

ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL

**FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA Y
AGROINDUSTRIA**

**ESTUDIO PRELIMINAR DE LA SÍNTESIS DE FERRITAS DE
COBALTO CUBIERTAS POR UNA CAPA MESOPOROSA DE
SILICALITA DE TITANIO CON POTENCIAL APLICACIÓN PARA
REACCIONES DE OXIDACIÓN SELECTIVA**

**ESTUDIO PRELIMINAR DE LA INFLUENCIA DE LA RELACIÓN
MOLAR DE TITANIO $Ti/(Ti+Si)$ EN LA SÍNTESIS DE FERRITAS DE
COBALTO CUBIERTAS POR UNA CAPA DENSA DE SÍLICE Y
UNA CAPA MESOPOROSA DE SILICALITA DE TITANIO**

**TRABAJO DE INTEGRACIÓN CURRICULAR PRESENTADO COMO
REQUISITO PARA LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE INGENIERO QUÍMICO**

CHRISTIAN DAVID TOABANDA CONGACHA

christian.toabanda@epn.edu.ec

DIRECTOR: LUCÍA ELIANA MANANGÓN PERUGACHI

lucia.manangon@epn.edu.ec

DMQ, Agosto 2023

CERTIFICACIONES

Yo, Christian David Toabanda Congacha declaro que el trabajo de integración curricular aquí descrito es de mi autoría; que no ha sido previamente presentado para ningún grado o calificación profesional; y, que he consultado las referencias bibliográficas que se incluyen en este documento.

CHRISTIAN DAVID TOABANDA

Certifico que el presente trabajo de integración curricular fue desarrollado por CHRISTIAN DAVID TOABANDA, bajo mi supervisión.

ELIANA MANANGÓN PERUGACHI
DIRECTOR

DECLARACIÓN DE AUTORÍA

A través de la presente declaración, afirmamos que el trabajo de integración curricular aquí descrito, así como el (los) producto(s) resultante(s) del mismo, son públicos y estarán a disposición de la comunidad a través del repositorio institucional de la Escuela Politécnica Nacional; sin embargo, la titularidad de los derechos patrimoniales nos corresponde a los autores que hemos contribuido en el desarrollo del presente trabajo; observando para el efecto las disposiciones establecidas por el órgano competente en propiedad intelectual, la normativa interna y demás normas.

Christian Toabanda Congacha

Eliana Manangón Perugachi

DEDICATORIA

Dedico este trabajo a Dios, quien es un pilar fundamental en mi vida instruyéndome y guiándome como un padre a su hijo, que sin su guía no me hubiera mantenido firme en el transcurso de este camino hasta llegar a esta meta de muchas que hay en su voluntad.

A mi madre quien fue un apoyo incondicional. Mi hermano y hermana quienes aportaron de manera directa e indirecta en la realización de este trabajo. Además, a amigos que he formado en mi carrera universitaria.

AGRADECIMIENTO

A Dios, por permitirme verlo en cada etapa de mi vida, interviniendo de una manera u otra para mi bienestar, llenándome de sabiduría y entendimiento para la realización de este trabajo.

Agradezco a mi madre Rosa Congacha que con su infinito amor me enseñó a esforzarme y no rendirme ante cualquier adversidad que pueda llegar a mi vida. Este es un paso que nunca habría logrado sin ella caminando a mi lado. A mi hermano José Toabanda, quien llegó a ser como mi padre en muchas ocasiones, te agradezco por tus enseñanzas, correcciones, amor y sobre todo por ser inspiración en mi vida. A mi hermana Verónica Toabanda, agradezco de tú ayuda y compañía en los momentos que más lo necesitaba, Dios siga bendiciendo aquello que sueñas y anhela tu corazón.

Agradezco especialmente a mi directora Eliana Manangón por su participación en la realización de este trabajo, su paciencia y predisposición al trabajo. A el departamento de metalurgia extractiva por la facilidad del uso de sus instalaciones y a todo el personal que lo conforman.

A Fercho, Kathy, Jess, Alex, Wilmer, Harry y Ayleen quienes han llegado a ocupar un lugar importante en mi vida al acompañarme en mi formación profesional y en la realización de este trabajo, sepan que estoy sumamente agradecido de sus consejos, sugerencias y bromas que alegran mis días. Agradezco a Ali S. por su paciencia, amistad y su tutela en la realización de la parte experimental de este trabajo, siendo de las mejores personas que he podido conocer.

Al grupo Christianos conformado por Kevin, Daniel, Anita, Ari y José que han sido grandes amigos y compañeros a lo largo de la carrera, gracias por las risas y buenos momentos que me han permitido pasar a su lado. A Dani y Ali B., gracias por el tiempo compartido y sus ocurrencias que mínimo en el día me han sacado una risa, sigan haciendo aquello que más les apasiona. A mi lirio Janina por la paz que me da y la confianza que genera, gracias por tu amor y amistad.

Finalmente, agradezco a aquellas personas que formaron parte de mi vida y pusieron su granito de arena para cumplir esta meta Edison, Dianita, Wilson, Mabel, Daniel, Jonathan, Freddy y Mery, gracias por ser amigos, amigas, líderes y guías espirituales.

ÍNDICE DE CONTENIDO

CERTIFICACIONES.....	I
DECLARACIÓN DE AUTORÍA.....	II
DEDICATORIA.....	III
AGRADECIMIENTO.....	IV
ÍNDICE DE CONTENIDO.....	V
RESUMEN	VII
ABSTRACT	VIII
1 DESCRIPCIÓN DEL COMPONENTE DESARROLLADO.....	1
1.1 Objetivo general	1
1.2 Objetivos específicos	1
1.3 Alcance	2
1.4 Marco teórico.....	3
1.4.1 Catalizadores.....	3
1.4.2 Ferritas	4
1.4.3 Catalizadores de silicalita de Titanio	4
2 METODOLOGÍA.....	8
2.1 Síntesis de ferrita de cobalto.....	8
2.2 Síntesis de capa densa y mesoporosa.....	9
2.3 Caracterización del catalizador	10
2.3.1 Difracción de rayos X.....	10
2.3.2 Absorción Atómica.....	11
2.3.3 Microscopía electrónica de barrido.....	11
2.3.4 Fisisorción de nitrógeno	11
2.3.5 Espectroscopía infrarroja con Transformada de Fourier	12
2.3.6 Espectroscopía de Emisión Atómica con Plasma de Acoplamiento Inductivo ..	12
2.3.7 Test catalítico.....	12
3 RESULTADOS, CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	15
3.1 Resultados	15
3.1.1 Caracterización de la ferrita de cobalto	15
3.1.2 Caracterización de capa mesoporosa	17
3.1.3 Test Catalíticos	20
3.2 Conclusiones.....	23

3.3	Recomendaciones.....	24
4	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	25
5	ANEXOS.....	28
	ANEXO I.....	28
	ANEXO II.....	32
	ANEXO III.....	33
	Ejemplo de cálculo de conversión de moles de estireno	33

RESUMEN

Las silicalitas de titanio son catalizadores comúnmente empleados en la oxidación selectiva de olefinas. Sin embargo, su reciclabilidad se ve limitada por su tamaño de partícula por lo que la síntesis de catalizadores con un núcleo magnético rodeado de una coraza de silicalita de titanio se propone como una alternativa a esta problemática. En este trabajo se sintetizaron ferritas de cobalto recubiertas de una capa densa de sílice y una capa mesoporosa de silicalita de titanio, variando la relación molar $Ti/(Si+Ti)$ de 2,5 a 3. El núcleo magnético se obtuvo a partir de la síntesis hidrotermal de ferrita de cobalto con precursores de nitrato de hierro y nitrato de cobalto a pH 10, empleando como agente de nucleación bromuro de hexadeciltrimetilamonio. La capa densa de sílice se obtuvo a partir de la síntesis sol-gel empleando tetraetóxido de silicio, agua destilada, hidróxido de amonio y etanol. La capa mesoporosa de silicalita de titanio se sintetizó por vía sol-gel asistido por vía hidrotermal, empleando tetraetóxido de silicio, butóxido de titanio, agua destilada, hidróxido de tetrapropilamonio, etanol y bromuro de hexadeciltrimetilamonio. Se probaron dos relaciones molares de butóxido de titanio para obtener las relaciones molares $Ti/(Si+Ti)$ de 2,5 y 3. Los catalizadores sintetizados se caracterizaron por difracción de rayos X (DRX), absorción atómica (AA), espectroscopía infrarroja (FTIR), espectroscopía de emisión óptica con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES), fisisorción de nitrógeno y microscopía electrónica de barrido (MEB). Los resultados de DRX confirmaron la formación de ferrita de cobalto. Las micrografías por MEB mostraron que se logró el recubrimiento de la capa mesoporosa. FTIR confirmó la formación de la matriz de sílice y de los enlaces Si-O-Ti relacionados a la formación de sitios activos de Ti. El área superficial específica de ambos catalizadores (FCR-Ti 2,5 y FCR-Ti 3) fueron $603 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. La distribución de tamaño de poro (PSD) del catalizador FCR-Ti 2,5 fue $<3,5 \text{ nm}$, mientras que la PSD de FCR-Ti 3 fue 3-4 nm. El contenido total de Ti (ICP-OES) en FCR-Ti 2,5 fue $0,78 \text{ mmol Ti g}^{-1}_{\text{cat}}$ y en FCR-Ti 3 fue $0,91 \text{ mmol Ti g}^{-1}_{\text{cat}}$. Las conversiones obtenidas con los catalizadores FCR-Ti 2,5 y FCR-Ti 3 fueron 20% y 18%, respectivamente. Esta actividad catalítica se atribuyó a que a pesar de que el catalizador FCR-Ti 3 presentó un mayor contenido de Ti, probablemente no todo el Ti se encontraba en coordinación tetraédrica.

PALABRAS CLAVE: Catalizador heterogéneo, Núcleo-coraza, Ferrita de cobalto, Silicalita de titanio $Ti-SiO_2$, Titanio tetraédrico, oxidación de estireno.

ABSTRACT

Titanium silicalites are catalysts commonly used in the selective oxidation of olefins. However, their recyclability is limited by their particle size, so the synthesis of catalysts with a magnetic core surrounded by a titanium silicalite shell is proposed as an alternative to this problem. In this work, cobalt ferrites coated with a dense silica layer and a mesoporous titanium silicalite layer were synthesized, varying the Ti/(Si+Ti) molar ratio from 2.5 to 3. The magnetic core was obtained from the hydrothermal synthesis of cobalt ferrite with iron nitrate and cobalt nitrate precursors at pH 10, using hexadecyltrimethylammonium bromide as nucleation agent. The dense silica layer was obtained from sol-gel synthesis using silicon tetraethoxide, distilled water, ammonium hydroxide and ethanol. The mesoporous titanium silicalite layer was synthesized by hydrothermally assisted sol-gel, employing silicon tetraethoxide, titanium butoxide, distilled water, tetrapropylammonium hydroxide, ethanol and hexadecyltrimethylammonium bromide. Two molar ratios of titanium butoxide were tested to obtain Ti/(Si+Ti) molar ratios of 2.5 and 3. The synthesized catalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD), atomic absorption (AA), infrared spectroscopy (FTIR), Inductively Coupled Plasma Optical Emission spectroscopy ICP-OES, nitrogen physisorption and scanning electron microscopy (SEM). XRD results confirmed the formation of cobalt ferrite. SEM micrographs showed that the coating of the mesoporous layer was achieved. FTIR confirmed the formation of silica matrix and Si-O-Ti bonds related to the formation of Ti active sites. The specific surface area of both catalysts (FCR-Ti 2.5 and FCR-Ti 3) were 603 m²g⁻¹. The pore size distribution (PSD) of FCR-Ti 2.5 catalyst was <3.5nm, while the PSD of FCR-Ti 3 was 3-4 nm. The total Ti content (ICP-OES) in FCR-Ti 2.5 was 0.78 mmol Ti g⁻¹_{cat} and in FCR-Ti 3 was 0.91 mmol Ti g⁻¹_{cat}. The conversions obtained with FCR-Ti 2.5 and FCR-Ti 3 catalysts were 20% and 18%, respectively. This catalytic activity was attributed to the fact that although the FCR-Ti 3 catalyst presented a higher Ti content, probably not all the Ti was in tetrahedral coordination.

KEYWORDS: Heterogeneous catalyst, Core-shell, Cobalt ferrite, Titanium silicalite Ti-SiO₂, Tetrahedral titanium, Styrene oxidation.

1 DESCRIPCIÓN DEL COMPONENTE DESARROLLADO

El componente del proyecto desarrollado corresponde al estudio preliminar de la influencia de la relación molar de titanio $Ti/(Ti+Si)$ en la síntesis de ferritas de cobalto cubiertas por una capa densa de sílice y una capa mesoporosa de silicalita de titanio. Para la síntesis de la ferrita de cobalto se utilizó nitrato de hierro y cobalto y se verificó su formación por medio de difracción de rayos X (DRX). Para la síntesis sol-gel asistida por vía hidrotermal de la capa mesoporosa se variaron las moles de butóxido de titanio (TBOT) de 0,84 a 0,97 mmol y tetraetóxido de silicio (TEOS) de 31,37 a 31,21 mmol lo que corresponde a una variación de $Ti/(Ti+Si)$ nominal de 2,5 a 3. Las moles de los reactivos utilizados para la síntesis de la capa mesoporosa fueron hidróxido de tetrapropilamonio (TPAOH) y bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB). La determinación de la relación de $Ti/(Ti+Si)$ real se realizó por medio de Espectroscopía de Emisión Atómica con Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-OES) para lo cual se determinaron los contenidos de Si y Ti. Por otra parte, se caracterizaron las propiedades texturales de los dos catalizadores obtenidos con diferente $Ti/(Ti+Si)$ mediante fisisorción de nitrógeno. El área superficial específica se determinó aplicando el modelo Brunauer-Emmett-Teller (BET). Además, la actividad catalítica del catalizador fue analizada por medio de una reacción de oxidación selectiva de estireno con el oxidante peróxido de hidrógeno. Se tomaron alícuotas de 100 μ L durante 5 h, las cuales se analizaron por cromatografía de gases para determinar la concentración de estireno. Adicionalmente, los dos catalizadores fueron caracterizados mediante microscopía electrónica de barrido (MEB). La banda correspondiente al enlace Si-O-Ti fue identificada por medio de Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR). El enlace Si-O-Ti está relacionado con la presencia de titanio en coordinación tetraédrica, es decir sitios de titanio activos en el catalizador.

1.1 Objetivo general

El objetivo de este trabajo es el sintetizar ferritas de cobalto cubiertas por una capa densa de sílice y una capa mesoporosa de silicalita de titanio.

1.2 Objetivos específicos

1. Sintetizar ferritas de cobalto por el método hidrotermal.
2. Sintetizar la capa densa de sílice y la capa mesoporosa de silicalita de titanio por el método sol-gel asistido por vía hidrotermal.
3. Caracterizar el catalizador obtenido mediante las técnicas analíticas de Difracción de Rayos X, Fisisorción de Nitrógeno y Microscopía Electrónica de Barrido.

4. Caracterizar los sitios activos de titanio por Absorción Atómica y espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier.
5. Evaluar la actividad catalítica del catalizador sintetizado en la oxidación de estireno.

1.3 Alcance

En este componente, se estudió la influencia de la relación molar de titanio $Ti/(Ti+Si)$ en la síntesis de ferritas de cobalto (núcleo del catalizador) cubiertas por una capa densa de sílice y una capa mesoporosa de silicalita de titanio. Para favorecer la inserción de titanio y la formación de sitios activos en la estructura de la capa mesoporosa se controlaron las moles del precursor butóxido de titanio (TBOT) añadido durante la síntesis.

Para la síntesis del núcleo del catalizador constituido por ferrita de cobalto, se utilizaron reactivos como son: nitrato de hierro, nitrato de cobalto, bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) como agente de nucleación y textura, e hidróxido de sodio (NaOH) como agente precipitante. Por medio de síntesis hidrotermal en autoclaves, se obtuvieron ferritas de cobalto que fueron lavadas y calcinadas. Las ferritas de cobalto se cubrieron con una capa densa de sílice sintetizada via sol-gel, empleando el precursor tetraetóxido de silicio (TEOS). Sobre esta capa se sintetizó, por vía sol-gel asistida por vía hidrotermal, una capa mesoporosa, empleando los siguientes precursores: TEOS, TBOT, hidróxido de tetrapropilamonio (TPAOH) y CTAB. En esta última capa se varió la relación molar de $(TBOT/(TBOT+TEOS))$ de 2,5 a 3, manteniendo las moles de precursores de Si y Ti $(TEOS+TBOT)$ constantes.

Para la caracterización del catalizador obtenido se realizaron análisis por Difracción de Rayos X (equipo modelo Bruker AXS D8 Advance, Karlsruhe) para confirmar la presencia de la fase de ferrita de cobalto ($CoFe_2O_4$). Además, se verificó la relación molar Fe/Co por Absorción Atómica (λ). Los ensayos de fisisorción de nitrógeno (equipo Quantachrome Instruments Nova4200e FL, USA) permitieron obtener las isothermas de adsorción-desorción, las cuales fueron procesadas empleando el modelo Brunauer–Emmett–Teller (BET) para calcular el área superficial específica del catalizador. Además, la morfología del catalizador se identificó por Microscopía Electrónica de Barrido (Bunker modelo Vega Tescan).

El titanio total se determinó por medio de Espectroscopía de Emisión Atómica con Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-OES). Por otro lado, se empleó la Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier para identificar la banda correspondiente al enlace Si-O-Ti relacionada con los sitios activos de Ti. La actividad catalítica se evaluó mediante

ensayos de reacción de oxidación de estireno con peróxido de hidrógeno, como oxidante. El consumo de estireno se analizó por medio de cromatografía de gases.

1.4 Marco teórico

1.4.1 Catalizadores

Un catalizador posee la capacidad de acelerar la velocidad de una reacción química o modificar la selectividad a ciertos productos, es decir favorecer la obtención de un producto en específico de la reacción. El catalizador no se consume durante la reacción. El uso de un catalizador proporciona un mecanismo de reacción distinto, en el cual se presenta un estado de transición cuya energía de activación es menor. Debido a que se tiene más colisiones moleculares que proporcionan la energía necesaria para que alcancen a el estado de transición. En síntesis, un catalizador aumenta la velocidad de reacción o mejora la selectividad a un producto, o que la reacción ocurra a menores temperaturas (Zanella, 2014). En la Figura 1, se identifica el cambio de la energía de activación con la presencia de un catalizador en la reacción química.

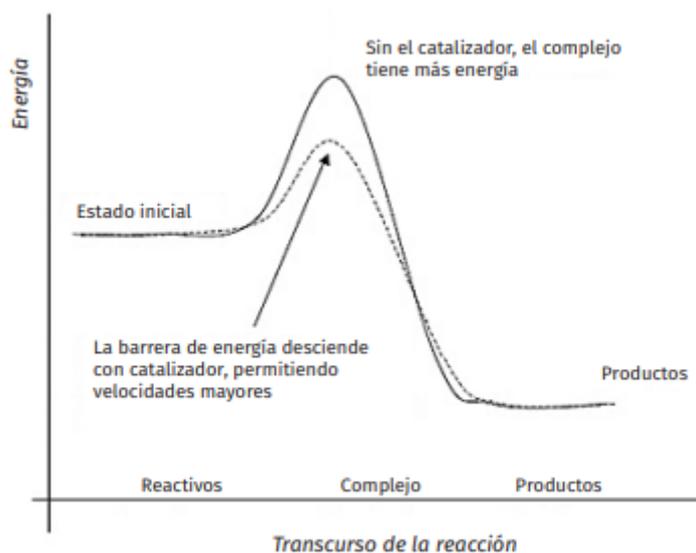


Figura 1.1 Energía de activación de función del transcurso de la reacción en presencia de un catalizador y sin un catalizador (Zanella, 2014).

Existen catalizadores homogéneos y heterogéneos. El primer tipo se caracteriza por encontrarse en la misma fase que los reactivos, mientras que el segundo tipo se encuentra en una fase distinta a la de los reactivos (Chorkendorff & Niemantsverdriet, 2003). Al presentarse en una distinta fase el catalizador, se facilita su recuperación del medio de

reacción. La recuperación puede ser realizada a través de métodos de separación como son: decantación, centrifugación, filtración o separación magnética. El utilizar de soporte de catalizador un material magnético ha generado gran interés por proporcionar propiedades magnéticas al catalizador, sin embargo, se debe considerar que el soporte magnético del catalizador debe encontrarse recubierto por un material inerte para evitar la reacción con el core-shell que genere reacciones secundarias no deseadas (Barmatova et al., 2009). El material magnético más utilizado para este fin son las ferritas debido a las propiedades que presenta. Los catalizadores de silicalita de titanio corresponden a un catalizador de tipo heterogéneo con un core-shell de ferrita de cobalto recubierta por una capa densa de sílice como material inerte.

1.4.2 Ferritas

Las ferritas son óxidos ferrimagnéticos que tienen una estructura espinela con fórmula AB_2O_4 , en donde A representa metales de transición y B a cationes trivalentes de hierro. Los métodos de síntesis para estas ferritas son: sol-gel, coprecipitación, descomposición térmica, microemulsión, síntesis hidrotérmica (Hoyos et al., 2005). La estructura de las ferritas de cobalto ($CoFe_2O_4$) corresponde a una espinela parcialmente inversa. El comportamiento ferrimagnético se origina debido a las interacciones que se dan entre los cationes divalentes de Co^{2+} y trivalentes Fe^{2+} al emplear los aniones de oxígeno O^{2-} como intermediarios (Jaimes et al., 2019). La síntesis por vía hidrotermal es uno de los métodos más empleados, dado que permite controlar la composición de la ferrita y las temperaturas de trabajo se encuentra en rangos moderados, además, de que su síntesis es económica a comparación de otras vías de síntesis (Ji et al., 2004). Este método consiste en una reacción de tipo heterogénea en donde se presentan disolventes orgánicos que reaccionan a altas presiones y temperaturas, con la finalidad de recrystalizar y disolver materiales que son relativamente insolubles a condiciones normales (Pérez, 2014).

1.4.3 Catalizadores de silicalita de Titanio

Las silicalitas de titanio poseen la capacidad de catalizar diferentes reacciones químicas, de las cuales es de interés la oxidación selectiva de olefinas. Las olefinas son hidrocarburos alifáticos que presentan en su estructura un doble enlace ($-C=C-$) (Villanueva, 2013). Un tipo de olefina es el estireno (C_8H_8) conocido también como feniletileno, etenilbenceno y vinilbenceno (ATSDR, 1995). Los productos de la oxidación del estireno son el epoxi estireno y benzaldehído, el primer compuesto es utilizado como diluyente o reactivo de plastificación para resinas epoxicas e intermediario en la obtención de estiren-glicol. Este compuesto a condiciones normales es un líquido incoloro con un olor dulce y agradable

(NJ Health, 2008). El segundo compuesto se emplea en la industria de tinturas, farmacéutica y perfumes. Las silicalitas de titanio permiten alcanzar una mejor selectividad a ciertos productos en la reacción. Para facilitar la separación de este catalizador con el medio de reacción, se utiliza como núcleo del catalizador ferritas que al tener propiedades magnéticas facilita su separación con un imán (Kurian & Thankachan, 2021). El catalizador se deposita sobre una capa que recubre a la ferrita de cobalto formando lo que se denomina core-shell.

Para la síntesis de este tipo de catalizador, se cuenta con varios métodos de síntesis como son: la deposición química de vapor, deposición física de vapor, hidrotermales, precipitación o sol-gel. Estos tres últimos métodos son los más utilizados debido a que son más económicos en comparación con otros (Zanfir et al., 2018). El método sol-gel permite un mayor control de propiedades superficiales, de textura del catalizador, adición de agentes directores de estructura, además, se puede realizar la síntesis a condiciones de temperaturas de síntesis bajas, lo que permite minimizar costos energéticos y pérdidas por evaporación de reactivos. Este método se da en dos etapas, la primera corresponde a la hidrólisis de alcóxidos metálicos para la obtención de grupos hidroxilo en presencia estequiométrica de agua y un catalizador básico o ácido, en la segunda etapa se da la policondensación de los grupos hidroxilos obtenidos y los grupos alcóxidos restantes forman redes tridimensionales (Pabón et al., 2014). Finalmente, se realiza la remoción de reactivos de síntesis remanentes por medio de secado o calcinación.

El primer catalizador utilizado para reacciones de oxidación selectiva fue la silicalita de titanio de estructura zeolítica TS-1, la cual fue utilizada en reacciones de oxidación de olefinas lineales, propileno, entre otros. Dado que el acceso a los sitios activos de este tipo de catalizador se desarrollaron otros catalizadores para mejorar sus propiedades texturales y dispersión de sitios activos (Wu et al., 2001). El sitio activo de estos catalizadores consiste en un átomo de titanio coordinado tetraédricamente en la matriz de sílice. La configuración que se obtiene tiene la acidez Lewis necesaria para catalizar la oxidación de olefinas al coordinarse con moléculas como H_2O_2 e hidroperóxidos orgánicos. El titanio del catalizador atrae los electrones del peróxido lo que reduce la densidad electrónica del enlace O-O del oxidante (H_2O_2 e hidroperóxidos orgánicos), haciendo más susceptible a un ataque nucleofílico de un alqueno a las especies coordinadas de H_2O_2 o hidroperóxidos orgánicos (Přech, 2017).

La cantidad de titanio tetraédricamente coordinado en el catalizador de tipo TS-1 se encuentra limitado a un valor de 2,5 mol %, debido al tamaño del átomo de titanio y la expansión de la estructura cristalina de esta zeolita (Zuo et al., 2019). En el caso de existir

un excedente en la cantidad de titanio presente se da la formación de coordinación penta, hexa u octaédrica, lo que provoca una disminución de los sitios activos disponibles en el catalizador (Perera et al., 2019). La inserción de titanio en la estructura de la zeolita se puede dar en tres casos. El primer caso corresponde a una relación molar de 0 – 8,9 mol%, en el cual se presenta una alta dispersión de Ti en coordinación tetraédrica. El segundo caso se da en un rango de 8,9 – 12,5 mol%, a este porcentaje se da la oligomerización de Ti, formando nanodominio de Ti en coordinación pentaédrica o hexaédrica. El último caso se tiene a rangos mayor al 12 mol%, mayoritariamente se presentan dominios de TiO₂ en su estructura (Smeets et al., 2022).

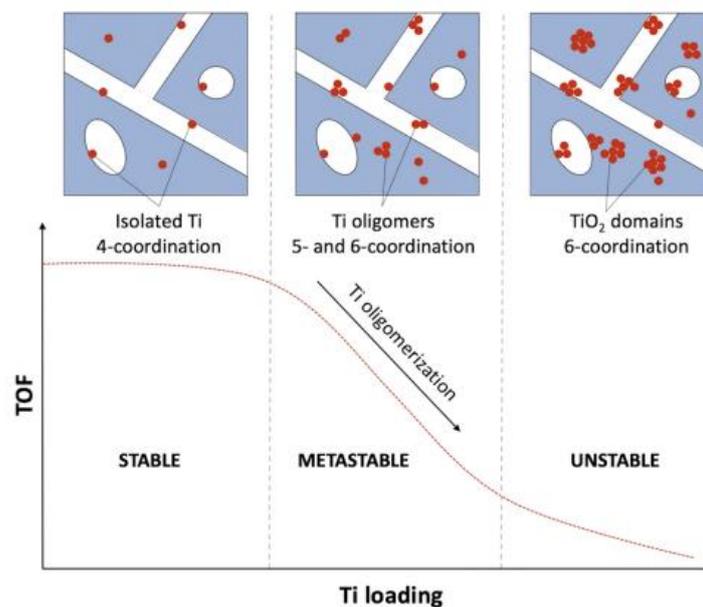


Figura 1.2 Relación estructura-actividad catalítica (*turnover frequency*, TOF) en silicalitas de titanio. El lado superior de la figura es una representación esquemática de los tres casos de inserción de Ti en la matriz de sílice (Smeets et al., 2022)

Las coordinaciones que se pueden presentar en la estructura de la silicalita de titanio poseen diferentes estabildades, siendo la más estable la coordinación octaédrica y de forma descendente la tetraédrica y la pentaédrica. En relación con la actividad catalítica se tiene que al presentarse una coordinación menos estable implica una alta energía que por consecuencia exhibirá una alta actividad catalítica (Zuo et al., 2019).

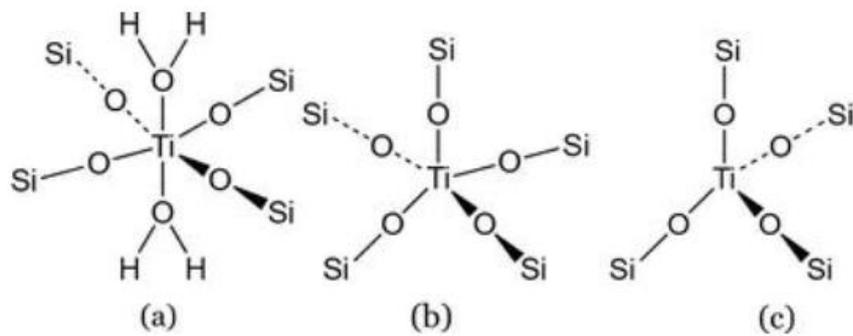


Figura 1.3 Estructura coordinada octaédrica de Ti (a), pentaédrica de Ti (b) y tetraédrica de Ti (Zuo et al., 2019).

Para el aumento de iones de titanio presentes en la red de sílice y la reducción de iones fuera de la estructura se utiliza de etanol que suprime la formación de iones fuera de la red, después de la síntesis se puede evaporar el alcohol utilizado (Huang et al., 2010). La presencia de dióxido de titanio o anatasa en la estructura reduce significativamente la actividad catalítica, debido a que este compuesto promueve la descomposición de peróxido de hidrogeno en el medio.

2 METODOLOGÍA

Para la realización del trabajo, se consideró el método experimental, debido a que se realizaron ensayos para la determinación de la actividad catalítica de los catalizadores sintetizados. La hipótesis considerada en el proyecto fue que a una mayor cantidad de precursor de titanio TBOT (butóxido de titanio), se obtendrá una mayor cantidad de sitios activos en el catalizador, de manera que se obtendrá una mayor conversión de estireno. El enfoque que presenta el componente a ser analizado corresponde a uno cuantitativo y cualitativo. Cualitativo debido a que no se logró determinar la cantidad exacta de sitios activos en el catalizador con los medios actuales. Cuantitativo dado que es posible determinar la cantidad total de titanio presente en el catalizador junto con el silicio para establecer una relación molar de $Ti/(Ti+Si)$. El tipo de trabajo desarrollado corresponde a un estudio de casos en el cual se establece dos escenarios en los cuales se tiene diferentes concentraciones del precursor TBOT y como este influye en la actividad catalítica en una reacción de oxidación selectiva.

2.1 Síntesis de ferrita de cobalto

Para la síntesis de la ferrita de cobalto se prepararon soluciones de nitrato de hierro nona hidratado ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O$, EMSURE, 99%) 1 M y de nitrato de cobalto hexahidratado ($Co(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$, Loba Chemie PVT. LTD., 98%) 0,5 M. Para la preparación de la solución de nitrato de hierro se disolvieron 20,2 g de $Fe(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O$ en 50 mL de agua desionizada y para la solución de nitrato de cobalto se disolvieron 7,27 g de $Co(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ en 50 mL de agua desionizada, cada uno de los compuestos fue pesado en una luna reloj con ayuda de una balanza de 2 dígitos (BOECO Germany). Luego, se tomaron 20 mL de cada solución y se mezclaron durante 30 min con un agitador magnético. Por otra parte, se pesaron 0,87 g de bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB, Sigma Aldrich, $\geq 98\%$) para preparar 25 mL de una solución de concentración 1M. Para facilitar la dilución del CTAB en la solución se calentó la solución a 60 °C en una plancha de marca IKA mientras se añadió el CTAB lentamente con la finalidad de evitar la formación de espuma. Una vez concluido los 30 min de agitación de las soluciones de nitrato de hierro y cobalto, se agregó la solución de CTAB preparada lentamente y se agitó durante 10 min.

Por otra parte, se pesaron 20 g de hidróxido de sodio (NaOH, Merck, $\geq 99\%$) que se disolvieron en agua desionizada hasta lograr un volumen de 250 mL de una solución con una concentración de 2 M. Esta solución se añadió gota a gota a la solución de precursores bajo agitación constante hasta alcanzar un pH 10. Durante la adición de la solución de

NaOH, el pH se monitoreó constantemente con un medidor de pH de marca BOECO Germany MODEL PT-70.

Dos autoclaves se precalentaron a 150 °C con 18 mL de agua destilada durante 1h en una estufa eléctrica de marca Carbolite Gero para la limpieza de la autoclave. En cada una de las autoclaves se añadieron las soluciones de precursores. Las autoclaves cerradas se colocaron en la estufa a 180 °C durante 18 h. Concluido este tiempo, las autoclaves se dejaron enfriar durante 2 h.

Las autoclaves se abrieron y se desechó el sobrenadante. El producto obtenido en las autoclaves se colocó en un vaso de precipitación y se realizaron tres lavados con agua destilada y un lavado con etanol absoluto (PanReac AppliChem ITW reagents, 99,8%). Con la finalidad de mejorar la separación de la solución de lavado del producto obtenido, se utilizó una centrífuga (Sigma 2-6) durante 4 min a 3600 rpm, para esto, la suspensión fue colocada en 4 tubos Falcón de 50 mL. El producto recuperado se secó en una estufa a 110 °C durante 3 h. El material seco se molió ligeramente en un mortero de ágata y se calcinó en una mufla (SNOL modelo 8,2/1100) a 350 °C durante 2 h. El producto obtenido se pesó y se almacenó en un desecador.

Finalmente, el producto calcinado fue lavado con 5 mL de una solución al 2% de ácido sulfúrico por gramo de producto y luego se lavó con agua hasta que el sobrenadante alcanzó un pH de 6. Posteriormente, la muestra se secó a 110 °C durante 3 h.

2.2 Síntesis de capa densa y mesoporosa

Para la síntesis de la capa densa de sílice en el catalizador, se pesó 0,6 g de la ferrita de cobalto. En un reactor de vidrio cerrado de 250 mL, se agregaron 100 mL de etanol, 10,65 mL de hidróxido de amonio (NH₄OH, Sigma-Aldrich, 40%v/v) y 7,5 mL de agua destilada. Luego, se agregó la ferrita de cobalto y se agitó con un agitador magnético a 500 rpm durante 30 min. Posteriormente, se añadieron 1061 µL de Tetraetóxido de silicio (TEOS, ALDRICH, ≥ 99%) y se agitó durante 17 h a temperatura ambiente en una plancha con un agitador magnético a 200 rpm. Las relaciones molares de los precursores TEOS:NH₄OH:H₂O:EtOH fue de 1:22,35:87,04:362,73.

Para recuperar la ferrita recubierta de la capa de sílice densa, se dejó precipitar el sólido y se desechó el sobrenadante. El sólido recuperado se lavó tres veces con agua destilada y una vez con etanol. Para la síntesis de la capa mesoporosa, se agregaron 32 mL de agua destilada al reactor de vidrio que contenía la ferrita recubierta. 7,92 mL de hidróxido de tetrapropilamonio (TPAOH, Sigma Aldrich, 40% en solución), se agregaron 24 mL de

etanol, y se agitó durante 10 min con un agitador magnético a temperatura ambiente. Posteriormente, se añadió 249 μL de butóxido de titanio (TBOT, Sigma-Aldrich, $\geq 97\%$) y se agitó durante 10 min. Después de los 10 min se agregaron 6952 μL de tetraetóxido de silicio (TEOS), se agitó durante 45 min a temperatura ambiente. Esta solución se calentó por 15 min a 60 $^{\circ}\text{C}$ y se añadieron 3,6 g de CTAB gramo a gramo, manteniendo la agitación y el calentamiento. Una vez que todo el CTAB se disolvió, se agitó durante 24 h a temperatura ambiente y una baja agitación de 200 rpm (aging). Se añadieron 20 mL de la solución precursora a cada autoclave. Las dos autoclaves se calentaron en una estufa a 120 $^{\circ}\text{C}$ durante 65 h. Concluido el tiempo se dejó a las autoclaves enfriarse durante 2 h fuera de la estufa. Una vez frías se abrieron las autoclaves. De las autoclaves se retiró la mayor cantidad del sobrenadante presente, en caso de ser necesario se enjuagó a las autoclaves con etanol, las ferritas recubiertas obtenidas se secaron en una estufa a 110 $^{\circ}\text{C}$ durante 3 h. La muestra seca se molió en un mortero de ágata para desaglomerar el catalizador. Se calcinada en una mufla durante 4h a 500 $^{\circ}\text{C}$. Se la almacenó en un desecador. Para la síntesis del segundo catalizador se siguió el mismo procedimiento a diferencia que se utilizaron 299 μL de TBOT y 6916 μL de TEOS. Las relaciones molares de los precursores TEOS:TBOT:TPAOH:H₂O:EtOH:CTAB fueron 1:0,026:65,09:13,29:0,31 para el catalizador FCR-Ti 2,5, para el catalizador FCR-Ti 3 se cambió la relación molar de TEOS:TBOT:TPAOH:H₂O:EtOH:CTAB a 1:0,031:65,43:13,36:0,32. La nomenclatura a ser utilizada para el primer catalizador corresponde a la relación molar de Ti/Si+Ti=2,5 y para el segundo catalizador la relación molar fue Ti/Si+Ti=3. De manera que se tiene a los catalizadores FCR-Ti 2,5 y FCR-Ti 3.

En el Anexo I, se adjunta fotografías de la vía de la síntesis de la ferrita de cobalto, capa densa de sílice y capa mesoporosa de silicalita de titanio.

2.3 Caracterización del catalizador

2.3.1 Difracción de rayos X

Para la verificación de la formación de la ferrita de cobalto, se utilizó un difractómetro de rayos X modelo Bruker AXS D8 Advance (Bruker, Karlsruhe, Alemania) con una fuente de radiación de Cu-K α (1,5406 Å). El rango de mediciones empleado fue de 4,88 $^{\circ}$ a 69,75 $^{\circ}$ de 2 θ , con un paso de 160 s y un desplazamiento de 0,25 a temperatura ambiente. Aproximadamente se tomó 1 g de la muestra a ser analizada y se colocó en el porta muestras del equipo para la realización del ensayo. El difractograma obtenido del análisis se interpretó por medio del programa EVA para identificar los diferentes compuestos en la muestra.

2.3.2 Absorción Atómica

Para la caracterización de la muestra de ferrita de cobalto, se pesó 20 mg de la ferrita y se colocó en un reactor de teflón para la disgregación ácida. En el reactor de teflón se añadieron 3 mL de ácido nítrico y 1 mL de ácido fluorhídrico, posterior a esto se colocó durante 2 minutos con 30 segundos en un horno microondas. Se dejó enfriar el reactor durante 30 min. Se abrió el reactor de teflón y se verificó si se disgregó por completo la ferrita de cobalto. En caso de no haberse disgregado la ferrita de cobalto se añadieron 5 mL de ácido clorhídrico, se volvió a colocar en el horno microondas durante el mismo tiempo y se enfrió en el mismo tiempo mencionado. Finalmente, se aforó en un matraz de 100 mL con agua destilada a la solución obtenida de la disgregación. Los elementos analizados en la ferrita de cobalto fueron hierro y cobalto, para así establecer la relación molar de Fe/Co. El equipo utilizado para la lectura de cada una de las soluciones disgregadas corresponde a un Perkin Elmer AAnalyst 300 (Perkin Elmer, Shelton, CT, USA).

2.3.3 Microscopía electrónica de barrido

La morfología del catalizador fue identificada por medio del equipo VEGA3 LM, marca TESCAN a condiciones de 10 kV. La muestra fue preparada un día anterior a la realización del ensayo en el equipo mencionado. Adicionalmente, las condiciones en las cuales se realizó el ensayo fueron controladas a determinada humedad y temperatura para evitar interferencias con las micrografías obtenidas.

2.3.4 Fisisorción de nitrógeno

Las propiedades texturales de los catalizadores sintetizados se estudiaron mediante ensayos de fisisorción de nitrógeno con el equipo Quantachrome Instruments Nova4200e FL USA. Se colectaron las isotermas de adsorción-desorción a 77 K con ayuda del programa Nova win. Las áreas de superficie específica se determinaron al aplicar el modelo Brunauer-Emmet-Teller (BET) a las isotermas de adsorción. La distribución de tamaño de poro se determinó al aplicar el modelo Barrett Joyner Halenda (BJH) a las isotermas de desorción. Antes de cada experimento de fisisorción, la muestra se desgasificó a vacío a una temperatura de 250 °C durante 15 h.

2.3.5 Espectroscopía infrarroja con Transformada de Fourier

Se utilizó de Espectroscopía infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) para la caracterización de enlaces presentes en los catalizadores. Los catalizadores fueron analizados por medio de Reflectancia Total Atenuada (ATR) con un equipo de marca PerkinElmer modelo Spectrum 100 FT-IR junto con ATR. Se realizó la lectura del medio sin la presencia del catalizador, seguidamente se colocó la cantidad de catalizador necesaria (1 g) hasta cubrir el lente del equipo. De manera que se obtuvieron los espectros de los catalizadores FCR-Ti 2,5 y FCR-Ti 3.

2.3.6 Espectroscopía de Emisión Atómica con Plasma de Acoplamiento Inductivo

Para la disgregación ácida de las ferritas de cobalto recubiertas por la capa densa y mesoporosa, se siguió el mismo procedimiento mencionado para la preparación de muestras para absorción atómica a diferencia que se añadió 300 μL de ácido fluorhídrico, 3 mL de ácido nítrico y 5 mL de ácido clorhídrico. Se analizó el contenido de Ti con el equipo Perkin Elmer Optical Emission Spectrometer Optima 8000.

2.4 Ensayos catalíticos

Para la realización del test catalítico, se preparó el sistema de reacción a reflujo, el cual está conformado por un refrigerante tipo serpentín, un balón de dos bocas en baño maría y una plancha de calentamiento con termocupla (IKA RET). El esquema del sistema se presenta en la Figura 2.4. La temperatura de reacción fue 60 °C. Primero, se pesaron 150 mg del catalizador en el balón de dos bocas y se agregaron 17578 μL de metanol (BASIC Scharlau, 99,8%), 1161 μL de estireno, de estándar interno se añadieron 239 μL de dodecano (Fluka Chemika, $\geq 99\%$). Las concentraciones iniciales de los reactivos en el medio de reacción fueron 0,5 M de estireno y 0,5 M de peróxido de hidrógeno. El balón que contenía el medio de reacción se conectó al serpentín. Se colocó el agitador magnético en el balón para realizar una agitación constante a 800 rpm y se tapó la segunda boca con una tapa.

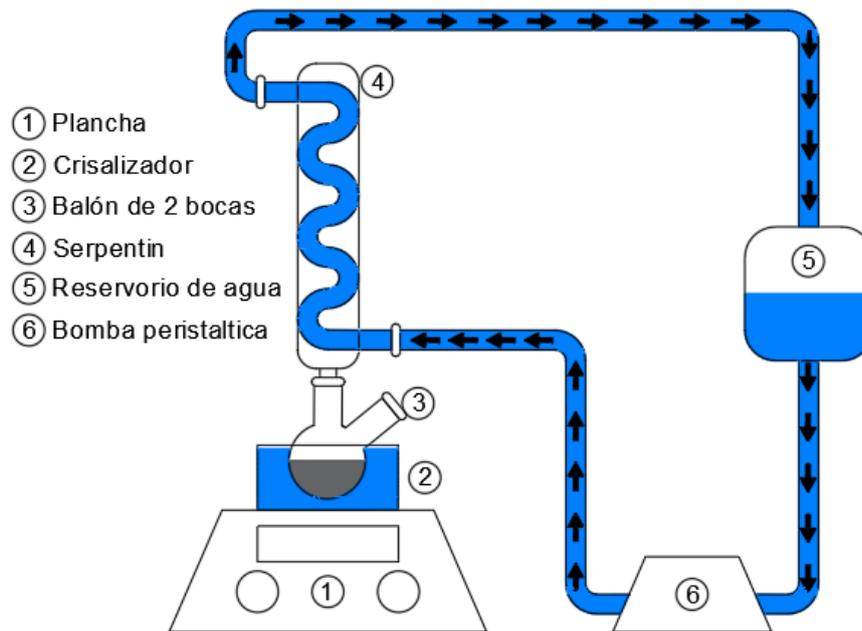


Figura 2.4 Sistema utilizado para test catalítico

La reacción del estireno junto con peróxido de hidrógeno y un catalizador heterogéneo se presenta de la siguiente manera. En donde los posibles productos a formarse corresponden a óxido de estireno y benzaldehído principalmente.

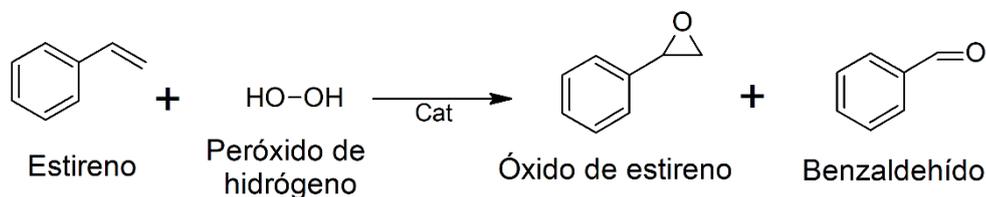


Figura 2.1 Reacción de estireno a óxido de estireno y benzaldehído.

La reacción inició cuando se añadieron 1021 μL del oxidante peróxido de hidrógeno (H_2O_2 , Fisher Chemical, 30%). Se tomaron alícuotas de 100 μL del medio de reacción a los tiempos: 0 min, 30 min, 1 h, 2 h, 3 h, 4 h y 5 h. Las alícuotas se diluyeron con metanol en un factor de 10 y se filtraron con filtros de jeringa (tamaño de poro 0,2 μm) antes de analizarse por cromatografía de gases (GC) con el equipo Perkin Elmer Clarus 580, la columna empleada corresponde a una columna de polidimetilsiloxano (RESTEK, 60 m, 0,28 mm ID, 1 μm df). Las condiciones del equipo de GC fueron: volumen de inyección de 1 μL de la muestra, la temperatura del inyector fue 280 $^\circ\text{C}$ y la temperatura del detector (FID) fue 300 $^\circ\text{C}$. El método de calentamiento del horno corresponde a un calentamiento de este desde 80 $^\circ\text{C}$ durante 1 min, para continuar con un calentamiento de 17 $^\circ\text{C min}^{-1}$ hasta una temperatura de 270 $^\circ\text{C}$, en donde se mantiene la temperatura durante 2 min.

Siguiendo el mismo procedimiento mencionado se realizó un ensayo sin la presencia de catalizador y la misma cantidad de reactivos. Concluidas las lecturas en el cromatógrafo se volvió a realizar mediciones de las alícuotas tomadas con el fin de tener un duplicado de los resultados. En el Anexo II se adjunta las áreas de cada uno de los compuestos analizados.

Terminado el análisis de cromatografía de gases, se registraron las áreas de los compuestos detectados y mediante las curvas de calibración se obtuvieron sus concentraciones. Para la determinación de la conversión en la reacción se consideró las moles de estireno iniciales una vez colocado el peróxido de hidrógeno y las moles consumidas a lo largo del tiempo de reacción. La fórmula utilizada fue la siguiente.

$$conversión_{estireno} = \frac{moles\ estireno_o - moles\ estireno_i}{moles\ estireno_o} * 100$$

Ecuación 2.1 Conversión de estireno

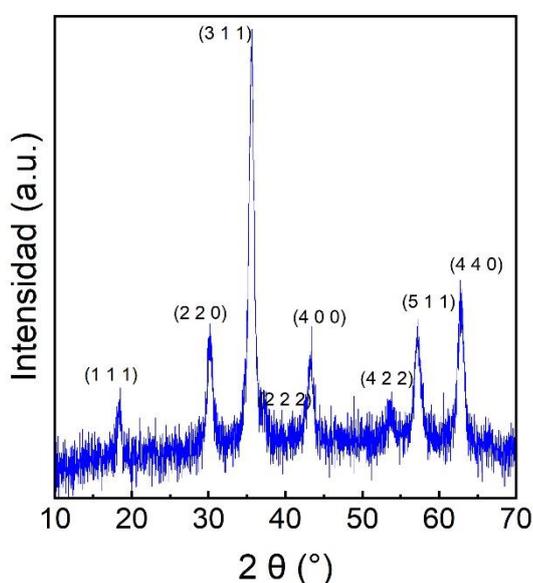
En el Anexo III, se adjunta un ejemplo de cálculo para la determinación de la conversión de estireno.

3 RESULTADOS, CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

3.1 Resultados

3.1.1 Caracterización de la ferrita de cobalto

Una vez sintetizada la ferrita de cobalto se procedió a verificar la presencia de esta fase mediante DRX. De manera que se obtuvo un difractograma correspondiente a la ferrita de cobalto, el cual se muestra en la Figura 3.1.



c

Figura 3.1 Difractograma de ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) sintetizada por vía hidrotermal posterior a lavados ácidos.

En relación con los picos obtenidos del difractograma, se tiene que la ferrita sintetizada efectivamente corresponde a ferrita de cobalto, debido a los índices de Miller característicos de la ferrita de cobalto (1 1 1), (2 2 0), (3 1 1), (2 2 2), (4 0 0), (4 2 2), (5 1 1) y (4 4 0). La estructura obtenida corresponde a una estructura cristalina estándar de CoFe_2O_4 de acuerdo con los datos de difracción No. 22-1086.

Por otro lado, se verificó la relación molar de Fe/Co mediante absorción atómica, la cual debería ser igual a 2 según la fórmula molecular de la ferrita de cobalto. Se analizaron las relaciones molares Fe/Co de las ferritas sintetizadas antes y después de lavarlas con ácido sulfúrico. Además, se registraron las masas de la muestra antes y después del lavado ácido. Estos valores se muestran en la Tabla 3.1.

La relación molar Fe/Co antes del lavado fue de 2,23, lo que implica que hay un exceso de hierro. Esto indica que probablemente hay óxidos simples de hierro presentes en la muestra. La relación molar Fe/Co después del lavado ácido fue de 1,8, lo cual confirmó la presencia de óxidos simples de hierro en la muestra que se disolvieron y se removieron de la materia sintetizada (Vehmaanperä et al., 2021).

Tabla 3.1 Masas de las muestras antes y después de los lavados ácidos.

Muestra	Peso anterior a lavado [g]	Peso posterior a lavado [g]	Pérdida de masa [%]
Ferrita de cobalto	1,32	1,06	19

Para la visualización y observación del tamaño de la ferrita de cobalto, se utilizó microscopía electrónica de barrido (MEB), aplicando una película de oro como material conductor. La micrografía obtenida se presenta en la Figura 3.2.

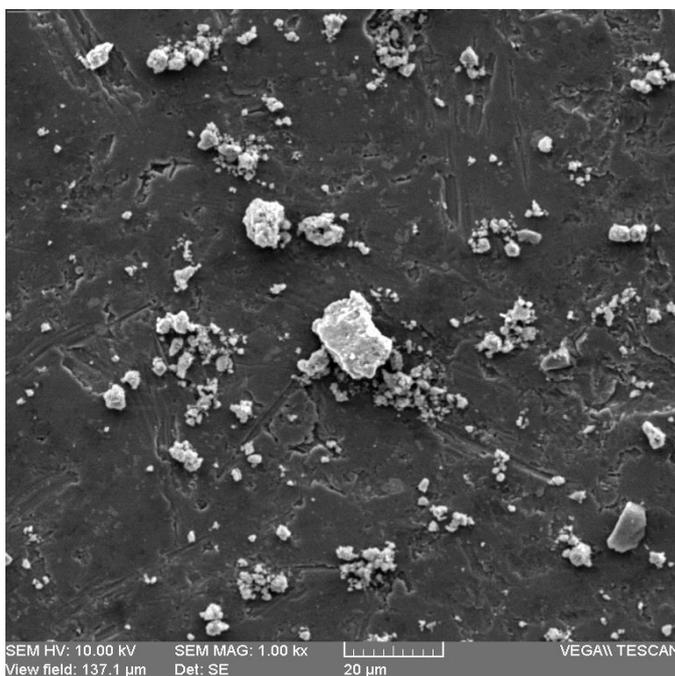


Figura 3.2 Ferrita de cobalto sintetizada por vía hidrotérmica (magnificación 1 kx).

La micrografía obtenida de ferrita de cobalto sintetizada por vía hidrotérmica presentó dimensiones en el orden de micrómetros. Sin embargo, este tipo de materiales presenta un tamaño promedio de partícula de 5 a 30 nm, en particular al realizar la síntesis vía

hidrotermal se favorece la obtención de tamaños de partículas de 30 nm (Mazarío, 2015). En la micrografía no se puede apreciar la distribución de los tamaños de partícula obtenidos, debido a que las partículas de ferrita de cobalto se encuentran aglomeradas. Este comportamiento se genera por problemas asociados a la tensión superficial, efectos estéricos del material surfactante y sitios magnéticos en la ferrita de cobalto (Lopez, 2010).

3.1.2 Caracterización de capa mesoporosa

Obtenida la ferrita de cobalto se sintetizó la capa densa y mesoporosa de sílice. En la síntesis de la capa mesoporosa se varió la relación molar $Ti/(Ti+Si)$ para lo cual se añadieron dos cantidades diferentes de moles de precursor de titanio (TBOT) durante la síntesis. En el catalizador FCR-Ti 2,5, las moles de TBOT fueron de 0,8 mmol y en el FCR-Ti 3, las moles fueron de 0,97. En la Figura 3.3 se presenta una micrografía obtenida por MEB del recubrimiento obtenido por medio de la síntesis sol-gel realizada a los catalizadores FCR-Ti 2,5 y FCR-Ti 3.

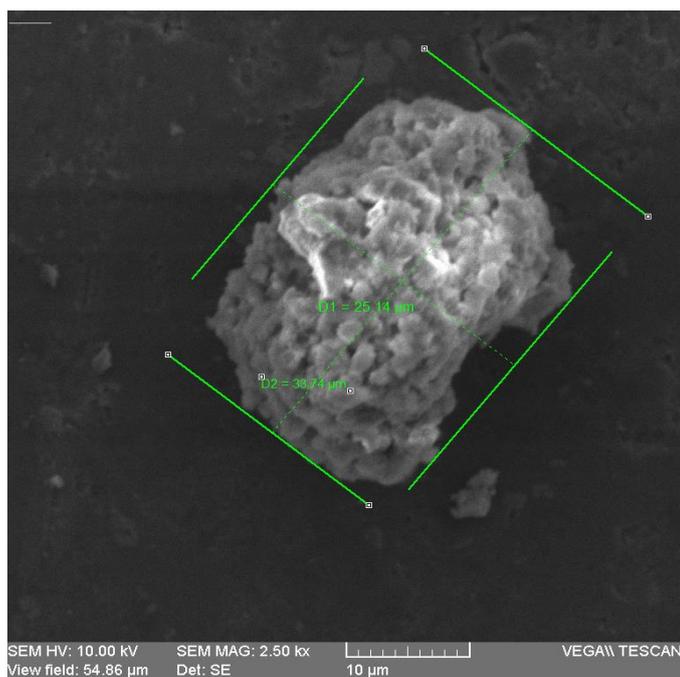


Figura 3.3 Ferrita de cobalto recubierta con una capa densa y mesoporosa de sílice (magnificación 2,5 kx).

De la micrografía anterior se identificó que existe una capa presente en la superficie de la partícula de ferrita de cobalto, lo que indica la deposición de la capa mesoporosa en la ferrita de cobalto. Para la caracterización de las propiedades texturales en la capa mesoporosa, se realizaron análisis mediante fisisorción de nitrógeno para ambas muestras. A partir de las isotermas de fisisorción de nitrógeno se aplicó el modelo BET y se determinó

la superficie específica y el tipo de poro de la capa mesoporosa para el catalizador FCR-Ti 2,5 y FCR-Ti 3. En la Figura 3.4 se presentan las isotermas de adsorción-desorción de ambos catalizadores.

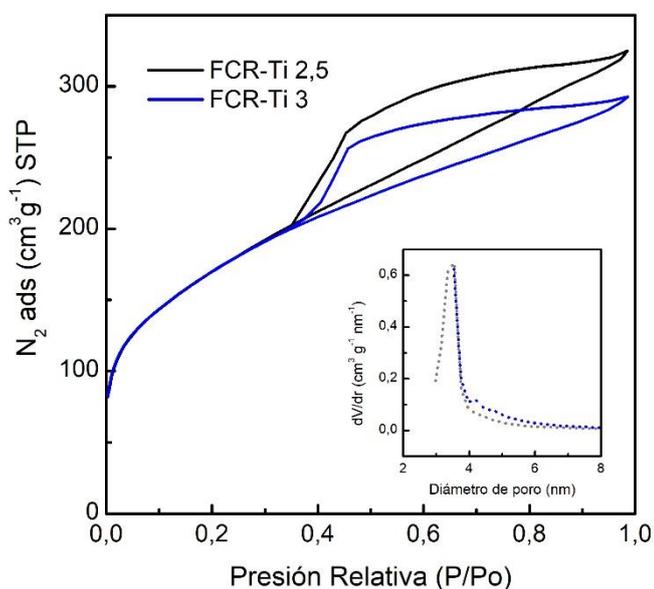


Figura 3.4 Isotermas de adsorción-desorción de los catalizadores FCR-Ti 2,5 y FCR-Ti 3. El recuadro interno muestra la distribución de tamaño de poro.

Se identificó que el tipo de isoterma en los catalizadores corresponde a una isoterma de tipo IV, este tipo de curvas es indicativo de la presencia de mesoporos en su estructura (Sainz, 2008). Para la determinación de la distribución de tamaños de poro (PSD), se aplicó el método BJH (Barret-Joyner-Halenda). El catalizador FCR-Ti 2,5 presentó tamaños de poro menores a 3,5 nm, mientras que el tamaño de poro en el catalizador FCR-Ti 3 fue de 3 a 4 nm. Estos tamaños de poro corresponden a mesoporos siendo que el tamaño de poro correspondiente a mesoporos se encuentra en el intervalo de 2 a 50 nm (Sainz, 2008). La Tabla 3.2 muestra la superficie específica y el volumen poroso de los catalizadores.

Tabla 3.2 Áreas superficiales específicas y volúmenes porosos de los catalizadores sintetizados

Muestra	Superficie específica [m ² g ⁻¹]	Volumen poroso [cm ³ g ⁻¹] 77 K
FCR-Ti 2,5	603	0,495
FCR-Ti 3	603	0,445

Como se muestra en la Tabla 3.2, ambos catalizadores poseen la misma superficie específica. El área superficial de ambos catalizadores es similar debido a que no se modificó la cantidad de CTAB en la síntesis de la capa mesoporosa. El surfactante CTAB es utilizado para incrementar el área superficial de soportes de catalizadores (Gallegos, 2021). Cabe mencionar que la variación de este parámetro no afecta significativamente a el diámetro de poro obtenido a diferentes relaciones molares de CTAB/TEOS (Meléndez-Ortiz et al., 2012).

Para la determinación de la presencia de titanio insertado en la capa mesoporosa se realizaron ensayos a través de FTIR de los catalizadores FCR-Ti 2,5 y FCR-Ti 3.

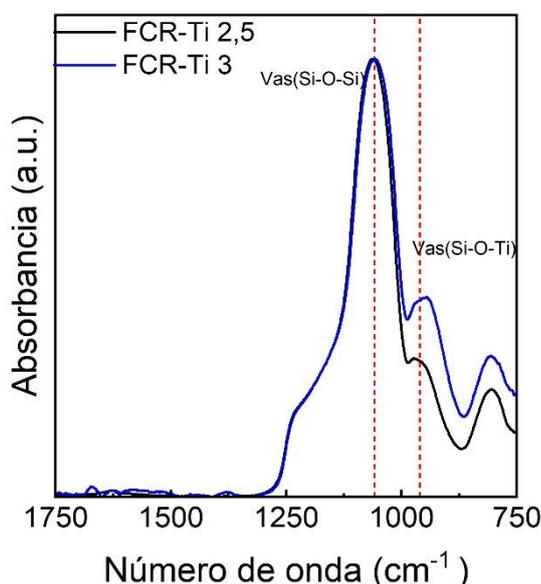


Figura 3.5 Espectro de FTIR de catalizadores sintetizados. La banda a 1058 cm^{-1} se atribuye al enlace Si-O-Si y la banda a 960 cm^{-1} se asocia al enlace Si-O-Ti.

Los espectros de la Figura 3.5 muestran que existe una mayor intensidad de la banda correspondiente al enlace de Si-O-Ti en el catalizador FCR-Ti 3 comparado con el FCR-Ti 2,5. De acuerdo con Nizar et al.,(2018), el número de onda de 1058 cm^{-1} corresponde a una vibración de estiramiento asimétrico del enlace de Si-O-Si y el número de onda de 960 cm^{-1} corresponde a un estiramiento asimétrico del enlace de Si-O-Ti (Ricchiardi et al., 2001). El aumento de la intensidad de esta banda se puede asociar directamente a la cantidad de titanio depositado efectivamente (Kumar et al., 1997), lo cual coincide con la mayor cantidad de titanio utilizado en la síntesis.

La determinación de la cantidad de titanio depositada efectivamente en la capa mesoporosa se determinó mediante ICP-OES. Los resultados obtenidos de titanio total en los catalizadores se presentan en la Tabla 3.3.

Tabla 3.3 Titanio total insertado en los catalizadores FCR-Ti 2,5 y FCR-Ti 3

Muestra	Titanio total [mmol Ti g⁻¹_{cat}]
FCR-Ti 2,5	0,78
FCR-Ti 3	0,91

El incremento de la cantidad depositada de titanio en el segundo catalizador implica un aumento en la posibilidad de presentar otras coordinaciones de titanio en la estructura (Zuo et al., 2019). La coordinación de titanio requerido se puede modificar utilizando de agentes directores de estructura en la cristalización como son el TPAOH. Este compuesto facilita el aislamiento y migración de partículas secundarias de titanio y silicio (Moreno Garcia, 2009), propiciando la formación de más sitios activos. De acuerdo con Jiao et al., (2020) el alto contenido de titanio en la estructura puede ser reposicionado a la coordinación de titanio requerida a concentraciones de 0,4 M de TPAOH en la síntesis. Para concentraciones bajas de titanio, el incremento de TPAOH en la síntesis puede llegar a afectar la incorporación de titanio en la capa externa.

3.1.3 Test Catalíticos

Para la estimación de la actividad catalítica se realizaron ensayos de oxidación selectiva de estireno. A lo largo del tiempo de reacción de 5 h, se tomaron alícuotas del medio de reacción, las cuales se analizaron por cromatografía de gases. En la Figura 3.6 se presenta la variación de las moles de estireno en función del tiempo de reacción.

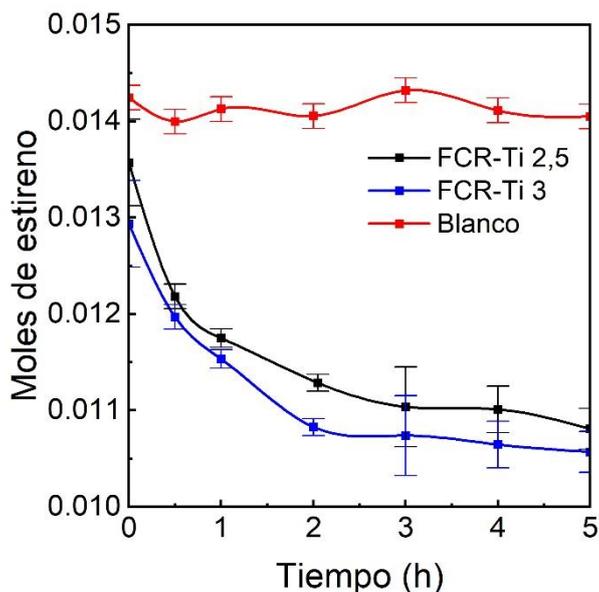


Figura 3.6 Cambio de moles de estireno en función del tiempo para una reacción de oxidación de estireno utilizando diferentes catalizadores. El blanco corresponde a un ensayo de oxidación de estireno sin catalizador. Las concentraciones iniciales de estireno y peróxido de hidrógeno fueron 0,5 M, metanol (solvente), 60 °C, 5 h de tiempo de reacción, 150 mg de catalizador por 20 mL de volumen de reacción (7,5 g L⁻¹).

En la Figura 3.6, se observó que las moles de estireno prácticamente permanecen constantes a lo largo del tiempo de reacción en el ensayo de oxidación sin catalizador (blanco). Esto demostró que la oxidación de estireno sin catalizador demora largos periodos de tiempo y se obtienen conversiones bajas o nulas. Por otra parte, en los ensayos donde se utilizó catalizadores, el número de moles de estireno disminuyó en función del tiempo debido a la formación de productos como epóxido de estireno y benzaldehído (Chatterjee et al., 2023). En relación con la velocidad de reacción a los 30 min, se observó que las velocidades de reacción para los catalizadores FCR-Ti 2,5 y FCR-Ti 3 fueron 1,82 mmol h⁻¹ y 1,4 mmol h⁻¹ respectivamente, a pesar del incremento de la cantidad de titanio en el catalizador FCR-Ti 3 la velocidad de reacción es la misma. En la Figura 3.7 se presenta la conversión de moles de estireno a lo largo del tiempo para los diferentes catalizadores.

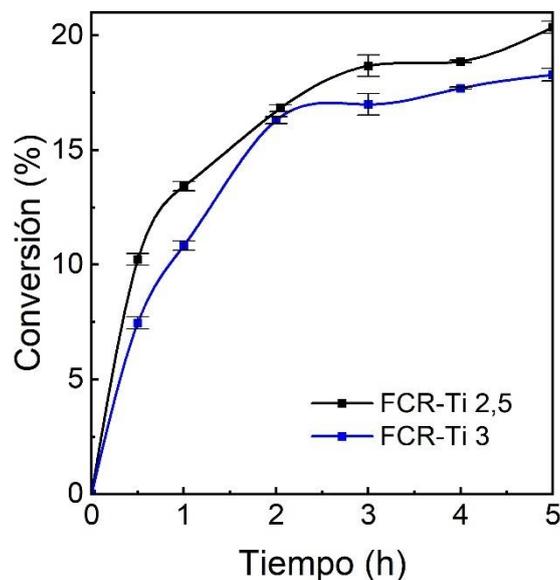


Figura 3.7 Conversión de estireno en función del tiempo para una reacción de oxidación de estireno utilizando diferentes catalizadores. Las concentraciones iniciales de estireno y peróxido de hidrógeno fueron 0,5 M, metanol (solvente), 60 °C, 5h de tiempo de reacción, 150 mg de catalizador por 20 mL de volumen de reacción ($7,5 \text{ g L}^{-1}$).

Por otra parte, en la Figura 3.7 se identificó que existe la conversión con el catalizador FCR-Ti 3 es ligeramente menor que la conversión obtenida con el catalizador FCR-Ti 2,5. Las conversiones a las 5 horas de reacción fueron 20 % y 18 % para los catalizadores FCR-Ti 2,5 y FCR-Ti 3, respectivamente. La disminución de la actividad catalítica al incrementar el contenido de titanio puede justificarse debido a una mayor presencia de titanio en coordinaciones que no son activas para la formación del epóxido o del benzaldehído. En un trabajo de investigación previo sobre síntesis de catalizadores en donde se ha incrementado la cantidad de titanio se determinó que existe una mayor incorporación de titanio en la capa superficial del catalizador en grupos de anatasa (Bérubé et al., 2008), cabe mencionar que no se ha verificado la presencia de estos grupos en los catalizadores sintetizados. Además, la baja conversión en el catalizador FCR-Ti 3 puede explicarse debido a que el titanio presente en la capa mesoporosa puede encontrarse unido a otros ligandos próticos que llegan a modificar el número de coordinación del titanio afectando la actividad catalítica (Agustín Martínez Feliu & Avelino Corma Canós, 1998). Por lo tanto, el aumento en el contenido de titanio no necesariamente mejora la conversión ya que depende de que el titanio se inserte en coordinación tetraédrica en la matriz de sílice.

3.2 Conclusiones

El método hidrotermal permitió sintetizar partículas de ferrita de cobalto como núcleo magnético, lo cual se confirmó mediante DRX.

El recubrimiento de las capas de sílice densa y mesoporosa de silicalita de titanio se obtuvieron por vía sol-gel asistida por vía hidrotermal y su formación se confirmó a través de la combinación de varias técnicas analíticas. Las micrográficas obtenidas por MEB permitieron corroborar la presencia de una capa rugosa sobre los núcleos de ferrita de cobalto. Los ensayos de fisisorción de nitrógeno indicaron que el área superficial específica de los dos catalizadores FCR-Ti 2,5 y FCR-Ti 3 fue $603 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ debido a que no se modificó la cantidad de CTAB en la síntesis. La distribución de tamaño de poro fue $<3,5 \text{ nm}$ para el catalizador FCR-Ti 2,5 y de $3-4 \text{ nm}$ para el catalizador FCR-Ti 3, con un volumen poroso de $0,495 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ y $0,445 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, respectivamente.

El contenido real de Ti total, determinado por ICP-OES, en los catalizadores FCR-Ti 2,5 y FCR-Ti 3 fue $0,78 \text{ mmol Ti g}^{-1}_{\text{cat}}$ y $0,91 \text{ mmol Ti g}^{-1}_{\text{cat}}$, respectivamente. Este resultado concuerda con lo observado en el espectro obtenido por medio de FTIR en donde la señal correspondiente al enlace Si-O-Ti presentó una mayor intensidad en el catalizador FCR-Ti 3, lo cual coincide con la mayor cantidad de titanio utilizado en la síntesis del catalizador.

Los dos catalizadores sintetizados fueron activos en la reacción de oxidación de estireno. Las conversiones alcanzadas por los catalizadores FCR-Ti 2,5 y FCR-Ti 3 fueron 20% y 18% respectivamente. La conversión del catalizador FCR-Ti 3 fue muy cercana a la conversión obtenida por el catalizador FCR-Ti 2,5, a pesar de que FCR-Ti 3 presentó un mayor contenido de Ti. En este caso, el incremento de titanio probablemente no favoreció la formación de sitios activos dispersos en el catalizador sino favoreció la formación de otras coordinaciones de Ti como la presente en TiO_2 que no son activas para la oxidación selectiva de estireno.

3.3 Recomendaciones

En la síntesis de la capa mesoporosa se podría variar la relación de TPAOH paralelamente, dado que el TPAOH al ser un agente director de estructura permite mejorar la formación de titanio en una coordinación tetraédrica.

La determinación de Ti en coordinación tetraédrica se podría realizar por otras técnicas analíticas como espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS), para obtener un resultado cualitativo y cuantitativo de la cantidad de sitios activos presentes en el catalizador.

4 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ATSDR. (1995). *Estireno (Styrene)*. www.atsdr.gov/es/
- Barmatova, M. V., Ivanchikova, I. D., Kholdeeva, O. A., Shmakov, A. N., Zaikovskii, V. I., & Mel'Gunov, M. S. (2009). Magnetically separable titanium-silicate mesoporous materials with core-shell morphology: Synthesis, characterization and catalytic properties. *Journal of Materials Chemistry*, 19(39), 7332–7339. <https://doi.org/10.1039/b911381a>
- Bérubé, F., Kleitz, F., & Kaliaguine, S. (2008). A comprehensive study of titanium-substituted SBA-15 mesoporous materials prepared by direct synthesis. *Journal of Physical Chemistry C*, 112(37), 14403–14411. <https://doi.org/10.1021/jp803853m>
- Chatterjee, R., Chowdhury, A., Bhattacharjee, S., Bal, R., & Bhaumik, A. (2023). Selective Styrene Oxidation Catalyzed by Phosphate Modified Mesoporous Titanium Silicate. *Chemistry (Switzerland)*, 5(1), 589–601. <https://doi.org/10.3390/CHEMISTRY5010042/S1>
- Chorkendorff, I., & Niemantsverdriet, J. W. (2003). *Concepts of modern catalysis and kinetics*. 452.
- Hoyos, J., Velásquez, J., Chejne, F., & Hill, A. (2005). *Refrigeración magnética: análisis del modelo de electrones localizados*. 34, 52–58.
- Huang, D. G., Zhang, X., Chen, B. H., & Chao, Z. S. (2010). Ethanol-assistant synthesis of TS-1 containing no extra-framework Ti species. *Catalysis Today*, 158(3–4), 510–514. <https://doi.org/10.1016/J.CATTOD.2010.07.027>
- Jaimes, C., Sagredo, V., & Márquez, G. (2019). *Síntesis y caracterización de nanopartículas de ferrita de cobalto*. <https://www.redalyc.org/journal/5075/507567825007/507567825007.pdf>
- Ji, G. B., Tang, S. L., Ren, S. K., Zhang, F. M., Gu, B. X., & Du, Y. W. (2004). Simplified synthesis of single-crystalline magnetic CoFe₂O₄ nanorods by a surfactant-assisted hydrothermal process. *Journal of Crystal Growth*, 270(1–2), 156–161. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgr.2004.06.025>
- Jiao, Y., Adedigba, A. L., Dummer, N. F., Liu, J., Zhou, Y., Guan, Y., Shen, H., Perdjon, M., & Hutchings, G. J. (2020). The effect of T-atom ratio and TPAOH concentration on the pore structure and titanium position in MFI-Type titanosilicate during dissolution-recrystallization process. *Microporous and Mesoporous Materials*, 305. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110397>
- Kumar, R., Raj, A., Baran Kumar, S., & Ratnasamy, P. (1997). *PROCESS FOR THE PREPARATION OF TITANIUM SILICATES*.
- Kurian, M., & Thankachan, S. (2021). Structural diversity and applications of spinel ferrite core - Shell nanostructures- A review. *Open Ceramics*, 8, 100179. <https://doi.org/10.1016/J.OCERAM.2021.100179>
- Lopez, J. A. (2010). *SINTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOFUIDOS DE FERRITAS DE Co (1-x) Zn x Fe 2 O 4 (0 ≤ x ≤ 0.75)*.

- Mazarío, E. (2015). *SÍNTESIS ELECTROQUÍMICA DE NANOPARTÍCULAS DE FERRITA DE COBALTO, CARACTERIZACIÓN Y APLICACIONES BIOMÉDICAS*.
- Meléndez-Ortiz, H. I., García-Cerda, L. A., Olivares-Maldonado, Y., Castruita, G., Mercado-Silva, J. A., & Perera-Mercado, Y. A. (2012). Preparation of spherical MCM-41 molecular sieve at room temperature: Influence of the synthesis conditions in the structural properties. *Ceramics International*, 38(8), 6353–6358. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.05.007>
- Moreno Garcia, I. (2009). *Síntesis de zeolita ts1 con porosidad jerarquizada para su aplicación en epoxidación de olefinas*. <https://dialnet.unirioja.es/servlet/tesis?codigo=226097&info=resumen&idioma=SPA>
- Nizar, U. K., Hidayatul, J., Sundari, R., Bahrizal, B., Amran, A., Putra, A., Latisma Dj, L., & Dewata, I. (2018). The Effect of Titanium Tetrahedral Coordination of Silica-Titania Catalyst on the Physical Properties of Biodiesel. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 335(1). <https://doi.org/10.1088/1757-899X/335/1/012036>
- NJ Health. (2008). *ÓXIDO DE ESTIRENO (STYRENE OXIDE)*. www.nj.gov/health/eoh/rtkweb,
- Pabón, E., Ordonez, J., Borja, S., & Ramirez, A. (2014). *SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE ÓXIDOS MIXTOS DE SÍLICE-TITANIA PREPARADOS POR MÉTODO SOL-GEL Y TRATAMIENTO HIDROTÉRMICO*. <https://www.researchgate.net/publication/262722339>
- Perera, A. S., Cockcroft, J. K., Trogadas, P., Yu, H., Kapil, N., & Coppens, M. O. (2019). Titanium(IV)-induced cristobalite formation in titanosilicates and its potential impact on catalysis. *Journal of Materials Science*, 54(1), 335–345. <https://doi.org/10.1007/S10853-018-2869-0/TABLES/1>
- Pérez, P. (2014). *SÍNTESIS HIDROTERMAL Y CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE SISTEMAS UNIDIMENSIONALES BASADOS EN ZnO*. <http://132.248.9.195/ptd2014/enero/0707992/0707992.pdf>
- Přech, J. (2017). Catalytic performance of advanced titanosilicate selective oxidation catalysts – a review. <https://doi.org/10.1080/01614940.2017.1389111>, 60(1), 71–131. <https://doi.org/10.1080/01614940.2017.1389111>
- Ricchiardi, G., Damin, A., Bordiga, S., Lamberti, C., Spanò, G., Rivetti, F., & Zecchina, A. (2001). Vibrational structure of titanium silicate catalysts. A spectroscopic and theoretical study. *Journal of the American Chemical Society*, 123(46), 11409–11419. <https://doi.org/10.1021/ja010607v>
- Sainz, A. (2008). *Adsorción y separación de n-alcanos en hexacianocobaltatos de metales de transición*. <https://tesis.ipn.mx/bitstream/handle/123456789/7818/ADSORCION.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
- Smeets, V., Gaigneaux, E. M., & Debecker, D. P. (2022). Titanosilicate Epoxidation Catalysts: A Review of Challenges and Opportunities. *ChemCatChem*, 14(1). <https://doi.org/10.1002/CCTC.202101132>
- Vehmaanperä, P., Salmimies, R., & Häkkinen, A. (2021). Thermodynamic and Kinetic Studies of Dissolution of Hematite in Mixtures of Oxalic and Sulfuric Acid. *Mining*,

Metallurgy and Exploration, 38(1), 69–80. <https://doi.org/10.1007/s42461-020-00308-4>

Villanueva, A. de la C. (2013). *Ingeniería básica de una planta de producción de olefinas a partir de DME*. <https://biblus.us.es/bibing/proyectos/abreproy/92720/fichero/TFG-2720-VILLANUEVA.pdf>

Wu, P., Tatsumi, T., Komatsu, T., & Yashimay, T. (2001). A Novel Titanosilicate with MWW Structure: II. Catalytic Properties in the Selective Oxidation of Alkenes. *Journal of Catalysis*, 202(2), 245–255. <https://doi.org/10.1006/JCAT.2001.3278>

Zanella, R. (2014). *Aplicación de los nanomateriales en catálisis* (Vol. 7, Issue 12). <https://www.scielo.org.mx/pdf/mn/v7n12/2448-5691-mn-7-12-66.pdf>

Zanfir, A. V., Voicu, G., Bădănoiu, A. I., Gogan, D., Oprea, O., & Vasile, E. (2018). Synthesis and characterization of titania-silica fume composites and their influence on the strength of self-cleaning mortar. *Composites Part B: Engineering*, 140, 157–163. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2017.12.032>

Zuo, Y., Liu, M., Guo, X., Zuo, Y., Liu, M., & Guo, X. (2019). Coordination States and Catalytic Performance of Ti in Titanium Silicalite-1. *Stability and Applications of Coordination Compounds*. <https://doi.org/10.5772/INTECHOPEN.89864>

5 ANEXOS

ANEXO I

Las evidencias fotográficas de la síntesis de la ferrita de cobalto se adjuntan a continuación.

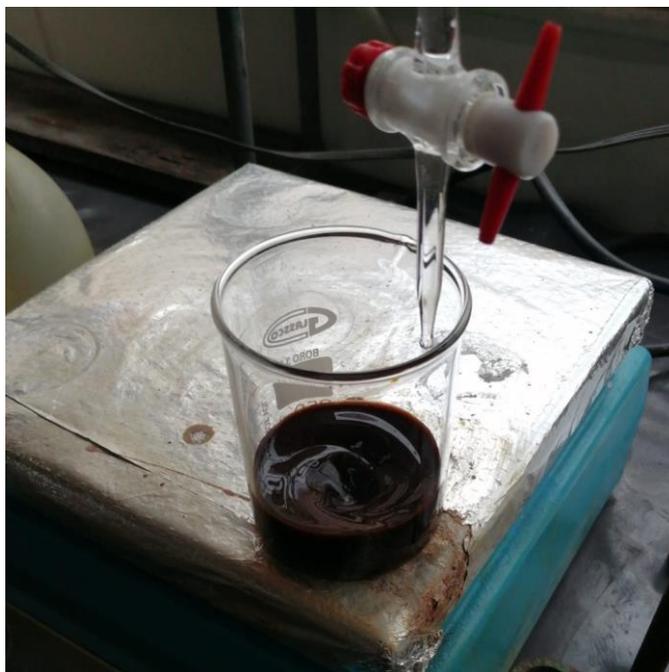


Figura 5.1 Síntesis de ferrita de cobalto con precursores de nitrato de hierro y cobalto



Figura 5.2 Colocación de solución de precursores a autoclave para síntesis hidrotermal.



Figura 5.3 Mortero de agata junto con ferrita de cobalto sintetizado por vía hidrotermal.

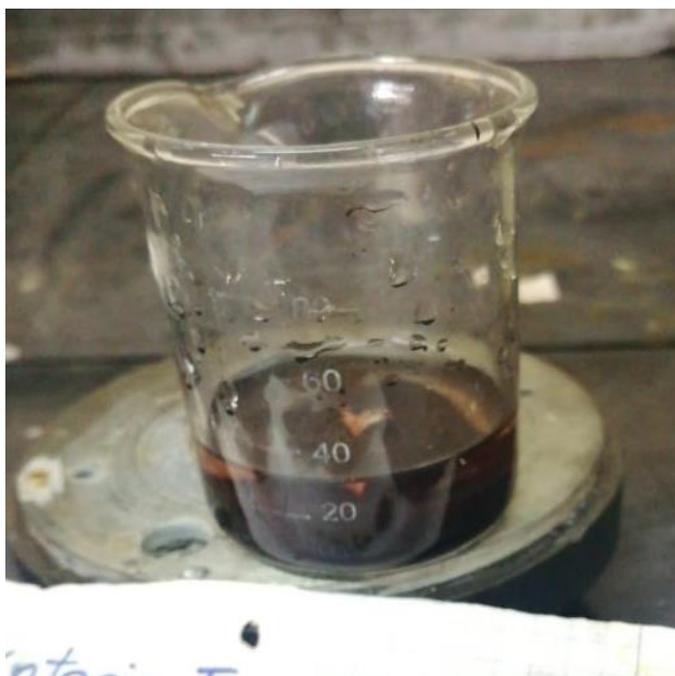


Figura 5.4 Ferrita de cobalto lavada con ácido sulfúrico al 2%.



Figura 5.5 Síntesis sol-gel de capa densa y mesoporosa, remoción de sobrenadante.



Figura 5.6 Ferrita de cobalto recubierta de una capa densa de sílice y mesoporosa de silicalita de titanio.



Figura 5.7 Ferrita de cobalto recubierta calcinada para eliminación de orgánicos.



Figura 5.8 Ferrita de cobalto recubierta FCR-Ti 2,5 y FCR-Ti 3.

ANEXO II

Los resultados obtenidos de las lecturas realizadas en el cromatógrafo de gases se presentan en las siguientes tablas.

Tabla 5.1 Resultados de cromatografía de gases con catalizador FCR-Ti 2,5

Muestra	Tiempo (h)	Área dodecano (uV*sec)	Área estireno (uV*sec)	Área benzaldehído (uV*sec)	Área óxido de estireno (uV*sec)
0 min sin H ₂ O ₂	0	103745	644238	0	0
0 min	0	92221	576828	0	0
30 min	0.5	81862	471514	16642	4707
1h00	1	81989	458370	24794	6576
2h00	2	76830	414360	24165	3561
3h00	3	82877	459844	24695	0
4h00	4	89286	467324	28587	2488
5h00	5	85721	461971	25834	0

Tabla 5.2 Resultados de cromatografía de gases con catalizador FCR-Ti 3

Muestra	Tiempo (h)	Área dodecano (uV*sec)	Área estireno (uV*sec)	Área benzaldehído (uV*sec)	Área óxido de estireno (uV*sec)
0 min sin H ₂ O ₂	0	74209	446931	0	0
0 min	0	100671	620517	0	0
30 min	0.5	94942	542888	10349	4329
1h00	1	114647	634228	23311	7140
2h00	2	99016	515647	25152	5532
3h00	3	103339	536422	27117	4315
4h00	4	93340	482756	23908	3283
5h00	5	80918	417656	20299	0

ANEXO III

Ejemplo de cálculo de conversión de moles de estireno

Para la conversión de las moles de estireno, se determinó las moles de estireno de la siguiente forma.

En primer lugar, se estableció la relación de las áreas de cada uno de los compuestos con el estándar interno (dodecano).

$$\frac{A_{estireno}}{A_{dodecano}} = \frac{644238}{103745} = 6,21$$

Ecuación 5.1 Relación de áreas de compuesto a área de dodecano.

Para la determinación se utilizó de curvas de calibración realizadas con estándares en el equipo de manera que se obtuvo la Tabla 5.3

Tabla 5.3 coeficientes de función lineal $y=mx+b$ de concentraciones en función de áreas.

Compuesto	m	b
Estireno/dod	2,0427	-0,4115
benzaldehido	2,200162194	-0,004441692
oxido de estireno	2,175016731	-0,036014328

A partir de los coeficientes anteriores se tiene la siguiente expresión.

$$\frac{[Estireno]}{[Dodecano]} = m * \frac{A_{estireno}}{A_{dodecano}} - b$$

Ecuación 5.2 Relación de áreas de compuesto a área de dodecano.

$$\frac{[Estireno]}{[Dodecano]} = 2,0427 * 6,21 + 0,4115 = 13,10$$

Para la obtención de la concentración correspondiente a el dodecano se multiplicó la concentración de dodecano presente en el medio de reacción que fue de 0,05 M.

$$[Estireno] = \frac{[Estireno]}{[Dodecano]} * [Dodecano]$$

Ecuación 5.3 Concentración de moles de estireno.

$$[Estireno] = 13,10 * 0,05 M = 0,655 M$$

Los moles de estirenos se determinan a partir del volumen de reacción del medio.

$$mol_{estireno} = [Estireno] * Vol_{reacción}$$

Ecuación 5.4 Concentración de moles de estireno.

$$mol_{estireno} = 0,655 M * 0,02 L = 0,01303 mol_{estireno}$$

Siguiendo el mismo procedimiento para cada uno de los productos de la reacción se obtiene la siguiente tabla.

Tabla 5.4 Moles de compuestos presentes en la reacción de oxidación de estireno.

MUESTRA	Tiempo (h)	Moles estireno	Moles benzaldehído	Moles óxido de estireno
0 min sin H ₂ O ₂	0	0.01303	0.00000	0.00004
0 min	0	0.01312	0.00000	0.00004
30 min	0.5	0.01206	0.00045	0.00016
1h00	1	0.01165	0.00066	0.00021
2h00	2	0.01120	0.00068	0.00013
3h00	3	0.01145	0.00064	0.00004
4h00	4	0.01077	0.00069	0.00009
5h00	5	0.01102	0.00064	0.00003

Finalmente, para la determinación de la conversión de moles de estireno se utilizó de la Ecuación 2.1. De manera que se tiene la Tabla 5.5 y la Tabla 5.6.

Tabla 5.5 Conversión de moles de estireno con el catalizador FCR-Ti 2,5

MUESTRA	Tiempo (h)	Conversión estireno
0 min sin H ₂ O ₂	0	
0 min	0	0.0
30 min	0.5	10.2
1h00	1	13.4
2h00	2.05	16.8

3h00	3	18.7
4h00	4	18.9
5h00	5	20.4

Tabla 5.6 Conversión de moles de estireno con el catalizador FCR-Ti 3

MUESTRA	Tiempo (h)	Conversión estireno
0 min sin H ₂ O ₂	0	
0 min	0	0.0
30 min	0.5	7.5
1h00	1	10.8
2h00	2	16.3
3h00	3	17.0
4h00	4	17.7
5h00	5	18.3