



UNIVERSIDAD DE ORIENTE
NÚCLEO DE SUCRE
ESCUELA DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

EVALUACIÓN DE MATERIALES MICROPOROSOS DEL TIPO
TITANIOSILICATOS Y SU ACTIVIDAD CATALÍTICA EN LA REACCIÓN DE
OXIDACIÓN DEL CICLOHEXENO

(Modalidad: Tesis de grado)

Vanessa Del Valle SaldiviaMarchán

TRABAJO DE GRADO PRESENTADO COMO REQUISITO PARCIAL PARA
OPTAR AL TÍTULO DE LICENCIADO EN

QUÍMICA

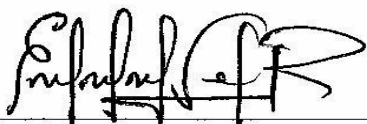
CUMANÁ, 2012

EVALUACIÓN DE MATERIALES MICROPOROSOS DEL TIPO
TITANIOSILICATOS Y SU ACTIVIDAD CATALÍTICA EN LA REACCIÓN DE
OXIDACIÓN DEL CICLOHEXENO

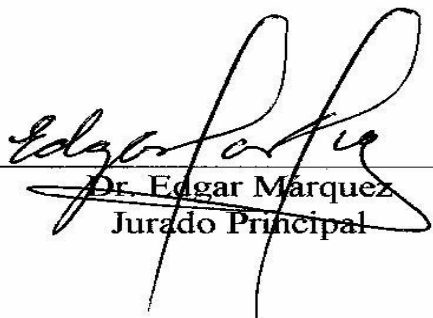
APROBADO POR:



Dr. Ernesto Bastardo
Asesor



Dr. Euclides Velazco
Jurado Principal



Dr. Edgar Marquez
Jurado Principal

INDICE

DEDICATORIA	i
AGRADECIMIENTO.....	ii
LISTA DE TABLAS	iii
LISTA DE FIGURAS.....	iv
LISTA DE ABREVIATURAS	vi
RESUMEN	vii
INTRODUCCIÓN.....	1
Catálisis y generalidades	1
Tipos de catálisis	1
Zeolitas: Definición y Estructura	2
Clasificación de las zeolitas	5
Silicalita.....	8
Ti-Silicalita.....	8
ESTRUCTURA Y REACTIVIDAD DE LOS CENTROS DE TITANIO.....	8
Estructura del Ti incorporado en red	9
Geometría de los centros de Ti.....	11
Hidrólisis parcial de los enlaces Si-O-Ti.....	12
Reactividad del Ti incorporado en red	13
Interacción de los centros de Ti con H ₂ O ₂	14
Mecanismo de reacción para laepoxidación de olefinas	17
Características importantes de la zeolita	19
Materiales Porosos	20

Tipos de materiales porosos	20
Materiales microporosos	20
Agente estructurante o surfactante	21
Antecedentes de trabajos realizados con catalizadores de titanio	23
METODOLOGÍA	27
SÍNTESIS DE LOS MATERIALES MICROPOROSOS	27
Síntesis de titaniosilicato Si/Ti=40 con hidróxido de tetrapropilamonio como agente director.....	27
Síntesis de titaniosilicato Si/Ti=20 con hidróxido de tetrapropilamonio como agente director (con y sin tratamiento hidrotérmico).....	28
Síntesis de titaniosilicato Si/Ti=40 con tripropilamina como agente director (con y sin tratamiento hidrotérmico).....	28
Síntesis de titaniosilicato Si/Ti=20 con tripropilamina como agente director (con y sin tratamiento hidrotérmico).....	28
CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DE LOS CATALIZADORES OBTENIDOS	29
Difracción de rayos X (DRX).....	29
Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR):	31
Medida de área superficial por el método de Langmuir	32
Emisión de dispersión de rayos X (EDX)	33
Microscopía electrónica de barrido (MEB).....	33
MEDIDAS DE ACTIVIDAD CATALÍTICA	34
Cromatografía de gases (CG).....	35
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	38
Difracción de Rayos (DRX).....	38
Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).....	40

Medida de área superficial por el método de Langmuir	44
Emisión de dispersión de rayos X (EDX)	45
Microscopia electrónica de barrido (MEB).....	46
Medida de la actividad catalíticade los materiales titaniosilicatos microporosos.....	49
Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier	49
Cromatografía de gases (CG).....	51
CONCLUSIONES	53
BIBLIOGRAFÍA	55
APÉNDICE.....	58
HOJA DE METADATOS	66

DEDICATORIA

A Dios y la virgen del Valle por darme la sabiduría y la fortaleza necesaria para la realización de este proyecto.

El proceso de una tesis, cualesquiera que sean las circunstancias requiere de mucha dedicación y apoyo, a Dios gracias este proceso una vez llega a su fin lo compensa todo, quiero dedicar este humilde trabajo a las siguientes personas:

Quiero dedicar especialmente este trabajo a la memoria de mis abuelos, Luisa Marchán y Sergio Gabán, pilares fundamentales en mi crecimiento que hoy en día físicamente no están a mi lado, pero sé que sus bendiciones me acompañan y me guiarán a lo largo de la vida.

A mis padres, Sobeida Marchán y Reinaldo Saldivia, muy especialmente a mami por acompañarme y apoyarme en todas las circunstancias de mi vida.

A Rannis Rengel, mi prima, por su apoyo incondicional.

A mi familia en general, muchas de sus acciones fueron un gran estímulo para culminar mi carrera, muy especialmente en los últimos semestres de la misma.

A todas las personas que creyeron en mí, a mis compañeras (os) y amigas (os) que hice durante la carrera: María Rojas Belizario, Gabriela Parejo, Joel Muñoz, Manuel Millán, Juan Carlos Fuentes... y todos los que por motivos de espacio no puedo mencionar... cada uno de ustedes me enseñó algo diferente y no tendré como agradecer todo el apoyo que encontré en los momentos difíciles.

Para ustedes, un gran cariño y mi respeto, el camino andado no ha sido fácil, sin embargo, siempre han estado ahí.

AGRADECIMIENTO

Con estas palabras quiero expresar mi agradecimiento a todas las personas e instituciones que me han brindado su apoyo y colaboración en este proceso de aprendizaje:

En primer lugar, al Dr. Ernesto Bastardo, asesor de esta tesis, por su guía, sugerencias y dedicación a lo largo del desarrollo de este proyecto.

A la Universidad de Oriente y al Departamento de Química.

Al Laboratorio Geológico de la refinería “ElChaure” PDVSA-PLC, en especial al T.S.U Oscar Zorrilla y al ingeniero Pablo Quiroz.

Al Instituto de Biomedicina y Ciencias Aplicadas de la Universidad de Oriente (IBCA), en especial al T.S.U José Luis Prin.

Al Instituto Universitario de Tecnología de Cumaná (IUT)), en especial a la Lcda. Noris Rodríguez.

Al Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas, Centro de Química, IVIC, muy especialmente a la Lcda. MaríaTosta por su colaboración en la elaboración de los análisis de cromatografía.

También, debo agradecer su apoyo a un gran amigo, el Sr. Fernando Carvajal, su apoyo contribuyó mucho en mi formación.

A los técnicos Moraima Carrillo, Hernán Subero y al Lcdo. Carlos Mendoza.

A lo largo de una carrera existen momentos que pueden catalogarse como críticos sin embargo, deciden su fructífera terminación, siempre recordare todo el apoyo incondicional brindado por algunos compañeros. Gracias a todos ustedes!

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Clasificación de las zeolitas respecto al tamaño de los poros.	5
Tabla 2. Caracterización de los tamices moleculares con Ti incorporado.....	9
Tabla 3. Áreas superficiales de los materiales preparados (m^2/g) usando TPAOH.	44
Tabla 4. Análisis químico (% atómico) de los materiales preparados con agente director de síntesis hidróxido de tetrapropilamonio y tripropilamina.	45
Tabla 5. Relaciones molares experimentales y teóricas de los titaniosilicatos preparados con hidróxido de tetrapropilamonio y tripropilamina.....	45
Tabla 6. Porcentajes de conversión del ciclohexeno.	53

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estructura típica de las zeolitas. A. Atómica, B. Tetraédrica y C. Cristalina	3
Figura 2. Estructura zeolítica primaria	4
Figura 3. Estructura de la zeolita MFI. Observense los canales rectos (dirección b) y los canales sinusoidales (dirección c).....	6
Figura 4. Micrografía de cristales de la zeolita con estructura tipo MFI.....	6
Figura 5. Estructuras propuestas para el Ti incorporado en red.	10
Figura 6. Representación esquemática del tipo de enlace entre unidades TiO_4 compartiendo esquinas (a) o unido a dos unidades SiO_4 y el nuevo tipo de enlace propuesto por trong On y col. Compartiendo arisas (c) y (d).....	111
Figura 7. Representación esquemática de la hidrólisis del enlace Si-O-Ti por adición de una y dos moléculas de agua (los círculos negros representan al Ti(IV) y a los grupo hidroxilo).	13
Figura 8. Aumento de estado de coordinación del Ti por la adición de ligando prótico.	14
Figura 9. Estructura de los complejos de Ti en disolución con H_2O_2 (I) y con hidroperóxidos orgánicos (II y III). S = molécula neutra de disolvente.....	15
Figura 10. Especies propuestas para la interacción de H_2O_2 con los centros de Ti. La Coordinación de una molécula del tipo ROH a la especie V da lugar a una estructura cíclica.....	16
Figura 11. Disociación ácida del complejo cíclico de naturaleza Hidroperoxídica.....	17
Figura 12. Mecanismos de reacción propuestos en la literarura para la epoxidación de olefinas con H_2O_2 catalizada por TS-1: a-) ref 14; b-) ref. 30; c-) ref. 34.	18
Figura 13. Difracción de rayos X producidas por un cristal.....	30
Figura 14. Esquema de la instalación experimental para obtener las muestras líquidas para evaluar la actividad catalítica.....	35
Figura 15.- Cromatograma de dos componentes. Tiempo de retención. Tiempo muerto.	36

Figura 16. Patrones de difracción de los materiales sintetizados con TPAOH como agente director de síntesis: (a) Si/Ti = 20 y (b) Si/Ti = 40.	39
Figura 17. Patrones de difracción de los materiales sintetizados con TPA como agente director de síntesis: (a) Si/Ti = 40 y (b) Si/Ti = 20.	40
Figura 18. Espectro FTIR del material sintetizado con TPAOH, en relación en mol Si/Ti=20	41
Figura 19. Espectro FTIR del material sintetizado con TPAOH, en relación en mol Si/Ti=40.	42
Figura 20. Espectro FTIR del material sintetizado con tripropilamina, en relación en mol Si/Ti=20	43
Figura 21. Espectro FTIR del material sintetizado con tripropilamina, en relación en mol Si/Ti=40.	43
Figura 22. Micrografías de barrido del material Si/Ti=20 sintetizado con TPAOH como agente director de síntesis.	47
Figura 23. Micrografías de barrido del material Si/Ti=40 sintetizado con TPAOH como agente director de síntesis.	47
Figura 24. Micrografías de barrido del material Si/Ti=20 sintetizado con tripropilamina como agente director de síntesis.	48
Figura 25. Micrografías de barrido del material Si/Ti=40 sintetizado con tripropilamina como agente director de síntesis.	48
Figura 26. Productos obtenidos en la oxidación del ciclohexeno.	49
Figura 27. Espectro FTIR resultante de la reacción de oxidación del ciclohexeno con la muestra de titaniosilicato Si/Ti= 20 preparada con TPAOH.	51
Figura 28. Cromatograma de gases de la oxidación del ciclohexeno con titaniosilicato Si/Ti = 20 con TPAOH.	52

LISTA DE ABREVIATURAS

Difracción de Rayos X.....	DRX
Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier.....	FTIR
Microscopía electrónica de barrido.....	MEB
Cromatografía de gases.....	CG
Diámetro de poros.....	θ
Tiempo de retención.....	T _R
Tiempo muerto.....	T _M
Emisión de dispersión de rayos X.....	EDX

RESUMEN

En el presente trabajo se estudiaron materiales microporosos del tipo titaniosilicatos, usando como agentes directores de síntesis hidróxido de tetrapropilamonio y tripropilamina, empleando relaciones en mol de Si/Ti 40 y 20. Posteriormente, se realizó la caracterización fisicoquímica de éstos para ofrecer información sobre las características estructurales, a través de técnicas tales como: difracción de rayos X, espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier, área superficial por el método de Langmuir, emisión de dispersión de rayos X y microscopia electrónica de barrido. Por difracción de rayos X se observaron patrones característicos de materiales del tipo MFI, y al aumentar la cantidad de Ti en las estructuras las reflexiones se hicieron menos intensas. Los análisis de FTIR mostraron bandas características de la estructura sílica, simétricas, asimétricas y bandas del silanol. La incorporación de titanio produjo una disminución en la intensidad de la reflexión y decrecimiento en el área superficial de los catalizadores. El análisis por EDX mostró relaciones Si/Ti cercanas a las esperadas, para el caso de los materiales sintetizados con TPAOH. Por MEB se corroboró la porosidad de los sólidos. Los materiales sintetizados resultaron ser activos en la oxidación del ciclohexeno, pero no selectivos para esta reacción.

INTRODUCCIÓN

Catálisis y generalidades

En el año 1830, el químico suizo Berzelius atribuyó el término catálisis para describir el efecto de una sustancia que incrementa la rapidez de una reacción, pero que no se consume en la misma. Es un hecho bien conocido que la rapidez de muchas reacciones cambia al introducir ciertas sustancias diferentes de los reactivos, que aparecen en la ecuación estequiométrica del proceso. Así, una pequeña cantidad de dióxido de manganeso provoca el desprendimiento de oxígeno del clorato de potasio, los hidrocarburos no saturados se hidrogenan en presencia de níquel, el dióxido de azufre se oxida a trióxido en presencia de platino, y el yodo acelera la descomposición del óxido nitroso. En todos estos procesos, las sustancias pueden usarse nuevamente. En términos modernos, para que una reacción se lleve a cabo, un catalizador proporciona otra trayectoria o mecanismo de reacción con una energía de activación más baja, con lo cual se incrementa la rapidez de la reacción. Idealmente, un catalizador no se presenta en la estequiometría total de la reacción y no se le utiliza durante la misma. En realidad, la mayoría de los catalizadores pierden finalmente su efectividad debido a diversos mecanismos, que incluyen el envenenamiento (1).

Tipos de catálisis

La catálisis se puede dividir en dos tipos: catálisis homogénea y catálisis heterogénea, la diferencia depende de las fases de la reacción química y del catalizador. Si todas las sustancias, incluyendo el catalizador, se encuentran en la misma fase, ésta se considera una catálisis homogénea. Como ejemplos, podrían citarse las reacciones en disolución acuosa catalizadas por un ácido (iones H_3O^+) o una base (iones OH^-), y las reacciones de fase gaseosa, como la ruptura de la molécula de ozono, gracias a los átomos de cloro en la parte superior de la atmósfera (1).

Si la catálisis ocurre en una interfase a consecuencia de que los reactivos y el catalizador se encuentran en diferentes fases, se trata de una catálisis heterogénea. Como

ejemplos se tienen, la descomposición de los contaminantes de NO_x como consecuencia de los convertidores catalíticos en los automóviles y la formación de H_2O a partir de los gases de H_2 y O_2 en presencia de polvos metálicos finamente divididos. En ambos ejemplos de catálisis heterogénea, los reactivos gaseosos interactúan con un catalizador sólido y forman productos, y la interacción debe ocurrir en la superficie del sólido. Con el fin de comprender en un sentido simple cómo una superficie cataliza una reacción, se necesita entender cómo representar, mediante un modelo, las interacciones entre gases y superficies (1).

La catálisis no se encuentra restringida a las superficies metálicas con índices de Miller bien definidos. Un área de especial interés tiene que ver con la utilización de minerales de arcilla para catalizar reacciones. En el caso de algunos tipos de arcillas, hay poros en los que las moléculas pueden entrar y ser absorbidos enseguida. Gracias, en parte, a la estructura tridimensional del poro, sólo absorben ciertas moléculas del reactivo y puede favorecerse una reacción en particular. De hecho, se cree que este tipo de minerales de arcilla constituye el futuro de los catalizadores diseñados, que podrán utilizarse para estimular cualquier reacción química dada, si el poro es correcto (2).

Zeolitas: Definición y Estructura

En 1756, el mineralogista sueco Cronstedt, desarrolló el término zeolita, que significa “piedra hirviente” en griego (3). Las zeolitas son sólidos microporosos y microcristalinos, con armazones periódicas tridimensionales de tetraedros de aluminosilicatos, $[\text{SiO}_4]^{4-}$ y $[\text{AlO}_4]^{5-}$, los cuales se unen formando huecos, canales o cavidades en su estructura cuyos diámetros caen dentro del intervalo de los sólidos microporosos. Las armazones cargadas negativamente están balanceadas por cationes localizados en las posiciones de la red que son deficientes en carga positiva. La periodicidad de la estructura de las zeolitas y su distribución estrecha de tamaños de poro, determinan sus propiedades de adsorción, de tamices moleculares, y sus aplicaciones en procesos de separación, en catálisis y en la química anfitrión-huésped. El

estudio de las propiedades, síntesis y aplicaciones de las zeolitas ha sido tema de investigación en las últimas cuatro décadas (4,5).

Seguidamente se representa la estructura típica de las zeolitas, donde se evidencia un armazón de tetraedros de $[\text{SiO}_4]^{4-}$ y $[\text{AlO}_4]^{5-}$ conectados el uno al otro en las esquinas por medio de átomos de oxígeno (Figura 1).

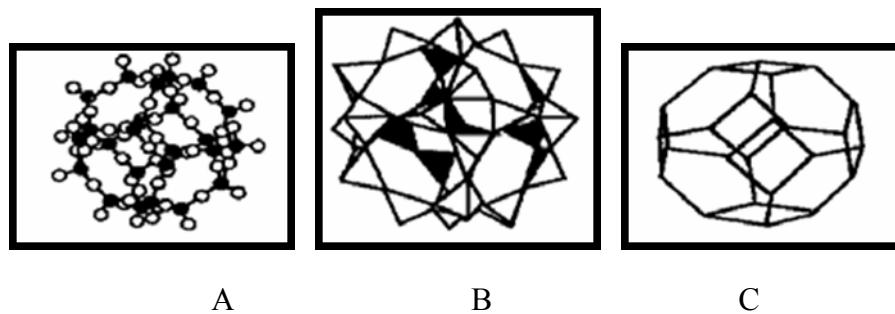


Figura 1. Estructura típica de las zeolitas. A. Atómica, B. Tetraédrica y C. Cristalina (6).

La estructura presenta canales y cavidades de dimensiones moleculares en las cuales se encuentran los cationes de compensación, moléculas de agua u otros adsorbatos y sales. Este tipo de estructura microscópica hace que las zeolitas presenten una superficie internamente extremadamente grande, entre 500 y 1000 m^2/g , con relación a su superficie externa. Sin embargo, esta superficie es poco accesible para los contaminantes de tipo macromolecular (6).

En resumen, la estructura de un cristal de zeolita se basa en un tetraedro que está formado por cuatro átomos de oxígeno enlazados con un átomo de silicio por medio de sus cuatro electrones de valencia. Estos tetraedros se conectan en las “esquinas” de los oxígenos para formar los cristales (3).

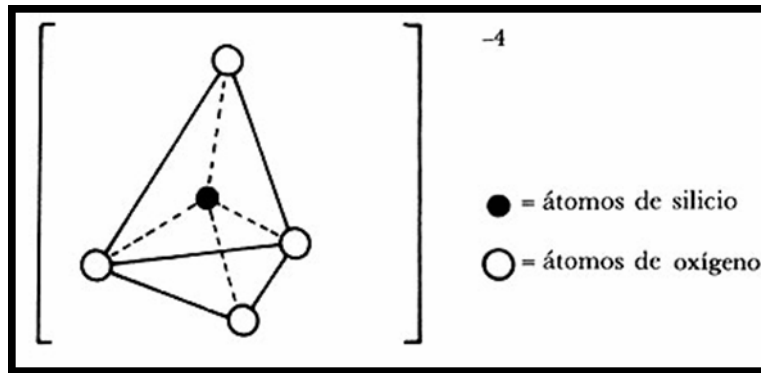


Figura 2. Estructura zeolítica primaria

Es necesario mencionar que los átomos de silicio de la Figura 2 también pueden ser sustituidos por átomos de aluminio. Cuando el aluminio está presente durante la formación de los cristales, aporta propiedades de intercambio iónico y propiedades ácidas, se sustituye el silicio por los átomos de aluminio (sustitución isomórfica), el cual tiene solamente tres electrones de valencia. Esto distorsiona el tetraedro y hace un sitio ácido para el intercambio de otros iones. Lo cual a su vez, hace que la estructura sea hidrofílica. Si la zeolita se forma en una mezcla que contenga un catión orgánico (por ejemplo, un catión que tenga un núcleo de carbón), la estructura puede formarse alrededor del catión orgánico, utilizándolo como patrón. Esto ha dado lugar a zeolitas hidrofílicas ricas en silicio con un tamaño de poro lo suficientemente grande como para dejar pasar todo, salvo las partículas de petróleo que son más grandes. Al sustituir otros elementos por aluminio o silicio durante la síntesis, se han producido estructuras cristalinas como las de la zeolita. Más de 600 zeolitas han sido identificadas, y si se incluyeran las estructuras cristalinas similares a las de las zeolitas (pero que utilizan otros elementos), el número aumentaría diariamente. El Comité de Estructura de la Asociación Internacional de Zeolita ha catalogado 118 zeolitas; se han descubierto 40 zeolitas naturales. Ninguna zeolita es exactamente igual a otra (3,7).

Aunque se definen las zeolitas como aluminosilicatos microporosos, también se puede sustituir al aluminio por otro ion metálico, como el caso del titanio. La presencia de este metal es de gran importancia, ya que genera sitios activos para la catálisis redox,

y se ha utilizado para un sin fin de reacciones, como la oxidación de olefinas y alcoholes, entre otros.

Clasificación de las zeolitas

Las zeolitas difieren en el diámetro y forma de poros y la manera en que estos están interconectados. En la Tabla 1 se resumen las características de las estructuras zeolíticas más conocidas. En la Figura 3 se presenta la estructura porosa de una zeolita y los diferentes planos en un cristal de zeolita MFI y en la Figura 4 una micrografía de cristales de la misma (6).

Tabla 1. Clasificación de las zeolitas respecto al tamaño de los poros.

Zeolita	Número de átomos por anillo	Apertura de poro (Å)	Ds (g/cm ³)
Erionita	8	3,6 x 5,1	1,51
ZSM-5	10	5,1 x 5,6	179
	10	5,4 x 5,4	
ZSM-11	10	5,3 x 5,4	1,79
ZSM-23	10	4,5 x 5,2	-
Fierrerita	10	4,2 x 5,2	1,76
	8	3,5 x 4,8	-
MCM-22	12	7,1	-
	10		
Mordenita	12	6,5 x 7,0	1,70
	8	2,6 x 5,7	-
ZSM-12	12	5,5 x 5,9	-
Beta	12	7,6 x 6,4	-
Faujasita (X,Y)	12	7,4 x 7,4	1,27

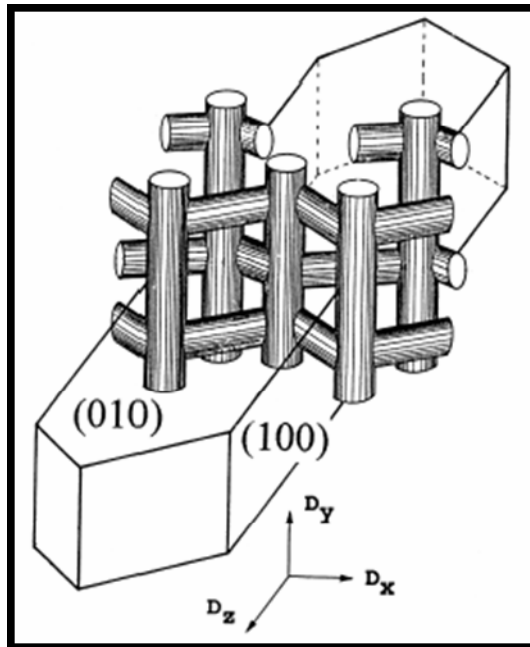


Figura 3. Estructura de la zeolita MFI. Observense los canales rectos (dirección b) y los canales sinusoidales (dirección c).

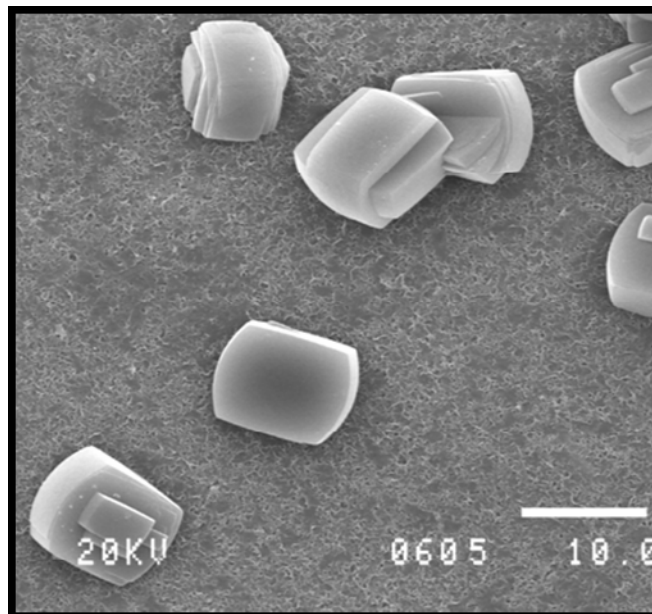
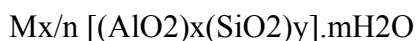


Figura 4. Micrografía de cristales de la zeolita con estructura tipo MFI.

De la estructura tipo MFI son conocidas sus dos formas silicalita (que no contiene aluminio) y ZSM-5 que sí lo contiene. Esta estructura puede ser sintetizada con

una relación Si/Al que varía entre 15 a ∞ . Esta variación del contenido de Al cambia las propiedades desde hidrofóbica a hidrofílica y desde activa catalíticamente (H-ZSM-5) a inerte (silicalita). Esta estructura presenta dos tipos de canales: unos rectos con sección de 0,53 x 0,56 nm interconectados con canales sinusoidales de sección elíptica de 0,51 x 0,55 nm. Por poseer en su estructura un elevado contenido de silicio (relación Si/Al elevada), presentan una alta estabilidad térmica (>900 °C) y es resistente tanto a pH ácidos como básicos (4-10). La relación Si/Al afecta la estructura, estabilidad y la acidez de las zeolitas permitiendo así ajustar las propiedades fisicoquímicas, por ejemplo, por intercambio con determinados cationes, a los efectos de ser aplicadas a un proceso en particular.

Los tetraedros $[\text{AlO}_4]^{5-}$ inducen cargas negativas en la estructura, las cuales se neutralizan por cationes de compensación intercambiables. Estos cationes junto con las moléculas de agua, se encuentran ocupando el espacio intracristalino de estos aluminosilicatos. La fórmula química por celda unitaria puede escribirse como:



Donde M es un catión de valencia n [(Na, K, Li) y/o (Ca, Mg, Ba, Sr)], m es el número de moléculas de agua y la suma de x e y, indica el número de tetraedros de aluminio y silicio por celda unitaria (6).

En las zeolitas la unidad estructural básica o "unidad primaria de construcción" es la configuración tetraédrica de cuatro átomos de oxígeno alrededor de un átomo central, generalmente de Si o Al. A pesar de las pequeñas diferencias de entalpías libres entre los diferentes aluminosilicatos susceptibles de formarse, las diversas zeolitas se obtienen de manera reproducible y con purezas cercanas al 100%. Ello hace difícil concebir la construcción de una estructura espacial continua, sumamente compleja a lo largo de su superficie, en el gel de síntesis, a través de unidades estructurales comunes o

"unidad secundaria de construcción" originadas por la unión de tetraedros. La combinación sencilla de estas especies, conducirá a las diferentes estructuras cristalinas de las zeolitas (6).

Silicalita

La silicalita fue descrita por primera vez por Flanigen y Patton en 1978, y es una estructura MFI exenta de Al. Tiene la misma estructura que la zeolita ZSM-5. De cara a la simulación, se suele tomar como celda unidad la compuesta por 96 átomos de Si y 192 de O (8). Se obtiene mediante un método de síntesis intrínsecamente exento de Al, que produce un material microporoso de estructura MFI, pero que al consistir únicamente en SiO₂ ya no puede denominarse "zeolita" en sentido estricto. Debido a su alta hidrofobicidad, se ha propuesto la silicalita para las siguientes operaciones de separación: separación de orgánicos diluidos en corrientes acuosas (9) y separación de monometilparafinas de fracciones saturadas del crudo de petróleo (10).

Ti-Silicalita

La Ti-silicalita (TS-1) es una modificación de la silicalita (S-1) mediante sustitución isomórfica parcial de átomos de Si por Ti. Tiene la misma estructura MFI que la zeolita ZSM-5 y la silicalita. Debido a que el Ti es tetravalente sustituye al Si en la estructura, sin obligar a que sean necesarios iones suplementarios para lograr la neutralidad eléctrica del sólido (11, 12). En catálisis, se utiliza en una variada gama de reacciones de oxidación catalítica con H₂O₂, como, por ejemplo, epoxidación de olefinas. Esta, fue descrita por primera vez por Taramasso y col. (13). En cuanto a operaciones de separación, tiene la misma aplicabilidad potencial que la Silicalita por poseer la misma estructura.

ESTRUCTURA Y REACTIVIDAD DE LOS CENTROS DE TITANIO

Las excepcionales propiedades de la TS-1 como catalizador de oxidación se atribuyeron desde un principio a la presencia de átomos de Ti en posiciones de red debido a que la silicalita era catalíticamente inactiva en las mismas condiciones de reacción y a que la presencia de partículas de TiO₂ (anatasa) únicamente favorecía la

descomposición del H_2O_2 (14). Sin embargo, la incorporación real del Ti no es fácilmente demostrable. La baja concentración del Ti incorporado (1-2%) no hace posible la aplicación de las técnicas físico-químicas habitualmente empleadas en la resolución de estructuras de sólidos cristalinos. En los últimos años, se ha realizado una extensa caracterización (Tabla 2) con el fin de determinar la localización y la estructura del Ti en las Ti-zeolitas.

Tabla 2. Caracterización de los tamices moleculares con Ti incorporado.

Técnica	Información más relevante
Análisis químico	Contenido total de Ti
Difracción de rayos X	Cristalinidad/ presencia de otras fases . parámetros de celda
Microscopía electrónica	Tamaño de los cristales
Espectroscopia infrarroja	Banda a 960 cm^{-1} atribuida a Si-O-Ti
Espectroscopia Raman	Bandas a 960 cm^{-1} (intensa) y 1126 cm^{-1} (débil) atribuidas a Si-O-Ti
Resonancia magnética nuclear de sólidos	Ensanchamiento de la señal Si
Reflectancia difusa en la región UV-visible	Coordinación del Ti
Espectroscopia fotoemisión de rayos X	Grado de dispersión del Ti
Espectroscopia de absorción de rayos X (XANES/EXAFS)	Geometría y coordinación del Ti

Estructura del Ti incorporado en red

La dependencia lineal de los parámetros de celda con el contenido en Ti (15, 16), consistente con la sustitución isomórfica de Si por Ti, y el grado de dispersión del mismo, confirmado por XPS, justifican la representación de los centros activos en la TS-1 como especies de Ti(IV) aisladas en una matriz silíceas donde cada átomo de Ti está

separado por largas cadenas de O-Si-O-Si-O (14). Las estructuras propuestas para estas especies aisladas se representan en la Figura 5.

La presencia de grupos titanilo (Figura 5.a) es consistente con la aparición de una banda de absorción a 960 cm^{-1} en el espectro de infrarrojo de la TS-1 y que no se presenta en la silicalita. Sin embargo, no es probable que este tipo de enlace se encuentre en la TS-1 debido, principalmente, a que:

- el espectro en la región UV-visible no muestra la banda entre 25000 y 35000 cm^{-1} característica del grupo $\text{Ti}=\text{O}$,
- la posición de la banda a 960 cm^{-1} no se modifica por tratamientos con D_2O pero sí se desplaza hacia frecuencias menores con el intercambio con H_2O
- y la intensidad de la banda no se altera tras el tratamiento de la muestra con SO_2 (17).

Actualmente, la presencia de la banda a 960 cm^{-1} , que también se observa en otros tamices moleculares con Ti, se asigna a la frecuencia de vibración del enlace polarizado Si-O (18,19) modificado por la presencia de Ti. Cálculos de dinámica molecular confirman esta asignación (20).

Sin embargo, Sinclair y col (21) no descartan la formación de grupos $\text{Ti}=\text{O}$ en el medio de reacción ya que éstos pueden formarse fácilmente a partir de la hidrólisis del enlace $\text{Ti}-\text{O}-\text{Si}$ en presencia de pequeñas cantidades de agua.

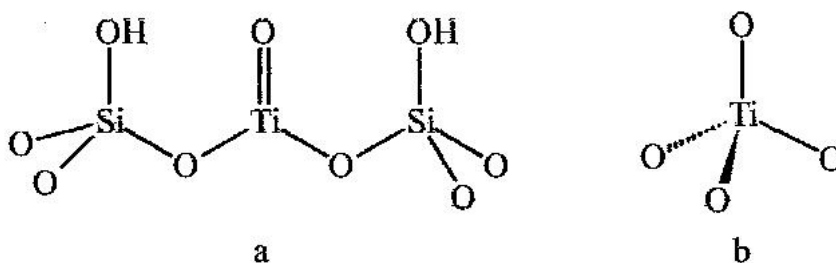


Figura 5. Estructuras propuestas para el Ti incorporado en red.

Por tanto, la hipótesis más probable es que el Ti sustituya al Si posiciones regulares de red, es decir, con coordinación tetraédrica. Inicialmente, esta hipótesis fue acogida con escepticismo. Un examen a la química de complejos del Ti (22), revela una

gran tendencia del ión Ti(IV) a formar complejos hexacoordinados y únicamente cuando los ligandos son muy voluminosos, se observa coordinación tetraédrica. Por ello, en los últimos años, se han realizado numerosas investigaciones con el fin de determinar la estructura electrónica y la geometría de los centros de Ti.

Geometría de los centros de Ti

El método directo más accesible para conocer la coordinación de los centros de Ti es la espectroscopia de reflectancia difusa en la región UV-visible. La TS-1 deshidratada muestra una absorción a 48000 cm^{-1} ausente en la silicalita pura y que se asocia a procesos de transferencia de carga localizados en átomos aislados de Ti en coordinación tetraédrica (18). La presencia de especies poliméricas de Ti hexacoordinado da lugar a una banda de absorción a 42000 cm^{-1} mientras que otras fases de TiO_2 (anatasa y/o rutilo) absorben a $30000\text{-}35000\text{ cm}^{-1}$. Estas mismas características se han observado en el espectro UV-visible de otros materiales con Ti incorporado en su estructura (19-21).

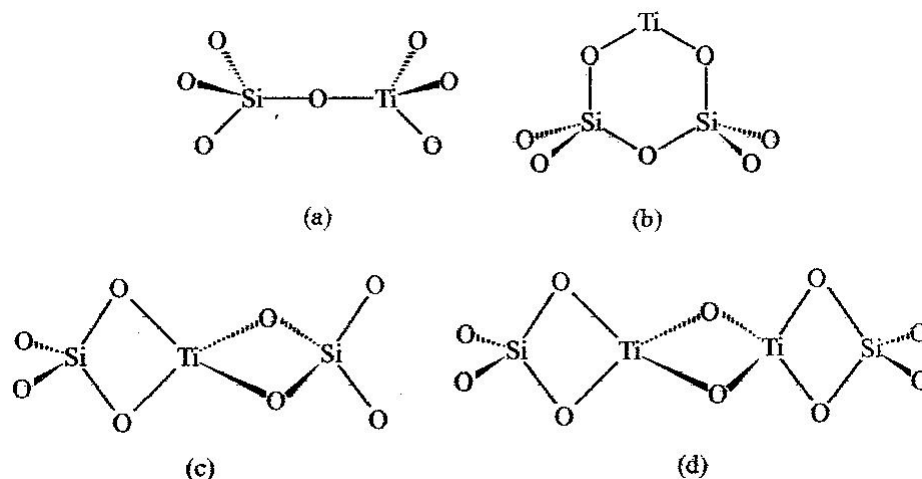


Figura 6. Representación esquemática del tipo de enlace entre unidades TiO_4 compartiendo esquinas (a) o unido a dos unidades SiO_4 y el nuevo tipo de enlace propuesto por Trong On y col. compartiendo aristas (c) y (d).

Por otra parte, la aplicación de la espectroscopia de absorción de rayos X (XANES/EXAFS) a la caracterización de las zeolitas con Ti ha permitido determinar con una mayor fiabilidad el índice de coordinación del Ti en estos materiales. Los

primeros estudios sobre la TS-1, basados en la comparación del espectro XANES con el de otros compuestos donde la coordinación del Ti es bien conocida, revelaron la presencia de especies con coordinación entre 4 y 6. Estudios más recientes (22) sobre muestras deshidratadas confirmaron la coordinación tetraédrica de los centros de Ti justificando los datos anteriores por la existencia de especies extrarred y al efecto de la hidratación de las muestras analizadas. El valor de 1.80-1.81 Å para la distancia Ti-O obtenida en dichos estudios es muy similar a la observada en otros compuestos donde el Ti se encuentra en coordinación tetraédrica (22). El análisis de la segunda esfera de coordinación en muestras de TS-1 y Ti-β revela la presencia de átomos de Si, lo cual apoya la hipótesis de la sustitución de Si por Ti en posiciones de red (23, 24).

Trong On y colaboradores (25), basándose en estudios de EXAFS y XANES sobre la TS-2 en los que observaron distancias Si-Ti muy cortas (2,2-2,4 Å), propusieron un nuevo modelo donde el Ti se encontraba en coordinación tetraédrica pero las unidades TiO₄ compartían aristas en lugar de esquinas como corresponde a las posiciones regulares de red (Figura 6). Sin embargo, Pei y col. (22) rechazaron esta hipótesis considerando que se basaba en una interpretación errónea del espectro EXAFS. Posteriormente, Jentys y col. (26) demostraron, por cálculos teóricos, la inestabilidad de dichas especies.

Por tanto, la hipótesis de que el Ti se encuentra incorporado en la estructura de la zeolita ocupando posiciones regulares de red en coordinación tetraédrica es, hasta el momento, la más acorde con los datos disponibles.

Hidrólisis parcial de los enlaces Si-O-Ti

La incorporación del Ti conlleva una expansión de la red de la zeolita y una mayor tensión alrededor de los centros de Ti debido al mayor tamaño del grupo [TiO₄] frente a las unidades [SiO₄]. La mayor parte del Ti tetracoordinado se encuentra en los canales de la zeolita donde puede interactuar fácilmente con adsorbatos como H₂O dando lugar a la hidrólisis de uno o más enlaces Si-O-Ti siguiendo el esquema de la Figura 7. Esto conlleva una disminución en la tensión existente alrededor de los centros

de Ti. Las especies $[(OH)TiO_3]$ y $[(OH)_2TiO_2]$ resultantes de la hidrólisis parcial del enlace Si-O-Ti mantienen la coordinación tetraédrica y son consistentes con los datos obtenidos a partir del espectro XANES (22) y las bandas de transferencia electrónica observadas en el espectro UV-visible (27). Recientes cálculos teóricos (28), han demostrado que la hidrólisis parcial de los enlaces Si-O-Ti es energéticamente favorable. Así, la existencia de una mezcla de especies $[TiO_4]$, $[(OH)TiO_3]$ y $[(OH)_2TiO_2]$, las cuales pueden ampliar su esfera de coordinación incorporando otras moléculas de agua, explica las incertidumbres iniciales sobre la naturaleza y el número de coordinación de los centros de Ti en zeolitas y materiales mesoporosos.

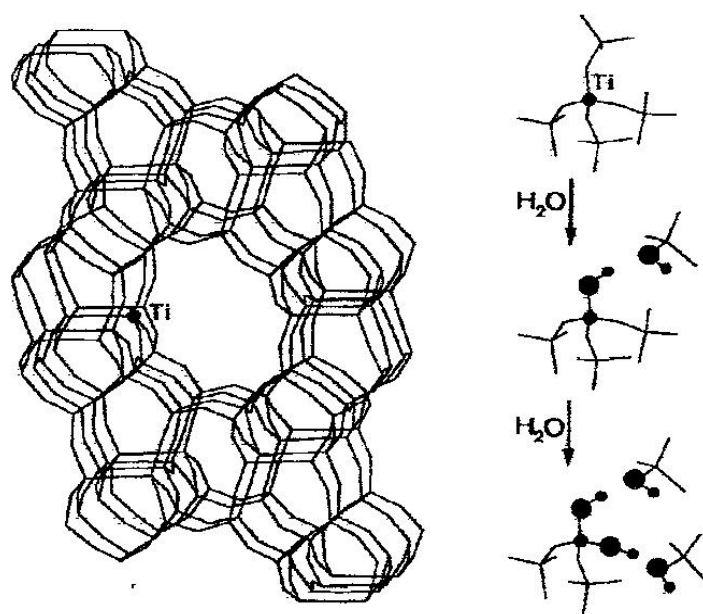


Figura 7. Estructura MFI donde un grupo $[TiO_4]$ sustituye a una unidad $[SiO_4]$. Representación esquemática de la hidrólisis del enlace Si-O-Ti por adición de una y dos moléculas de agua (los círculos negros representan al Ti(IV) y a los grupo hidroxilo).

Reactividad del Ti incorporado en red

La presencia de adsorbatos tales como H_2O , NH_3 , $MeOH$, entre otros; altera el espectro de infrarrojo de la TS-1 (18) modificando la posición y la intensidad de la banda a 960 cm^{-1} . Puesto que las demás bandas, asociadas a vibraciones de red,

permanecen inalteradas, este hecho confirma que la banda a 960 cm^{-1} está relacionada con los centros de Ti y que la adsorción tiene lugar en ellos aunque no puede asegurarse la interacción directa de los ligandos con el Ti. Este mismo efecto se ha observado mediante espectroscopia Raman (29).

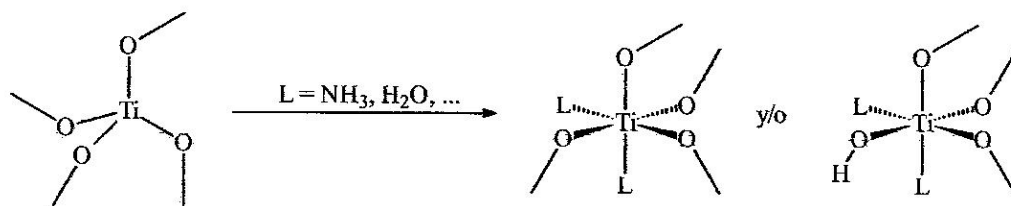


Figura 8. Aumento del estado de coordinación del Ti por la adición de ligandos próticos.

El espectro UV-visible también se ve alterado por la interacción de los mismos adsorbatos con la aparición de nuevas bandas (22): el H_2O desplaza la banda a 48000 cm^{-1} característica del Ti tetracoordinado a 43000 cm^{-1} , mientras que la adsorción de $\text{NH}_3(\text{aq})$ da lugar a la aparición de una banda adicional a 38000 cm^{-1} . Estas bandas no pueden explicarse como perturbaciones de las bandas existentes antes del proceso de adsorción (formación de puentes de hidrógeno o interacciones de van der Waals) ya que se ha demostrado que pequeñas perturbaciones en la segunda esfera de coordinación del Ti tienen una influencia muy pequeña en las transiciones electrónicas que tienen lugar en la región UV-visible (24). Por tanto, al contrario que en los espectros de infrarrojo y Raman, la aparición de estas nuevas bandas sí puede atribuirse a la interacción directa entre los ligandos y los centros de Ti, con lo que se demuestra que el número de coordinación del Ti se incrementa tras la interacción con dichos adsorbatos (Figura 8).

Interacción de los centros de Ti con H_2O_2

Según la química de los complejos de Ti(IV) en fase líquida, el H_2O_2 actúa como un ligando bidentado ($\eta^2\text{-O}_2$) desplazando a otros ligandos para formar peroxocomplejos muy estables (especie I, Figura 9). Los hidroperóxidos orgánicos también forman

peroxocomplejos desplazando un único ligando para formar la especie II, aunque en ocasiones el desplazamiento de una molécula de disolvente da lugar a la especie III (Figura 9). Así pues, la interacción de H_2O_2 con los centros de Ti en las Ti-zeolitas puede dar lugar a las dos especies representadas en la Figura 10 (especies IV y V). Sin embargo, la baja estabilidad térmica de los peroxo- o hidroperoxocomplejos superficiales formados no permite aplicar las técnicas de estudio adecuadas tales como la absorción de rayos X o RMN de estado sólido. En el espectro de UV-visible, en cambio, aparece una nueva banda a 26000 cm^{-1} cuando la TS-1 se pone en contacto con una disolución acuosa de H_2O_2 y que ha sido asignada a procesos de transferencia de carga entre el ligando hidroperoxo (OOH) y el Ti(IV) (22). No obstante, el ión $[\text{Ti}(\text{O}_2)\text{F}_5]^{3+}$ también muestra una banda de absorción alrededor de 26000 cm^{-1} asociada con el proceso de transferencia de carga $\text{O}_2^{2-} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$. Así pues, dado que los peroxocomplejos de Ti también dan lugar a una banda muy similar a la de los hidroperoxocomplejos es muy difícil distinguir unos de otros a partir del espectro de UV-visible.

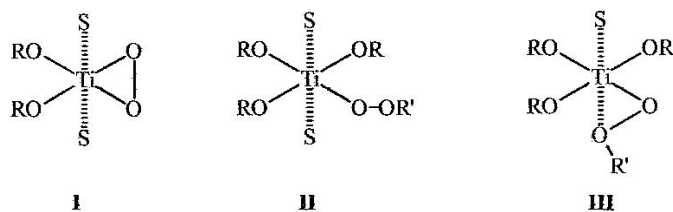


Figura 9. Estructura de los complejos de Ti en disolución con H_2O_2 (I) y con hidropéroxidos orgánicos (II y III). S = molécula neutra de disolvente.

Algunos autores han considerado la especie IV de la Figura 10 como el intermedio de reacción formado en la TS-1, aunque esta estructura no puede explicar el efecto de ácidos, bases y disolventes sobre la cinética de la reacción ni la alta actividad de la TS-1 con disoluciones diluidas de H_2O_2 en medios práticos(30). Por otra parte, la mayoría de los peroxocomplejos de Ti son muy estables y, consecuentemente, muy poco reactivos (31).

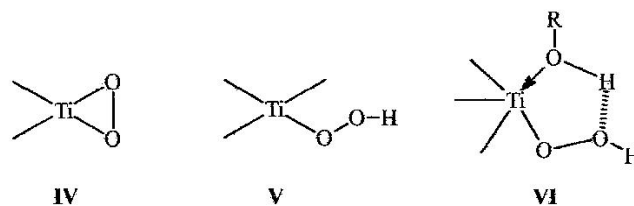


Figura 10. Especies propuestas para la interacción de H_2O_2 con los centros de Ti. La coordinación de una molécula del tipo ROH a la especie V da lugar a una estructura cíclica (especie VI) mucho más estable.

No obstante, Talsi y col.(32) sostienen que con los ligandos adecuados, losperoxocomplejos de Ti ($\text{Ti}(\text{O}_2)(\text{OEt})_2\text{L}_2$) pueden ser activos en reacciones de oxidación y los efectos de ácidos, bases y disolventes podrían explicarse en función de su coordinación a la especie IV.

En presencia de H_2O_2 , la TS-1 se comporta como un ácido Brønsted catalizando la apertura de epóxidos (17) por la adición de una molécula de agua o de un alcohol. Este hecho sugiere que la especie activa posee un ligando de tipo hidroperoxo (especie V, Figura 10).

La estabilidad proporcionada por la estructura cíclica (especie VI) hace posible la disociación ácida (Figura 11). Por otra parte, la dependencia de la velocidad de reacción con el tipo de disolvente empleado (30) parece indicar que una molécula de disolvente forma parte de la especie activa. Además, la especie VI se asemeja a los intermedios propuestos en reacciones de oxidación de perácidos y de complejos de metales de transición de los grupos IV-VII con H_2O_2 hidropéroxidos orgánicos.

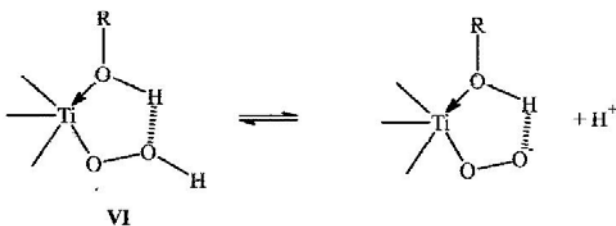


Figura 11. Disociación ácida del complejo cíclico de naturaleza Hidroperóxida.

Mecanismo de reacción para la epoxidación de olefinas

En el caso particular de la epoxidación de olefinas con la TS-1, la total ausencia de productos derivados de epoxidaciones radicalarias (ej. alcoholes alílicos) y la estereoselectividad de la reacción (*cis*-olefinas dan lugar a *cis*-epóxidos) (30), ponen en evidencia la naturaleza no radicalaria de la reacción.

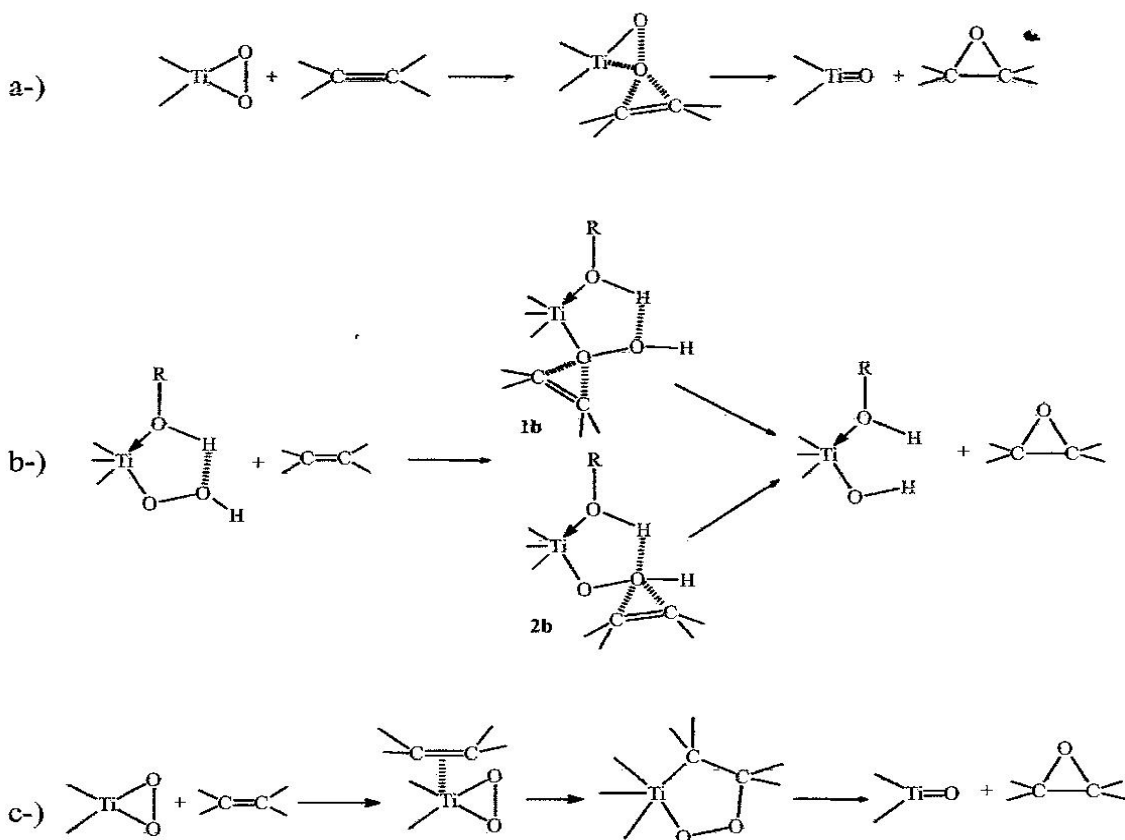


Figura 12. Mecanismos de reacción propuestos en la literatura para la epoxidación de olefinas con H_2O_2 catalizada por TS-1: a-) ref 14; b-) ref. 30; c-) ref. 34.

Los diferentes mecanismos de reacción propuestos para la epoxidación de olefinas con H_2O_2 catalizada por la TS-1 se resumen en la Figura 12. Los mecanismos a y b, implican una reacción de adición para las especies IV y VI, respectivamente, a la olefina.

El mecanismo b puede transcurrir a través de dos intermedios (1b y 2b) y hasta el momento no ha podido determinarse qué oxígeno es el que se transfiere a la olefina. El intermedio 2b es el más consistente con los resultados obtenidos en la epoxidación de olefinas de bajo peso molecular (30) mientras que el intermedio 1b es intuitivamente más desfavorable debido a las restricciones estéricas impuestas por la proximidad de la pared de la zeolita. Recientemente, cálculos teóricos (33) indican que es el oxígeno más

próximo al Ti el que se transfiere pero dichos cálculos se han realizado sobre agregados de átomos (*clusters*) del tipo (HOO-Ti(OSiH₃)(MeOH)) y no tienen en cuenta el efecto estérico de la pared de la zeolita.

El mecanismo c implica la coordinación directa del doble enlace al centro de Ti (34). Sin embargo, no es muy probable que el Ti(IV) (al igual que otros metales de transición de los grupos IV-VI) se coordine a una olefina en presencia de moléculas oxigenadas como agua, alcoholes, cetonas y similares.

Características importantes de la zeolita

1. La zeolita es capaz del intercambio selectivo de iones.
2. Puede adsorber moléculas en su gran área interna, siempre que puedan pasar por las ventanas (la zeolita y el carbón son iguales en este aspecto, y se diferencian solamente en el área de adsorción a la que puede tener acceso una molécula dada que pase por sus poros).
3. Puede usarse como un tamiz molecular debido a que tiene un tamaño de ventana (o poro) uniforme y finalmente;
4. Es metaestable; quiere decir, es estable siempre que se mantenga a una temperatura y a un pH adecuado. Dentro de este rango, no se ve afectada por oscilaciones grandes de temperatura, presión, o radiación ionizante.

La zeolita natural existe como roca, pudiendo alcanzar un gran tamaño. Sin embargo, los cristales de zeolita sintetizada siempre miden menos de un milímetro, esto es debido a que crecen muy lentamente. Estos pequeños granos pueden transportar rápidamente la molécula adsorbida al área de adsorción. El flujo de aire a través de un lecho de zeolita en polvo, crea una gran pérdida de presión. Se han desarrollado zeolitas granulares en las cuales los granos se adhieren entre sí para crear canales más grandes, y como resultado hay menos resistencia al flujo de aire (3).

Materiales Porosos

En la actualidad los materiales porosos constituyen una familia de sólidos de composición, características y propiedades muy variadas. Los materiales porosos son definidos como sólidos que contienen poros, cavidades o canales disponibles para la difusión de sustratos (35). Los sólidos porosos son de interés científico y tecnológico debido a su habilidad de interactuar no sólo con átomos, iones y moléculas en sus superficies, sino a lo largo del material. Así que, las aplicaciones tradicionales de los materiales porosos que involucran el intercambio iónico, la adsorción y la catálisis tienen que ver con el alto grado de ordenamiento que puede lograrse en los sólidos.

Tipos de materiales porosos

La IUPAC ha clasificado los materiales porosos según el tamaño de poro en: microporosos, con un tamaño de poro inferior a 2 nm; mesoporosos, con un tamaño de poro que se encuentra entre 2 y 50 nm y macroporosos, con tamaños de poro mayores a 50 nm(36).

Materiales microporosos

Los sólidos microporosos son aquellos que contienen microporos y/o canales con diámetros menores a los 2 nm. Estas pequeñas dimensiones de los poros y canales hacen que los sólidos microporosos tengan superficies extensas, lo cual les proporciona gran capacidad para adsorber fluidos en sus superficies convirtiéndolos así, en los adsorbentes más utilizados en la práctica. Esa superficie es, además, funcionalizable desde el punto de vista físico y químico con la introducción de centros de cargas y de grupos con actividad química específica.

La aplicación de los materiales microporosos es principalmente como adsorbentes, tamices moleculares y catalizadores. Particularmente han destacado como materiales microporosos las zeolitas. Las zeolitas microporosas constituyen la clase de tamices cristalinos moleculares más grande, han tenido un gran impacto como catalizadores y adsorbentes en la industria química y petrolera (37-39).

Las zeolitas pueden separar moléculas de un cierto tipo, presente en una mezcla, por medio de la adsorción selectiva. Una distribución amplia de los tamaños de poro del material limitaría la habilidad del sólido para efectuar esta separación; pero también la funcionalidad es importante. Por ejemplo, los tamices moleculares de sílice pura son hidrófobos y pueden adsorber los componentes orgánicos del agua, mientras que los tamices moleculares de aluminosilicato son hidrófilos, pudiendo adsorber el agua presente en los solventes orgánicos (3).

La limitación principal de las aplicaciones potenciales de las zeolitas, es el diámetro máximo de poro, que alcanza 1,2 nm, lo cual implica que sólo pueden ser incluidas en la red de poros, las moléculas con diámetros inferiores a este valor. Por tanto, existe la necesidad de desarrollar nuevos sólidos con tamaños de poro bien definidos y más grandes (6).

En la actualidad, las zeolitas y materiales relacionados con éstas engloban a diferentes sólidos porosos con una gran diversidad estructural tales como las propias zeolitas, titaniosilicatos, ciertos materiales mesoporosos, entre otros. Todos ellos tienen en común poseer una estructura regular, y, en la mayoría de los casos, cristalina. Es precisamente este conjunto de sustancias con características similares que ha permitido ampliar las aplicaciones para las zeolitas y materiales relacionados más allá de los tradicionales usos como catalizadores, adsorbentes e intercambiadores iónicos. Hoy en día las zeolitas y materiales relacionados tienen importantes aplicaciones industriales, como catalizadores, en la refinación de petróleo y procesos petroquímicos, así como en química fina y procesos ambientales.

Agente estructurante o surfactante

Los surfactantes, o tensioactivos, son especies químicas con una naturaleza o estructura polar-no polar (40). Por lo tanto, las propiedades generales y comportamiento de los agentes tensioactivos se deben al carácter dual de sus moléculas que, por un lado presentan un grupohidrófilo o cabeza y por otro, un grupo hidrófobo o cola. Es así como

el antagonismo entre estas dos secciones de la molécula y el equilibrio entre ellas es la que da al compuesto sus propiedades tensioactivas. En un medio acuoso, el grupo hidrófilo ejerce un efecto solubilizante y tiende a llevar a la molécula a la disolución completa. El grupo hidrófobo en cambio, debido a su insolubilidad, tiende a contrarrestar la preferencia del otro. Por lo tanto, el surfactante se caracteriza por su tendencia a absorberse en superficies e interfases (límite entre dos fases inmiscibles) (41). Cuando la interfase es cubierta por moléculas de surfactante, la tensión superficial se reduce y en la fase acuosa se observa la presencia de moléculas individuales (monómeros o unímeros). A partir de una cierta concentración de estos monómeros en la fase acuosa, las interacciones hidrófobas entre las moléculas de surfactante se tornan suficientemente importantes con respecto a las interacciones hidrófilas surfactante/agua para que se forme espontáneamente una asociación, o lo que es lo mismo, un proceso demicelación, siempre que la temperatura del sistema se encuentre por encima de la temperatura de Kraft(42). La concentración a la cual las micelas empiezan a formarse se denomina concentración micelar crítica (CMC) y la temperatura a la cual se produce esta transición de unímeros a micelas, además de temperatura de Kraft, adopta el nombre de temperatura micelar crítica (CMT, de su acrónimo en inglés). Estas propiedades son características para cada surfactante (43). Los surfactantes se pueden clasificar atendiendo a la carga del grupo polar, en:

- Aniónicos: Aquellos en los que la cabeza presenta carga negativa y la cola es un hidrocarburo de cadena alquílica larga, normalmente constituida en el intervalo de C_{12} a C_{18} . Carboxilatos, sulfatos, sulfonatos y fosfatos son las especies que comúnmente constituyen los grupos polares en los surfactantes aniónicos.

- Catiónicos: El grupo polar presenta una carga positiva y la cola es un grupo alquílico de cadena larga. La mayoría de los surfactantes catiónicos están basados en el átomo de nitrógeno como portador de la carga positiva. Las aminas y sales de amonio cuaternario son las sustancias comúnmente utilizadas como surfactantes catiónicos.

- Zwitteriónicos o dipolares: Contienen dos grupos cargados de diferente signo. Mientras que la carga positiva es casi invariablemente un grupo amonio, la carga negativa puede variar, aunque el carboxilato suele ser el grupo aniónico comúnmente utilizado.

- No iónicos: En la mayoría de los surfactantes no iónicos el grupo polar es un poliéter que consiste en un número variable de unidades de óxido de etileno y la cola puede ser una cadena de hidrocarburo, alquilaromática o un polióxido de propileno.

Antecedentes de trabajos realizados con catalizadores de titanio

El primer catalizador activo verdaderamente heterogéneo fue titanio soportado sobre sílice amorfa, que se utiliza en la obtención comercial de óxido de propileno por la empresa Shell, empleando TBHP como oxidante. La alta estabilidad de este material se debe a que el titanio está anclado a tres grupos Si-OH de la superficie de sílice. Presenta una actividad catalítica frente al titanio homogéneo, lo que se atribuye tanto al incremento de la acidez de Lewis del Ti (IV) a causa de la atracción de electrones de los ligandos silanoxi, como al aislamiento de los centros de Ti (IV) en la superficie de la sílice que previene la oligomerización hacia especies μ -oxo reactivas(44).

Un gran progreso en el desarrollo de materiales heterogéneos con titanio en su estructura fue la síntesis de la titanio silicata-1, TS-1, zeotipo con una estructura idéntica a la de la zeolita ZSM-5. Este material es sumamente útil en reacciones de oxidación, incluida la epoxidación con peróxido de hidrógeno acuoso (45). La elevada actividad de este material se debe a su carácter hidrofóbico, en contraste con el marcado carácter hidrófilo del Ti anclado en SiO₂. El zeotipo TS-1 posee una matriz molecular con estructura MFI, formada por la unión de átomos T (Si o Ti) o tetraedros unidad, que se unen para dar una estructura más compleja, llamada secundaria, que contiene catorce unidades fundamentales enlazadas entre sí a través de átomos de oxígeno. Estas unidades se unen por sus aristas formando cadenas y luego planos estructurales que originan la estructura tridimensional definitiva (46).

Se estudió la zeolita silicalita-1, con la estructura tipo MFI. Dicha zeolita es una de las más estudiadas, debido a su tamaño de poro medio (0,55 nm), interesante en aplicaciones industriales relacionadas con la petroquímica. Su preparación es relativamente fácil, y sus interesantes propiedades de estabilidad térmica y química. Estos materiales zeolíticos se preparan por cristalización hidrotermal, proceso heterogéneo muy estudiado, pero hasta el día de hoy no comprendido en su totalidad y sujeto a cierta controversia, en parte por la dificultad de reparar las etapas de nucleación y crecimiento cristalino (47). En este trabajo se llevó a cabo la síntesis de silicalita-1. En el método seguido en dicho trabajo se emplearon las pautas generales que se exponen a continuación: (a) preparación de los geles para la síntesis hidrotermal de las zeolitas y (b) caracterización de los productos obtenidos. En esta investigación para llevar a cabo la síntesis de silicalita-1, se emplearon tres geles de diferentes concentraciones para conocer cómo influyen estas sobre la síntesis del sistema cristalino. Los reactivos utilizados fueron: tetraetilortosilicato (TEOS, 98% de pureza) como fuente de silicio, hidróxido de tetrapropilamonio (TPAOH, 1 M en agua) como agente estructurante y agua destilada. La caracterización posterior a la síntesis consistió en determinar la cristalinidad (por difracción de rayos X) y el tamaño de las partículas sintetizadas en el seno de los geles activados por láser, mediante espectroscopía de correlación fotónica, y completar el estudio con microscopía de barrido (MEB) y de transmisión (MET), así como con caracterización en el infrarrojo cercano y en el visible-ultravioleta (48).

Diferentes trabajos reportan que la sustitución del Si^{4+} por Ti^{4+} en el armazón de la zeolita depende del método de síntesis utilizado. El material obtenido se conoce como TS-1. Originalmente TS-1 fue sintetizada a partir de TEOS (tetraetilortosilicato) o de sílica sol como fuente de silicio por dos métodos diferentes. El primero involucra una mezcla de Si con óxido de titanio, seguido por una hidrólisis con hidróxido de tetrapropilamonio (TPAOH). En el segundo método se forman primero las especies peroxititanato y se les agrega posteriormente la sílice. Ambos métodos conducen a la cristalización de la TS-1 activa como catalizador en reacciones de hidroxilación (49).

Independientemente del método de síntesis se ha visto que la incorporación del titanio en la estructura está limitada a aproximadamente el 2%(50).

Se reportó un método de síntesis novedoso utilizando una fuente de silicio. El método utilizado para la obtención de la silicalita-1/titanio se basa en el principio utilizado para la síntesis de la silicalita-1 por el método sol-gel, con la depolimerización de la sílice por la reacción con glicerol a 200°C. Una vez depolimerizada la sílice, ésta puede interactuar con el director de estructura formando una red cristalina. De aquí que al agregar durante el proceso de depolimerización una fuente de titanio (butóxido de titanio) éste puede sustituir al silicio dentro del armazón cristalino(51).

Una interesante investigación dirigida principalmente a la industria petroquímica nacional, logró diseñar nuevos materiales para catalizadores basados en nuevas topologías con desorden de apilamiento estructural y correlación con la actividad catalítica. El estudio fue concebido y planificado para crear una pericia en el área de caracterización estructural y en el diseño de nuevos materiales microporosos para catalizadores. En ese sentido, el equipo de trabajo se enfocó en la necesidad de desarrollar materiales zeolíticos (microporosos) y mesoporosos, capaces de promover una reacción específica y actúan como tamiz molecular para seleccionar un tipo de molécula específica que se desee obtener (52).

En un trabajo reciente se estudiaron varios parámetros en la síntesis de materiales titaniosilicatos, tales como: relación Si/Ti, cantidad de agente director de síntesis adicionado, tiempo de añejamiento y agitación. La incorporación de titanio en la estructura se favoreció con bajas relaciones en mol Si/Ti y con el aumento en la cantidad de hidróxido de tetrapropilamonio (TPAOH) en el gel. La máxima cantidad de titanio incorporado, expresada en términos de la relación en mol Ti/ (Si + Ti), fue de 1,78. Se obtuvieron muestras altamente cristalinas cuando los geles bien homogéneos se añejaron durante 72 horas a temperatura ambiente antes del calentamiento. No obstante, en todos

los materiales preparados se detectó, además del titanio incorporado, la presencia de una fase de óxido de titanio (TiO_2) sobre la superficie del silicato (53).

La presente investigación tuvo por objetivo sintetizar titaniosilicatos con relación en mol $\text{Si/Ti} = 40$ y 20 , empleando como agentes directores de síntesis al hidróxido de tetrapropilamonio y la tripropilamina, con y sin tratamiento hidrotérmico. Entre las variables de síntesis se estudió: la concentración del agente director, la proporción Si/Ti , el pH de la solución, la temperatura y tiempo de reacción. El estudio de los sistemas y la caracterización de los materiales sintetizados se realizaron mediante técnicas muy diversas, tales como: difracción de rayos X (DRX), espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (IRTF), medida de área superficial por el método de Langmuir, emisión de dispersión de rayos X (EDX), microscopía electrónica de barrido (MEB) y cromatografía de gases (CG). Los aluminosilicatos microporosos, tienen un amplio uso en catálisis ácida, puesto que la presencia del aluminio en su estructura promueve la formación de protones (ácidos de Bronsted). Sin embargo, la incorporación de otros elementos, tales como Ti, V y Zr, entre otros, produce sitios activos para la catálisis redox, la cual es de gran importancia en la industria petroquímica y de especial interés en la investigación. Por esto, se trabajó en la síntesis de materiales titaniosilicatos microporosos empleándose dos diferentes agentes directores de síntesis (una amina y uno catiónico) y que fueron activos en catálisis redox, usándose como prueba catalítica la oxidación de ciclohexeno.

En resumen, este trabajo tiene por objeto sintetizar materiales microporosos del tipo titaniosilicatos y su actividad catalítica en la reacción de oxidación con el ciclohexeno.

METODOLOGÍA

El método experimental seguido en este trabajo requirió las pautas generales que se exponen a continuación:

- Síntesis de los materiales microporosos.
- Caracterización fisicoquímica de los catalizadores obtenidos
- Medidas de actividad catalítica.

SÍNTESIS DE LOS MATERIALES MICROPOROSOS

En este trabajo, para llevar a cabo la síntesis de los materiales titaniosilicatos, se empleó cuatro geles con distintas relaciones en mol Si/Ti, 20 y 40, con hidróxido de tetrapropilamonio y tripropilamia como agentes estructurantes. Los reactivos utilizados fueron: tetraetilortosilicato (como fuente de silicio), etanol, isopropanol, isopropóxido de titanio, hidróxido de tetrapropilamonio y tripropilamina como agentes estructurantes y agua desionizada.

Síntesis de titaniosilicato Si/Ti=40 con hidróxido de tetrapropilamonio como agente director.

Se tomó un erlenmeyer de 125 ml y en el mismo se mezclaron 23 ml de tetraetilortosilicato con 40 ml de etanol, se agitó para mezclar los dos reactivos hasta obtener una mezcla completamente homogénea. Luego, en otro erlenmeyer de 125 ml, se mezcló 1ml de isopropóxido de titanio al 97% con 10 ml de isopropanol. Posteriormente, se mezclaron ambas soluciones para formar una sola solución en un erlenmeyer de 250 ml. Se colocó la mezcla en agitación durante un tiempo de 3 horas, inmerso en un baño de glicerol a 70°C. Al transcurrir este tiempo, se dejó enfriar la solución en un chorro de agua por espacio de 15 minutos, a esta mezcla se denominó solución A. Seguidamente, se procedió a la preparación de la solución de hidróxido de tetrapropilamonio (agente director de síntesis). Se tomó un beaker de 250 ml

agregándole 100 ml de hidróxido de tetrapropilamonio y 50 ml de agua destilada, ésta fue la solución B. Se adicionó la solución A a la solución B, llevándose el pH a 9,5 con H_2SO_4 diluido, formándose un sólido. Se dejó el gel formado bajo agitación por 1 hora a $60^\circ C$, y, se dejó en añejamiento por espacio de 24 horas. Se dividió el contenido del beaker en dos partes iguales, la primera se filtró y se lavó con 5 raciones de 100 ml de agua destilada. El sólido obtenido se colocó en un vidrio de reloj y se secó en la estufa a $80^\circ C$, la otra porción de la muestra se colocó en un reactor y se introdujo en la estufa a $100^\circ C$ por espacio de 24 horas (proceso hidrotérmico). El sólido se recuperó por filtración, se lavó con agua destilada y se secó a $100^\circ C$. Finalmente, ambas porciones se calcinaron a $550^\circ C$ por 16 horas.

Síntesis de titaniosilicato Si/Ti=20 con hidróxido de tetrapropilamonio como agente director (con y sin tratamiento hidrotérmico).

El procedimiento desarrollado para esta síntesis básicamente fue el mismo empleado para la síntesis anterior, con la excepción de que, esta vez, se usó el doble de la fuente de titanio (isopropóxido de titanio), es decir; para esta síntesis se usó 2 ml del reactivo indicado.

Síntesis de titaniosilicato Si/Ti=40 con tripropilamina como agente director (con y sin tratamiento hidrotérmico).

El procedimiento es semejante al que se empleó para la síntesis primera con agente director de síntesis hidróxido de tetrapropilamonio, lo que difiere es que, esta vez, se empleó tripropilamina con un volumen de 4,5 ml.

Síntesis de titaniosilicato Si/Ti=20 con tripropilamina como agente director (con y sin tratamiento hidrotérmico).

El procedimiento fue semejante al empleado para la síntesis anterior, con el doble del volumen de la fuente de titanio.

CARACTERIZACIÓN FISCOQUÍMICA DE LOS CATALIZADORES OBTENIDOS

La caracterización de los materiales sólidos que se obtuvieron suministró información acerca de su composición superficial, carácter estructural, área superficial y composición química elemental; lo que permitió justificar el comportamiento catalítico. Las técnicas que se utilizaron son las siguientes: difracción de rayos X (DRX), espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), medida de área superficial por el método de Langmuir, emisión de dispersión de rayos X (EDX) , microscopía electrónica de barrido (MEB) y cromatografía de gases (CG).

Difracción de rayos X (DRX)

Los rayos X fueron descubiertos por Röntgen en 1895 y se producen por bombardeo de los electrones en los metales pesados, e igual que la luz ordinaria son de naturaleza electromagnética pero con longitud de onda mucho menor (2).

Cuando los rayos X son dispersados por el entorno ordenado de un cristal, tienen lugar las interferencias (tanto como constructivas como destructivas) 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. El resultado es la dispersión.

Ley de Bragg: cuando un haz de rayos X choca contra la superficie de un cristal formando un ángulo θ , una porción del haz es dispersada por la capa de átomos de la superficie. La porción no dispersada del haz penetra en la segunda capa de átomos donde, de nuevo, una fracción es dispersada y la que queda pasa a la tercera capa (Figura 13). El efecto acumulativo de esta dispersión producida por los centros regularmente espaciados del cristal es la difracción del haz, de la misma forma que la radiación visible se difracta en una red de reflexión. Los requisitos para la difracción de rayos X son: (I) que el espaciado entre las capas de átomos sea aproximadamente el mismo que la longitud de onda de la radiación y (II) que los centros de dispersión estén distribuidos en el espacio de una manera muy regular.

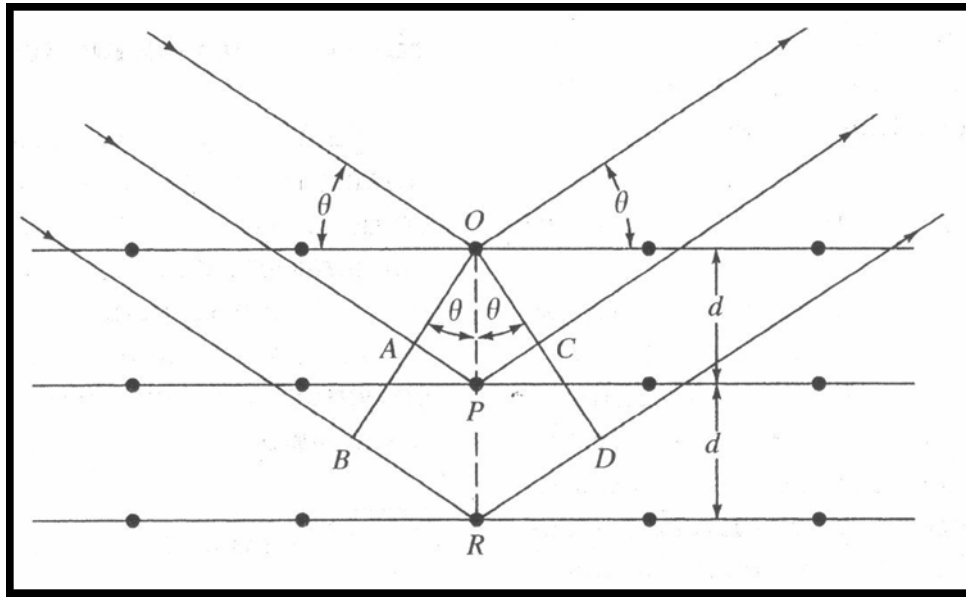


Figura 13. Difracción de rayos X producidas por un cristal.

En 1912, W. L. Bragg trató la difracción de rayos X por cristales como muestra la Figura 13. En este caso, un haz estrecho de radiación choca contra la superficie del cristal formando un ángulo θ ; la dispersión tiene lugar como consecuencia de la interacción de la radiación con los átomos localizados en O, P y R. Si la distancia:

$$AP + PC = n\lambda \dots \dots [\text{Ec 1}]$$

Donde n es un número entero, la radiación dispersada estará en fase en OCD y el cristal parecerá reflejar la radiación. Pero

$$AP = PC = d \sin \theta \dots \dots [\text{Ec 2}]$$

donde d es la distancia interplanar del cristal. Así, se puede escribir que las condiciones para que tenga lugar una interferencia constructiva del haz que forma un ángulo θ con la superficie del cristal, son

$$n\lambda = 2d \sin \theta \dots \dots [\text{Ec 3}]$$

La ecuación 3 se llama ecuación de Bragg y es de capital importancia. Hay que señalar que los rayos X son reflejados por el cristal sólo si el ángulo de incidencia satisface la condición:

$$\text{sen}\theta = \frac{n\lambda}{2d} \dots \dots \text{ [Ec 4]}$$

Para todos los demás ángulos, tienen lugar interferencias destructivas (54).

Para la obtención de los diferentes difractogramas de las muestras se empleó un difractómetro marca Phillips modelo PW 3710 con radiación Cu K α = 1,5418 Å y una rapidez de paso utilizando 0,02°/segundo, con barridos en la región de 2-40°/2 θ . A través de esta técnica, se confirmaron las estructuras y las fases cristalinas de los catalizadores, además se pudo diferenciar distintas fases dentro de una misma muestra y estimar el tamaño de las partículas(55, 56).

Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR):

Una molécula no es una estructura rígida, y a temperatura ordinaria los átomos que la forman oscilan o vibran constantemente alrededor de sus posiciones de equilibrio. La amplitud de las oscilaciones es muy pequeña (0,001-0,01 nm), y su frecuencia de vibración es relativamente elevada, (de 10¹² a 10¹⁴ Hz). Esta frecuencia es de la misma magnitud de la radiación infrarroja, por eso debe esperarse haya interacción de dicha radiación con las vibraciones atómicas de una molécula, llamadas corrientemente vibraciones moleculares. Esta espectroscopía se fundamenta en la absorción de la radiación infrarroja por moléculas. Una molécula adsorberá la energía de un haz infrarrojo cuando dicha energía incidente sea igual a la necesaria para que se dé una transmisión vibracional de la molécula. Las moléculas que poseen más de un tipo particular de enlace, presentan vibraciones conjugadas, llevando a absorciones en el infrarrojo a frecuencias características que pueden relacionarse a grupos químicos (57,58). El registro gráfico del porcentaje de la radiación absorbida (o transmitida) por una muestra de sustancia en función de la longitud de onda o del número de ondas, se llama espectro infrarrojo, el cual está íntimamente relacionado con las vibraciones

moleculares. La espectroscopia infrarroja ha llegado a ser una de las técnicas más importantes para la determinación de estructuras moleculares. Su característica más resaltante es la posibilidad de identificar los grupos funcionales de un compuesto (55). El equipo utilizado para esta técnica fue un espectrofotómetro de Fourier Magna-IR 560, marca Nicolet.

Medida de área superficial por el método de Langmuir

La isoterma de Freundlich fue una de las primeras ecuaciones propuestas para relacionar la cantidad de sustancia adsorbida con la presión o concentración de equilibrio a una temperatura constante. Langmuir dedujo una ecuación para la isoterma del tipo I (microporosa), postulando que los gases, al ser adsorbidos por la superficie de un sólido, forman únicamente una capa de espesor monomolecular(59).

La constante de equilibrio de un proceso de adsorción puede expresarse:

$$K = \frac{X_{AS}}{X_S p} \dots \dots [\text{Ec 5}]$$

donde X_{AS} es la fracción mol de lugares ocupados en la superficie, X_S es la fracción mol de lugares libres en la superficie y p es la presión del gas. Es más común usar Θ para X_{AS} . Entonces $X_{AS} = (1 - \Theta)$ y la ecuación puede escribirse como

$$\frac{\Theta}{1 - \Theta} = Kp \dots \dots [\text{Ec 6}]$$

Que es la isoterma de Langmuir; K es la constante de equilibrio para la adsorción.

Resolviendo para Θ , se obtiene

$$\Theta = \frac{Kp}{1 + Kp} \dots \dots [\text{Ec 7}]$$

si nos referimos a la adsorción de una sustancia en la solución, la ecuación 7 es válida si se sustituye p por la concentración molar c .

La cantidad de sustancia adsorbida, m , será proporcional a Θ para un adsorbente específico, de manera que $m = b \Theta$, donde b es la constante. Entonces:

$$m = \frac{bKp}{1 + Kp} \dots \dots \text{[Ec 8]}$$

representando gráficamente $1/m$ en función de $1/p$, pueden determinarse las constantes K y b a partir de la pendiente y la intersección de las líneas. Conociendo K , se puede calcular la fracción de superficie cubierta aplicando la ecuación 3.

La isoterma de Langmuir, en la forma de la ecuación 8, es, en general, más acertada para la interpretación de los datos que la de Freundlich, siempre que se forme una monocapa.

El área superficial, diámetro de poro e isotermas de adsorción de N_2 de cada muestra se determinaron a partir del método de Langmuir usando un porosímetro Micromeritics ASAP 2010 a 77K.

Emisión de dispersión de rayos X (EDX)

Esta es una técnica utilizada para identificar la composición elemental de la muestra, siendo un sistema de análisis que funciona integrado a un microscopio electrónico de barrido. Se utilizó un espectrómetro de EDX marca Thermo Scientific Ultadry con un sistema de Análisis Espectral NSS versión 2.1, todo adaptado a un microscopio electrónico de barrido, marca HITACHI, modelo S-800 FE.

Microscopia electrónica de barrido (MEB)

Las microscopía electrónica de barrido y de transmisión son utilizadas como unas de las técnicas más versátiles en el estudio y análisis de las características microestructurales de objetos sólidos. Estas técnicas permiten observar muestras relacionadas con el campo de la ciencia de materiales y de materiales biológicos. Una característica importante de la microscopia electrónica de barrido (MEB) es que se

pueden observar muestras en tres dimensiones en contraste con la microscopia electrónica de transmisión (MET) en donde las muestras son observadas en dos dimensiones., lo cual representa una pérdida de información relacionada con el espesor. Además de que para ésta última técnica la preparación de la muestra debe ser lo suficientemente delgada como para ser transparente al haz de electrones. Debido a la eficacia de la MEB, fue ésta la técnica empleada en este trabajo.

El microscopio electrónico de barrido (MEB) permitió la observación y caracterización superficial de los materiales, entregando información morfológica de los materiales analizados. A partir de dicho instrumento se producen distintos tipos de señal que se generan desde la muestra y se utilizan para examinar muchas de sus características. Con él se pueden realizar estudios de los aspectos morfológicos de zonas microscópicas de los distintos materiales con los que se trabajó, además del procesamiento y análisis de las imágenes obtenidas. Las principales utilidades del MEB son la alta resolución ($\sim 100 \text{ \AA}$), la gran profundidad de campo que le da apariencia tridimensional a las imágenes y la sencilla preparación de las muestras (60,61).

La preparación de las muestras fue relativamente fácil, pues la mayoría de los microscopios electrónicos de barrido sólo requieren que éstas sean conductoras. Se tomó un taco de aluminio superficial, se le colocó cinta conductora de doble adición, luego se agregó la muestra, después se evaporó cromo, con el objeto que el material fuera conductor. Las micrografías de MEB fueron obtenidas utilizando un microscopio electrónico de barrido, Hitachi S-800.

MEDIDAS DE ACTIVIDAD CATALÍTICA

En un balón, se colocaron 200 mg del catalizador con 15 ml de ciclohexeno y 1.5 ml de H_2O_2 , haciendo pasar una corriente de oxígeno a 100 ml/min a través de la mezcla, bajo agitación a 80°C por 16 horas (Figura 13). Se tomaron muestras libres de sólido y se analizaron por espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier y cromatografía de gases.

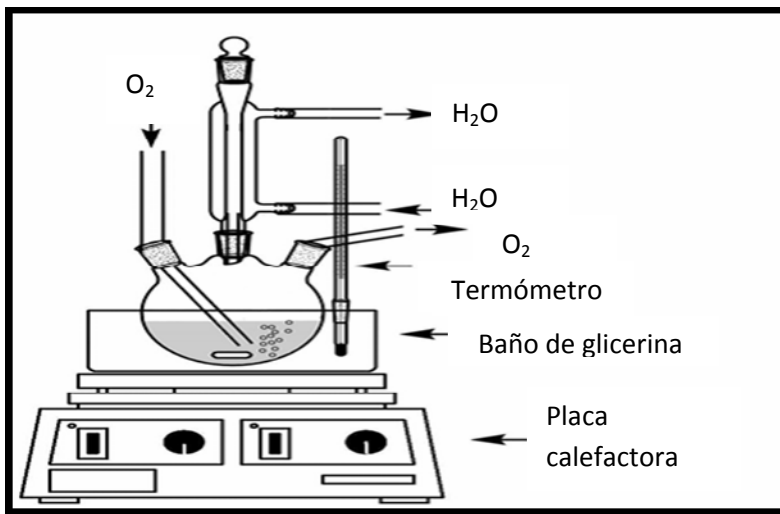


Figura 14. Esquema de la instalación experimental para obtener las muestras líquidas para evaluar la actividad catalítica.

Cromatografía de gases (CG)

La cromatografía es un poderoso método físico de separación que tiene aplicación en todas las ramas de la ciencia, en el cual los componentes que se van a separar se distribuye entre dos fases, una de estas fases constituye una capa estacionaria de gran área superficial; la otra, es un fluido que eluye a través de la fase estacionaria(62). Específicamente, para la cromatografía de gas se utiliza un gas como fase móvil. La técnica se basa en inyectar en el puerto caliente de entrada al cromatógrafo, una pequeña cantidad de muestra, la cual se vaporiza y es arrastrada a través de la columna (que contiene la fase estacionaria) por la fase móvil (un gas). Los componentes separados migran a lo largo y, por supuesto, la separación se basa en las diferentes velocidades de migración de los diferentes componentes (63).La aparición de cada uno se registra como un pico en una gráfica (cromatograma) (62). Se analizaron las muestras obtenidas periódicamente usando un cromatógrafo de gases Varian Saturn 2000 GC/MS/MS, con una temperatura inicial de 50°C y una temperatura final de 100°C, helio UAP como gas de arrastre.

Si un detector que responde a la concentración del soluto se coloca al final de la columna, y se registra su señal en función del tiempo (o del volumen de fase móvil añadida), se obtienen una serie de picos. Como se observa en la Figura 14. Este gráfico denominado cromatograma, es útil tanto para el análisis cualitativo como cuantitativo. La posición de los picos en el eje del tiempo puede servir para identificar los componentes de la muestra; las áreas bajo los picos proporcionan una medida cuantitativa de la cantidad de cada componente.

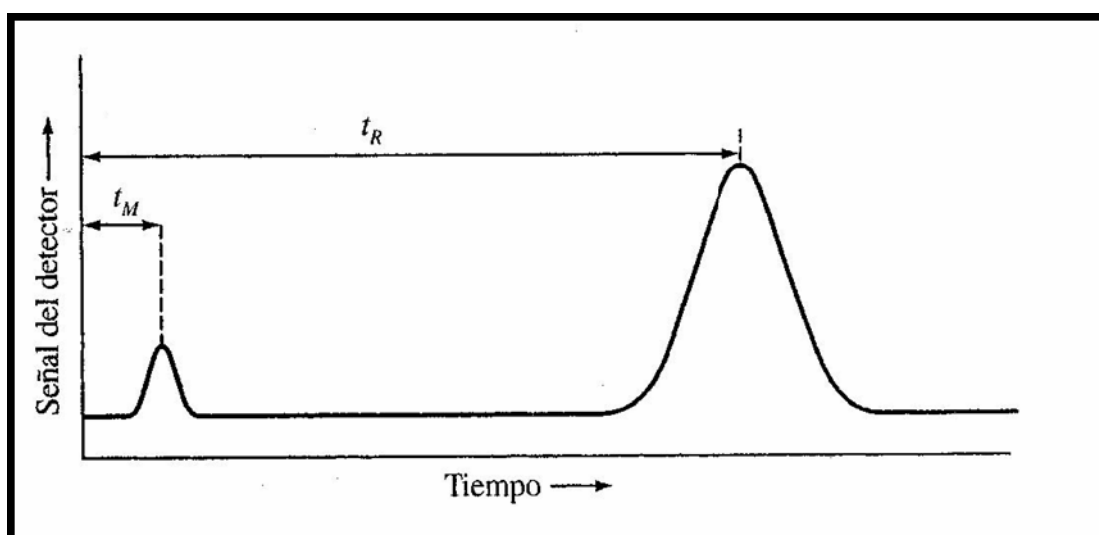


Figura 15.- Cromatograma de dos componentes.
Tiempo de retención. Tiempo muerto.

La Figura 15 muestra un cromatograma característico, donde el tiempo que transcurre después de la inyección de la muestra hasta que el pico de concentración del analito alcanza el detector se denomina tiempo de retención y se le da el símbolo T_R . El pico pequeño de la izquierda corresponde a una especie que no es retenida por la columna. A menudo la muestra o la fase móvil contiene una especie que no se retiene. Cuando no es así, este tipo de especies puede añadirse para facilitar la identificación de los picos. El tiempo T_M , necesario para que la especie no retenida alcance el detector, en algunas ocasiones se denomina tiempo muerto.

Se empleó una columna Capilar CP-Sil 8 CB low bleed. Se hicieron inyecciones de 0,25 µl de cada muestra y posteriormente se determinó el porcentaje de conversión en función del tiempo. Esta técnica permitió determinar la actividad catalítica de los catalizadores que fueron objeto de estudio, la cual se midió en base al porcentaje de conversión que experimenta el ciclohexeno. El cálculo de dicho porcentaje, a su vez, se hizo en función del área cromatográfica del sustrato no convertido y se utilizó la siguiente expresión:

$$A = \left(1 - \frac{\% \text{Área ciclohexano en la síntesis}}{\% \text{Área ciclohexano puro}} \right) \times 100$$

$$\% \text{conversión} = 100 - A$$

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los titaniosilicatos sintetizados en el presente trabajo (Si/Ti=20 y 40 con hidróxido de tetrapropilamonio y Si/Ti=20 y 40 con tripropilamina) se han caracterizado mediante diversas técnicas. A continuación se recogen los resultados de dichas caracterizaciones para los diferentes materiales.

Difracción de Rayos (DRX):

Entre las diversas técnicas que pueden utilizarse para elucidar la estructura de los compuestos sintetizados, la difracción de rayos X constituyó una herramienta fundamental para el estudio de los materiales, siendo la más aceptada para evaluar los mismos. Los patrones de difracción (DRX) de los materiales microporosos del tipo titaniosilicatos con agente director de síntesis hidróxido de tetrapropilamino (TPAOH) se pueden observar en la Figura 16, estos difractogramas estuvieron en un rango de $30^\circ/2\theta$. En la Figura 16, se pueden observar cuatro reflexiones visibles y más importantes, en los planos (101), (200), (501) y (303). Una reflexión entre $7-9^\circ$ y otra ubicada entre $22-25^\circ$, son características de la estructura MFI (formada por unidades pentasil), siendo evidente que no predomina otra fase cristalina. Esta caracterización permitió identificar todos los planos de difracción, de los que se sugiere que este tipo de materiales presentaron un empaquetamiento ordenado de poros, conformándose con ello la obtención de un material microporoso con un alto orden estructural. La estructura tetraédrica de los iones tetrapropilamonio (TPA^+) sugiere que la cristalización de los materiales microporosos se inicia con este ion, el cual define la estructura final del material.

El difractograma del material microporoso con relación Si/Ti = 20 mostró reflexiones un poco menos intensas entre $7-9^\circ/2\theta$, las cuales indican que a medida que se incrementan las cantidades de titanio al gel de la síntesis, este posee mayor desorden en la estructura del cristal. Estas reflexiones sugieren materiales con una estructura muy poco ordenada y con un empaquetamiento poco compacto de los cristales y con poca

simetría y particularidades amorfas por la incorporación de una mayor cantidad de titanio, lo cual ocasionó que el esqueleto cristalino del sólido se deformara, debido a las longitudes de enlace entre Si-O-Ti.

Por su parte, en Si/Ti= 40, las reflexiones fueron más intensas. Además, se debió esperar una expansión de la red debido al enlace Ti-O lo que ocasionaría que las reflexiones aparecieran a ángulos menores, lo cual no se evidenció claramente en este caso. Se tomó en consideración que la longitud del enlace Si-O es aproximadamente 1,65 Å. Sin embargo, al incorporar el Ti la estructura se distorsiona debido a la formación de nuevos enlaces con una longitud aproximada de 2,26 Å, mucho mayor que la longitud del enlace anterior.

Puede notarse que a medida que se incorpora una mayor cantidad de titanio al gel de síntesis, el sólido obtenido pasa a exhibir particularidades de amorficidad y distorsión del esqueleto cristalino, lo que ocasiona que las reflexiones de cada material se corran o se presenten con menor intensidad en los planos correspondientes

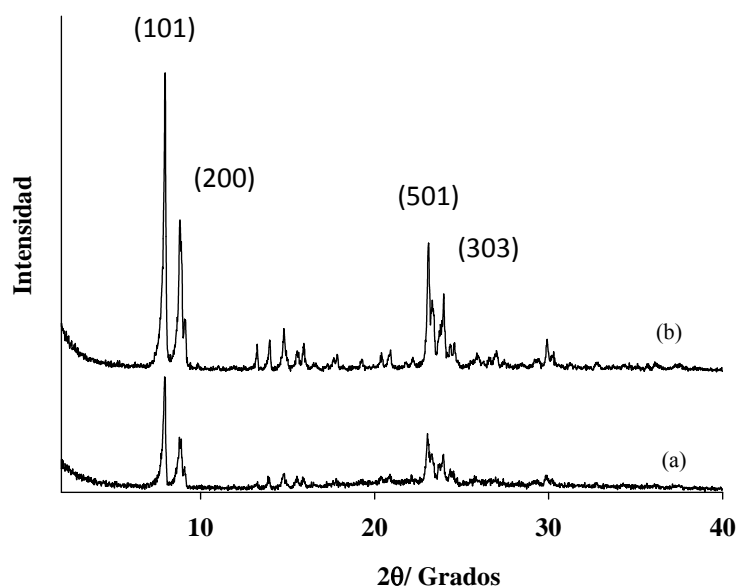


Figura 16. Patrones de difracción de los materiales sintetizados con TPAOH como agente director de síntesis: (a) Si/Ti = 20 y (b) Si/Ti = 40.

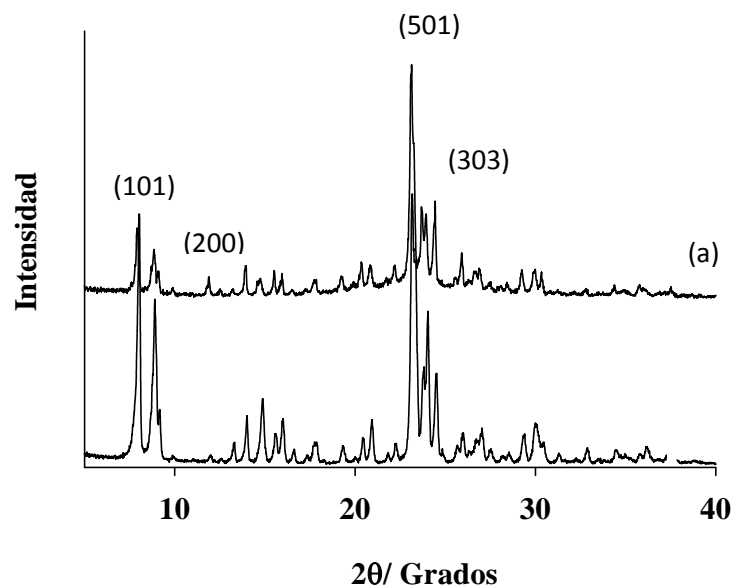


Figura 17. Patrones de difracción de los materiales sintetizados con TPA como agente director de síntesis: (a) Si/Ti = 40 y (b) Si/Ti = 20.

Las muestras preparadas con tripropilamina presentaron patrones de difracción representativos de la estructura MFI. En el caso de los difractogramas (Figura 17) las diferencias en la altura de los máximos de difracción pueden deberse a una menor cristalinidad del material o a diferencias morfológicas de los cristales de estos productos.

Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR):

Esta es una de las técnicas más versátiles, económicas y rápidas que se pudo emplear en este trabajo, representó una herramienta fundamental para la identificación molecular. Debido, a que esta técnica de caracterización analiza las absorciones debidas a cambios en el estado vibracional de las moléculas de una muestra. Por lo tanto, es sensible a la presencia de grupos funcionales en una molécula, pudiendo así, esta técnica, identificar especies químicas a través de la determinación de la frecuencia (o número de ondas) a la que los distintos grupos funcionales presentan bandas de absorción en el espectro IR. Tomando en consideración que se trata de una técnica que permite analizar todo tipo de muestras, sólidas, líquidas o gaseosas y además, es sencilla,

rápida y de alta sensibilidad y reproducibilidad; se le realizaron los espectros a los materiales sólidos.

La Figura 18 muestra un espectro FTIR, del material titaniosilicato sintetizado con TPAOH con relación en mol Si/Ti=20. Este espectro presentó una serie de bandas intensas a 3442 y 802 cm^{-1} , que son atribuidas al estiramiento de enlaces Si-O-H respectivamente (bandas silanol). Así mismo, se registró una banda de absorción a 1636 cm^{-1} propios de la reflexión del enlace simétrico y antisimétrico de los enlaces Si-O-Si. De igual forma, se observaron señales intensas a 543 y 463 cm^{-1} , característico del estiramiento de enlaces Ti-OH y Si-OH. En la Figura 18 se observar una banda aproximadamente a 1636 cm^{-1} asignada a los modos de torsión del agua.

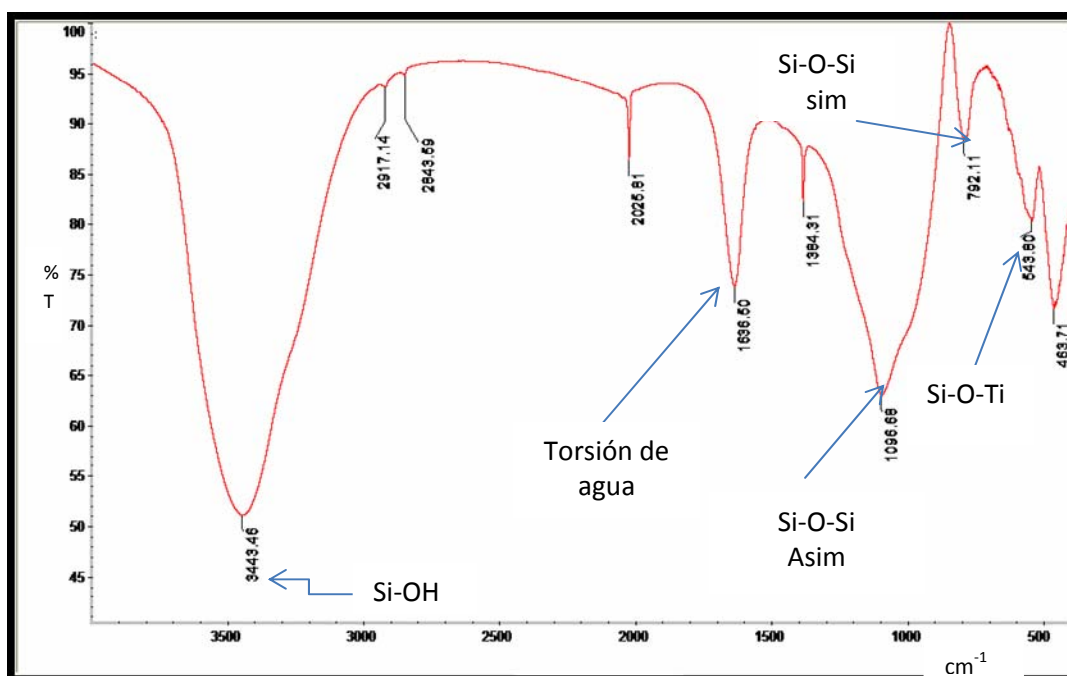


Figura 18. Espectro FTIR del materialsintetizado con TPAOH, en relación en mol Si/Ti=20.

Por su parte, la Figura 19 muestra el espectro de FTIR del material sintetizado con TPAOH en relación en mol Si/Ti= 40, el espectro muestra varias bandas de

absorción que se asignan a los enlaces Si-O-Si, y que corresponden con los modos de vibración de tensión asimétrica ($1000-1250\text{ cm}^{-1}$), y tensión simétrica (797 y 436 cm^{-1}).

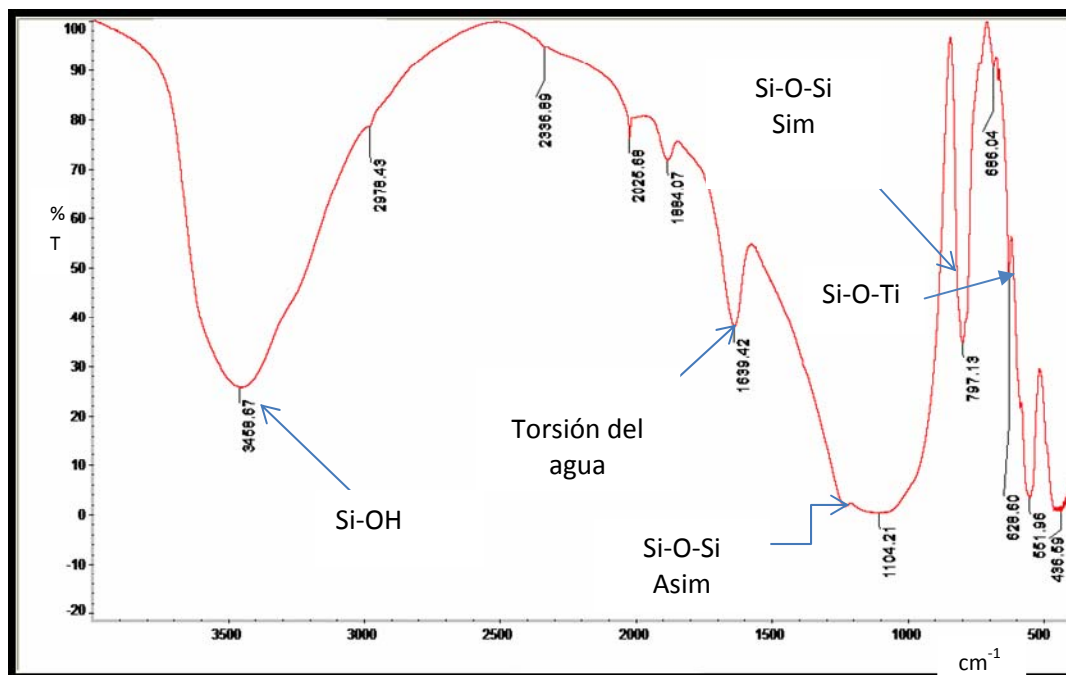


Figura 19. Espectro FTIR del material sintetizado con TPAOH, en relación en mol Si/Ti=40

En las Figuras 20 y 21 se reportan los espectros FTIR obtenidos para las muestra de titaniosilicatos preparadas con tripropilamina, en relación en mol Si/Ti=20 y 40, respectivamente. Se evidenció en ellos mucha similitud a simple vista. Seguidamente, se analiza primero el espectro de la Figura 20, se observó unas señales a 3442 y 963 cm^{-1} , correspondientes al estiramiento de enlaces Si-O-H, también llamados modos de deformación de los grupos silanoles. Se evidenció una banda de absorción a 1636 cm^{-1} correspondiente a la reflexión del enlace simétrico y antisimétrico de los enlaces Si-O-Si. La presencia de especies silicatos se evidenció con una fuerte señal a 1104 cm^{-1} . Bajo este mismo criterio se analizó el espectro reportado para el material preparado con la relación en mol Si/Ti=40, básicamente presentaron las mismas señales.

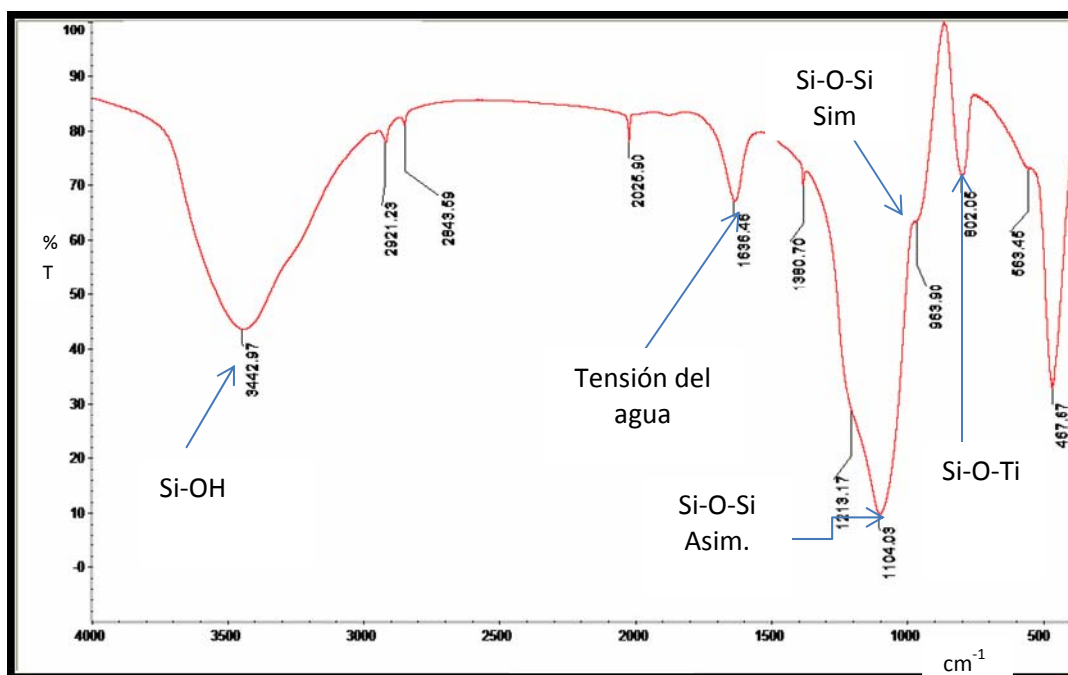


Figura 20. Espectro FTIR del material sintetizado con tripropilamina, en relación en mol Si/Ti=20

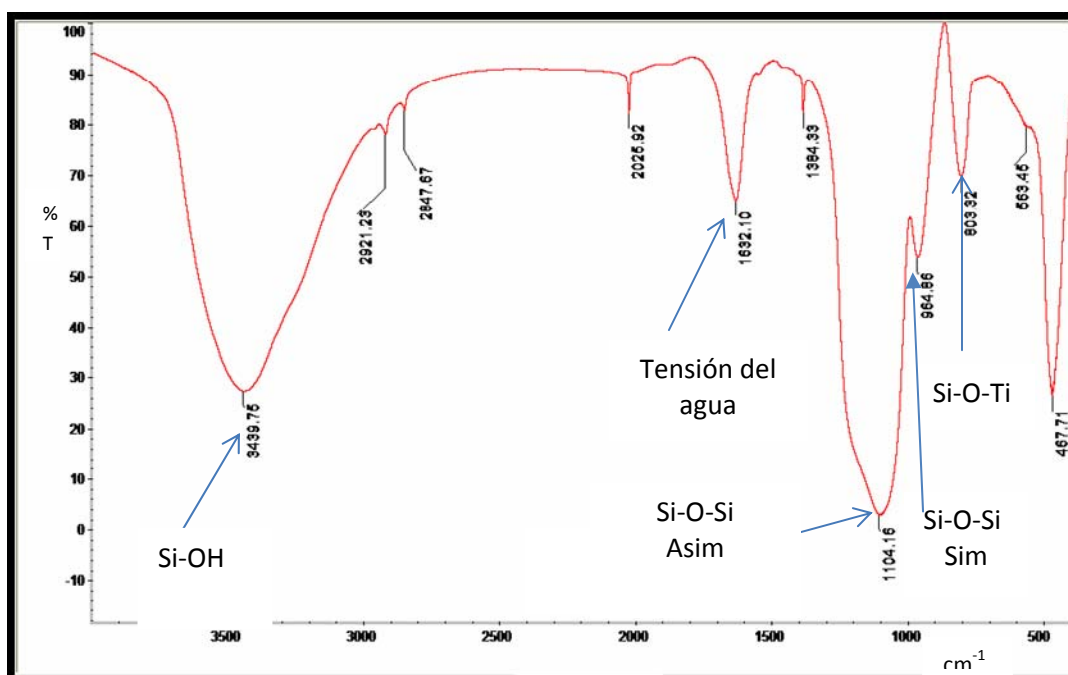


Figura 21. Espectro FTIR del material sintetizado con tripropilamina, en relación en mol Si/Ti=40.

En las Figuras 18 y 19, se puede distinguir, que con el aumento gradual de la cantidad de titanio incorporada al gel de la síntesis, las bandas características a la estructura silícea y formación de enlaces Si-OH-Al ubicadas aproximadamente a 644 cm^{-1} van aumentando. Por lo que se puede observar que la muestra sintetizada con relación en mol Si/Ti=20 exhibe una banda más pronunciada en la región antes mencionada que el material en relación en mol Si/Ti=40.

En cuanto a las bandas correspondientes a los enlaces Si-O-Si simétrico y Si-O-Si asimétrico también disminuyen con la incorporación de titanio, ya que ocurre una redistribución de la estructura, es decir, la red silicea se destruye para dar paso a la formación de la estructura Si-O-Ti.

Medida de área superficial por el método de Langmuir:

La Tabla 3, presenta las áreas superficiales de los titaniosilicatos microporosos preparados con agente director de síntesis hidróxido de tetrapropilamonio y con tripropilamina con diferentes relaciones en mol Si/Ti, en donde se pudo apreciar que las áreas de los materiales fueron disminuyendo a medida que aumentó la cantidad de Ti en los mismos. En Si/Ti= 40, el área fue mayor porque contenía 1 ml de la fuente de Ti, por su parte en Si/Ti= 20 el área fue menor porque contenía 2 ml de isopropóxido de titanio. Los resultados obtenidos se atribuyen al colapso parcial de la estructura microporosa de los materiales, que a medida que esta aumentó, disminuyó el área de los catalizadores, por aumento de la masa. El enlace Ti-O al ser más largo produjo distorsión en la estructura y por consiguiente un mayor colapso en los mismos.

Tabla 3. Áreas superficiales de los materiales preparados (m^2/g) usando TPAOH.

Material	Áreas superficiales (m^2/g)
Si/Ti 40 (TPA ⁺)	398
Si/Ti 20 (TPA ⁺)	365
Si/Ti 40 (TPA)	382
Si/Ti 20 (TPA)	360

Emisión de dispersión de rayos X (EDX):

Esta técnica se utilizó para cuantificar la cantidad de Si, O y Ti presente en los titaniosilicatos. Como se puede apreciar en la Tabla 4, se muestran los porcentajes de cada elemento presente en los materiales sintetizados con agente director de síntesis hidróxido de tetrapropilamonio y tripropilamina, mismos porcentajes que permiten obtener las relaciones molares de los titaniosilicatos que muestran cantidades experimentales aproximadas al valor teórico para el caso de los materiales en los que se empleó el agente estructurante TPAOH, como se evidencia en la Tabla 5. También se pudo determinar las relaciones en mol para los materiales preparados con tripropilamina pero en comparación con las relaciones teóricas estos difieren más de lo esperado.

Tabla 4. Análisis químico (% atómico) de los materiales preparados con agente director de síntesis hidróxido de tetrapropilamonio y tripropilamina.

Material	%Si	%O	%Ti
Si/Ti =40 (TPAOH)	33,17	65,32	1,51
Si/Ti =20 (TPAOH)	32,01	64,88	3,11
Si/Ti = 40 (TPA)	68,40	25,24	6,36
Si/Ti =20 (TPA)	58,03	20,70	21,27

Tabla 5. Relaciones molares experimentales y teóricas de los titaniosilicatos preparados con hidróxido de tetrapropilamonio y tripropilamina.

Material	Si/Ti teórico	Si/Ti experimental
Si/Ti = 40 (TPAOH)	40	37,46
Si/Ti = 20 (TPAOH)	20	17,55
Si/Ti = 40 (TPA)	40	18,34
Si/Ti =20 (TPA)	20	4,65

El cálculo de las relaciones molares experimentales de los materiales titaniosilicatos preparados se pudo realizar de modo sencillo mediante la siguiente fórmula:

$$\frac{Si}{Ti} = \frac{\frac{\%Si}{MSi}}{\frac{\%Ti}{MTi}}$$

Donde:

%Si: porcentaje de silicio en la muestra

MSi: masa molar teórica de silicio

%Ti: porcentaje de titanio en la muestra

MTi: masa molar teórica de titanio

Como se puede apreciar en la tabla 5, las relaciones molares de los titaniosilicatos microporosos muestran cantidades experimentales aproximadas al valor teórico, para el caso de los materiales sintetizados con TPAOH. Para el caso de los materiales preparados con tripropilamina la discrepancia de los valores esperados pudo ser producto de que existió pérdida de titanio en el lavado durante el proceso de síntesis.

Microscopia electrónica de barrido (MEB):

A continuación se muestran las micrografías tomadas con el microscopio electrónico de barrido, a las muestras de titaniosilicatos microporosos, obtenidas a un aumento de 15 kV. La Figura 22 muestra la micrografía del material microporoso sintetizado con TPAOH con la mayor cantidad de titanio, en esta se pueden observar, o identificar, cristales semejantes a los de las estructuras MFI. La morfología característica de los catalizadores se puede apreciar en la figuras, a pesar de que la cristalización se realizó en un autoclave se observó una distribución de tamaño de partícula bastante homogénea aunque no se realizó un histograma de distribución. La Figura 23 refleja las micrografías de los materiales sintetizados con TPAOH con relación en mol Si/Ti = 40, en ellas se observan formas de nubes, las cuales podrían ser ricas en titanio lo que podría

indicar una gran incorporación de titanio en el proceso de formación del material, lo que sugiere la heterogeneidad de estos materiales.

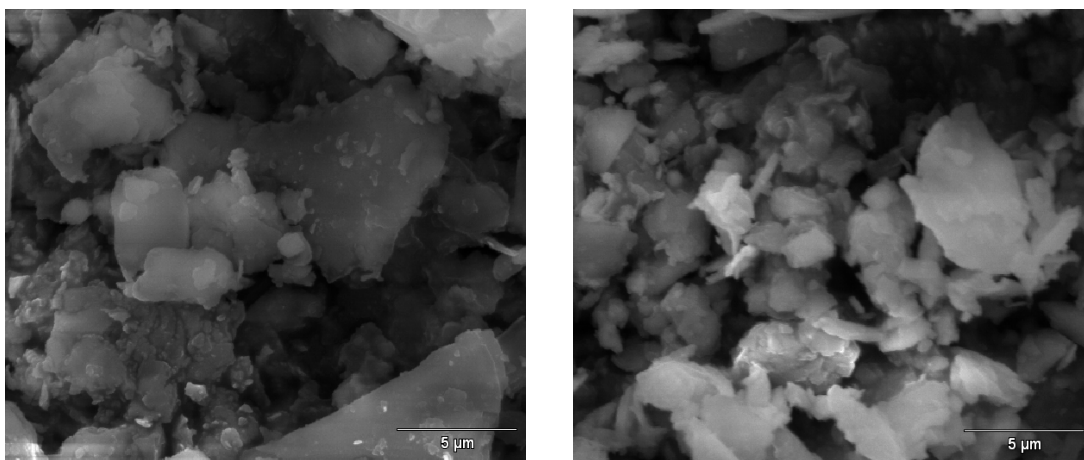


Figura 22. Micrografías de barrido del material Si/Ti=20 sintetizado con TPAOH como agente director de síntesis.

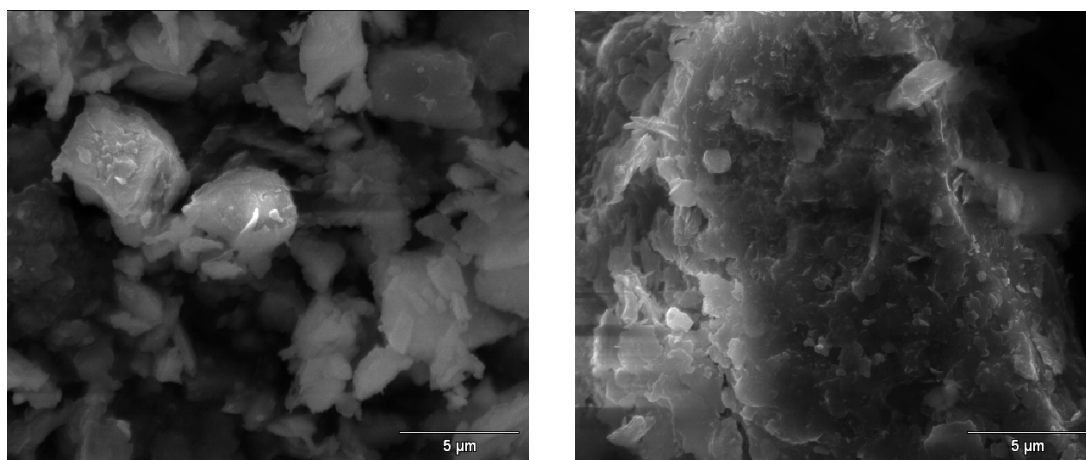


Figura 23. Micrografías de barrido del material Si/Ti=40 sintetizado con TPAOH como agente director de síntesis.

En las micrografías de las Figura 24, se observa que los materiales sintetizados con relación en mol Si/Ti = 20 con tripropilamina, tienen tamaño y forma regular. Por su parte, en la Figura 25 se aprecian zonas claras donde se visualizan un gran conglomerado de partículas de pequeño tamaño que semejan una especie de esponja.

También se pueden observar una serie de agregados de partículas cúbicas e irregulares, con partículas muy pequeñas, lo cual puede deberse a la hidratación de las partículas del material sintetizado al entrar en contacto con soluciones acuosa, lo que conlleva a una aglomeración que cambia el tamaño de las partículas.

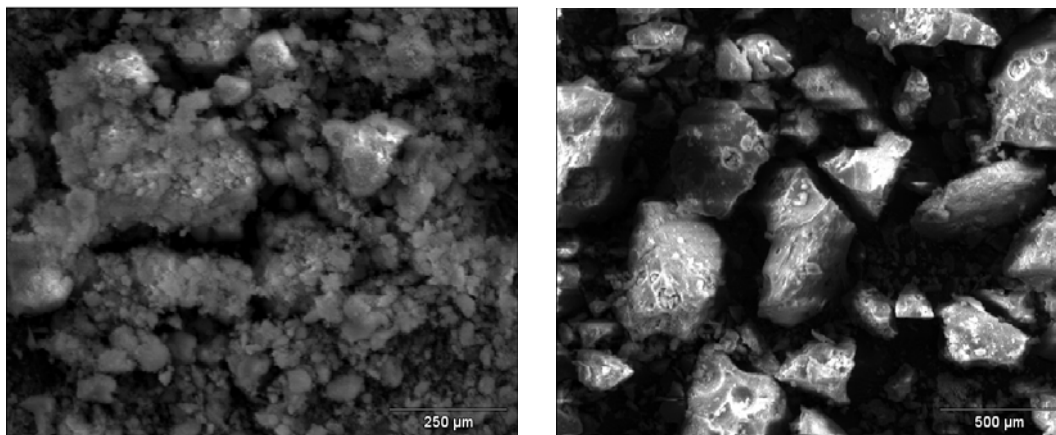


Figura 24. Micrografías de barrido del material Si/Ti=20 sintetizado con tripropilamina como agente director de síntesis.

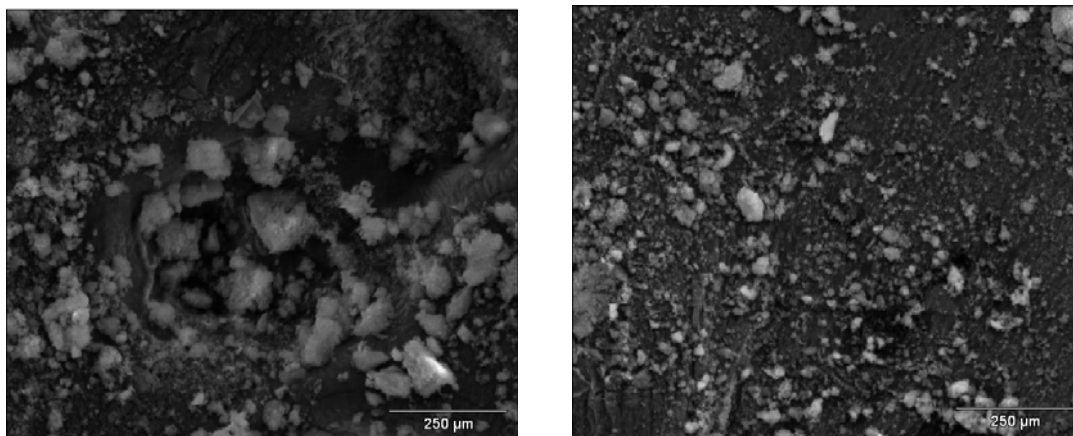


Figura 25. Micrografías de barrido del material Si/Ti=40 sintetizado con tripropilamina como agente director de síntesis.

Medida de la actividad catalítica de los materiales titaniosilicatos microporosos:

Para evaluar la actividad catalítica de los catalizadores estudiados, se llevó a cabo la oxidación del ciclohexeno, desarrollando la siguiente reacción:

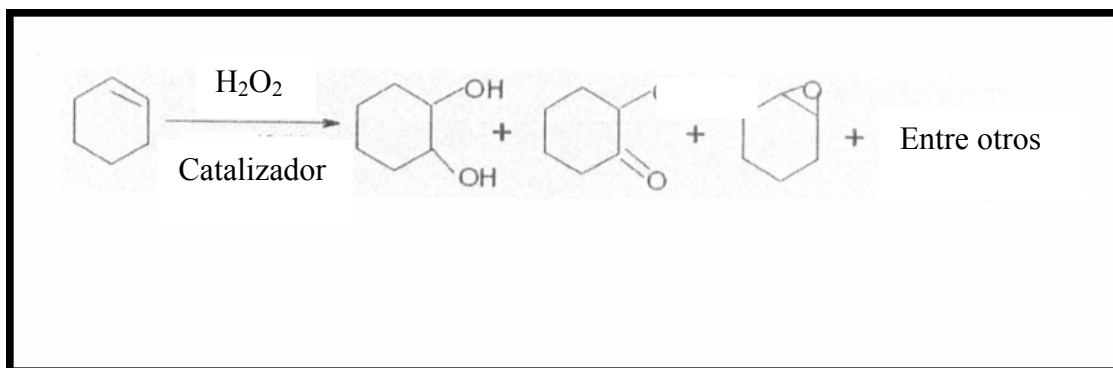


Figura 26. Productos obtenidos en la oxidación del ciclohexeno.

En la reacción de oxidación del ciclohexeno, se esperaba la formación de dioles o epóxidos, así como una cantidad considerable de otros productos, lo cual es característico de este tipo de síntesis, es de destacar que estos no pudieron ser identificados, por lo que no se pudo realizar un análisis por acoplamiento en masa. Sin embargo, la formación de estos productos se va a apreciar con detalle a través de las técnicas de espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier y cromatografía de gases.

Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier:

En los espectros obtenidos aparecen las bandas correspondientes a los grupos funcionales presentes en los productos formados en la oxidación del ciclohexeno. La Figura 27 muestra el espectro FTIR resultante de la reacción de oxidación del ciclohexeno con la muestra de titaniosilicato Si/Ti= 20 preparada con TPAOH, los otros espectros presentaron las mismas bandas de absorción por lo que se muestra en esta

sección una representación de los mismos (para ver los otros espectros, citar apéndice). Además, también se puede observar en el apéndice un espectro IR teórico del ciclohexeno.

Es de destacar, que de acuerdo a las consultas bibliográficas relativas a la oxidación del ciclohexeno, se espera obtener la conversión de este en su correspondiente epóxido o dioles. En los espectros reportados se evidenciaron vibraciones propiamente características del grupo OH en la región de 3021-2860 cm^{-1} . La experiencia indica que experimentalmente los espectros rara vez son perfectos. Las muestras en ocasiones contienen trazas de agua, propiciando absorciones débiles en la región OH (3500-2500 cm^{-1}). Se observó otra banda a 1654 cm^{-1} correspondiente al enlace C=O, misma unión que tiene un momento dipolar grande, dando lugar generalmente, a absorciones de tensión intensas en el infrarrojo. Los grupos carbonilos presentan absorciones a frecuencias de 1700 cm^{-1} , aproximadamente. La frecuencia exacta vendrá determinada dependiendo del grupo funcional específico y del resto de la molécula. Por las razones expuestas anteriormente, la espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier es el mejor método para destacar e identificar el tipo de grupo carbonilo en un compuesto desconocido. Muchos compuestos se oxidan en el aire, por lo tanto en ocasiones se generan absorciones débiles C=O, debido a impurezas que provienen de la oxidación. En consonancia con estas bandas observadas, entre los probables productos principales obtenidos, se encuentran la α -hidroxiciclocetona y el ciclohexenodiol. Se obtuvo una cantidad considerable de productos, por lo tanto, se puede esperar que se hayan formado los productos que se esperaban para este tipo de reacción.

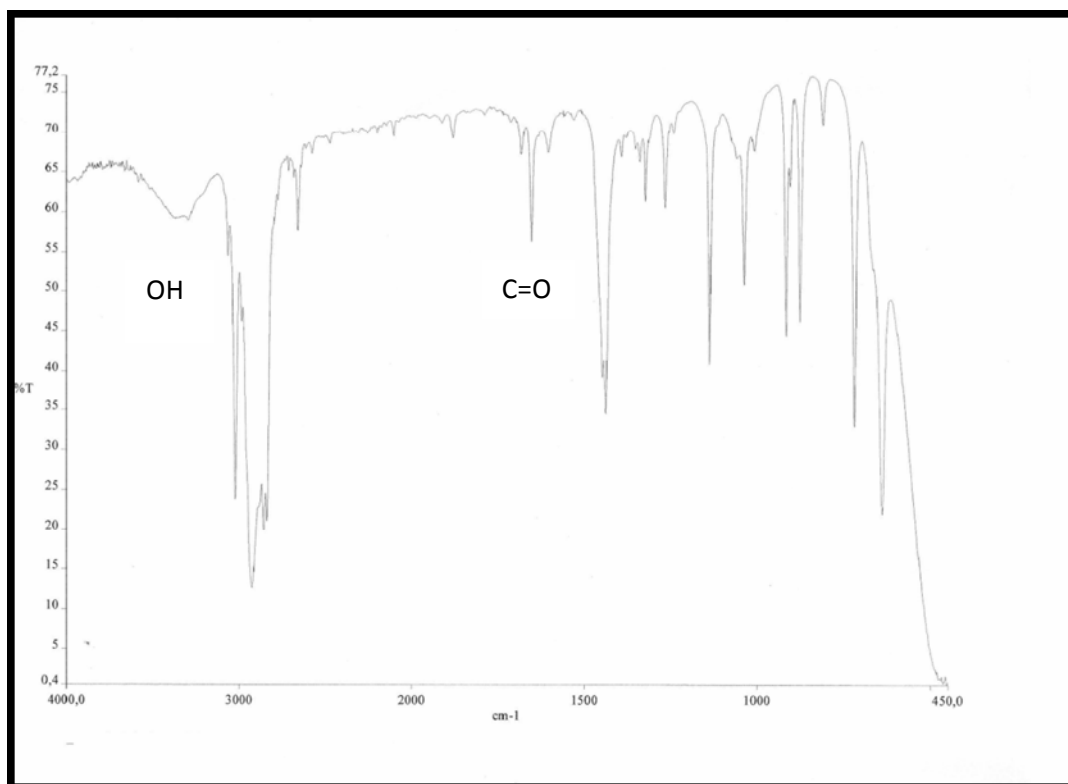


Figura 27. Espectro FTIR resultante de la reacción de oxidación del ciclohexeno con la muestra de titaniosilicato Si/Ti= 20 preparada con TPAOH.

Cromatografía de gases (CG):

Los cromatogramas que se presentan a continuación fueron corridos durante un tiempo de 10 minutos, con inyecciones de 0,25 μl de la muestra. La Figura A5 del apéndice muestra el cromatograma correspondiente al ciclohexeno. La Figura 28 muestra los productos obtenidos de la reacción de oxidación del ciclohexeno, donde se usó el catalizador con relación en mol Si/Ti = 20 preparado con TPAOH, por su parte en los apéndices A6, A7 y A8 pueden observarse los cromatogramas del resto de los materiales, evidentemente está en cada uno de ellos el pico correspondiente al ciclohexeno, sin embargo hay picos de otros compuestos, siendo típico de una reacción de oxidación la formación de varios compuestos.

Básicamente los cromatogramas se parecen mucho entre sí a simple vista, y en todos los tiempos de retención para el ciclohexeno estuvo entre 2,484 a 2,546 min. Por su parte, el T_R del ciclohexeno puro fue de 2,52 min, por lo tanto fueron valores muy aceptables. Los materiales preparados con TPAOH en sus diferentes relaciones molares 20 y 40 mostraron mucha similitud entre sí. Por su parte, los cromatogramas de los materiales preparados con tripropilamonio en sus relaciones en mol 20 y 40 presentaron algunas diferencias luego de los 3 min. En general los 4 cromatogramas presentaron picos muy similares hasta los 3 min aproximadamente. De acuerdo con los resultados obtenidos, se puede confirmar que todos los materiales efectivamente son capaces de llevar a cabo la reacción de oxidación con el ciclohexeno, siendo así activos, no obstante; no son selectivos, debido a que se formó más de un producto.

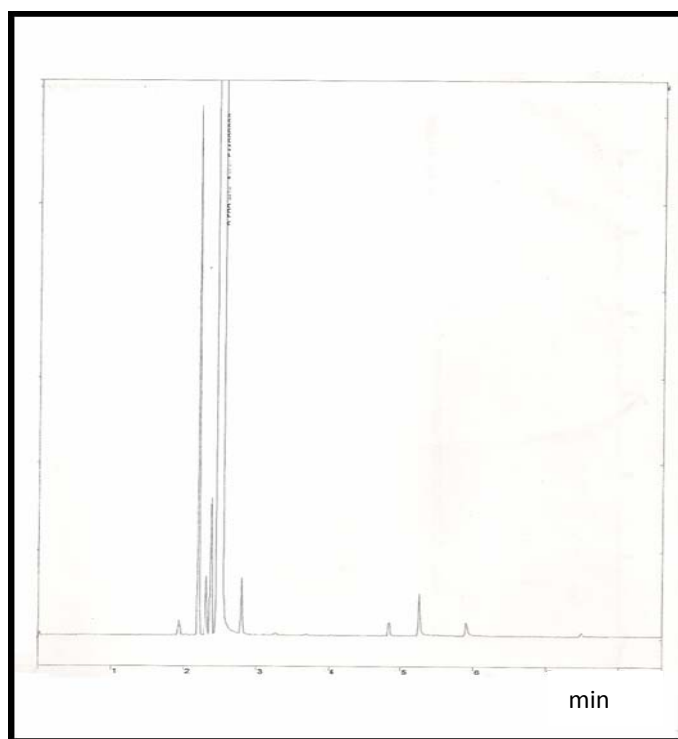


Figura 28. Cromatograma de gases de la oxidación del ciclohexeno con titaniosilicato Si/Ti = 20 con TPAOH.

De acuerdo con los resultados presentados en la Tabla 6, se puede asegurar que estos materiales son capaces de llevar a cabo la reacción de oxidación del ciclohexeno, pero no son selectivos, debido a que se formó más de un producto. Estos resultados se refuerzan con los obtenidos con espectroscopia infrarrojo con transformada de Fourier.

Tabla 6. Porcentajes de conversión del ciclohexeno.

Material	% de conversión
Si/Ti=20 TPA ⁺	58,76
Si/Ti=40 TPA ⁺	69,56
Si/Ti=20 TPA	88,29
Si/Ti=40 TPA	7,79

CONCLUSIONES

Se sintetizaron materiales microporosos del tipo titaniosilicato empleando TPAOH y TPA como agentes directores de síntesis en relación en mol Si/Ti = 20 y 40.

Los análisis de difracción de rayos X arrojaron patrones de difracción para los materiales microporosos característicos de estructuras del tipo MFI. Al aumentar la cantidad de Ti en las estructuras las reflexiones se hacen menos intensas.

Los materiales preparados con TPAOH y TPA presentaron áreas superficiales superiores a 300 m²/g.

Por emisión de dispersión de rayos X (EDX) se observó que la composición de los materiales fue semejante a las esperadas para el caso de los materiales sintetizados con TPAOH, no siendo así para los materiales preparados con TPA.

Por espectroscopía infrarroja se confirmó la presencia de las bandas características de los materiales sintetizados.

A través de todas las técnicas fisicoquímicas aplicadas a los catalizadores que fueron objeto de estudio, se pudo evidenciar que el titanio estaba presente en la estructura de los materiales y además presentaron las características de estos materiales microporosos.

Los materiales sintetizados resultaron ser activos en la oxidación del ciclohexeno pero no selectivos para esta reacción.

BIBLIOGRAFÍA

1. Ball, D. 2004. Fisicoquímica. Internacional Thomson Editores, S. A. México.
2. Maron S. y Prutton C. 2003. Fundamentos de fisicoquímica. Editorial Limusa. México.
3. Zeolita un adsorbente versátil de contaminantes del aire. 1999. Preparado por Clean Air Technology Center (MD-12) Information Transfer and Program Integration Division Office of Air Quality Planning and Standards U.S. Environmental Protection Agency Research Triangle Park, North Carolina.
4. Newsman, J. 1986. Zeolite Cage Structure. *Science*, 231: 1093-1099.
5. Núñez, Y. 2009. Estudio de una zeolita natural del tipo clinoptilolita activada y no activada y su actividad en la deshidratación de alcoholes. Trabajo de grado. Departamento de química, Universidad de Oriente, Cumaná.
6. Olguín, M. 2000. Zeolitas características y propiedades. Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Depto. de Química. México.
7. Corma, A.; Sheldon R. y Bekkum, H. 2001. Fine chemicals through heterogeneous catalysis. Wiley-VCH Weinheim.
8. Calero, S.; Smit, B. y Krishna, R. 2001. Configurational entropy effects during sorption of hexane isomers in Silicalite, *J. Catal.*, 202, 395-401.
9. Kärger, J. y Ruthven, D. 1992. Diffusion in zeolites and other microporous solids. Wiley, New York.
10. Hoering, T. y Freeman, C. 1984. Shape-Selective Sorption of Monomethylalkanes by Silicalite, a Zeolitic Form of Silica. *J. Chromatogr.*, 316, 333-341
11. Uguina, M.; Ovejero, G.; Van, R.; Serrano, D. y Camacho, M. 1994. Synthesis of titanium Silicalite-1 from an SiO₂-TiO₂ cogel using a wetness impregnation method, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 13: 27-28.
12. Weitkamp, J.; Ernst, S.; Roland, E. y Thiele, G. 1997. The modified hydrophobicity index as a novel method for characterizing the surface properties of titanium Silicalites, en H. Chon, S.-K y Y. S. Uh (eds.), *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier. *Amsterdam*, 105: 763-770.
13. Taramasso, M.; Perego, G. y Notari, B. 1982. Preparation of porous crystalline synthetic material comprised of silicon and titanium oxides. Patente US 4,410,501.
14. Notari, B. 1987. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 37: 413.
15. Jacobs, P. 1992. Selective Oxidations in Petrochemistry. *Goslar*: 171.
16. Millini, R.; Massara, M.; Perego, G. y Bellussi, G. 1992. *Catal.*, 137: 497.
17. Crocker, M.; Emeis, K. y Herold, R. 1996. *Catal. A*, 110.
18. Boccuti, M.; Rao, K.; Zecchina, A.; Leofanti, G. y Petrini, G. 1988. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 48: 133.
19. Cambor, M.; Corma, A. y Pérez, J. 1993. *Chem. Commun.*, 6: 557.
20. Smirno, K. y Van de Graaf, B. 1996. *Microp. Mater.*, 7: 133.
21. Sinclair, P. y Catlow, C. 1997. *Chem. Commun.*, 19: 1881.
22. Greenwood, N. y Earnshaw, A. 1994. Chemistry of the Elements. Pergamon

Press, Oxford.

23. Corma, A.; Navarro, M. y Pérez, J. 1994. J. Synthesis of mesoporous vanadium silicate molecular sieve. *Chem. Soc., Chem. Commun* 2:147
24. Pei, S.; Zajac, G.; Kaduc, J.; Faber, J.; Boyanov, J.; Duck, D.; Fazzini, D.; Morrisson, T. y Yang, D. 1993. *Catal. Lett.*, 21:333.
25. Trong On, D.; Bittar, A.; Sayari, S.; Kaliaguine and Bonnevot, L. 1992. *Catal. Lett.* 16:85.
26. Jentys, A. y Catlow, C. 1993. *Catal. Lett.*, 22: 251.
27. Trong On, D.; Le Noc, L. y Bonnevot, L. 1996. *Chem. Commun.*, 3: 299.
28. Sinclair, P.; Sankar, G.; Catlow, Thomas, C. y Maschmeyer, T. 1997, *J. Phys. Chem. B*, 101: 4232.
29. Scarano, D.; Zecchina, A.; Bordiga, S.; Geobaldo, F.; Spoto, G.; Petrini, G.; Leofanti, G.; Pandovan, M. y Tozzola, G. 1993. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 8:4123.
30. Clerici, M. y Ingallina, P. 1993. *J. Catal.*, 140:71.
31. Bellussi, G. y Rigutto, M. 1994. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 85: 177.
32. Talsi, E. y Babushkin, D. 1996 *J. Mol. Catal. A*, 106:179.
33. Neurock, M. y Manzer, L. 1996. *Chem. Commun.*, 10:1133.
34. Huybrechts, D.; Vaesen, I.; Li, H. y Jacobs, P. 1991. *Catal. Lett.*, 8: 237.
35. Smith, W. 1998. Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales. Tercera edición. McGraw-Hill. Madrid.
36. Newsman, J. 1987. Chemistry of clay minerals. Newman, A (ed.), Longman Scientific and Technical mineralogical Society. London. 16: 463-480.
37. Caro, J.; Bulow, M.; Schimer, W. y otros. 1985. Microdynamics of methane, ethane and propane in zsm-5 type zeolites. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 81:2541-2550.
38. Favre, D.; Shaefer, D.; Auerbach, S. y Chmelka, B. 1998. Direct measurement of intercage hopping in strongly adsorbing guest-zeolite systems. *Physical Review Letters*, 81: 5852.
39. Barton, T.; Bull, L.; Klemperer, W.; Loy, D.; McEnaney, B.; Misono, M.; Monson, P.; Pez, G.; Scherer, G.; Vartuli, J. y Yanhir, O. 1999. Tailored porous materials. *Chemistry of Materials*, 11: 2633-2656.
40. Wang, W.; Li, L. y Xi, S. 1993. *Journal of Colloid and Interface Science*, 155: 369-373.
41. Díaz I.; Pérez J. y E. Sastre E. 1999. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 125: 53-60.
42. Pérez J.; Díaz I. y Agúndez J. 2005. *CR Chimie*, 8: 569-578.
43. Kleitz F; Schmidt W. y Schüth F. 2001. *Microporous and Mesoporous Materials*, 44-45: 95-109.
44. Arends, S. 2002. Recent developments in selective catalytic epoxidations with H₂O₂. *Topics in Catalysis* 19: 133.
45. Notari, B. 1993. Titanium Silicalites. *Catal. Today*, 18: 163.
46. Olson, D.; Kokotailo, G.; Lawton, S. y Meier, W. 1981. Crystal structure and structure-related properties of ZSM-5. *J. Phys. Chem*, 85: 2238.

47. Cundy, C. y Cox, P. 2005. The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors, intermediates and reaction mechanism. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 82: 1–78.
48. Perez, J.; Quijano, L.; Lahoz, R.; Mateo, E.; De la Fuente, J. y Coronas J. 2008. Síntesis de zeolitas (silicalita-1) sobre sustratos modificados mediante ablación láser. *Revista de la sociedad española de mineralogía. Mancla n° 9.*
49. Huybrechts, D. Buskens, P. y Jacobs P. 1992. *Catal.* 71: 129.
50. Gontier, S. y Tuel, A. 1996. *Zeolites*, 16: 184.
51. Sánchez, N. y Ortega, N. 2011. Nanoparticulas de titanio extra-reticulares en Silicalita-1. Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior S/N, Ciudad Universitaria. México D. F. México.
52. Prensa FONACIT. 2010. “Científicos venezolanos desarrollan nuevos materiales para mejorar procesos de refinación del crudo”. www.aporrea.org/tecn/n150446.html. (12/10/2011).
53. Giralдино, B. 2000. Síntesis de titanio silicate (TS-1). *Revista facultad de ingeniería*, 20: 73-78.
54. Skoog, D. y Leary, J. 2001. Principios de análisis instrumental. Quinta edición. McGRAW- HILL. Madrid.
55. Jenkis, R. y Snyder, R. 1996. Introduction of X-ray Powder Diffractometry. V. 138. J. Wiley and Sons, Inc. New York.
56. Brito, J. 1987. Caracterización de catalizadores a base de molibdeno mediante el estudio de su reproducibilidad. Tesis de Ph. Sc. Centro de química. IVIC. Los Teques- Venezuela.
57. Steinferld, J. 1989. Molecules and radiation: An introduction to modern molecular spectroscopy. Segunda edición. MIT Press. Londres.
58. Wade, Jr. L.G. 2004. Química Orgánica. Quinta edición. Pearson Prentice-Hall. Caracas.
59. Gregg, S y Sing, K. 1982. Adsorption, surface, área and porosity. Second edition. Academic Press. Londres.
60. Grágeda, M. y Montesinos, S. 2008. Aplicaciones de microscopia electronica de barrido (sem) y analisis de fractura de una aleación de Cu – 10 Al. Estudiantes del Programa de Doctorado en Ciencias de la Ingeniería, mención Ciencia de los Materiales, Facultad de ciencias físicas y matemáticas, Universidad de Chile.
61. Urbina, C. 1999. Microscopía electrónica: principios básicos, aplicaciones en catalizadores y absorbentes. Centro de Microscopía Electrónica. Facultad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela- Caracas.
62. Gontier, S y Tuel, A. 1996. Synthesis and charaterizacion of Ti-containing mesoporous silicas. *Chemistry Material*, 8:114.
63. Morillo, A. 2007. Síntesis y caracterización de titaniosilicatos mesoporosos del tipo MMS preparados por síntesis directa y post-síntesis. Trabajo de pregrado. Departamento de Química, Universidad de Oriente, Cumaná.

APÉNDICE

Lista de figuras

- A1. Espectro FTIR resultante de la reacción de oxidación del ciclohexeno con la muestra de titaniosilicato Si/Ti= 40 preparada con TPAOH.
- A2. Espectro FTIR resultante de la reacción de oxidación del ciclohexeno con la muestra de titaniosilicato Si/Ti= 20 preparada con tripropilamina.
- A3. Espectro FTIR resultante de la reacción de oxidación del ciclohexeno con la muestra de titaniosilicato Si/Ti= 40 preparada con tripropilamina.
- A4. Espectro IR teórico del ciclohexeno.
- A5. Cromatograma de gases correspondiente al ciclohexeno puro.
- A6. Cromatograma de gases de la oxidación del ciclohexeno con titaniosilicato Si/Ti = 40 con TPAOH.
- A7. Cromatograma de gases de la oxidación del ciclohexeno con titaniosilicato Si/Ti = 20 con tripropilamina.
- A8. Cromatograma de gases de la oxidación del ciclohexeno con titaniosilicato Si/Ti = 40 con tripropilamina.

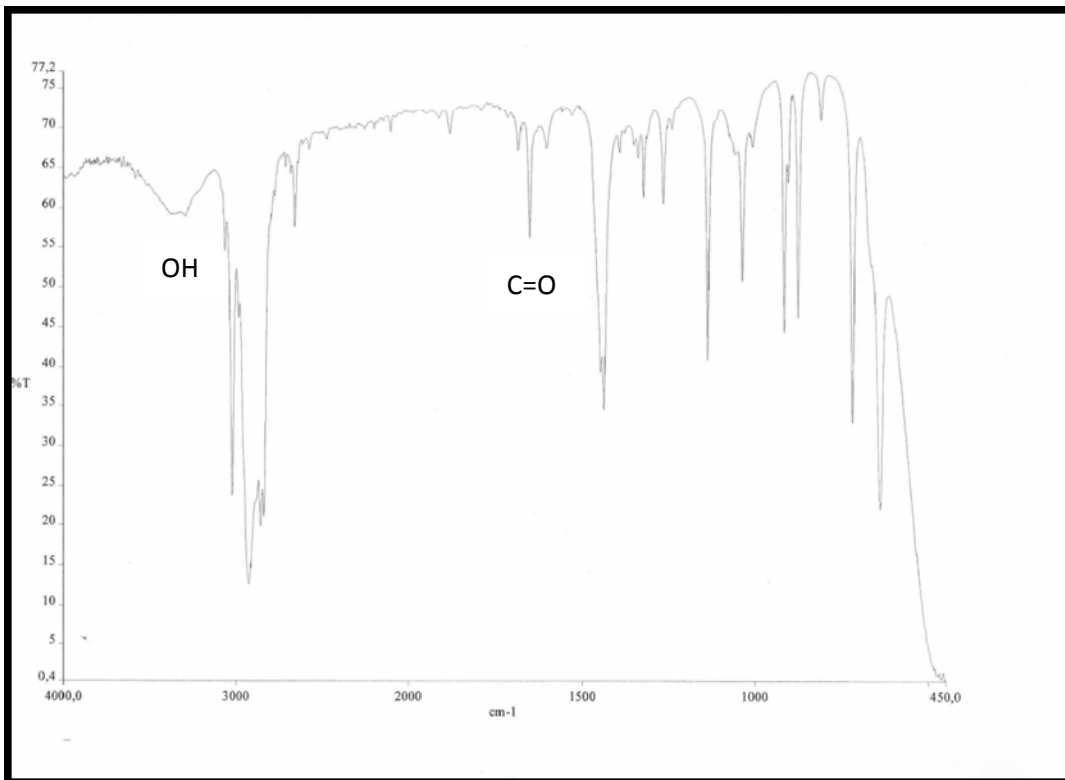


Fig
ura A1. Espectro FTIR resultante de la reacción de oxidación del ciclohexeno con la muestra de titaniosilicato Si/Ti= 40 preparada con TPAOH.

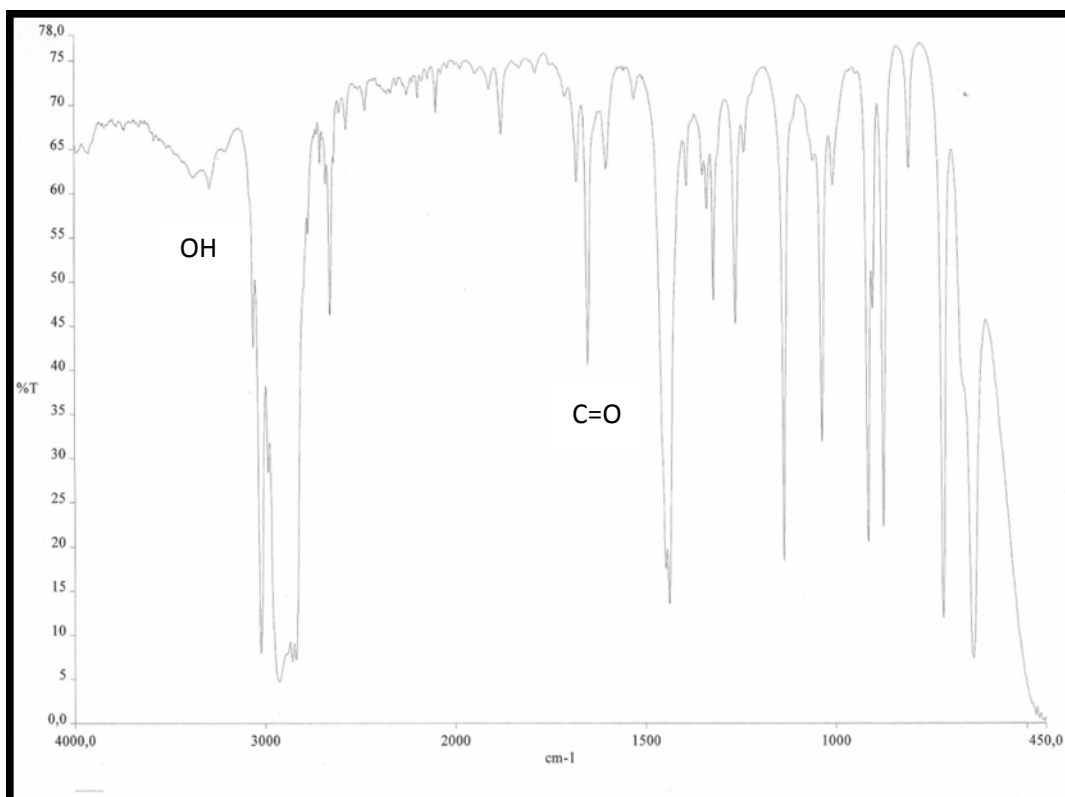


Figura A2. Espectro FTIR resultante de la reacción de oxidación del ciclohexeno con la muestra de titaniosilicato Si/Ti= 20 preparada con tripropilamina.

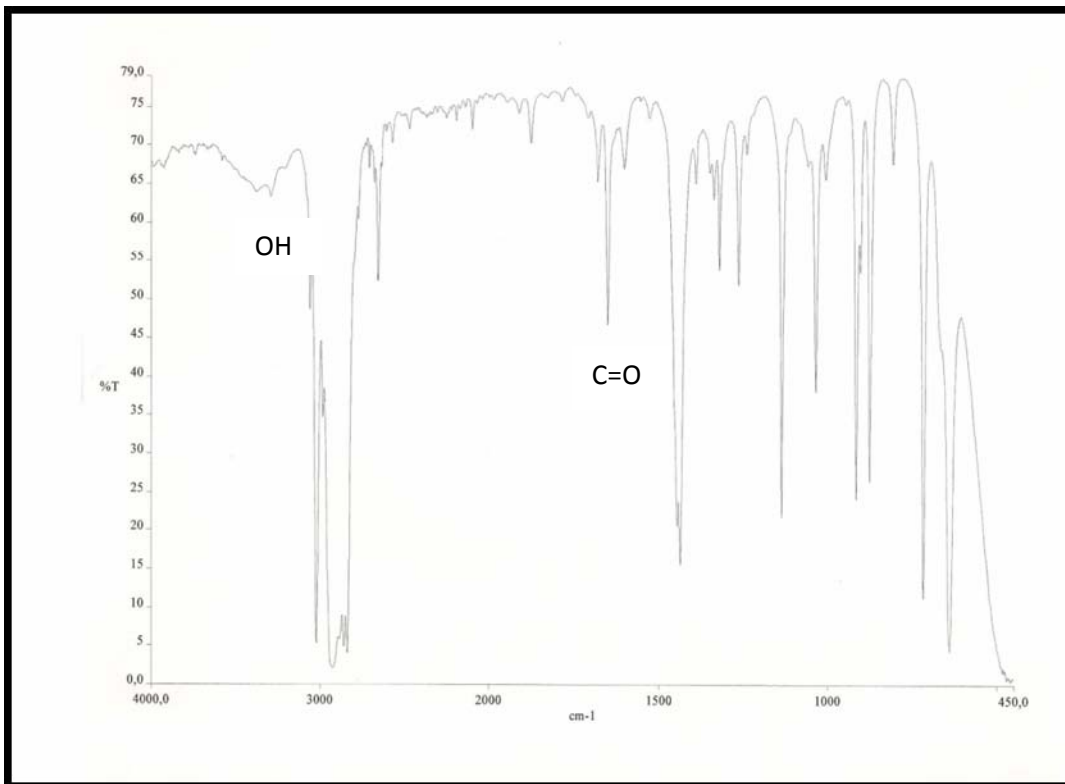


Fig
ura A3. Espectro FTIR resultante de la reacción de oxidación del ciclohexeno con la muestra de titaniosilicato Si/Ti= 40 preparada con tripropilamina.

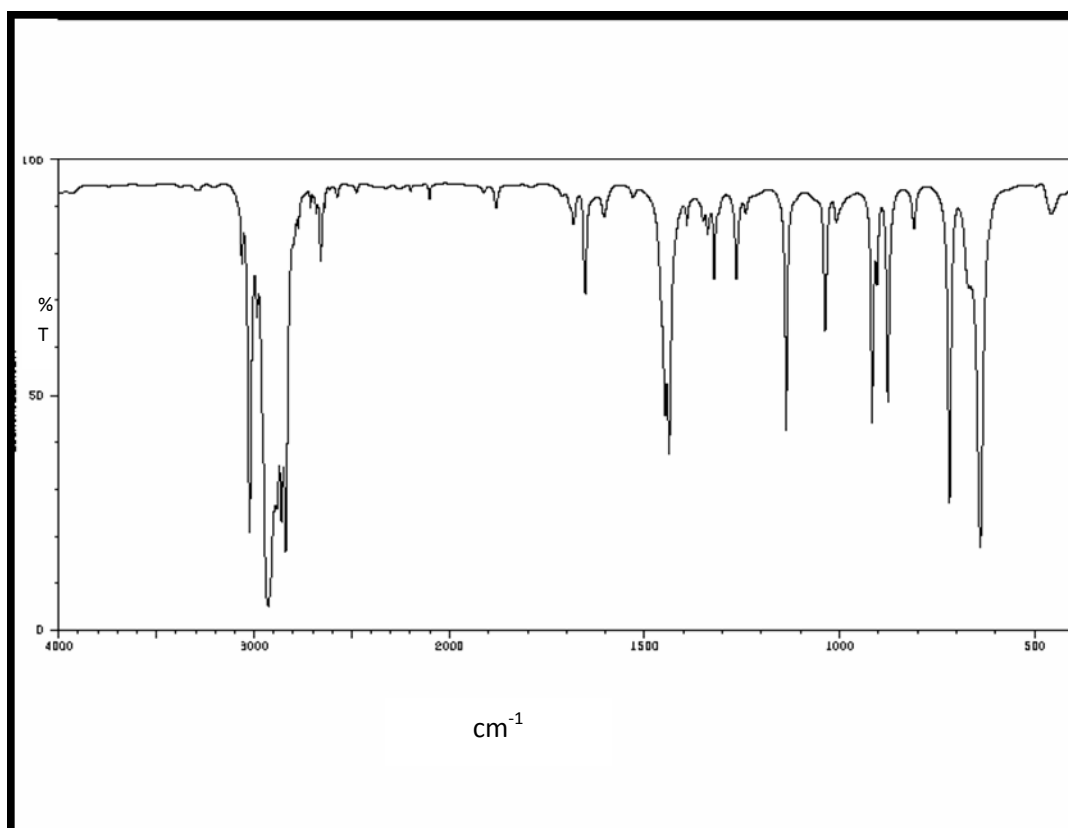


Figura A4. Espectro IR teórico del ciclohexeno.

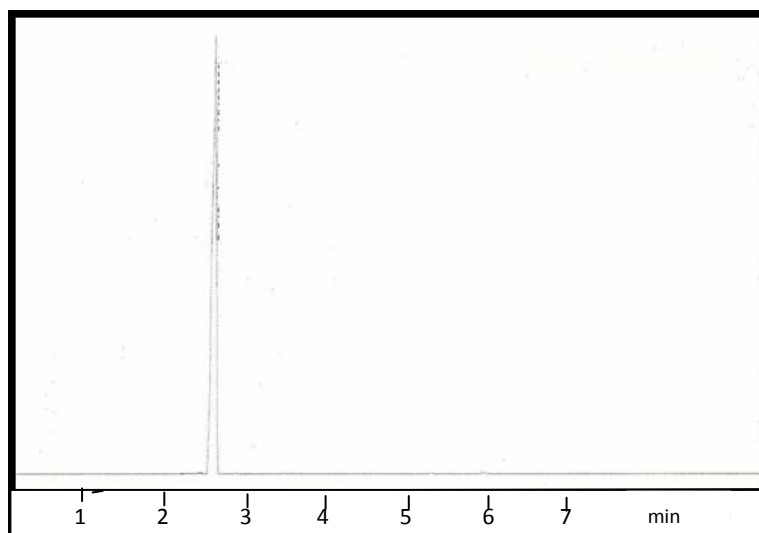


Figura A5. Cromatograma de gases correspondiente al ciclohexeno puro.

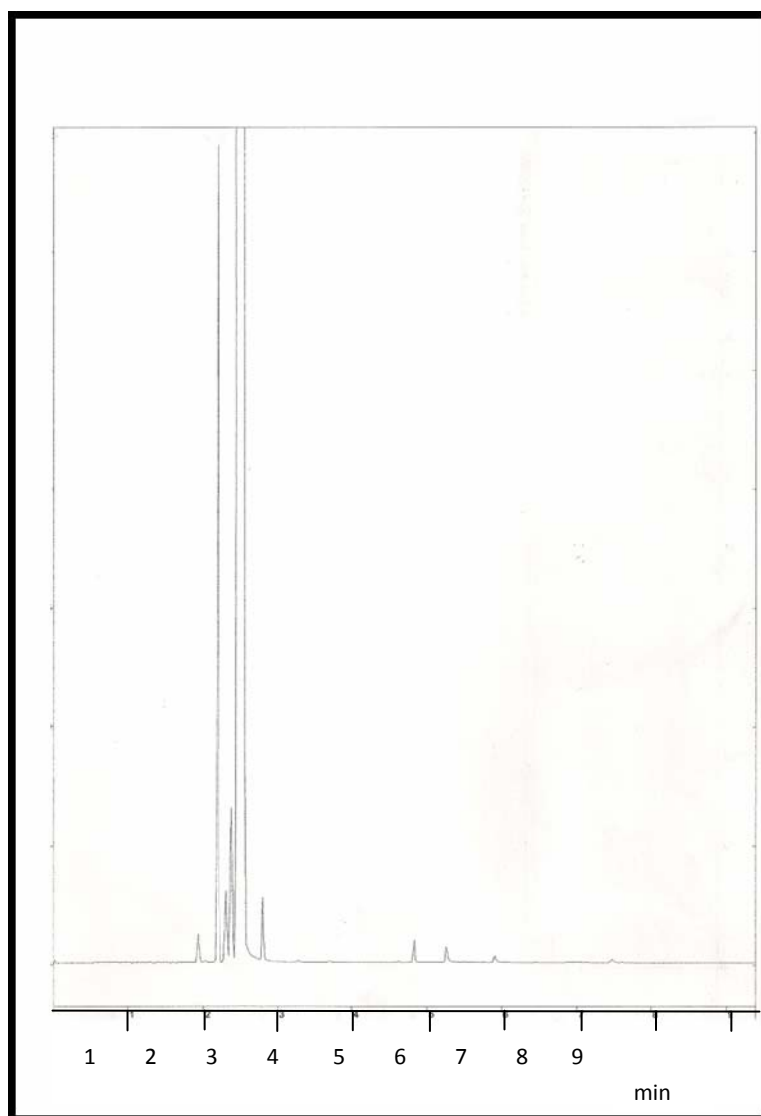


Figura A6. Cromatograma de gases de la oxidación del ciclohexeno con titaniosilicato Si/Ti = 40 con TPAOH.

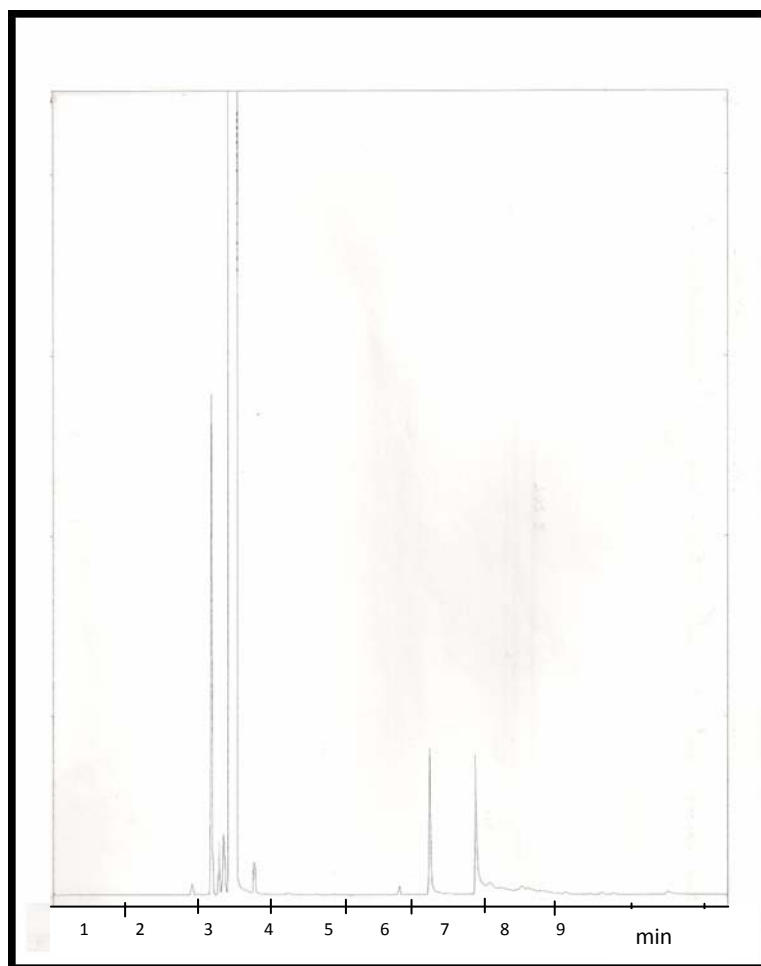


Figura A7. Cromatograma de gases de la oxidación del ciclohexeno con titaniosilicato Si/Ti = 20 con tripropilamina.

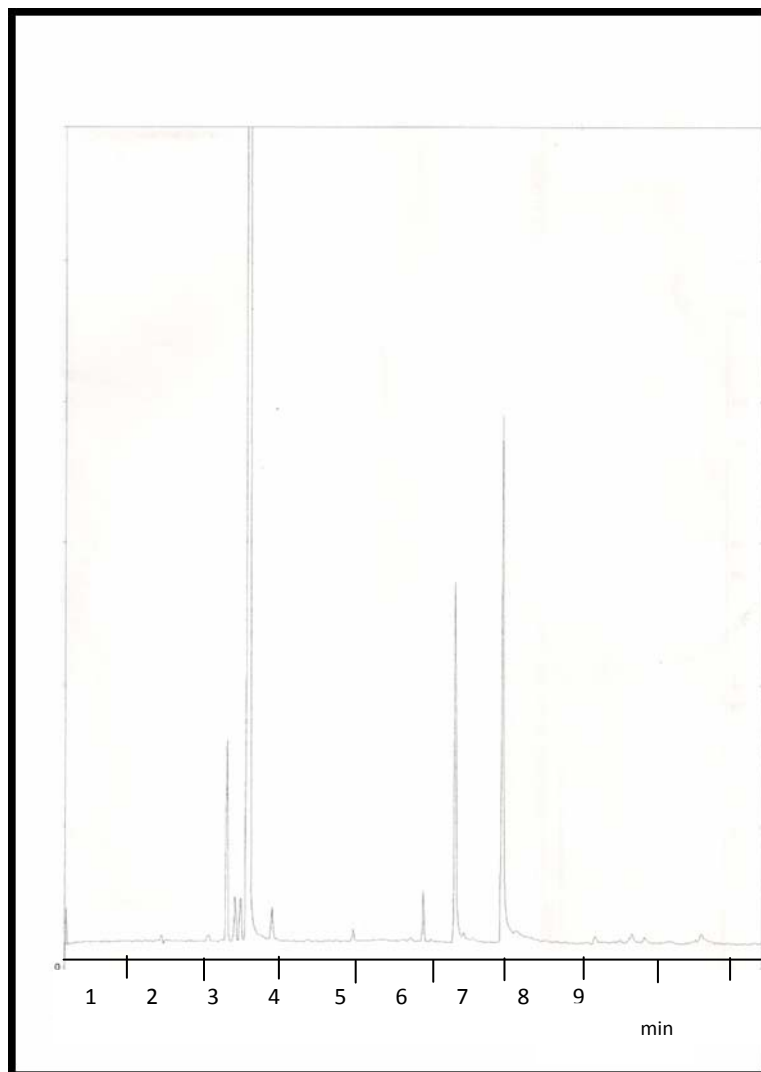


Figura A8. Cromatograma de gases de la oxidación del ciclohexeno con titaniosilicato Si/Ti = 40 con tripropilamina.

HOJA DE METADATOS

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 1/6

Título	EVALUACIÓN DE MATERIALES MICROPOROSOS DEL TIPO TITANIOSILICATOS Y SU ACTIVIDAD CATALÍTICA EN LA REACCIÓN DE OXIDACIÓN DEL CICLOHEXENO
Subtítulo	

Autor(es)

Apellidos y Nombres	Código CVLAC / e-mail	
Valdivia M. Vanessa	CVLAC	19346602
	e-mail	vanesaldivia@gmail.com
	e-mail	

Palabras o frases claves:

MATERIALES MICROPOROSOS
ZEOLITAS
TITANIOSILICATOS

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 2/6

Líneas y sublíneas de investigación:

Área	Subárea
Ciencias	Química

Resumen (abstract):

En el presente trabajo se estudiaron materiales microporosos del tipo titaniosilicatos, usando como agentes directores de síntesis hidróxido de tetrapropilamonio y tripropilamina, empleando relaciones en mol de Si/Ti 40 y 20. Posteriormente, se realizó la caracterización fisicoquímica de éstos para ofrecer información sobre las características estructurales, a través de técnicas tales como: difracción de rayos X, espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier, área superficial por el método de Langmuir, emisión de dispersión de rayos X y microscopia electrónica de barrido. Por difracción de rayos X se observaron patrones característicos de materiales del tipo MFI, y al aumentar la cantidad de Ti en las estructuras las reflexiones se hicieron menos intensas. Los análisis de FTIR mostraron bandas características de la estructura sílica, simétricas, asimétricas y bandas del silanol. La incorporación de titanio produjo una disminución en la intensidad de la reflexión y decrecimiento en el área superficial de los catalizadores. El análisis por EDX mostró relaciones Si/Ti cercanas a las esperadas, para el caso de los materiales sintetizados con TPAOH. Por MEB se corroboró la porosidad de los sólidos. Los materiales sintetizados resultaron ser activos en la oxidación del ciclohexeno, pero no selectivos para esta reacción.

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 3/6

Contribuidores:

Apellidos y Nombres	ROL / Código CVLAC / e-mail	
Dr. Bastardo Ernesto	ROL	C <input type="checkbox"/> A <input type="checkbox"/> AS <input checked="" type="checkbox"/> T <input type="checkbox"/> U <input type="checkbox"/> JU <input type="checkbox"/>
	CVLAC	10460755
	e-mail	ernestob@sucre.udo.edu.ve
	e-mail	
Dr. Velazco Euclides	ROL	C <input type="checkbox"/> A <input type="checkbox"/> AS <input type="checkbox"/> T <input type="checkbox"/> U <input type="checkbox"/> JU <input checked="" type="checkbox"/>
	CVLAC	9975901
	e-mail	evlazco@udo.edu.ve
	e-mail	
Dr. Márquez Edgar	ROL	C <input type="checkbox"/> A <input type="checkbox"/> AS <input type="checkbox"/> T <input type="checkbox"/> U <input type="checkbox"/> JU <input checked="" type="checkbox"/>
	CVLAC	14064155
	e-mail	eamarquez@udo.edu.ve
	e-mail	

Fecha de discusión y aprobación:

Año Mes Día

2012	06	01
------	----	----

Lenguaje: SPA

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 4/6

Archivo(s):

Nombre de archivo	Tipo MIME
Tesis-saldiviav.DOC	Application/word

Alcance:

Espacial: NACIONAL (Opcional)

Temporal: TEMPORAL (Opcional)

Título o Grado asociado con el trabajo: Licenciada en Química

Nivel Asociado con el Trabajo: Licenciada

Área de Estudio: Química

Institución(es) que garantiza(n) el Título o grado: Universidad de Oriente

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 5/6



UNIVERSIDAD DE ORIENTE
CONSEJO UNIVERSITARIO
RECTORADO

CUN°0975

Cumaná, 04 AGO 2009


Ciudadano
Prof. JESÚS MARTÍNEZ YÉPEZ
Vicerrector Académico
Universidad de Oriente
Su Despacho


Estimado Profesor Martínez:

Cumplo en notificarle que el Consejo Universitario, en Reunión Ordinaria celebrada en Centro de Convenciones de Cantaura, los días 28 y 29 de julio de 2009, conoció el punto de agenda **"SOLICITUD DE AUTORIZACIÓN PARA PUBLICAR TODA LA PRODUCCIÓN INTELECTUAL DE LA UNIVERSIDAD DE ORIENTE EN EL REPOSITORIO INSTITUCIONAL DE LA UDO, SEGÚN VRAC N° 696/2009"**.

Leído el oficio SIBI – 139/2009 de fecha 09-07-2009, suscrita por el Dr. Abul K. Bashirullah, Director de Bibliotecas, este Cuerpo Colegiado decidió, por unanimidad, autorizar la publicación de toda la producción intelectual de la Universidad de Oriente en el Repositorio en cuestión.

Comunicación que hago a usted a los fines consiguientes.

UNIVERSIDAD DE ORIENTE SISTEMA DE BIBLIOTECA	Cordialmente,
RECIBIDO POR <i>Martínez</i>	
FECHA 05/8/09 HORA 5:30	JUAN A. BOLANOS CUELLO Secretario



C.C.: Rectora, Vicerrectora Administrativa, Decanos de los Núcleos, Coordinador General de Administración, Director de Personal, Dirección de Finanzas, Dirección de Presupuesto, Contraloría Interna, Consultoría Jurídica, Director de Bibliotecas, Dirección de Publicaciones, Dirección de Computación, Coordinación de Teleinformática, Coordinación General de Postgrado.

JABC/YGC/maruja

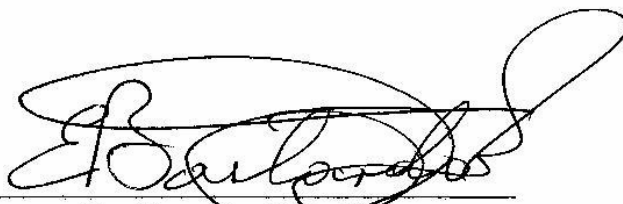
Apartado Correos 094 / Telf: 4008042 - 4008044 / 8008045 Telefax: 4008043 / Cumaná - Venezuela

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso- 6/6

Artículo 41 del REGLAMENTO DE TRABAJO DE PREGRADO (vigente a partir del II Semestre 2009, según comunicación CU-034-2009) : “los Trabajos de Grado son de la exclusiva propiedad de la Universidad de Oriente, y sólo podrán ser utilizados para otros fines con el consentimiento del Consejo de Núcleo respectivo, quien deberá participarlo previamente al Consejo Universitario para su autorización”.



Saldivia M. Vanessa
Autora



Dr. Ernesto Bastardo
Asesor