



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

SINTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE TAMICES MOLECULARES AIPO Y
MeAPOs (Me = Co, Ni, Cu, Zn) Y EVALUACION DE SU USO EN LA CATÁLISIS
ÁCIDA
(Modalidad: Tesis de grado)

GABRIELA JOSÉ SALAZAR ALCÁNTARA

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

CUMANÁ, 2012

SINTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE TAMICES MOLECULARES AIPO Y
MeAPOs (Me = Co, Ni, Cu, Zn) Y EVALUACION DE SU USO EN LA CATÁLISIS
ÁCIDA

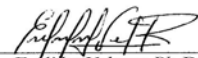
APROBADO POR:

SINTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE TAMICES MOLECULARES AIPO Y
MeAPOs (Me = Co, Ni, Cu, Zn) Y EVALUACION DE SU USO EN LA CATÁLISIS
ÁCIDA


APROBADO POR:



Ernesto Bastardo Ph. D.
Asesor



Euclides Velazco Ph. D.
Jurado Principal



Edgar Márquez Sc. D.
Jurado Principal

INDICE

DEDICATORIA	i
AGRADECIMIENTO	ii
LISTA DE TABLAS	iii
LISTA DE FIGURAS.....	iv
LISTA DE ABREVIATURAS.....	vi
RESUMEN	vii
INTRODUCCIÓN	1
METODOLOGÍA	15
SÍNTESIS DE LOS CATALIZADORES	15
Síntesis del aluminofosfato (AlPO)	15
Síntesis de los metaluminofosfato (MeAPO)	15
ACTIVACIÓN DE LOS CATALIZADORES MEDIANTE LA CAPACIDAD DE INTERCAMBIO CATIONICO (CIC) CON AMONIACO	16
CARACTERIZACIÓN FISICOQUÍMICA DE LOS CATALIZADORES	16
Difracción de rayos X	16
Análisis del área superficial empleando el método Langmuir.....	18
Microscopía electrónica de barrido acoplado a un espectrómetro de energía dispersiva de rayos X (MEB-EDX)	20
Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (IRFT)	21
Cromatografía de gases.....	21
DETERMINACIÓN DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA	22
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	23

CARACTERIZACIÓN POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE LOS MATERIALES AIPO Y MeAPOs (Me = Co, Ni, Cu, Zn)	23
ANÁLISIS DEL ÁREA SUPERFICIAL EMPLEANDO EL MÉTODO DE LANGMUIR.....	25
CARACTERIZACIÓN POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB) DEL AIPO Y MeAPOs (Me = Co, Ni, Cu, Zn)	26
CARACTERIZACIÓN POR ESPECTROSCOPIA INFRARROJA CON TRANSFORMADA DE FOURIER (IRTF) DEL AIPO Y MeAPOs (Me = Co, Ni, Cu, Zn).....	28
ANÁLISIS POR ENERGÍA DISPERSIVA DE RAYOS X (EDX) DEL AIPO Y MeAPOs (Me = Co, Ni, Cu, Zn).....	30
ACTIVIDAD CATALÍTICA DE LOS SÓLIDOS PREPARADOS	31
CONCLUSIONES	41
.BIBLIOGRAFÍA	43
BIBLIOGRAFÍA	43
HOJA DE METADATOS	50

DEDICATORIA

El haber llegado a este punto de mi vida me hace inmensamente feliz, pues veo materializado uno de mis sueños más anhelados y por el que tanto he luchado. Es por ello que quiero compartir esta felicidad dedicando este logro:

Al más grande y al que todo lo puede, a Dios Todopoderoso, y a la Virgen del Valle, quienes son mis guías espirituales y me acompañan en cada instante de mi vida, guían e iluminan mis pasos y me dan las fuerzas y sabiduría necesaria para enfrentar cada reto.

A mi madre, Damelys Alcántara, por ser ese ángel de la guarda que dio su vida por mí y que desde el cielo me brinda fuerzas para salir siempre adelante.

A mi padre José Salazar, usted ha sido la base fundamental y más importante de mi vida, me has brindado todo el apoyo necesario para alcanzar mis metas y sueños, y has estado allí cada día de mi vida, compartiendo los buenos y los malos ratos desde el día en que nací. Gracias por brindarme su dedicación, paciencia, confianza y apoyo en absolutamente todo y por haberme dado todo lo que soy como persona, mis valores, mis principios, mi perseverancia y mi empeño, y todo ello con una gran dosis de amor y sin pedir nunca nada a cambio.

A mi novio, Jesús Rojas, por brindarme ese apoyo y amor incondicional, y ser ese suspiro de felicidad con el que cada mañana despierto. Te amo negrito.

A toda mi familia por su amor, apoyo, enseñanzas, consejos y valores que me inculcaron y a mis primos, para que sigan también este ejemplo y espero les sirva de motivación, y símbolo de éxito, porque querer es poder. No miren atrás, siempre hacia adelante.

Todos ustedes representan el timón del barco que conduce mi vida, este logro es por ustedes y para ustedes.

AGRADECIMIENTO

Como siempre, primero ante todo, agradecer a mi Dios y a mi virgencita, por indicarme el camino, guiarme en cada uno de mis pasos y darme fuerzas para seguir adelante.

Me gustaría agradecer sinceramente a mi tutor de tesis, Dr. Ernesto Bastardo, su esfuerzo y dedicación. A su manera, ha sido capaz de ganarse mi lealtad y admiración, por todo lo recibido durante el tiempo que ha durado la realización esta tesis de grado.

A la Universidad de Oriente por abrirme sus puertas y permitir mi capacitación profesional en especial al departamento de Química por brindarme los mejores profesores. Entre ellos destacan; William Henríquez, Ana Chacón, Roger Vásquez, Euclides Velazco, Ángel Marcano, Juan Anacona y Marcos Loroño.

También me gustaría agradecer al Dr. Daniel Loroño y el Dr. Gustavo Liendo por los consejos recibidos que de una u otra manera han aportado su granito de arena a mi formación.

Además agradecer a Antonella y a Dayberth, por ser esos angelitos que llegaron a mi vida para llenarla de risas y ocurrencias, y a Lucy por apoyarme en tiempos difíciles.

A mis dos compañeros de lucha, Edihtcel Hidalgo y Manuel León, le estaré eternamente agradecida. Para mí son los mejores compañeros, su visión, motivación y optimismo me han ayudado en momentos muy críticos.

A la Lcda. Norys Rodriguez, del Instituto Universitario Tecnológico Cumaná (IUTC), al TSU José Luis Prin, del Instituto de Investigaciones en Biomedicina y Ciencias Aplicadas (IIBCA) y a la Lcda. María M. Tosta, del Instituto Venezolano de Investigación Científica (IVIC). A cada uno de ellos por la ayuda brindada en los análisis de este trabajo de grado.

A los técnicos Simón Sanoja, Carlos Mendoza y Hernán Subero por las enseñanzas que aportaron en el transcurso de mi carrera.

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Reglas de Flanigen para la localización de los elementos en la estructura tetraédrica de los AIPO y derivados.	9
Tabla 2. Valores del área superficial de los catalizadores AIPO y MeAPOs (Me = Co, Ni, Cu, Zn).	26
Tabla 3. Porcentajes de conversión en la reacción de deshidratación del 1- dodecanol empleando los catalizadores AIPO y MeAPOs (Me = Co, Ni, Cu, Zn).	35
Tabla 4. Bandas características del espectro infrarrojo del alcohol 1-dodecanol.	37

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. (a) Estructura ortorrómbica y (b) tetraedro de aluminofosfato.	3
Figura 2. (a) Anillo de seis átomos tetraédricos y (b) malla estructural del AIPO-5.....	5
Figura 3. (a) Unidad estructural básica y (b) malla estructural del AIPO-20.	5
Figura 4. (a) Anillo estructural básico y (b) malla estructural del VPI-5.	6
Figura 5. Mecanismo de formación de los metaluminofosfatos ácidos mediante la capacidad de intercambio catiónico con amoniaco.....	9
Figura 6. Reacción de deshidratación de alcoholes.	11
Figura 7. Mecanismo de deshidratación de alcoholes para la formación de alquenos empleando catalizadores ácidos.....	12
Figura 8. Condición de difracción de Bragg.....	17
Figura 9. Patrón de difracción de rayos X del AIPO de partida.	24
Figura 10. Estructura del AIPO-34.	24
Figura 11. Patrones de difracción de rayos X de los catalizadores AIPO y MeAPOs (Me = Co, Ni, Cu, Zn).	25
Figura 12. Micrografías electrónicas de barrido del AIPO a escalas de (a) 25 μm y (b) 250 μm	27
Figura 13. Micrografías electrónicas de barrido para el CoAPO a escalas de (a) 25 μm y (b) 250 μm	27
Figura 14. Micrografías electrónicas de barrido para el NiAPO a escalas de (a) 25 μm y (b) 250 μm	27
Figura 15. Micrografías electrónicas de barrido para el CuAPO a escalas de (a) 25 μm y (b) 250 μm	28
Figura 16. Micrografías electrónicas de barrido para el ZnAPO a escalas de (a) 25 μm y (b) 250 μm	28
Figura 17. Espectro infrarrojo con transformada de Fourier del AIPO de partida.	29
Figura 18. Espectros infrarrojos con transformada de Fourier de los catalizadores MeAPOs (Me = Co, Ni, Cu, Zn).....	29
Figura 19. Análisis químico elemental del AIPO de partida.	30

Figura 20. Análisis químico elemental de los catalizadores MeAPOs (Me = Co, Ni, Cu, Zn) preparados.	31
Figura 21. Cromatograma de gas del 1-dodecanol.	32
Figura 22. Cromatograma de gases representativo del producto de la deshidratación del 1-dodecanol usando el AlPO.	32
Figura 23. Cromatograma de gases representativo del producto de la deshidratación del 1-dodecanol usando el CuAPO.	33
Figura 24. Cromatograma de gases representativo del producto de la deshidratación del 1-dodecanol usando el CoAPO.	33
Figura 25. Cromatograma de gases representativo del producto de la deshidratación del 1-dodecanol usando el NiAPO.	34
Figura 26. Cromatograma de gases representativo del producto de la deshidratación del 1-dodecanol usando el ZnAPO.	34
Figura 27. Posible proceso de adsorción química de los catalizadores (a) NiAPO, CoAPO, CuAPO y (b) ZnAPO.	35
Figura 28. Espectro infrarrojo del alcohol utilizado para la deshidratación (1-dodecanol).	36
Figura 29. Mecanismo de deshidratación del 1-dodecanol.	38
Figura 30. Espectro infrarrojo del producto obtenido de la deshidratación del 1-dodecanol empleando ZnAPO como catalizador.	38
Figura 31. Espectro infrarrojo del producto obtenido de la deshidratación del 1-dodecanol empleando CuAPO como catalizador.	39
Figura 32. Espectro infrarrojo del producto obtenido de la deshidratación del 1-dodecanol empleando NiAPO como catalizador.	39
Figura 33. Espectro infrarrojo del producto obtenido de la deshidratación del 1-dodecanol empleando AlPO como catalizador.	40

LISTA DE ABREVIATURAS

ADS: Agente director de síntesis.
AIPO: Aluminofosfato.
CG: Cromatografía de gases.
DFT: Teoría funcional de la densidad.
DRX: Difracción de rayos X.
EDX: Emisión dispersiva de rayos X.
FID: Detector de ionización de llama.
IRTF: Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier.
MeAPO: Metaluminofosfato.
MEB: Microscopía electrónica de barrido.
MS: Sustitución isomórfica.
SAPO: Silicoaluminofosfato.
TMA⁺: Tetrametilamonio.
TPAOH: Tetrapropilamonio.

RESUMEN

Se preparó aluminofosfato (AlPO) usando trietilamina como agente director de síntesis, nitrato de aluminio y ácido fosfórico como fuentes de aluminio y fósforo, respectivamente, con tratamiento hidrotérmico a 550°C por 16 horas, y metaluminofosfatos (MeAPO) incorporando acetato de cobalto pentahidratado, acetato de zinc, nitrato de níquel hexahidratado y sulfato de cobre pentahidratado, 0,01 mol de cada sal, para la obtención de CoAPO, ZnAPO, NiAPO y CuAPO respectivamente. La difracción de rayos X mostró patrones característicos de este tipo de materiales, mostrando un colapso parcial de la estructura debido a la incorporación de los metales con menos radio iónico. En el análisis de área superficial por el método de Langmuir se pudo observar un aumento de masa por unidad de área debido a la presencia de los metales, además mostró que los catalizadores con menor área fueron los que mostraron colapso en los difractogramas de rayos X. Por espectroscopia de dispersión de rayos X se confirmó la presencia de Al, P y O en proporciones esperadas. En los MeAPO se observó una disminución de los porcentajes de Al y P causado por la incorporación del metal en la estructura. La prueba catalítica fue llevada a cabo sobre la deshidratación del 1-dodecanol, donde se observó que el aluminofosfato no fue efectivo deshidratando alcoholes de cadena larga y los metaluminofosfatos NiAPO, CoAPO y CuAPO fueron muy activos formando el principal 1-dodeceno y el ZnAPO fue activo y selectivo a la vez produciendo un producto de menor tamaño y masa molar. Los espectros de infrarrojo obtenidos para los productos mostraron las bandas características de las olefinas, lo que sugirió que los materiales son eficaces para este tipo de reacción.

INTRODUCCIÓN

Los materiales porosos son sólidos que poseen cavidades o intersticios que permiten la entrada, o no, de las moléculas dependiendo de su tamaño y volumen. Es por ello que también se les conoce como tamices moleculares (1). El término tamiz molecular fue creado por McBrain en 1932 para definir aquellos sólidos porosos que tenían la propiedad de actuar como tamices a nivel molecular, es decir, con poros de diámetro comprendido entre 0,3 y 2 nm (2). La clasificación más sencilla puede hacerse a partir del diámetro de sus poros; los sólidos microporosos poseen un diámetro menor a 2 nm, los mesoporosos poseen un diámetro entre 2 nm y 50 nm y los macroporosos poseen diámetros superiores a 50 nm (1).

Los materiales zeolíticos pueden ser sintetizados en una amplia variedad de composiciones. Inicialmente, estas redes inorgánicas estaban compuestas sólo por átomos tetraédricos de silicio y aluminio; estos silicoaluminatos son los que se denominan propiamente zeolitas. Sin embargo, tanto el aluminio como el silicio pueden ser sustituidos por muchos otros elementos del sistema periódico, susceptibles de formar redes tetraédricas de óxido. Cuando los elementos tetraédricos de la estructura zeolítica son distintos de silicio y aluminio, los materiales son denominados zeotipos. Éstos engloban a una gran variedad de materiales, con propiedades similares a las zeolitas pero cuya composición química varía (3).

Los materiales porosos han sido un tema de estudio desde hace muchos años, pero desde finales de la década de los '70, la estrategia de búsqueda de nuevo tamices moleculares cambió, cuando se logró incorporar nuevos elementos químicos diferentes al silicio y el aluminio como galio, germanio, titanio, vanadio, fósforo, magnesio, manganeso, hierro, berilio, cobalto, boro, zinc, cromo y cobre, dando lugar a materiales con estructuras microporosas análogas a las que presentan las zeolitas, pero también a materiales con estructuras nuevas no conocidas. La introducción de todos estos elementos en las estructuras zeolíticas ha permitido el acceso a nuevas estructuras. Por ejemplo, para la

sustitución del aluminio (Al^{3+}), se usaron cationes como el boro (B^{3+}), galio (Ga^{3+}), hierro (Fe^{3+}) y cromo (Cr^{3+}). Mientras que el silicio (Si^{4+}) ha sido sustituido de la misma forma por germanio (Ge^{4+}), titanio (Ti^{4+}) y, finalmente, fósforo (P^{5+}), apareciendo, por primera vez, tamices moleculares no zeolíticos, denominados aluminofosfatos (4). Además, la creación de nuevos tamices moleculares no zeolíticos permitió el uso de estos materiales en nuevas aplicaciones, tales como catálisis redox, ácida, bifuncional, entre otras (3).

Los aluminofosfatos y sus derivados se preparan mediante la cristalización hidrotérmica de una mezcla de reacción formada por una combinación de fuentes reactivas de fósforo, aluminio y agua, así como al menos un agente director de síntesis que puede ser una amina orgánica o un hidróxido de amonio cuaternario. Dicho agente promotor queda retenido en el interior de la estructura sintetizada, siendo eliminado posteriormente por calcinación (4).

En 1982 se logró sintetizar el primer tamiz molecular de tipo aluminofosfato (AIPO), que denominaron AIPO-5. Usaron hidróxido de tetrapropilamonio (TPAOH) como agente director de síntesis (ADS) y condiciones de síntesis significativamente diferentes de las empleadas en zeolitas. Seguidamente se descubrieron más de 20 estructuras, usando otras aminas orgánicas y sales de amonio cuaternario, muchas de las cuales no eran conocidas en zeolitas (5). Estos nuevos materiales porosos son de estructura análoga a la del tipo de zeolitas de aluminosilicatos, donde se encuentra el Si^{4+} sustituido por P^{4+} , de forma alternada de aluminio y fósforo, mostrando así una mayor flexibilidad hacia la sustitución de productos químicos en comparación a las zeolitas (6).

La síntesis de los tamices moleculares AIPO y sus derivados, aunque similar en algunos aspectos a la síntesis de las zeolitas, presenta notables diferencias (7). Como las zeolitas, los tamices moleculares AIPO se sintetizan hidrotérmicamente en un intervalo de temperaturas entre 125 y 200 °C y su síntesis parte de geles acuosos de aluminofosfatos muy reactivos que generalmente se forman a partir de pseudoboemita (una alúmina

amorfa hidratada) y ácido ortofosfórico. Por el contrario, a diferencia de las zeolitas de baja relación Si/Al y de forma análoga a las de alta relación Si/Al, en la síntesis de aluminofosfatos es necesaria la presencia de un aditivo orgánico como promotor de cristalización. También, en vez de las condiciones básicas necesarias en la síntesis de las zeolitas, los geles AlPO presenta un pH inicial débilmente ácido o neutro (pH = 3 -7) (8).

Los aluminofosfatos poseen características particulares, entre ellas una relación en mol Al/P = 1(4), su estructura es tridimensional con simetría ortorrómbica (Figura 1.a) formado por redes de tetraedros estrictamente alternados de AlO_4^- y PO_4^+ resultando una carga estructural neutra (Figura 1.b) (9), de acuerdo con la regla de Loewenstein, por tanto no genera intercambio iónico. A pesar de tener estructuras eléctricamente neutras, exhiben propiedades ácidas resultantes sólo por defectos en la estructura (4). Además, presentan una amplia diversidad de estructuras, incluyendo algunas similares a la de aluminosilicatos de estructura ERI y SOD, entre otras nuevas estructuras, como la AFI, AEL, AST, ATT y VFI (10).

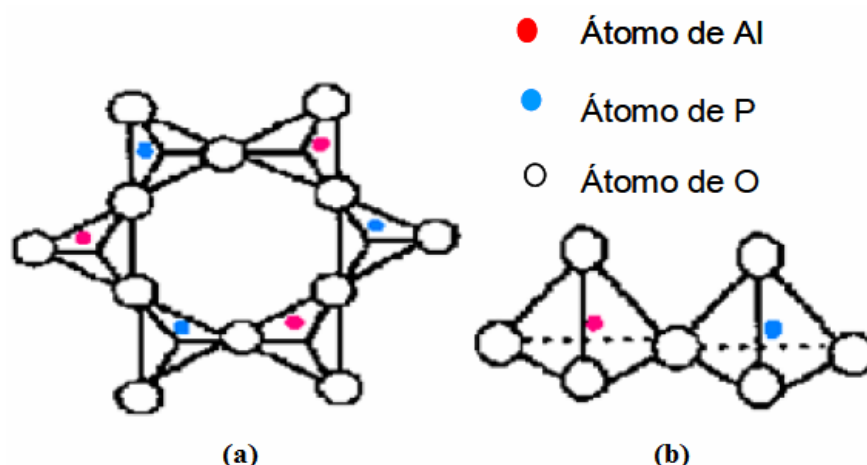
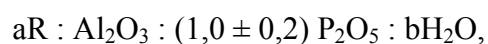


Figura 1. (a) Estructura ortorrómbica y (b) tetraedro de aluminofosfato.

Esta nueva familia presentan una composición global igual a:



donde R es una amina orgánica o ión de amonio cuaternario que actúan como agente

director durante el proceso de síntesis, a y b representan las cantidades del agente director de síntesis y el agua que quedan retenidas en los poros del cristal durante la formación del tamiz molecular (4).

Los AIPO poseen diámetros de poro entre 0,3 y 1,3 nm, expandiendo así el intervalo de tamaños de poro conocidos para los tamices moleculares zeolitas y silicalitas (11). Sus dimensiones de poro uniformes, definidas por la estructura del cristal, les hacen poseer grandes posibilidades para las separaciones selectivas por el tamaño y la forma (12, 13). Debido a estas variables se pueden considerar una gran variedad de aluminofosfatos, a continuación se describen los más importantes.

El AIPO-5 sin equivalente en el campo de las zeolitas, fue la primera determinada de entre la nueva familia de los tamices moleculares aluminofosfatos (14). Por difracción de electrones se observó que su celdilla unidad posee 24 unidades tetraédricas; doce de ellas aluminio y las otras doce de fósforo, con estricta alternancia de aluminio y fósforo en la malla, con simetría hexagonal (8,15,16).

La estructura del AIPO-5 sin grandes cavidades posee un sistema de poros unidimensionales consistentes en canales cilíndricos de 0,8 nm de diámetro formado por anillos de doce unidades tetraédricas, paralelos al eje c o eje de canal principal (Figura 2.a) (8). El resto de la estructura está constituida por columnas de anillos de seis y cuatro unidades, todos ellos paralelos al eje c, formando una red tridimensional del tipo 4.6.12 2D (Figura 2.b) (15).

El AIPO-20 posee una estructura cristalina similar a la del aluminosilicato denominado 'sodalita' como demuestra la similitud de los patrones de difracción de rayos X (17) y el hecho de que ambos tamices se sintetizan únicamente utilizando el catión tetrametilamonio (TMA^+) como agente director de síntesis.

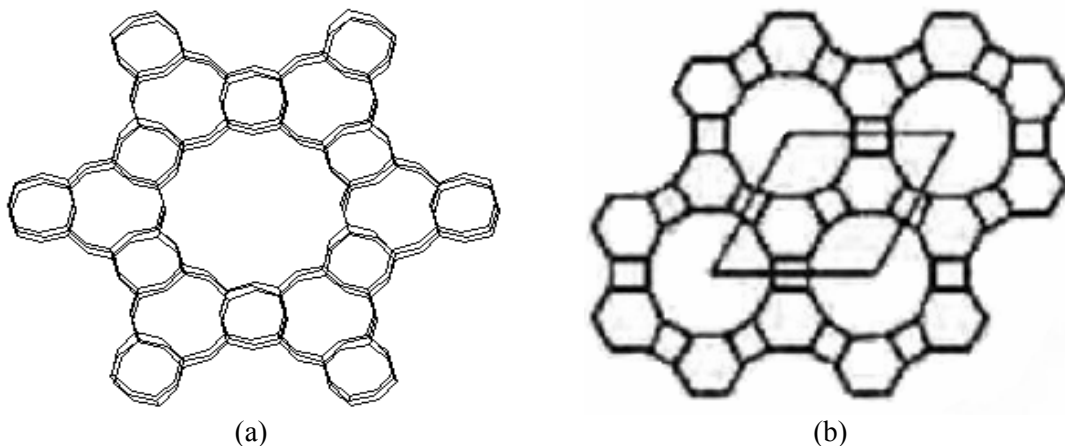


Figura 2. (a) Anillo de seis átomos tetraédricos y (b) malla estructural del AIPO-5.

Cada unidad estructural sodalita se enlaza por anillos de cuatro y seis átomos tetraédricos, formando poros de aproximadamente 0,3 nm de diámetro. Idealmente en el interior de cada unidad estructural sodalita (8) queda atrapada durante la síntesis, al formarse la red cristalina alrededor, una molécula del promotor TMA^+ (Figura 3.a). Sin embargo los análisis de la composición química de tamices moleculares tipo AIPO-20 demuestran la existencia de TMA^+ en un intervalo entre 0,5 y 1 molécula por cada jaula de sodalita. La red cristalina del AIPO-20 denominado SOD consiste en el empaquetamiento de unidades estructurales denominados sodalitas formando una malla estructural cuya proyección en el plano representa la Figura 3.b (17).

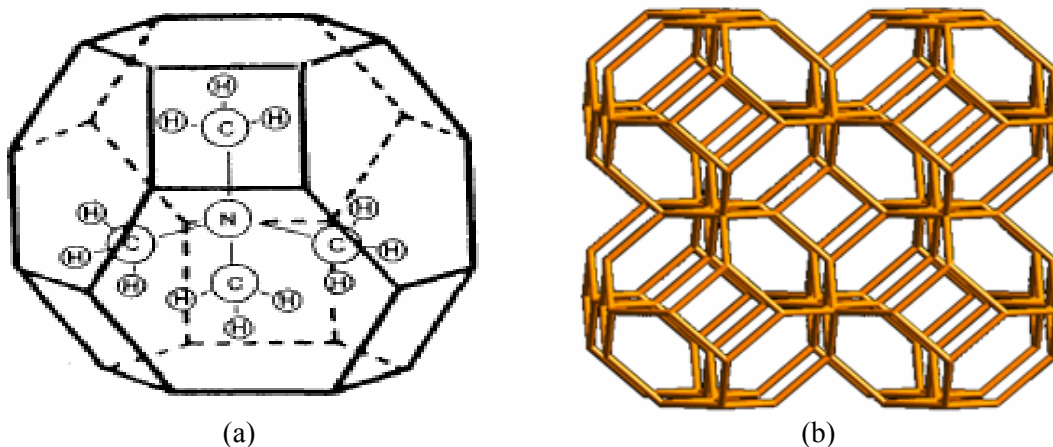


Figura 3. (a) Unidad estructural básica y (b) malla estructural del AIPO-20.

El VPI-5 (Virginian Polytechnic Institute – 5), es un tamiz molecular sintético del tipo aluminofosfato con un tamaño poros de aproximadamente 1,2 - 1,3 nm de diámetro, formado por anillos de 18 átomos tetraédricos (Figura 4.a). La estructura cristalina del VPI – 5 es una modificación de la red 81 del AIPO-5, esta modificación consiste en la inserción de seis anillos de cuatro átomos tetraédricos junto a los seis anillos de cuatro átomos tetraédricos ya existentes de manera que los grandes canales del VPI-5 son también paralelos al eje c (Figura 4.b). La simetría cristalina del VPI-5 es hexagonal (18).

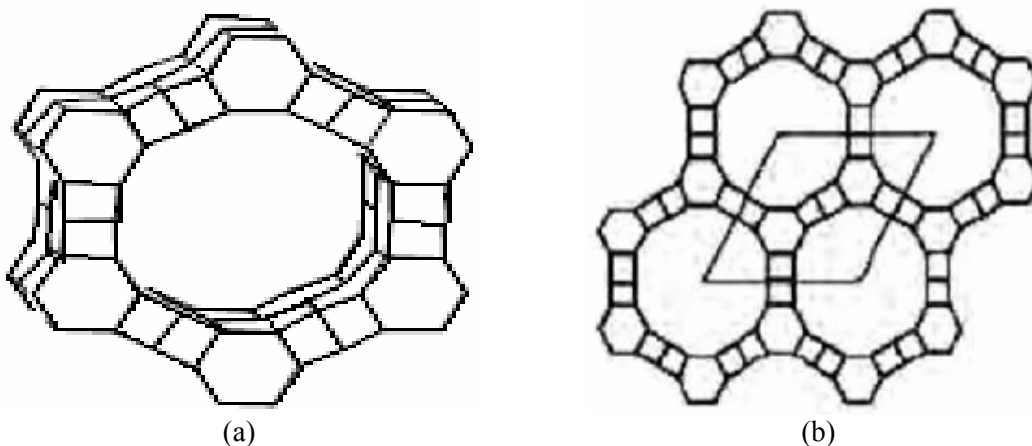


Figura 4. (a) Anillo estructural básico y (b) malla estructural del VPI-5.

Se han propuesto una serie de reglas químicas estructurales para estas redes AIPO. Las redes de óxido son electronegativas y, por tanto, capaces de estabilizar cargas negativas, pero no pueden soportar cargas positivas. Basado en los enlaces que se forman, propusieron unas reglas para la sustitución de metales y de silicio en las redes AIPO: 1) los metales se incorporarán en la estructura en un sitio ocupado por aluminio, 2) el silicio se incorporará en un sitio de fósforo, y 3) dos átomos de silicio pueden sustituir a un par fósforo+aluminio (19).

Se logró ampliar estos conceptos, proponiendo tres mecanismos de sustitución isomórfica (MS): elementos monovalentes (MS Ia), divalentes (MS Ib) y trivalentes (MS Ic) sustituyen al aluminio, y por tanto, se enlazan al fósforo (a través de átomos de

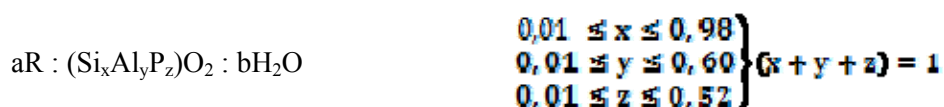
oxígeno). Elementos tetravalentes (MS IIa) y pentavalente (MS IIb) sustituyen al fósforo. Finalmente existe un tercer tipo de sustitución heterogénea (MS III) en el que dos átomos de silicio sustituyen un par aluminio+fósforo. Estos mecanismos de sustitución aseguran que no se formen redes con carga positiva o con carga negativa excesivamente alta (20).

Los aluminosfosfatos, muestran pocos sitios ácidos de Brönsted, debido a que los protones ácidos neutralizan la carga como resultado de una sustitución por un ion metálico de valencia inferior en la red (21) generando una desventaja, la cual viene dada por la neutralidad estructural que poseen y, por lo tanto, la ausencia de sitios ácidos fuertes (4). Para aumentar la acidez de Brönsted y la actividad catalítica de los aluminofosfatos se ha intentado con la sustitución isomórfica del aluminio por cationes metálicos, formando los metaluminofosfatos (MeAPO).

Se obtuvieron una serie de metaluminofosfatos, los cuales contenían en su estructura fósforo, aluminio y un tercer elemento de carácter metálico. Desde entonces se ha conseguido introducir en las redes AlPO multitud de elementos diferentes y obtener a su vez multitud de distintas composiciones y combinaciones, sustituyendo aluminio por metales divalentes (Mg, Mn, Fe, Co, Zn, Sn), trivalentes (Cr, Fe), tetravalentes (V, Ti) e incluso combinaciones entre ellos (22). En los MeAPOs, los metales sustituyen exclusivamente al Al^{3+} resultando estructuras neutras o cargadas en función de la valencia del metal sustituido, aunque estos aluminofosfatos sustituidos han mostrado una marcada tendencia a la acidez de Brönsted (21)

La sustitución de un metal divalente en la estructura de los metaluminofosfato genera una carga negativa por la sustitución del aluminio trivalente. La formación de esta carga negativa hace que este tipo de materiales presenten propiedades de intercambio iónico y un potencial de acidez Brönsted que puede variar de débil a fuerte, dependiendo del metal y el tipo de estructura. Sin embargo, cuando se utiliza un metal trivalente en sustitución del aluminio, el resultado es una carga neutra (23).

Además, se lograron sintetizar los materiales silicoaluminofosfatos (SAPO), los cuales fueron creados incorporando silicio durante la síntesis de diferentes tamices moleculares de la familia de los aluminofosfatos. Estas modificaciones generaron una carga negativa en la estructura, que luego es equilibrada por protones para producir un material con sitios ácidos fuertes que están dotados con capacidad catalítica. La composición global de los silicoaluminofosfatos es (4):



Los materiales aluminofosfatos (AIPO), silicoaluminofosfatos (SAPO) y metaluminofosfatos (MeAPO), tienen amplias aplicaciones industriales tales como: tamices moleculares, catalizadores y adsorbentes. Esto ocurre porque los compuestos tienen estructura tridimensional de redes cuyos canales, de diferentes dimensiones, pueden cargarse eléctricamente. De esta forma, se puede favorecer la conducción iónica y los procesos catalíticos (24). Los metaluminofosfatos tienen una amplia aplicación en el campo de la catálisis heterogénea, especialmente en la oxidación de los hidrocarburos. Cuando el metal utilizado son de transición pueden desempeñar un papel destacado en la oxidación selectiva de hidrocarburos debido a la flexibilidad del estado de oxidación (25).

Las zeolitas usadas para aplicaciones químicas muestran un intercambio de átomos de silicio y aluminio en algunos sitios. La sustitución de Al^{3+} por Si^{4+} resulta de una carga negativa en la estructura, lo cual es compensado por un catión no estructural (ejemplo Na^+) que se localiza en los poros o cavidades de la estructura, esto ocurre para los metalaluminofosfato (Figura 5). Debido a que este catión no está bloqueado dentro de la estructura por una caja de cuatro átomos de oxígeno; como es el caso de los cationes de P^{5+} o Al^{3+} , estos cationes de carga compensante son relativamente móviles y pueden ser en muchos casos fácilmente intercambiados por otros cationes. Este ión intercambiable adiciona caracteres versátiles a las propiedades de las zeolitas, además que suma una

propiedad valiosa que puede ser usada correctamente en las aplicaciones de varios procesos (26). Sin embargo, en los aluminofosfatos no se observa ya que presentan una carga estructuralmente neutra.

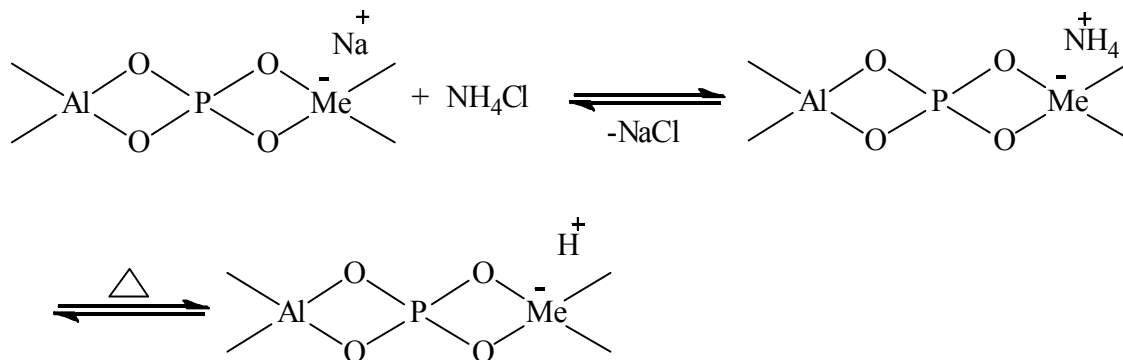


Figura 5. Mecanismo de formación de los metaluminofosfatos ácidos mediante la capacidad de intercambio catiónico con amoníaco.

Para la localización relativa de los elementos sustituyentes en la estructura de los aluminofosfatos, se propuso un conjunto de reglas que se resumen en la Tabla 2 (27).

Tabla 1. Reglas de Flanigen para la localización de los elementos en la estructura tetraédrica de los AIPO y derivados.

Enlaces posibles (Estructuras neutras o negativas)	Enlaces no posibles (Estructuras positivas)
Al-O-P	P-O-P
Si-O-Si	P-O-Si
Si-O-Al	Al-O-Al
Me-O-P	Me-O-Al
Me-O-P-O-Me	Me-O-Me

En el ámbito de la catálisis, la acidez de los AIPOs juega un rol importante, y la incorporación de elementos en la estructura, generando una nueva sustitución isomorfa conduce a la síntesis de nuevos materiales con nuevas propiedades ácidas o redox (28).

Aunque la estructura de los tamices moleculares AIPO es eléctricamente neutra y por tanto no sería de esperar que presentaran cierta acidez, es cierto que existe una carga local debido a las diferencias de electronegatividades entre Al^{3+} y P^{5+} , haciendo que los grupos hidroxilos (Al-OH y P-OH) posean un cierto carácter hidrófilo y ácido (29), lo

que les hace útiles como catalizadores o soportes de catalizadores en un importante número de reacciones de conversión de hidrocarburos y combustiones oxidativas (8).

Entre los diversos AIPOs, una estructura ampliamente estudiada es el AIPO-5, que tiene un canal unidimensional con anillos de 12 miembros (12 - MR) a lo largo de la dirección del eje c (30). La medición de la acidez de los AIPOs dopados no es una tarea fácil como en el caso de las zeolitas. Esto se debe a una o más de las siguientes razones: (a) los AIPOs dopados tienen acidez de Brønsted más débil en comparación con sus homólogos aluminosilicato; (b) la flexibilidad de la estructura de los AIPOs para dar cabida a heteroátomos mediante la sustitución de Al, P o ambos, (c) la naturaleza iónica de la vinculación de las estructuras de fosfatos de aluminio (31). Una forma prometedora para medir la fuerza relativa de sitios ácidos y las propiedades estructurales de aluminofosfatos sustituidos es la técnica *ab initio* de la mecánica cuántica (32).

Las propiedades ácidas, tanto de Brønsted como Lewis, de los aluminofosfatos se ven influenciadas cuando se encuentra en sustitución de cationes metálicos de Co, Mn, Mg, Fe, Cr, entre otros. Se ha observado que para cationes divalentes la acidez de Lewis aumenta de manera lineal con el tamaño iónico de los cationes (33).

Hoy en día, se utiliza una amplia gama de catalizadores, pero, entre todos, los de mayor repercusión económica son los catalizadores heterogéneos por presentar características de actividad, selectividad y durabilidad, que favorecen su aplicación en condiciones de presión y temperatura muy diversas (34).

La aplicación industrial de un catalizador heterogéneo requiere de la optimización de sus tres principales características: actividad, selectividad y estabilidad. La actividad es consecuencia directa del efecto acelerador, y se define como la rapidez de reacción en moles transformados por segundos y por gramo del catalizador. En otras palabras, es la cantidad de reactante que se transforma en producto al entrar en contacto con el catalizador (35). La selectividad de un catalizador está relacionada con el efecto

orientador de la reacción en una dirección preferente. Esta cualidad es debida a que el catalizador abre nuevos caminos de reacción con menor energía de activación, los cuales desembocan en una mayor cantidad del producto o en nuevos productos. Un catalizador es más selectivo mientras conlleve a la producción de una mayor cantidad del producto deseado. La estabilidad de un catalizador es la que se relaciona directamente con la vida útil del mismo (36). Es decir, un catalizador es estable cuando su actividad y selectividad se mantienen casi invariantes frente al tiempo de utilización. La buena estabilidad de un catalizador implica una fuerte resistencia a los venenos, frecuentemente presentes en la corriente de reactivos que ha de transformarse (37).

El fenómeno de desactivación está íntimamente ligado a la estabilidad del catalizador. Entre las principales causas de desactivación se encuentran: el envenenamiento de la superficie catalítica por una molécula que se adsorbe fuertemente, como la coquificación (formación de carbón) de la superficie por deshidrogenación de algunos hidrocarburos, sinterización por crecimiento y aglomerado de las partículas metálicas, pérdida de la fase activa por desgaste del catalizador, entre otras (36).

La propiedad catalítica de los aluminofosfatos, es resultado directo de su elevada área superficial y tipos de centros activos. Son muchas las aplicaciones de estos materiales como catalizadores o soportes de catalizadores en diferentes procesos químicos, entre los que se puede mencionar la deshidratación de alcoholes (38,39).

La deshidratación o eliminación de agua de una molécula de alcohol conduce a la formación de alquenos u olefinas (Figura 6).

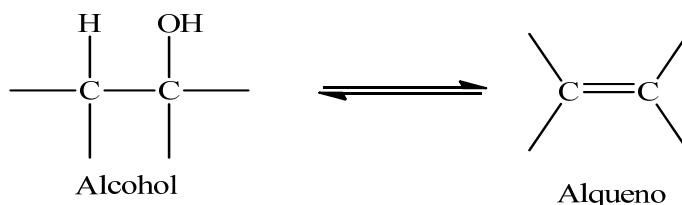
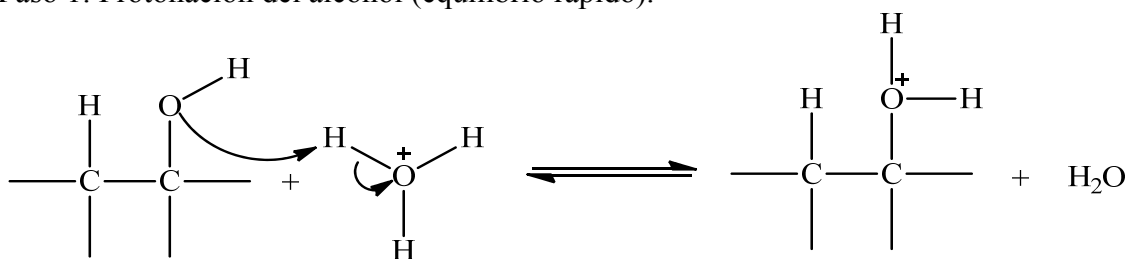


Figura 6. Reacción de deshidratación de alcoholes.

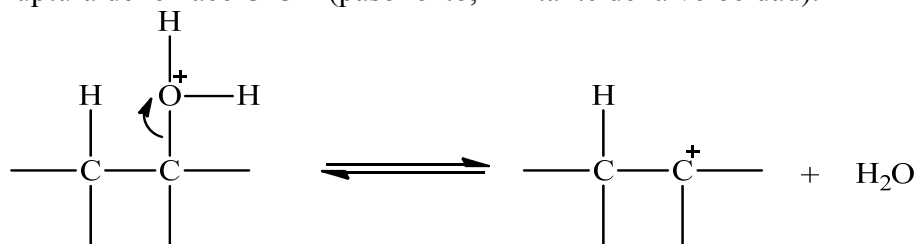
Esta reacción de eliminación necesita un catalizador ácido, cuya misión es la de protonar

al grupo hidroxilo y convertirlo en un buen grupo saliente. La deshidratación sucede más fácilmente en alcoholes terciarios, estos reaccionan considerablemente más rápido que los alcoholes primarios, lo que sugiere que el paso que controla la velocidad es la formación de un carbocatión, en esta reacción la protonación del grupo hidroxilo conduce a la pérdida de agua. Probablemente en la deshidratación de alcoholes primarios no intervienen carbocationes primarios, se supone que la eliminación ocurre a partir del alcohol protonado (Figura 7) (40).

Paso 1: Protonación del alcohol (equilibrio rápido).



Paso 2: Ruptura del enlace C-OH (paso lento, limitante de la velocidad).



Paso 3: Desprotonación del catión (paso rápido).

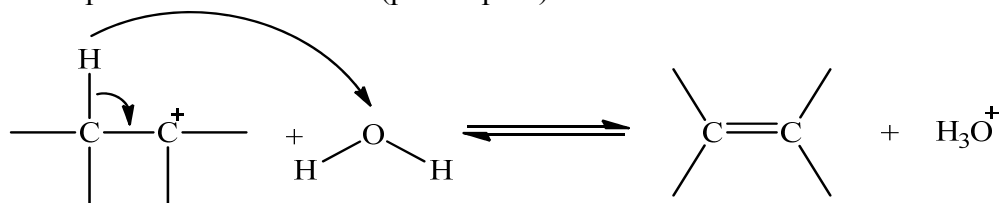


Figura 7. Mecanismo de deshidratación de alcoholes para la formación de alquenos empleando catalizadores ácidos.

En algunos casos, un alcohol protonado puede ser atacado por otra molécula de alcohol, esto ocurre cuando la reacción de deshidratación tiene lugar en alcoholes primarios no impedidos y el resultado del proceso es la formación de agua y un éter (41).

Se ha reportado una gran cantidad de trabajos que comprenden el estudio de

catalizadores heterogéneos. Durante los últimos tiempos, muchas investigaciones se han centrado en la adición y/o modificación de los componentes elementales de dichos catalizadores con la finalidad de estudiar su influencia en la actividad de los mismos.

Se ha mostrado que el volumen de la celda unidad (mediante medidas por difracción de rayos X) de los MeAPO-11 (producidos por la incorporación de iones divalentes) era mayor que el del AlPO-11 de partida, lo que sugirió la presencia de los iones Me^{2+} en la estructura, puesto que sus radios iónicos eran mayores a los del aluminio. Mediante el análisis de temperatura de desorción programada de NH_3 , encontraron que el AlPO-11 de partida presentaba la menor cantidad de sitios ácidos, principalmente débiles, y no presentaban sitios ácidos fuertes, sin embargo todos los MeAPOs mostraron gran cantidad de sitios ácidos fuertes, del tipo Brönsted (42).

Se ha estudiado la acidez de los MeAPOs, usando como metales manganeso y cobalto. Estos concluyeron que la fuerza de los sitios ácidos (Brönsted y Lewis) en los catalizadores disminuyó en el siguiente orden: MnAPO-31, CoAPO-31, AlPO-31, usando, también, temperatura de desorción programada de NH_3 (33).

Por otro lado se reportó que la influencia de los sustituyentes de metal bivalente y trivalente tanto de una serie de cationes metálicos (Co, Mn, Mg, Fe y Cr) en la propiedad ácida (tanto de Brönsted y Lewis) de los metaluminofosfatos (MeAPOs) se controla. La influencia del medio ambiente del sitio de ácido fueron estudiado por grupos localizados y los cálculos periódicos propusieron que la acidez de AlPOs se puede predecir con exactitud lo que los materiales AlPOs se pueden diseñar con una acidez deseada. Por medio de la teoría funcional de la densidad (DFT) se observó que para cationes divalentes la acidez de Lewis aumento linealmente con el tamaño iónico, en tanto que la acidez Brönsted es exclusivamente dependiente del entorno más cercano de oxígeno. Las interacciones intramoleculares e intermoleculares muestran que el sitio activo de las especies que interactúan y además que la influencia del medio ambiente puede ser prescrito (43).

Estos estudios proyectan a los MeAPOs como catalizadores vanguardistas, que serán de gran importancia en diversas áreas. Por este motivo, el presente trabajo de investigación tuvo por finalidad sintetizar, caracterizar y evaluar la actividad catalítica del aluminofosfatos (AlPO) y de los metaluminofosfatos (MeAPO) (Me = Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺ y Co²⁺) usando trietilamina como agente director de síntesis, así como nitrato de aluminio y ácido fosfórico de aluminio como fuente de aluminio y fósforo, respectivamente. Y como fuente de cada metal, las siguientes sales; acetato de cobalto pentahidratado, acetato de zinc, nitrato de níquel hexahidratado y sulfato de cobre pentahidratado. La prueba catalítica usada fue la deshidratación del 1-dodecanol.

METODOLOGÍA

SÍNTESIS DE LOS CATALIZADORES

La síntesis de los catalizadores estuvo dividida en dos partes; la primera involucró la preparación del AlPO. La segunda parte correspondió a la preparación de los MeAPOS usando como fuentes de metales las sales de níquel, cobalto, zinc y cobre.

Síntesis del aluminofosfato (AlPO)

Se prepararon tres disoluciones por separado; la primera fue una solución de hidróxido de sodio disolviendo 16 g de éste en 100 ml de agua desionizada. La segunda se preparó disolviendo 7,38 g de nitrato de aluminio nonahidratado en 20 ml de agua desionizada, y la tercera diluyendo 1,38 ml de ácido fosfórico (85%) en 20 ml de agua. Estas tres disoluciones se mezclaron bajo agitación constante por 30 minutos, la nueva disolución se añadió a una mezcla previamente preparada que contenía 50 ml agua y 4 ml trietilamina (TEA). A ésta nueva disolución se le ajustó el pH a 8,5 con la adición de ácido sulfúrico diluido, y se agitó durante 2 horas. Transcurrido este tiempo, se colocó el gel obtenido en añejamiento por 24 horas, y luego se trasvasó a un reactor que se situó en una estufa a 150°C por 24 horas. El sólido se recuperó por filtración al vacío, se lavó con agua destilada y se secó en una estufa a 70°C toda la noche. Finalmente, se calcinó en una mufla a 550°C durante 16 horas para así obtener el material aluminofosfato AlPO.

Síntesis de los metaluminofosfato (MeAPO)

La síntesis de estos materiales fue parecida a la del aluminofosfato AlPO, descrita en la parte anterior, sólo que después de la adición del ácido fosfórico se agregó la sal del metal (acetato de cobalto pentahidratado, acetato de zinc, nitrato de níquel hexahidratado y sulfato de cobre pentahidratado, 0,01 mol de cada sal) disuelta en 10 ml de agua destilada. Después, muy lentamente, se le agregó la solución que posee las fuentes de aluminio, fósforo y cada metal a la solución de trietilamina. Se ajustó el pH a 8,5 a la

mezcla con la adición de ácido sulfúrico diluido y se agitó durante 2 horas. Posteriormente, se siguió el procedimiento como en la sección previa.

ACTIVACIÓN DE LOS CATALIZADORES MEDIANTE LA CAPACIDAD DE INTERCAMBIO CATIONICO (CIC) CON AMONIACO

La activación de los catalizadores se llevó a cabo por la capacidad de intercambio catiónico que poseen estos materiales, para ello se empleó el método de saturación con cloruro de amonio (44). En éste procedimiento, se utilizó 1 g del catalizador y se añadió en un matraz con 100 ml de una solución de NH_4Cl $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. El recipiente se tapó y sometido a agitación constante por un tiempo de 3 horas. Luego, se filtró el sólido y se lavó con varias porciones de agua destilada, hasta ausencia del ión cloruro, y se secó en la estufa por espacio de 2 horas a una temperatura de 80°C . Finalmente el catalizador activado se calcinó en una mufla a una temperatura de 500°C durante 3 horas.

CARACTERIZACIÓN FISCOQUÍMICA DE LOS CATALIZADORES

Los métodos de caracterización se emplearon con el fin de explicar las propiedades y características fisicoquímicas de los diferentes sólidos objeto de estudio, entre ellas: naturaleza de la superficie, estructura química y área superficial. Las técnicas de caracterización que se emplearon fueron:

Difracción de rayos X

Los rayos X son una radiación electromagnética de onda corta, producida por la aceleración de electrones de orbitales internos en los átomos. Cada compuesto posee su propia serie de ángulos de difracción de rayos X, lo que constituye una huella dactilar que permite la identificación de la sustancia estudiada (45).

La interacción de los rayos X con los electrones de la materia por la que pasa da lugar a una dispersión. Cuando los rayos X son dispersados por el entorno adecuado de un cristal, tienen interferencias (tanto 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, dando como resultado el fenómeno de difracción (45).

Cuando los rayos X alcanzan la superficie de un cristal a cualquier ángulo, una porción es dispersada por la capa de átomos de la superficie. La porción no dispersada penetra en la segunda capa donde otra vez una fracción es dispersada y la que queda pasa a la tercera capa. El efecto acumulativo de esta dispersión desde los centros regularmente espaciados del cristal es la difracción del haz (Figura 8).

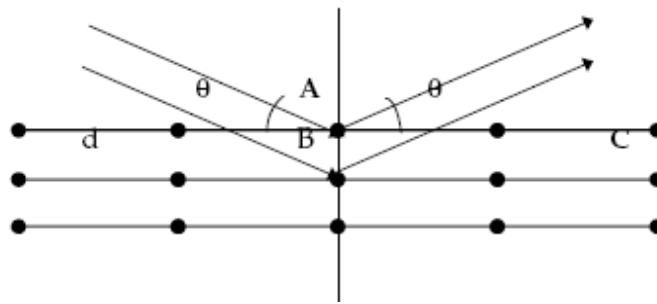


Figura 8. Condición de difracción de Bragg.

Bragg y colaboradores, expresaron las condiciones necesarias para la difracción entre planos de átomos, en una forma matemáticamente conocida como Ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d\text{sen}\theta, \quad (\text{Ec. 1})$$

donde:

n : es un número entero (denominado orden de reflexión).

λ : es la longitud de onda incidente.

d : es la distancia interplanar.

θ : es el ángulo formado entre el rayo incidente y la muestra (46).

Cada compuesto contiene una serie única de ángulos de difracción de rayos X, que los diferencia de los demás. El registro obtenido en el patrón de difracción contiene toda la

información estructural del material en estudio, en forma de distancias interplanares, las cuales son características de cada cristal y vienen dada por la posición y el tamaño de los átomos. También, se puede obtener información de fases cristalinas, para diferenciar distintas fases dentro de una misma muestra y para estimar el tamaño de las partículas (47, 48).

Mediante esta técnica, se obtuvo información acerca del carácter estructural de los distintos sólidos sintetizados. Para ello, se utilizó un difractor Phillips PW 3710 con radiación de Cu $K_{\alpha 1} = 1,5418 \text{ \AA}$, y una velocidad de paso de $0,02^\circ/\text{segundo}$, en la región $1-10^\circ/2\theta$ para los soportes y $20-50^\circ/2\theta$ para los catalizadores.

Análisis del área superficial empleando el método Langmuir

El área superficial de un material es una propiedad de importancia fundamental para el control de la rapidez de interacción química de los sólidos con gases o líquidos. La magnitud de esta área determina, por ejemplo, cuán satisfactoriamente un catalizador promueve una reacción química, o cuán efectivamente un absorbente elimina un contaminante. El método básico de medición del área superficial (método de Langmuir) implica la determinación de la cantidad de un gas inerte, normalmente argón, como adsorbato, requerido para formar una capa con un espesor mono-molecular sobre la superficie de una muestra a una temperatura criogénica (77 K) (49).

Irving Langmuir dedujo una ecuación más exacta para la isoterma del tipo I, para ello postuló que los gases al ser adsorbidos por la superficie de un sólido forman únicamente una capa de espesor monomolecular. Además, visualizó que el proceso de adsorción consta de dos acciones opuestas, una de condensación de las moléculas de la fase de gas sobre la superficie, y una de evaporación de las situadas en la superficie del gas (50).

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

$$K = \frac{X_{AS}}{X_S P} \quad (\text{Ec. 2})$$

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 $X_S = (1 - \theta)$ y la ecuación puede escribirse como:

$$Kp = \frac{\theta}{1-\theta} \quad (\text{Ec. 3})$$

Que es la isoterma de Langmuir; K es la constante de equilibrio para la adsorción. Resolviendo para θ , obtenemos

$$\theta = \frac{Kp}{1+Kp} \quad (\text{Ec. 4})$$

si nos referimos a la adsorción de una sustancia en la solución, la ecuación 4 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:

$$m = \frac{bKp}{1+Kp} \quad (\text{Ec. 5})$$

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 , podemos calcular la fracción de superficie cubierta aplicando la ecuación 3. La isoterma de Langmuir, en la forma de la ecuación 3, es, en general, más acertada para la interpretación de los datos que la de Freundlich, siempre que se forme una monocapa.

El área superficial de los materiales, así como otras propiedades de superficie, se obtuvieron empleando el método de Langmuir en un sorptómetro marca Micromeritics ASAP 2010, a partir del volumen adsorbido en equilibrio se obtendrá en un rango de presión relativa entre 0,1 y 0,3.

Microscopía electrónica de barrido acoplado a un espectrómetro de energía dispersiva de rayos X (MEB-EDX)

La caracterización morfológica y química de los materiales permite revelar tanto las características físicas de las muestras (forma, tamaño, aspecto y textura) como la presencia de elementos que permitan inferir la composición de ellas. El espectrómetro de energía dispersiva de rayos X acoplado al microscopio electrónico de barrido y denominado EDX, funciona basado en la captación de los fotones de alta energía que emite cada elemento al ser bombardeado por emisiones de rayos X. Este tipo de señales es específico de cada elemento de la superficie de la muestra y se capta por un detector especial, que posee la propiedad de traducir cada señal en un pulso específico, que es conducido a un sistema que compara esta información con un banco de datos que corresponde a los diferentes elementos de la tabla periódica. El sistema está dotado de un programa que permite la realización gráfica del espectro de picos de energía correspondientes a cada uno de los elementos que constituyen el área estudiada. El sistema permite realizar el análisis de toda el área que se encuentre bajo observación en el microscopio al cual está acoplado y, además, se pueden seleccionar puntos específicos en el área observada correspondientes a la amplificación elegida. Todos los datos, imágenes y espectros de cada partícula pueden ser almacenados para facilitar su análisis, comparación y ordenamiento que se requieren en este estudio (51). Para este análisis, se

empleó un microscopio electrónico de barrido marca Phillips XL-30 acoplado a un microanalizador de rayos X (EDAX), a través del modo de emisión de energía dispersada.

Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (IRFT)

Cada átomo que constituye una molécula está desplazándose permanentemente, uno con respecto al otro, sobre una cierta distancia que oscila continuamente alrededor de un valor que le es propio, llamada longitud de enlace. Cada enlace, entonces, dentro de una molécula, está vibrando a una frecuencia determinada que le es característica, y puede efectuar un movimiento de estiramiento a lo largo del eje del enlace o un movimiento de deformación en donde uno de los átomos del enlace se aparta del eje del enlace. De esta manera, cada enlace químico tiene una frecuencia específica, a la cual puede vibrar, correspondiente a su nivel de energía, es decir, la frecuencia de las vibraciones pueden ser asociadas con un tipo particular de enlace. Las moléculas que poseen más de un tipo de ellos, presentan vibraciones conjugadas, llevando a absorciones en el infrarrojo a frecuencias características que pueden relacionarse a grupos químicos. Para medir una muestra, un rayo de luz infrarroja la atraviesa, y se registra la cantidad de energía absorbida en cada longitud de onda. Esto puede lograrse escaneando el espectro con un rayo monocromático, el cual cambia de longitud de onda a través del tiempo, o usando una transformada de Fourier para medir todas las longitudes de onda a la vez. A partir de esto, se puede trazar un espectro de transmitancia o absorbancia, el cual muestra a cuáles longitudes de onda la muestra absorbe en el IR, y permite una interpretación de cuáles enlaces están presentes (52). Los espectros infrarrojos con transformada de Fourier fueron obtenidos utilizando un espectrofotómetro marca Nicolet, Magna-IR 560, en un rango de barrido comprendido entre 4000 y 400 cm^{-1} , utilizando bromuro de potasio (KBr) anhidro como soporte, a una relación de 1:5 y aplicando una presión de $10\text{ t}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Cromatografía de gases

La cromatografía de gases es una técnica que permite separar, aislar e identificar los

componentes de una mezcla de compuestos químicos. La muestra es distribuida en dos fases; una estacionaria y otra móvil, donde cada uno de los componentes de la mezcla es selectivamente retenido por la fase estacionaria (53). Para el análisis de una muestra por CG se requiere sea soluble en la fase móvil, haciendo posible el análisis de compuestos de muy alta masa molar; orgánicos e inorgánicos, iónicos o covalentes. Es necesario encontrar la fase estacionaria adecuada que separe selectivamente los componentes de la muestra, lo cual siempre en teoría es posible, pero en la práctica puede resultar difícil. El espectro de cromatografía nos muestra picos correspondientes a cada componente dentro de la muestra analizada, de acuerdo al tiempo de retención de cada uno (54).

En esta técnica la muestra se inyecta y volatiliza en la cabeza de una columna cromatográfica. La elución se produce por el flujo de una fase móvil de gas inerte. A diferencia de los otros tipos de cromatografía, la fase móvil no interacciona con las moléculas del analito; su única función es la de transportar el analito a través de la columna. Esta herramienta se utiliza ampliamente para identificar los componentes en mezclas que contengan un número limitado de compuestos (53). Las muestras obtenidas de la actividad catalítica se analizaron empleando un cromatógrafo de gases Varian Saturn modelo 2000, acoplado a un detector de ionización de llama (FID) a 250°C y una columna Capilar CP-Sil 8 CB, con dimensiones de **30 m · 0,25 mm · 0,25mm** a una temperatura de 50°C, ID e inyecciones de 0,5 µl a una temperatura de 60°C, utilizando como gas de arrastre helio UAP a una presión de 30 kPa, para el detector se usará hidrógeno y aire a presiones de 20 kPa y 44 kPa, respectivamente.

DETERMINACIÓN DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA

En unos micro-reactores de 25 cm³ se añadieron 0,25 g de los materiales preparados y 4 ml del alcohol (1-dodecanol). Los micro-reactores fueron cerrados herméticamente y colocados en una estufa a una temperatura de 200°C durante 4 horas. Posteriormente fueron retirados de la estufa y se introdujeron en un baño de agua con hielo hasta enfriarlos. Finalmente, se decantó el líquido y se analizó por cromatografía de gases y espectroscopía infrarroja.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los sólidos preparados en este trabajo se caracterizaron empleando las técnicas de: difracción de rayos X, área superficial por el modelo de Langmuir, microscopía electrónica de transmisión, microscopía electrónica de barrido acoplado a un espectrómetro de energía dispersiva de rayos X y espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR). Además, la actividad catalítica de los mismos fue evaluada en la reacción de deshidratación del 1-dodecanol. Los resultados obtenidos se presentan a continuación:

CARACTERIZACIÓN POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE LOS MATERIALES AIPO Y MeAPOs (Me = Co, Ni, Cu, Zn)

A fin de determinar el orden estructural de los materiales preparados e identificar las distintas fases presentes en los mismos, se realizó el análisis por difracción de rayos X.

La Figura 9 muestra el patrón de difracción del AIPO obtenido, el cual sugiere que éste presenta una estructura del tipo AIPO-34. Este resultado difiere con otros trabajos previamente reportados (4) donde se usó trietilamina como agente director de síntesis y se obtuvo una estructura del tipo AIPO-5. Esta diferencia puede ser debido al uso de una fuente de aluminio diferente a la empleada en este trabajo (nitrato de aluminio noahidratado) en comparación a la fuente de aluminio usada en el trabajo de referencia (gibbsite) que produjo un efecto del pH, promoviendo la formación de una celda diferente a la del AIPO-5. Además, se puede observar que las reflexiones agudas del material AIPO original son muy bien definidas lo cual implica que el material tiene un alto orden estructural lo que implica que los iones de aluminio y fósforo se encuentran formando una estructura cristalina altamente ordenada.

La Figura 10 ilustra la estructura del AIPO-34, esta es denominada chabazita (CHA). La celda unitaria contiene 36 iones con la fórmula química $Al_6P_6O_{24}$. Los canales son controlados por ocho eslabones, formando poros pequeños con de pequeño diámetro de

aproximadamente 0,38 nm (55).

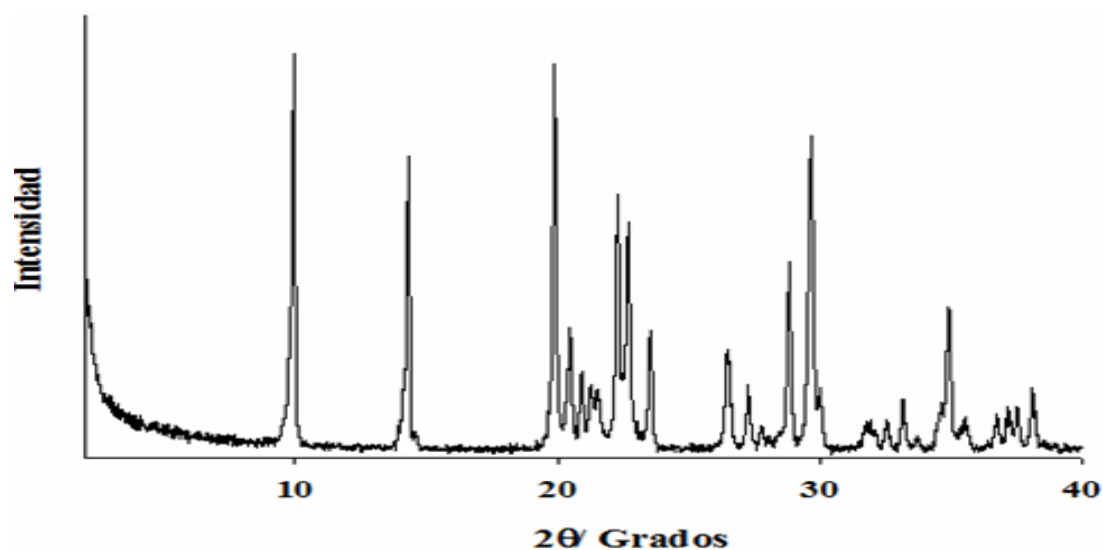


Figura 9. Patrón de difracción de rayos X del AlPO de partida.

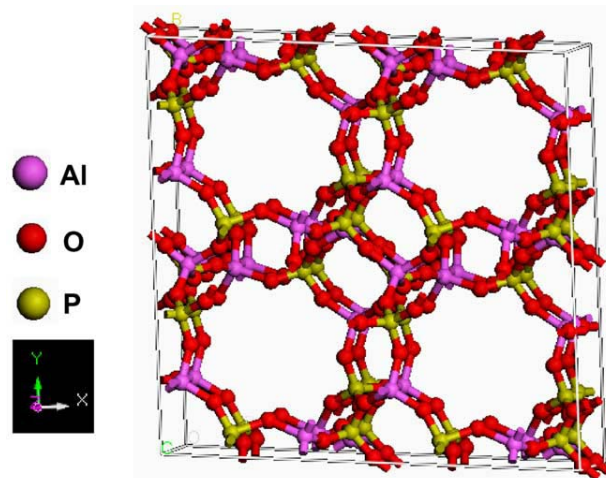


Figura 10. Estructura del AlPO-34.

Por otro lado, la Figura 11 muestra los patrones de difracción de los materiales MeAPOs obtenidos mediante la incorporación de los iones metálicos. En estos difractogramas, se pueden apreciar claramente que durante el proceso de síntesis no fue favorecido los MeAPOs que contenían níquel y cobalto, presentando patrones de difracción muy pobres en comparación a los materiales análogos de zinc y cobre. Esto puede deberse a que níquel y el cobalto presentan menor radio iónico. Al tener menor tamaño su radio el

metal no encaja bien en la estructura generándose un posible colapso en los poros y causando que los patrones de difracción se vean distorsionados. Sin embargo, los MeAPOs de zinc y cobre, poseen radios iónicos cercanos al del fósforo y aluminio lo que permite que encajen de manera más fácil a la estructura porosa del material. Además, se puede observar que estos patrones de difracción presentan similitudes con el patrón de difracción del AlPO de partida, siendo el de cobre quien presente mayor similitud, lo que señala que el metal solo distorsiona los poros sin afectar significativamente la estructura de partida.

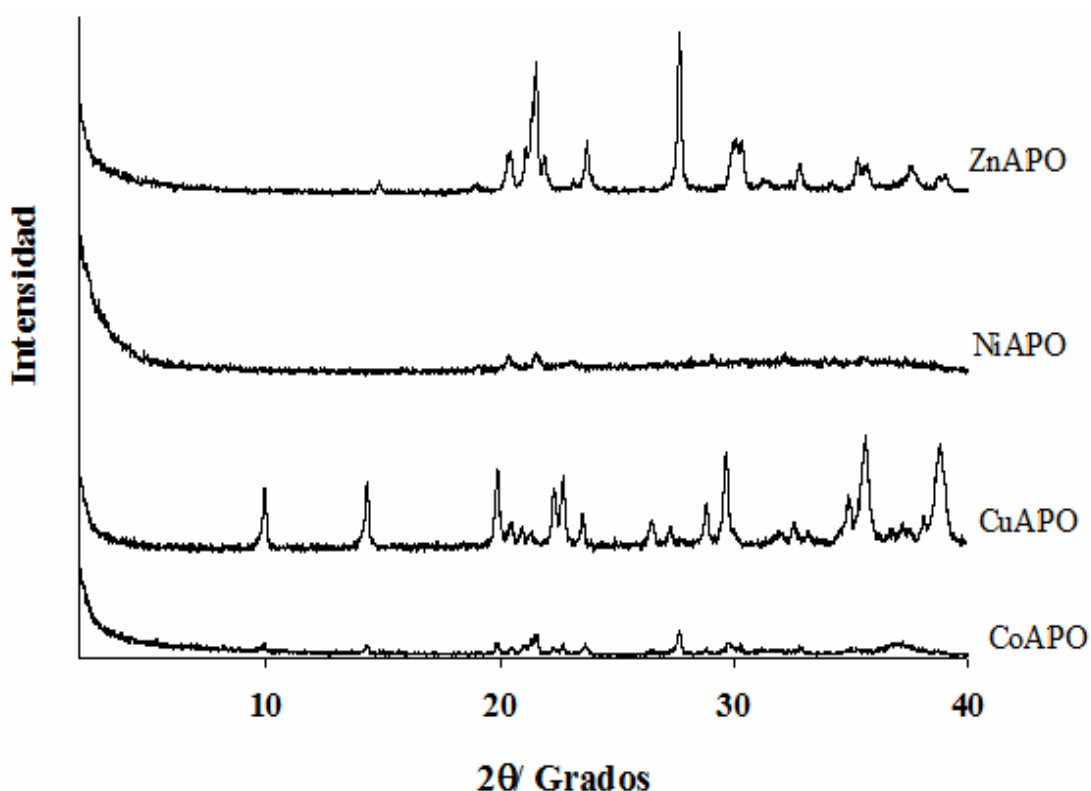


Figura 11. Patrones de difracción de rayos X de los catalizadores AlPO y MeAPOs (Me = Co, Ni, Cu, Zn).

ANÁLISIS DEL ÁREA SUPERFICIAL EMPLEANDO EL MÉTODO DE LANGMUIR

El área superficial de los materiales obtenidos fue estimada por la adsorción de argón a 77 K. La Tabla 2 contiene los valores de las áreas superficiales de los diferentes sólidos preparados.

Tabla 2. Valores del área superficial de los catalizadores AlPO y MeAPOs (Me = Co, Ni, Cu, Zn).

Material	Área superficial (m²/g)
AlPO	424
CoAPO	298
NiAPO	250
CuAPO	325
ZnAPO	355

Se puede observar que el área superficial de los MeAPOs (Me = Co, Ni, Cu, Zn) son menores que el área superficial del AlPO, lo que sugiere un aumento de masa por unidad de área, debido a la presencia de los metales en la estructura. Se puede apreciar, además, que los MeAPOs con menor área superficial son los mismos que presentaron mayor distorsión en su estructura, según lo visualizado en los patrones de difracción, lo que sugiere que estos materiales sufrieron un posible colapso en su estructura que pudo causar la destrucción de sus estructuras porosas.

CARACTERIZACIÓN POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB) DEL AlPO Y MeAPOs (Me = Co, Ni, Cu, Zn)

Los análisis de microscopía electrónica de barrido permitieron determinar la morfología de los materiales preparados. La Figura 12 muestra la micrografía del AlPO de partida, en ésta se pueden observar partículas dispersas de diferentes tamaños. Se aprecian con detalles con formas esféricas y con ciertos agujeros en su superficie formando una estructura en forma de corales y con diferentes tamaños, lo que sugiere la diversa formación de agregados de partículas.

Por su parte, las Figuras 13, 14, 15 y 16 muestran las micrografías electrónicas de barrido de los aluminofosfatos modificados. Se observa que no hay un cambio morfológico claro, luego de que son incorporados los metales en la estructura de los sólidos, lo que permite sugerir que la incorporación no genera efecto en la morfología. Además, se visualiza que todos los materiales sintetizados presentaron una morfología semejante a corales de superficies irregulares.

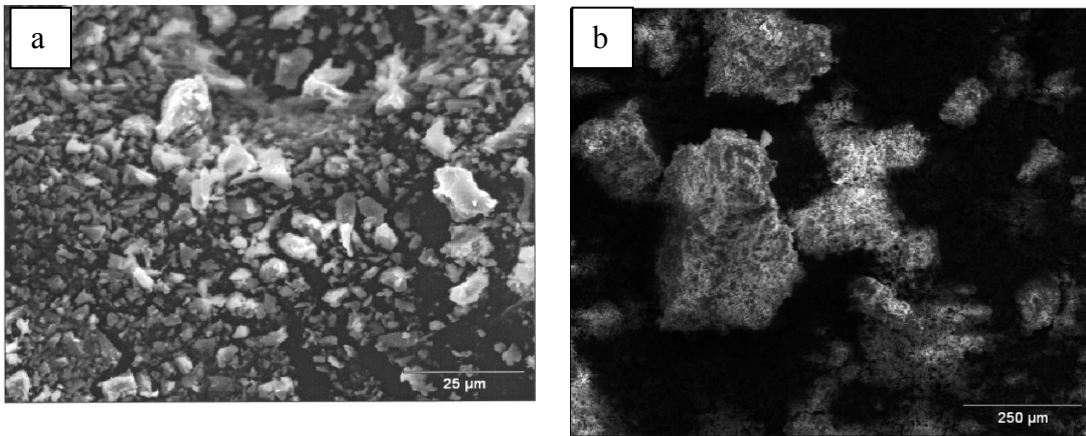


Figura 12. Micrografías electrónicas de barrido del AlPO a escalas de (a) 25 μm y (b) 250 μm .

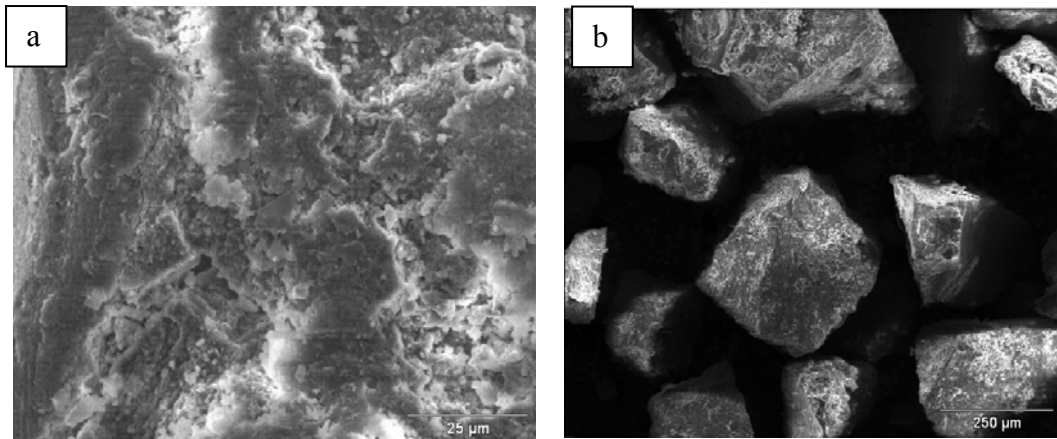


Figura 13. Micrografías electrónicas de barrido para el CoAPO a escalas de (a) 25 μm y (b) 250 μm .

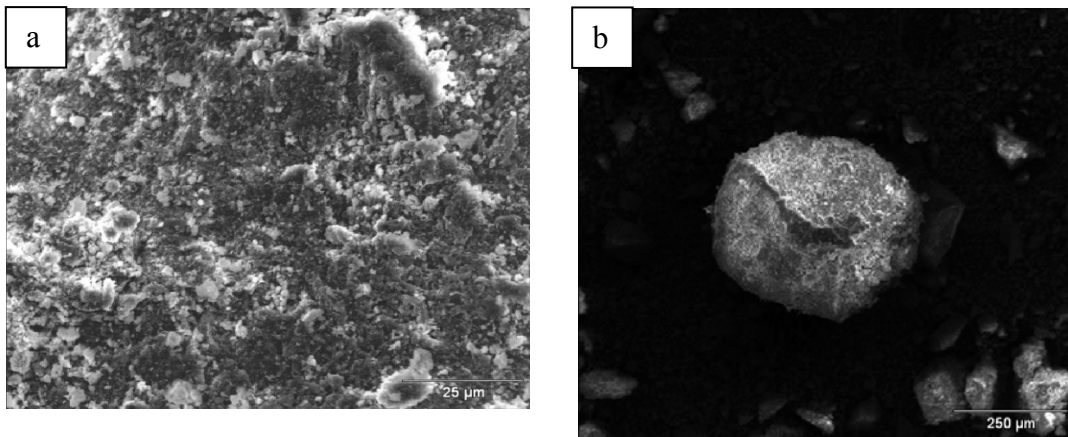


Figura 14. Micrografías electrónicas de barrido para el NiAPO a escalas de (a) 25 μm y (b) 250 μm .

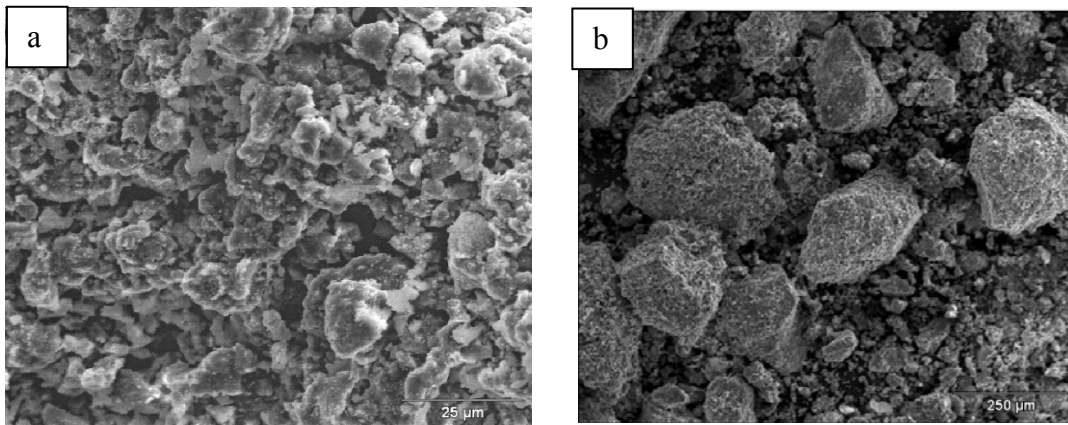


Figura 15. Micrografías electrónicas de barrido para el CuAPO a escalas de (a) 25 μm y (b) 250 μm.

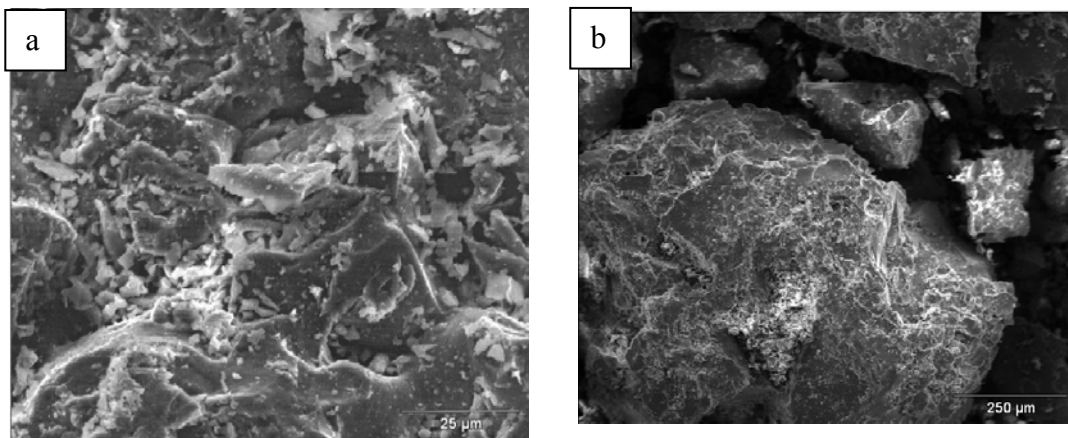


Figura 16. Micrografías electrónicas de barrido para el ZnAPO a escalas de (a) 25 μm y (b) 250 μm.

CARACTERIZACIÓN POR ESPECTROSCOPIA INFRARROJA CON TRANSFORMADA DE FOURIER (IRTF) DEL AIPO Y MeAPOs (Me = Co, Ni, Cu, Zn)

En la Figura 17 se observa el infrarrojo del AIPO de partida. En éste se puede observar una banda ancha alrededor de los 3450 cm^{-1} como resultado de las vibraciones de estiramiento de grupos OH de agua adsorbida. La banda entre $1300 - 1600\text{ cm}^{-1}$ son asociadas a las vibraciones del enlace Al-OH. Además, es posible observar bandas características del material asociadas a vibraciones de estiramiento simétrico y asimétrico del enlace Al-O-P a longitudes de onda entre $469 - 712\text{ cm}^{-1}$ y $1100 - 1300\text{ cm}^{-1}$, respectivamente.

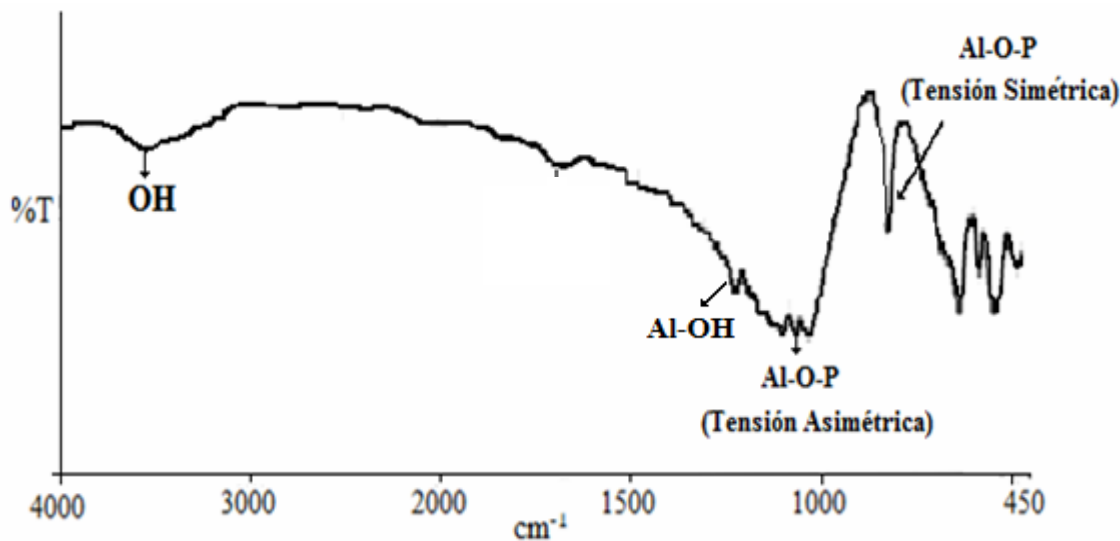


Figura 17. Espectro infrarrojo con transformada de Fourier del AlPO de partida.

En la Figura 18, se pueden observar los espectros infrarrojos de los MeAPOs preparados.

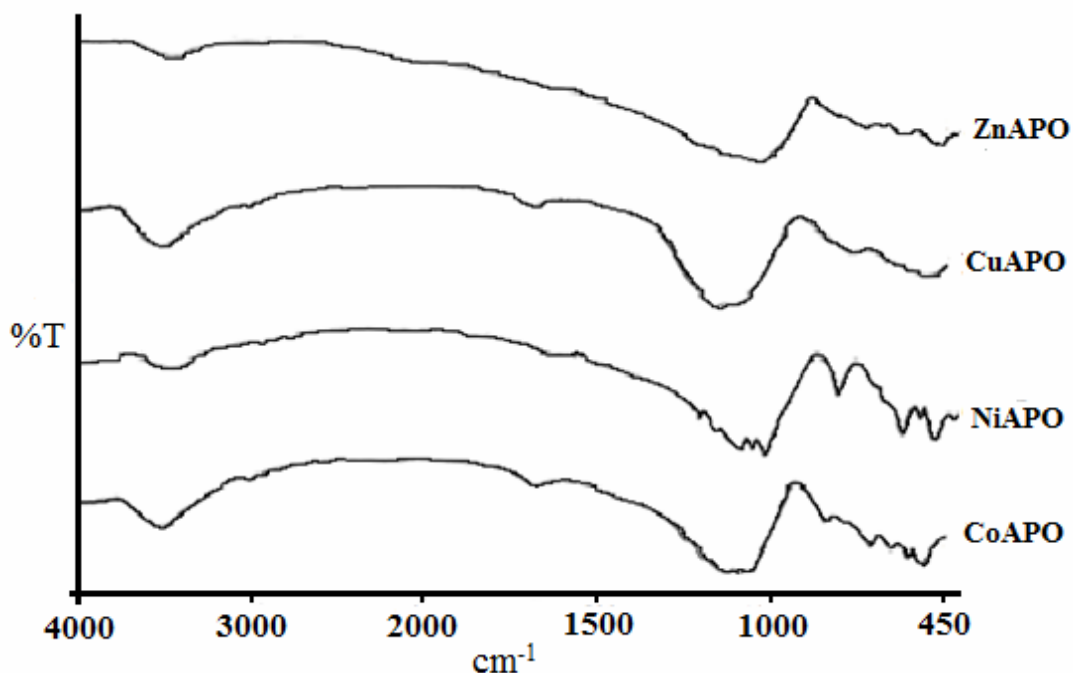


Figura 18. Espectros infrarrojos con transformada de Fourier de los catalizadores MeAPOs (Me = Co, Ni, Cu, Zn).

En todos ellos, se observa que las bandas de las vibraciones de estiramiento de grupos OH de agua adsorbida a 3450 cm^{-1} aumenta en comparación con el AlPO de partida y

las bandas del enlace Al-OH entre 1300 y 1600 cm^{-1} se deforman, ésto puede ser debido a que la presencia del metal genera que los grupos OH enlazados al aluminio sean más ácidos permitiendo que estos materiales retengan más agua en su estructura. De igual forma, se observa una disminución de la intensidad de las bandas características del estiramiento asimétrico y simétrico Al-O-P, producto de la disminución entre los enlaces y la formación de nuevos enlaces de P-O-Me.

ANÁLISIS POR ENERGÍA DISPERSIVA DE RAYOS X (EDX) DEL AIPO Y MeAPOs (Me = Co, Ni, Cu, Zn)

La Figura 19, muestra los diversos porcentajes en barras de los elementos presentes en los materiales preparados. Estas comprueban que el AIPO sólo está conformado por sus elementos básicos; aluminio, fósforo y oxígeno. Estos resultados fueron obtenidos por microscopía electrónica de barrido acoplado a un aparato de emisión dispersiva de rayos X.

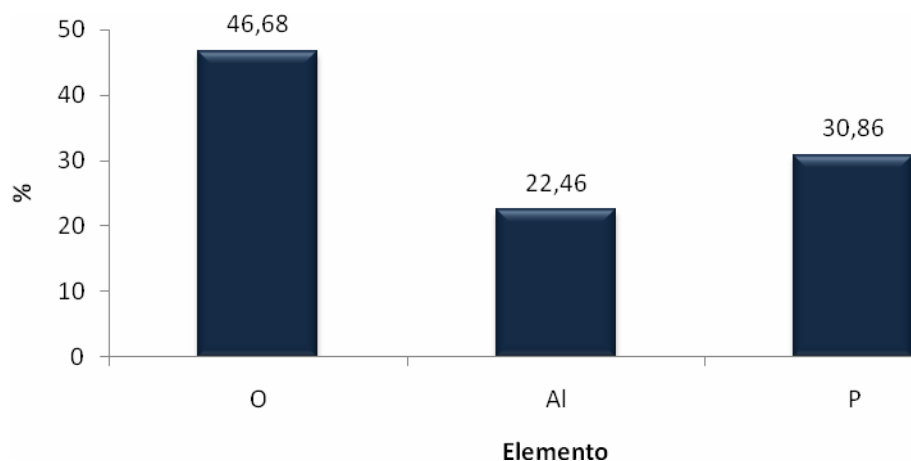


Figura 19. Análisis químico elemental del AIPO de partida.

Por su parte, la Figura 20 muestra los elementos que se encuentran en los MeAPOs preparados. Se puede observar que al incorporar el metal los porcentajes de aluminio, fósforo y oxígeno disminuyen, ésto sugiere la incorporación de los iones metálicos en la estructura, lo que está en concordancia por los análisis de DRX e IRFT que indicaron también dicha incorporación.

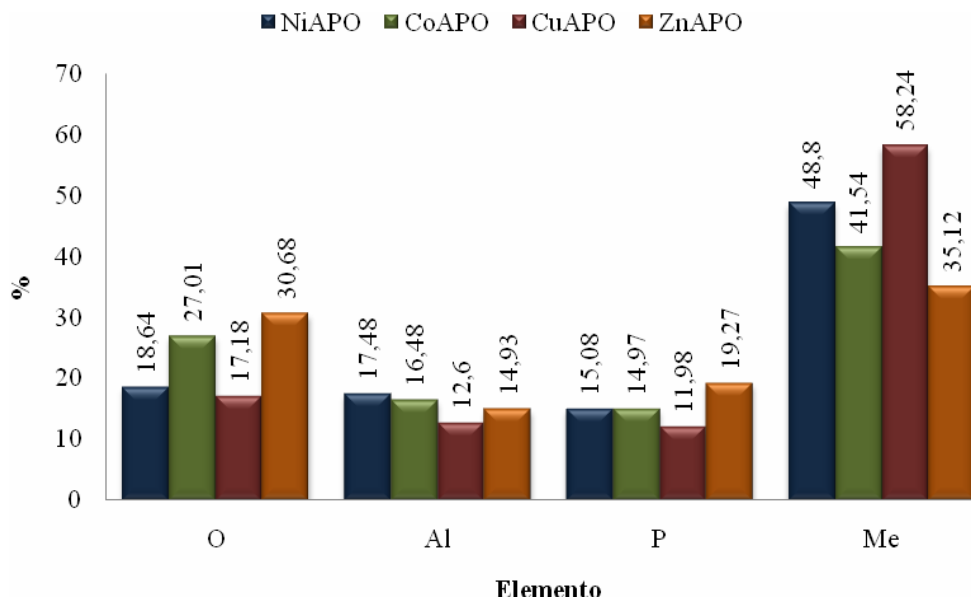


Figura 20. Análisis químico elemental de los catalizadores MeAPOs (Me = Co, Ni, Cu, Zn) preparados.

ACTIVIDAD CATALÍTICA DE LOS SÓLIDOS PREPARADOS

La actividad catalítica de los sólidos preparados fue probada a través de la deshidratación de un alcohol (1-dodecanol), puesto que todos los análisis realizados previamente indican que los materiales poseen buenas características para ser empleados en este tipo de reacción. Los resultados de la deshidratación se caracterizaron por cromatografía de gases y espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (IRFT). Los resultados de estos análisis se muestran a continuación:

Los cromatogramas de gases muestran que los MeAPOs son excelentes catalizadores en la conversión del 1-dodecanol, a través de la deshidratación en condiciones ácidas. Las especies propuestas como posible producto de reacción es principalmente el 1-dodeceno.

En la Figura 21, se observa el cromatograma correspondiente al 1-dodecanol, el cual tiene un tiempo de retención de 32,58 minutos, siendo el pico más alto, con un 99,4% de pureza. Los picos más pequeños que se observan corresponden a impurezas.

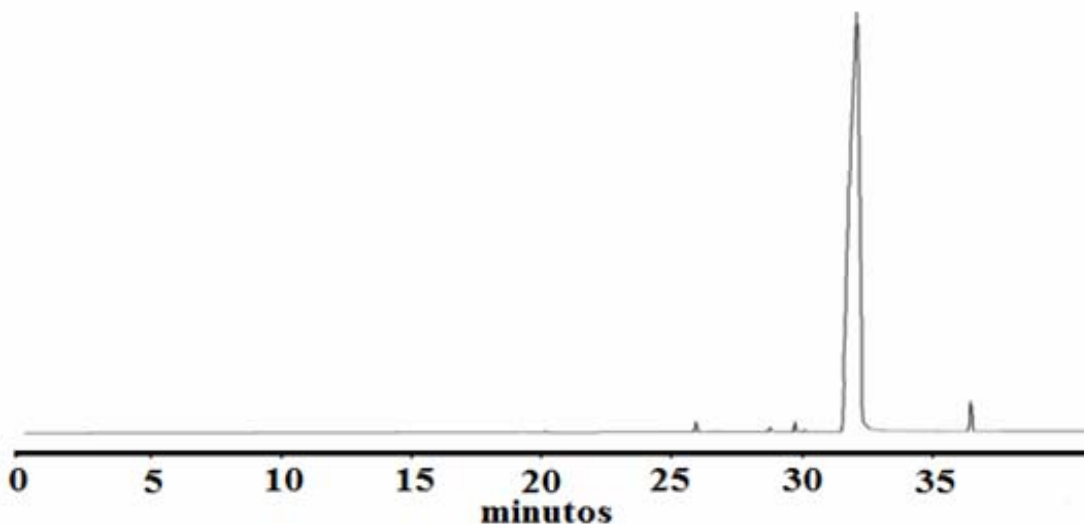


Figura 21. Cromatograma de gas del 1-dodecanol.

Por otra parte, la Figura 22 muestra el cromatograma para el producto de la deshidratación empleando el AlPO como catalizador, en éste se observa que el alcohol no presentó conversión, lo que está en concordancia con lo señalado en la bibliografía (41) donde estos materiales sólo generan sitios ácidos débiles del tipo Lewis, que no son catalíticamente fuertes para deshidratar alcoholes de cadenas largas.

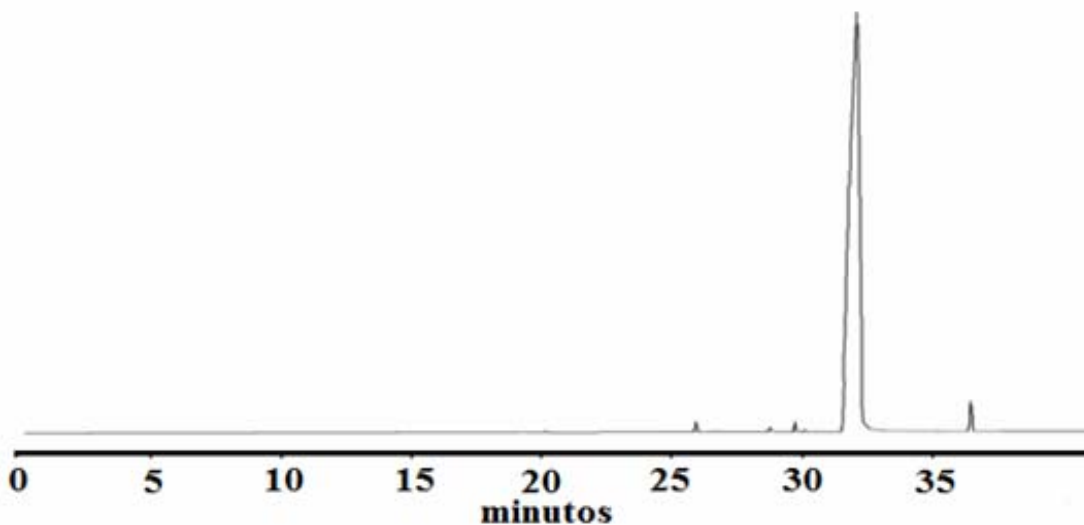


Figura 22. Cromatograma de gases representativo del producto de la deshidratación del 1-dodecanol usando el AlPO.

Sin embargo, las Figuras 23, 24, 25 y 26 muestran los cromatogramas para los productos de la deshidratación del alcohol empleando los catalizadores MeAPOs. Éstos revelan la aparición de otras especies con tiempo de retención menor que el del 1-dodecanol, lo que indica que los MeAPOs tienen una mejorada actividad catalítica, lo cual puede ser posible debido a que estos presentan sitios ácidos fuertes que derivan de los sitios ácidos de Brönsted, y son asociados a los sitios generados por la sustitución de los metal en la estructura del AlPO. Se puede observar que la mayoría de ellos son sumamente activos, lo cual concuerda con los métodos de caracterización anteriores que sugirieron la incorporación del metal. En comparación con el AlPO la fuerza de los sitios ácidos se incrementó sin distinción, lo cual indica que la fuerza de AlPO depende de la presencia del metal.

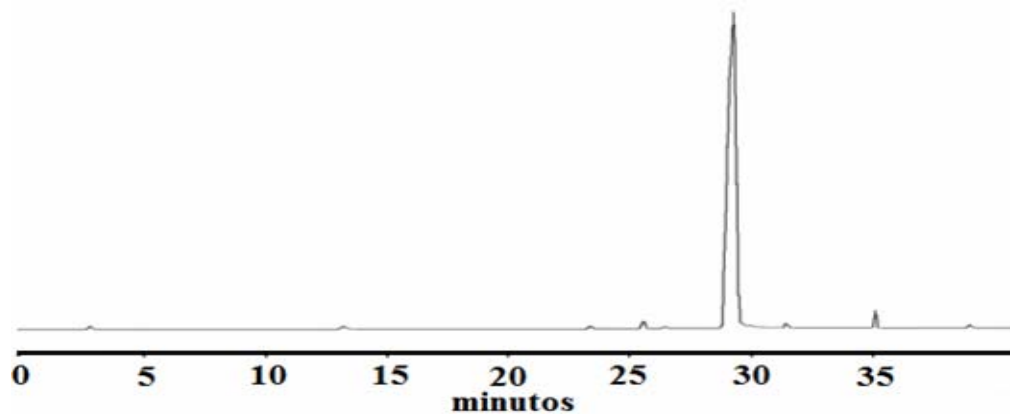


Figura 23. Cromatograma de gases representativo del producto de la deshidratación del 1-dodecanol usando el CuAPO.

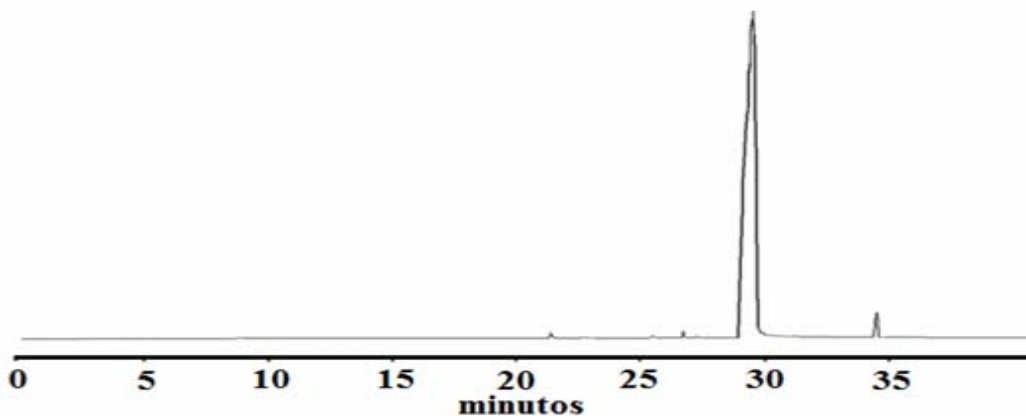


Figura 24. Cromatograma de gases representativo del producto de la deshidratación del 1-dodecanol usando el CoAPO.

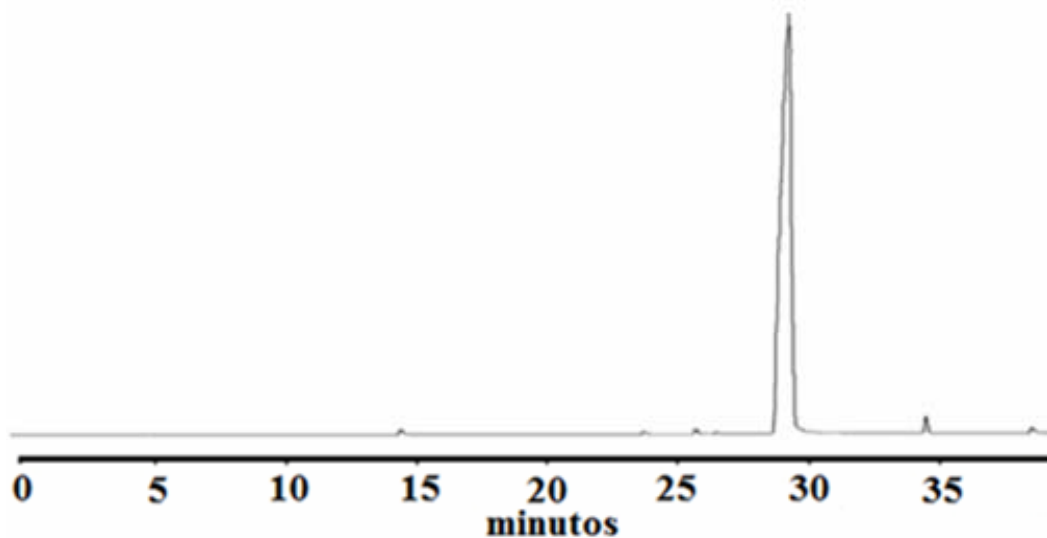


Figura 25. Cromatograma de gases representativo del producto de la deshidratación del 1-dodecanol usando el NiAPO.

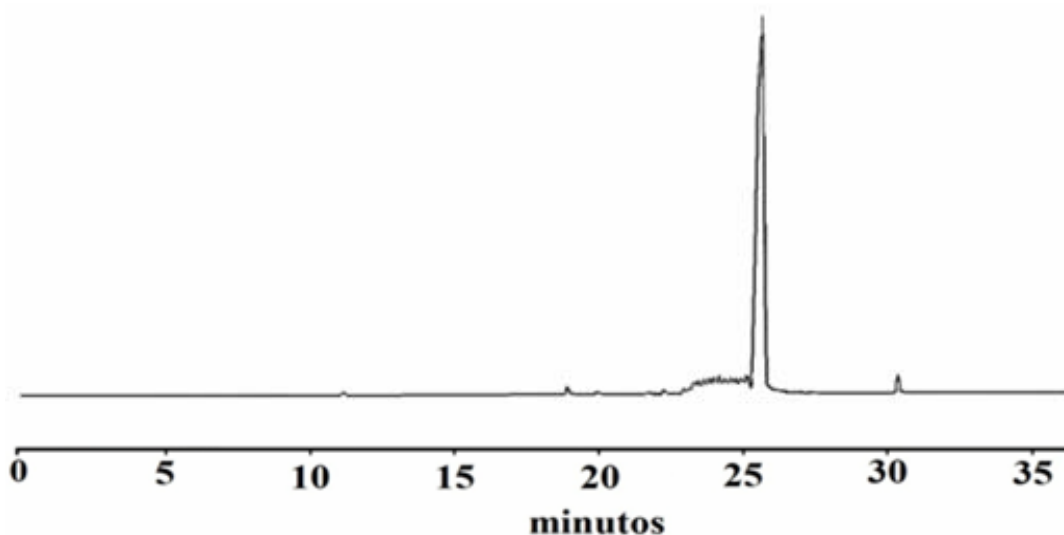


Figura 26. Cromatograma de gases representativo del producto de la deshidratación del 1-dodecanol usando el ZnAPO.

El uso de los catalizadores con níquel cobalto y cobre en la deshidratación del alcohol probablemente, generaron un proceso de adsorción química (quimisorción) a partir de la donación de electrones provenientes del grupo $-OH$ siendo éstos quimisorbidos hacia los orbitales vacíos de la superficie (Figura 27.a), lo que produjo que estos presentarán una banda en común con un tiempo de retención cercano a los 29,00 minutos, la cual puede

ser asociada al producto principal esperado; 1-dodeceno. Sin embargo, el catalizador que contenía zinc posiblemente generó la ruptura de la molécula de alcohol antes de la deshidratación produciendo productos de menor tamaño y a su vez masa molar (Figura 27.b) que pudieron aparecer a un tiempo de retención de 25,67 minutos el cual es menor que el tiempo de retención asociado al producto principal esperado; 1-dodeceno.

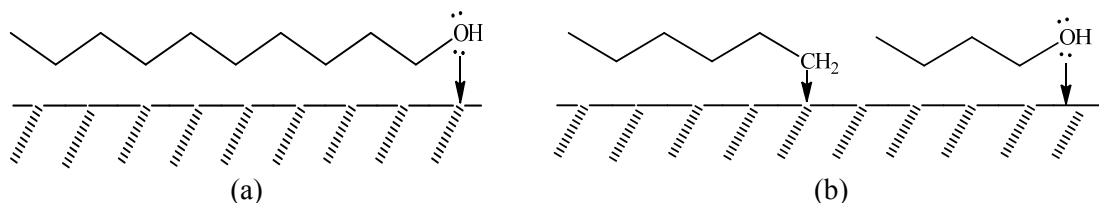


Figura 27. Posible proceso de adsorción química de los catalizadores (a) NiAPO, CoAPO, CuAPO y (b) ZnAPO.

Los porcentajes de conversión del alcohol usando como catalizador los sólidos preparados se determinaron empleando la siguiente fórmula:

$$\% \text{ de conversión} = \left(1 - \frac{A_t}{A_0}\right) \times 100, \quad (\text{Ec. 6})$$

donde:

A_0 : área del alcohol (1-dodecanol) inicial.

A_t : área del alcohol no convertido en un tiempo t .

Los resultados obtenidos empleando la formula anterior se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3. Porcentajes de conversión en la reacción de deshidratación del 1- dodecanol empleando los catalizadores AlPO y MeAPOs (Me = Co, Ni, Cu, Zn).

Material	% de conversión
AlPO	0
CoAPO	92,69
NiAPO	93,92
CuAPO	99,24
ZnAPO	97,09

En la Tabla 3 se puede que el AlPO no presento conversión y los catalizadores MeAPOs mostraron una excelente actividad catalítica en la reacción de deshidratación del alcohol, con porcentajes de conversión superiores al 90%. Además, se puede apreciar que existe una relación entre el porcentaje de conversión y el área de los sólidos preparados, donde se observa que a mayor área hay más sitios activos, es decir, más sitios donde las moléculas del alcohol pueden adsorberse y sufrir la transformación catalítica. También, hay que destacar que a pesar de que la molécula de estudio poseía una cadena carbonada relativamente larga, esto no impidió su difusión en los poros, lo que pudo haber ocasionado un bloqueo de poros y envenenamiento del catalizador.

Los valores de los porcentajes de conversión para el 1-dodecanol revelan que los MeAPOs son excelentes catalizadores para ser usados en la deshidratación de alcoholes lineales, porque presentan una buena actividad en la conversión del 1-dodecanol.

A continuación en la Figura 28, se muestra el espectro infrarrojo con transformada de Fourier del alcohol al cual se le aplicó la deshidratación y las bandas significativas se muestran en la Tabla 4.

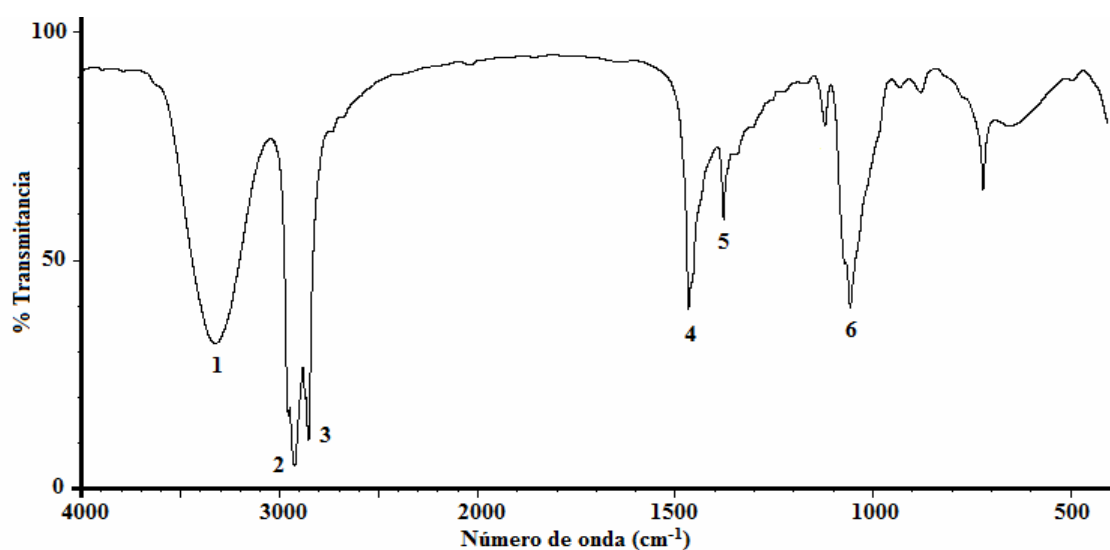


Figura 28. Espectro infrarrojo del alcohol utilizado para la deshidratación (1-dodecanol).

Tabla 4. Bandas características del espectro infrarrojo del alcohol 1-dodecanol.

Banda	Región espectral (cm⁻¹)	Grupo funcional
1	3600 – 3200	Tensión –OH
2	2960	Tensión asimétrica C-H de -CH ₃
3	2925	Tensión simétrica C-H de -CH ₂ -
4	1380	Flexión simétrica C-H de CH ₃
5	1470	Flexión de tijera de -CH ₂ -
6	1100 – 1000	Tensión C-O

El mecanismo de deshidratación se ilustra en la Figura 29. Si se compara éste con los espectros de los productos obtenidos utilizando los MeAPOs como catalizadores, los cuales se muestran en las Figuras 30, 31 y 32, se puede observar en ellos una banda alrededor de 1658 cm⁻¹, aproximadamente, que no se encuentra en el espectro del alcohol de partida, la cual corresponde a la tensión del doble enlace C=C. Además, debería observarse una banda alrededor de los 3000 cm⁻¹ que corresponde a la vibración del enlace C-H, la cual no se observa porque se encuentra solapada por la banda amplia e intensa del enlace O-H del alcohol que está centrada a unos 3600 cm⁻¹. Estas bandas indican que el proceso de deshidratación fue efectivo, y que el producto principal formado en las diferentes reacciones es el 1-dodeceno, que se encuentra en mayor proporción que los demás, tal como se evidenció a través de la cromatografía de gases. La presencia de la banda del alcohol en el espectro infrarrojo del producto obtenido sugiere que cierta cantidad del alcohol quedó sin reaccionar.

El mecanismo que sigue el proceso de deshidratación del alcohol se muestra a continuación:

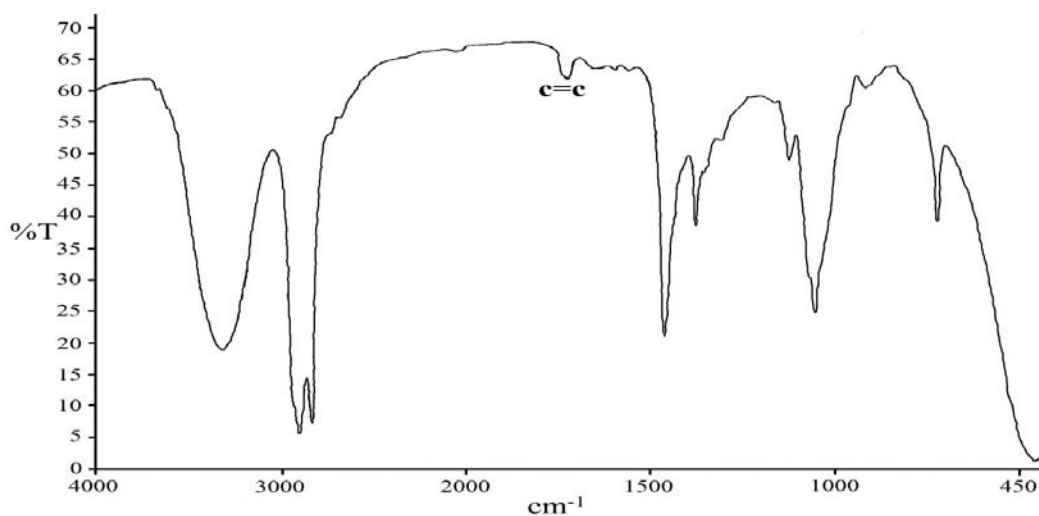


Figura 31. Espectro infrarrojo del producto obtenido de la deshidratación del 1-dodecanol empleando CuAPO como catalizador.

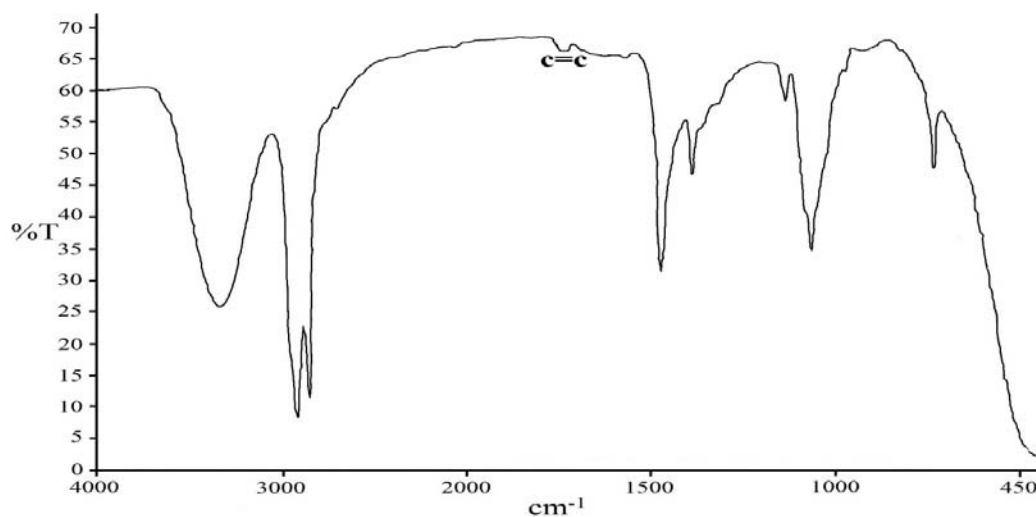


Figura 32. Espectro infrarrojo del producto obtenido de la deshidratación del 1-dodecanol empleando NiAPO como catalizador.

La Figura 33, muestra el cromatograma para el producto obtenido en la deshidratación del alcohol empleando el AlPO como catalizador donde se puede observar no presentó alguna banda característica de los posibles productos señalados en el mecanismo de la Figura 28. Esto confirma que este material no posee sitios ácidos fuertes que permitan convertir el alcohol en alguno de los productos posibles.

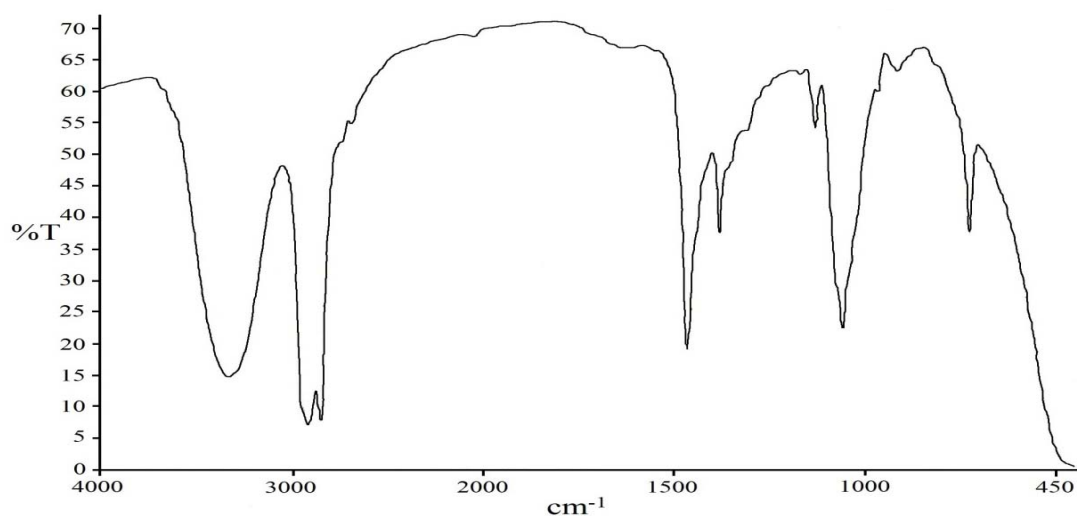


Figura 33. Espectro infrarrojo del producto obtenido de la deshidratación del 1-dodecanol empleando AlPO como catalizador.

Los resultados tanto de cromatografía como de espectroscopia indican que los MeAPOS poseen sitios ácidos fuertes que favorecen la conversión del alcohol, a diferencia del AlPO que no presentó ninguna conversión.

Lamentablemente no se pudo determinar por cromatografía de gases o por otra técnica los diferentes productos obtenidos, se sugiere en base a los resultados de infrarrojo de las muestras obtenidas que los productos principales pueden ser alquenos y algunas moléculas.

CONCLUSIONES

Por difracción de rayos X se pudo señalar que el AlPO preparado posee una estructura similar a la del AlPO-34 y que además posee una estructura altamente cristalina.

Los MeAPOs que contenían níquel y cobalto, presentaron patrones difracción muy pobre en comparación a los materiales análogos de zinc y cobre.

En los patrones de difracción el CoAPO presento mayor similitud con el patrón de difracción del AlPO de partida.

Los patrones de difracción de los MeAPOs señalan que el metal solo distorsiona los poros sin afectar significativamente la estructura de partida.

La inserción del metal en la estructura del AlPO originó una disminución considerable del área superficial, debido al aumento de masa por unidad de área.

Los materiales con menor radio iónico (NiAPO y CoAPO) presentaron una mayor deformación en su estructura generando una disminución en los poros presentando una menor área superficial.

Por microscopia electrónica de barrido se pudo observar que los materiales preparados conservan la misma morfología, sugiriendo que la presencia del metal no generó ningún efecto.

Por espectroscopia infrarroja de los sólidos se observó un desgaste de la estructura a medida que se intensificó el aumento del radio iónico del metal incorporado, esto se ratifico por la disminución de la intensidad de las bandas características del estiramiento asimétrico y simétrico Al-O-P, producto de la disminución entre los enlaces y la formación de nuevos enlaces de P-O-Me.

Los espectros infrarrojos realizados a los productos de la deshidratación del alcohol mostraron la formación de las bandas correspondientes a las insaturaciones, confirmando la efectividad de los catalizadores para este tipo de reacciones. Esto fue evidenciado por la aparición de una banda intensa de absorción característica de enlaces C=C.

La actividad catalítica para la conversión del 1-dodecanol es dependiente del área superficial que posee los sólidos preparados.

En el análisis de cromatografía de gases se corroboró que los MeAPOs presentan actividad catalítica siendo todos estos muy activos.

A través de los cromatogramas de gases los catalizadores con NiAPO, CoAPO y CuAPO presentaron una banda en común con un tiempo de retención cercano a los 29,00 minutos, asociado al 1-dodeceno.

El catalizador ZnAPO produjo productos de menor tamaño y a su vez masa molar con un tiempo de retención de 25,67 minutos.

Los aluminofosfatos no son buenos catalizadores debido a que poseen sitios ácidos débiles del tipo Lewis.

La sustitución isomorfa de estos iones metálicos (Co, Ni, Cu, y Zn) generaron sitios ácidos fuerte que provienen de los sitios ácidos de Brønsted que dependía de la naturaleza de los iones metálicos.

Los materiales MeAPO fueron activos en la prueba catalítica empleada como excelentes catalizadores en la deshidratación de alcoholes, a diferencia del AlPO que no presento ninguna conversión

BIBLIOGRAFÍA

1. Newman, A. 1987. *Chemistry of clays and clay minerals*. Mineralogical society monograph N° 6. Longman scientific and technical, London.
2. McBain, J. 1932. *The sorption of gases and vapors by solids*. Rutledge and sons, Londres.
3. Pariente, J. 2006. *Efecto director de estructura de moléculas fluoradas en la síntesis de aluminofosfatos microporosos cristalinos*. Trabajo de Doctor en Ciencias Químicas. Instituto de Catálisis y Petroleoquímica. Universidad Autónoma de Madrid, Madrid.
4. Serrano, F. 1993. *Síntesis de los aluminofosfatos $AlPO_4-5$, $VPI-5$ y $AlPO_4-20$* . Trabajo de Ph. Sc. en Química. Departamento de Ingeniería Química, Universidad Complutense de Madrid, Madrid.
5. Wilson, S.; Lok, T. y Flanigen E. 1980. *Composiciones metallophosphate cristalino*. Patente EEUU, 4310440.
6. Hartmann M. y Keven, L. 1999. Transition-metal ions in aluminophosphate and silicoaluminophosphate molecular sieves: location, interaction with adsorbates and catalytic properties, *Chem. Rev.*, 99: 635-664.
7. Szostak, R. 1989. *Molecular sieves principles of synthesis and identification*. Van Nostrand Reinhold Catalysis Series, New York.
8. Wilson, S.; Lok, B.; Messina, C.; Cannan, T. y Flanigen E. 1983. Aluminophosphate molecular sieves: A new class of microporous crystalline inorganic solids. *Am. Chem. Soc. Symp. Ser.*, 218: 79-105.
9. Venkatathri, N y Srivatsava, R. 2004. *Silicoaluminophosphate molecular sieve*

SAPO-41: Synthesis, characterization, and alkylation of toluene with alcohol. Indian Institut of Science. Pune.

10. Flanigen, E. 1991. Zeolites and molecular sieves an historical perspective. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 58: 13-34.
11. Lok, T.; Cannan, T. y Messina, C. 1983. The role of organic molecules in molecular sieve synthesis. *Zeolites*, 3: 282-291.
12. Lok, T.; Messina, C.; Patton, R.; Gajek, R.; Cannan, T. y Flaninge, E. 1984. Silicoaluminophosphate molecular sieves: another new class of microporous crystalline inorganic solids. *J. Am. Chem. Soc.*, 106: 6092-6093.
13. Davis, M.; Montes, C. y Garces, J. 1989. Synthesis of VPI-5. *Am. Chem. Soc. Symp. Ser.*, 398: 291-304.
14. Bennett, J.; Cohen, J; Flanigen, E.; Pluth, J.; Smith, J. 1983. Crystal structure of tetrapropylammonium hydroxide-aluminum phosphate number 5. *Am. Chem. Soc. Symp. Ser.*, 218: 109-118.
15. Bennett, J. 1986. Structural features of aluminophosphate materials with Al/P =1. *Zeolites*, 6: 349-360.
16. Richardson, J.; Pluth, J. y Smith, J. 1987. Aluminophosphate number 5: time of flight neutron powder diffraction study of calcined powder at 295 K. *Acta Cryst. C*43, 1469-1472.
17. Hasha, D.; Sierra, L.; Saldarriaga, C.; Hathaway, P.; Cox, D. y Davis, M. 1988. Studies of silicoaluminophosphates with the sodalite structure. *J. Am. Chem. Soc.*, 110: 2127-2135.
18. Davis, M.; Saldarriaga, C.; Montes, C.; Garces, J. y Crowder, C. 1988. VPI-5: The first molecular sieve with pores larger than 10 Ångstroms. *Zeolites*, 8: 362-366.

19. Flanigen, E.; Lok, T.; Patton, M. y Wilson, S. 1986. Aluminophosphate molecular sieves and the periodic table. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 28: 103-112.
20. Messina, C.; Lok, T. y Flanigen, E. 1985. *Ferroaluminophosphates cristalino*. Patente EEUU, 4544143.
21. Barrett, P.; Sankar, G.; Catlow, C. y Thomas, J. 1997. Interaction of acetonitrile with cobalt-containing aluminophosphates: an X-ray absorption investigation, *J. Phys. Chem. B.*, 101: 9555-9562.
22. Martens, J. y Jacobs, P. 1994. Crystalline microporous phosphates: A family of versatile catalysts and adsorbents. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 85: 653-685.
23. Dzwigaj, S.; Briend, M.; Shikholeslami, A.; Peltre, M. y Barthomeuf, D. 1990. The acidic properties of SAPO-37 compared to faujasites and SAPO-5. *Zeolites*, 10: 157-162.
24. Chen, B. y Huang, Y. 2007. Examining self-assembly of microporous materials, AIPO-11, by dry gel conversion. *J. Phys. Chem.*, 111: 15236-15243.
25. Sheldon, R. y Kochi, J. 1981. *Metal catalyzed oxidations of organic compounds*. Academic Press, New York.
26. Janssens, G., Baekelandt, B., Toufar, H., Mortier, W. y Schoonheydt, R. 1995. Comparison of cluster and infinite crystal calculations on zeolites with the electronegativity equalization method (EEM). *J. Phys. Chem.*, 99: 3251-3258.
27. Flanigen, E. 1987. *Report at international symposium on innovations in zeolite material science*. Nieuwpoort, Belgium.

28. Lee, S.; Raja, R.; Harris, K.; Thomas, J.; Johnson, B. y Sankar, G. 2003. Mechanistic insights into the conversion of cyclohexene to adipic acid by H_2O_2 in the presence of a TAPO-5 catalyst. *Angew. Chem. Int.*, 42: 1520-1523.
29. Hedge, S.; Ratsanamy, P.; Kustov, L. y Kazansky, V. 1988. Acidity and catalytic activity of SAPO-5 and AlPO-5 molecular sieves. *Zeolites*, 8: 137-141.
30. Meier, M.; Olson, D. y Baerlocher, Ch. 2001. *Atlas of zeolite framework types*. Quinta edición. Editorial Elsevier, London.
31. Cora, F. y Catlow, C. 2001. Ionicity and framework stability of crystalline aluminophosphates. *J. Phys. Chem. B.*, 105: 10278-10281.
32. Elanany, M.; Koyama, M.; Kubo, M.; Selvam, P. y Miyamoto, A. 2004. Periodic density functional investigation of Brønsted acidity in isomorphously substituted chabazite and AlPO-34 molecular sieves. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 71: 51-56.
33. Chatterjee, A. 2006. A reactivity index study to rationalize the effect of dopants on Brønsted and Lewis acidity occurring in MeAlPOs. *J. Mol. Graph. Model.*, 24: 262-270.
34. Flores, Z. 2005. *Estudio de catalizadores con base en molibdeno promovidos con cobalto soportados en tamices moleculares mesoporosos y su aplicación en la hidrosulfuración de tiofeno*. Trabajo de Grado. Departamento de Química, Universidad de Oriente, Núcleo de Sucre. Cumaná.
35. Barbosa, L. 1993. *Caracterización fisicoquímica y ensayos catalíticos de molibdatos de níquel, hierro y cobalto en la hidrosulfuración de tiofeno*. Trabajo de Postgrado (M.Sc.) en Química. Centro de Química, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas, Caracas.
36. Yaguaratty, D. 2005. *Estudio de catalizadores con base en tungsteno promovidos con níquel soportados en tamices moleculares mesoporosos del tipo MCM-41 Y*

MMS y su aplicación en la hidrodesulfuración de tiofeno. Tesis de Grado. Departamento de Química, Universidad de Oriente, Núcleo de Sucre. Cumaná.

37. Huirache, R. y Albiter M. 2006. Ni(Co)-Mo-W sulphide unsupported HDS catalysts by ex situ decomposition of alkylthiomolybdotungstates. *Elsevier Science B.V.*, 308: 134-142.
38. Blanco, J. 1979. *Zeolitas, fundamento y aplicaciones industriales.* Editorial Trillas, México.
39. Walton, H. y Reyes, J. 1978. *Análisis químico e instrumental moderno.* Editorial Reverté, S.A. Barcelona, España.
40. Pine, S.; Hendrickson, J.; Cram, D. y Hammod, G. 1993. *Química orgánica.* McGraw-Hill. Madrid.
41. Yang, X.; Ma, H.; Xu, Z.; Xu, Y.; Tian, Z. y Lin, L. 2007. Hydroisomerization of n-dodecane over Pt/MeAPO-11 (Me = Mg, Mn, Co or Zn) catalysts. *Catal. Commun.*, 8: 1232-1238.
42. Novak, N.; Mali, G.; Arcon, I.; Kaucic, V.; Ghanbari-Siahkali, A. y Dwyer, J. 2002. Framework cobalt and manganese in MeAPO-31 (Me = Co, Mn) molecular sieves. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 55: 203-216.
43. Kooli, F. y Jones, W. 1997. Systematic comparison of a saponite clay pillared with Al and Zr metal oxides. *Chem. Mater.*, 9: 2913-2920.
44. Reeve, N. y Summer, M. 1971. Cation exchange capacity and exchangeable aluminum in natal oxisols. *Soil Sci. Am. Proc.*, 35 (1): 38-42.
45. Gontier, S y Tuel, A. 1996. Synthesis and charaterization of Ti-containing

mesoporous silicas. *Chemistry of Materials*, 8: 114.

46. He, J.; Xu, W.; Evans, D.; Duan, X. y Li, C. 2001. Role of pore size and surface properties of Ti-MCM-41 catalysts in the hydroxylation of aromatics in the liquid phase. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 44: 581-586.
47. Corma, A. 1991. Química fina. En: 1er curso iberoamericano sobre tamices moleculares. Cyted-D, sudprograma V, Ediciones Intevep. Caracas, Venezuela.
48. Jenkins, R y Snyder, R. 1996. *Introduction to X-ray power diffractometry* . V.138. J. Wiley y Sons, inc New York.
49. Zug, J. 2002. *Isoterma desorción de tres etapas y modelos desorción restringida. Curso de fisicoquímica especial.* Facultad de Ingeniería de la Universidad de Buenos Aires. Buenos Aires.
50. Gregg, S y Sing, K.1982. *Adsorption, surface area and porosity*. Segunda edición. Academic Press. Londres.
51. 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.
52. Skoog, D. y Leary, J. 1998. *Análisis instrumental*. Cuarta edición. McGraw-Hill interamericana, México.
53. Aragón, A.; Torres, G.; Monroy, M.; Luszczewski, A. y Leyva, R. 2000. Scanning electron microscope and statistical analysis of suspended heavy metal particles in San Luis Potosí, México. *Atm. Env.* 34: 4103-4112.
54. Steinfeld, J. 1989. *Molecules and radiation: An introduction to modern molecular spectroscopy*. Segunda edición. MIT Press. Londres.

55. Maier, M.; Osion D. y Baerlocher, Ch. 1996. *Atlas of zeolite structure types*. Cuarta edición. Editorial Elsevier, London.

HOJA DE METADATOS

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

Título	SINTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE TAMICES MOLECULARES AIPO Y MeAPOs (Me = Co, Ni, Cu, Zn) Y EVALUACION DE SU USO EN LA CATÁLISIS ÁCIDA.
Subtítulo	

Autor(es)

Apellidos y Nombres	Código CVLAC / e-mail	
Salazar, Gabriela	CVLAC	20.345.643
	e-mail	gabrielajsa@hotmail.com
	e-mail	
	CVLAC	
	e-mail	
	e-mail	

Palabras o frases claves:

Aluminofosfato, Metaluminofosfato, Deshidratación.

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

Líneas y sublíneas de investigación:

Área	Subárea
Ciencias	Química

Resumen (abstract):

Se preparó aluminofosfato (AlPO) usando trietilamina como agente director de síntesis, nitrato de aluminio y ácido fosfórico como fuentes de aluminio y fósforo, respectivamente, con tratamiento hidrotérmico a 550°C por 16 horas, y metaluminofosfatos (MeAPO) incorporando acetato de cobalto pentahidratado, acetato de zinc, nitrato de níquel hexahidratado y sulfato de cobre pentahidratado, 0,01 mol de cada sal, para la obtención de CoAPO, ZnAPO, NiAPO y CuAPO respectivamente. La difracción de rayos X mostró patrones característicos de este tipo de materiales, mostrando un colapso parcial de la estructura debido a la incorporación de los metales con menos radio iónico. En el análisis de área superficial por el método de Langmuir se pudo observar un aumento de masa por unidad de área debido a la presencia de los metales, además mostró que los catalizadores con menor área fueron los que mostraron colapso en los difractogramas de rayos X. Por espectroscopia de dispersión de rayos X se confirmó la presencia de Al, P y O en proporciones esperadas. En los MeAPO se observó una disminución de los porcentajes de Al y P causado por la incorporación del metal en la estructura. La prueba catalítica fue llevada a cabo sobre la deshidratación del 1-dodecanol, donde se observó que el aluminofosfato no fue efectivo deshidratando alcoholes de cadena larga y los metaluminofosfatos NiAPO, CoAPO y CuAPO fueron muy activos formando el principal 1-dodeceno y el ZnAPO fue activo y selectivo a la vez produciendo un producto de menor tamaño y masa molar. Los espectros de infrarrojo obtenidos para los productos mostraron las bandas características de las olefinas, lo que sugirió que los materiales son eficaces para este tipo de reacción.

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

Contribuidores:

Apellidos y Nombres	ROL / Código CVLAC / e-mail	
Bastardo, Ernesto	ROL	CA <input type="checkbox"/> AS <input checked="" type="checkbox"/> TU <input type="checkbox"/> JU <input type="checkbox"/>
	CVLAC	10.460.755
	e-mail	ernestob@sucre.udo.edu.ve
	e-mail	
Velazco, Euclides	ROL	CA <input type="checkbox"/> AS <input type="checkbox"/> TU <input type="checkbox"/> JU <input checked="" type="checkbox"/>
	CVLAC	9.975.901
	e-mail	evelazco@udo.edu.ve
	e-mail	
Márquez, Edgar	ROL	CA <input type="checkbox"/> AS <input type="checkbox"/> TU <input type="checkbox"/> JU <input checked="" type="checkbox"/>
	CVLAC	14.064.155
	e-mail	eamarquez@udo.edu.ve
	e-mail	
	ROL	CA <input type="checkbox"/> AS <input type="checkbox"/> TU <input type="checkbox"/> JU <input type="checkbox"/>
	CVLAC	
	e-mail	
	e-mail	

Fecha de discusión y aprobación:

Año Mes Día

2012	03	26
------	----	----

Lenguaje: SPA

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

Archivo(s):

Nombre de archivo	Tipo MIME
TESIS-Salazar.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
RECIBIDO POR <i>[Firma]</i>
FECHA <u>5/8/09</u> HORA <u>5:30</u>

Cordialmente,

[Firma]
JUAN A. BOLANOS CUNPEL
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

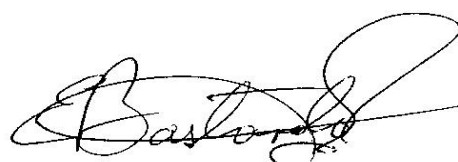
Apartado Correos 094 / Telfs: 4008042 - 4008044 / 8008045 Telefax: 4008043 / Cumaná - Venezuela

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”.



Salazar, Gabriela
Autor



Bastardo, Ernesto
Asesor