

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 BROMURO DE HEXADECILTRIMETILAMONIO (CTAB) CTAB/(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

LUIS FRANCISCO RUIZ ANDRADE

luis.ruiz01@epn.edu.ec

DIRECTOR: LUCÍA ELIANA MANANGÓN PERUGACHI

lucia.manangon@epn.edu.ec

DMQ, agosto 2023

CERTIFICACIONES

Yo, LUIS FRANCISCO RUIZ ANDRADE 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.

LUIS FRANCISCO RUIZ ANDRADE

Certifico que el presente trabajo de integración curricular fue desarrollado por LUIS FRANCISCO RUIZ ANDRADE, bajo mi supervisión.

LUCIA ELIANA MANANGON PERUCAHI

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.

LUIS FRANCISCO RUIZ ANDRADE

LUCIA ELIANA MANANGON PERUCAHI

DEDICATORIA

Este trabajo se lo dedico a mis padres, Fausto y Amparo, por su apoyo y amor incondicional.

Siempre los llevo en mi corazón.

AGRADECIMIENTO

El número de Shannon 10^{120} (un 1 seguido por 120 ceros), representa todas las posibles partidas de ajedrez que podrían jugarse. Siempre me ha resultado interesante pensar en ese número y en todas las diferentes formas en las que un juego tan simple como el ajedrez puede llegar a su fin, considerando que un tablero tiene solamente 8x8 posiciones. Hoy, esta idea me llevó a apreciar el momento presente en el que escribo estas líneas, pues estoy convencido que mi vida tiene muchísimas más posibilidades que las casillas de ese tablero. A pesar de las infinitas maneras en las que las cosas podrían haber ocurrido, la vida me ha llevado a este momento único en el que finalmente culmino con éxito mi etapa universitaria y me gradúo como ingeniero. Por eso, **agradezco a la vida** por permitirme alcanzar este logro y, lo más importante, por darme la felicidad de poder compartir este momento con las personas que más valoro.

Reconozco que, por cada virtud, tengo diez o más defectos. No sé exactamente de dónde provienen esos defectos, pero lo que estoy seguro es que las virtudes se las debo **a mis padres**, Fausto y Amparo. Por eso, quiero expresarles mi eterna gratitud. Por haberme criado desde chiquito con cariño y paciencia, por enseñarme a ser buena persona y mostrarme el camino correcto de la vida, por el apoyo que siempre me han brindado y que hoy me ha permitido alcanzar la meta de convertirme en ingeniero. Pero, sobre todo, por regalarme lo más lindo que tengo en la vida; su amor incondicional. Este logro se hizo realidad gracias a todo su apoyo y es completamente para ustedes.

A mis hermanos Henry y Junior, siempre les tendré gratitud por su cariño y apoyo incondicional. No podría estar más feliz de contar con ustedes como mis compañeros en este increíble viaje al que llamamos "vida".

A mis abuelas Laura y Luisa, agradezco el esfuerzo y cariño que han dedicado para construir la familia que amo.

A Eduardo, Mera, Carrillo, Kelly, Amelia, Pame y a todo el resto de **mis amigos** con quienes compartí estos siete años de vida en Quito, quiero expresar mi profundo agradecimiento por la compañía y el apoyo incondicional que me brindaron. Gracias a mi primo Pablo, a quien considero un hermano, por su apoyo incondicional durante todo este tiempo. Es por todos ustedes que considero a esta etapa como la más divertida de toda mi vida y guardo con mucho cariño cada una de las salidas, comidas, viajes, caminatas, cumpleaños, fiestas, caídas, pedas, planes, conciertos, navidades, etc. En fin, todos esos momentos de compañía que he tenido el gusto de compartir con todos ustedes, a quienes considero mi segunda familia.

A mi universidad y a **todos** quienes aportaron positivamente en mi formación como ingeniero químico. Un agradecimiento especial a Ali y a la inge Ely, quienes con paciencia y vocación me apoyaron en la elaboración de este trabajo e hicieron que mis últimos meses en la Poli sean los más gratificantes de todos.

Gracias totales,

Luis Francisco Ruiz

ÍNDICE

1	DESCRIPCIÓN DEL COMPONENTE DESARROLLADO.....	1
1.1	OBJETIVO GENERAL.....	1
1.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	2
1.3	ALCANCE.....	2
1.4	MARCO TEÓRICO	3
2	METODOLOGÍA.....	10
2.1	SÍNTESIS DE FERRITAS DE COBALTO CUBIERTAS POR UNA CAPA MESOPOROSA DE SILICALITA DE TITANIO	10
2.1.1	<i>Síntesis de la ferrita de cobalto por vía hidrotérmica</i>	<i>10</i>
2.1.2	<i>Síntesis de las capas densa y mesoporosa de silicalita de titanio por el método sol-gel asistido por vía hidrotérmica.....</i>	<i>11</i>
2.2	CARACTERIZACIÓN DEL CATALIZADOR SINTETIZADO	13
2.2.1	<i>Difracción de Rayos X (DRX)</i>	<i>13</i>
2.2.2	<i>Absorción Atómica (AA)</i>	<i>13</i>
2.2.3	<i>Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).....</i>	<i>13</i>
2.2.4	<i>Espectroscopía Infrarroja con Transformadas de Fourier (FTIR)</i>	<i>14</i>
2.2.5	<i>Espectroscopía de emisión óptica (OES) de plasma acoplado inductivamente (ICP) (ICP-OES).....</i>	<i>14</i>
2.2.6	<i>Fisisorción de nitrógeno</i>	<i>15</i>
2.3	EVALUACIÓN DEL CATALIZADOR MEDIANTE ENSAYOS CATALÍTICOS	15
3	RESULTADOS, CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	18
3.1	RESULTADOS	18
3.1.1	<i>Caracterización del núcleo magnético de ferrita de cobalto.....</i>	<i>19</i>
3.1.2	<i>Caracterización de la capa mesoporosa de silicalita de titanio</i>	<i>20</i>
3.1.3	<i>Ensayos catalíticos</i>	<i>24</i>
3.1.4	<i>Influencia de la relación CTAB/(Ti+Si) en la actividad catalítica</i>	<i>27</i>
3.2	CONCLUSIONES	27
3.3	RECOMENDACIONES.....	28
4	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	29
5	ANEXOS	31

RESUMEN

Los catalizadores de silicalita de titanio se utilizan comúnmente en la oxidación de olefinas. Uno de los procedimientos de síntesis más empleados para obtener este tipo de material es el método "sol-gel", en el cual se emplean surfactantes (e.g. CTAB) como agentes de textura. El objetivo de este componente fue estudiar la influencia de la relación molar de bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB) $CTAB/(Ti+Si)$ en la síntesis de ferritas de cobalto cubiertas por una capa densa de sílice y una capa mesoporosa de silicalita de titanio. La síntesis del núcleo magnético de ferrita de cobalto se llevó a cabo mediante la vía hidrotermal, utilizando nitrato de hierro y nitrato de cobalto como precursores. Por otro lado, la capa mesoporosa de silicalita de titanio se sintetizó a través del método sol-gel, asistido por la vía hidrotermal. En este procedimiento, junto con butóxido de titanio y etóxido de silicio, se utilizaron dos valores de la relación molar $CTAB/(Ti+Si)$. Los dos catalizadores obtenidos fueron sometidos a análisis para su caracterización mediante Difracción de rayos X (DRX), absorción atómica (AA), Microscopia electrónica de barrido, Espectroscopía Infrarroja con Transformadas de Fourier, (FTIR) espectrometría de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) y fisisorción de nitrógeno. Además, se llevaron a cabo pruebas catalíticas en la oxidación de estireno durante un período de 6 horas, durante el cual se monitoreó la conversión utilizando cromatografía de gases. Las áreas superficiales específicas de los catalizadores FCR_CTAB 0,31 y FCR_CTAB 0,35 fueron 327 y $568\text{ m}^2\text{g}^{-1}$, respectivamente. El catalizador sintetizado con la relación molar de CTAB 0,35 reportó un menor contenido de titanio lo que explicó la menor conversión de estireno, a pesar de tener una mayor área superficial específica. En contraste, el catalizador con la relación de CTAB 0,31 alcanzó la mayor conversión de estireno (28%). A pesar de que el CTAB favoreció el aumento en el área superficial, también afectó negativamente la inserción de titanio en la red de silicalita. En consecuencia, la disminución en la actividad catalítica del catalizador sintetizado se atribuyó al incremento en la relación $CTAB/(Ti+Si)$.

PALABRAS CLAVE: Silicalita de titanio, oxidación de estireno, CTAB, área superficial, sol-gel

ABSTRACT

Titanium silicalite catalysts are commonly used in olefin oxidation. One of the most utilized methods to obtain this type of material is the "sol-gel" approach, which involves the use of surfactants (e.g. CTAB) as templating agents. The aim of this study was to examine the influence of the molar ratio of hexadecyltrimethylammonium bromide (CTAB) CTAB/(Ti+Si) on the synthesis of cobalt ferrites covered by a dense layer of silica and a mesoporous layer of titanium silicalite. The synthesis of the magnetic core, cobalt ferrite, was conducted via hydrothermal route using iron nitrate and cobalt nitrate as precursors. On the other hand, the mesoporous layer of titanium silicalite was synthesized through the sol-gel method, assisted by the hydrothermal route. In this process, along with titanium butoxide and silicon ethoxide, two different values of the CTAB molar ratio were employed. The two synthesized catalysts were characterized by X-ray Diffraction (XRD), Atomic Absorption (AA), Scanning Electron Microscopy (SEM), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy (ICP-OES), and nitrogen physisorption. Furthermore, catalytic tests in the oxidation of styrene were conducted over a 6-hour period, and conversion was monitored using gas chromatography. The specific surface areas of the catalysts FCR_CTAB 0.31 and FCR_CTAB 0.35 were 327 and 568 m²/g, respectively. The catalyst synthesized with the CTAB molar ratio of 0.35 exhibited lower titanium content, explaining the decreased in styrene conversion despite having a higher specific surface area. In contrast, the catalyst with the CTAB molar ratio of 0.31 displayed the highest conversion of styrene (28 %). Although CTAB increased the surface area, it also negatively affected the titanium insertion into the silicalite framework. Consequently, the decline in the synthesized catalyst's catalytic activity was attributed to the elevated CTAB/(Ti+Si) ratio.

KEYWORDS: Titanium silicalite, styrene oxidation, CTAB, surface area, sol-gel

1 DESCRIPCIÓN DEL COMPONENTE DESARROLLADO

En este componente se investigó la influencia que tiene la relación molar de bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB) $CTAB/(Ti+Si)$ en la síntesis de ferritas de cobalto cubiertas por una capa densa de sílice y una capa mesoporosa de silicalita de titanio. Desde la década de los 80, los catalizadores basados en titanio insertados en una matriz de sílice han ganado prominencia.

La novedad en la propuesta de este componente radicó en la elaboración de un catalizador de silicalita de titanio con propiedades magnéticas, gracias al núcleo de ferrita de cobalto $CoFe_2O_4$. Durante la síntesis del catalizador, se recubrió el núcleo de ferrita primero con una capa densa de sílice y, posteriormente, con una capa mesoporosa de silicalita de titanio. Esta última capa resulta ser el material que alberga los sitios activos donde ocurre el proceso de catálisis. La importancia del magnetismo presente en el catalizador propuesto radica en su capacidad para ser recuperado con facilidad del medio de reacción. Esto, a su vez, facilita su reutilización, contribuyendo a la reducción de costos de los procesos catalíticos.

La variación en la relación molar $CTAB/(Ti+Si)$ ha demostrado ser un factor determinante en las propiedades químicas y texturales del catalizador. Al alterar las proporciones de CTAB durante la síntesis, se modifican las propiedades texturales y a su vez su desempeño catalítico. En consecuencia, este estudio se enfocó en evaluar dos relaciones molares de CTAB y su influencia sobre la síntesis del catalizador y por lo tanto sobre su desempeño catalítico en la oxidación de estireno.

Para determinar la influencia de la relación molar $CTAB/(Ti+Si)$, se recopilaron datos obtenidos a través de técnicas analíticas para caracterizar el catalizador. Estos resultados fueron posteriormente correlacionados con la actividad catalítica de los catalizadores que presentaban distintas proporciones molares de $CTAB/(Ti+Si)$. En cuanto a la evaluación de la eficiencia de los catalizadores en el proceso de oxidación, el análisis se basó en la medición de la conversión del estireno. La determinación de la conversión del estireno a lo largo de un período de seis horas se llevó a cabo mediante cromatografía de gases.

1.1 Objetivo general

Estudiar la influencia de la relación molar de bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB) $CTAB/(Ti+Si)$ en la síntesis de ferritas de cobalto cubiertas por una capa densa de sílice y

una capa mesoporosa de silicalita de titanio con potencial aplicación para reacciones de oxidación selectiva.

1.2 Objetivos específicos

1. Sintetizar ferrita de cobalto por la vía hidrotermal.
2. Sintetizar una capa densa de sílice y una capa mesoporosa de silicalita de titanio por el método sol-gel asistido por vía hidrotermal.
3. Caracterizar el catalizador sintetizado mediante técnicas analíticas como: Difracción de Rayos X, Espectroscopía Infrarroja con Transformadas de Fourier, Espectroscopia con Plasma Acoplado Inductivamente y Microscopía Electrónica de Barrido.
4. Caracterizar las propiedades texturales del catalizador sintetizado mediante fisisorción de nitrógeno.
5. Evaluar la actividad catalítica del catalizador sintetizado en la oxidación de estireno.

1.3 Alcance

El trabajo experimental de este componente tuvo como objetivo determinar la influencia de la relación molar de bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB) $CTAB/(Ti+Si)$ en la síntesis de ferrita de cobalto recubierta por una capa densa de sílice y una capa mesoporosa de silicalita de titanio. En general, el trabajo experimental se enfocó en cuatro partes principales. La primera parte fue la síntesis vía hidrotermal de ferrita de cobalto. La segunda parte consistió en la síntesis de una capa densa de sílice y una capa mesoporosa de silicalita de titanio utilizando el método sol-gel asistido por vía hidrotermal. La tercera parte abarcó la caracterización del catalizador sintetizado y finalmente la evaluación de su actividad catalítica en la oxidación de estireno.

Para la síntesis de la ferrita de cobalto se utilizaron nitrato de hierro y nitrato de cobalto en concentraciones de 1 y 0,5 M como precursores de hierro y cobalto, respectivamente. Además, se utilizó una solución de hidróxido de sodio 2 M como agente precipitante. El agente de textura fue CTAB a una concentración de 0,1 M. El producto final se lavó con una solución de ácido sulfúrico y luego con agua destilada para posteriormente secarla, calcinarla y almacenarla.

Los recubrimientos de la capa densa de sílice y la capa mesoporosa de silicalita de titanio se obtuvieron por el método sol-gel asistido por vía hidrotermal. En la primera capa densa se utilizó tetraetóxido de silicio (TEOS) como precursor de silicio. Por otro lado, para la síntesis de la capa mesoporosa de silicalita de titanio se utilizaron TEOS, butóxido de titanio (TBOT) e hidróxido de tetrapropilamonio (TPAOH) como precursores. Además, se usó CTAB como agente de textura y se probaron dos valores diferentes en la relación molar de CTAB ($\frac{CTAB}{Ti+Si}$) (0,31 y 0,35) para evaluar su influencia sobre la síntesis del catalizador y sobre su actividad.

La formación de la fase de la ferrita de cobalto se verificó por Difracción de Rayos X (DRX) y la relación molar Fe/Co se determinó por Absorción Atómica (AA). La espectroscopía infrarroja con transformadas de Fourier FTIR permitió confirmar la formación de las capas de matriz silíceas y del enlace Si-O-Ti, asociado a los sitios activos del catalizador. A través del microscopio electrónico de barrido (MEB) se obtuvieron imágenes de alta resolución que permitieron examinar la morfología del catalizador. Por otro lado, con la espectroscopia de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) se determinó el contenido de silicio y titanio de la capa mesoporosa.

Las características texturales se determinaron por ensayos de fisisorción de nitrógeno. De este modo, se obtuvieron las isotermas de adsorción-desorción y con la aplicación del modelo Brunauer-Emmett-Teller (BET), se determinó el área superficial específica del catalizador. Posteriormente con el modelo Barret-Joyner-Halenda (BJH) se definió la distribución de tamaño de poro (PSD). Estas características se relacionaron con la relación molar de CTAB ($\frac{CTAB}{Ti+Si}$) empleada en la síntesis de la capa mesoporosa de silicalita de titanio.

La actividad catalítica de los materiales sintetizados se evaluó por medio de ensayos catalíticos de oxidación de estireno. Las concentraciones de los reactivos y productos a lo largo de las pruebas se midieron con la ayuda de un cromatógrafo de gases. Una vez obtenidos los resultados de la parte experimental, se procesaron los datos colectados para analizar la influencia de las diferentes relaciones molares de CTAB sobre la actividad catalítica de los catalizadores.

1.4 Marco teórico

La catálisis ha desempeñado un papel fundamental en el desarrollo de la industria química. El uso de catalizadores ha permitido mejorar la eficiencia de varios procesos químicos y

reducir los costos de producción. Por esta razón, la investigación en este campo es crucial para desarrollar nuevas alternativas de catalizadores enfocadas en la sustentabilidad, la reutilización de recursos, la reducción de desperdicios y el menor consumo de energía (Varma, 2014). En este contexto, los catalizadores de silicalitas de titanio son ampliamente empleados en reacciones de oxidación selectiva para la obtención de una gran variedad de productos comerciales incluyendo farmacéuticos, cosméticos y polímeros de una forma eficiente. Sin embargo, debido al tamaño de partícula de este catalizador, su recuperación del medio de reacción no es sencilla y requiere de operaciones unitarias como la filtración (Esteve, 1998). Como solución a esta problemática, varios investigadores han propuesto sintetizar catalizadores con un corazón magnético, generalmente constituido por ferritas de metales de transición, y cubierto por una capa que contiene los sitios activos, facilitando la recuperación de este material (Varma, 2014).

Las ferritas son óxidos ferromagnéticos utilizados ampliamente en aplicaciones tecnológicas. La ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) es un óxido doble de hierro Fe^{3+} y cobalto Co^{2+} , y es particularmente interesante por su ferromagnetismo, estabilidad química y dureza mecánica (Shyamal, Bouboudina, & Manoharan, 2020). Las ferritas presentan una estructura tipo espinela y tienen un comportamiento ferromagnético originado por las interacciones de superintercambio entre los cationes divalentes (como Fe^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} y Ni^{2+}) y trivalentes (Fe^{3+}), empleando a los aniones de oxígeno (O^{2-}) como intermediarios. Estas interacciones de intercambio indirecto entre las subredes magnéticas formadas por los cationes ubicados en las posiciones tetraédricas y octaédricas de la estructura espinela lo que generan un acoplamiento antiparalelo [OBJ:OBJ]. Las propiedades magnéticas de un material nanoparticulado como la ferrita no solo dependen de su tamaño, sino también de la morfología, estructura cristalina, composición química y agregación de las partículas [OBJ:OBJ]. Estas características dependen de la ruta de síntesis empleada para producir el material, es por esto que la elección del método de síntesis es de gran importancia. Existen varios métodos químicos para sintetizar las ferritas como nanopartículas, entre los que destacan: coprecipitación, sol-gel, descomposición térmica, microemulsión y síntesis [OBJ:OBJ].

El corazón magnético puede ser cubierto por una gran variedad de tipos de capas que contengan los sitios activos. En el caso del catalizador desarrollado en este trabajo, su capa se compone de silicalita de titanio, un material ampliamente empleado en reacciones de oxidación selectiva (Manangon-Perugachi, et al., 2021). En la Industria química la oxidación de olefinas es una reacción de oxidación selectiva muy importante ya que permite

la formación de una variedad de productos (Figura 1.1). Entre estos se encuentran los epóxidos, cetonas, aldehídos, ácidos orgánicos y alcoholes, en las industrias de plásticos, petróleo, cosméticos, farmacéutica, revestimientos y aplicaciones estructurales desempeñan un papel fundamental (Calleja, 2015).

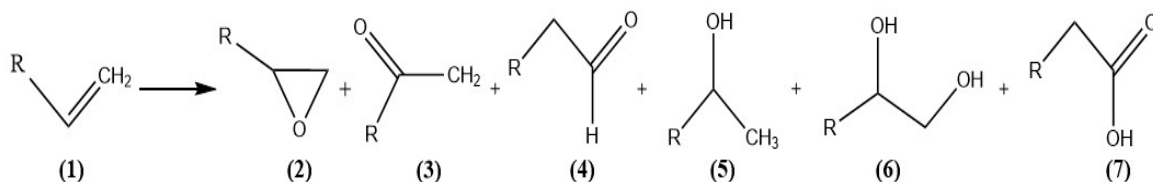


Figura 1.1 (1) Olefina, (2) epóxido, (3) cetona, (4) aldehído, (5) alcohol, (6) diol, (7) ácido carboxílico.

Dada la importancia de estas reacciones, a partir de 1983 se han sintetizado varios catalizadores con excelente actividad basados en titanio insertado en una matriz de sílice cristalina (matriz zeolítica) o amorfa (Blanco, 2011 y Soekiman, et al., 2019). La silicalita de titanio destaca como uno de los catalizadores más eficientes cuando se combina con peróxido de hidrógeno como oxidante y juntos se han vuelto una alternativa muy atractiva para la química verde. Un aspecto que destaca de la silicalita de titanio es su capacidad de recuperación, mientras que la degradación del peróxido de hidrógeno produce únicamente agua como subproducto (Wróblewska, 2005). Las zeolitas son materiales microporosos formados por estructuras tetraédricas TO₄, donde T puede referirse a Si, Ge, Al, P o Ti, y en el caso específico de la silicalita de titanio (Figura 1.2), presenta substituciones parciales de Ti (IV) en los enlaces de silicio Si en la estructura. Dichos enlaces Si-O-Ti aislados y dispersos en la matriz de sílice se convierten en sitios activos para la oxidación selectiva de algunas moléculas orgánicas, incluyendo las olefinas (Soekiman, et al., 2019).

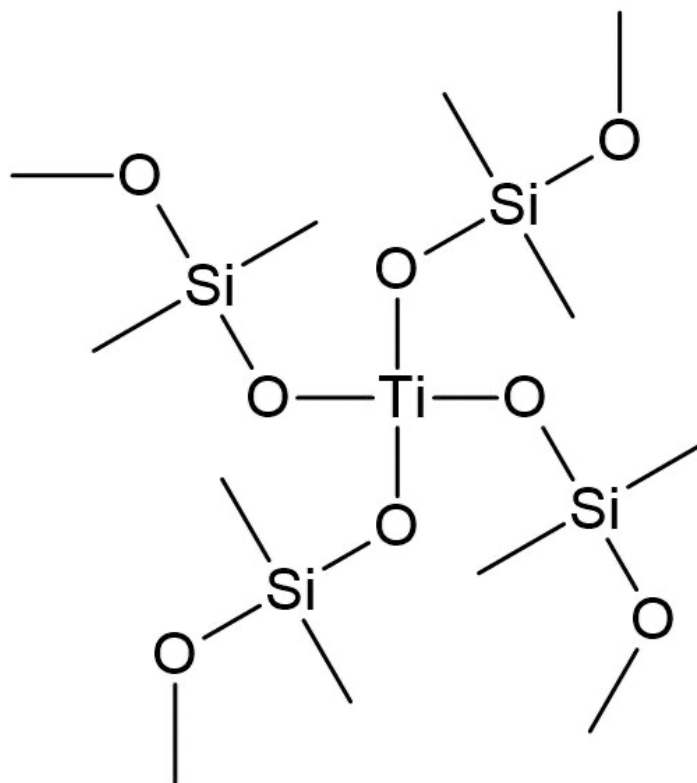


Figura 1.2 Esquema de Ti en coordinación tetraédrica en una matriz de silicalita.

El área superficial y el tamaño de poro son propiedades fundamentales en catálisis heterogénea. Por esta razón, el desarrollo de materiales mesoporosos con distribuciones homogéneas de poro y altas áreas superficiales, se les ha prestado especial atención, debido a su potencial en la adsorción de moléculas orgánicas de gran tamaño (Tatsumi & Wu, 2002). La mayoría de los reportes sobre superficies específicas de materiales porosos se obtienen mediante el modelo BET, aplicado a las isotermas de fisisorción de nitrógeno a bajas presiones y 77 K. Este método se desarrolló a partir de la teoría de Brunauer-Emmett-Teller (BET), aplicada a la adsorción multicapa. El modelo BET permite determinar el área superficial teniendo en cuenta dos elementos principales: la capacidad de adsorción en una monocapa y el área de la sección transversal del nitrógeno (normalmente se utiliza el valor de 16,2 Å). Para determinar la distribución de los tamaños de poros en materiales mesoporosos, comúnmente se utiliza el método desarrollado por Barret-Joyner-Halenda (BJH). Estos autores aplicaron la ecuación de Kelvin modificada para describir el efecto del menisco del adsorbato condensado en los poros. Este modelo considera el espesor de la capa adsorbida, en el momento que se produce la condensación o de la desorción capilar la distribución del tamaño de poros se determina suponiendo una forma cilíndrica de los poros. Las propiedades texturales de los materiales como el área superficial específica y

la distribución de tamaño de poro pueden ser ajustadas durante su síntesis mediante la adición de surfactantes como agentes de textura (Jie, et al., 2021 y Hernández, et al., 2005).

Los surfactantes son moléculas anfipáticas que constan de una parte polar o hidrófila y otra apolar o hidrófoba (Enterría, 2013). En contacto con agua y a partir de cierta concentración de surfactante, las interacciones hidrófobas entre moléculas se vuelven lo suficientemente importantes para empezar a formar agregados (micelas), esta concentración se llama concentración micelar crítica (CMC). Por encima de este valor, cualquier molécula de surfactante que se adicione al medio se incorporará a las micelas (Escamilla, 2015). El bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB) es un surfactante catiónico que se emplea como agente de textura en la síntesis de catalizadores (Enterría, 2013). En la Figura 1.3 se muestran la estructura química del CTAB, el esquema de su molécula y la micela que forma.

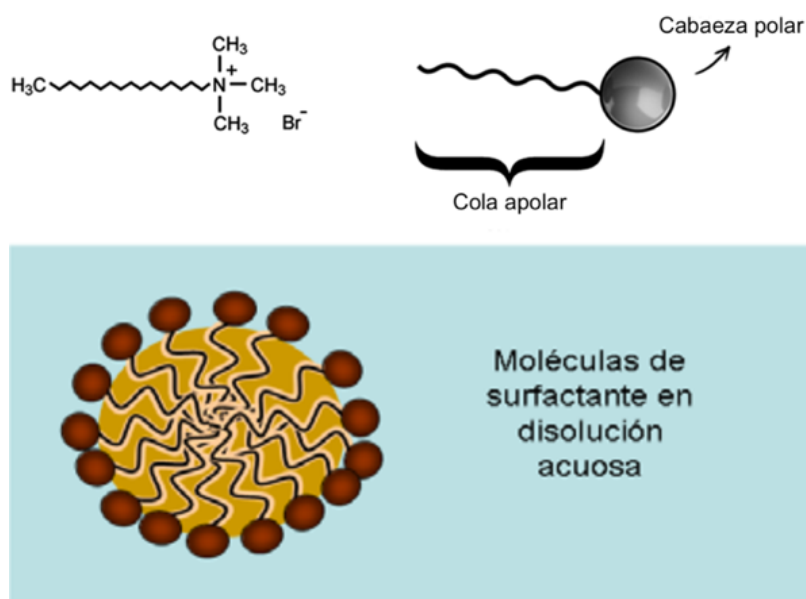


Figura 1.3 Esquema de una molécula de CTAB y la micela que forma en solución acuosa (Enterría, 2013).

El concepto fundamental que permite el diseño de una determinada red porosa es la forma que adoptan las micelas de los surfactantes en disolución y en la manera como estas se agrupan. Variando los parámetros de síntesis (pH, temperatura, concentración, etc.) se obtienen diferentes configuraciones de mesofases (Escamilla, 2015). En la Figura 1.4 se muestran algunas configuraciones que pueden adoptar las micelas al agruparse.

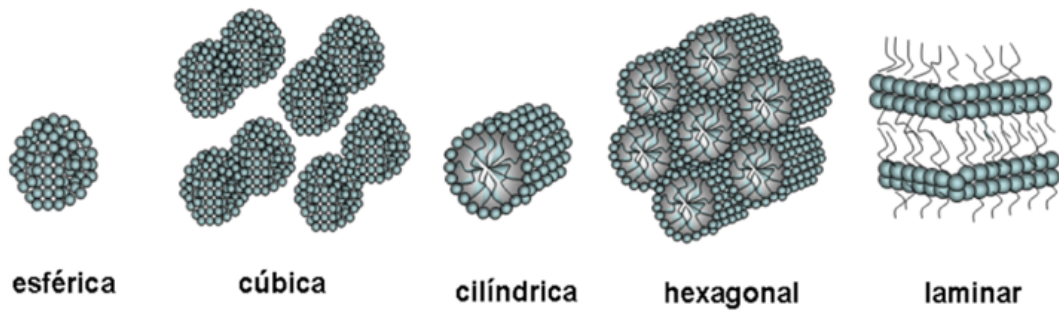


Figura 1.4 Esquema de las configuraciones de mesofases que pueden adoptar las micelas (Enterría, 2013).

En el caso de las sílices mesoporosas éstas se forman gracias a las interacciones orgánicas-inorgánicas que ocurren entre las moléculas del surfactante y los precursores de sílice. Estas interacciones hacen que las moléculas de los precursores migren hacia las micelas, donde rellenan los espacios entre ellas y polimerizan (Enterría, 2013). El tetraetóxido de silicio (TEOS) y el butóxido de titanio (TBOT) (Figura 1.5) son alcóxidos que actúan como precursores, permitiendo la conformación de la red de silicalita de titanio.

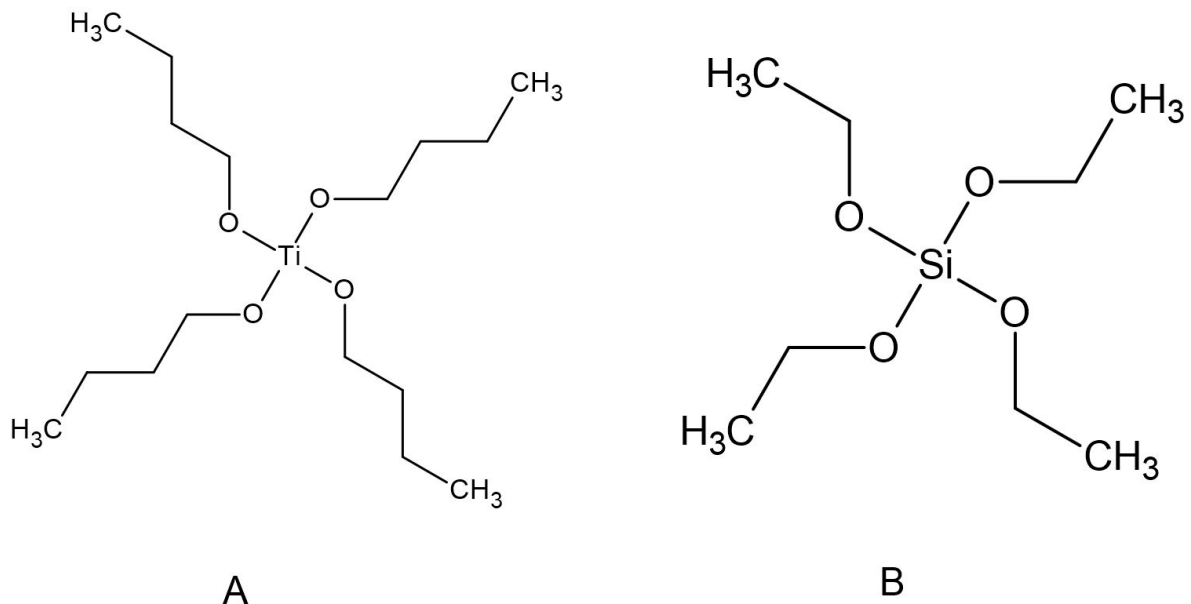
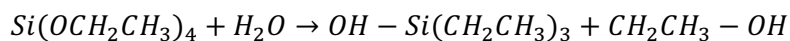


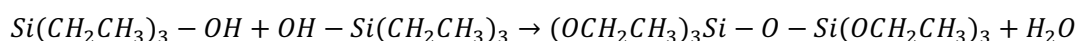
Figura 1.5 Estructura química de A) butóxido de titanio TBOT y B) etóxido de silicio TEOS.

El método sol-gel posibilita la reacción de los alcóxidos y la formación de la red a través de reacciones de hidrólisis y condensación. La Ecuación 1.1 ilustra la reacción de hidrólisis del tetraetóxido de silicio (TEOS).

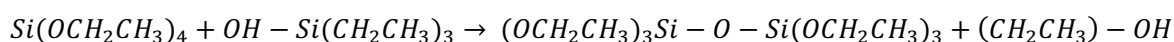


Ecuación 1.1 Ecuación de la reacción de hidrólisis.

A continuación, mediante una reacción de condensación, es posible unir una molécula hidrolizada ya sea con otra en el mismo estado o con una molécula de alcóxido. Las Ecuaciones 1.2 y 1.3 describen las reacciones de condensación que ocurren en la formación de la estructura de silicalita (Araujo, et al., 2000).



Ecuación 1.2 Ecuación de la reacción de condensación con moléculas totalmente hidrolizadas.



Ecuación 1.3 Ecuación de la reacción de condensación con moléculas parcialmente hidrolizadas.

Las uniones resultantes de estas reacciones también ocurren con moléculas de butóxido de titanio (TBOT); es debido a esta razón que se producen las sustituciones de titanio por silicio en la estructura de la red (Araujo, et al., 2000).

Por lo mencionado anteriormente se propone el proyecto “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”. La ventaja principal de recubrir la ferrita de cobalto con silicalita de titanio es facilitar la recuperación que tiene este material, fundamentalmente por la propiedad magnética de la ferrita de cobalto. En particular, en este componente se estudiará la influencia de la relación molar de bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB) CTAB/(Ti+Si) en la síntesis de ferritas de cobalto cubiertas por una capa densa de sílice y una capa mesoporosa de silicalita de titanio.

2 METODOLOGÍA

2.1 Síntesis de ferritas de cobalto cubiertas por una capa mesoporosa de silicalita de titanio

2.1.1 Síntesis de la ferrita de cobalto por vía hidrotermal

Para la síntesis de ferritas de cobalto (CoFe_2O_4) se prepararon soluciones de los precursores de hierro y cobalto. El proceso de preparación del precursor de hierro consistió en pesar 40,39 g de nitrato de hierro nonahidratado ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, Merck, 98%) en un vaso de precipitación y añadir 50 mL de agua destilada al vaso. Posteriormente se transfirió el contenido a un matraz de 100 mL aforado y se completó el volumen hasta el aforo con agua destilada. De esta manera, se obtuvo una solución 1 M de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$.

El proceso de preparación del precursor de cobalto consistió en pesar 14,55 g de nitrato de cobalto hexahidratado ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Loba Chemie, 98%) en un vaso de precipitación y añadir 50 mL de agua destilada al vaso. Posteriormente se transfirió el contenido a un matraz aforado de 100 mL y se completó el volumen hasta el aforo con agua destilada. De esta manera, se obtuvo una solución 0,5 M de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$.

Se utilizó bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB, Sigma Aldrich, 98%) como agente de textura y nucleación. El proceso de preparación de la solución de CTAB consistió en pesar 1,73 g de CTAB en un vaso de precipitación y añadir 20 mL de agua destilada. Posteriormente se transfirió el contenido a un matraz aforado de 50 mL y se completó el volumen hasta el aforo con agua destilada. Luego, el matraz se colocó sobre una plancha de agitación y calentamiento a 60°C , y se agitó hasta homogenizar completamente la mezcla.

Como agente precipitante, se utilizó una solución 2 M de hidróxido de sodio (NaOH, Merck, 99%). El proceso de preparación consistió en pesar 20 g de NaOH en un vaso de precipitación y añadir 200 mL de agua destilada. Posteriormente se transfirió el contenido a un matraz aforado de 250 mL y se completó el volumen hasta el aforo con agua destilada.

Una vez listas las soluciones, se mezclaron 10 mL de la solución de nitrato de cobalto y 10 mL de la solución de nitrato de hierro. Esta mezcla se agitó durante 30 min a 200 rpm. Luego se adicionaron 10 mL de la solución de CTAB y se agitó por 10 min con la misma velocidad. Finalmente, se añadió el agente precipitante gota a gota manteniendo agitación

constante hasta alcanzar un pH de 12. El pH de la mezcla se controló usando un pH-metro (Boeco Tester P-70).

Para la síntesis del núcleo magnético de ferrita de cobalto por la vía hidrotermal, se utilizaron autoclaves de acero inoxidable con revestimientos de teflón, los cuales se precalentaron en una estufa a 150 °C. Se añadieron 30 mL de la mezcla de precursores a las autoclaves y se colocaron en una estufa marca Carbolite Gero a 180 °C por 18 horas. Transcurrido el tiempo de síntesis, se retiraron las autoclaves de la estufa y se enfriaron. La ferrita de cobalto resultante se depositó en el fondo de los autoclaves. Con mucho cuidado, se procedió a separar el sobrenadante para recuperar la ferrita de cobalto.

La ferrita fue lavada dos veces con agua destilada y una vez con etanol. La ferrita de cobalto lavada se secó en la estufa a 110 °C durante 3 horas. La muestra seca se molió en un mortero de ágata y se calcinó en una mufla marca COMECTA a 350 °C durante 3 horas. El producto se lavó nuevamente con una solución de ácido sulfúrico al 2% en agitación por 30 min y luego con agua destilada. Este producto se secó en una estufa a 110 °C durante 3 horas. Se obtuvieron 1,69 g de ferrita de cobalto calcinada y lavada que se almacenó en una funda plástica sellada dentro de un desecador.

2.1.2 Síntesis de las capas densa y mesoporosa de silicalita de titanio por el método sol-gel asistido por vía hidrotermal

Para la síntesis de la capa densa de sílice, se colocaron 600 mg de ferrita de cobalto en un reactor de vidrio de 250 mL. Se agregaron 100 mL de etanol (PanReac AppliChem, 99,8%) y 10,65 mL de hidróxido de amonio (NH₄OH, FisherChemical, 30%) y se agitó durante 30 min. Luego se añadieron 1061 µL del precursor de sílice, tetraetóxido de silicio (TEOS, Sigma-Aldrich, 99%) y la mezcla se agitó 17 horas a temperatura ambiente. Transcurrido este tiempo, se realizaron tres lavados con agua destilada y un lavado con etanol. Finalmente, la muestra se secó a 110°C por 3 horas.

En un reactor de vidrio se colocó la ferrita recubierta con la capa densa de sílice y se añadieron 18 mL de agua destilada, 7,92 mL de hidróxido de tetrapropilamonio (TPAOH, Sigma-Aldrich, 40%) y 12 mL de etanol. A continuación, se adicionaron 249 µL de tetrabutóxido de titanio (TBOT, Sigma-Aldrich, 97%) y se agitó por 10 min. Luego se añadieron 6952 µL de tetraetóxido de silicio (TEOS, Sigma-Aldrich, 99%) y se agitó durante 1 hora. Finalmente, se agregaron lentamente 3,6 g de bromuro de hexadeciltrimetilamonio

(CTAB, Sigma-Aldrich, 98%), el cual es el agente de textura y compuesto de interés en este estudio, en dos proporciones diferentes. En la síntesis del primer catalizador se añadieron 3,6 g de CTAB y para la síntesis del segundo catalizador, se repitió nuevamente el mismo procedimiento y se añadieron 4,14 g de CTAB. El CTAB se disolvió completamente bajo calentamiento a 60 °C. La mezcla resultante se agitó durante 24 horas a temperatura ambiente. Las condiciones utilizadas en la síntesis de la capa mesoporosa se encuentran detalladas en la Tabla 2.1. En este componente, se evaluó la influencia de las diferentes relaciones molares CTAB/(Ti+Si) en la actividad catalítica de las muestras FCR_CTAB 0,31 y FCR_CTAB 0,35 (los nombres están en función de la relación molar de CTAB). Después de transcurridas las 24 horas de agitación, se transfirió la mezcla a los autoclaves previamente precalentados. A continuación, se colocaron los autoclaves en la estufa a 120 °C durante 65 horas.

Tabla 2.1 Condiciones utilizadas en síntesis de la capa mesoporosa.

Muestra	CTAB (mol)	Ti+Si (mol)	CTAB/(Ti+Si)
FCR_CTAB 0,31	0,0099	0,0322	0,31
FCR_CTAB 0,35	0,0114	0,0322	0,35

Durante este tiempo ocurren las reacciones de hidrólisis y co-condensación de los precursores de silicio (TEOS) y titanio (TBOT) que dan paso a la formación de la red de silicalita de titanio. En este proceso el CTAB actúa como agente de textura y el TPAOH como agente director de estructura. El TPAOH permite controlar las velocidades de las reacciones de hidrólisis y co-condensación de los precursores, por lo que promueve la formación de enlaces Ti-O-Si (titanio tetraédrico) que resultan ser los sitios activos del catalizador (Enterría, 2013).

Luego de las 65 horas, se retiraron los autoclaves y se enfriaron, posteriormente se desechó el sobrenadante y se transfirió el contenido a una caja Petri para proceder a secar la muestra a 120 °C en la estufa durante 2 horas. Cada muestra seca se molió en un mortero de ágata. Finalmente, las muestras se calcinaron a 550 °C durante 4 horas en un horno tubular (Nabertherm P330). Se obtuvieron 2,21 y 1,67 g de las muestras FCR_CTAB 0,31 y FCR_CTAB 0,35, respectivamente y se almacenaron en fundas selladas dentro de un desecador.

2.2 Caracterización del catalizador sintetizado

2.2.1 Difracción de Rayos X (DRX)

El corazón del catalizador, constituido por ferrita de cobalto, fue analizado por Difracción de Rayos X (DRX) con un equipo marca Bruker modelo AXS D8 Advance, que utiliza una fuente de radiación Cu-K α (1,5406 Å). El rango 2 θ de análisis fue de 4,88° a 69,75°. Este análisis se realizó con el objetivo de identificar las fases cristalinas presentes en la muestra de ferrita, que es el núcleo del catalizador.

2.2.2 Absorción Atómica (AA)

El análisis de absorción atómica se utilizó para determinar la composición elemental de la ferrita de cobalto, empleando un espectrómetro de marca PerkinElmer modelo AAnalyst 300. Para este procedimiento, se pesaron 20 mg de la ferrita de cobalto en un reactor de teflón. A continuación, se agregaron 3 mL de ácido nítrico y 3 mL de ácido fluorhídrico. Con el reactor bien sellado, se introdujo la mezcla a un microondas domestico por 2 minutos y 30 segundos a la mitad de potencia junto con un vaso con agua. Una vez que la muestra se disgregó completamente, se transfirió la mezcla a un matraz aforado de 100 mL y se completó el volumen con agua destilada hasta el nivel de aforo. Posteriormente, se tomaron 30 mL de esta solución para el análisis de absorción atómica, mientras que el resto se descartó. Para el blanco, se llevó a cabo el mismo procedimiento sin agregar muestra, asegurándose de mantener las mismas condiciones experimentales. A partir de este análisis, se obtuvo un reporte detallado de las concentraciones [Fe] y [Co] de las muestras disgregadas.

2.2.3 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

La morfología del corazón del catalizador se estudió mediante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) con el equipo TESCAN VEGA II LMU. La muestra fue recubierta con una capa de oro utilizando el equipo SPI Module TM Sputter/Carbon Coaters.

A través del MEB, se obtuvieron imágenes de alta resolución de una muestra con ferrita de cobalto y otra del catalizador recubierto. Este análisis permitió identificar y describir las características morfológicas y microestructurales de ambas muestras. Además, las imágenes facilitaron la comparación de las propiedades superficiales del núcleo de ferrita antes y después de ser recubierto con la capa mesoporosa de silicalita de titanio.

2.2.4 Espectroscopía Infrarroja con Transformadas de Fourier (FTIR)

La Espectroscopía Infrarroja con Transformadas de Fourier (FTIR) se empleó para verificar la formación de las capas densa y mesoporosa sobre la ferrita de cobalto. Las muestras fueron analizadas en modo de Reflectancia Total Atenuada (ATR) con un equipo PerkinElmer modelo Spectrum 100 FT-IR y un dispositivo ATR. Dado que la capa densa está formada por sílice se verificó la presencia de las bandas correspondientes a los enlaces Si-O-Si. Para el análisis de la capa mesoporosa constituida por la silicalita de titanio, se verificó la presencia de las bandas correspondientes a los enlaces Si-O-Si y Ti-O-Si. Para iniciar el análisis de espectroscopia infrarroja, se colocó una cantidad de muestra al lente del espectrómetro hasta cubrirlo por completo, luego se ejecutó el análisis a través del software del equipo. Este instrumento permitió analizar los enlaces presentes las dos muestras mediante la medición de las vibraciones moleculares en el rango infrarrojo. El análisis FTIR es una técnica que se utiliza ampliamente con el fin de definir los grupos funcionales presentes en los compuestos, lo que proporciona información detallada sobre la estructura química del catalizador. Del análisis se obtuvieron los espectros de las muestras FCR_CTAB 0,31 y FCR_CTAB 0,35.

2.2.5 Espectroscopía de emisión óptica (OES) de plasma acoplado inductivamente (ICP) (ICP-OES)

La técnica de espectrometría de emisión óptica (OES) de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES), se empleó para determinar la cantidad de titanio (Ti) presente en los catalizadores FCR_CTAB 0,31 y FCR_CTAB 0,35. Para realizar este análisis, se utilizó el espectrómetro ICP-OES modelo PerkinElmer Optima 8000. Para la preparación de las muestras, se tomaron 20,9 mg y 20,6 mg de las muestras FCR_CTAB 0,31 y FCR_CTAB 0,35, respectivamente. Cada muestra se mezcló con 3 mL de ácido nítrico, 300 μ L de ácido fluorhídrico y 5 mL de ácido clorhídrico en un reactor de teflón. La mezcla se sometió a un proceso de disgregación utilizando un horno de microondas durante 2 minutos y 30 segundos a potencia media. Una vez que las muestras se disgregaron por completo, se transfirió el contenido a un matraz aforado de 100 mL y se completó con agua destilada hasta alcanzar el volumen de aforo. Para el blanco de referencia, se realizó el mismo procedimiento sin añadir muestra. En este análisis se obtuvieron reportes de las concentraciones de Ti en las muestras disgregadas.

2.2.6 Fisisorción de nitrógeno

El análisis de fisisorción de nitrógeno de las muestras de catalizador FCR_CTAB0,31 y FCR_CTAB0,35 se llevó a cabo utilizando el equipo modelo Quantachrome Instruments Nova4200e. Antes del análisis, cada muestra fue desgasificada a 250 °C durante 15 horas. Del análisis se obtuvieron isothermas de fisisorción a 77 K. Este análisis permitió determinar las características texturales de los catalizadores, en particular el área superficial específica y el volumen poroso. Se sabe que la adición de surfactante, como el bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB), influye en las propiedades texturales de la síntesis de silicalita de titanio (Enterría, 2013). En este componente, se adicionaron diferentes cantidades de CTAB en las muestras FCR_CTAB 0,31 y FCR_CTAB 0,35, por lo que se esperan diferencias en el área superficial y las características texturales de ambos catalizadores. A través del procesamiento de datos de las isothermas obtenidas y con el modelo BET (Brunauer-Emmett-Teller), se determinaron propiedades de interés como el área superficial y el volumen poroso de cada muestra y con el modelo BJH se determinó la distribución del tamaño de poros en las dos muestras.

2.3 Evaluación del catalizador mediante ensayos catalíticos

Para evaluar la actividad catalítica de las muestras, se llevaron a cabo ensayos de oxidación de estireno. El sistema de reacción se montó utilizando un balón redondo de dos boquillas de 25 mL acoplado a un tubo refrigerante. El balón se sumergió por completo en agua, manteniendo el sistema a baño maría. La temperatura del sistema se mantuvo constante durante todo el experimento a 60°C, utilizando una termocupla controlada por un controlador PID integrado a la plancha de agitación y calentamiento. La configuración del sistema de reacción descrito se muestra en la Figura 2.1.



Figura 2.1 Sistema de reacción usado en los ensayos catalíticos.

Una vez armado el sistema de reacción, se procedió a pesar 150 mg del catalizador en el balón utilizando una balanza analítica (el procedimiento que se describe a continuación se realizó para ambas muestras, FCR_CTAB0,31 y FCR_CTAB0,35). Se añadieron 17578 μL de metanol (Scharlau, 99,8%), el cual se utilizó como solvente en la reacción. Una vez añadido el metanol, se agitó el medio de reacción a 800 rpm utilizando un agitador magnético.

Luego se conectó la primera boquilla del balón al tubo refrigerante, mientras que en la segunda boquilla se colocó un tapón, que se retiraba para introducir los reactivos. Primero se introdujeron 238 μL de dodecano (Fluka, 95%), el cual se utilizó como estándar interno para el análisis por cromatografía de gases (GC). Luego, se procedió a añadir 1161 μL de estireno (Sigma-Aldrich, 99%), que es uno de los reactivos principales del ensayo. Para iniciar el ensayo, se añadieron 1021 μL del agente oxidante, en este caso, peróxido de hidrógeno (H_2O_2 , EMSURE, 30%). La reacción de oxidación de estireno en presencia del

catalizador sintetizado se llevó a cabo bajo las condiciones resumidas en la Tabla 2.2, donde se detallan las cantidades y las condiciones utilizadas en el ensayo catalítico.

Tabla 2.2 Condiciones utilizadas en el ensayo catalítico.

Condición	Volumen en el balón (µL)
Metanol	17598
Dodecano	239
Estireno	1161
Peróxido de hidrógeno	1021
Volumen de reacción inicial	20000
Volumen de alícuota	100

La reacción inició cuando se agregó el peróxido de hidrógeno al balón. Se tomaron alícuotas en los tiempos 0 min, 30 min, 1 h, 2 h, 3 h, 4 h, 5 h y 6 h. Las alícuotas de 100 µL fueron diluidas con metanol en factor de 1 a 10 y filtradas con filtros de jeringa (Fisherscientific, 200 nm). Este último paso es esencial, ya que el equipo de cromatografía no tolera la presencia de partículas sólidas, las cuales podrían ocasionar problemas en el inyector o en la columna de análisis.

Las muestras filtradas se colocaron en viales y posteriormente se analizaron en el cromatógrafo de gases modelo PerkinElmer Clarus 580. El equipo tiene integrado un detector de ionización de llama (FID). En el análisis por cromatografía de gases, el detector FID registra una señal proporcional a la masa de cada producto, lo que resulta en la generación de un área en el pico cromatográfico correspondiente (Esteve, 1998). El análisis de las alícuotas proporcionó reportes cromatográficos con el contenido de las especies presentes en las muestras, expresado en áreas, y su evolución a lo largo del tiempo. Estos análisis fueron necesarios para calcular la conversión del estireno en los ensayos realizados con las muestras FCR_CTAB0,31 y FCR_CTAB0,35.

Los cálculos posteriores se fundamentaron principalmente en la concentración molar de dodecano [M_{dodecano}], una constante conocida durante toda la reacción y que se utilizó como estándar de referencia en el ensayo. Utilizando las áreas de cada especie [A_x] de los reportes y empleando la Ecuación 2.1, se determinó la concentración [M_x] de cualquier especie presente. En lo principal, se determinó la concentración molar de estireno [M_{estireno}] y la conversión en el transcurso del tiempo.

$$[M_x] = \frac{A_x}{A_{dodecano}} \times [M_{dodecano}]$$

Ecuación 2.1 Fórmula para la determinación de concentración molar de las especies.

Dos de los principales productos que se generan en la reacción de oxidación de estireno son benzaldehído y óxido de estireno (Flores, 2020). En la Figura 2.2 se muestra la representación de la reacción de la oxidación de estireno donde se muestran las estructuras químicas del reactivo y sus posibles productos.

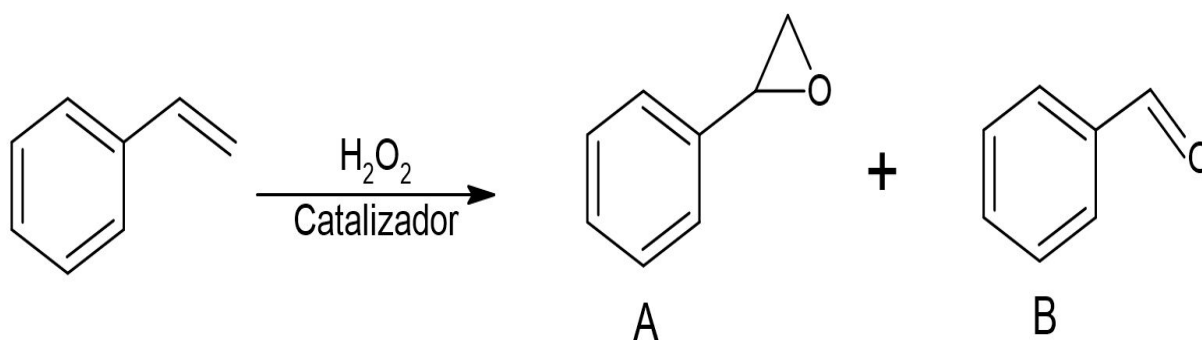


Figura 2.2 Oxidación de estireno: a) óxido de estireno y b) benzaldehído.

3 RESULTADOS, CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

3.1 Resultados

En esta sección se presentarán los resultados obtenidos en este estudio. Se comenzará mostrando las características de la ferrita de cobalto obtenida durante la síntesis hidrotérmica. A continuación, se mostrarán los resultados de la caracterización de los catalizadores recubiertos con la capa mesoporosa de silicalita de titanio, con especial atención a sus propiedades químicas y texturales. Los catalizadores se denominaron FCR_CTAB 0,31 y FCR_CTAB 0,35, en función de la relación molar de CTAB empleada en su síntesis. Por último, se describirán los resultados de los ensayos catalíticos realizados en la oxidación de estireno y se analizará la influencia de la relación CTAB/(Ti+Si) en la actividad catalítica del catalizador sintetizado.

3.1.1 Caracterización del núcleo magnético de ferrita de cobalto

A continuación, se presentan los resultados de los análisis realizados a la ferrita de cobalto, que constituye el núcleo magnético del catalizador. En la Figura 3.1 se presenta el difractograma obtenido mediante el análisis de difracción de rayos X. Se observan picos de difracción en los ángulos (2θ) de: 18.40° , 30.29° , 35.61° , 43.21° , 53.70° , 57.14° y 62.8° , los cuales corresponden a los índices de Miller: 111, 220, 311, 400, 422, 511, 440, característicos de la ferrita de cobalto (CoFe_2O_4). Estos picos confirman que la muestra obtenida contiene ferrita de cobalto con una estructura del tipo espinela cúbica y una estructura cristalina estándar (Escobaro, 2019).

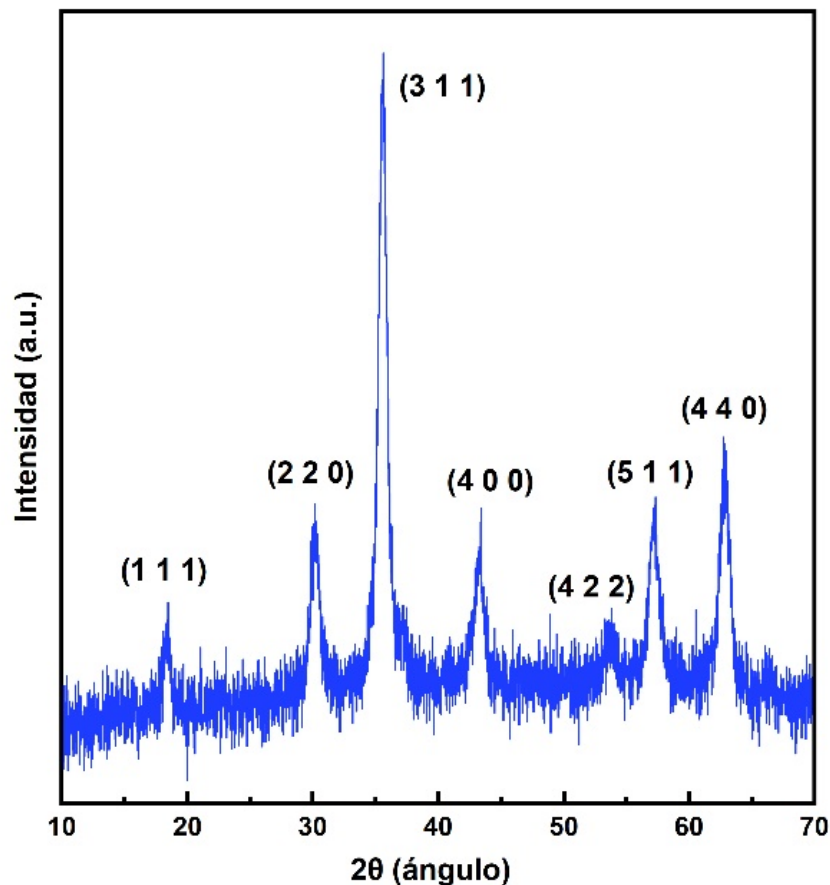


Figura 3.1 Difractograma de ferrita de cobalto CoFe_2O_4 .

El análisis químico mediante absorción atómica (AA) permitió cuantificar de manera más precisa el contenido de hierro y cobalto presentes en la muestra de ferrita y, mediante cálculos, determinar la relación molar entre hierro y cobalto (Fe/Co). Los resultados del análisis por AA determinaron que la muestra presenta una relación molar Fe/Co=1,8. Considerando que la fórmula de la ferrita es CoFe_2O_4 , existe una relación molar Fe/Co = 2. La relación molar Fe/Co real no es igual a la teórica, por lo que se infiere que probablemente se formaron óxidos simples de hierro o cobalto que fueron separados durante el lavado ácido. Es importante destacar que la ferrita de cobalto presenta una propiedad distintiva de ferromagnetismo, la cual se mantuvo presente a lo largo de los ensayos. Esta propiedad magnética es de especial importancia en este estudio, ya que facilita la recuperación del material.

3.1.2 Caracterización de la capa mesoporosa de silicalita de titanio

Las micrografías obtenidas con el microscopio electrónico de barrido (MEB) permitieron apreciar las diferencias entre la ferrita de cobalto y el catalizador recubierto. Estas micrografías se presentan en la Figura 3.2 donde se observaron diferencias especialmente en la superficie. La ferrita de cobalto sintetizada muestra una superficie más lisa mientras que el catalizador recubierto presenta rugosidades en su superficie. Estas diferencias son atribuidas a las propiedades texturales que adquiere el catalizador debido a la capa mesoporosa de silicalita de titanio sintetizada por el método sol-gel.

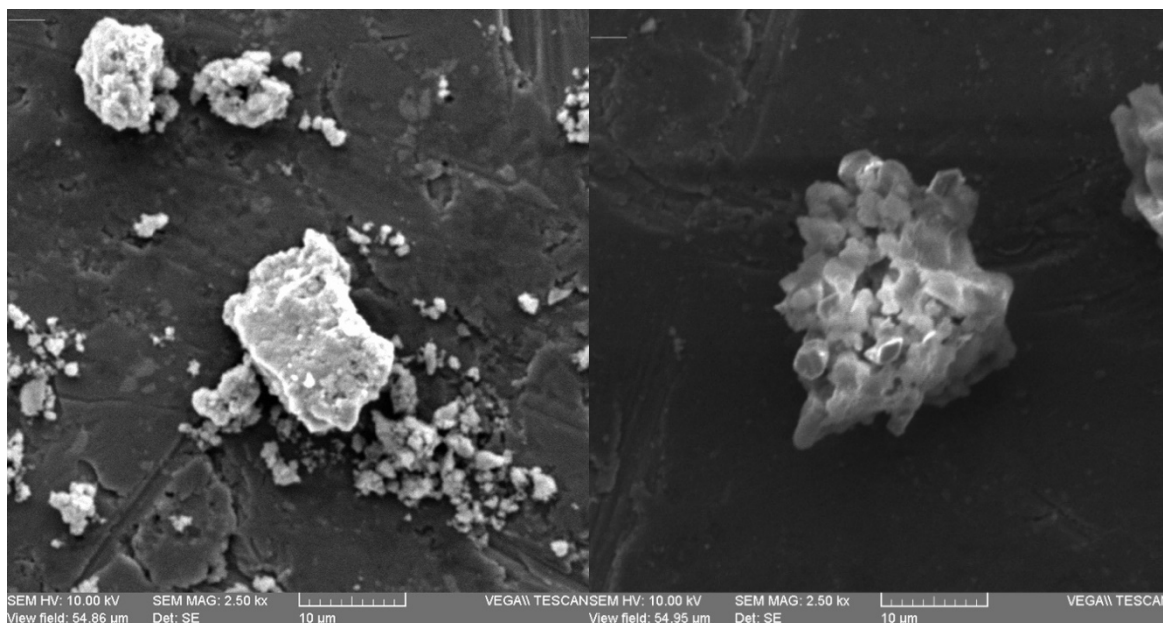


Figura 3.2 Micrografías de la ferrita de cobalto sintetizada (izquierda) y de la ferrita de cobalto recubierta (derecha). Magnificación 2,5 kx.

En este estudio, se utilizó espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) para verificar la formación de la capa mesoporosa de silicalita de titanio y para evaluar la presencia de los enlaces Si-O-Ti que están relacionados con los sitios activos de titanio. La Figura 3.3 muestra los espectros de las dos muestras FCR_CTAB 0,31 y FCR_CTAB 0,35 en el rango infrarrojo. Según Araujo et al (2000), los picos en 1070 cm^{-1} y 1240 cm^{-1} se relacionan con la formación de los enlaces Si-O-Si. El primer pico está relacionado con las vibraciones de estiramiento asimétrico del tetraedro SiO_4 . Asimismo, el pico en 1240 cm^{-1} corresponde a las vibraciones de estiramiento asimétrico SiO_4 , este resultado confirmó la presencia de la capa de silicalita. Adicionalmente, el análisis FTIR permitió realizar una primera aproximación para determinar la diferencia en el contenido de Ti en las dos muestras, ya que la banda a 960 cm^{-1} se arroja a las vibraciones de los enlaces Si-O-Ti (Esteve, 1998).

La Figura 3.3 indica que la intensidad del pico Si-O-Ti en FCR_CTAB 0,31 es ligeramente mayor en comparación con la muestra FCR_CTAB 0,35. Aunque este análisis no proporciona una cuantificación del contenido de los sitios activos de Ti, las diferencias en las intensidades de los picos sugieren una mayor cantidad de titanio en FCR_CTAB 0,31, lo que se relaciona con una ventaja en cuanto a la cantidad de sitios activos en comparación con FCR_CTAB 0,35.

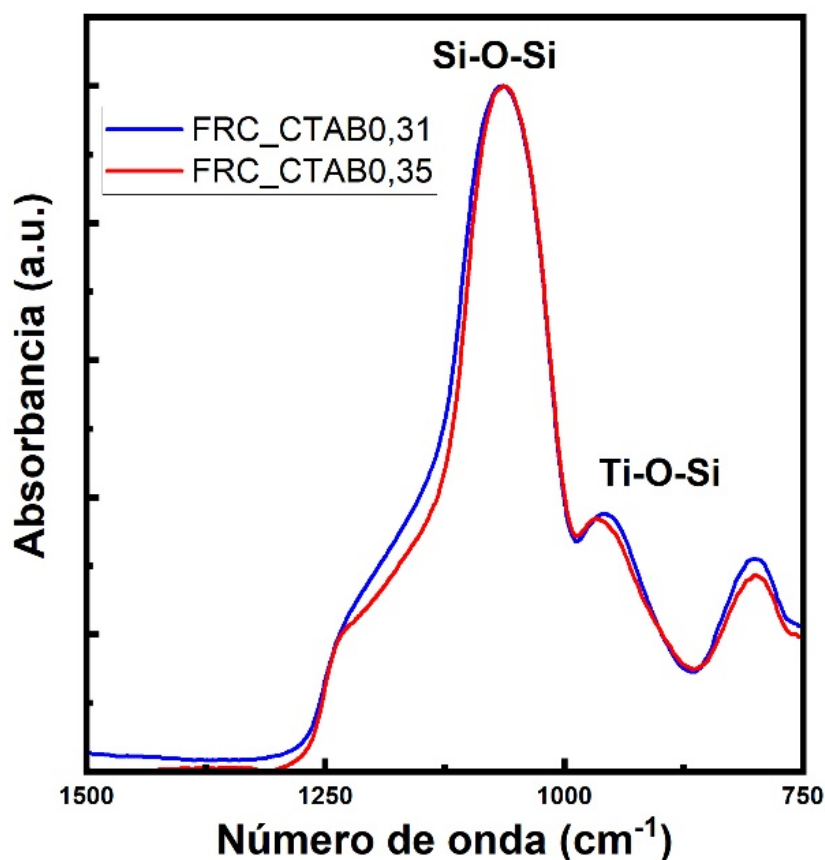


Figura 3.3 Espectro IR de las muestras FCR_CTAB 0,31 y FCR_CTAB 0,35.

El titanio presente en la red de silicalita actúa como el sitio activo del catalizador, por esta razón, la actividad catalítica y la eficacia de cada muestra están estrechamente vinculadas a la cantidad de titanio en la capa mesoporosa del material (Wróblewska, 2005). Para determinar con precisión la cantidad de titanio en ambas muestras, se realizó un análisis de espectrometría de emisión óptica (OES) de plasma acoplado inductivamente (ICP) (ICP-OES). Los resultados obtenidos en este análisis se presentan en la Tabla 3.1, donde se indica la cantidad de milimoles de Ti por gramo de catalizador. Según estos resultados, la muestra FCR_CTAB 0,31 contiene una mayor cantidad de Ti con un contenido de 0,43 mmol Ti g⁻¹_{catalizador}, mientras que la muestra FCR_CTAB 0,35 contiene 0,30 mmol Ti g⁻¹_{catalizador}. Estos resultados se respaldan con los obtenidos por FTIR y, con esta diferencia del contenido de titanio, se espera que la actividad catalítica y la efectividad en el ensayo de oxidación de estireno sean significativamente superiores en la muestra FCR_CTAB 0,31 en comparación con la muestra FCR_CTAB 0,35.

Tabla 3.1 Contenido de titanio en las muestras.

Muestra	Contenido de Ti $\frac{\text{mmol de Ti}}{\text{g Catalizador}}$
FCR_CTAB 0.31	0,43
FCR_CTAB 0.35	0,30

Las isothermas de adsorción-desorción obtenidas del análisis de fisisorción de nitrógeno se presentan en la Figura 3.4. Además, esta figura ilustra la distribución de tamaño de poros de las muestras. Estas isothermas corresponden a isothermas del tipo IV, conforme a los criterios establecidos por la IUPAC, las cuales muestran un ciclo de histéresis claramente definido, comportamiento que se asocia típicamente a materiales sólidos mesoporosos (Passe-Coutrin, Altenor, Cossement, Jean-Marius, & Gaspard, 2008).

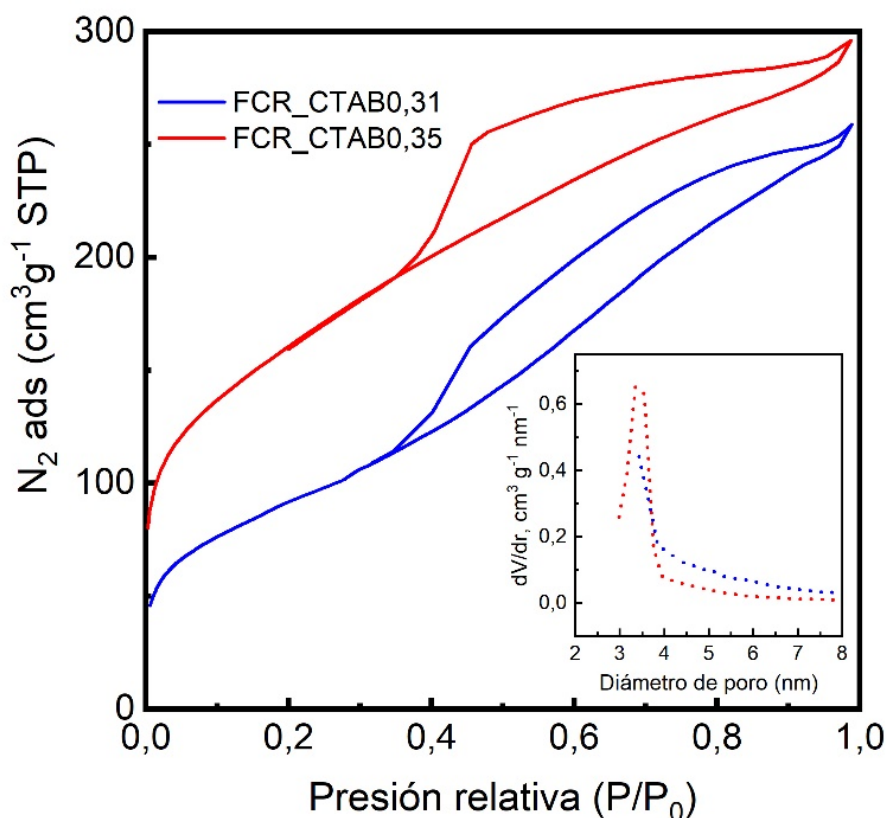


Figura 3.4 Isothermas de adsorción-desorción de N₂. El recuadro interno muestra la distribución del tamaño de poro de las muestras.

Mediante la aplicación del modelo BET a las isothermas de adsorción, se logró determinar el área superficial específica de cada muestra. Además, la distribución de los tamaños de

poro de las muestras se determinó al aplicar el modelo BJH a la isoterma de desorción. Estos resultados, a su vez, se reflejan en la Tabla 3.1, donde se exponen tanto el área superficial (S_{BET}) como el volumen poroso de las muestras analizadas.

Tabla 3.1 Propiedades texturales de los catalizadores.

Muestra	Área superficial (m^2g^{-1})	Volumen poroso (cm^3g^{-1} STP)
FCR_CTAB 0,31	327	180,0
FCR_CTAB 0,35	568	241,7

A partir de estos hallazgos, se constató que la muestra FCR_CTAB 0,35 se caracterizó por tener una mayor área superficial, resultado que se encuentra directamente relacionado al incremento en la cantidad de CTAB durante la síntesis. Esto se explica al considerar que un aumento en la cantidad del surfactante genera un mayor número de micelas lo que favorece la formación de la capa mesoporosa (Morales, 2014).

El procesamiento de las isotermas de fisisorción permitió calcular la distribución del tamaño de los poros mediante el método Barret-Joyner-Halenda (BJH). En la Figura 3.4 se aprecia que los catalizadores sintetizados exhiben predominantemente poros en el intervalo de 3 a 6 nm, dimensiones características de materiales mesoporosos (con tamaños de poro comprendidos entre 2 y 50 nm). La importancia de esta característica se relaciona con la idoneidad de estos catalizadores para su implementación específica en reacciones de oxidación de olefinas de mayor tamaño como el caso del estireno.

3.1.3 Ensayos catalíticos

En la Figura 3.5 se observa el cambio de las moles de estireno en función del tiempo en los ensayos de oxidación de estireno sin catalizador (blanco) y en presencia de los catalizadores FCR_CTAB 0,31 y FCR_CTAB 0,35. Se puede observar que en el ensayo de referencia (blanco), el número de moles de estireno se mantiene prácticamente constante, lo que indica que el estireno no se está oxidando.

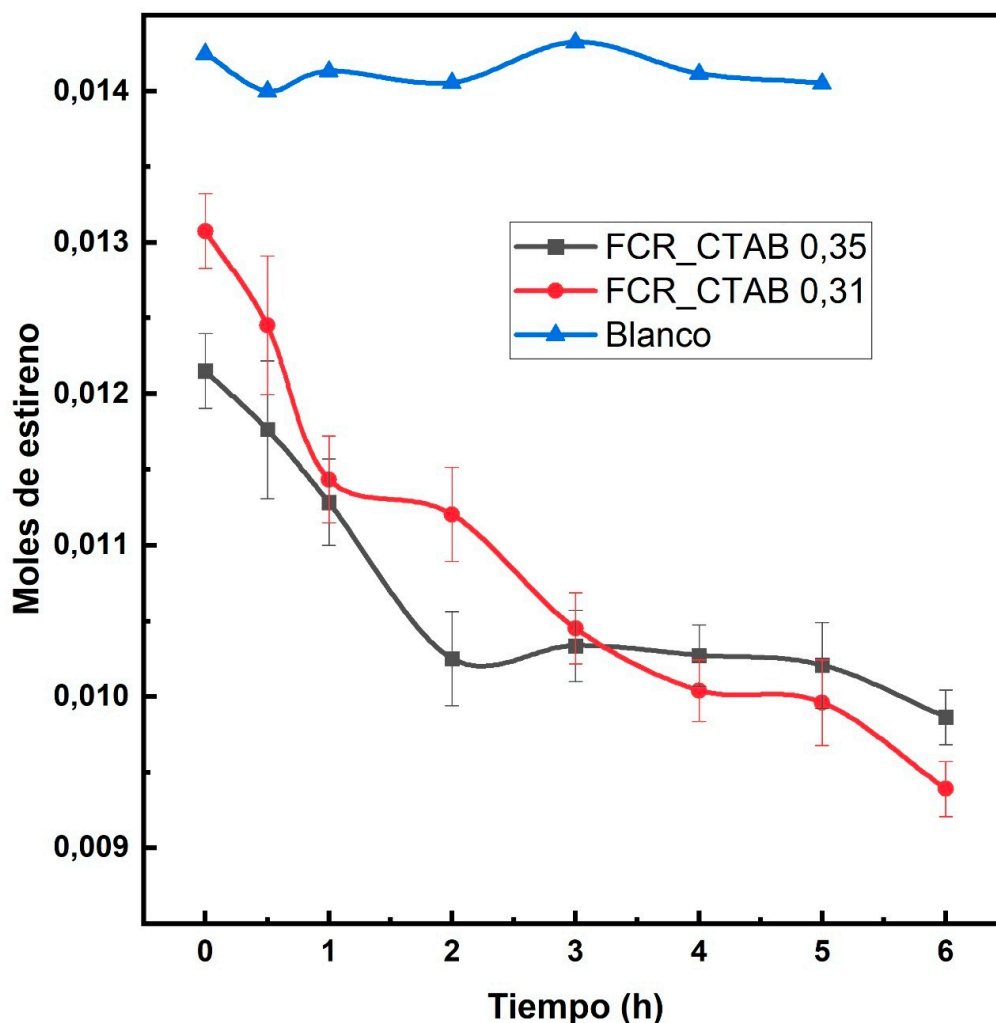


Figura 3.5 Moles de estireno en función del tiempo de los ensayos de referencia (blanco) y en presencia de los catalizadores FCR_CTAB 0,31, FCR_CTAB 0,35. Condiciones iniciales de reacción: [estireno] = 0,5 M; [H₂O₂] = 0,5 M; 150 mg de catalizador; 20 mL de reacción; 60°C; 6 horas.

Las áreas de los reportes cromatográficos de los ensayos de ambas muestras (FCR_CTAB0,31 y FCR_CTAB0,35) se encuentran en el Anexo I, y con esta información, se generaron las curvas de conversión que se presentan en la Figura 3.6. Esta figura muestra la conversión de estireno en función del tiempo de los dos catalizadores. La conversión en FCR_CTAB 0,31 alcanzó el 28%, y FCR_CTAB0,35 el 19%.

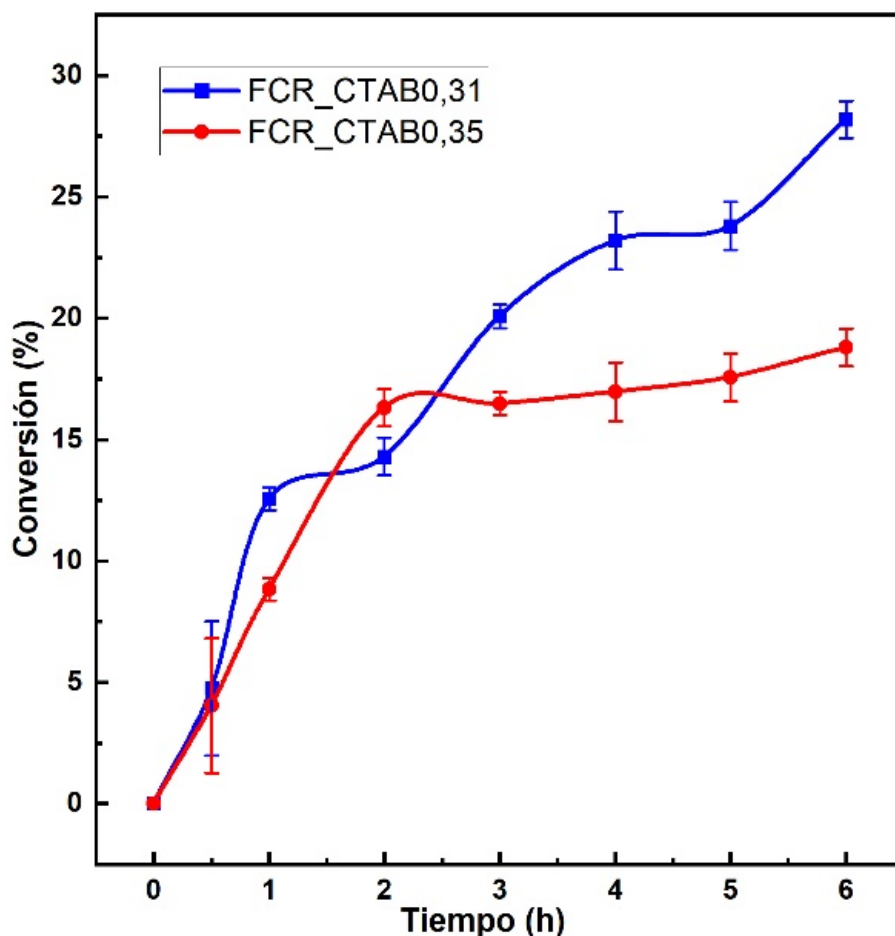


Figura 3.6 Conversión de estireno en función del tiempo al emplear los catalizadores FCR_CTAB0,31 y FCR_CTAB0,35. Condiciones iniciales de reacción: [estireno] = 0,5 M; [H₂O₂] = 0,5 M; 150 mg de catalizador; 20 mL de reacción; 60°C; 6 horas.

La Figura 3.6 muestra que se alcanzó una mayor conversión de estireno con el catalizador FCR_CTAB 0,31 en comparación con FCR_CTAB 0,35. El mejor desempeño del catalizador FCR_CTAB 0,31 puede justificarse en función de dos factores: el contenido de sitios activos de titanio y del área superficial específica.

En cuanto al contenido de Ti obtenido a partir de los resultados de ICP-OES, se encontró que el catalizador FCR_CTAB 0,31 exhibe 0,43 mmol Ti g⁻¹_{catalizador}, mientras que la muestra FCR_CTAB 0,35 contiene 0,30 mmol Ti g⁻¹_{catalizador}, esta diferencia podría explicar el mejor desempeño del primero. Por otro lado, los resultados obtenidos mediante fisisorción de nitrógeno revelaron que la muestra FCR_CTAB 0,35 posee una mayor área superficial específica en comparación con FCR_CTAB 0,31. Este resultado no justifica la mayor conversión alcanzada con el catalizador FCR_CTAB 0,31.

3.1.4 Influencia de la relación CTAB/(Ti+Si) en la actividad catalítica

Los resultados de los ensayos catalíticos revelaron que al aumentar la relación molar de CTAB durante la síntesis de catalizadores, disminuyó la actividad catalítica, puesto que se obtuvo la conversión más baja con el catalizador sintetizado con la relación molar de CTAB más alta. La muestra FCR_CTAB0,35 mostró una mayor superficie específica, lo cual está de acuerdo con la literatura y con la hipótesis de este trabajo. Sin embargo, el catalizador FCR_CTAB 0,31 que posee una menor área superficial específica reportó la mayor conversión.

Para entender con claridad la influencia de la relación molar CTAB/(Ti+Si), es necesario analizar los procesos implicados en la síntesis de la capa mesoporosa de silicalita de titanio. Las reacciones de hidrólisis y co-condensación que ocurrieron durante la síntesis de la capa mesoporosa están influenciadas por los agentes de dirección de estructura (eg. TPAOH) y por los agentes texturales (eg. surfactante). En realidad, durante la síntesis, se observó que al añadir una mayor relación molar de CTAB, la solución precursora no se homogenizó fácilmente. Esto podría indicar que, si bien la mayor relación molar favoreció la formación de área superficial específica, por otro lado, afectó negativamente las reacciones de hidrólisis y co-condensación de los precursores de silicio (TEOS) y titanio (TBOT). Esto se evidencia en el análisis del contenido de Ti, donde la muestra FCR_CTAB 0,35 muestra un menor contenido de titanio. Es decir que se logró una menor incorporación del Ti en la capa mesoporosa debido probablemente a una excesiva adición de CTAB. Por lo expuesto anteriormente, se deduce que la disminución en la actividad catalítica del catalizador sintetizado se debe al aumento en la relación molar CTAB/(Ti+Si).

3.2 Conclusiones

- Catalizadores de ferrita de cobalto recubiertos con una capa densa de sílice y una capa mesoporosa de silicalita de titanio fueron sintetizados exitosamente al emplear una combinación de métodos de síntesis como: la vía hidrotermal para la síntesis de ferritas de cobalto y como la vía sol-gel para la síntesis de las capas que cubren al catalizador.
- La formación de la capa mesoporosa se confirmó gracias a las micrografías obtenidas por MEB y a los resultados de FTIR y de fisisorción de nitrógeno,

confirmando el aumento del área superficial de los catalizadores después de formar la capa mesoporosa.

- La muestra sintetizada con la mayor relación molar de CTAB presentó una mayor área superficial específica lo que está de acuerdo con literatura y con la hipótesis de este trabajo.
- Los catalizadores sintetizados fueron activos en la oxidación de estireno. El catalizador sintetizado con la mayor relación molar de CTAB reportó un menor contenido de titanio lo que explicó la menor conversión de estireno, a pesar de tener una mayor área superficial específica.
- Un aumento excesivo de la relación molar de CTAB ($\text{CTAB}/(\text{Ti}+\text{Si})$) disminuye la actividad catalítica debido a que afecta la homogeneidad de la solución precursora y por lo tanto la incorporación de titanio en la capa mesoporosa del catalizador.

3.3 Recomendaciones

Con miras a investigaciones posteriores, resulta aconsejable examinar con mayor detalle la influencia del CTAB, abarcando un rango más amplio de relaciones molares $\text{CTAB}/(\text{Ti}+\text{Si})$. Esto se llevaría a cabo con el propósito de definir una proporción óptima de CTAB en la síntesis de este tipo de catalizadores.

Para mejorar los resultados en la síntesis de silicalita de titanio mediante el método sol-gel, se recomienda realizar ajustes tanto en la cantidad de CTAB como en la proporción del agente estructurante (TPAOH) y del precursor de titanio. Esta optimización permitirá determinar el método de síntesis más eficaz y mejorar la calidad de los catalizadores en el proceso de producción.

Este trabajo deja la posibilidad de continuar con la investigación de este tipo de catalizadores, ampliar su aplicación en un grupo más amplio olefinas y mejorar los procesos catalíticos industriales desde una perspectiva de sostenibilidad.

4 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Varma, R. (2014). Nano-catalysts with magnetic core: sustainable options for greener synthesis. *Sustainable Chemical processes*.
- Escobaro, A. (2019). Catalizadores magnéticos basados en Óxidos de Hierro: Síntesis, Propiedades y Aplicaciones . *Ciencia en Desarrollo Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicada, UNLP*.
- Enterría, M. (2013). Materiales de carbono micro-mesoporosos obtenidos mediante nanomoldeo. *Universidad de Oviedo*.
- Escamilla, P. (2015). Concentración Micelar Crítica De Bromuros De Octiltrimetilamonio Y Deciltrimetilamonio En Agua Y En Soluciones Acuosa De 1,2- Propanodiol A 298,15 K. *Universidad Nacional de Colombia*.
- Esteve, P. (1998). Oxidación selectiva de hidrocarburos sobre tamices moleculares de poro grande conteniendo titanio. *Universidad Politécnica de Valencia, Instituto de tecnología química*.
- Manangon-Perugachi, L., Smeets, V., Vivian, A., Kainthla, I., Eloy, P., Aprile, C., Gaigneaux, E. (2021). Mesoporous Methyl-Functionalized Titanosilicate Produced by Aerosol Process for the Catalytic Epoxidation of Olefins. *Catalysts*, <https://doi.org/10.3390/catal11020196>.
- Shyamal, D., Bouboudina, M., & Manoharan, C. (2020). The influence of cationic surfactant CTAB on optical, dielectric and magnetic properties of cobalt ferrite nanoparticles. *Ceramics International*.
- Senapati, K., Borgohain, C., & Phukan, P. (2011). Synthesis of highly stable CoFe₂O₄ nanoparticles and their use as magnetically separable catalyst for Knoevenagel reaction in aqueous medium. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*.
- Blanco, V. (2011). Propiedades magnéticas de nanopartículas de ferritas MFe₂O₄ (M: elemento de transición). *UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID*.
- Wróblewska, A. (2005). Liquid phase epoxidation of allylic compounds with hydrogen peroxide over titanium silicalite catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*.
- Calleja, G. (2015). Epoxidación de olefinas de bajo peso molecular. *Universidad Complutense de Madrid*.
- Soekiman, C., Miyake, K., Hayashi, Y., Zhu, Y., Ota, M., Al-Jabri, H., & Inoue, Y. (2019). Synthesis of titanium silicalite-1 (TS-1) zeolite with high content of Ti by a dry gel conversion method using amorphous TiO₂eSiO₂ composite with highly dispersed Ti species. *Materials Today Chemistry*.
- Tatsumi, T., & Wu, P. (2002). Postsynthesis, Characterization, and Catalytic Properties in Alkene Epoxidation of Hydrothermally Stable Mesoporous Ti-SBA-15. *Department of Chemistry, Tokyo Institute of Technology*.

- Jie, Z., Chunyan, F., Yun, J., Xiu, L., Wen, Z., Hao, X., & Liang, H. (2021). A preliminary study on assessing the Brunauer-Emmett-Teller analysis for disordered carbonaceous materials. *Microporous and Mesoporous Materials*.
- Flores, G. (2020). Síntesis verde de benzaldehído por oxidación de estireno mediante el catalizador Cu-MOF-74 obtenido bajo condiciones sostenibles. *Universidad Autónoma Metropolitana Azcapotzalco*.
- Yukun, S. L., Jie, L., Qiqige, H. G., Yang, L., Xiaojing, H., Baolin, Z., & Weiping, H. (2021). Co supported on interparticle porosity dominated hierarchical porous TS-1 as highly efficient heterogeneous catalyst for epoxidation of styrene. *Chemical Physics Letters*.
- Giraldo, S., Henao, L., Sanchez, M., & Montes de Correa, M. (2000). Síntesis de silicalita de titanio. *Universidad de Antioquia, Departamento de ingeniería química*.
- Morales, J. (2014). Modulación De La Mesoestructura Y Composición En Sílices Nanoparticuladas Con Porosidad Jerárquica . *Instituto de Materiales de la Universidad de Valencia*.
- Araujo, C., Ortega, Z., Ponce, S., Martínez, J., Villegas, F., & Ruiz, F. (2000). Análisis de las reacciones de hidrólisis y condensación en muestras de sílica xerogeles usando espectroscopía infrarroja. *Universidad Autónoma de San Luis de Potosí*.
- Passe-Coutrin, N., Altenor, S., Cossement, D., Jean-Marius, C., & Gaspard, S. (2008). Comparison of parameters calculated from the BET and Freundlich isotherms obtained by nitrogen adsorption on activated carbons: A new method for calculating the specific surface area. *Microporous and Mesoporous Materials*.
- Hernández, M., Rojas, F., Corona, L., Lara, V., Portillo, R., Salgado, M., & Petranoskii, V. (2005). Evaluación de la porosidad de zeolitas naturales por medio de curvas diferenciales de adsorción. *Departamento de Investigación en Zeolitas, Instituto de Ciencias de la Universidad Autónoma de Puebla*.

5 ANEXOS

ANEXO I. Reportes Cromatográficos

Tabla A1. Reporte cromatográfico ensayo de la muestra FCR_CTAB 0,31

MUESTRA	Tiempo (h)	Area dodecano (uV*sec)	Area estireno (uV*sec)
0 min sin H ₂ O ₂	0	85171	525915
0 min	0	80929	504286
30 min	0,5	82770	493030
1h00	1	97246	533042
2h00	2	94316	508891
3h00	3	80373	405502
4h00	4	84967	413512
5h00	5	90286	438128
6h00	6	84480	387509

Tabla A2. Reporte cromatográfico ensayo de la muestra FCR_CTAB 0,35

MUESTRA	Tiempo (h)	Area dodecano (uV*sec)	Area estireno (uV*sec)
0 min sin H ₂ O ₂	0	93837	528202
0 min	0	103511	588532
30 min	0,5	93954	514316
1h00	1	102515	534319
2h00	2	86715	415908
3h00	3	124668	605079
4h00	4	108804	524329
5h00	5	106155	501719
6h00	6	116901	561729

Tabla A3. Reporte cromatográfico ensayo de la muestra FCR_CTAB 0,35

MUESTRA	Tiempo (h)	Area dodecano (uV*sec)	Area estireno (uV*sec)
0 min sin H ₂ O ₂	0	103775	632797
0 min	0	108002	671903
30 min	0,5	106642	658275
1h00	1	93748	538311
2h00	2	96770	513643
3h00	3	93901	492976
4h00	4	87685	452045
5h00	5	90297	479407
6h00	6	98241	478061

ANEXO II. Imágenes del proceso de síntesis



Figura A1. Ajuste del pH en la síntesis de ferritas de cobalto.



Figura A2. Ferritas de cobalto previo a molienda en un mortero de ágata.



Figura A3. Ferritas de cobalto molidas.



Figura A4. Proceso de síntesis de la capa mesoporosa de silicalita de titanio.



Figura A5. Catalizador en navcillas luego del proceso de calcinación.