



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E
INDUSTRIAS EXTRACTIVAS

*Síntesis y caracterización del catalizador MgO/CaO para
una reacción de condensación aldólica*

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE INGENIERO
QUÍMICO INDUSTRIAL

Presenta:

Lizbeth Alejandra Mar Magaña

Director de Tesis: Dra. María Elena Manríquez Ramírez

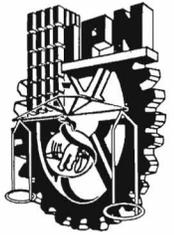


México D.F. Noviembre 2012



SECRETARÍA
DE
EDUCACIÓN PÚBLICA

INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS
DEPARTAMENTO DE EVALUACIÓN Y SEGUIMIENTO ACADÉMICO



T-163-12

México, D. F., 30 de octubre del 2012.

A la C. Pasante:
LIZBETH ALEJANDRA MAR MAGAÑA
Isla San Francisco No.77
Prado Vallejo
Tlalnepantla de Baz
Estado de México.
C.P. 54170

Boleta: Carrera: Generación:
2008320247 IQI 2007-2011

Mediante el presente se hace de su conocimiento que este Departamento acepta que la C. **Dra. María Elena Manríquez Ramírez** sea orientadora en el tema que propone usted desarrollar como prueba escrita en la opción **Tesis Individual**, con el título y contenido siguiente:

“Síntesis y caracterización del catalizador MgO/CaO para una reacción de condensación aldólica”.

Resumen
Introducción
I.- Antecedentes
II.- Técnicas de caracterización
III.- Experimentación
Conclusión
Referencias

Se concede un plazo máximo de un año, a partir de esta fecha, para presentarlo a revisión por el Jurado asignado.

Dr. Abel Zúñiga Moreno
Presidente de la Academia de Físicoquímica.

Dra. María Elena Manríquez Ramírez
Profesor Asesor o Director
Ced. Prof. 2299161

Lic. Guillermo Alberto de la Torre Arteaga
Jefe del Departamento de Evaluación y
Seguimiento Académico

Dra. Guadalupe Silva Oliver
Subdirectora Académica



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS
DEPARTAMENTO DE EVALUACIÓN Y SEGUIMIENTO ACADÉMICO



T-163-12

México, D. F., 21 de noviembre del 2012.

A la C. Pasante:
LIZBETH ALEJANDRA MAR MAGAÑA
PRESENTE

Boleta:
2008320247

Carrera:
IQI

Generación:
2007-2011

Los suscritos tenemos el agrado de informar a usted, que habiendo procedido a revisar el borrador de la modalidad de titulación correspondiente, denominado:

“Síntesis y caracterización del catalizador MgO/CaO para una reacción de condensación aldólica”.

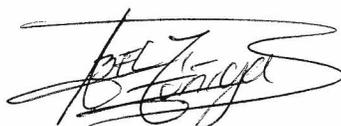
encontramos que el citado Trabajo de **Tesis Individual**, reúne los requisitos para autorizar el Examen Profesional y **PROCEDER A SU IMPRESIÓN** según el caso, debiendo tomar en consideración las indicaciones y correcciones que al respecto se le hicieron.

Atentamente

JURADO


Dra. Carmen Magdalena Reza San German
Presidente


Dra. María Elena Manríquez Ramírez
Vocal


Dr. Abel Zúñiga Moreno
Secretario

AGRADECIMIENTOS

Al Instituto Politécnico Nacional

Por haber sido parte fundamental de mi educación media superior y superior, por formar parte de mi vida como la institución que mas aprecio y de la cual me siento orgullosa por formar parte; gracias.

A la ESIQIE

Por ser el mejor lugar que existe, porque aquí aprendí no solo los conocimientos técnicos que mi profesión requiere, aquí aprendí de la vida, encontré personas que me acompañaran toda la vida y sobre todo fui muy feliz y no cambiaria por nada la escuela y la profesión que tanto amo.

Al IMP

Por el apoyo para la realización de la condensación aldólica.

Al Centro de Micro y Nanotecnología del Instituto Politécnico Nacional

Por el apoyo en la realización de las técnicas de caracterización para el análisis de los catalizadores.

A mis Padres

Gracias por todo! Gracias porque este logro es de los cinco por que por ustedes trato de ser mejor. Gracias por todos los sacrificios que han hecho a lo largo de este camino. Sin ustedes no hubiera logrado nada porque ustedes me dan la confianza y la certeza de saber que alguien me cuidara y me ayudara siempre que lo necesite. Mamá gracias por hacerme poner los pies sobre la tierra siempre y por hacerme saber lo valiente que puedo ser. Papá gracias por ser el MEJOR, por apoyarme por darme lo mejor de ti, gracias por amarme tanto.

A mis hermanas.

Gracias por ser mi alegría y mi motivación, gracias por compartir una vida conmigo, gracias por confiar siempre en mí por muy difíciles que sean las cosas. Gracias Fernanda por ser mi motor y mi alegría mas grande porque sé que nunca estaré sola, tu estas siempre a mi lado, por hacerme reír siempre, por hacerme saber que no hay edad para ser valiente. Gracias Jessica por tener ese corazón tan grande y apoyarme a lo largo de este camino de luchas y esfuerzos, gracias por creer en mi y por sentirte orgullosa de mis logros.

A la Doctora María Elena Manríquez Ramírez

Gracias Doctora María Elena por motivarnos y apoyarnos en todo lo necesario y dedicarnos con tanto gusto su valioso tiempo, sin usted no lo hubiera podido hacer.

A mis Amigos

Son pocos mis amigos verdaderos pero a todos ellos así como a mi familia les dedico este trabajo.

Gracias a Paulina por su apoyo y ser la mejor amiga. Gracias a mis compañeras de estudio, de desvelos y de fiesta; Brenda, Lorena, Vania, Claudia créanme que seguirán en mi vida siempre. Y a todos aquellos compañeros que fueron parte importante de estos últimos 5 años de estudio, Gracias.

Gracias a todas las personas que creen en mí, que me quieren y me apoyan sin todos esos buenos deseos la meta seria aun más difícil de alcanzar.

ÍNDICE

OBJETIVOS	1
RESUMEN	2
INTRODUCCIÓN	3
JUSTIFICACIÓN	6
CAPÍTULO I ANTECEDENTES	7
I.1 Principios de la química verde	8
I.2 Catalizadores heterogéneos	11
I.3 Catálisis heterogénea	12
I.4 Características de la catálisis heterogénea	14
I.5 Etapas de la catálisis heterogénea	16
I.6 La química verde y la catálisis heterogénea	17
I.7 Óxido de magnesio como catalizador	20
I.8 Óxido de Ca/Mg como catalizador	21
I.9 Condensación aldólica	22
CAPÍTULO II TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	27
II.1 Difracción de Rayos X	28
II.1.1 Análisis por difracción de Rayos X	29
II.1.2 Identificación de compuestos	29
II.1.3 Equipo utilizado	31
II.2 Microscopia Electrónica de barrido (SEM)	32
II.2.1 Óptica para los electrones	35

II.2.2 Detectores.....	36
II.2.3 Aplicaciones.....	37
II.2.4 Equipo utilizado.....	37
II.3 Espectroscopia de infrarrojo (IR).....	38
II.4 Espectroscopía raman.....	41
II.4.1 Dispersión.....	41
II.4.2 Dispersión raman.....	43
CAPITULO III EXPERIMENTACIÓN.....	45
III.1 Obtención y preparación del sistema Ca/MgO.....	46
III.1.1 Materiales.....	46
III.1.2 Desarrollo experimental.....	46
III.2 Resultados obtenidos por difracción de Rayos X para el análisis de los catalizadores.....	48
III.3 Resultados obtenidos por microscopía electrónica de Barrido para el análisis de los catalizadores.....	49
III.4 Resultados obtenidos por microscopía infrarroja.....	51
III.5 Resultados obtenidos por espectroscopía raman para el análisis de los catalizadores.....	52
III.6 Evaluación catalítica de los catalizadores por medio de una condensación aldólica.....	53
III.6.1 Método de evaluación.....	53
III.6.2 Sistema de reacción.....	54
III.6.3 Condiciones de reacción.....	55

III.7 Resultados de la evaluación.....	56
CONCLUSIONES	60
REFERENCIAS	62

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO I

ANTECEDENTES

FIGURA		PÁGINA
I.1	Etapas de la catálisis heterogénea	17
I.2	Cubo Cristal del MgO	20
I.3	Estructura cristalina del CaO	22
I.4	Mecanismo de reacción de la condensación aldólica de la acetona I	23
I.5	Mecanismo de reacción de la condensación aldólica de la acetona II	23
I.6	Mecanismo de reacción de la condensación aldólica de la acetona III	24
I.7	Mecanismo de reacción de la condensación aldólica de la acetona IV	24

CAPÍTULO II

TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

FIGURA		PÁGINA
II.1	Representación esquemática del fenómeno de difracción debido a la interacción del haz de electrones con el plano cristalográfico	28
II.2	Detector de Rayos X modelo Apollo X	32
II.3	Esquema de un Microscopio electrónico de barrido de la expulsión de un electrón (capa K) por un electrón incidente.	33
II.4	Representación esquemática de un espectrómetro por dispersión de energía de Rayos X (EDS)	34
II.5	Microscopio Quanta 3D FEG (marca FEI)	38
II.6	Representación esquemática de los tres tipos de luz dispersada	42
II.7	Diagrama energético de una molécula mostrando el origen de la dispersión raman (efecto raman no resonante)	43
II.8	Esquema de un experimento raman.	44

CAPÍTULO III EXPERIMENTACIÓN

FIGURA		PÁGINA
III.1	Sistema para la preparación de MgO/CaO	46
III.2	Difracción de Rayos X de CaO/MgO a) MgO, b) 20%CaO/MgO, c) 30%CaO/MgO,d) 40%CaO/MgO y e) 50%CaO/MgO.	48
III.3	Microscopía de Barrido de X de CaO/MgO a)50%CaO/MgO) b) 40%CaO/MgO c)30%CaO/MgO d)20%CaO/MgO, e). MgO	50
III.4	Espectro resultante de la espectroscopia de infrarrojo	51
III.5	Resultados obtenidos por Microscopia raman de CaO/MgO a) MgO, b)20% CaO/MgO, c)30%CaO/MgO,d) 40%CaO/MgO y e) 50%CaO/MgO.	52
III.6	Cromatografo de gases	54
III.7	Diagrama del sistema de reacción	55
III.8	Microplanta de condensación aldólica	56
III.9	Conversión contra tiempo de CaO/MgO	57

LISTA DE TABLAS

CAPÍTULO II TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

TABLA		PÁGINA
I	Resoluciones nominales en los diferentes modos de operación	37

CAPÍTULO II EXPERIMENTACIÓN

TABLA		PÁGINA
II	Valores de Selectividad de la reacción con el catalizador de 50%CaO	57
III	Valores de Selectividad de la reacción con el catalizador de 40%CaO	58
IV	Valores de Selectividad de la reacción con el catalizador de 30%CaO	58
V	Valores de Selectividad de la reacción con el catalizador de 20%CaO	59
VI	Valores de Selectividad de la reacción con el catalizador de MgO puro	59

OBJETIVO GENERAL

Ilustrar los requerimientos para la formación y conversión de intermediarios de reacción en procesos que involucran interacciones múltiples entre las moléculas reactantes y la superficie del sólido catalítico, además del carácter básico de los materiales de CaO/MgO a diferentes concentraciones debido a esto se hará una variación de CaO para cada uno de los materiales utilizados.

OBJETIVOS ESPECIFICOS

- 1.- Sintetizar materiales de CaO/MgO variando la concentración del CaO (20, 30,40 y 50% en peso de CaO), para observar el efecto de CaO sobre la actividad catalítica en la condensación aldólica de acetona.
- 2.-. Determinar el comportamiento del CaO como agente dopante sobre MgO.
- 3.- Estudiar la morfología de los materiales mediante microscopia MEB. Así como también observar su comportamiento a nivel molecular por medio de algunas otras técnicas como son espectroscopía infrarroja, Rayos X y raman.

RESUMEN

En este trabajo el uso de catalizadores básicos para realizar la condensación aldólica de la cetona es de gran interés, ya que de ella se obtienen diferentes productos de acuerdo a las propiedades básicas del material usado como catalizador. Se utilizó el sistema de MgO y el MgO con CaO en diferentes proporciones molares. La utilización de catalizadores a base de MgO/CaO permite obtener óxido de mesitilo en mayor selectividad, la importancia de este producto es que puede ser hidrogenado para dar lugar a la obtención MIBK (metil isobutil cetona), lo que conlleva a procesos más limpios y mejora la actividad, selectividad y la estabilidad.

El soporte y los catalizadores fueron caracterizados mediante las técnicas de Difracción de rayos-X y microscopía electrónica de barrido (MEB), microscopía infrarroja y microscopía raman. Las pruebas de caracterización y las pruebas catalíticas se hicieron para seleccionar el catalizador ideal, dado que presenta una alta selectividad hacia el producto de interés (óxido de mesitilo). Cabe mencionar que la reacción fue realizada con el fin de estudiar a los materiales y su comportamiento catalítico en la condensación aldólica de la cetona. El interés principal es poder relacionar la actividad catalítica con las propiedades de los materiales.

INTRODUCCIÓN

Esta investigación experimental nos ayudara a comprender y evaluar el uso de un catalizador heterogéneo con la particularidad de mostrar un carácter básico y la importancia de estos en la industria y medio ambiente.

La inquietud por las cuestiones ambientales ha hecho que surja un nuevo enfoque dentro de la química en general, que tiene como propósito prevenir o minimizar la contaminación desde su origen, tanto a nivel industrial como en los laboratorios de investigación. Así, la llamada “Química Verde” da un paso más allá de lo que sería el correcto tratamiento de los residuos potencialmente contaminantes que puedan generarse, y propone evitar la formación de dichos residuos así como propiciar la economía de tiempo y recursos.

La aplicación de los principios de la química verde en la obtención de productos de química fina es deseable ya que se generan una gran cantidad de subproductos por las numerosas etapas que requiere su síntesis. En los últimos años la contaminación producida ha llegado a niveles tan alarmantes que los gobiernos han endurecido la legislación ambiental.

Muchas reacciones orgánicas en química fina o en la síntesis de intermediarios orgánicos utilizan catalizadores básicos. En la industria existe un gran interés por desarrollar procesos catalíticos ecocompatibles en los cuales los catalizadores líquidos básicos sean remplazados por catalizadores sólidos básicos, ya que estos pueden ser totalmente recuperados y reutilizados evitando de esta forma las complejas etapas de separación y purificación, típicas de los procesos homogéneos catalizados por bases. Contrariamente a lo que ocurre con la catálisis heterogénea ácida, las áreas de catálisis básica y de bases sólidas son relativamente inexploradas. Se dispone de pocos catalizadores básicos y el conocimiento acerca de los sitios activos, desactivación del catalizador y mecanismos de reacción es relativamente escaso. Cosimo J.I., Díez V.K., Apesteguía C.R. (2011).

Para alcanzar estos objetivos, la industria necesita tecnologías catalíticas innovadoras que ofrezcan un aumento del rendimiento al producto deseado. En este sentido, el uso de catalizadores heterogéneos es preferible frente a los homogéneos por su fácil separación y recuperación, generándose el desarrollo de nuevas tecnologías en síntesis orgánica

enfocada a reducir los reactivos generadores de los residuos que son potencialmente contaminantes, evitando con esto un deterioro mayor al medio ambiente y favoreciendo a la economía de los recursos. Shriver D., Atkins P., Langford C. (1998).

La catálisis es el proceso por medio del cual aumenta la velocidad de las reacciones químicas a través de la presencia de un catalizador. Un catalizador actúa en una reacción pero sin formar parte de los resultados de esta.

Una reacción en la cual los reactivos y los catalizadores no están en la misma fase se conoce como reacción heterogénea. El catalizador correspondiente a esta reacción se conoce como catalizador heterogéneo. Este tipo de catalizador tiene una superficie donde las sustancias pueden reaccionar.

Se denomina catálisis al fenómeno que transcurre cuando en la composición del complejo activado de alguna de las etapas en que se lleva a cabo la reacción participa una sustancia que no toma parte estequiométrica del proceso total, pero que cambia las propiedades cinéticas del sistema reaccionante. Este compuesto se denomina catalizador.

Entre los catalizadores a base de óxidos metálicos sobresalen los óxidos estequiométricos y los óxidos que ganan o pierden oxígeno de su superficie. La mayoría de los catalizadores heterogéneos actúan adsorbiendo uno de los reactivos. La adsorción es la adherencia de una sustancia a la superficie de otra. Los catalizadores heterogéneos son muy utilizados en la industria.

Una característica que los hace atractivos es que muchos de esos catalizadores sólidos son resistentes a temperaturas altas y, por consiguiente, permiten trabajar en condiciones muy diversas. Otra razón de su amplia utilización es que no se necesitan etapas adicionales para separar el producto del catalizador. M. Díaz Peña y A. Roig Muntaner (1972).

La condensación aldólica de acetona produce inicialmente diacetona alcohol. La formación de numerosos productos es posible a través de una red de reacciones complejas las cuales involucran condensaciones propias y cruzadas solo entre diacetona alcohol o con acetona. Muchos de estos productos tal como el óxido de mesitilo, isoforona, metil isobutil cetona y 3,5xilenol tienen muchas aplicaciones industriales. La condensación de acetona es una

reacción catalítica en medio básico muy común pero también puede realizarse en medio ácido. Cuando la reacción se lleva a cabo por medio de catálisis básica la mayor parte de los productos de la reacción son carbonilos α - β -insaturados. Cuando se usa catálisis ácida se obtendrán hidrocarburos

En esta investigación se estudia una aplicación de catalizadores sólidos básicos, en la condensación aldólica de acetona. Inicialmente enfocamos nuestros estudios en la preparación de materiales con propiedades básicas tales como MgO, MgO promovido con un metal alcalino como CaO en diferente proporción molar.

Nuestro principal interés es obtener materiales con propiedades básicas mismas que serán evaluadas en la reacción catalítica de condensación aldólica.

JUSTIFICACIÓN.

El estudio de la catálisis básica a nivel de investigación y de aplicación es muy pobremente estudiada, en la actualidad los sólidos básicos han sido estudiados debido a su creciente aplicación en reacciones de esterificación en la producción de biodiesel, sobre todo catalizadores a base MgO y CaO, debido a las propiedades básicas y que además son catalizadores cuyo costo de preparación es muy barato. La importancia de preparar materiales de CaO soportado en MgO y conocer su morfología, así como sus propiedades básicas para después aplicarlo en una reacción de condensación aldólica de acetona, donde se requieren sitios básicos para obtener productos de uso industrial, es el propósito de este trabajo, así como, aprender la bases teóricas de las técnicas de caracterización y sobre todo, estudiar las propiedades morfológicas con base a las técnicas de caracterización que presenta cada material de CaO/MgO. Otra de las justificantes, es la importancia de estudiar un camino cinético que nos ayude a entender la selectividad y la actividad catalítica y con ello proponer si es posible un mecanismo de reacción con los catalizadores preparados.

CAPÍTULO I

ANTECEDENTES

I.1 Principios de la química verde

La preocupación por las cuestiones ambientales ha hecho que en los últimos años surja un nuevo enfoque dentro de la química en general, que tiene por objetivo prevenir o minimizar la contaminación desde su origen, tanto a escala industrial como en los laboratorios de investigación. Así, la denominada “química verde” da un paso más allá de lo que sería el correcto tratamiento de los residuos potencialmente contaminantes que puedan generarse, y propone evitar la formación de dichos residuos así como propiciar la economía de tiempo y recursos.

Desde su concepción y definitivo impulso, en torno a 1991, la química verde ha crecido a nivel internacional como un enfoque especial en la química, ocupándose del diseño de productos y procesos químicos que tienden a reducir o eliminar el uso y producción de sustancias peligrosas. El diseño de estos productos y procesos tienen como fin:

- a. Prevención. Es preferible evitar la producción de un residuo que tratar de limpiarlo después de haberse formado.
- b. Economía atómica. Los métodos de síntesis deberán diseñarse para maximizar la incorporación de todos los materiales usados durante el proceso en el producto final, minimizando la formación de subproductos.
- c. Uso de metodologías que generen productos con toxicidad reducida. Siempre que sea posible, los métodos de síntesis deberán diseñarse para utilizar y generar sustancias que tengan poca o ninguna toxicidad, tanto para el hombre como para el medio ambiente.
- d. Generar productos eficaces pero no tóxicos. Los productos químicos deberán ser diseñados de manera que mantengan la eficacia a la vez que se reduce su toxicidad.

-
- e. Reducir el uso de sustancias auxiliares. Se evitará, en lo posible, el uso de sustancias que no sean imprescindibles (disolventes, reactivos para llevar a cabo separaciones, etc), y en el caso de que se utilicen que sean lo más inocuos posible.

 - f. Disminuir el consumo energético. Los requerimientos energéticos serán considerados por su impacto medioambiental y económico, reduciéndose todo lo posible.
Los métodos de síntesis se intentarán llevar a cabo a temperatura y presión ambiental.

 - g. Utilización de materias primas renovables. La materia prima ha de ser preferiblemente renovable, siempre que sea técnica y económicamente viable.

 - h. Evitar la derivatización innecesaria. Se evitará en lo posible la formación de derivados (grupos de bloqueo, de protección/desprotección, modificación temporal de procesos físicos/químicos).

 - i. Potenciación de la catálisis. Se requiere emplear catalizadores con selectividad elevada, reutilizables en lo posible, en lugar de reactivos estequiométricos.

 - j. Generar productos biodegradables. Los productos químicos se diseñarán de tal manera que al finalizar su función no persistan en el medio ambiente sino que se transformen en productos de degradación inocuos.

 - k. Desarrollar metodologías analíticas para la monitorización en tiempo real. Las metodologías analíticas serán desarrolladas posteriormente para permitir una monitorización y control en tiempo real del proceso, previo a la formación de sustancias peligrosas.

-
1. Minimizar el potencial de accidentes químicos. Se elegirán las sustancias empleadas en los procesos químicos de forma que se minimice el riesgo de accidentes químicos, incluidas las emanaciones, explosiones e incendios.

La aplicación de estos principios se ha centrado inicialmente en la industria con grandes volúmenes y bajos precios de producción como la industria petrolífera y petroquímica, donde la ciencia y tecnología de la catálisis han sido ampliamente usadas desde los años setenta.

No obstante, esta metodología está menos implantada en la química fina, la cual posee un menor volumen de producción, aunque con una mayor revalorización del producto final. Esta rama de la química inicialmente ha centrado su atención en la síntesis de nuevos productos, y sólo recientemente en el desarrollo de procesos.

La implantación de los principios de la química verde en la obtención de productos de química fina es deseable ya que se generan una gran cantidad de subproductos por las numerosas etapas que requiere su síntesis. Generalmente, por cada Kg de producto obtenido se generan entre 14-20 kg de residuos, por lo que la contaminación producida ha llegado a niveles tan alarmantes que los gobiernos han endurecido la legislación medioambiental.

Para alcanzar estos objetivos, la industria necesita tecnologías catalíticas innovadoras que ofrezcan un aumento del rendimiento al producto deseado, alta selectividad y en anti o selectividad en la obtención de isómeros, bajos requerimientos de tiempo y energía, así como el empleo de reactivos químicos no corrosivos y no contaminantes.

En este sentido, el uso de catalizadores heterogéneos es preferible frente a los homogéneos por su fácil separación y recuperación, propiciándose el desarrollo de nuevas tecnologías en síntesis orgánica dirigida a reducir los reactivos generadores de residuos potencialmente contaminantes.^[1]

I.2 Catalizadores heterogéneos

Un catalizador es una sustancia que amplía la rapidez de una reacción química sin sufrir ningún cambio permanente. La catálisis es el proceso mediante el cual aumenta la velocidad de las reacciones químicas por medio de la presencia de un catalizador. Un catalizador interviene en una reacción pero sin llegar a formar parte de los resultados de esta.

Los catalizadores se pueden clasificar en: catalizadores heterogéneos o de contacto, y los catalizadores homogéneos. Una reacción en la cual los reactivos y los catalizadores no están en la misma fase se conoce como reacción heterogénea. El catalizador correspondiente a esta reacción se conoce como catalizador heterogéneo. Este tipo de catalizador tiene una superficie donde las sustancias pueden reaccionar. El platino y otros metales finamente divididos, al igual que los óxidos metálicos, son ejemplos comunes de este tipo de catalizador.

Entre los catalizadores a base de óxidos metálicos se distinguen los óxidos estequiométricos y los óxidos que ganan o pierden oxígeno de su superficie. La mayoría de los catalizadores heterogéneos funcionan adsorbiendo uno de los reactivos. La adsorción es la adherencia química de una sustancia a la superficie de otra. Los catalizadores heterogéneos son muy utilizados en la industria.

Una característica que los hace atractivos es que muchos de esos catalizadores sólidos son resistentes a temperaturas altas y, por consiguiente, permiten trabajar en condiciones muy diversas. Otra razón de su amplia utilización es que no se necesitan etapas adicionales para separar el producto del catalizador. ^[2]

1.3 Catálisis heterogénea

Se denomina catálisis al fenómeno que transcurre cuando en la composición del complejo activado de alguna de las etapas en que se lleva a cabo la reacción participa una sustancia que no toma parte estequiométrica del proceso total, pero que cambia las propiedades cinéticas del sistema reaccionante. Este compuesto se denomina catalizador.

En catálisis heterogénea, el catalizador tiene un estado de agregación diferente a la de los reactivos y productos. Generalmente, el catalizador es sólido, los reactivos y productos están en una o más fases fluidas (gas o líquida) y la reacción catalítica se lleva a cabo sobre la superficie del sólido. Es decir, el catalizador provee un camino alternativo para la reacción, no presente en su ausencia.

Un mecanismo catalítico es una secuencia de etapas elementales cerrada. La primera etapa convierte un sitio activo en un intermediario superficial, mientras que en la última etapa son regenerados los sitios activos (conservación del catalizador). El ciclo se repite constantemente y por lo tanto un gran número de moléculas de producto se generan en un solo centro activo.

El catalizador puede ser una enzima inmovilizada, un grupo de átomos o moléculas sobre la superficie de un sólido (centros o sitios activos). Su caracterización y cuantificación se realizan utilizando técnicas especiales, como la espectroscopia infrarroja, quimisorción selectiva, etc.

Los intermediarios en catálisis heterogénea son compuestos superficiales de corta vida y que no pueden ser cuantificados mediante métodos de análisis estándares, pero sí identificados a través de técnicas como son la espectroscopía infrarroja (IR), LEED difracción de electrones de baja energía o XPS espectroscopía fotoelectrónica de rayos X, etc. La evidencia de la existencia de tales intermediarios es siempre indirecta, muy similar a los intermediarios no aislables en reacciones orgánicas, como los radicales libres, por ejemplo. Un postulado general en catálisis heterogénea es que por lo menos uno de los reactivos debe ser adsorbido por el catalizador. Por lo tanto toda reacción catalítica

heterogénea debe producirse a través de mecanismos con por lo menos dos etapas, lo que nos permite concluir que ninguna reacción catalítica puede ser elemental. ^[3]

La velocidad de las reacciones químicas puede modificarse por diferentes causas como:

- concentración de los reactivos
- temperatura y presión
- el disolvente y la fuerza iónica del medio

A éstas es necesario añadir el fenómeno de la catálisis, término propuesto por Berzelius en 1836 para determinar el aumento de la velocidad de reacción por adición de una sustancia que se recupera sin alterar al final de la reacción. Esta sustancia se denomina catalizador.

Existen varias definiciones de catalizador. Entre ellas encontramos las debidas a:

- Ostwald (1901) define catalizador como cualquier sustancia que modifica la velocidad de una reacción química sin experimentar cambio alguno en sí misma.
- Bell (1941) catalizador de una reacción es cualquier sustancia cuya concentración figura en la ecuación de velocidad elevada a una potencia superior a la que le correspondería en la ecuación estequiométrica de dicha reacción.

Existen varios tipos de catálisis

- **catálisis homogénea:** el catalizador y el sistema reactivo forman un sistema homogéneo con una sola fase. Son reacciones en fase gas o en disolución, por ejemplo catálisis ácido-base.
- **catálisis heterogénea:** la reacción se produce en una región interfacial.
Así, para una reacción donde los reactivos están en fase gas o disolución el catalizador se suele presentar en forma de sólido.

-
- **catálisis enzimática:** reacciones bioquímicas cuya velocidad se incrementa por la acción de las enzimas, que son proteínas formando una dispersión coloidal. Aunque formalmente es homogénea, presenta características propias de la catálisis heterogénea, como la existencia de centros activos. ^[4]

1.4 Características de la catálisis heterogénea

En la catálisis heterogénea el catalizador y los reactivos se encuentran en distintas fases y la reacción tiene lugar en la interfase. Vamos a considerar sólo sistemas reactivos gaseosos sobre catalizadores sólidos, que son los más usuales. Las reacciones en que los reactivos están en fase líquida son más complejos y están menos estudiados.

Algunos ejemplos de reacciones químicas de gases sobre catalizadores sólidos son:

- síntesis de NH_3 a partir de N_2 y H_2 catalizada por hierro u otros metales.
- cracking de hidrocarburos grandes catalizados por $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (zeolitas)
- oxidación de SO_2 a SO_3 (catalizada por platino) para obtener ácido sulfúrico.

Las sustancias más a menudo utilizadas como catalizadores heterogéneos son:

- metales de transición: Fe, Co, Ni, Pd, Pt, Cr, W, Ag, Cu.... Disponen de orbitales d parcialmente ocupados que pueden participar en la formación de enlaces de la especie quimiadsorbida.
- óxidos metálicos semiconductores: NiO, ZnO, V_2O_5 , Fe_2O_3 , MgO.
- óxidos aislantes: Al_2O_3 , SiO_2 .

La efectividad de un catalizador puede medirse por la cantidad de producto formado por unidad de tiempo y unidad de área superficial de catalizador. En principio, el efecto de un catalizador es proporcional a su área superficial por lo que es deseable que sea lo mayor

posible. Esto puede conseguirse disminuyendo el tamaño de las partículas del catalizador ya que la cantidad de materia (número de átomos) superficial aumenta al disminuir al tamaño de las partículas. Para aumentar la superficie del catalizador se recurre a menudo a extenderlo sobre la superficie de un soporte poroso (propagador), siendo los más utilizados el gel de sílice (SiO_2), la alúmina (Al_2O_3) y carbón activo.

En la industria se necesita que los catalizadores mantengan su efectividad durante un tiempo de vida lo más largo posible. Uno de los problemas que puede sufrir el catalizador es que se sinterice (se aglutine) formando partículas de mayor tamaño, en las que se reduce el área superficial y con ello la actividad catalítica. Para evitar la sinterización se añade una pequeña cantidad de sustancia conocida como promotor. Por ejemplo, pequeñas cantidades de Al_2O_3 que evitan el agrupamiento de cristales de hierro.

Otro peligro que corren los catalizadores sólidos es su envenenamiento, es decir, cuando una sustancia se enlaza fuertemente a las posiciones de adsorción, dejando de estar disponibles para la reacción catalítica. Estas sustancias o venenos pueden ser impurezas que acompañen a los reactivos o los mismos productos de la reacción (suelen ser compuestos con S, N o P que tienen pares de electrones solitarios o algunos metales como Hg, Ag, Pb...). El Pb, por ejemplo, es un veneno para el catalizador de los automóviles (la gasolina con plomo contiene alquilos de plomo para aumentar el octanaje). Si es posible regenerar el catalizador se habla de venenos reversibles. El SH_2 o PH_3 forman enlaces muy fuertes con Pt y lo inhabilitan permanentemente, mientras que en el caso del CO o CS_2 es posible recuperar el catalizador.

En algunos casos, la acción de los venenos puede ser útil para favorecer una reacción e inhibir otra. Por ejemplo el ThO_2 (óxido de torio) que cataliza la deshidratación de alcoholes a olefina y su deshidrogenación a aldehído o cetona. Con vapor de agua pueden bloquearse los iones oxígeno de la superficie (por formación de puentes de hidrógeno) inhibiendo así la deshidratación; mientras que la deshidratación puede seguir produciéndose sobre los átomos de torio.

La cantidad de veneno necesaria para inhabilitar un catalizador es menor que la requerida para cubrir toda su superficie lo que indica que la actividad catalítica se localiza en algunas

posiciones específicas de la superficie que reciben el nombre de centros activos (normalmente defectos superficiales).^[5]

1.5 Etapas de la catálisis heterogénea

Para que la reacción entre el sistema gaseoso reactivo y el catalizador sólido tenga lugar es necesario que se den las siguientes etapas:

- 1) Difusión de las moléculas de reactivos hasta la superficie del sólido
- 2) Quimiadsorción de al menos una de las especies reactivas sobre la superficie
- 3) Reacción química sobre la superficie
- 4) Desorción de los productos de la superficie
- 5) Difusión de los productos hacia la fase fluida

El más lento de todos estos procesos determinará la velocidad de reacción. Las etapas 1 y 5 de difusión dependen de la temperatura, de la presión, de la viscosidad del gas y en general son rápidas. Pueden darse casos donde alguna de estas etapas sea la más lenta. Estas situaciones, bastante inusuales, se denominan procesos controlados por difusión y un ejemplo es la reacción entre iones hidronio e hidroxilo en agua. Las otras tres etapas quedan recopiladas en la siguiente figura.^[6]

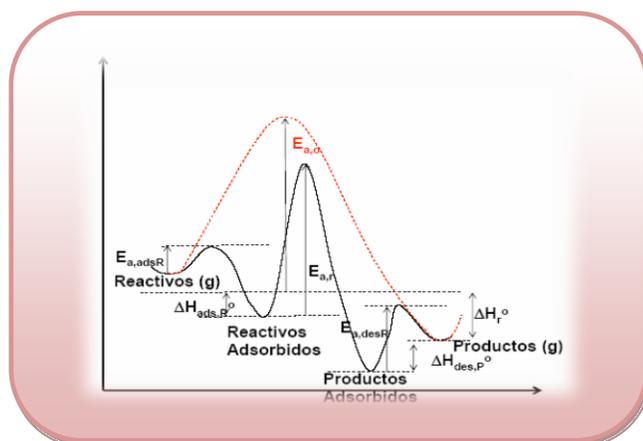


Figura I.1- Etapas de la catálisis heterogénea

1.6 La química verde y la catálisis heterogénea

La catálisis ha de jugar un papel crucial en el desarrollo de la química verde. Más del 80% de los procesos químicos requieren del empleo de catalisis. La próxima generación de catalizadores debe contribuir a lograr la emisión cero de desechos y el empleo selectivo de la energía en las reacciones químicas. Al mismo tiempo estos sistemas permitirán el desarrollo de nuevos procesos biomiméticos catalizados, de fuentes de energía limpias y métodos de almacenamiento de la misma, empleo de materias primas renovables, reutilización de los desechos, solución de los problemas globales como el efecto invernadero y de la calidad del agua y del aire, o llevar a cabo dispositivos catalíticos inteligentes para la protección de la salud y la mejora de la calidad de vida, tales como hornos y tejas autolimpiables.

La solución de todos estos desafíos, requiere un cambio de estrategia desde una solución individual de los problemas al diseño y síntesis de catalizadores a medida y el desarrollo de una plataforma tecnológica que pueda ser empleada por diversas industrias.

Las prioridades a corto plazo son las siguientes:

- 1) **Desarrollo de nanomateriales a medida de las reacciones.** Se necesitan nuevos métodos de síntesis para un mejor control de los catalizadores a nanoescala y su ensamblaje es una arquitectura en dos o tres dimensiones. El desarrollo de los nanomateriales implicara el estudio de sus posibles efectos adversos sobre la salud (como la posibilidad de ocasionar enfermedades pulmonares).
- 2) **Diseño integrado de reactor-catalizador-sistema de separación.** La integración e intensificación de los procesos requiere el desarrollo de nuevos conceptos sobre catalizadores que rompan las barreras actuales (por ejemplo el bajo flujo en membranas catalíticas).
- 3) **Desarrollo de catalizadores a nano escala.** Los nano tubos de óxidos metálicos o de carbón funcionalizados, nuevos materiales micro y mesoporosos, sistemas híbridos orgánicos-inorgánicos ofrecen unas magnificas posibilidades para el desarrollo de reactores a nanoescala, en los cuales el efecto de confinamiento pueden incluir nuevas reactividades. Las enzimas y los microorganismos pueden ser modificados para producir o ensamblar catalizadores y reactores a nanoescala.
- 4) **Exploración de condiciones de reacción no convencionales.** Se ha de intensificar la investigación en condiciones de reacción no convencionales (temperatura, presión, velocidades espaciales) utilizando nuevos disolventes limpios (líquidos iónicos-una vez asegurada su no toxicidad-CO₂ supercrítico), la catálisis con especies radicales de alta energía y operaciones en condiciones no estacionarias.
- 5) **Obtención de catalizadores biomiméticos.** La integración del conocimiento sobre catálisis homogénea, heterogénea y biocatálisis permitirá el diseño de nuevos y resistentes catalizadores biomiméticos que sustituyan o funcionen de modo integrado con los microorganismos o enzimas a las condiciones de trabajo y

aumentando la productividad. Además estos catalizadores permitirán el desarrollo de nuevos procesos de síntesis quirales.

- 6) **Mejora en los métodos de conocimiento de la actuación de los catalizadores.** El diseño de la próxima generación de catalizadores, estará basada en al caracterización de la estructura/superficie de los centros activos durante la reacción catalizada a nivel molecular y nanoescala (método in situ u operando), comprendiendo la dinámica de la transformación, y determinando la naturaleza, movilidad y transformación de las especies absorbidas.

No cabe duda de que para que todo esto pueda hacerse realidad, se precisa de un cambio de planteamiento en el que haya una mayor colaboración entre industria y universidad.

Además, se requiere una mayor colaboración entre las diferentes disciplinas del conocimiento cuya simbiosis permita el desarrollo de nuevos materiales y el mejor conocimiento de los mecanismos de actuación de los catalizadores para desarrollar materiales “a medida”, en los que se integren multifuncionalidades que permitan llevar a cabo reacciones complejas con una selectividad cercana al 100%.

- 7) **Obtención de catalizadores heterogéneos con centros básicos,** que vengan a sustituir a los hidróxidos sódicos y potásicos, o con pares de centros ácido básicos, capaces de inducir procesos concertados en síntesis orgánica.
- 8) Pese al aparente escepticismo con que podemos ver todas estas iniciativas, sabedores de las dificultades resulta alentador constatar que en 2002 la producción de la industria química de la Unión Europea (constituida por 15 miembros) se había incrementado un 38% con respecto a 1990, mientras que el consumo energético solo había ascendido un 2.5%, descendiendo un 8% las emisiones de CO₂.^[7]

I.7 Óxido de magnesio como catalizador

Los óxidos de tierras alcalinas son compuestos que poseen una gran variedad de aplicaciones tecnológicas que van desde la catálisis hasta la microelectrónica. Estos son componentes importantes de la parte inferior del manto terrestre y sus propiedades bajo estas condiciones (elevadas presiones) ha sido un área de intensivo estudio. Además, estos compuestos han servido en el pasado como óxidos prototipos para probar teorías semi-empíricas y cálculos de primeros principios.

El estudio de los defectos de los materiales cristalinos y la relación con sus propiedades constituye un campo de estudio muy importante dentro de la física del estado sólido. Un grupo importante dentro de los materiales cristalinos son los óxidos cerámicos. Este trabajo se centra en uno de ellos, el óxido de magnesio (MgO), que se estudiará en la forma de monocristal (figura I.2)

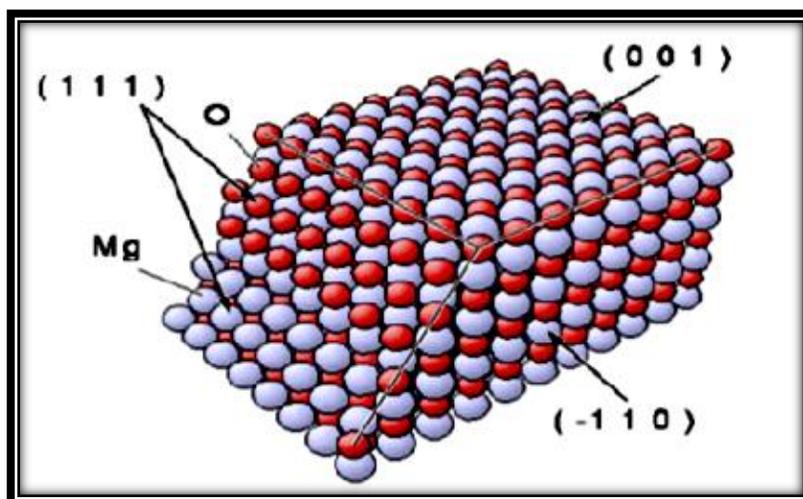


Figura I.2- Cúbo cristal del MgO

Durante la formación del óxido de magnesio, los dos electrones *s* del átomo de magnesio son transferidos al oxígeno que, de este modo, completa su orbital *p*. El resultado es un cristal de marcado carácter iónico. El ancho gap de este material, 7,8 ev, y su elevado punto de fusión, 2800 °C, lo hacen muy interesante para su uso como aislante en condiciones

extremas de temperatura, o radiación. Dadas sus propiedades, se postuló su empleo en un futuro reactor de fusión nuclear. Las características químico mineralógicas y estructurales.^[8]

I.8 Óxido de CaO/Mg como catalizador.

El efecto de los parámetros experimentales sobre las características estructurales y texturales características de óxidos metálicos se ha estudiado ampliamente ya sea como catalizadores o soportes de catalizador. El uso de un catalizador básicos en procesos heterogéneos ofrece varias ventajas como su aplicación en gran variedad de procesos industriales y la ventaja que ofrece al llevar a cabo una reacción en fase líquida no tóxica y con la posibilidad de recuperación del catalizador, el cual puede ser regenerado para volverlo a utilizar, de estos materiales un gran número de catalizadores heterogéneos han sido reportados en la literatura, incluyendo enzimas ^[9-10], zeolitas, y compuestos de metal alcalino ^[11].

Los catalizadores básicos heterogéneos contienen comúnmente sitios básicos de Lewis o Brønsted ampliamente usados en reacciones de transesterificación de triglicéridos. Los materiales más usados son óxidos de metales alcalinotérreos, hidróxidos y alcóxidos.^[12] También se establece que MgO/CaO presentan fuerte alcalinidad tanto como el MgO puro.^[15] Este material aparte de ofrecer propiedades básicas fuertes que pueden ser usadas en las reacciones donde se requieren sitios básicos fuertes como la transesterificación, entre otras. El CaO/MgO posee propiedades específicas para su uso como antibacteriano en presencia de luz.

El uso de estos cerámicos por tanto tiene la siguiente ventaja: como mineral es un elemento esencial para el cuerpo humano y a su vez presenta una fuerte actividad antibacteriana con tan solo una irradiación de la luz. Principalmente el CaO puede ser usado como siderúrgico, posee una estructura cristalina del tipo romboédrico como se muestra en la figura 1.3. Pero sin duda existen un gran número de investigaciones donde se usan este tipo de materiales para la obtención de biodiesel.^[12]



1.9 Condensación aldólica

Muchos productos químicos valiosos intermedios y finales, tales como isoforona, antagonistas del calcio, cinamaldehído y iononas, se producen a través de la condensación aldólica. Principalmente la condensación aldólica de aldehídos y cetonas se utiliza ampliamente en síntesis orgánicas para preparar productos químicos que contienen un doble enlace conjugado con el grupo carbonilo. Para elegir correctamente las condiciones de operación C-C ganando formación de enlaces por condensación entre una molécula teniendo un grupo carbonilo y otro el cual contiene un grupo metileno activado. Después de una deshidratación posterior el producto es un compuesto α - β -insaturado.

La condensación aldólica de acetona produce inicialmente diacetona alcohol. La formación de numerosos productos es posible a través de una red reacciones complejas las cuales involucran condensaciones propias y cruzadas solo entre diacetona alcohol o con acetona. Muchos de estos productos tal como el óxido de mesitilo, isoforona, metil isobutil cetona y 3,5xilenol tienen muchas aplicaciones industriales. La condensación de acetona es una reacción catalítica en medio básico muy común pero también puede realizarse en medio ácido. Cuando la reacción se lleva a cabo por medio de catálisis básica la mayor parte de los productos de la reacción son carbonilos α - β -insaturados. Cuando se usa catálisis ácida se obtendrán hidrocarburos.

La siguiente ecuación ilustra la abstracción de H^α en la molécula de acetona por catálisis básica

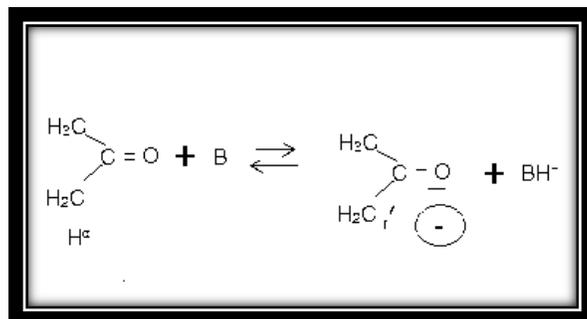


Figura I.4 Mecanismo de reacción de la condensación aldólica de la acetona I

El carbanión reaccionó con el grupo carbonilo de una segunda molécula de acetona y después de una desprotonación catalítica se forma el diacetona alcohol:

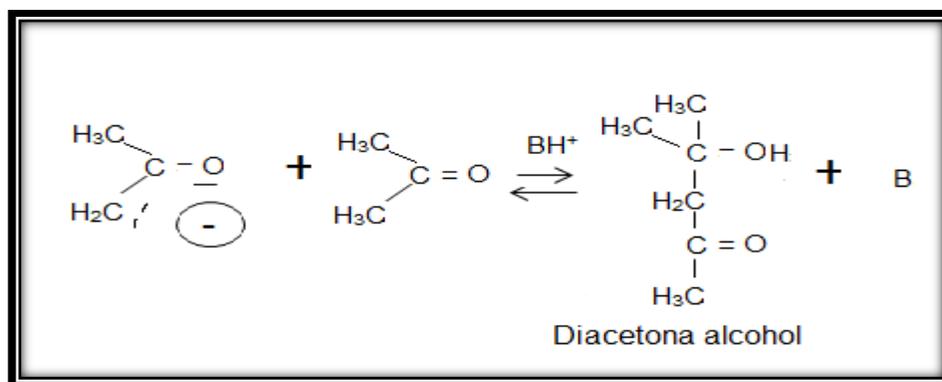


Figura I.5 Mecanismo de reacción de la condensación aldólica de la acetona II

Bajo estas condiciones las reacciones catalizadas por estos sitios básicos, posteriormente son deshidratadas muy rápidamente en el caso de esta reacción se forma el óxido de mesitilo.

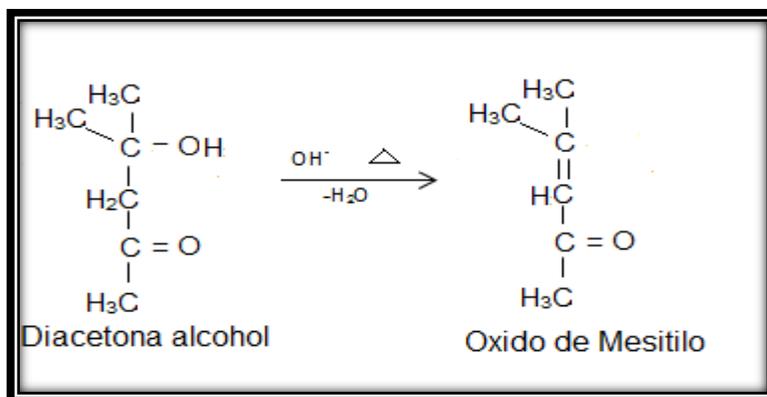


Figura I.6 Mecanismo de reacción de la condensación aldólica de la acetona III

Estas reacciones son altamente reversibles, el agua adsorbida por el catalizador es capaz de hidratar al óxido de mesitilo que se ha formado para posteriormente formar acetona que es el reactivo inicial, por este motivo se requiere ausencia de agua para poder estabilizar el oxido de mesitilo. La forona e isoforona son resultado de la reacción entre el óxido de mesitilo y otra molécula de acetona, ya que dos moléculas de óxido de mesitilo no conducen directamente a la formación de isoforona.

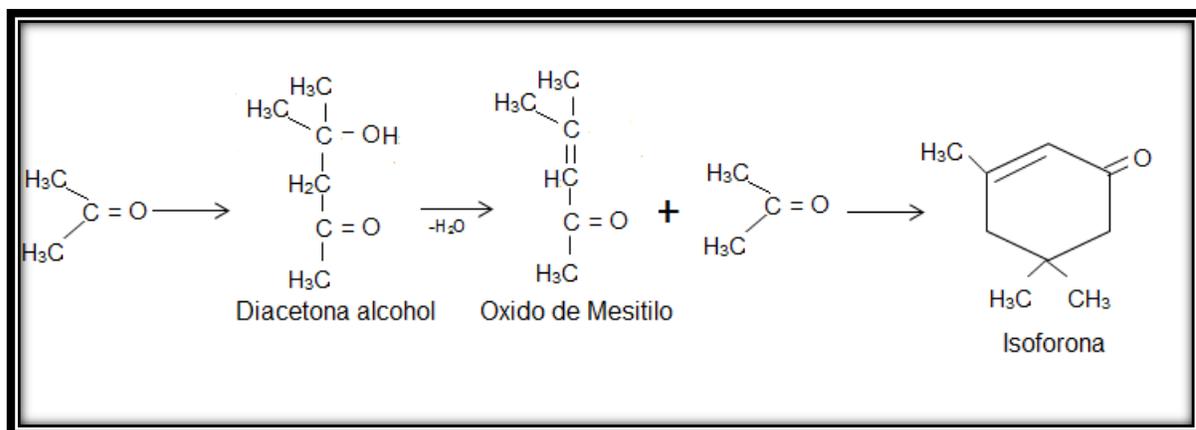


Figura I.7 Mecanismo de reacción de la condensación aldólica de la acetona IV

Un mecanismo similar es utilizado en la catálisis básica para la síntesis de otros aldehídos y cetonas. La selectividad del producto puede ser controlada por la elección adecuada de las condiciones catalíticas y de proceso. Cuando la auto condensación de acetona se lleva a cabo en fase líquida, a bajas temperaturas, el producto principal de la reacción es diacetona alcohol. Sin embargo, si la reacción es conducida en fase gaseosa a altas temperaturas, el

diacetona alcohol es deshidratado rápidamente para producir óxido de mesitilo que a su vez se somete consecutivamente a otra reacción de condensación dando foronas y otros compuestos carbonilos.

Entre otras bases sólidas, metales alcalinotérreos y óxidos de tierras raras han sido empleadas para catalizar la auto condensación de acetona. Con la finalidad de mejorar, se han hecho importantes investigaciones que han promovido un único componente de óxido de metal mediante la adición de cationes de metales. ^[13]

La condensación aldólica es una clase de reacción en la cual aldehídos y cetonas son condensados a productos demericos entre otros. La condensación aldólica de hidrógeno activo que contiene un compuesto carbonilo ha encontrado una amplia aplicación en la industria química para la síntesis de varios compuestos orgánicos incluidos los compuestos químicos de alto volumen, tal como la metil isobutil cetona, α -isoforona y 2-etil hexanol, entre algunos otros.

La condensación aldólica de acetona es una reacción muy compleja y por la cual se pueden producir numerosos productos por vía condensación cruzada o auto condensación entre la acetona y los diferentes productos formados. El trabajo de reacción es iniciado por la condensación de dos moléculas de acetona que forman diacetona alcohol. Bajo la mayoría de condiciones catalíticas, este alcohol es deshidratado rápidamente para formar el óxido de mesitilo.

El óxido de mesitilo puede condensarse adicionalmente con acetona para formar una diona lineal llamada forona. La forona rápidamente se transforma en ciclo para formar la isoforona en dos formas isométricas α y β . Un isómero de la forona lineal puede también convertirse en 1,6 aldoles y por auto condensación formar mesitileno.

Dos moléculas de óxido de mesitilo pueden condensarse y convertirse en una familia de cetonas C_{12} llamadas xilitonas. También se ha propuesto que las xilitonas podrían ser formadas vía condensación de isoforona con acetona, pero se cree que bajo la mayoría de las condiciones experimentales reportadas la primera ruta predomina. Este camino de la condensación puede continuar adicionalmente y podemos identificar cetonas C_{15} y C_{18} en la mezcla de productos.

El óxido de mesitilo y la α - isoforona son los compuestos con mayor valor comercial. Para que la condensación de acetona sea comercialmente factible, las especificaciones de la reacción deben ser controladas para lograr altas selectividades para estos dos productos. Además, para ajustarse a la demanda de estos dos productos, es importante lograr una relación de isoforona a óxido de mesitilo lo mas alta posible. Esto dependerá de los diferentes catalizadores básicos utilizados.^[14]

Otro producto que se puede obtener por medio de una condensación aldólica de acetona es la metil isobutil cetona, que es un producto químico importante. Este es un excelente solvente usado para la manufactura de otros productos importantes y en extracciones de sales inorgánicas, en la separación de plutonio de uranio, niobio de tantalio y de zirconio de hafnio. Este producto también es utilizado en la fabricación de pinturas y estabilizadores. Para poder obtener metil isobutil cetona se debe realizar una hidrogenación del óxido de mesitilo como paso final de la reacción.^[15]

Los resultados de la condensación aldólica a numerosas escalas químicas son: el óxido de mesitilo, diacetona alcohol, isoforona y 2-etilhexenal, los cuales son frecuentemente hidrogenados para obtener solventes importantes y plastificantes. A larga escala industrial la condensación aldólica frecuentemente es conducida en fase gaseosa y utilizando catalizadores heterogéneos.^[16]

CAPÍTULO II

TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

II.1. Difracción de Rayos X

El proceso de difracción de rayos X es la dispersión debida a los planos cristalográficos (h k l) separados por una distancia d_{hkl} . El haz difractado corresponde a una reflexión para un ángulo θ particular entre el haz incidente y el plano cristalográfico, para el cual se tendrá:

$$n\lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta$$

Donde λ es la longitud de onda, n es el orden de haz difractado, θ es el ángulo de difracción y d_{hkl} la distancia interplanar. Esta expresión se conoce como la Ley de Bragg la cual a su vez corresponde en forma satisfactoria con las condiciones de Von Laue:

$$\vec{P} \cdot \vec{a} = h\lambda$$

$$\vec{P} \cdot \vec{b} = k\lambda$$

$$\vec{P} \cdot \vec{c} = l\lambda$$

Donde h, k y l son enteros, a, b y c los vectores (distancias) entre átomos a lo largo de los ejes cristalinos y P es el vector de dispersión. Para obtener una difracción mas fuerte, estas condiciones se deben satisfacer simultáneamente. ^[17]

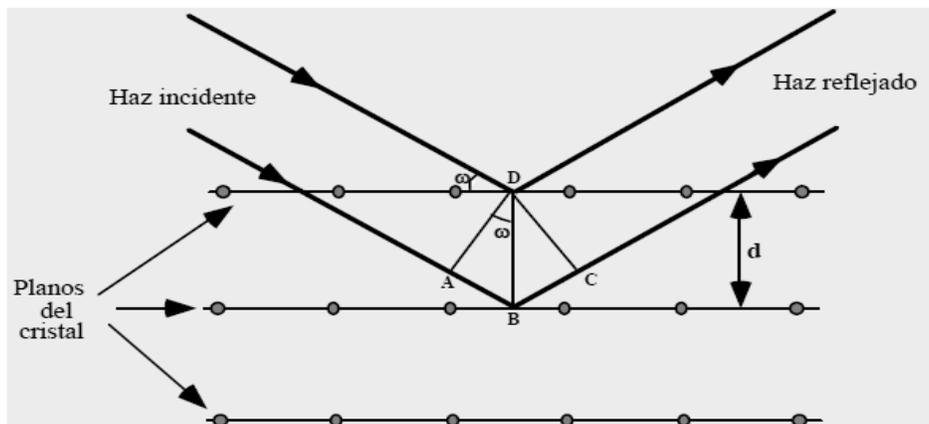


Figura II.1- Representación esquemática del fenómeno de difracción debido a la interacción del haz de electrones con los planos cristalográficos.

II.1.1 Análisis por difracción de Rayos X

Cualquiera que sea el método de obtención del difractograma, este se resume en un conjunto de datos referentes a los ángulos 2θ de difracción, así pues, se puede conocer d_{hkl} a partir de la medida de 2θ , los datos que pueden ser obtenidos del difractograma son básicamente:

- Parámetros de red.
- Identificación de fases cristalinas.
- Defectos de apilamiento.

Por otra parte la técnica de difracción de Rayos X puede aplicarse tanto al análisis cualitativo como cuantitativo de muestras, por lo que es posible entonces identificar los compuestos químicos que constituyen la muestra, además de evaluar la proporción relativa de dichos compuestos y estimar el tamaño de sus cristales.

II.1.2 Identificación de Compuestos

El difractograma de Rayos X de un material se debe a un arreglo atómico de la muestra; es decir, cada compuesto químico presenta un diagrama distinto y único, a excepción de algunos casos particulares. Por tanto, si dos muestras dan origen al mismo diagrama, se trata del mismo material.

Así, para identificar un compuesto, la lista de distancias interplanares (d_{hkl}) obtenidas experimentalmente se compara con las tarjetas clasificadas en Joint Committee of Powder Diffraction Standards (J.C.P.D.S), que es un archivo que contiene mas de 16 000 diagramas de Rayos X clasificados y ordenados. Para localizar una tarjeta (coincidente con los datos obtenidos), es necesario consultar varios índices; el conjunto de valores registrados identifican completamente al compuesto o a los compuestos que constituyen la muestra.^[18]

Los rayos X excitan a una emulsión fotográfica de la misma forma que lo hace la luz. La absorción por una sustancia depende de su densidad y masa atómica. Cuanto menor sea la masa atómica del material, más transparente será a una longitud de onda determinada.

Fluorescencia.- También producen fluorescencia en determinados materiales, como el platinocianuro de bario o el sulfuro de cinc. Si se reemplaza la película fotográfica por uno de estos materiales fluorescentes, puede observarse directamente la estructura interna de objetos opacos. Esta técnica se conoce como fluoroscopia.

Ionización.- Otra característica importante es su poder de ionización, que depende de su longitud de onda. La capacidad de ionización de los rayos X monocromáticos es directamente proporcional a su energía. Esta propiedad proporciona un método para medir su energía. Cuando se hacen pasar por una cámara de ionización se produce una corriente eléctrica proporcional a la energía del haz incidente. Además de la cámara de ionización, otros aparatos más sensibles como el contador Geiger o el contador de centelleo también miden la energía a partir de la ionización que provocan. Por otra parte, la capacidad ionizante hace que su trayectoria pueda visualizarse en una cámara de niebla o de burbujas.

Pueden difractarse al atravesar un cristal, o ser dispersados por él, ya que el cristal está formado por redes de átomos regulares que actúan como redes de difracción muy finas. Los diagramas de interferencia resultantes pueden fotografiarse y analizarse para determinar la longitud de onda, incidentes o la distancia entre los átomos del cristal, según cuál de ambos datos se desconozca. También pueden difractarse mediante redes de difracción rayadas si su espaciado es aproximadamente igual a la longitud de onda. La porción del espectro electromagnético que está entre la luz ultravioleta y la radiación gamma se llama la región de Rayos X, los cuales están en un intervalo aproximado de longitudes de onda de 0.1 a 100 Å, se producen siempre que una partícula eléctricamente cargada y moviéndose con suficiente energía sufre una brusca desaceleración.

Los cristales consisten en un arreglo tridimensional ordenado de iones, que se mantienen en posiciones fijas por medio de fuerzas coulómbicas balanceadas. Estos cristales poseen estructuras geométricas definidas que muchas veces resultan evidentes en su apariencia exterior. Todos estos cristales, al ser alcanzados por un haz, los difunden simultáneamente. En general, las ondas disipadas interfieren unas con otras anulándose, pero en ciertas direcciones se refuerzan para formar un nuevo frente de onda. Este fenómeno de interferencia constructiva es el que se conoce como *difracción*. Así, por ejemplo, las caras

definidas y los planos de partición que resultan evidentes en las gemas, indican la disposición ordenada de los iones que constituyen los cristales.

El estudio de la geometría externa de los cristales se llama “cristalografía óptica”. El estudio de la disposición geométrica de los iones y las moléculas en los cristales se denomina “cristalografía de rayos X”. Los conocimientos relativos a la forma en que ordenan los iones y las moléculas en los cristales se pueden utilizar para predecir la estructura externa de éstos, lo que las hace ciencias complementarias.

Desde su descubrimiento en 1912 por Von Laue, la difracción de rayos X ha contribuido con importante información a la ciencia y a la industria. Por ejemplo, mucho de lo que se conoce acerca de la disposición y el espaciamiento de los átomos en materiales cristalinos se ha deducido directamente de los estudios de difracción. Además, dichos estudios han conducido a una comprensión mucho más clara de las propiedades físicas de los metales, los polímeros y otros sólidos. La difracción proporciona un método cómodo y práctico para la identificación cualitativa de compuestos cristalinos. Esta aplicación se basa en el hecho de que el patrón de difracción es único para cada sustancia cristalina. Así, sí puede hallarse coincidencia exacta entre el patrón de una muestra desconocida y una de referencia se podrá suponer su identidad química. Además, se emplean a veces datos de difracción para la medición cuantitativa de un compuesto cristalino en una mezcla. El método puede proporcionar datos difíciles o imposibles de obtener por otros medios.^[19]

II.1.3 Equipo utilizado

Un detector de rayos X modelo Apollo X que está instalado en la cámara de análisis del microscopio electrónico de barrido Quanta 3D FEG. Su función es coleccionar la señal de rayos X característicos que se generan cuando la muestra es analizada. De esta manera, es posible identificar cada uno de los elementos presentes en la muestra siempre y cuando se encuentren en una concentración igual o superior a la del límite de detección, que se encuentra entre 0.2 y 1%.

Algunos beneficios son: Se requiere una cantidad de material muy pequeña.

- El análisis se lleva a cabo en un par de minutos.
- Proporciona información semicuantitativa muy localizada.
- Se puede considerar un análisis no destructivo ^[20]



Figura II.2 -Detector de Rayos X modelo Apollo X

II.2 Microscopia Electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido, ofrece como una de sus principales ventajas la formación de una imagen directa de la superficie de la muestra; estos se logran al hacer incidir un haz de electrones (al cual después de diversas etapas se reduce su diámetro hasta un valor de entre 2 y 10 nm), sobre la superficie de la muestra. La interacción entre el haz de electrones y la superficie que este “barre” da lugar a procesos de interacciones atómicas de tipo elástico, las cuales al final son empleadas para la formación de la imagen de barrido (figura II.3)



Figura II.3- Esquema de un Microscopio Electrónico de Barrido.

La imagen del barrido se genera a partir de la información de detectores colocados de diversas formas en las cercanías de la muestra. Esto es consecuencia del hecho de que cuando el haz primario de electrones incide sobre la muestra da lugar a la formación de varios tipos de electrones para la microscopía electrónica de barrido y de estos los más comúnmente empleados son:

- 1) Electrones Retrodispersados; con valor de energía cercano al de los electrones del haz incidente.
- 2) Electrones Secundarios; de baja energía (50 eV).

Además de la formación de imágenes, la interacción de los electrones con la muestra, da lugar a la excitación de los átomos, con los que se generan fotones en un intervalo de emisión que va de los Rayos X al espectro visible. La espectroscopia de Rayos X es tal vez la herramienta más útil para el análisis cuantitativo y cualitativo de la mayoría de los elementos presentes en una muestra barrida por un ha de electrones.^[21]

La forma en que opera el EDS puede resumirse de la siguiente manera (Figura II.5):

- El detector genera un pulso de carga proporcional a la energía de Rayos X.
- Este impulso se convierte en un voltaje.
- La señal es amplificada, se aísla de otros pulsos, se amplifica y posteriormente se identifica electrónicamente como resultado de un Rayo X de energía específica.
- Finalmente una señal digitalizada es almacenada en un canal asignado para esa energía en el analizador multicanal (AMC).

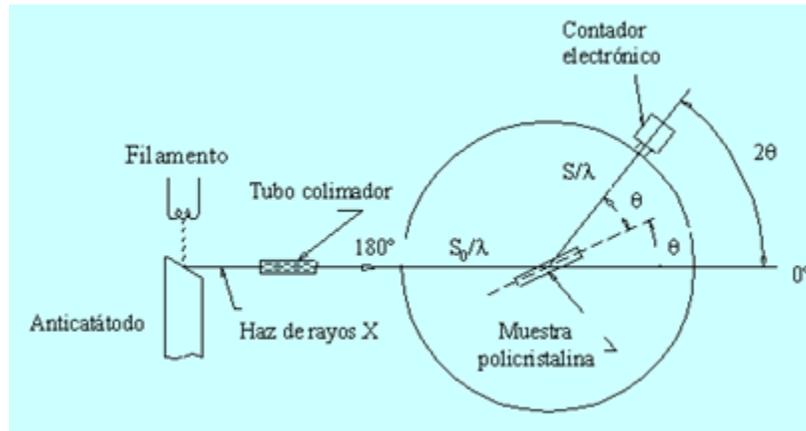


Figura II.4- Representación esquemática de un Espectrómetro por dispersión de energía de Rayos X (EDS).

Actualmente la memoria de AMC puede ser transmitida directamente a una computadora la cual permitirá hacer una identificación de cada pico presente en el espectro obtenido en el análisis de la muestra.

Si adicionalmente nuestro interés es conocer como es que los distintos elementos que constituyen la muestra se encuentran distribuidos en ella será entonces necesario recurrir a una imagen puntual de rayos X o bien un Mapeo Composicional, para ello se parte de hecho de que el barrido del área de interés se realiza de la misma forma en como se haría para obtener una imagen convencional de MEB, pero ahora tendremos que al tiempo que se hace el barrido el TRC se encontrara en la modalidad de modulación en intensidad con

respecto a la señal procedente del detector EDS. Lo anterior permitirá que durante el proceso de barrido, la posición correspondiente al fotón en el TRC será, indicada con un pixel o conjunto de ellos, presentando valores de baja o alta intensidad, indicándonosla posición del fotón de Rayos X, de esta forma se da lugar a la formación de una imagen constituida por puntos que variaran en intensidad dependiendo de la concentración del elemento en la zona.

En un microscopio electrónico de barrido un haz de electrones de cierta energía barre un área superficial del sólido con un haz de electrones de energía elevada y como consecuencia de ello se producen en la superficie diversos tipos de señales. Estas señales incluyen electrones retrodispersados, secundarios y Auger; además de fotones debido a la fluorescencia de los rayos X y otros fotones de diversas energías. ^[22]

II.2.1 Óptica para los electrones

Los sistemas de lentes del condensador magnético y objetivo sirven para reducir la imagen en la zona de paso a un tamaño final de un haz sobre la muestra de 5 a 200 nm. El sistema de lentes condensadoras, que pueden constar de una o más lentes, es el responsable de que el haz de electrones llegue a las lentes objetivo y estas determinan el tamaño del haz de electrones que incide sobre la superficie de la muestra.

Con un SEM el barrido se lleva mediante los dos pares de bobinas localizadas entre las lentes objetivas; uno de los pares desvía el haz de electrones en la dirección x a lo largo de la muestra y el otro lo desvía en la dirección.

El barrido se controla mediante la aplicación de una señal eléctrica a uno de los pares de las bobinas de barrido; de manera que el haz de electrones alcanza la muestra a un lado del eje central del sistema de lentes. Variando en función del tiempo, la señal eléctrica de este par de bobinas (esto es, la bobina x); el haz de electrones se mueve describiendo una línea recta a lo largo de la muestra y entonces vuelve a su posición inicial.

Después de realizar este barrido lineal se utiliza otro par de bobinas para desviar el haz ligeramente y de nuevo se repite el movimiento del haz utilizando las bobinas x . Así, mediante movimientos rápidos del haz, la superficie de la muestra puede ser irradiada

completamente con el haz de electrones. Las señales que llegan a las bobinas de barrido pueden ser analógicas o digitales. Los barridos digitales tienen la ventaja de que ofrecen un movimiento y una localización muy reproducible del haz de electrones. La señal de la muestra puede ser codificada y almacenada en forma digital junto con las representaciones digitales de las posiciones x e y del haz.

II.2.2 Detectores

El tipo más común de detector de electrones utilizado en los microscopios electrónicos de barrido es el detector de centello que funciona igual que los detectores de centello de rayos X. En este caso, el detector consiste en un vidrio dopado a una placa de plástico que emite una cascada de fotones visibles cuando es alcanzado por el electrón. Los fotones son guiados por un conductor de luz a un fotomultiplicador que está alojado fuera de la región de alto vacío del instrumento.

Los detectores semiconductores que están formados por láminas semiconductoras se utilizan también en los microscopios electrónicos. Cuando un electrón de alta energía alcanza el detector, unos pares hueco-electrón dan lugar a un aumento de la conductividad. La ganancia de corriente de los detectores semiconductores es de 10^3 a 10^4 , ahora bien, este tipo de detector es tan pequeño que no se puede situar junto a la muestra, lo que, permite obtener una elevada eficiencia. Estos detectores son fáciles de utilizar y son más baratos que los detectores de centello y en muchos casos, estas ventajas compensan con creces la baja ganancia del detector semiconductor.

Los rayos X producidos en el microscopio cuando opera en el modo de microsonda son normalmente detectados y medidos con un sistema dispersivo en energías. Los sistemas dispersivos en longitud de onda también se han utilizado en análisis con microsonda de electrones.^[23-24]

II.2.3 Aplicaciones

El microscopio electrónico de barrido proporciona información morfológica y topográfica sobre la superficie de los sólidos que normalmente es necesaria para entender el comportamiento de las superficies. Así, un examen por microscopio de electrones de barrido a menudo la primera etapa en el estudio de las propiedades de la superficie de un sólido.

La microscopía de barrido se utiliza en la caracterización de todo tipo de materiales sólidos, dispositivos electrónicos, materiales biológicos, polímeros, semiconductores, catalizadores, alimentos, etcétera, e incluso puede aplicarse en algunos casos en materiales húmedos y materiales líquidos (emulsiones, suspensiones). Se aplica en metalurgia, petrología, botánica, biomateriales, por mencionar algunos ejemplos.

II.2.4 Equipo utilizado

Las imágenes de microscopía electrónica de barrido (MEB) brindan información sobre la topografía y la composición de la superficie de la muestra. El CNMN cuenta con un microscopio Quanta 3D FEG (marca FEI), que incluye tres detectores de electrones secundarios (SE) optimizados para el uso en alto vacío (HV), bajo vacío (LV) y modo ambiental (ESEM), así como un detector de electrones retrodispersados (BSE) de estado sólido.^[25]

Tabla I- Resoluciones nominales en los diferentes modos de operación.

Alto vacío (HV)	Bajo vacío (LV)	Modo ambiental (ESEM)
.2nm a 30kV (SE)	1.5nm a 30kV (SE)	1.5nm a 30kV (SE)
2.5nm a 30kV	2.5nm a 30kV	
(BSE) 2.9nm a	(BSE)	
01kV (SE)	2.9nm a 03kV (SE)	



Figura II.5- Microscopio Quanta 3D FEG (marca FEI)

II.3 Espectroscopia de infrarrojo (IR)

La radiación infrarroja se refiere generalmente a la parte de espectro electromagnético comprendido entre las región visible y de microondas. Una molécula generalmente adsorbe la radiación infrarroja en el intervalo de $10000-100\text{ cm}^{-1}$ y la convierte en energía de vibración molecular. Esta absorción se cuantifica apareciendo en el espectro de vibración en forma de bandas. Así un cambio de energía vibracional estará asociado a una radiación con un cierto numero de onda y particularmente las que se presentan entre 4000 y 600 cm^{-1} , y que son de nuestro interés. Las posiciones de las bandas en los espectros infrarrojos se presentan como frecuencias o como números de onda (cm^{-1}), que son directamente proporcionales a la energía. Las intensidades de las bandas se expresan como transmitancia (T) o como absorbancia (A) relacionadas entre si relacionadas entre si por la ecuación de Beer-Lambert ($\log(I_0/I) = \xi bc$). La transmitancia es la relación entre potencia radiante transmitida por una muestra y la potencia radiante incidente de la muestra.

La espectroscopia infrarroja tiene casi 125 años de existencia. El primer espectro de vibraciones moleculares fue observado en 1881 por Abney y Festing, quienes prepararon

emulsiones fotográficas sensibles al infrarrojo cercano y fotografiaron el espectro de absorción de 48 líquidos orgánicos. Encontraron bandas características en estos espectros, las cuales asociaron con la presencia de hidrógeno en las moléculas estudiadas. En 1892, Julius obtuvo el espectro infrarrojo de 20 compuestos orgánicos, encontrando que todos los compuestos que contienen metilo (CH_3) exhiben una banda de absorción de $3.45 \mu\text{m}$ y llegó a la conclusión de que la absorción de ‘ondas caloríficas’ se debe a movimientos intramoleculares; en otras palabras, la estructura interna de la molécula determina el tipo de absorción.

Las características más relevantes de esta espectroscopía son las siguientes:

- 1) Si dos moléculas están constituidas por átomos distintos, o tienen distinta distribución isotópica, o configuración, o se encuentran en ambientes distintos, los espectros infrarrojos serán distintos.
- 2) Una sustancia definida puede identificarse por su espectro infrarrojo. Estos espectros pueden ser considerados como las huellas digitales de dicha sustancia.
- 3) Los espectros muestran bandas que son típicas de grupos funcionales particulares y que tienen localizaciones e intensidades específicas dentro de los espectros infrarrojos
- 4) A partir de los espectros se pueden inferir las estructuras moleculares. Para ello se requiere un modelo en el cual basar los cálculos.
- 5) Las intensidades en las bandas del espectro de una mezcla, son generalmente proporcionales a las concentraciones de las componentes individuales. Por lo tanto, es posible determinar la concentración de una sustancia y realizar análisis de muestras con varias componentes.

-
- 6) Es posible, mediante el uso de dispositivos experimentales adecuados, obtener espectros infrarrojos sin alteración de la muestra, lo que constituye a esta espectroscopía como una herramienta de análisis no destructiva.

 - 7) El tiempo necesario para obtener y almacenar un espectro infrarrojo es del orden de minutos.

Los átomos que constituyen a una molécula están unidos entre sí por fuerzas de origen electrostático, que semejan uniones elásticas y, en consecuencia, sus movimientos son periódicos o cuasiperiódicos. Todos los movimientos relativos de los átomos en una molécula son en realidad la superposición de los llamados modos normales de vibración, en los cuales todos los átomos se encuentran vibrando con la misma fase y frecuencia normal. El número de modos normales de vibración define el espectro vibracional de cada molécula. Estos espectros también dependen de las masas de los átomos involucrados, su arreglo geométrico dentro de la molécula, y la “elasticidad” de los enlaces químicos.^[26]

La espectroscopia infrarroja abarca las regiones del espectro comprendidas entre los números de onda de 12800 a 10 cm^{-1} aproximadamente, dividiendo así esta región en tres intervalos denominados infrarrojo: cercano, medio y lejano. La gran mayoría de las aplicaciones analíticas se basan en el empleo de una parte del infrarrojo medio comprendida entre los 4000 y los 670 cm^{-1} .

Tiene amplias aplicaciones en análisis cualitativo y cuantitativo. Su principal aplicación ha sido en la identificación de compuestos orgánicos, ya que los espectros correspondientes suelen ser complejos y contienen numerosos máximos y mínimos que pueden servir para realizar comparaciones. El espectro de infrarrojo de un compuesto orgánico representa una de sus propiedades físicas características y con excepción de los isómeros ópticos, no existen teóricamente dos compuestos que absorban exactamente la misma forma.

Además de esta aplicación en el análisis cualitativo, la espectrofotometría infrarroja se emplea cada vez en el análisis cuantitativo. En este caso su enorme ventaja reside en su gran selectividad, lo que posibilita a veces la cuantificación de una sustancia en una mezcla

compleja sin la realización de mucho trabajo previo de separación. El principal campo de aplicación de este análisis consiste en la cuantificación de contaminantes atmosféricos provenientes de procesos industriales.^[27]

II.4 Espectroscopia Raman

La esencia de toda espectroscopía óptica consiste en hacer interactuar un haz de radiación electromagnética. En términos generales, el haz saliente difiere del entrante por efecto de esta interacción. A partir de las modificaciones sufridas por el haz entrante se puede, en principio, obtener información sobre la estructura del sistema que se requiere estudiar.

La espectroscopia raman es una herramienta analítica que ha cobrado auge en los últimos tiempos debido a las características y ventajas que presenta. Esta técnica detecta y cuantifica moléculas orgánicas e inorgánicas a bajas concentraciones.

II.4.1 Dispersión

La dispersión es la desviación de luz de su dirección original de incidencia. La interacción del vector de campo eléctrico de una onda electromagnética con los electrones del sistema con el que interactúa da lugar a la dispersión de la luz incidente. Tales interacciones inducen oscilaciones periódicas en los electrones del compuesto; por lo tanto, produce momentos eléctricos oscilantes. Esto lleva a tener nuevas fuentes emisoras de radiación, es decir, fuentes que reemiten radiación en todas las direcciones (la luz dispersada).

Existen dos tipos básicos de dispersión:

- Elástica. Misma frecuencia (longitud de onda) que la luz incidente, llamada dispersión Rayleigh.
- Inelástica. Dentro de la inelástica existen dos tipos, una que tiene frecuencia más baja (longitud de onda mayor) y, la que tiene frecuencia más alta (longitud de onda más corta) que la luz incidente.

Es a la luz dispersada inelásticamente a la que se le llama dispersión Raman y, por lo tanto, existen dos tipos de ella: en uno de ellos la luz dispersada tiene menor energía que la luz

incidente (la que tiene menor frecuencia) y el efecto se llama dispersión Raman Stokes ^[29]. En el otro, la luz dispersada tiene mayor energía que la luz incidente, es decir tiene mayor frecuencia que la luz incidente, y se le llama dispersión Raman anti-Stokes ^[29]. En la dispersión Rayleigh (misma frecuencia) no hay cambio en la energía de la luz incidente (Figura II.7).

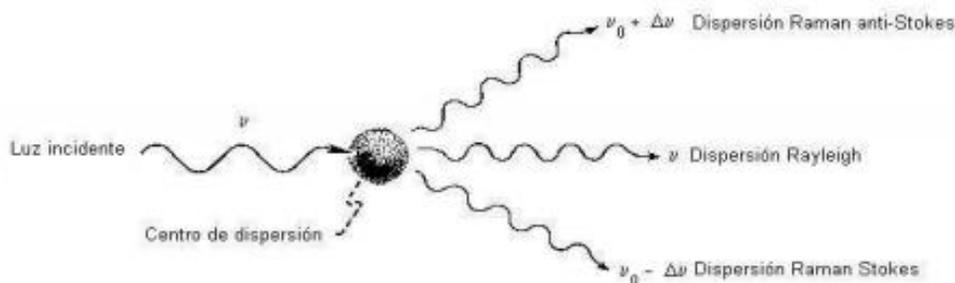


Figura II.6- Representación esquemática de los tres tipos de luz dispersada.

En el proceso Raman intervienen dos fotones de diferentes energías. Esta diferencia de energía es debida a un cambio de estado, rotacional o vibracional de la molécula, causado por la interacción con los fotones. En consecuencia, el análisis de los espectros Raman provee información acerca de propiedades moleculares tales como los modos y tipos de vibraciones.

La intensidad de la luz dispersada depende de los siguientes factores:

- 1.- El tamaño de la partícula o molécula iluminada.
- 2.- La posición de observación. La intensidad dispersada es una función del ángulo con respecto al haz incidente.
- 3.- La frecuencia de la luz incidente.
- 4.- La intensidad de la luz incidente.

La espectroscopia Raman ayuda al estudio de las vibraciones de moléculas poli-atómicas. Para que una vibración sea activa en espectroscopia Raman tiene que dar un cambio en el

momento dipolar molecular. Para muchas moléculas con cierta simetría, uno o más de los modos normales no corresponden a ningún cambio del momento dipolar, por lo que el estudio del espectro IR puede no dar todas las frecuencias de modos normales. Estos modos inactivos en IR pueden ser activos en Raman, permitiendo así la determinación de sus frecuencias ^[30]. Por ejemplo, la molécula tetraédrica del metano tiene una vibración no degenerada (ν_1), una vibración doblemente degenerada (ν_2) y dos vibraciones triplemente degeneradas (ν_3 y ν_4); de ellas, sólo ν_3 y ν_4 son activas en IR, pero las cuatro son activas en Raman. ^[30]

II.4.2 Dispersión Raman

El efecto de dispersión Raman surge a partir de la interacción de la luz incidente con los electrones de una molécula iluminada. En la dispersión Raman la energía de la luz incidente no es suficiente para excitar la molécula a un nivel electrónico de mayor energía. Así el resultado de la dispersión Raman es cambiar el estado vibracional de la molécula (Figura II.8). ^[31]

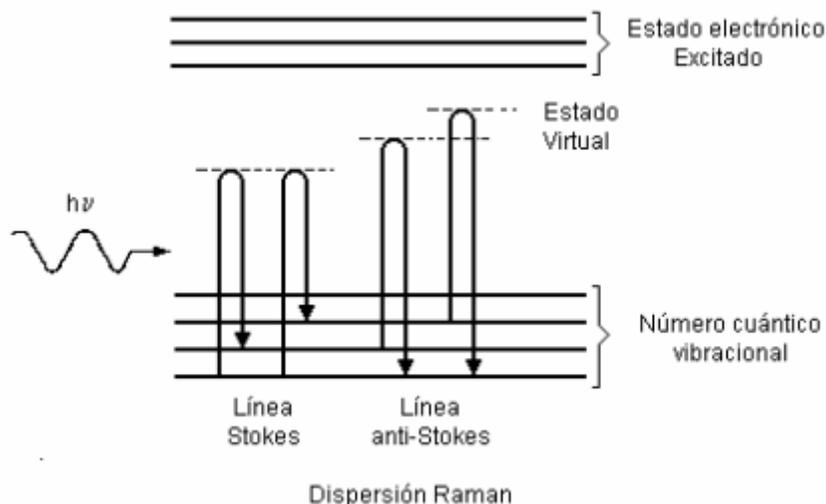


Figura II.7- Diagrama energético de una molécula mostrando el origen de la dispersión Raman (efecto Raman no resonante).

En un experimento Raman, un rayo monocromático de luz ilumina la muestra; observaciones de luz dispersada en ángulo recto respecto al rayo incidente son realizadas (Figura II.2). Un requisito importante es que el detector se encuentre en ángulo recto a la

fuentes de luz. Un problema que puede ocurrir es la absorción del rayo de luz monocromática (el cual conduce a la descomposición) causando fluorescencia. Este problema es minimizado con la selección de una línea láser apropiada: el láser de He-Ne da una línea de 6328 Å (rojo); el láser de Ar da líneas de 4579, 4658, 4765, 4880, 4915 y 5145 Å (azul-verde) (el Ar⁺ líneas a 4880 y 5145 son usadas frecuentemente); y el láser de Kr da líneas a 5682 y 6471 Å. ^[32]

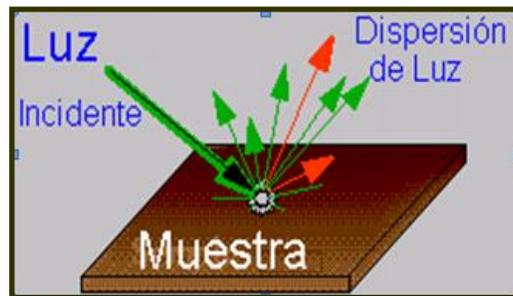


Figura II.8 - Esquema de un experimento Raman.

CAPÍTULO III

Experimentación

III.1 Obtención y preparación del sistema Ca/MgO

III.1.2 Materiales

- $\text{MgO}_{(s)}$ Aldrich 99%
- $\text{NaOH}_{(l)}$ Aldrich 99%
- $\text{CaCl}_{2(s)}$ Aldrich 99%



Figura III.1 – Sistema para la preparación de MgO/CaO

III.1.2 Desarrollo experimental

1. Diluir 10 g de NaOH en 250 mL de agua.
2. Pesar 15 g de Mg y disolverlo con 200 ml de NaOH, homogenizarlo perfectamente.
3. Para los diferentes sistemas en la obtención del catalizador se pesaron los siguientes datos para sus respectivas concentraciones.
 - a. Pesar 8.25 g de CaCl_2 y disolverlo con 50 ml de NaOH – 20%
 - b. Pesar 12.392 g de CaCl_2 y disolverlo con 50 ml de NaOH – 30%
 - c. Pesar 16.522 g de CaCl_2 y disolverlo con 50 ml de NaOH – 40%

-
- d. Pesar 20.653 g de CaCl_2 y disolverlo con 50 ml de NaOH – 50%
4. En el reactor se agregó la dilución del Mg.
 5. En el reactor como se observó en la figura III.1 se controló la temperatura, la condensación del catalizador y la adición de la dilución del CaCl_2 , cabe mencionar que esta se hace lentamente a una temperatura de 70°C .
 6. Ya que se realizó la adición del CaCl_2 la reacción se debe mantener a una agitación constante y una temperatura de $55\text{-}60^\circ\text{C}$ durante 4 hrs.
 7. Una vez hecha la preparación el producto es filtrado y finalmente es llevado a una mufla para su calcinación y posteriormente obtener el producto completamente seco.
 8. El catalizador se colocó en un mortero para su completa pulverización.
 9. Se llevó a cabo el almacenamiento para sus posteriores análisis.

III.2 Resultados obtenidos por difracción de Rayos X para el análisis de los catalizadores.

En la figura III.2 se observan los planos cristalinos obtenidos por difracción de rayos X para el sistema CaO/MgO, en la figura se observan planos a 43° y 63° en 2θ que son los planos cristalinos de MgO y se asignan a los planos [200] y [220] respectivamente para el MgO en su fase cubica, la figura e) presenta la mezcla de MgO-CaO al 50% mol, mostrando nuevamente los difractogramas correspondientes del MgO y del CaO, en esta se muestran picos a 28.8° y 31.3° , 54.0 en 2θ correspondientes a los planos cristalinos del CaO a [200] y [111] del CaO, el pico del plano [200] es más intenso, el CaO cristaliza en su fase hexagonal con forme se incrementa la concentración de CaO. Para este sistema es observable la formación de una nueva fase a 53° correspondiente a la fase de $\text{MgCa}^{[33-34]}$, las fases cristalinas del MgO puro y CaO puro son fácilmente detectables, así como la formación de nuevas fases cristalinas y es debido a la diferencia de los radios iónicos de Ca^{+2} y Mg^{+2} . Con el incremento de CaO la formación de esta nueva fase es evidente y es observada principalmente en las preparaciones de 20 y 30%, observé el pico a 53° correspondiente a esta nueva fase y finalmente con el incremento de CaO al 40 y 50% los planos cristalino del CaO son más evidentes. ^[33-35]

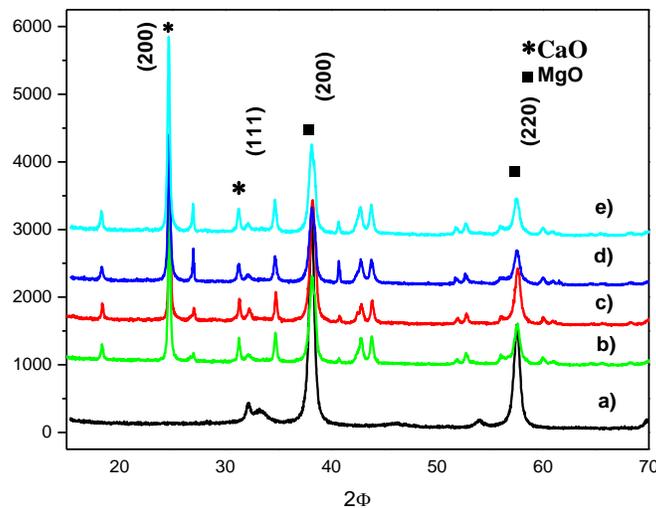


Figura III.2 .-Difracción de Rayos X de CaO/MgO a) MgO, b)20%CaO/MgO, c)30%CaO/MgO,d) 40%CaO/MgO y e) 50%CaO/MgO.

III.3 Resultados obtenidos por microscopía electrónica de barrido para el análisis de los catalizadores.

En la figura III.3 se presentan los resultados obtenidos por microscopía de barrido del sistema CaO/MgO, se aprecia en la última micrografía al MgO, que este presenta una morfología esponjosa con aglomerado de partículas menores a los 200 nm, con la adición de CaO en las siguientes figuras se observan grandes estructuras sólidas mucho mayores a los 500 nm.

El cambio de morfología es evidente, puede ser que el CaO se encapsule dentro del MgO; se observan partículas densas con tamaños heterogéneos de partículas ^[36-37]. Se muestra un porcentaje de CaO similar al calculado durante la preparación, observe también un incremento en la señales del CaO con el aumento de este. La estructura densa de las partículas fue observada en todas las preparaciones, mostrando también morfologías similares. En la figura III.3 también se presentan la composición química por medio del EDS determinado por el mismo equipo de microscopía. En ellos se puede ver que el MgO puro conteniendo solo al Mg y al O₂ como componentes, ya en la adición de CaO, la especies son evidentes conforme se incrementa el contenido de CaO en las preparaciones, también el porcentaje obtenido por esta técnica corresponde con el medido por cálculos para determinar la concentración. ^[37-38]

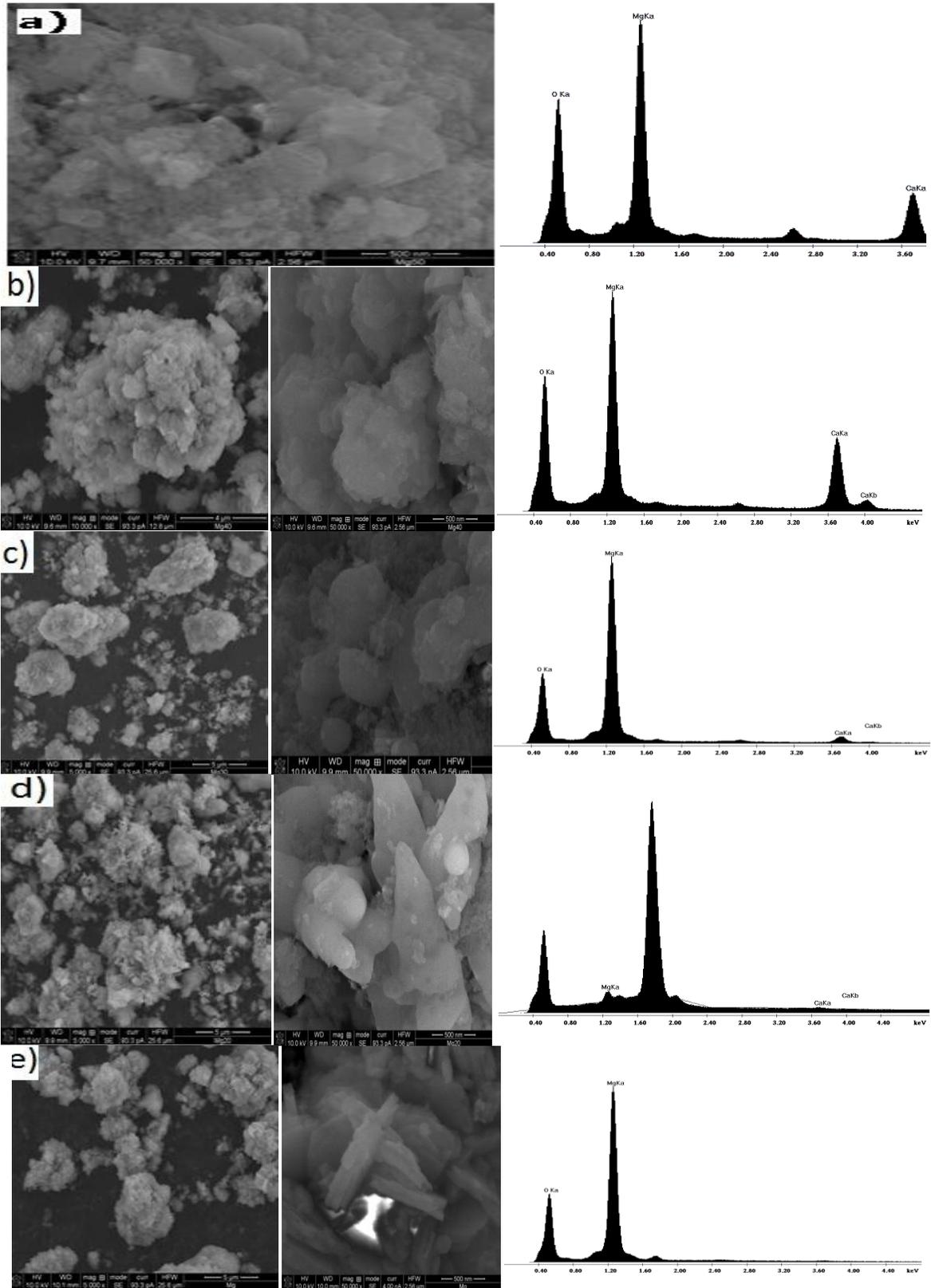


Fig.III.3.- Microscopía de Barrido de X de CaO/MgO a)50%CaO/MgO b) 40%CaO/MgO c)30%CaO/MgO y d)20%CaO/MgO, e). MgO,

III.3 Resultados obtenidos por microscopía infrarroja.

Los espectros mostrados en la figura III.4 presentan diferencias significativas debido a la incorporación de CaO, en la figura se observa que con la adición de CaO se presentan dos señales de vibración una a 1444 cm^{-1} , esta señal es debida a una vibración de alargamiento y otra 889 cm^{-1} correspondiente a una vibración de flexión, ambas correspondientes al enlace CaO. Un significativo pico de absorción a 3722 cm^{-1} , este pico de absorción es debido a los grupos OH que se encuentran absorbidos sobre el MgO, dichos grupos OH pueden estar enlazados químicamente o físicamente, este ambiente puede modificar la fuerza básica o ácida en un material.

Para el MgO la señal a 3722 cm^{-1} , no es observada, mostrando una superficie deshidroxilada. Este pico está relacionado con el carácter básico del material mostrando un mayor carácter básico con el incremento de CaO. Finalmente una nueva señal es mostrada en las preparaciones que contienen CaO a 1110 cm^{-1} y corresponde a la interacción Ca-O. Puede verse un incremento en la intensidad de todas las señales con el incremento de CaO, las nuevas señales que aparecieron con el CaO son mostradas a 3772 y 1110 cm^{-1} respectivamente.

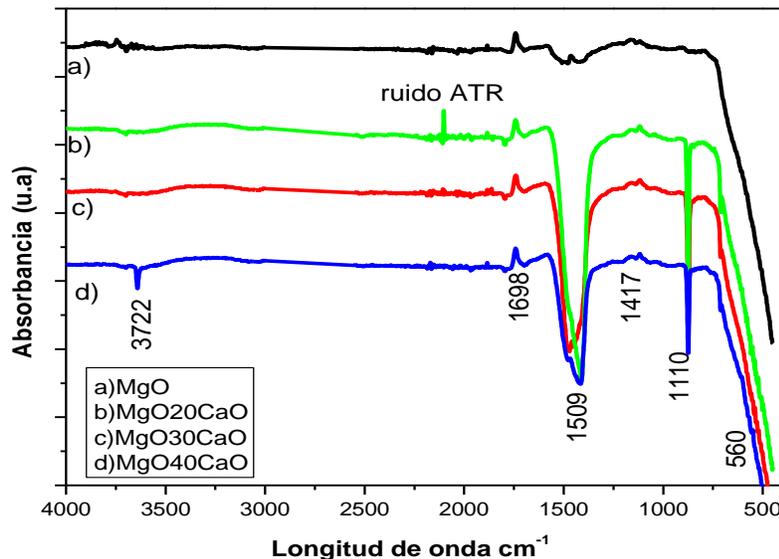


Figura III.4 – Espectro resultante de la espectroscopia de infrarrojo

III.5 Resultados obtenidos por Espectroscopía raman para el análisis de los catalizadores.

Los materiales fueron estudiados por espectroscopia Raman ver figura III.5 en ellas se muestran al MgO puro y la mezclas de CaO/MgO.

El MgO tiene una geometría D_{2h} , según la teoría de grupos, para este grupo espacial se tiene que por espectroscopia Raman para el MgO dos grupos de modos activos para Raman A_1 , A_2 , B_1 y B_2 . A_2 donde A_2 , B_2 son modos no activos para Infrarrojo, mientras que A_1 , B_1 son modos activos para el Raman y el infrarrojo. Los espectros Raman de los diferentes óxidos sintetizados son mostrados en las figuras siguientes en un rango de 0 a 800cm^{-1} . Por espectroscopia Raman se observa un espectro de semejante en todas las preparaciones, aunque el óxido de calcio es adicionado en diferentes cantidades su señal no se observa. La figura con la mezcla de 50CaO/MgO presenta un pequeño pico aproximadamente a 1000 cm^{-1} y se muestra traslapado con el pico de MgO ^[37]

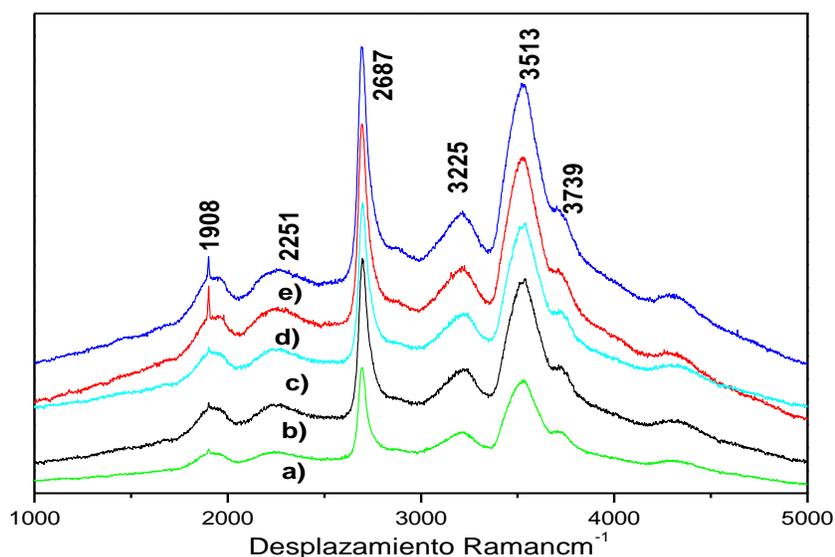


Fig.III.5 Resultados obtenidos por Microscopia raman de CaO/MgO a) MgO, b)20%CaO/MgO, c)30%CaO/MgO,d) 40%CaO/MgO y e) 50%CaO/MgO.

III.6 Evaluación catalítica de los catalizadores por medio de una condensación aldólica

La intención de evaluar los catalizadores en la reacción de condensación aldólica de acetona es demostrar el carácter básico de los materiales.

La condensación aldólica de dos moléculas de acetona sobre un sólido con sitios activos básicos se puede presentar en tres pasos los cuales son:

1. Formación del enolato por sustracción de hidrógeno α .
2. Adición nucleofílica del anión enolato al grupo carbonilo de otra molécula de acetona, formando un nuevo enlace C-C y un ion alcóxido.
3. Formación del diacetona alcohol. ^[13]

III.6.1 Método de evaluación

La evaluación catalítica de los catalizadores MgO-CaO a diferentes concentraciones se realizó en IMP en una microplanta instalada a nivel laboratorio con una reacción de condensación aldólica de acetona.

El proceso para dicha evaluación es el siguiente:

1. Colocar en el reactor 200mg de catalizador colocarlo en el sistema previamente montado.
2. Activar el material con una corriente de helio de 50 ml/min a 350 °C por 60 minutos.
3. Alimentar la acetona con ayuda de una jeringa la cual se calibra a 0.7 ml/h a una temperatura de 300 °C y un flujo de helio de 5.8 ml/min por 4 horas.

-
4. Obtener 0.5 ml de muestra de producto condensado con ayuda de una jeringa de 1ml cada 60 minutos durante toda la reacción.
 5. Inyectar 3 μ l aproximadamente al cromatógrafo de gases.



Figura III.6 - Cromatógrafo de Gases

III.6.2 Sistema de Reacción

El dispositivo consta principalmente de un reactor tipo tubular, un horno de calentamiento y equipos auxiliares como una jeringa de flujo programable para la alimentación del reactivo, indicadores de temperatura, válvulas reguladoras para flujos, recirculación de refrigerante y un condensador para los productos obtenidos.

La implementación del sistema de reacción se llevo a cabo a presión atmosférica y temperatura constante; en el diagrama de procesos de la figura se muestra el sistema de reacción.

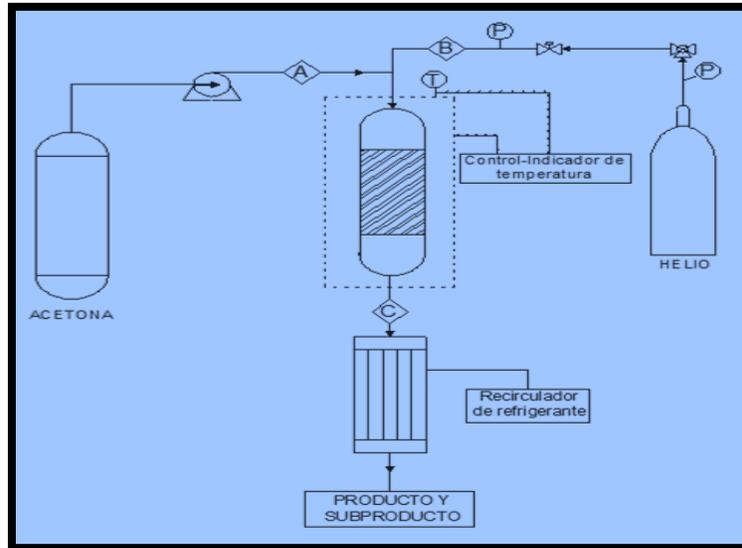


Figura III.7-Diagrama de sistema de reacción

III.6.3 Condiciones de Reacción

Temperatura de reacción: 300 °C

Flujo de Acetona: 0.7 ml/h

Tiempo de Reacción: 240 min

Para la evaluación de los catalizadores se utilizó la microplanta que se muestra en la figura



Figura III.8– Microplanta de condensación aldólica

III.7 Resultados de la evaluación.

En la Figura III.9 se presentan el grado de conversión en función del tiempo de reacción de los diferentes catalizadores sintetizados, se observó que cuando es utilizado MgO se obtiene menor conversión que cuando se adiciona CaO, los resultados muestran que con un bajo contenido de CaO la conversión se incrementa ligeramente con respecto al MgO puro, sin embargo cuando se incrementa el 30%mol de CaO la conversión se incrementa casi en un 15% y ya con mayor concentración la conversión es mayor. También en la grafica se puede observar que al inicio es cuando se obtiene la máxima conversión misma que va disminuyendo en función de tiempo. En el grafico de conversión es evidente que conforme transcurre el tiempo de reacción a actividad catalítica disminuye drásticamente, puede ser debido al envenenamiento del los catalizadores, quizás durante la producción se genera una especie que se adsorbe fuertemente sobre la superficie del catalizador impidiendo la actividad del sitio activo.

Haciendo un análisis del mecanismo de reacción y en su primera etapa se forma diacetona alcohol y se desprende agua, que posteriormente es usada para formar el oxido de mesitilo, pero si parte de esa agua hidratara la superficie del catalizador, estaría inhibiendo la fuerza básica, produciendo envenenamiento de los sitios activos.

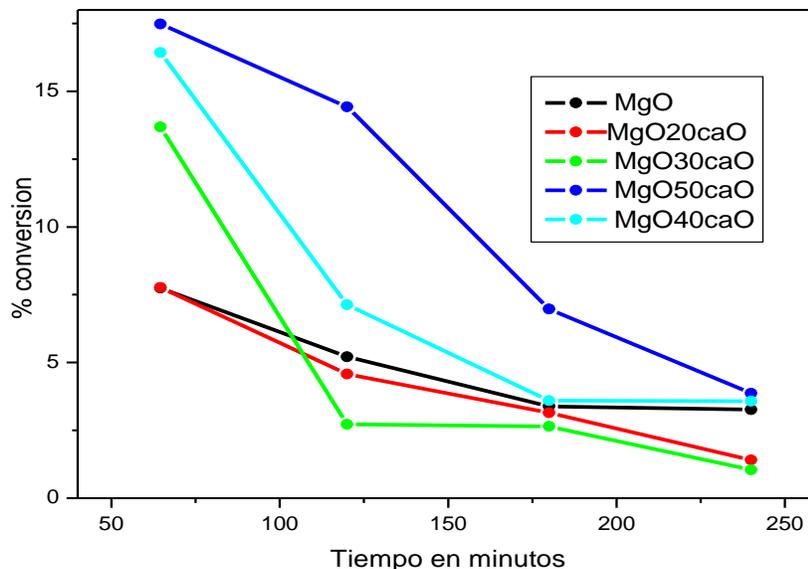


Figura III.9. – conversión contra tiempo de CaO/MgO.

En cuanto a la selectividad se puede observar en la tabla III.1 los parámetros de esta propiedad para el catalizador de 50%CaO/MgO, se observó mayor conversión a OM seguido de isoforona el cual es un producto importante en la industria. ^[43]

Tabla II. – Valores de Selectividad de la reacción con el catalizador de 50%CaO.

Tiempo (min)	SELECTIVIDAD X tipo de rxn (% mol)					
	MIC	Oxido de Mesitilo	X	Isoforona	Forona	TOTAL
60	12.3338	57.4707	2.0339	27.6402	0.5215	100
120	14.0144	65.0411	1.6427	17.6591	1.6427	100
180	14.1814	63.8165	0	10.9489	11.0531	100
240	15.5190	68.4777	1.0669	10.9602	3.9767	100

La razón de la formación del OM (óxido de mesitilo) es debido a los sitios básicos brønsted de la superficie del O δ^- que abstrae el protón $-\alpha$ de la molécula de acetona adsorbida formando un carbanión intermediario, que reacciona con el grupo carbonilo de una segunda molécula de acetona y forman así el OM α,β -insaturado y la expulsión de una molécula de agua^[44].

En la tabla III.2 se presentan los datos de selectividad obtenidos para el catalizador de 40%CaO/MgO, esta propiedad es mayor para el OM seguido de otro producto que pudiera ser el mesitileno se puede observar que este catalizador produjo más mesitileno a diferencia de el catalizador anterior, otro producto importante es la isoforona, Observe también que en los últimos minutos ya no se produjo forona que es otro producto de reacción.

Tabla III – Valores de Selectividad de la reacción con el catalizador de 40%CaO.

Tiempo (min)	SELECTIVIDAD X tipo de rxn (% mol)					
	MIC	Oxido de Mesitilo	X	Isoforona	Forona	Total
60	5.2925	42.0613	31.4763	14.7632	6.4067	100
120	6.8868	39.1509	10.7547	12.5471	30.6670	100
180	0	78.6008	0	21.3991	0	100
240	7.9861	62.5000	11.4583	18.0556	0	100

La siguiente tabla presenta los datos de selectividad de 30% CaO/MgO, en cuanto a esta propiedad se observa que se vuelve a obtener OM preferentemente, nuevamente es observado un incremento en la producción de isoforona.

Tabla IV – Valores de Selectividad de la reacción con el catalizador de 30%CaO.

Tiempo (min)	SELECTIVIDAD X tipo de rxn (% mol)					
	MIC	Oxido de Mesitilo	Mesitileno	Isoforona	Forona	Total
60	11.8759	61.8759	0.8321	14.6747	10.7413	100
120	10.8696	79.1304	0	10.0000	0	100
180	12.0261	76.6013	0	9.8039	1.5686	100
240	12.7854	63.9269	0	5.9361	17.3516	100

En la preparación con menor contenido de CaO, la selectividad no se vio modificada, son altamente selectivos a OM, el carácter básico es el responsable de la selectividad y del número de productos obtenidos mediante la condensación aldólica, este resultado de actividad y selectividad fue muy similar para el MgO y para el de menor contenido de CaO en MgO como puede verse en la tabla de resultados de selectividad del MgO puro y con 20% de CaO ^[45].

Tabla V – Valores de Selectividad de la reacción con el catalizador de 20%CaO.

Tiempo (min)	SELECTIVIDAD X tipo de rxn (% mol)				
	MIC	Oxido de Mesitilo	Isoforona	Forona	Total
60	13.2931	62.0846	24.6226	0	100
120	0	43.4783	15.9420	40.5797	100
180	15.7303	50.5618	33.7079	0	100
240	2.9333	70.9333	10.40	15.7333	100

Tabla VI. – Valores de Selectividad de la reacción con el catalizador de MgO puro.

Tiempo (min)	SELECTIVIDAD X tipo de rxn (% mol)					
	MIC	Oxido de Mesitilo	X	Isoforona	Forona	Total
60	14.2456	62.2546	0.7852	20.5272	2.1873	100
120	15.7210	67.1395	0	12.8842	4.2553	100
180	15.9875	61.1285	0	10.3448	12.5392	100
240	11.9298	55.0877	0	10.1754	22.8070	100

CONCLUSIONES

En este trabajo se realizó la evaluación de un catalizador heterogéneo que consta de MgO-CaO al 20, 30, 40 y 50% así como uno compuesto solo de MgO; primeramente se realizó un análisis de estos por medio de cuatro técnicas de caracterización las cuales fueron espectroscopia infrarroja, raman, microscopía electrónica de barrido y Rayos X los cuales demostraron el incremento de calcio como lo indica la concentración durante la preparación de los materiales.

Se realizó una evaluación de nuestros materiales por medio de una reacción orgánica, que en el caso de este estudio fue una condensación aldólica donde se tuvo como reactivo acetona, los resultados de esta experimentación mostraron un incremento en la conversión conforme se aumento el CaO en el material, no solo fue la conversión la que se vio favorecida conforme aumenta el CaO. Se pudo observar que cuando se incrementa el 30% mol de CaO la conversión se incrementa casi en un 15% y ya con mayor concentración la conversión sigue aumentando.

Se observó también en la evaluación catalítica que la selectividad se iba preferentemente hacia el óxido de mesitilo seguido de la Isoforona, pero se puede demostrar que con la utilización de estos materiales la reacción de condensación aldólica es más factible para la producción de óxido de mesitilo ya que se obtiene en mayor abundancia, este compuesto orgánico que es utilizado en la industria principalmente como solvente.

Con todo esto así como el análisis de los resultados y la investigación previa podemos concluir que se realizaron los catalizadores correctamente conforme a la concentración deseada lo cual se observó en el análisis de las técnicas de caracterización así como también se comprobó su factible función en esta reacción ya que los resultados fueron favorables con respecto al catalizador de MgO puro.

Este material puede ser útil ya que además de ser básico lo cual mejora la conversión y selectividad en los productos de la reacción es un catalizador heterogéneo, esto no solo ayuda al proceso orgánico que se lleve a cabo, si no también nos permite una fácil separación y también podría ser posible que este volviera a ser activado por medio de algún proceso después de ser separado. Esto nos ayuda a tener reacciones y procesos más limpios y con menor impacto al ambiente.

Se concluye que todo el trabajo generó resultados que se observaron en la evaluación catalítica ya que hubo mayor rendimiento al aumentar el CaO y además hubo una notable preferencia hacia el OM al utilizar nuestros catalizadores; después del estudio hecho a este tipo de materiales que deberían ser aun mas utilizados en la industrias por propiedades catalíticas así como por su fácil separación y lo sencilla que es su producción y manejo en reacciones orgánicas diversas.

REFERENCIAS

- [1] Shriver D., Atkins P., Langford C. (1998). Química Inorgánica. Reverte S. A. pág. 776.
- [2] Haitao Y., Ling G., Runzhang Y., Guotao, Y. (1999). Crystallization of MgO during sintering of silicon nitride with magnesia and ceria. Journal of Materials science, Vol. 34, pág. 2875-2878.
- [3] I. P. (2010). Conceptos básicos sobre fenómenos de transporte. Argentina: Editorial de la Universidad de Salta.
- [4] Beltrán y J. Núñez. Química Física II (1ra Ed.). Editorial Ariel Ciencia, temas 55-56.
- [5] M. Díaz Peña y A. Roig Muntaner (1972). Química Física II. Editorial Alambra, tema 30.
- [6] Atkins P.W. Química Física (6ta Ed.). Ediciones Omega, tema 28.
- [7] Aramendía A. M. (2007). Catálisis Heterogénea y Química Verde. Real Sociedad Española de Química, 103, pág. 30-37
- [8] González H., R., Ojalora, J. d., Parra, C., & M., J. R. (2009). Structural and Electronic Properties of MgO at High Pressure.
- [9] Alarcon N., García X., Centeno M. A., Ruiz P., Gordon A. (2004). New effects during steamgasification of naphthalene: the synergy between CaO and MgO during the catalytic reaction. Applied Catalysis A: General, Vol. 67, pág. 251-265.
- [10] Shuit S. H., Tan K. T., Lee K. T., Kamaruddin A. H. (2009). Oil palm biomass as a sustainable energy source: a Malaysian case study. Energy, Vol. 34, pág. 1225-1235.
- [11] Yusoff S. (2006). Renewable energy from palm oil e innovation on effective utilization of waste. Journal of Cleaner Production, Vol. 14, pág. 87-93.

-
- [12] Khomah I., Yarmo M. A., Taufiq-Yap Y. H., Aishah A. (2011). Calcium oxide As potential catalyst for gasification of palm oil empty fruit bunch to produce Syngas. *Advanced Materials Research*, Vol. 173, pág. 178-183.
- [13] Cosimo J.I., Díez V.K., Apesteguía C.R. (2011). Base Catalysis for the synthesis of $\alpha - \beta$ unsaturated ketones from the vapo- phase aldol condensation of acetone. *Applied Catalysis A: General*, Vol. 137, pág. 149-166.
- [14] Kelkar C. P., Schutz A. A. (2011). Efficient hydrotalcite- based catalyst for acetone condensation to α - isophorone scale up aspects and process development. *Applied Clay Science*, Vol. 13, pág. 417-432.
- [15] Chikán V., Molnár A., Baszásik K.k (1999). One- step synthesis of methyl isobutyl ketone from acetone and hydrogen over Cu-on- MgO Catalysts. *Journal of catalysis*, Vol. 184, pág. 134-143.
- [16] Reichle W.T. (1980). Pulse Microreactor examination of vapor-phase aldol condensation of acetone. *Journal of catalysis*, Vol. 63, pág. 295-306.
- [17] Gallego M. R., (1970). *La difracción de Rayos X*. Editorial Alambra
- [18] Azaroff V., (1968). *Elements of X-Ray Cristalography*. Editorial McGraw.
- [19] Jenkins R., de Vrie J. L., (1968). *X-Ray Powder Diffractometry (2nd Ed)*. Editorial Phillips.
- [20] Ortega Avilés M., Martínez Gutiérrez H. Microanálisis elemental por espectroscopia de Rayos X (EDS). Centro de Nanociencias y Micro y Nanotecnologías, Recuperado Mayo de 2012, Sitio web:

<http://www.nanocentro.ipn.mx/WPS/WCM/CONNECT/87D09800/MICROANA.PDF?MOD=AJPERES>.

- [21] Reimer L. (1985). Scanning Electron Microscopy. Editorial Springer-Verlag,
- [22] Goldstein L., Newbury D.E., Echlin P., Joy D.C., Fjori C., Lifshin E. (1981). Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis. Plenum Press, New York and London.
- [23] M.K., J., & M.C., B. (1999). Sensors and Actuator. Pág. 45.
- [24] J. C., S. (1965). Quantum theory of molecules and solids, vol. 2. Editorial McGraw Hill.
- [25] Ortega Avilés M. Microscopía Electrónica de Barrido. Centro de Nanociencias y Micro y Nanotecnologías, Recuperado Junio de 2012, Sitio web: <http://www.nanocentro.ipn.mx/WPS/WCM/CONNECT/56482600/MICROSCO.PDF?MOD=AJPERES>
- [26] Stewart J. E. (1970). Spectroscopy Experimental Methods and Techniques. Editorial Macel Decker, Inc, New York.
- [27] Willard H. H., (1992). Métodos Instrumentales de Análisis. Grupo Editorial Iberoamérica.
- [28] Ferraro J. R., Nakamoto K., (1994). Introductory Raman Spectroscopy (1ra. Ed.). Academic Press.
- [29] Chantry G. W., Gebbie H. A., Helson C. (1964) Nature. Vol. 203, pág. 1052.

-
- [30] Chase B. (1990). Raman Spectroscopy: From the visible to the infrared. Editorial John Wiley & sons.
- [31] Hirschfeld T., Chase B. (1986) Appl. Spectrosc. Vol. 40, pág. 133.
- [32] Fundamentos de Espectroscopia Raman. Recuperado Mayo de 2012, Sitio web: http://www.tdr.cesca.es/TESIS_UPC/AVAILABLE/TDX-0207105105056//03Rpp03de11.pdf
- [33] Ismail K., Yarmo M. A., Taufiq-Yap Y. H., Ahmad A., (2012) The effect of particle size of CaO and MgO as catalysts for gasification of oil palm empty fruit bunch to produce hydrogen. International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 37, pág. 3639-3644.
- [34] Chen M., Lu C., Yu J, (2007) Improvement in performance of MgO–CaO refractories by addition of nano-sized ZrO₂. Journal of the European Ceramic Society, Vol. 27, pág. 4633-4638.
- [35] Tapia O., Grijalva M., Rodríguez A., Formoso A., (1999) Evaluación de las propiedades del sistema CaCO₃-CaO para uso siderúrgico. Revista Metal Madrid, Vol. 35, pág. 4.
- [36] Chen L., Xu C., Zhang X., Zhou T., (2009) Raman and infrared-active modes in MgO nanotubes. Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures, Vol. 41, pág. 852-855.
- [37] Yu X., Wena Z., Li H., Tu S. T., Yan J., (2011) Transesterification of Pistacia chinensis oil for biodiesel catalyzed by CaO–CeO₂ mixed oxides. Fuel, Vol. 90, pág. 1868-1874

-
- [38] Yu X., Wen Z., Tu S. T., Yan J., Dehlquist E. (2010) Biodiesel production from waste cooking oil catalyzed by TiO₂-MgO mixed oxides. *Bioresour Technol*, Vol. 101, pág. 9570.
- [39] Fang J., Bi X., Si D., Jiang Z., Huang W., (2007) Spectroscopic studies of interfacial structures of CeO₂-TiO₂ mixed oxides. *Appl Surf Sci*, Vol. 253, pág. 61.
- [40] Rodríguez J. A., Wang X., Hanson J. C., Liu G., Ana I.J., Marcos F. G. (2003) The behavior of mixed-metal oxides: Structural and electronic properties of Ce^{1-x}Ca^xO² and Ce^{1-x}Ca^xO^{2-x}. *The Journal of chemical physics*, Vol. 119, pág. 5659-5669.
- [41] Tanabe K., Misono M., Ono Y., Hattori H., (1989) *New solid acids and bases*. Elsevier, Amsterdam.
- [42] Berger T., Schuh J., Sterrer M., Diwald O., Knozinger E., (2007) Lithium ion induced surface reactivity changes on MgO nanoparticles. *Elsevier*, Vol. 247, pág. 61-68.
- [43] Kohiki S., Arai M., Yoshikawa H., Fukushima S., (1999) *Phys. Chem.* Vol. 103, pág 5296-5299.
- [44] Waters G., Richter O., Kraushaar-Czarnetzki B., (2006) *Ind. Eng. Chem. Res.* Vol. 45, pág. 6111-6117.
- [45] Gamman J. J., Jackson S. D., Wigzell F. A., (2010) *Ind. Eng. Chem. Res.* Vol. 49, pág. 8439-8443.