse una vez que, mediante el método BJH, se calcule la distribución de tamaños de poro, donde veremos que claramente depende del contenido de óxido metálico.

La figura 3.15 muestra la distribución de tamaño de radio de poro de los materiales sintetizados, en el rango de 1-6 nm correspondiente a materiales mesoporosos. El mayor porcentaje de los poros se ubica entre los 4 y 5 nm, lo cual de acuerdo con Hermida y col. [101], se atribuye a una estructura mesoporosa ordenada y definida. Para la determinación de la distribución de tamaño de poros se emplea la rama de desorción aplicada al método BJH.

En el presente trabajo se eligieron proporciones pequeñas de metal ya que, si la carga de metal se aumenta, se corre el riesgo de tener una mala distribución

del mismo en la estructura, ya que tendería a taponear y disminuir la anchura de pared que separa los mesoporos.

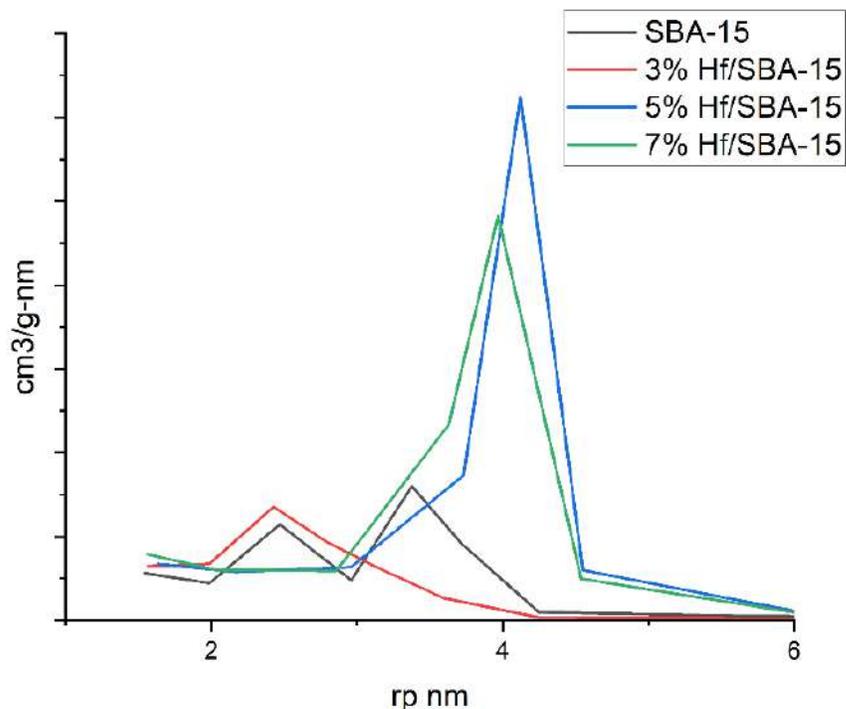


Figura 3.15 Distribución del radio del poro en los materiales sintetizados

El tamaño medio de los poros se modificó conforme se fue aumentando la carga de Hf, aumentando desde 4.2 nm hasta un máximo de 8.2 nm para el material modificado con 5% de Hf; existe una diferencia entre el material con 5% y el que contiene 7% en peso de Hf, la cual puede deberse a la sinergia que consigue el óxido de silicio (SBA-15) con el óxido de Hf mesoporoso, lo cual, de acuerdo con Hussain se consigue en proporciones 1:10 de óxido de Hafnio-óxido de silicio [95].

Huang [58] y col. en 2019 reportaron la síntesis de materiales tipo SBA-15 modificados con óxido de Hafnio con alta área específica, por encima de los 600 m<sup>2</sup>/g, además, en ese trabajo la distribución de tamaño de poros se mantuvo alrededor de 10nm para todas las muestras, tomando en cuenta que la cantidad de modificador utilizado en este trabajo es mucho menor respecto a la reportada, puede inferirse que el tratamiento utilizado

para la formación de estos materiales permite que la estructura permanezca y la distribución de tamaño de poros coincida con la esperada en materiales mesoestructurados.

El volumen de poro reportado por Huang también coincide con lo obtenido en este trabajo, comparado con lo reportado para la concentración de Hf más baja (15:1 Si/Hf) el volumen de poro es 1.1 cm<sup>3</sup>/g y el obtenido para una concentración de 7% en peso de Hf es de 1.087 cm<sup>3</sup>/g.

Existen otros parámetros importantes en la caracterización de materiales tipo SBA-15 que se obtienen combinando los análisis de propiedades texturales y la difracción de rayos X a ángulos bajos.

Tabla 3-2 Parámetros de tamaño de la estructura de cada uno de los materiales

Material	d <sub>100</sub> (nm)	dp (nm)	a <sub>o</sub> (nm)	t (nm)
SBA-15	11.6	4.12	13.5	9.3
5%Hf/SBA-15	11.4	8.4	13.2	4.8
7%Hf/SBA-15	11.1	8.0	12.8	4.8

Se observa que el espesor de pared disminuye al agregar Hf en la estructura, lo que significa que, como se esperaba, el Hf se encuentra incorporado a la estructura mesoporosa del SBA-15; sin embargo no hay un cambio al aumentar de 5 a 7% en peso de Hf esto se relaciona con las condiciones de síntesis de los materiales, ya que la formación de silicatos de hafnio y posteriormente de óxido de hafnio tetragonal dejaría una deformación notoria al desalojar los residuos del precursor de Hf; durante la etapa de calcinación del polímero estructural el hidróxido de hafnio tiende a reorganizarse hasta distribuirse de manera aleatoria en todo el poro, esto corresponde con los datos obtenidos de la fisisorción de nitrógeno ya que al ser las muestras con mayor volumen mesoporoso corresponden justamente a estos dos materiales, y de igual manera también son los materiales con mayor diámetro de poro [16, 18].

En la figura 4.16 se observa la estructura del SBA-15 y cómo fueron obtenidos los parámetros de la tabla anterior.

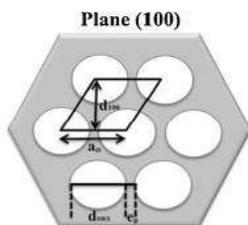


Figura 3.16 Cómo se calcula el ancho de pared

### 3.2.4 Espectroscopía Infrarroja de Transformada de Fourier

El análisis espectroscópico de infrarrojo ha sido ampliamente utilizado para caracterizar metales de transición soportados, para ello se analizan desde en la región infrarroja que se encuentra desde los 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ .

La figura 3.17 muestra el espectro correspondiente al SBA-15 puro. En el se observan las siguientes bandas: en 3750 $\text{cm}^{-1}$  se observa una pequeña banda que se relaciona con estiramientos de grupos silanol (Si-OH) terminal, mientras que el pequeño hombro observado a 3060 $\text{cm}^{-1}$  se asocia al hidrógeno enlazado al grupo silanol por humedad absorbida [102, 103]. A números de onda más bajos se observan bandas a 1075, 814 y 432  $\text{cm}^{-1}$ , las cuales son atribuidas a las vibraciones Si-O-Si.

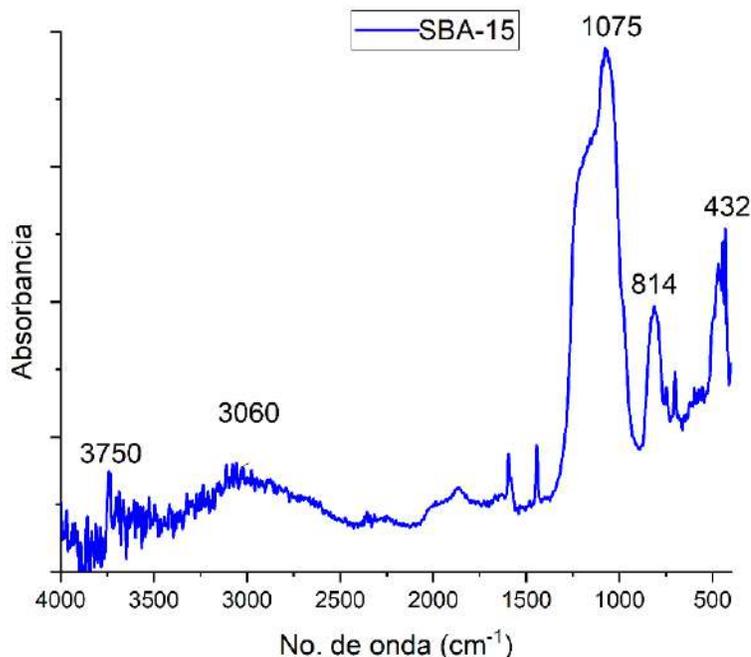


Figura 3.17 Espectro FTIR del SBA-15

Las siguientes figuras 3.18, 3.19 y 3.20 muestran los espectros correspondientes a la SBA-15 modificada con 3,5 y 7% Hf respectivamente, en ellos se observan algunas variaciones en las bandas que se presentan en la figura anterior.

Es evidente que las variaciones resultan mínimas, esto es debido a la baja concentración del metal en la matriz de silicio y, además el óxido de hafnio presenta bandas de absorción en números de onda similares al silicio, lo que genera un solapamiento del silicio por encima del óxido metálico.

La figura 3.18 presenta el espectro infrarrojo del material que contiene 3% peso Hf, las bandas presentes en el son similares a las observadas en la figura 3.17, la principal diferencia se encuentra en la intensidad de las mismas y un ligero corrimiento propiciado por la inclusión del metal en la estructura. En  $1600\text{ cm}^{-1}$  aproximadamente, en la figura 3.17 se observa una pequeña banda correspondiente a sobretonos de Si-OH, sin embargo, cuando tenemos presente el Hf, esta cobra relevancia puesto que en esta región las vibraciones Si-O-Hf se presentan, estas bandas podrían ser confirmadas a  $1200\text{ cm}^{-1}$ , sin embargo, debido a la presencia del grupo silanol esto no es posible [104]. De manera similar, se puede identificar

la señal a  $485\text{cm}^{-1}$  correspondiente a óxido de Hf tetragonal; de acuerdo con Nguyen y col. el silicio provoca que el óxido de hafnio genere policristales, es por eso, que no es tan definida esta señal [80].

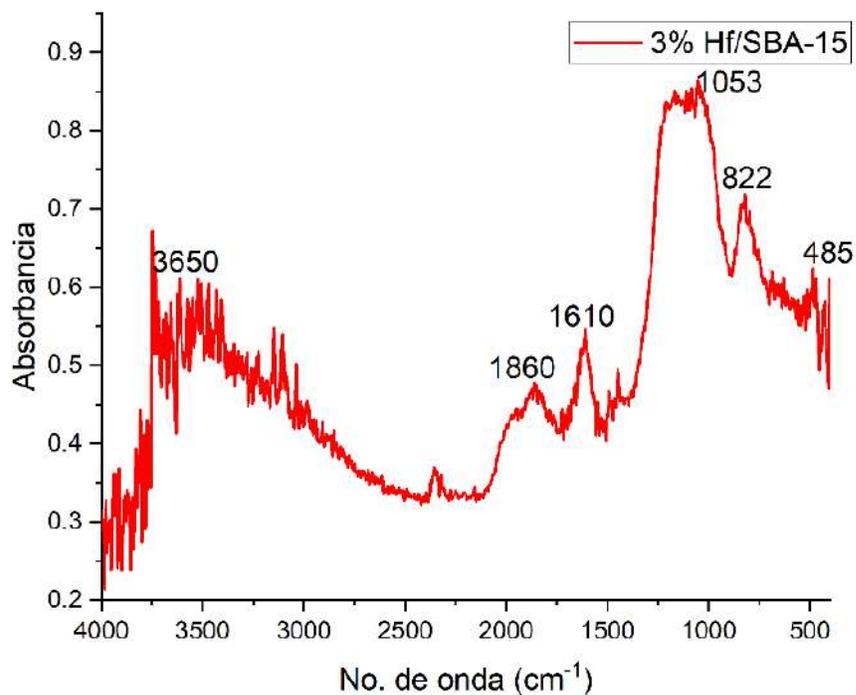


Figura 3.18 Espectro FTIR del material con 3% Hf

Como se mencionó anteriormente, las siguientes figuras presentan bandas muy similares, con corrimientos o ensanchamientos muy ligeros, esto se debe a que la modificación hecha por el óxido metálico es de bajas proporciones, es decir, la cantidad de Hf agregada en forma de precursor no es suficiente como para provocar grandes cambios en los espectros FTIR.

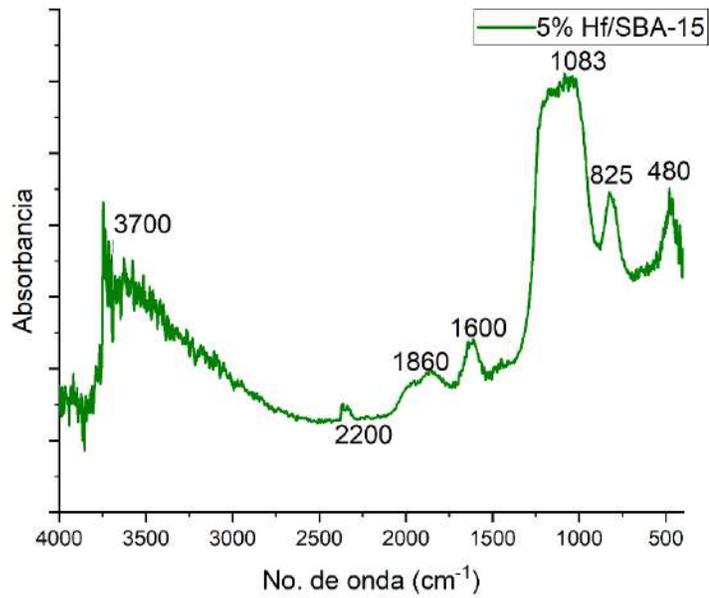


Figura 3.19 Espectro FTIR del material con 5% Hf

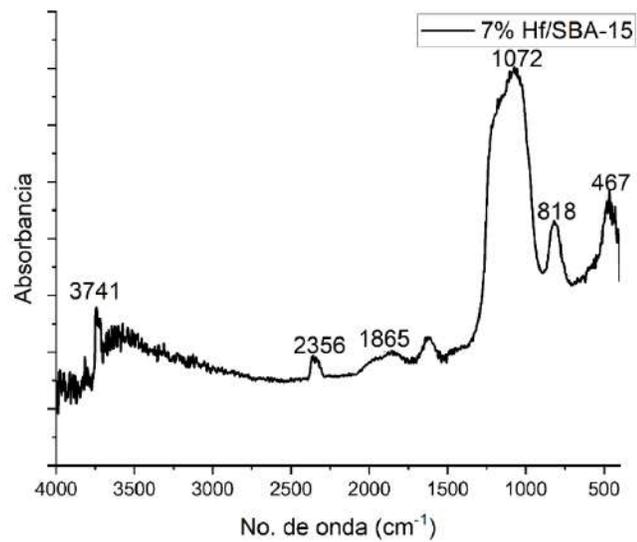


Figura 3.20 Espectro FTIR del material con 7% Hf

### 3.2.5 Microscopía Electrónica de Barrido

La morfología de los materiales tipo SBA-15 se analizó mediante MEB, encontrando características similares a las reportadas en la literatura. Sin embargo, cabe aclarar que la morfología depende de las condiciones de síntesis (fuente de silicio, temperatura y tratamiento térmico, presencia de surfactantes, etc.) no solo de la adición de modificadores como el Hf. Otro factor a considerar es la acidez de la solución precursora de SBA-15, conforme se añade precursor de  $\text{HfO}_2$  es de esperarse que pueda existir un diferencial en el pH de la solución, lo cual generaría micelas de tamaños variables y, eventualmente, variaciones morfológicas.

De acuerdo con Pitchumani y col [105], la forma característica debe parecer una cuerda o una vara, tal como se observa en las figura 3.21,3.22 y 3.23, donde se nota que pequeños cuerpos se unen hasta formar una especie de cuerda, cuya estructura parece ser estable y periódica. A medida que la magnificación aumenta se nota lo anteriormente dicho.

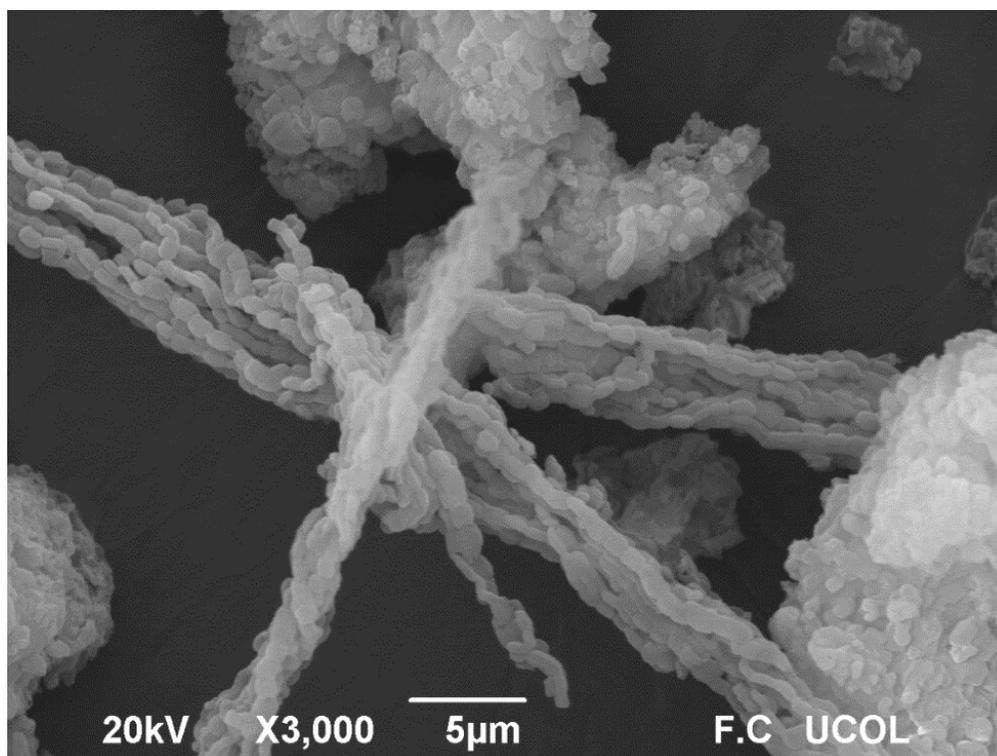


Figura 3.21 Imagen de MEB del SBA-15 con 3000 aumentos

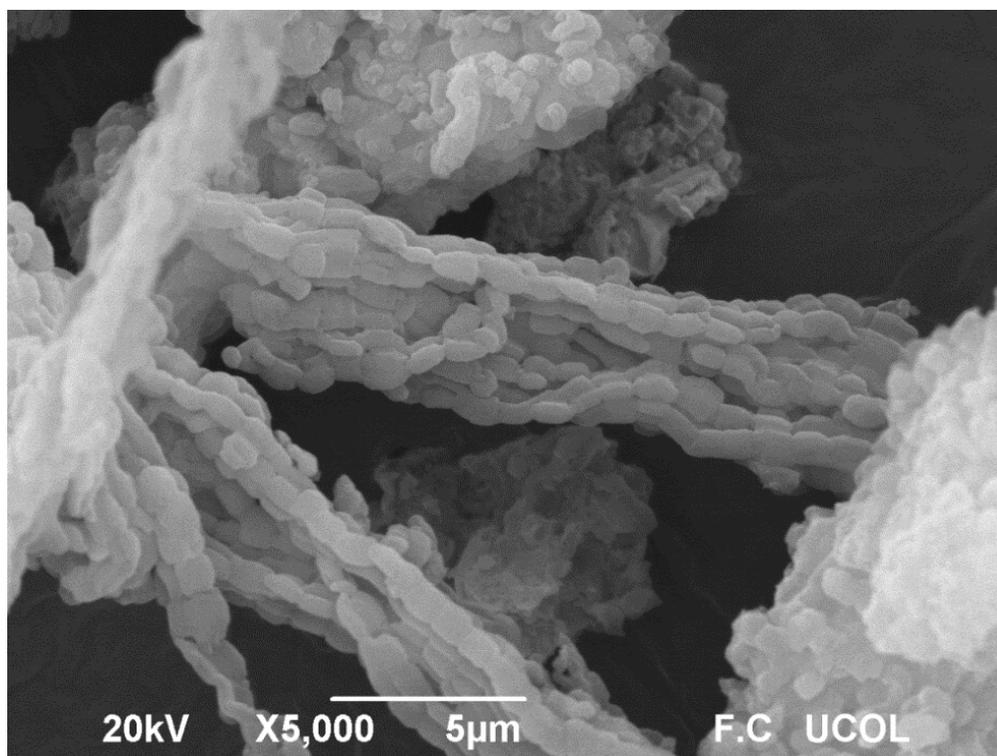


Figura 3.22 Imagen de MEB del SBA-15 con 5000 aumentos

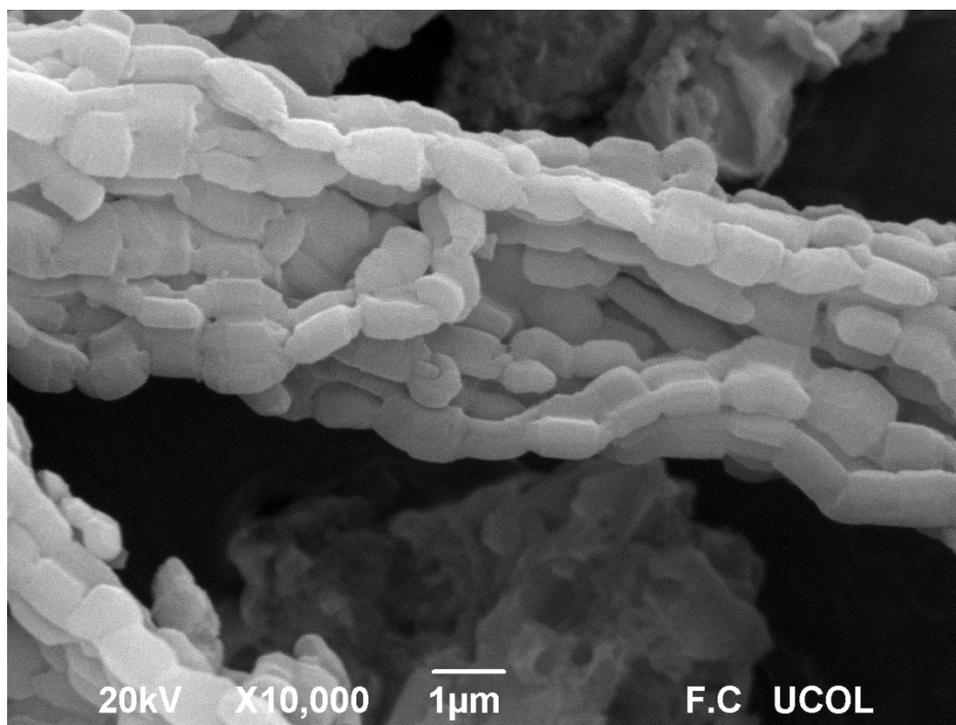


Figura 3.23 Imagen MEB del SBA-15 con 10000 aumentos

Esta afirmación es corroborada por Che y col. en 2003 [106], donde señalan que mediante análisis STEM esta periodicidad es característica de materiales mesoporosos con 3D, no solo 2D como la MCM-41, esto debido a la interconexión de canales dentro de la misma estructura, ya que si no estuvieran dichos canales sería imposible la periodicidad y la uniformidad estructural del material.

A medida que se va añadiendo algún modificador en la estructura la SBA-15 tiende a cambiar su morfología. Algunas veces tiende a parecer “gusanos o serpientes”, en 2007 Lou y col [34]. reportaron este efecto con la adición de Co, notando una curvatura pronunciada, la cual ciertamente tiene apariencia de un gusano moviéndose. Mientras que Vinu y col. [107] mencionan que la morfología se ve afectada debido a la incorporación del metal dentro de los poros, en este caso Ti, ya que la diferencia entre el radio atómico resulta en una curvatura notable en la etapa de formación de la matriz.

En las figuras siguientes se observa cómo se ven aglomerados dispersos y las unidades elementales de la morfología tipo cuerda comienzan a tener formas y tamaños variados, lo cual coincide con lo anteriormente expuesto.

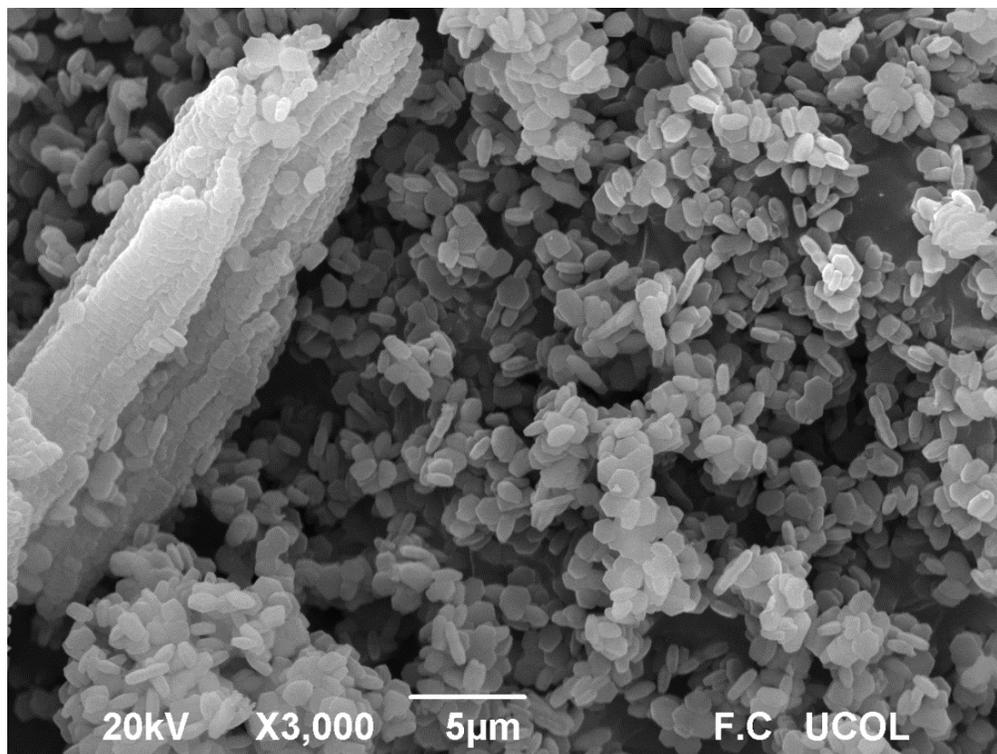


Figura 3.24 Imagen MEB de 5% Hf/SBA-15 con 3000 aumentos

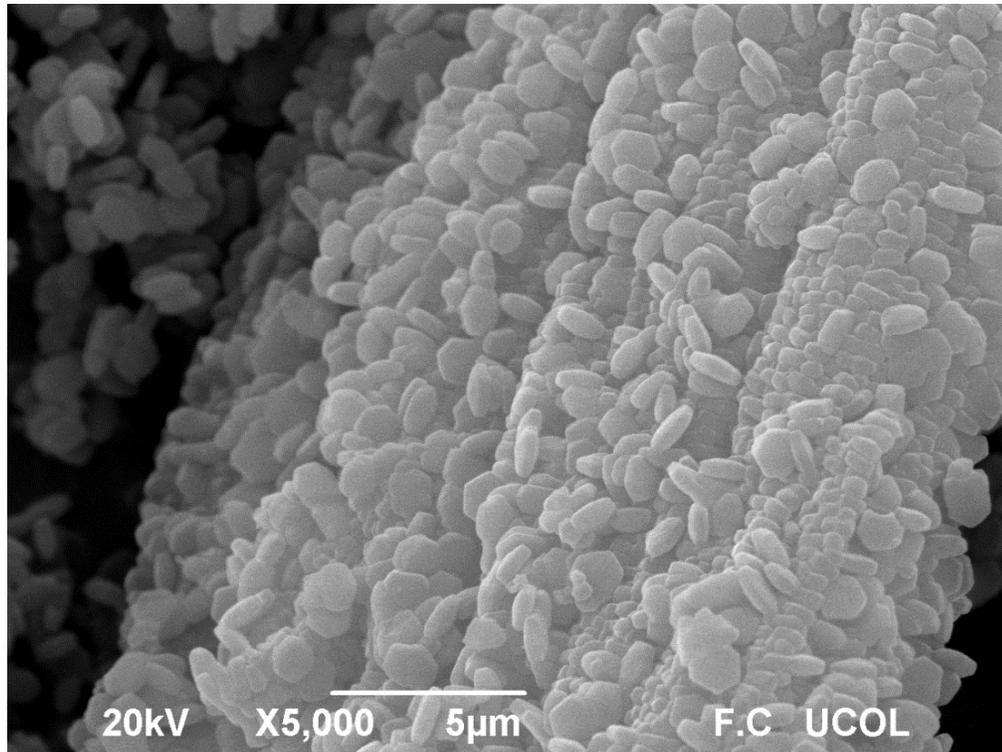


Figura 3.25 Imagen MEB de 5% Hf/SBA-15 con 5000 aumentos

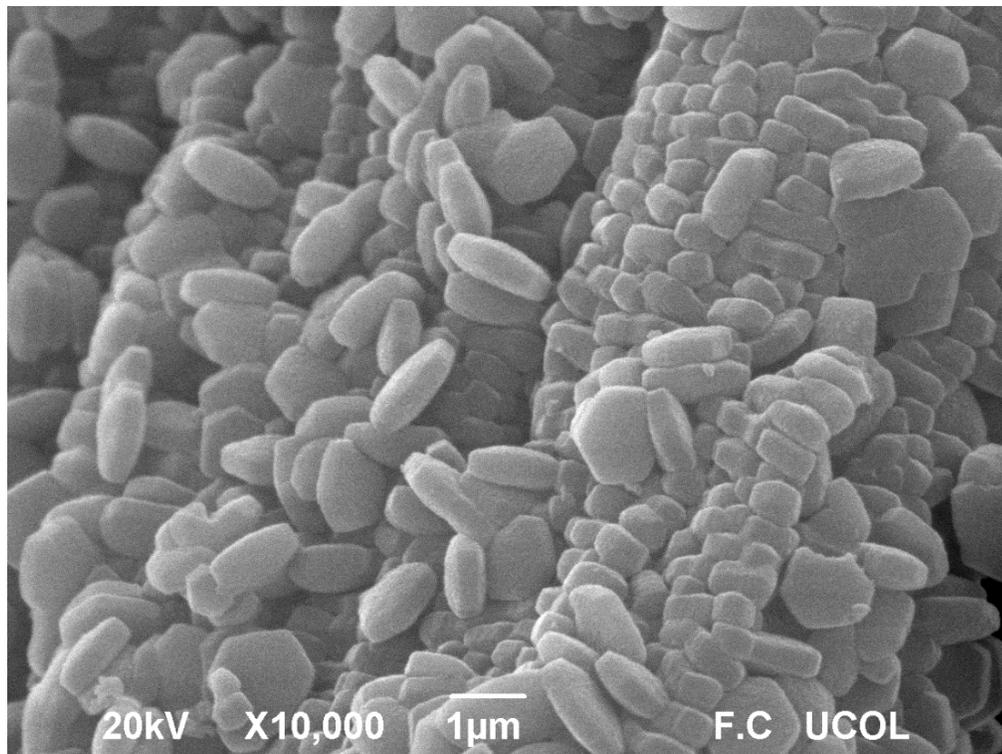


Figura 3.26 Imagen MEB de 5% Hf/SBA-15 con 10000 aumentos

A pesar del aumento en la proporción del Hf añadido al SBA-15 puede observarse que la periodicidad se mantiene en la mayoría de la morfología, esto coincide con lo observado en las isothermas de adsorción de nitrógeno, ya que a pesar de haber sufrido modificaciones tanto morfológicas como estructurales con la modificación, se observa que los materiales siguen manteniendo la estructura característica.

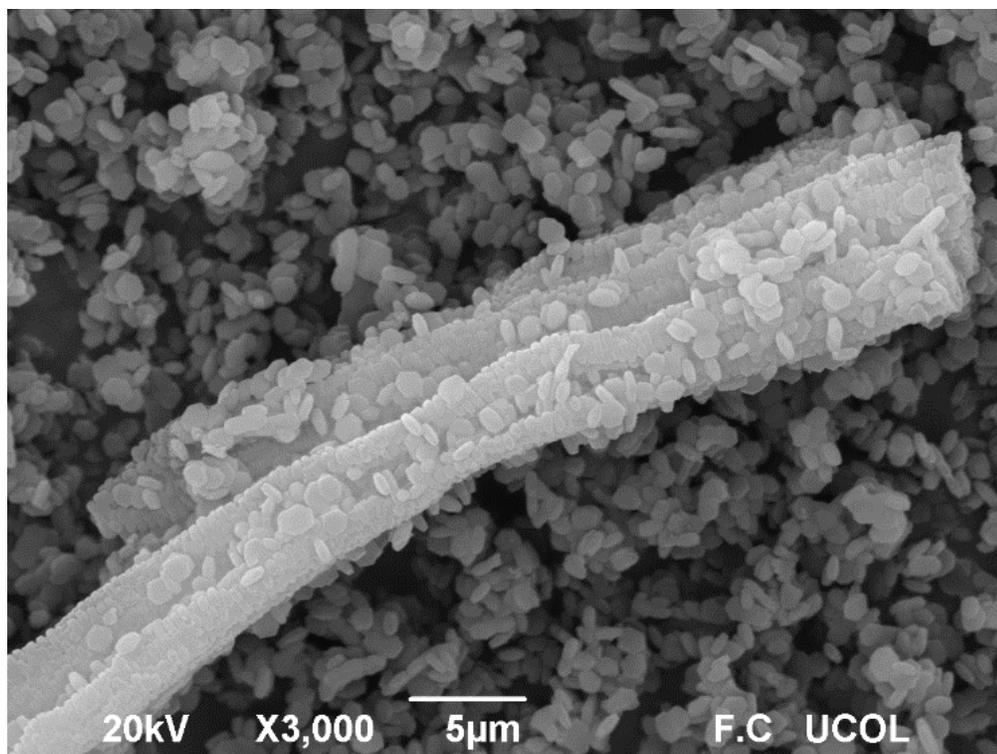


Figura 3.27 Imagen MEB de 7%Hf/SBA-15 con 3000 aumentos

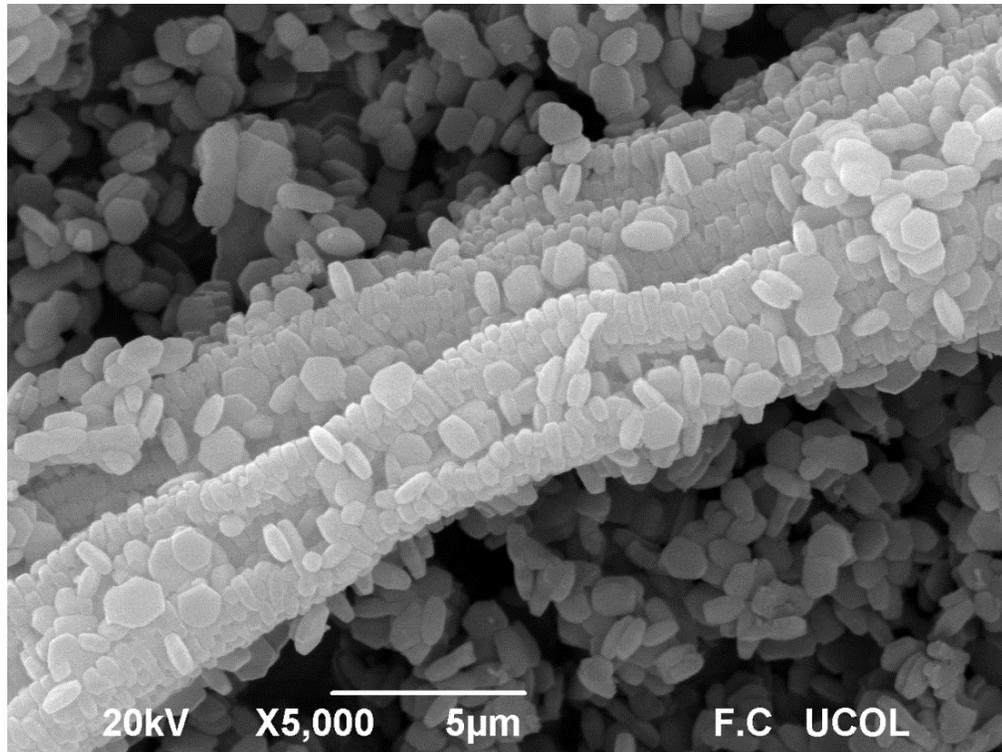


Figura 3.28 Imagen MEB de 7% Hf/SBA-15 con 5000 aumentos

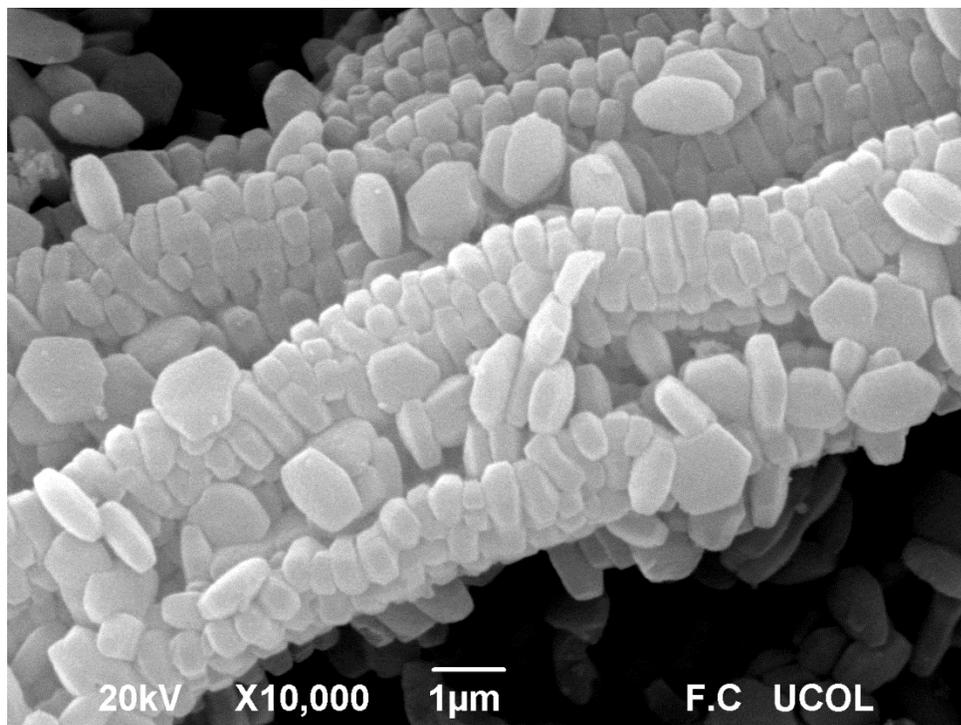


Figura 3.29 Imagen MEB de 7% Hf/SBA-15 con 10000 aumentos

### 3.2.6 Análisis EDS

El análisis EDS permite conocer la composición elemental de manera puntual de la estructura analizada, para poder correlacionar estos resultados, a continuación se presenta una tabla donde se comparan los porcentajes tanto teóricos como reales para conocer si el anclaje se llevó a cabo conforme a lo esperado.

La figura 3.30 muestra el resultado del análisis EDS para el material que contiene 3% en peso de Hf, donde se observan las bandas KeV correspondientes a diversos estados de oxidación del Hf. Si comparamos el resultado otorgado por el análisis EDS con el cálculo realizado al inicio de la síntesis comprobamos que la incorporación de Hf se llevó a cabo de manera adecuada, ya que el contenido en % mol de Hf en la muestra corresponde a un 3.25%.

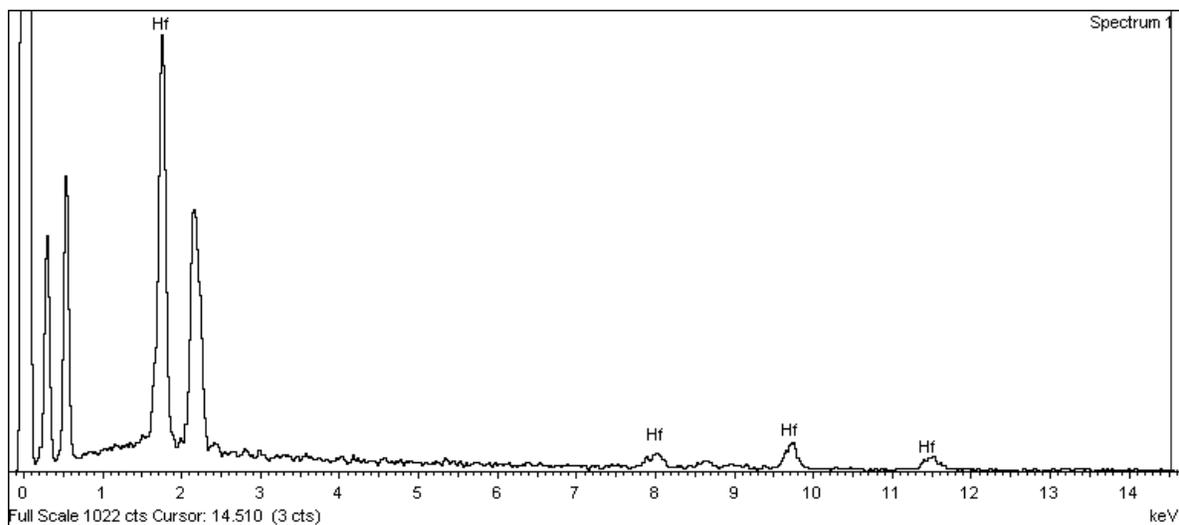


Figura 3.30 Resultado EDS para identificación de Hf en muestra con 3% peso

La figura 4.31 muestra el análisis para la muestra conteniendo 5% de Hf en su estructura, de igual manera se observan las bandas características de Hf en el espectro, lo que significa que puede medirse el % peso y el % mol del mismo. De igual manera se corrobora que la incorporación fue adecuada comparando el porcentaje teórico calculado con el arrojado por la muestra: 5% Hf teórico, 4.49 % Hf real.

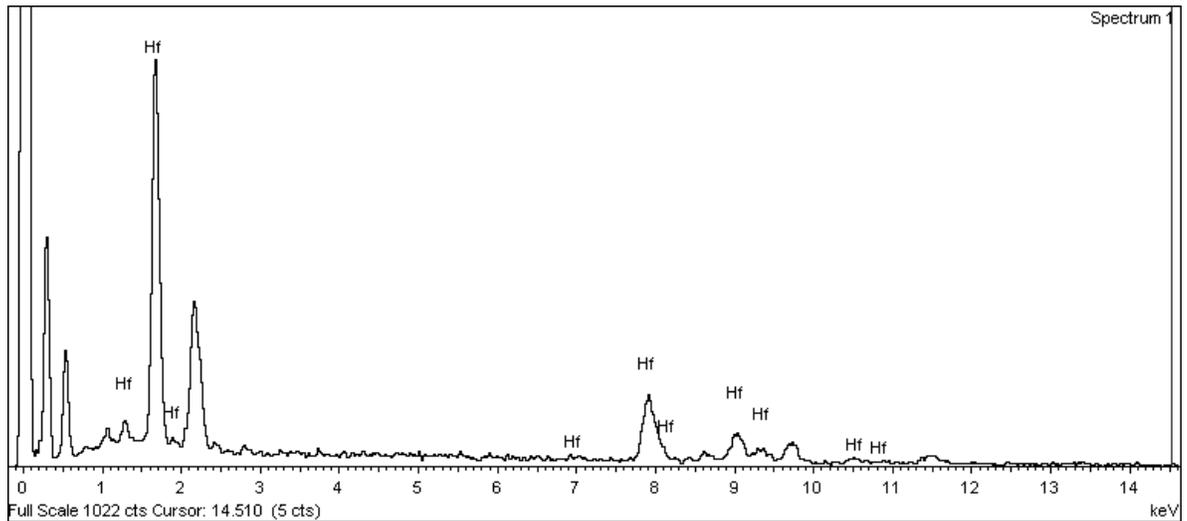


Figura 3.31 Resultado EDS para identificación de Hf en muestra con 5% peso

La figura 4.32 muestra el análisis para la muestra conteniendo 7% de Hf en su estructura, de igual manera se observan las bandas características de Hf en el espectro. Es posible corroborar que la incorporación fue adecuada comparando el porcentaje teórico calculado con el arrojado por la muestra: 7% Hf teórico, 7.15 % Hf real.

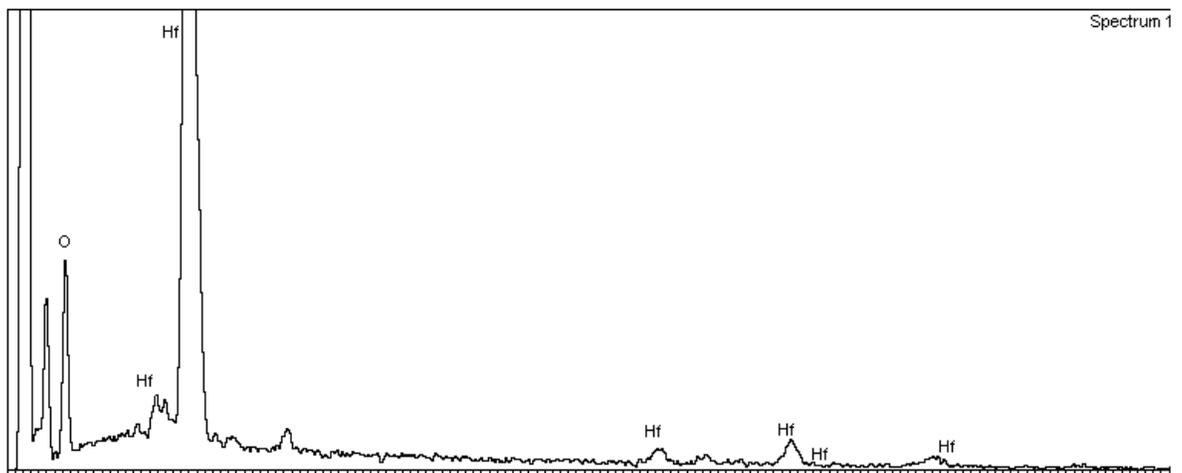


Figura 3.32 Resultado EDS para identificación de Hf en la muestra con 7% peso

A continuación se muestra una tabla donde se resume la información obtenida a partir de los datos de EDS:

Tabla 3-3 Resultados de análisis EDS en comparación con lo teórico

Material	% Teórico de Hf	% Real de Hf	% error
3%Hf/SBA-15	3.0	3.25	8.30
5%Hf/SBA-15	5.0	4.49	10.20
7%Hf/SBA-15	7.0	7.15	2.14

### 3.2.7 Titulación Potenciométrica

La titulación mediante una solución alcalina brinda información sobre la acidez de algún material, permitiendo conocer de este modo su máxima fuerza ácida (MFA), número y densidad de sitios ácidos disponibles; es un método muy utilizado cuando no se cuentan con técnicas sofisticadas de medición de acidez [108].

En 1985 Pecci y col. [72] reportaron una clasificación de sitios ácidos donde, dependiendo el rango en que se ubicaran dentro de la titulación es el tipo de sitio ácido correspondiente. La clasificación va desde sitios ácidos muy fuertes con un potencial mayor a 100 mV, fuertes aquellos que se encuentran entre 0 y 100 mV, débiles los que se encuentren entre -100 y 0 mV y muy débiles los que resulten menores a -100 mV.

La medición arrojada para el SBA-15 se observa en la figura 3.33 y muestra un valor de -14mV de MFA, y de acuerdo a la clasificación mencionada en el párrafo anterior posee sitios ácidos débiles, mientras que el potencial final del electrodo resultó -166.7 mV lo que da como resultado 0.438 meq/gr de N-Bta como el número total de sitios ácidos.

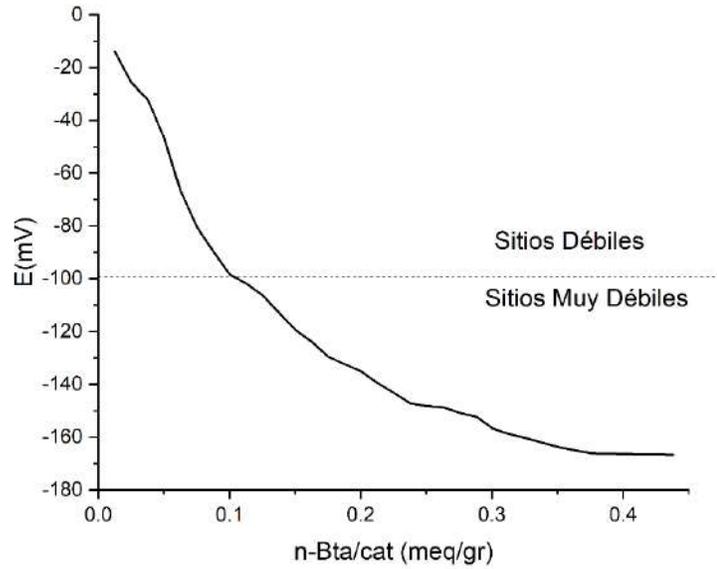


Figura 3.33 Perfil de neutralización del SBA-15

La figura 3.34 muestra el perfil de neutralización del SBA-15 modificado con 3% de Hf el cual posee sitios ácidos fuertes, débiles y muy débiles, esto es debido a la adición del óxido metálico que de acuerdo con Udamakayar [61] presenta acidez tipo Lewis. La MFA de este material es de 110 mV, mientras que la neutralización se finalizó en -114.2 mV con un número total de sitios de 0.6632 meq/gr de N-Bta.

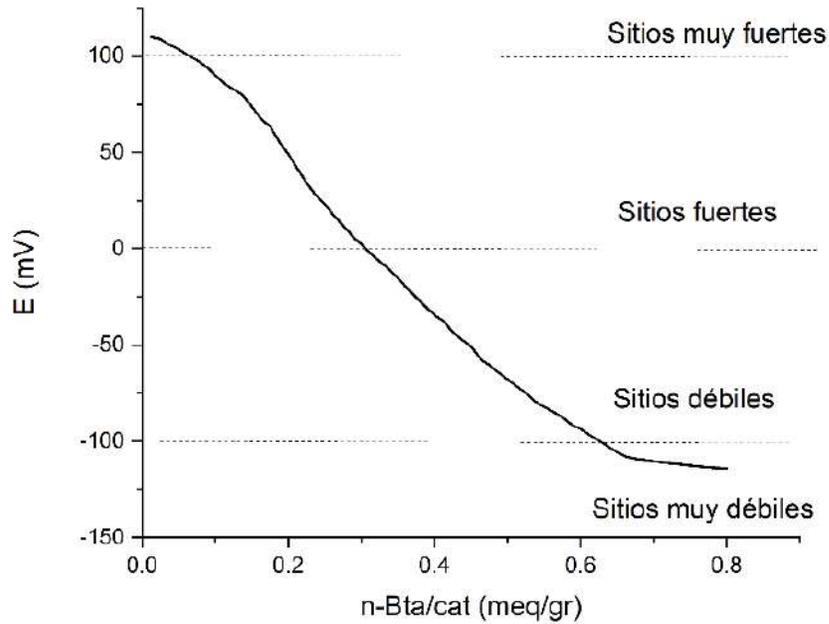


Figura 3.34 Perfil de neutralización 3% Hf/SBA-15

De igual manera el material con 5% presenta un aumento en la cantidad de sitios ácidos fuertes y muy fuertes, lo cual corresponde al aumento del Hf en la estructura del SBA-15. El perfil de neutralización se observa en la figura 3.35 donde se observa que la MFA es de 156.6 mV, la neutralización terminó en -66mV y el número total de sitios ácidos resultaron 0.7 meq/gr de N-Bta. Se observa que este material no presenta sitios ácidos muy débiles.

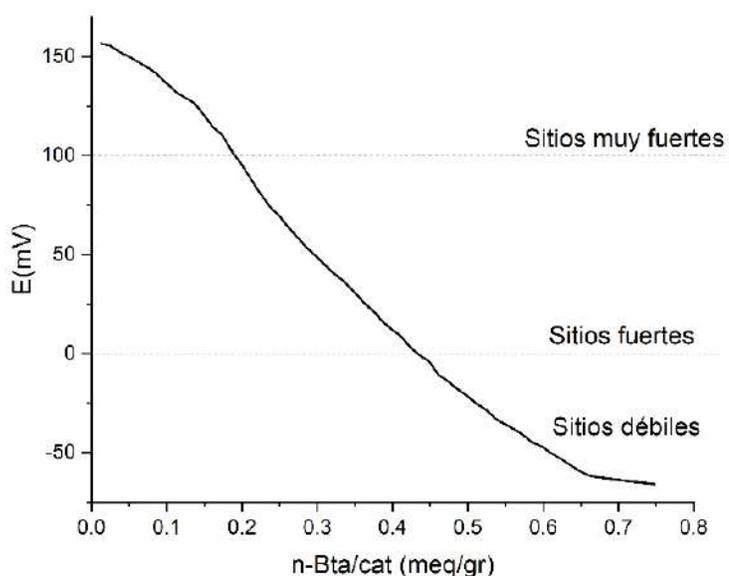


Figura 3.35 Perfil de neutralización 5% Hf/SBA-15

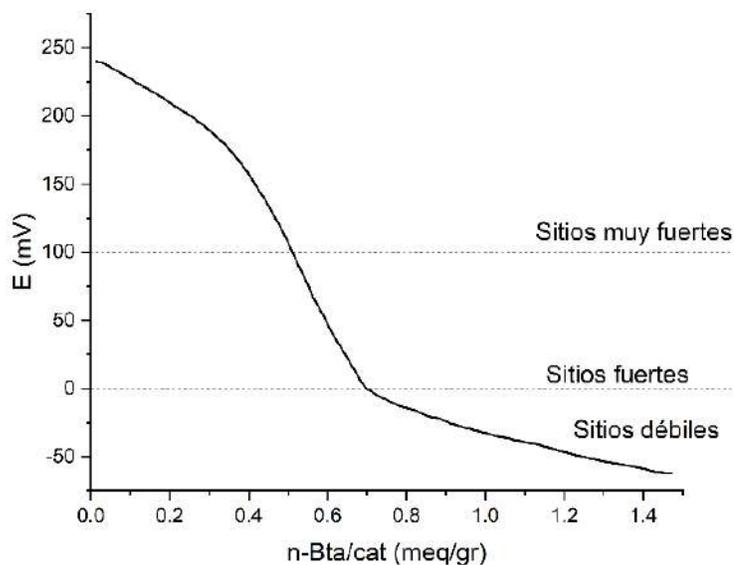


Figura 3.36 Perfil de neutralización 7% Hf/SBA-15

El material con 7% de Hf presenta el perfil de neutralización que se observa en la figura 3.36, donde la MFA alcanza un valor máximo de 239.9 mV con un total de sitios ácidos de 1.4 meq/gr de N-Bta.

Conociendo el valor de área específica de cada catalizador es posible conocer la densidad de sitios ácidos que contiene cada uno. Los resultados en general de la titulación potenciométrica se muestran en la tabla 4.4.

Tabla 3-4 Resultados de la titulación potenciométrica

Material	MFA (mV)	Sitios ácidos (meq de N-Bta /gr)	Densidad de sitios ( $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ )
SBA-15	-14.0	0.44	0.052
3%Hf/SBA-15	110.0	0.66	0.087
5%Hf/SBA-15	156.0	0.70	0.089
7%Hf/SBA-15	239.9	1.40	0.169

Se observa claramente que el aumento en la acidez del material se debe a la incursión del Hf en la estructura del SBA-15, dándole acidez que se asume tipo Lewis.

### 3.2.8 Piridina acoplada a espectroscopía infrarroja (FTIR-Piridina)

La evaluación de la naturaleza de los sitios ácidos de los materiales modificados con hafnio, se realizó análisis infrarrojo de los complejos adsorbidos de piridina. Estos análisis fueron realizados a diferentes temperaturas para determinar condiciones a las cuáles los materiales siguen presentando acidez.

Las temperaturas que fueron evaluadas corresponden a 25, 150, 200, 350 y 400 °C; para ello, de acuerdo con Shamzhy y col. [109] deben evaluarse las bandas que se encuentran entre 1700 y 1400  $\text{cm}^{-1}$  para evaluar la naturaleza de los sitios donde se absorbió la piridina.

En la figura siguiente se observan los espectros correspondientes a las bandas de absorción de piridina a 25 °C. Se observa que el tipo de acidez predominante en todas las muestras que contienen Hf es de tipo Lewis, con algún hombro localizado a 1480 que de acuerdo a Contreras y col [110], corresponde a una mezcla de ácidos de Lewis y Brønsted.

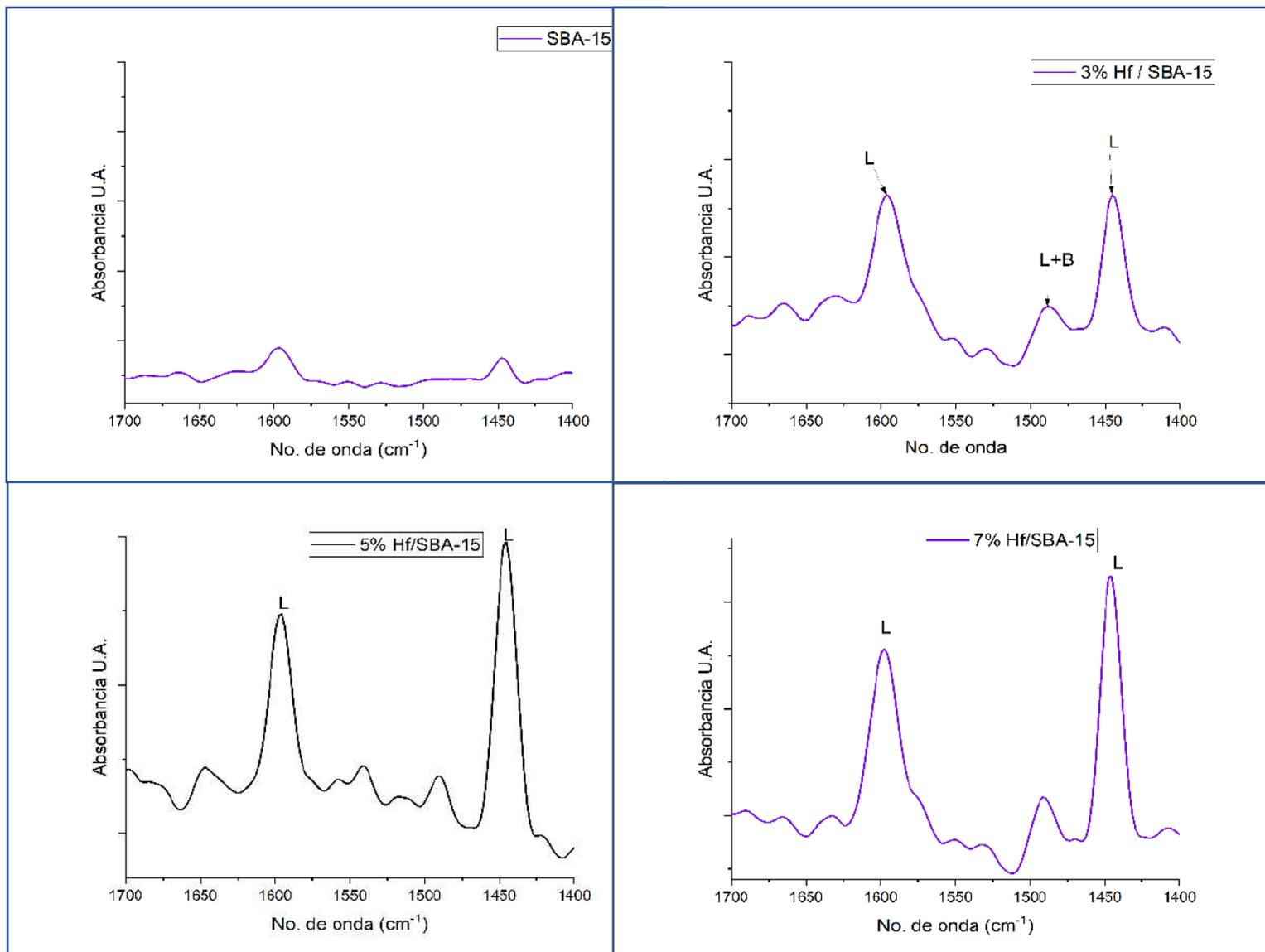


Figura 3.37 Espectros FTIR -piridina de los materiales a 25 °C

Es de esperarse que las bandas correspondientes al espectro del material sin Hf no presenten intensidad apreciable, ya que, si correlacionamos los datos obtenidos por la

titulación potenciométrica este material es el que presenta menor fuerza ácida y también una mayor proporción de sitios ácidos débiles y muy débiles.

El siguiente grupo de imágenes corresponde a los realizados a 150 °C, el principal objetivo de variar la temperatura de desorción de la piridina en los materiales es detectar hasta que temperatura sigue presentando una acidez apreciable; ya que esto da la pauta para diseñar sistemas de reacción que permitan evaluar la capacidad catalítica del material.

En la figura es posible apreciar que el material puro sigue sin presentar bandas de acidez apreciables a 150 °C, que los materiales con Hf presentan predominancia de sitios ácidos de tipo Lewis, sin embargo es notorio un aumento en la banda característica de acidez de tipo Bronsted. Esta aparición está relacionada con lo reportado por Hussain y col. [95] donde menciona que el  $\text{HfO}_2$  presenta tres diferentes sitios ácidos activos en su superficie, dos de ellos corresponden al tipo Bronsted, mientras que el de mayor intensidad corresponde al de tipo Lewis.

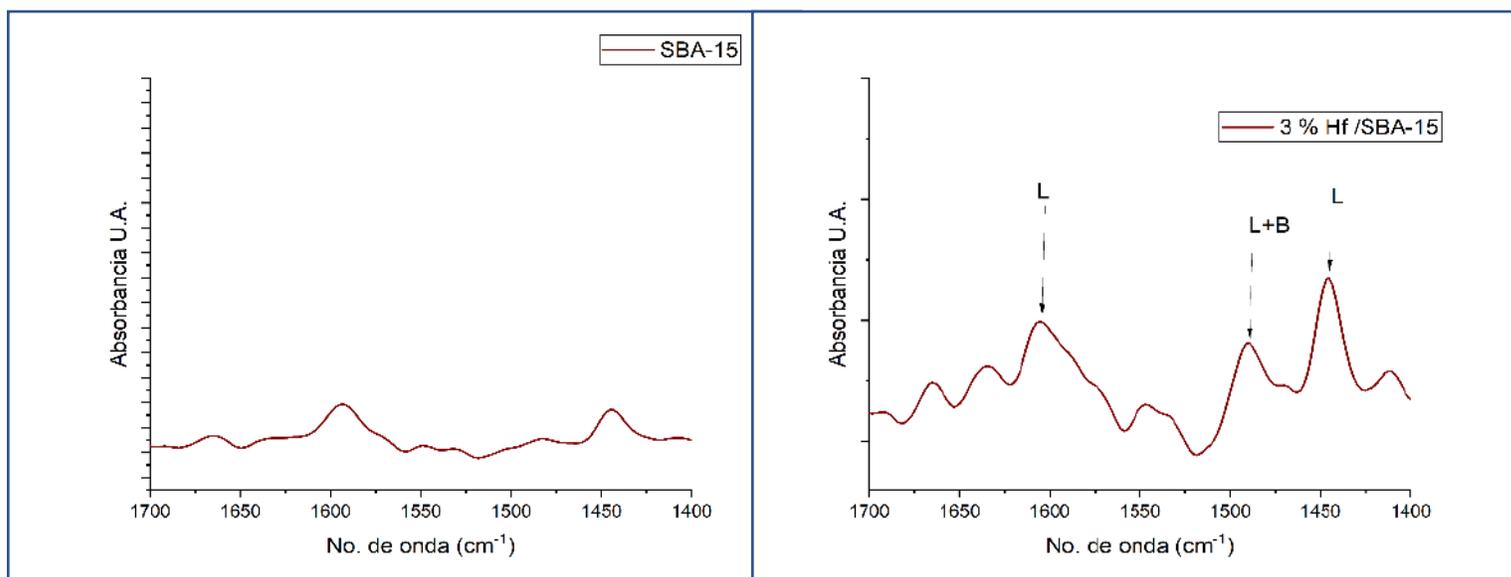


Figura 3.38 Espectros FTIR -piridina de SBA-15 y 3%Hf/SBA-15 a 150 °C

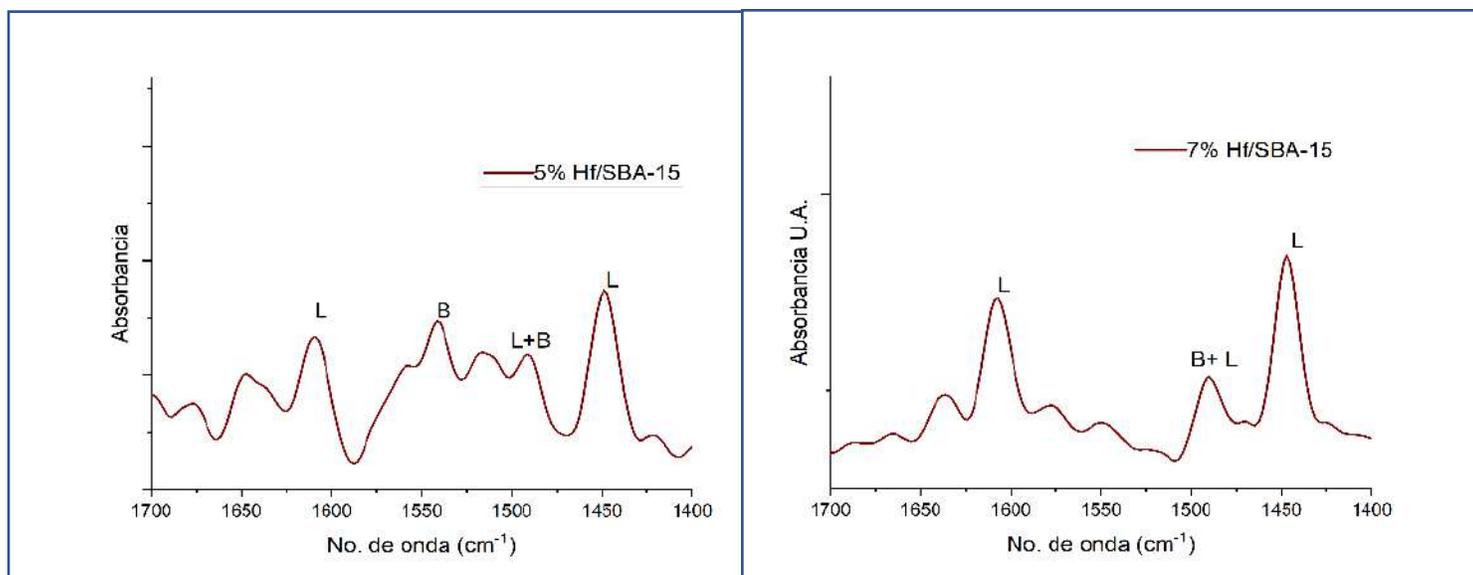
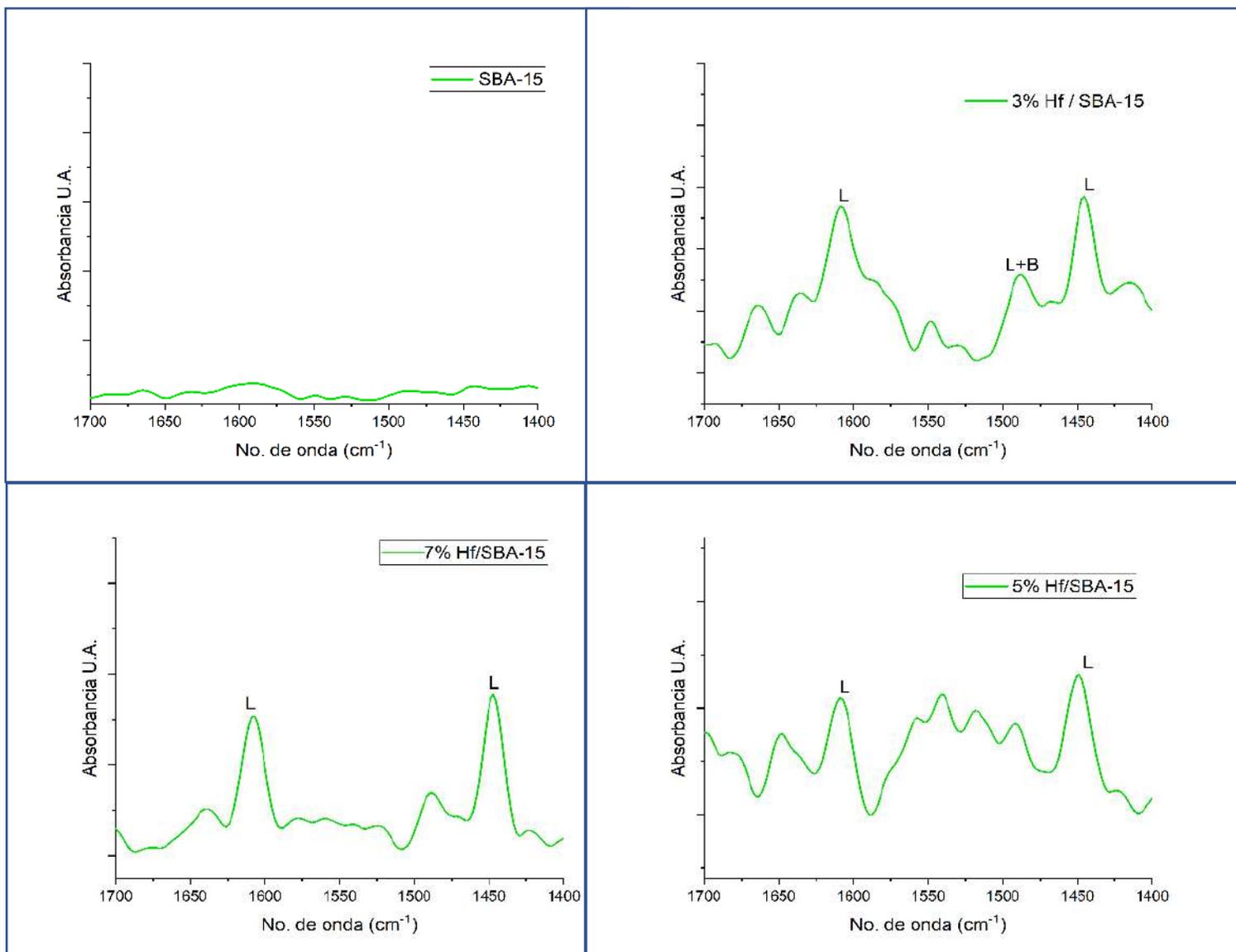


Figura 3.39 Espectro FTIR-Piridina de 5% Hf/SBA-15 y 7% Hf/SBA-15

Puede apreciarse que a 150 °C es una temperatura en la que puede utilizarse este tipo de catalizadores como prototipo para reacciones orgánicas que requieran cierto tipo de acidez, específicamente de tipo Lewis.

A continuación se muestran los análisis llevados a 200 °C.

En la figura se observa un comportamiento muy similar a 150 °C, el tipo de acidez predominante resulta ser tipo Lewis, sin embargo, su intensidad se observa disminuida para relaciones de 3 y 5% con respecto a la intensidad de las bandas que indican acidez tipo Bronsted, esto de nuevo puede asociarse con el tipo de acidez característico del óxido de hafnio y de la mayoría de los metales del grupo IV.



Por inspección puede deducirse que también 200 °C de temperatura es una condición a la cual pueden probarse los materiales, ya que mantienen los tipos de sitios ácidos con bandas claramente definidas. Es de esperarse que haya una disminución en la intensidad y el área bajo la curva de estos espectros conforme la temperatura vaya aumentando, debido a la desorción térmica de la piridina, sin embargo, el hecho que sigan apareciendo estas bandas

implica que las reacciones catalizadas por este tipo de materiales pueden ser de diversas naturalezas [61, 58, 111].

A continuación los resultados llevados a cabo a 350°.

A 350 °C resulta difícil de detectar las bandas características de los sitios ácidos mencionados anteriormente, esto se debe a la desorción casi en su totalidad de piridina de los sitios ácidos del material, lo cual diversos autores relacionan con la fortaleza de sitios ácidos

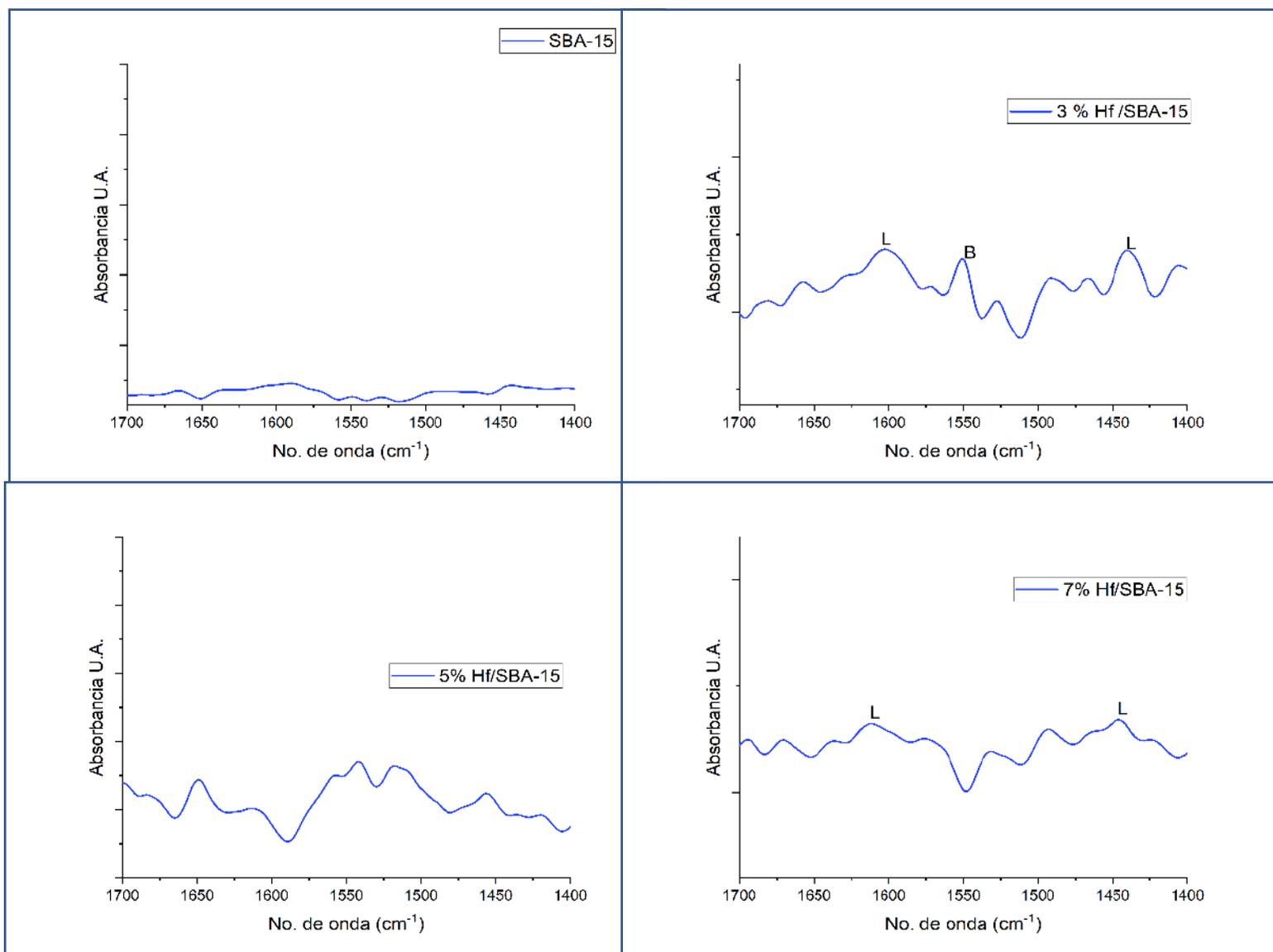


Figura 3.41 Espectros FTIR -piridina de los materiales a 350 °C

El resultado del análisis a 400 °C se espera con bandas débiles y un mínimo de variaciones respecto al anteriormente presentado.

En la figura se observa como la disminución es obvia en todos los materiales, sin embargo para concentraciones de 5 y 7 % de Hf ocurre un aumento en acidez Bronsted, lo que significa que aun a temperaturas sumamente altas hay presencia de sitios ácidos que pueden ser caracterizados y por tanto, puede aplicarse a alguna reacción que además de requerir acidez también necesite temperaturas superiores a los 300 °C.

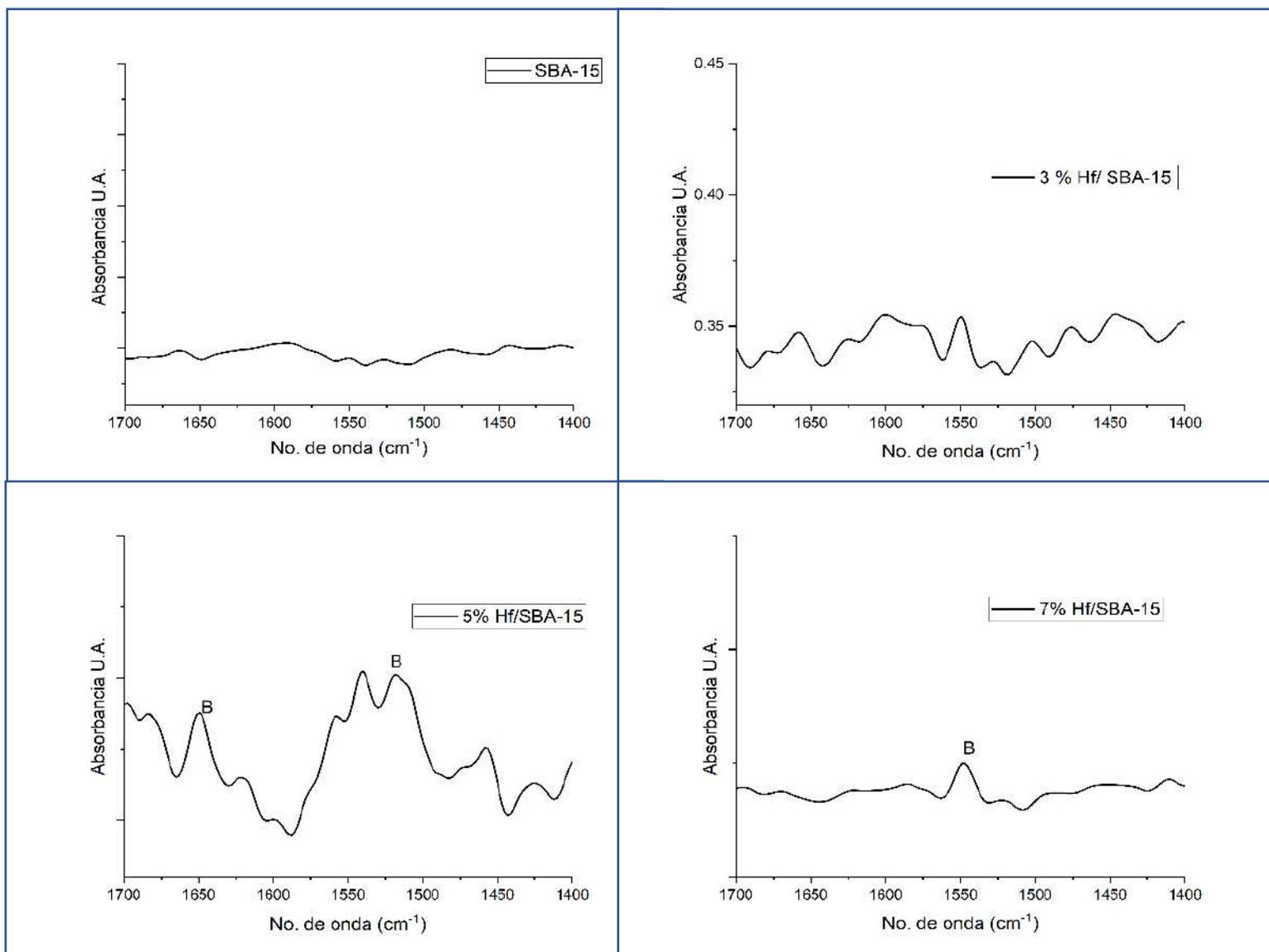


Figura 3.42 Espectros FTIR -piridina de los materiales a 400 °C

Los resultados del análisis espectroscópico con piridina acoplada permitieron determinar las temperaturas a las cuales el catalizador presenta acidez y de esa manera determinar las condiciones para llevar a cabo la evaluación catalítica; para evaluar dichas temperaturas se realizó el análisis por material y no por temperatura (como se muestra en la sección anterior), las gráficas utilizadas para dicho fin se muestran en el Anexo 1.

### 3.2.9 Evaluación catalítica

La evaluación catalítica de cada uno de los materiales sintetizados se llevó a cabo mediante reacciones de descomposición catalítica de alcoholes, utilizando como reactivos 2-propanol, alcohol etílico y alcohol metílico.

Las condiciones a las cuales se llevó a cabo cada reacción fueron determinadas mediante una prueba preliminar y tomando en cuenta los resultados obtenidos de la caracterización textural y de acidez, con base en lo anterior, a continuación se describe cómo se determinaron las condiciones de los experimentos.

Tomando como base que el material con MFA mayor es el que contiene 7% de Hf en su estructura se procedió a pesar 60mg de catalizador previamente seco, las pruebas se realizaron con el catalizador en polvo con la finalidad de minimizar los problemas de difusión interna y se realizaron pruebas preliminares modificando la temperatura de reacción comenzando desde 150 °C y subiendo hasta encontrar la temperatura a la cual se presenta actividad catalítica, la cual resultó ser 180 °C.

Todas las reacciones se llevaron a cabo haciendo pasar nitrógeno a través de un saturador para acarrear 0.5 g/h del alcohol a analizar, en una microplanta de flujo continuo, conectada a un cromatógrafo de gases FID Varian 3300, equipada con una columna de porapak Q de 2.5 metros de longitud, para la evaluación catalítica se utiliza un reactor diferencial en forma de U de vidrio o cuarzo según sea el caso (el material del reactor está regido por la temperatura de reacción, para temperaturas encima de los 280 °C se prefiere un reactor de cuarzo).

Los resultados obtenidos de la descomposición de 2-propanol se presentan a continuación en la tabla 3.5.

Tabla 33-5 Resultados de la evaluación catalítica del 2-propanol. Porcentaje de conversión de 2-propanol.

t (min)	SBA-15	3%Hf/SBA-15	5%Hf/SBA-15	7%Hf/SBA-15
10	0	30	45	88
20	0	29	58	90
40	0	28	63	93
60	0	28	71	95
90	0	25	72	95

Durante el periodo de 90 min de reacción, se obtiene que la conversión del alcohol en el SBA-15 resultó 0%, lo cual manifiesta que el material puro presenta sitios ácidos muy débiles y en muy baja concentración, que no permitieron efectuar la reacción a esta temperatura, esto concuerda tanto con los resultados obtenidos de la titulación potenciométrica como los vistos en el análisis de FTIR con piridina.

En el mismo tenor, podemos correlacionar los materiales con mayor proporción de sitios ácidos fuertes y muy fuertes alcanzan conversiones muy altas, mientras que aquellos con acidez menor también obtienen conversiones menores.

Esta reacción es utilizada como caracterización alternativa y como comprobación de acidez en los materiales; esto debido a que los productos obtenidos de la descomposición señalan qué tipo de sitios ácidos están presentes en el material, en este caso, el producto principal de cada reacción fue propileno, con selectividad cercana al 100%, lo cual confirma que se tienen sitios ácidos [113]. La selectividad no cambió con el tiempo de reacción, lo que

sugiere que el catalizador no se ve afectado por fenómenos de desactivación durante la prueba de actividad, en las condiciones analizadas en este trabajo.

De manera similar se llevó a cabo la descomposición catalítica de alcohol etílico, determinando que la temperatura de reacción fuera 280 °C. Cabe mencionar que por disponibilidad de tiempo y recursos se optó por solamente probar 2 materiales en esta reacción, siendo para ello aquellos que resultaron con una mayor acidez.

En la tabla siguiente se muestran los resultados de la evaluación catalítica de los materiales con 5 y 7% Hf en la descomposición del etanol a 280 °C.

Tabla 3-6 Evaluación catalítica de alcohol etílico

Tiempo (min)	5%Hf/SBA-15	7%Hf/SBA-15	Selectividad al eteno	
			5%Hf/SBA-15	7%Hf/SBA-15
10	45%	61%	88%	91%
20	50%	71%	86%	90%
30	52%	75%	83%	90%
60	52%	75%	80%	89%

La descomposición del alcohol metílico (metanol) se llevó a cabo a la misma temperatura de 280 °C durante 60 minutos, manteniendo la misma carga de alimentación que la utilizada para todos los casos mencionados anteriormente, sin embargo solo se probó el material más ácido, la tabla siguiente concentra los resultados obtenidos.

Tabla 3-7 Resultados de evaluación catalítica de metanol

Tiempo (min)	7%Hf/SBA-15	Selectividad al Eteno
10	7%	100%
20	10%	100%
30	11%	100%
60	10%	100%

Los sitios ácidos disponibles en el material, tanto los Lewis como los Brönsted juegan un papel importante en la reacción de descomposición de metanol. De acuerdo con algunos investigadores, la formación de DME depende principalmente de la presencia de sitios ácidos débiles o medios en catalizadores sólidos ácidos, sin embargo, hay que tomar en cuenta que las condiciones de reacción seleccionadas para el análisis resultan inferiores a aquellas reportadas en la literatura [114, 115].

### 3.2.10 Ciclos de reacción

Dentro del análisis catalítico es prudente evaluar cuántos ciclos de reacción pueden hacerse con una sola carga de catalizador, para ello se evaluó la descomposición de 2-propanol en las mismas condiciones pero con ciclos de 2 hrs, evaluando de esta manera su conversión a las 2 hrs, de igual manera se obtuvieron análisis de FTIR para analizar si se forman compuestos que puedan envenenar el catalizador sintetizado. Para esto se utilizó solamente el catalizador con 7% peso de Hf.

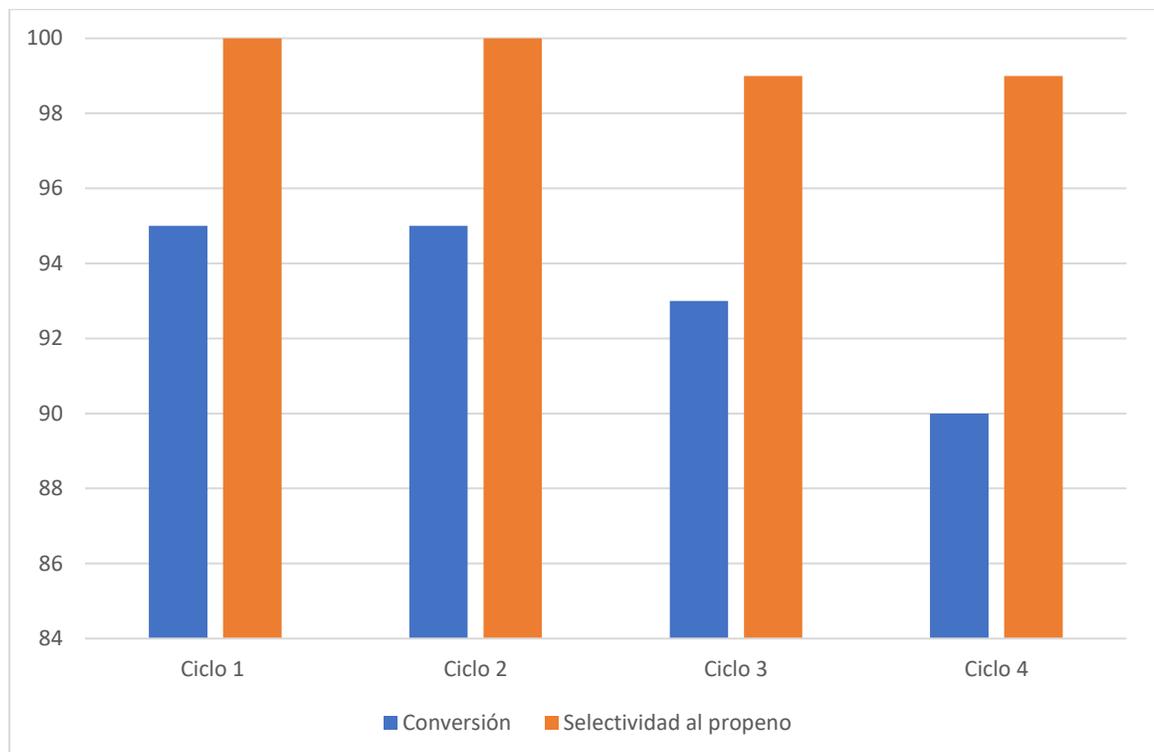


Figura 3.43 Ciclos de reacción

En la figura 3.42 se observa que para la reacción de descomposición del 2-propanol el catalizador sigue presentando actividad después de 4 ciclos de 2 horas a 180 °C, presentando en todos los casos una selectividad cercana al 100% a propileno

En la figura 4.43 se observa el FTIR del catalizador después de los ciclos de reacción donde se observa una banda cercana a  $1640\text{cm}^{-1}$  la cual está asociada a las bandas de absorción característica de los enlaces C=O.

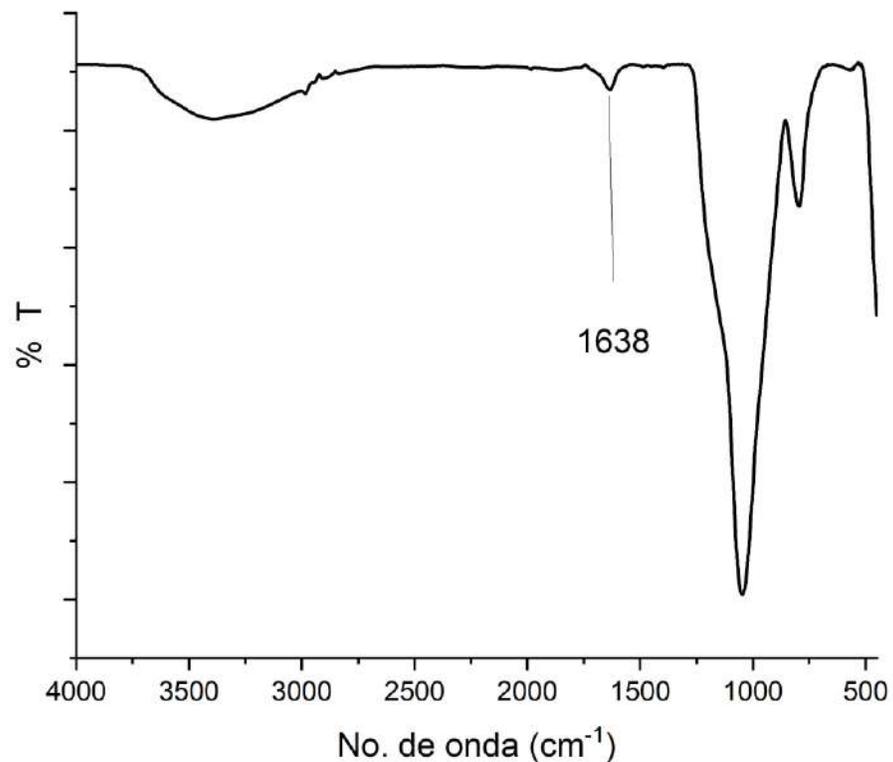


Figura 3.44 FTIR después de 4 ciclos de reacción

## 4 Conclusiones

La síntesis de Hf/SBA-15 se llevó a cabo con éxito. Los resultados de propiedades texturales corroboran que los materiales SBA-15 conservan un alta área específica la cual se mantiene alrededor de los  $600\text{m}^2/\text{g}$ , indicando que mediante este método de síntesis los catalizadores modificados con 3, 5 y 7 % peso de Hf mantienen valores cercanos a la SBA-15 prístina.

De igual manera, la estructura hexagonal de la SBA-15 se preserva en todos los materiales modificados de acuerdo con lo observado en las isothermas de adsorción y en la difracción de rayos X a ángulos bajos.

El bajo contenido de Hf en el catalizador evita que pueda observarse claramente tanto en los espectros de FTIR como en los rayos X de ángulos normales, sin embargo, el aumento en la acidez observado mediante la titulación potenciométrica asegura que la incorporación del Hf en la SBA-15 se llevó a cabo de manera adecuada, ya que, el aumento en la acidez va aumentando conforme el Hf.

Con el material modificado con 7% en peso de Hf se alcanza una MFA alta y por tanto se obtienen sitios ácidos muy fuertes, lo cual se corrobora al momento de realizar las pruebas catalíticas.

La estabilidad térmica de los sitios ácidos de los materiales observada mediante el FTIR de absorción de Piridina a diferentes temperaturas asegura que la aplicación de éstos materiales para pruebas catalíticas que requieran acidez pueda utilizarse a temperaturas tan altas como 350 o 400 °C.

Los resultados de las reacciones de deshidratación tanto de 2-propanol como de etanol y metanol mostraron que la concentración de sitios ácidos en los materiales modificados permitieron que la reacción fuera llevada a cabo, ya que en ninguna de ellas se obtuvieron

productos secundarios ni intermediarios, sin embargo, resulta importante evaluar a temperaturas mayores para aumentar la conversión de la reacción llevada a cabo con metanol.

Los análisis de FTIR posteriores a la evaluación catalítica de los materiales demuestra que no sufrieron envenenamiento por coquización durante el tiempo de las mismas, resulta prudente evaluar el número total de ciclos de reacción que pueden alcanzar los materiales sintetizados.

Se propone modificar estos materiales con heteroátomos (sulfatos, fosfatos, entre otros) ya que se ha comprobado que la incorporación de estos genera mayor estabilidad térmica, acidez e inclusive cristalinidad a los metales incorporados a la matriz de SBA-15.

## Bibliografía

- [1] D. Zhao, J. F. (1998). Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores. *Science*, 279(5350), 548-552.
- [2] V.-T. Hoang, Q. H.-O. (2005). Structure and diffusion characterization of SBA-15 materials. *Langmuir*, 21(5), 2051-2057.
- [3] Fan D, Dai D.-J.-S. (2013). Ethylene Formation by Catalytic Dehydration of Ethanol with Industrial Considerations. *Materials*, 6(1), 101-115.
- [4] M.A. Armenta, R. V.-R. (2019). isopropyl ether production via 2-propanol dehydration using supported iron oxides catalysts. *Fuel*, 236, 934-941.
- [5] Gopinath Dhamodaran, G. S. (2019). Experimental measurement of physico-chemical properties of oxygenate. *Measurement*, 134, 280-285.
- [6] R. A. Sheldon, H. v. (2001). *Fine Chemicals through Heterogeneous Catalysis*. Weinheim: Wiley.
- [7] Thommes, M. K.-R. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 87(9-10), 1051-1069.
- [8] A. Taguchi, F. Schüth, «Ordered mesoporous materials in Catalysis,» *Microporous and mesoporous materials*, vol. 77, pp. 1-45, 2005.
- [9] F. Liu, C. L. (2016). Design and synthesis of micro-meso-macroporous polymers with versatile active sites and excellent activities in the production of biofuels and fine chemicals. *Green Chemistry*, 18, 6536-6544.
- [10] S. L. Suib, «A Review of Recent Developments of Mesoporous Materials,» *Chem. Rec.*, vol. 17, p. 1169, 2017.
- [11] C. Kresge y W. Roth, «The discovery of mesoporous molecular sieves from the twenty year perspective,» *Chem. Soc. Rev.*, vol. 42, pp. 3663-3670, 2013.
- [12] Kausik Mukhopadhyay, B. R. (2002). Anchored Pd Complex in MCM-41 and MCM-48: Novel Heterogeneous Catalysts for Hydrocarboxylation of Aryl Olefins and Alcohols. *J. Am. Chem. Soc.*, 124(33), 9692-9693.

- [13] M. P. Mohammad Abdollahi-Alibeik, «Nanosized MCM-41 supported protic ionic liquid as an efficient novel catalytic system for Friedlander synthesis of quinolines,» *Catalysis Communications*, vol. 22, pp. 13-18, 2012.
- [14] Ahmadjo Saeid, A. H. (2014). In Situ Silica Supported Metallocene Catalysts For Ethylene Polymerization. *JOURNAL OF PETROLEUM SCIENCE AND TECHNOLOGY*, 4(1), 20-28.
- [15] Vladimir L. Zholobenko, A. Y.-C. (2008). Initial stages of SBA-15 synthesis: An overview. *Advances in Colloid and Interface Science*, 142(1-2), 67-74.
- [16] Andrei Y. Khodakov, V. L. (2005). Impact of aqueous impregnation on the long-range ordering and mesoporous structure of cobalt containing MCM-41 and SBA-15 materials. *Microporous and Mesoporous Materials*, 79, 29-39.
- [17] A. Cattaneo, C. Ferrara, D. Villa, S. Angioni, C. Milanese, D. Capsoni, S. Grandi, P. Mustarelli, V. Allodi, G. Mariotto, S. Brutti y E. Quartarone, «SBA-15 mesoporous silica highly functionalized with propylsulfonic pendants: a thorough physico-chemical characterization,» *MICROPOROUS AND MESOPOROUS MATERIALS*, vol. 219, pp. 219-229, 2016.
- [18] B. Dragoi, E. D. (2009). Acidic and adsorptive properties of SBA-15 modified by aluminum incorporation. *Microporous and Mesoporous Materials*, 121, 7-17.
- [19] F. Rehman, «Free amino and imino-bridged centres attached to organic chains bonded to structurally ordered silica for dye removal from aqueous solution,» *Journal of Environmental Management*, vol. 133, pp. 135-143, 2014.
- [20] C.G. Sonwane, «A note on micro- and mesopores in the walls of SBA-15 and hysteresis of adsorption isotherms,» *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 238, pp. 135-137, 2005.
- [21] J. P. Thielemann, F. Girgsdies, R. Schlögl y C. Hess, «Pore structure and surface area of silica SBA-15: influence of washing and scale-up,» *Beilstein J. Nanotechnol.*, vol. 2, pp. 110-118, 2011.
- [22] A. Zohreh Bahrami, «Surface functionalization of SBA-15 nanorods for anticancer drug delivery,» *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 92, nº 7, pp. 1296-1302, 2014.
- [23] J. Fan, C. Yu, L. Wang, B. Tu, D. Zhao y Y. T. O. Sakamoto, «Mesotunnels on the silica wall of ordered SBA-15 to generate three-dimensional large-pore mesoporous networks.,» *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 123, pp. 12113-12114, 2001.

- [24] J. Fan, C. Yu, J. Lei, B. Tu, Q. Zhang, T. Li y W. Zhou, «Low temperature strategy to synthesize highly ordered mesoporous silicas with very large pores,» *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 127, pp. 10794-10795, 2005.
- [25] T. Benamor, L. Vidal, B. Lebeau y C. Marichal, «Influence of synthesis parameters on the physico-chemical characteristics of SBA-15 type ordered mesoporous silica.,» *Microporous and mesoporous materials*, vol. 153, pp. 100-114, 2012.
- [26] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. Chmelka y G. Stucky, «Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric,» *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 120, pp. 6024-6036, 1998.
- [27] K. Flodström, «In Situ Synchrotron Small-Angle X-ray Scattering/X-ray Diffraction Study of the Formation of SBA-15 Mesoporous Silica,» *Langmuir*, vol. 20, nº 12, pp. 4885-4891, 2004.
- [28] D. Andrei Y. Khodakov, «Characterization of the Initial Stages of SBA-15 Synthesis by in Situ Time-Resolved Small-Angle X-ray Scattering,» *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, nº 48, pp. 2278-22790, 2005.
- [29] R. Huirache-Acuña, R. Nava, C. Peza-Ledesma, J. Lara-Romero, G. Alonso-Núñez, B. Pawelec y E. Rivera-Muñoz, «SBA-15 Mesoporous Silica as Catalytic Support for Hydrodesulfurization Catalysts—Review,» *Materials*, vol. 6, pp. 4139-4167, 2013.
- [30] Gabriela Kučerová, «Effect of titania surface modification of mesoporous silica SBA-15 supported Au catalysts: Activity and stability in the CO oxidation reaction,» *Journal of Catalysis*, vol. 356, pp. 214-228, 2017.
- [31] Salem H.M., «Enhanced ethylene production by dehydration of ethanol over Al/SBA-15 mesoporous catalysts.,» *J Porous Mater*, vol. 26, pp. 735-745, 2019.
- [32] Xiaodong Zhang, «In-situ synthesis of Ag/SBA-15 nanocomposites by the “pH-adjusting” method,» *Materials letters*, vol. 65, nº 12, pp. 1892-1895, 2011.
- [33] Malcolm Davidson, «irect synthesis of Fe rich SBA-15 at low pH by in-situ formation of iron phosphate phase,» *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 276, pp. 270-279, 2019.
- [34] Zhensong Lou, «Direct synthesis of highly ordered Co-SBA-15 mesoporous materials by the pH-adjusting approach,,» *Microporous and mesoporous materials*, vol. 110, pp. 347-354, 2008.

- [35] L. Qiguang Dai, «Direct synthesis of Cerium(III)-incorporated SBA-15 mesoporous molecular sieves by two-step synthesis method,,» *Microporous and Mesoporous Materials*,, vol. 100, pp. 268-275, 2007.
- [36] Bharat L. Newalkar, «Microwave-Hydrothermal Synthesis and Characterization of Zirconium Substituted SBA-15 Mesoporous Silica,» *J Phys. Chem. B*, vol. 105, n° 35, pp. 8356-8360, 2001.
- [37] J. Macquarrie, «The Heck reaction at a silica surface. Functionalisation of simple organo-modified silicas,» *J. Mater. Chem*, vol. 7, p. 2201, 1997.
- [38] S. Hamoudi, «Periodic Mesoporous Silica-Based Organic-Inorganic Nanocomposite Materials,» *Chemistry of Materials* , vol. 13, n° 10, pp. 3151-3168, 2001.
- [39] C. Chia-min Yang, «Highly Dispersed Metal Nanoparticles in Functionalized SBA-15,» *Chemistry of Materials* , vol. 15, n° 1, pp. 275-280, 2003.
- [40] M. Rioux, «High-Surface-Area Catalyst Design: Synthesis, Characterization, and Reaction Studies of Platinum Nanoparticles in Mesoporous SBA-15 Silica,» *The Journal of Physical Chemistry B* , vol. 109, n° 6, pp. 2192-2202, 2005.
- [41] D. Khairul Basyar Baharudin, «Mesoporous NiO/Al-SBA-15 catalysts for solvent-free deoxygenation of palm fatty acid distillate,,» *Microporous and Mesoporous Materials*,, vol. 276, pp. 13-22, 2019.
- [42] M. Gheorghita Mitran, «Propane oxidative dehydrogenation over VO<sub>x</sub>/SBA-15 catalysts,,» *Catalysis Today*, vol. 306, pp. 260-267, 2018.
- [43] T. Okuhara, «Water-Tolerant Solid Acid Catalysts,» *Chemical Reviews* , vol. 102, n° 10, pp. 3641-3666, 2002.
- [44] S. Vladimir V. Pushkarev, «Hydrogenation of benzene and toluene over size controlled Pt/SBA-15 catalysts: Elucidation of the Pt particle size effect on reaction kinetics,» *Journal of Catalysis*, vol. 292, pp. 64-72, 2012.
- [45] B. Iglesias J, «Zr-SBA-15 Lewis Acid Catalyst: Activity in Meerwein Ponndorf Verley Reduction,» *Catalysts*, vol. 5, n° 4, pp. 1911-1927, 2015.
- [46] Lorena P. Rivoira, «Catalytic oxidation of sulfur compounds over Ce-SBA-15 and Ce-Zr-SBA-15,» *Catalysis Today*, vol. 360, pp. 116-128, 2021.

- [47] Parmila Devi, «Production of glycerol carbonate using a novel Ti-SBA-15 catalyst,» *Chemical Engineering Journal*, vol. 346, pp. 477-488, 2018.
- [48] A. Pandurangan, «Catalytic activity of mesoporous V/SBA-15 in the transesterification and esterification of fatty acids,» *Journal of Porous Materials*, vol. 21, pp. 921-931, 2014.
- [49] J. Rodrigues, «STUDY OF THE APPLICATION OF Mo/SBA-15 AND Ni/SBA-15 CATALYSTS, PREPARED BY MICROWAVE HEATING, IN THE SYNTHESIS OF BIODIESEL,» *Brazilian Journal Of Petroleum and gas*, vol. 9, nº 1, 2015.
- [50] D. Agustín Martínez, «Fischer–Tropsch synthesis of hydrocarbons over mesoporous Co/SBA-15 catalysts: the influence of metal loading, cobalt precursor, and promoters,» *Journal of Catalysis*, vol. 220, nº 2, pp. 486-499, 2003.
- [51] X. Zheng, «First-principles study of native point defects in hafnia and zirconia,» *Phys. Rev. B*, vol. 104112, pp. 1-7, 2007.
- [52] M. Kopani, «FT IR spectroscopy of nitric acid oxidation of silicon with hafnium oxide very thin layer,» *Applied Surface Science*, vol. 301, pp. 24-27, 2014.
- [53] Ushakov SV, «Carbides and Nitrides of Zirconium and Hafnium.,» *Materials*, vol. 12, nº 17, p. 2728, 2019.
- [54] J. Guzmán Mendoza, «Synthesis and characterization of hafnium oxide films for thermo and photoluminescence applications,» *Applied Radiation and Isotopes*, vol. 68, nº 4-5, pp. 696-699, 2010.
- [55] Z. Jiaying Zhao, «Fabrication of high-performance Y2O3 stabilized hafnium dioxide refractories,» *Ceramics International*, vol. 41, nº 4, pp. 5232-5238, 2015.
- [56] H. Choi, «Development of hafnium based high-k materials—A review,» *Materials Science and Engineering: R: Reports*, vol. 72, nº 6, pp. 97-136, 2011.
- [57] T. J. M. Jialong Zhang, «Surface vs Homogeneous Organo-Hafnium Catalyst Ion-Pairing and Ligand Effects on Ethylene Homo- and Copolymerizations,» *ACS Catalysis*, vol. 11, nº 6, pp. 3239-3250, 2021.
- [58] W. Yao-Bing Huang, «Hafnium-Doped Mesoporous Silica as Efficient Lewis Acidic Catalyst for Friedel–Crafts Alkylation Reactions,» *Nanomaterials*, Vols. %1 de %2 Functionalized Porous Silica-Based Nanoparticles: From Synthesis to Applications, p. 1128, 2019.

- [59] M. Cabello González, «Ethanol conversion into 1,3-butadiene over a mixed Hf-Zn catalyst: A study of the reaction pathway and catalyst deactivation,» *Applied Catalysis A: General*, vol. 570, pp. 96-106, 2019.
- [60] Yanfei Zhang, «Mechanism and Kinetics of Acetone Conversion to Isobutene over Isolated Hf Sites Grafted to Silicalite-1 and SiO<sub>2</sub>,» *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 143, nº 22, pp. 8352-8366, 2021.
- [61] A. Udayakumar, «Synthesis of Hf/SBA-15 Lewis acid catalyst for converting glycerol to value-added chemicals,» *J Porous Mater*, vol. 24, pp. 979-990, 2017.
- [62] I. Zaki, «Structure–acidity correlation of supported tungsten(VI)-oxo-species: FT-IR and TPD studies of adsorbed pyridine and catalytic decomposition of 2-propanol,» *Applied Surface Science*, vol. 308, pp. 380-387, 2014.
- [63] Y. Shuhei Ogo, «Hydrothermal synthesis of vanadate-substituted hydroxyapatites, and catalytic properties for conversion of 2-propanol,» *Applied Catalysis A: General*, vol. 348, nº 1, pp. 129-134, 2008.
- [64] B. Minje Kang, «Kinetics and Mechanism of Alcohol Dehydration on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Effects of Carbon Chain Length and Substitution,» *ACS Catalysis*, vol. 5, nº 2, pp. 602-612, 2015.
- [65] T. Williams, «Physisorption Hysteresis Loops and the Characterization of Nanoporous Materials,» vol. 22, nº 10, 2004.
- [66] S. Dongyuan Zhao, «Morphological Control of Highly Ordered Mesoporous Silica SBA-15,» *Chem. Mater.*, vol. 12, nº 2, pp. 275-279, 2000.
- [67] G. Sharon Ruthstein, «Study of the Initial Formation Stages of the Mesoporous Material SBA-15 Using Spin-Labeled Block Co-polymer Templates,» *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 108, nº 26, pp. 9016-9022, 2004.
- [68] X. Zhou, «Formation mechanism of hafnium oxide nanoparticles by a hydrothermal route,» *RSC Adv*, vol. 7, pp. 7763-7773, 2017.
- [69] Cruz-Rodríguez K., «Zirconium and phosphorous modified SBA-15: texture, enhanced acidity and methanol dehydration activity.,» vol. 120, nº 371-384, 2017.
- [70] R. Cid, «POTENTIOMETRIC METHOD FOR DETERMINING THE NUMBER AND RELATIVE STRENGTH OF ACIDSITES IN COLORED CATALYSTS,» *Applied Catalysis*, vol. 14, pp. 15-21, 1985.

- [71] K. Ananthakumar Ramadoss, «Novel synthesis of hafnium oxide nanoparticles by precipitation method and its characterization,» *Materials Research Bulletin*, vol. 47, n° 9, pp. 2680-2684, 2012.
- [72] M. S. Štefanić, «The influence of thermal treatment on phase development in ZrO<sub>2</sub>–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and HfO<sub>2</sub>–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> systems.,» *Journal of Alloys and Compounds*, Vols. %1 de %2327, , pp. 151-160., 2001.
- [73] P.-H. Ping Li, «Effect of Dopants on Zirconia Stabilization—An X-ray Absorption Study: I, Trivalent Dopants,» *Journal of the american ceramic society*, vol. 77, n° 1, pp. 118-128, 1994.
- [74] E. Barraud, «Thermal decomposition of HfCl<sub>4</sub> as a function of its hydration state,» *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 179, n° 6, pp. 1842-1851, 2006.
- [75] L. C. Gong-Yi Guo, «A nearly pure monoclinic nanocrystalline zirconia,» *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 178, n° 5, pp. 1675-1682, 2005.
- [76] B. Beden, «Decomposition Thermique Sous Pression Controlee du Chlorure de Zirconyle Octohydrate.,» *Journal of Thermal Analysis*, vol. 6, pp. 131-144, 1974.
- [77] M. N. MAHENDRAN, «Structural, Morphological, Optical and Photoluminescence Properties of Hafnium Oxide Nanoparticles Synthesized by Sol-Gel Method,» *Asian Journal of Chemistry*, vol. 31, n° 2, pp. 453-459, 2019.
- [78] N. V. Nguyen, «Sub-bandgap defect states in polycrystalline hafnium oxide and their suppression by admixture of silicon,» *Applied Physics Letter*, n° 87, 2005.
- [79] G. e. al., «Hafnium Oxide,» *Anal. Chem.*, vol. 25, p. 1774, 1953.
- [80] C. e. al., *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 37, p. 458, 1954.
- [81] A. S. Araujo, S. A. Quintella y A. C. S. Coutinho, «Synthesis monitoring of SBA-15 nanostructured materials,» *Adsorption*, vol. 15, pp. 306-311, 2009.
- [82] M. Simone G. de Ávila, «Optimisation of SBA-15 properties using Soxhlet solvent extraction for template removal,» *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 234, pp. 277-286, 2016.
- [83] M. Catriona M. McGilvery, «Investigation of Crystallization Processes from Hafnium Silicate Powders,» *J. Am. Ceram. Soc.*, pp. 1-7, 2012.

- [84] L. Elena Emanuela VALCU, «THERMAL DECOMPOSITION OF HAFNIUM ETHOXIDE-MOLLECULAR PRECURSOR FOR HAFNIA DIELECTRIC THIN FILMS,» *THE ANNALS OF "DUNAREA DE JOS" UNIVERSITY OF GALATI. FASCICLE IX. METALLURGY AND MATERIALS SCIENCE*, vol. 3, pp. 73-77, 2012.
- [85] J. R. Zhi Lin, «The first example of a small-pore framework hafnium silicate,» *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 142, pp. 319-325, 2002.
- [86] M. McGilvery, «Characterization of Hafnia Powder Prepared from an Oxychloride Sol-Gel,» *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 94, n° 3, pp. 886-894, 2011.
- [87] Z. Fuqiang Zhang, «Understanding Effect of Wall Structure on the Hydrothermal Stability of Mesoporous Silica SBA-15,» *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, n° 18, pp. 8723-8732, 2005.
- [88] G. He, «Effect of postdeposition annealing on the thermal stability and structural characteristics of sputtered HfO<sub>2</sub> films on Si (1 0 0),» *Surface Science*, vol. 576, n° 1-3, pp. 67-75, 2005.
- [89] Tatiana Klimova, «Factorial design for the evaluation of the influence of synthesis parameters upon the textural and structural properties of SBA-15 ordered materials,» *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 93, n° 1-3, pp. 331-343, 2006.
- [90] F. Anne Galarneau, «True Microporosity and Surface Area of Mesoporous SBA-15 Silicas as a Function of Synthesis Temperature,» *Langmuir*, vol. 17, n° 26, pp. 8328-8335, 2001.
- [91] Ojeda-López, «SBA-15 materials: calcination temperature influence on textural properties and total silanol ratio,» *Adsorption*, vol. 21, pp. 659-669, 2015.
- [92] M. Chang-Lin Chen, «Catalytic Behavior of Alumina-Promoted Sulfated Zirconia Supported on Mesoporous Silica in Butane Isomerization,» *Catalysis Letters*, vol. 78, pp. 223-229, 2002.
- [93] Fatima A. Hussain, «Adsorption of crude oil from crude oil–water emulsion by mesoporous hafnium oxide ceramics†,» *Environ. Sci.: Water Res. Technol.*, vol. 6, pp. 2035-2042, 2020.
- [94] H. Yue, «Direct incorporation of Al in SBA mesoporous materials: characterization, stability and catalytic activity,» *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 129, pp. 209-218, 2000.
- [95] S. Mark S. Morey, «Hydrothermal and Postsynthesis Surface Modification of Cubic, MCM-48, and Ultralarge Pore SBA-15 Mesoporous Silica with Titanium,» *Chem. Mater.*, vol. 12, n° 4, pp. 898-911, 2000.

- [96] H. Guoan Du, «Synthesis, characterization, and catalytic performance of highly dispersed vanadium grafted SBA-15 catalyst,,» *Journal of Catalysis*,, vol. 253, n° 1, pp. 74-90, 2008.
- [97] L. Jiazhe Li, «In-situ ultrasonic synthesis of Palladium nanorods into mesoporous channel of SBA-15 and its enhanced catalytic activity for Suzuki coupling reaction,,» *Microporous and Mesoporous Materials*,, vol. 275, pp. 69-75, 2019.
- [98] Binita Nanda, «Fabrication of mesoporous CuO/ZrO<sub>2</sub>-MCM-41 nanocomposites for photocatalytic reduction of Cr (VI),» *Chemical Engineering Journal*, vol. 316, pp. 1122-1135, 2017.
- [99] A. R. Hermida, «Review of large-pore mesostructured cellular foam (MCF) silica and its applications,,» *Open Chemistry*, vol. 17, n° 1, pp. 1000-1016, 2019.
- [100] G. W. Griffith, «Quantitation of silanol in silicones by FTIR spectroscopy,,» *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, vol. 23, n° 4, pp. 590-593, 1984.
- [101] S. Zhao, «Comprehensive Study of Surface Chemistry of MCM-41 Using <sup>29</sup>Si CP/MAS NMR, FTIR, Pyridine-TPD, and TGA,,» *J. Phys. Chem. B*, vol. 101, n° 33, pp. 6525-6531, 1997.
- [102] Luke A. O'Dell, «Characterisation of sol-gel prepared (HfO<sub>2</sub>)<sub>x</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub> (x=0.1, 0.2 and 0.4) by <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>17</sup>O and <sup>29</sup>Si MAS NMR, FTIR and TGA,,» *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*,, vol. 33, n° 1-2, pp. 16-24, 2008.
- [103] C. Raghuraman Pitchumani, «Tuning of nanostructured SBA-15 silica using phosphoric acid,,» *Catalysis Today*, vol. 105, pp. 618-622, 2005.
- [104] T. Shunai Che, «Direct Observation of 3D Mesoporous Structure by Scanning Electron Microscopy (SEM): SBA-15 Silica and CMK-5 Carbon†,,» *Angewandte Chemie International Edition*,, vol. 42, n° 19, pp. 2182-2185, 2003.
- [105] A. Vinu, «Fabrication and morphological control of three-dimensional cage type mesoporous titanasilicate with extremely high Ti content,,» *Microporous and Mesoporous Materials*,, vol. 110, n° 2-3, pp. 422-430, 2008.
- [106] S. Juan Manuel Hernández Enríquez, «Synthesis of Solid Acid Catalysts Based on TiO<sub>2</sub>- SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> and Pt/TiO<sub>2</sub>- SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> Applied in n-Hexane Isomerization,,» *Open Journal of Metal*, vol. 3, pp. 34-44, 2013.

- [107] S. M. Mariya Shamzhy, «Quantification of Lewis acid sites in 3D and 2D TS-1 zeolites: FTIR spectroscopic study,» *Catalysis Today*, vol. 345, pp. 80-87, 2020.
- [108] R. Contreras, «Preparation and characterization of Pt/HMFI–SBA-15 hybrid catalyst for tetralin transformation,» *Catalysis Today*, vol. 148, n° 1-2, pp. 49-54, 2009.
- [109] C. Soumoy, «Hafnium-doped silica nanotubes for the upgrading of glycerol into solketal: Enhanced performances and in-depth structure-activity correlation.,» *Journal of Catalysis*, , vol. 411, pp. 41-53, 2022.
- [110] R. Gallo, « Physicochemical characterization and surface acid properties of mesoporous [Al]-SBA-15 obtained by direct synthesis,» *Langmuir*, vol. 26, n° 8, pp. 5791-5800, 2010.
- [111] J. Bedia, «A kinetic study of 2-propanol dehydration on carbon acid catalysts,» *Journal of Catalysis*, vol. 271, n° 1, pp. 33-42, 2010.
- [112] K.-S. L. Chao-Lung Chiang, «Preparation and characterization of CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for dimethyl ether production via methanol dehydration,» *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 42, n° 37, pp. 23526-23538, 2017.
- [113] D. R. Ahmed I. Osman, «Silver-Modified η-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst for DME Production,» *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 121, n° 45, pp. 25018-25032, 2017.
- [114] J.G Santiesteban, «The Role of Platinum in Hexane Isomerization over Pt/FeO<sub>y</sub>/WO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub>,» *Journal of Catalysis*, vol. 202, n° Issue 1, pp. 25-33, 2001.
- [115] B. Palanisamy, «Sol–gel synthesis of mesoporous mixed Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> photocatalyst: Application for degradation of 4-chlorophenol,» *Journal of Hazardous Materials*, Vols. %1 de %2252-253, pp. 233-242, 2013.
- [116] M. Parida, «Studies on MCM-41: Effect of sulfate on nitration of phenol,» *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 258, n° 1-2, pp. 381-387, 2006.
- [117] B. e. a. Bao, «Effect of P sources on the phosphorus modified MCM-22 for n-hexane catalytic cracking,» *Reac Kinet Mech Cat*, vol. 132, pp. 431-447, 2021.
- [118] X. W. F. Y. S. Jing Xiao, «A novel approach for ultra-deep adsorptive desulfurization of diesel fuel over TiO<sub>2</sub>–CeO<sub>2</sub>/MCM-48 under ambient conditions,» *AIChE Letter: Separations: Materials, Devices and Processes*, vol. 59, n° 5, pp. 1441-1445, 2013.

- [119] S. P. M. J. C. Parag A. Deshpande, «Dispersed ZrO<sub>2</sub> nanoparticles in MCM-48 with high adsorption activity,» *Inorganic Materials: Synthesis and Processing*, vol. 58, n° 10, pp. 2987-2996, 2012.
- [120] D. G. Sharon Ruthstein, «Study of the Formation of the Mesoporous Material SBA-15 by EPR Spectroscopy,» *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 107, n° 8, pp. 1739-1748, 2003.

## 5 Anexos

5.1 Anexo 1.- Espectros FTIR-Piridina de los catalizadores preparados agrupados por material sintetizado.

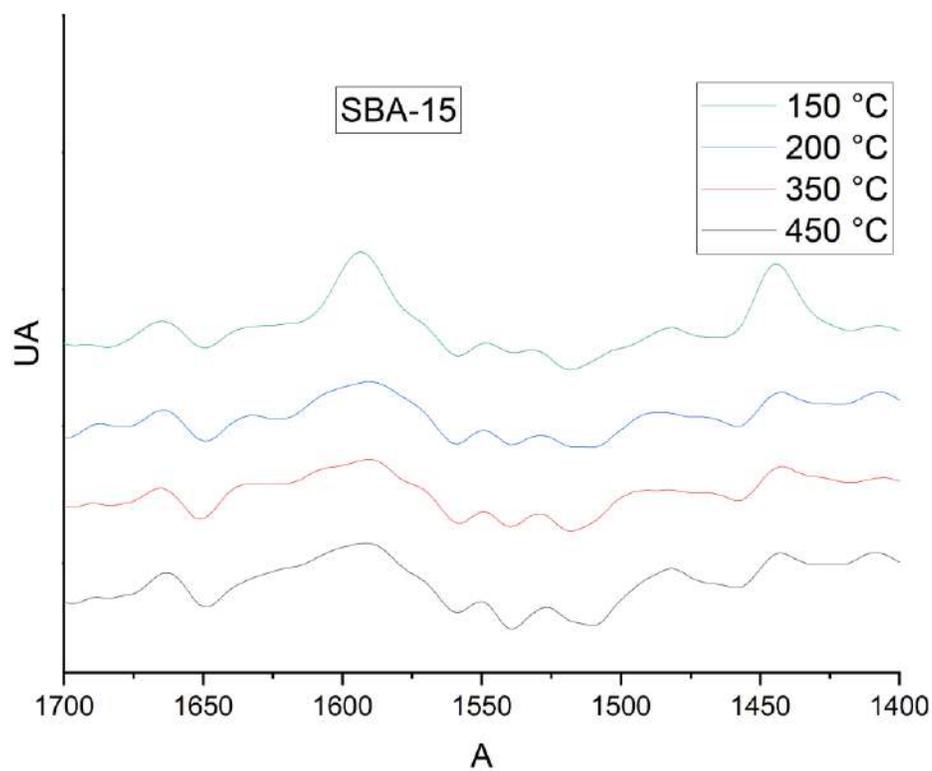


Figura 5.1 Espectro FTIR-Piridina de SBA-15 para todo el rango de temperatura

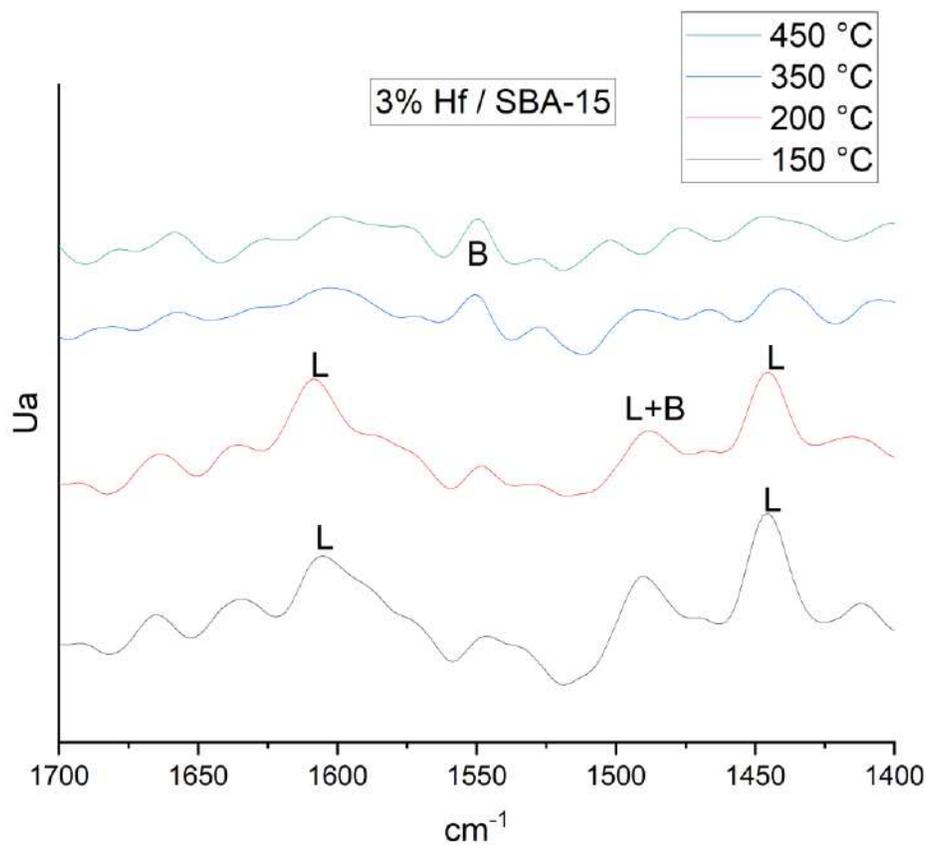


Figura 5.2 Espectro FTIR-Piridina de 3% Hf/SBA-15 para todo el rango de temperatura

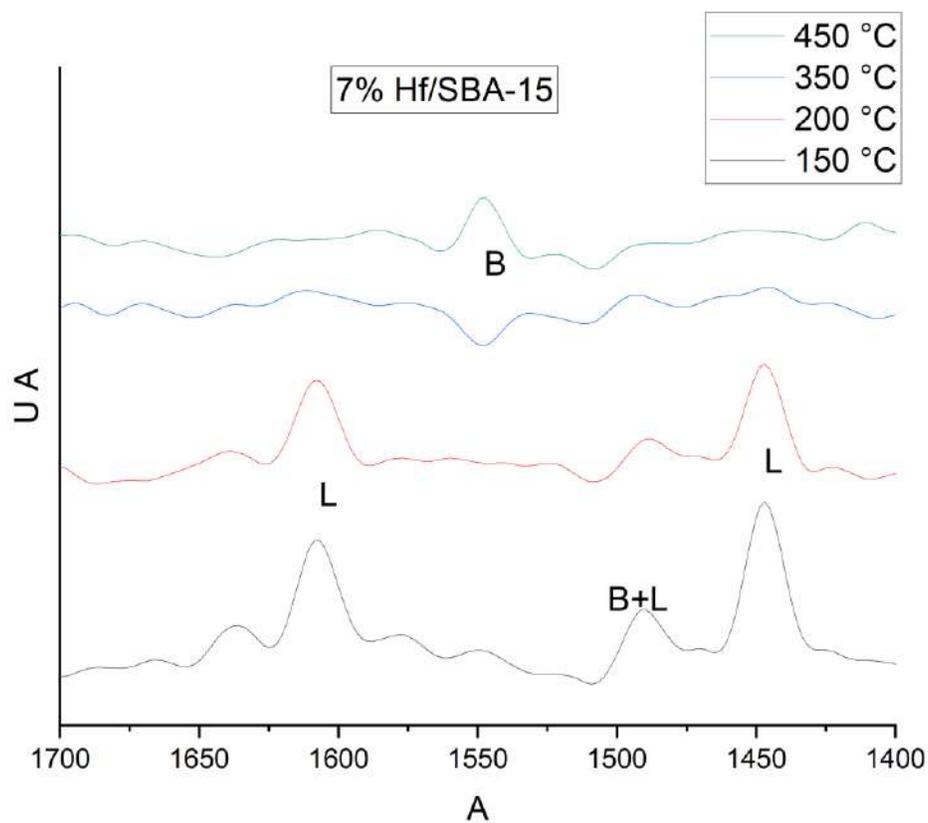


Figura 5.3 Espectro FTIR-Piridina de 7% Hf/SBA-15 para todo el rango de temperatura

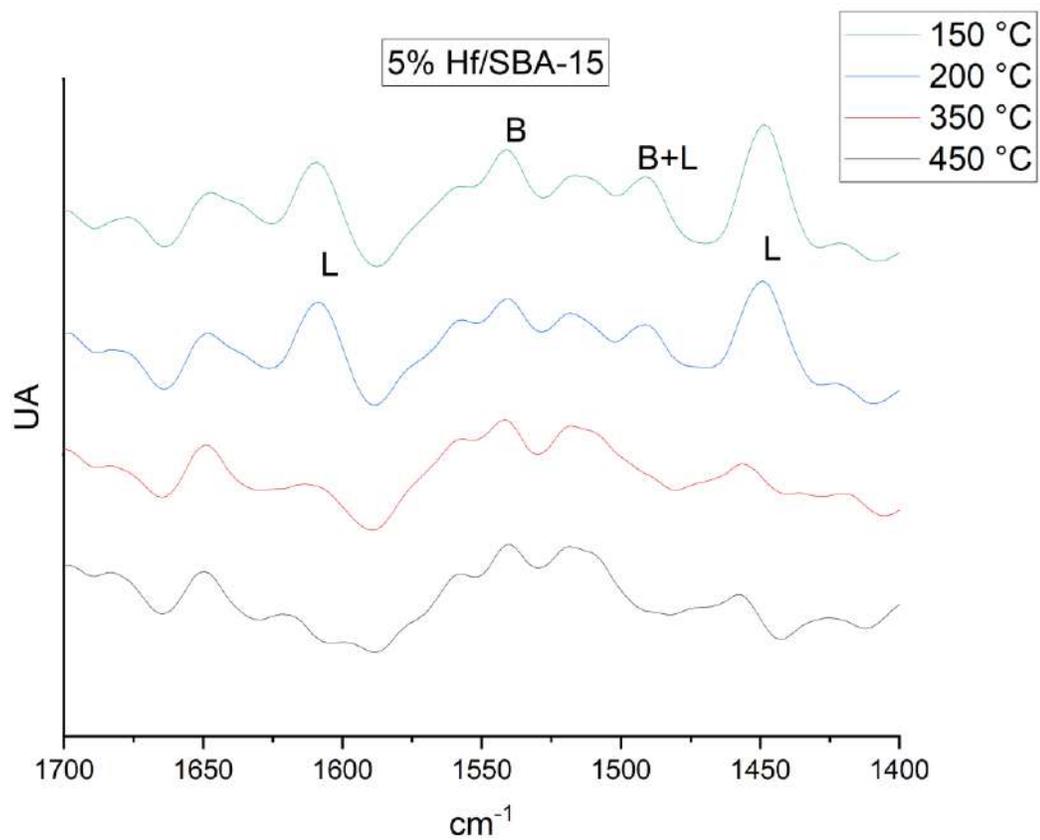


Figura 5.4 Espectro FTIR-Piridina de 3% Hf/SBA-15 para todo el rango de temperatura

## 5.2 Cálculo del Espesor de Pared

El espesor de pared se calcula correlacionando dos técnicas: la Difracción de Rayos X a bajos ángulos y los resultados de Fisisorción de N<sub>2</sub> [93].

En primer lugar se debe calcular el  $d_{100}$  a partir del difractograma de ángulos bajos, donde observamos que el plano (1 0 0) se encuentra es el más notorio de todos y se encuentra aproximadamente en  $0.9^\circ$  en escala  $2\theta$  y este valor lo introducimos en la ecuación siguiente:

$$2d_{100} \times \sin \theta = \lambda$$

Donde:

- $d_{100}$  es el espacio entre los planos
- $\theta$  es el ángulo donde se ubica el plano (1 0 0).
- $\lambda$  es la longitud de onda de la fuente de radiación, en este caso 0,15418 nm correspondiente al Cu.

Posteriormente se debe calcular el parámetro conocido como celda unitaria de la estructura hexagonal ( $a_0$ ), que físicamente se puede definir como el espacio que existe entre los centros de dos poros continuos. Esto se calcula a partir de la siguiente ecuación:

$$a_0 = 2d_{100}/\sqrt{3}$$

Por último se correlaciona este resultado con el diámetro de poro calculado a partir del análisis BET, lo que nos otorga el espesor de pared:

$$\text{Espesor de pared} = a_0 - d_p$$

### 5.3 Anexo 3.- Congresos y Publicaciones.



Sociedad Mexicana  
de Materiales A.C.

August 2022

**TO WHOM IT MAY CONCERN**  
P r e s e n t

This is to certify that *Hugo Alberto Velasco Ocejo, Ricardo García Alamilla, Adriana Isabel Reyes de la Torre, Benjamín Portales Martínez, Ana Beatriz Morales Cepeda, José Luis Rivera Armenta, María Isabel Arregoitia Quezada* presented the contribution: **SYNTHESIS, CATALYTIC ACTIVITY, AND PHYSICOCHEMICAL CHARACTERIZATION OF HAFNIUM SUPPORTED ON SBA-15** as **Oral** modality, in the *A4. Advanced Catalytic Materials: Nano and Bulk* Symposium at the **XXX International Materials Research Congress and International Conference on Advanced Materials** held in Cancun, Mexico from August 14th to 19th, 2022.

Sincerely,

**Patricia del Carmen Zambrano Robledo**  
*President*

