



**“CONGRESO INTERNACIONAL DE INVESTIGACIÓN E INNOVACIÓN 2014”**  
Multidisciplinario  
10 y 11 de abril de 2014, Cortazar, Guanajuato, México  
ISBN: 978-607-95635

## **SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE ÓXIDOS DE CIRCONIO MODIFICADOS CON ÁCIDO BÓRICO**

María Isabel Arregoitia Quezada

Maestra en Ciencias en Ingeniería Química

[arregoitia\\_12@yahoo.com.mx](mailto:arregoitia_12@yahoo.com.mx)

Instituto Tecnológico de Ciudad Madero  
División de Estudios de Posgrado e Investigación



“CONGRESO INTERNACIONAL DE INVESTIGACIÓN E INNOVACIÓN 2014”

Multidisciplinario

10 y 11 de abril de 2014, Cortazar, Guanajuato, México

ISBN: 978-607-95635

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE ÓXIDOS DE CIRCONIO MODIFICADOS  
CON ÁCIDO BÓRICO**

M.I. Arregoitia Quezada, R. García Alamilla, J.M. Hernández Enríquez, J.G.

Sandoval Robles, U. Páramo García, R. Silva Rodrigo

*Instituto Tecnológico de Ciudad Madero, División de Estudios de Posgrado e Investigación Juventino Rosas y Jesús Urueta S/N, Col. Los Mangos, 89440, Cd. Madero, Tam., México*

## RESUMEN

En el presente trabajo se exponen la síntesis, caracterización y evaluación catalítica de óxidos de circonio modificados con boro. La modificación del hidróxido de circonio, obtenido vía sol-gel, se realizó sumergiéndolo en una solución de ácido bórico manteniendo agitación constante durante períodos de tiempo de 1, 2 y 4 h. Los materiales fueron calcinados a 600°C y caracterizados por análisis térmicos, titulación potenciométrica con n-butilamina y descomposición de etanol. El incremento en la acidez de los óxidos modificados permitió catalizar la descomposición de etanol hacia la deshidratación, obteniéndose conversiones superiores respecto al óxido de circonio puro.

## ABSTRACT

In this work the synthesis, characterization and catalytic evaluation of zirconium oxide modified with boron is presented. The zirconium hydroxide was obtained by sol-gel method and was immersed in a solution of boric acid maintaining constant stirring for periods of 1, 2 and 4 h. The materials were calcined at 600°C and characterized by thermal analysis, potentiometric titration with n-butylamine and



## “CONGRESO INTERNACIONAL DE INVESTIGACIÓN E INNOVACIÓN 2014”

Multidisciplinario

10 y 11 de abril de 2014, Cortazar, Guanajuato, México

ISBN: 978-607-95635

ethanol decomposition. The greater acidity of the modified oxides led to the dehydration ethanol with higher conversions compared to pure zirconium oxide.

**Palabras clave:** óxido de circonio, ácido bórico, descomposición de etanol.

### I. Introducción

Los catalizadores sólidos ácidos son ampliamente utilizados en la industria petroquímica y presentan cada vez más aplicaciones en síntesis de química fina. El óxido de circonio es un material de enorme importancia en catálisis heterogénea debido a que presenta propiedades ácidas y básicas, así como también propiedades redox [1]. La adición de diferentes oxoaniones, tales como  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{WO}_4^{2-}$  y  $\text{MoO}_4^{2-}$ , puede incrementar la acidez del  $\text{ZrO}_2$  [2], siendo la modificación con iones sulfato un ejemplo conocido y extensamente estudiado [3,4]. El óxido de circonio sulfatado presenta elevada acidez, pero su principal desventaja es la rapidez a la cual se observa su desactivación debido a la formación de oligómeros, deposición de coque sobre la superficie del catalizador, la reducción del azufre y/o la pérdida de iones sulfato [5]. Un material catalítico que presenta acidez de intensidad intermedia a fuerte puede ser obtenido mediante la modificación del óxido de circonio usando ácido bórico; este catalizador se ha utilizado en diversas reacciones tales como: isomerización [6], transesterificación [7], benzoilación [8], C-metilación [9] y reordenamiento de Beckmann [10], entre otras reacciones que han permitido conocer su potencial catalítico y alta estabilidad en reacción. No obstante, el óxido de circonio modificado con boro ha sido estudiado en un grado mucho menor, comparado con su homólogo sulfatado, lo cual aún permite explorar a fondo parámetros de síntesis y evaluar su efecto sobre las propiedades fisicoquímicas de este material.



## “CONGRESO INTERNACIONAL DE INVESTIGACIÓN E INNOVACIÓN 2014”

Multidisciplinario

10 y 11 de abril de 2014, Cortazar, Guanajuato, México

ISBN: 978-607-95635

El objetivo del presente trabajo es estudiar el efecto de la variación del tiempo de impregnación con ácido bórico, a la cual es sometido el hidróxido de circonio, sobre las propiedades fisicoquímicas finales del  $B/ZrO_2$ . Además, resulta de interés evaluar la actividad catalítica del óxido de circonio modificado con boro en la deshidratación de etanol; puesto que la descomposición de alcoholes puede abrir vías alternas, a partir de una materia prima no derivada del petróleo, para la obtención de energéticos y/o compuestos de alto valor añadido para la industria [11,12].

### II. Metodología

#### Síntesis

El hidróxido de circonio [ $Zr(OH)_4$ ] se preparó vía sol-gel empleando al *n*-butóxido de circonio IV como precursor y 1-butanol como solvente. Una vez homogenizada la solución alcóxido/alcohol se realizó la hidrólisis por goteo lento usando agua destilada, manteniendo el ambiente de síntesis con agitación constante y 70°C de temperatura. El gel obtenido se añejó 72 h a temperatura ambiente y se secó a 100°C por 24 h. Para obtener los materiales modificados, el  $Zr(OH)_4$  se añadió a una solución de ácido bórico con la finalidad de introducir 3.7% en peso de boro en el óxido de circonio. La modificación se realizó mediante agitación constante en periodos de tiempo de 1, 2 y 4 horas. Los hidróxidos modificados se secaron a 100°C por 24 h. Finalmente, los materiales se calcinaron en aire a 600°C durante 3 h. Para la identificación de los catalizadores se asignó la siguiente nomenclatura: ZB1h, ZB2h y ZB4h.

#### Caracterización

Los análisis térmicos se realizaron en una balanza termogravimétrica TA Instruments STD 2960 Simultaneous DSC-TGA. Las muestras de hidróxido de



## “CONGRESO INTERNACIONAL DE INVESTIGACIÓN E INNOVACIÓN 2014”

Multidisciplinario

10 y 11 de abril de 2014, Cortazar, Guanajuato, México

ISBN: 978-607-95635

circonio puro y modificados con boro se analizaron en flujo de aire (30 ml/min) con una velocidad de calentamiento de 5°C/min en el intervalo de temperatura ambiente hasta 900°C. La técnica de titulación potenciométrica con n-butilamina se efectuó usando 100 mg de muestra utilizando un potenciómetro Chemcadet, marca Cole Parmer.

### *Actividad catalítica*

La deshidratación de etanol se llevó a cabo en una microplanta que opera a presión atmosférica y flujo continuo. El pretratamiento de las muestras se realizó durante 1 h a 400°C con un flujo de nitrógeno de 40 ml/min. La reacción se llevó a cabo en un reactor tubular de lecho fijo usando 100 mg de catalizador. Los productos se analizaron en línea acoplando a la instalación de microactividad un cromatógrafo de gases Varian 3400-FID.

## III. Resultados

### *Análisis térmicos*

Las Figuras 1 y 2 muestran los perfiles termogravimétricos (TG) y térmicos diferenciales (TD) del hidróxido de circonio puro y los hidróxidos modificados con boro bajo diferentes tiempos de impregnación. Las transformaciones ocurridas al Zr(OH)<sub>4</sub> en función de la temperatura de calentamiento arrojaron una pérdida total de peso del 26.90%. Los cambios experimentados por esta muestra están relacionados con la eliminación de agua fisisorbida y solvente ocluido en la red del polímero inorgánico [13,14], esto originó la señal endotérmica centrada a 53°C en la curva del análisis TD. La siguiente etapa de pérdida de peso se asocia a la combustión de materia orgánica residual con cambios exotérmicos localizados a 269°C y 303°C en el perfil TD [14,15]. El último pico, ubicado a 405°C en la Figura



## “CONGRESO INTERNACIONAL DE INVESTIGACIÓN E INNOVACIÓN 2014”

Multidisciplinario

10 y 11 de abril de 2014, Cortazar, Guanajuato, México

ISBN: 978-607-95635

2, corresponde a la transformación del óxido hidratado amorfo en una fase cristalina, lo cual involucra posibles etapas de eliminación de agua estructural y pérdida de grupos hidroxilo terminales [16].

En relación con los hidróxidos de circonio modificados con boro, los perfiles TG mostraron una menor pérdida total de peso comparada con su homólogo puro; esto es consecuencia de la introducción del boro en la estructura del óxido de circonio. Por otra parte, las curvas del perfil TD exhiben la misma señal inicial atribuida a la eliminación de agua y solventes; sin embargo, el pico exotérmico que corresponde a la cristalización del  $ZrO_2$  se desplaza en todas las muestras a una temperatura mayor ( $682^{\circ}C$ ). La presencia de boro preserva las partículas de óxido hidratado, incrementando su estabilidad térmica [16].

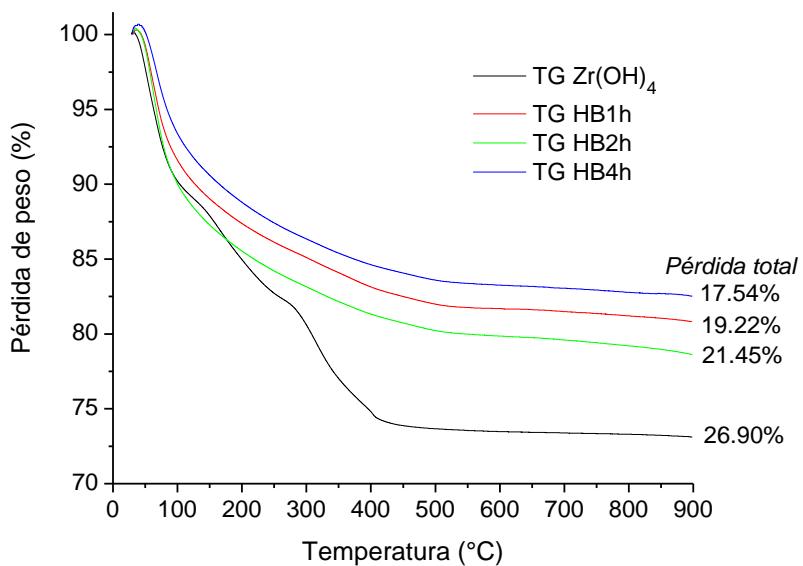


Figura 1. Perfiles termogravimétricos desarrollados por los hidróxidos de circonio (puro y modificados con boro) entre temperatura ambiente y  $900^{\circ}C$ .



“CONGRESO INTERNACIONAL DE INVESTIGACIÓN E INNOVACIÓN 2014”

Multidisciplinario

10 y 11 de abril de 2014, Cortazar, Guanajuato, México

ISBN: 978-607-95635

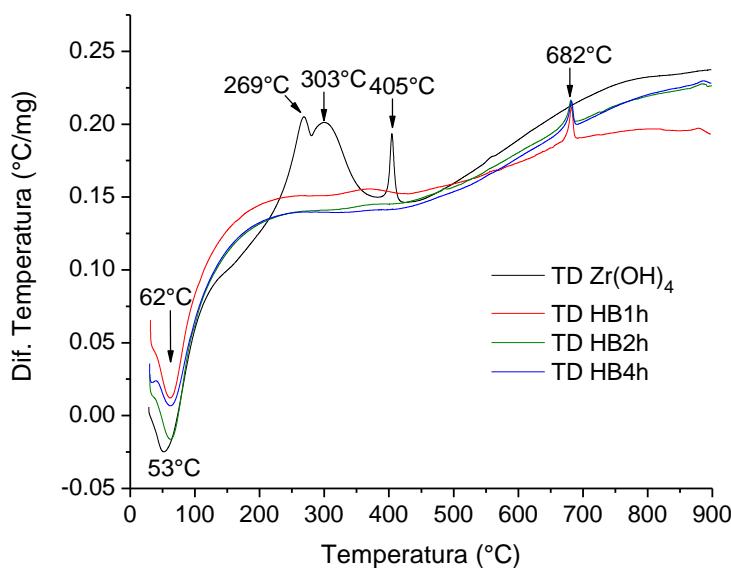


Figura 2. Perfiles térmicos diferenciales desarrollados por los hidróxidos de circonio (puro y modificados con boro) entre temperatura ambiente y 900°C.

#### *Titulación potenciométrica con n-BTA*

En la técnica de titulación potenciométrica con n-butilamina, el potencial (E) del electrodo indica la máxima fuerza de los sitios ácidos superficiales (M.F.A.). La fuerza de los sitios ácidos en el sólido se asigna de acuerdo con los siguientes rangos: E>100 mV corresponde a sitios muy fuertes, 0<E<100 mV a sitios fuertes, -100<E<0 mV a sitios débiles y E<-100 mV a sitios muy débiles [17]. En la Figura 3 se compara la máxima fuerza ácida entre los materiales preparados. La incorporación del boro incrementó la M.F.A. de los sitios ácidos de los materiales modificados con respecto al óxido de circonio puro, puesto que este último presentó sitios ácidos débiles; sin embargo, no se observó una diferencia apreciable en los valores de M.F.A. por efecto del tiempo del tratamiento de modificación, en estos materiales se generaron sitios ácidos fuertes y muy fuertes.



## “CONGRESO INTERNACIONAL DE INVESTIGACIÓN E INNOVACIÓN 2014”

Multidisciplinario

10 y 11 de abril de 2014, Cortazar, Guanajuato, México

ISBN: 978-607-95635

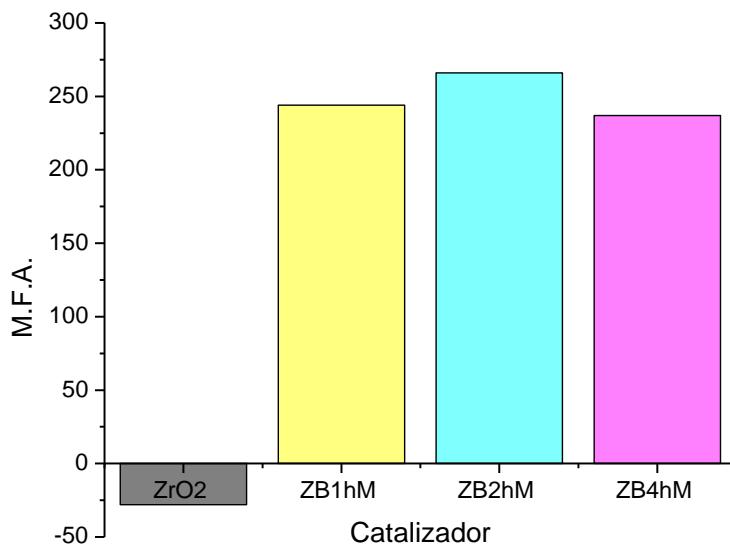


Figura 3. Comparación de la máxima fuerza ácida entre los materiales preparados.

### Actividad catalítica

En las tablas I y II se resumen los resultados obtenidos en la descomposición de etanol a diferentes temperaturas. Al respecto, se sabe que los catalizadores ácidos son selectivos hacia productos de deshidratación, etileno y dietil éter; por otro lado, los catalizadores básicos conducen a la deshidrogenación formando acetaldehído [18].

Tabla I. Conversión de etanol (%) a 90 minutos de reacción



## “CONGRESO INTERNACIONAL DE INVESTIGACIÓN E INNOVACIÓN 2014”

Multidisciplinario

10 y 11 de abril de 2014, Cortazar, Guanajuato, México

ISBN: 978-607-95635

Catalizador	Temperatura de reacción	
	300°C	350°C
ZrO <sub>2</sub>	2	10
ZB1h	63	95
ZB4h	68	100
ZB2h		100

Tabla II. Selectividades hacia etileno (dietil éter) a 90 minutos de reacción

Catalizador	Temperatura de reacción	
	300°C	350°C
ZrO <sub>2</sub>	100 (0)	100 (0)
ZB1h	28 (72)	89 (11)
ZB4h	34 (65)	88 (12)
ZB2h		95 (5)

Los valores de conversión obtenidos por el óxido de circonio puro concuerdan con los resultados mostrados por la titulación potenciométrica con n-butilamina. Debido a su baja acidez, el óxido de circonio requiere de elevadas temperaturas para efectuar la deshidratación hacia etileno; a 350°C sólo se obtiene 10% de conversión. No se observó la formación del dietel éter a ninguna temperatura de reacción cuando se uso el ZrO<sub>2</sub> puro.

Los óxidos de circonio modificados con boro presentaron un comportamiento similar en reacción, lo cual es acorde a los valores de máxima fuerza ácida y distribución de sitios ácidos que se indicaron anteriormente. El valor de la



## “CONGRESO INTERNACIONAL DE INVESTIGACIÓN E INNOVACIÓN 2014”

Multidisciplinario

10 y 11 de abril de 2014, Cortazar, Guanajuato, México

ISBN: 978-607-95635

conversión de etanol a una temperatura de reacción de 300°C se incrementó 30 veces cuando se usaron los materiales ZB1h y ZB4h respecto al óxido puro. En relación con la selectividad, en forma general se conoce que los catalizadores ácidos favorecen la formación de dietil éter a una baja temperatura de reacción, mientras que a altas temperaturas producen principalmente etileno [18]; por lo cual, cuando se usaron los catalizadores modificados con boro se observó principalmente la formación de etileno a una temperatura de reacción de 350°C, y se obtuvieron altos niveles de conversión. Por otra parte, a 300°C se obtuvo mayoritariamente el dietil éter. En ningún caso se presentó la formación de acetaldehído, lo cual confirma la naturaleza ácida de los materiales; puesto que es ampliamente aceptado que los alcoholes se descomponen vía deshidrogenación para producir aldehídos y cetonas cuando se usan catalizadores básicos [19].

### IV. Conclusiones

La introducción de boro en la estructura del óxido de circonio retrasa la cristalización del ZrO<sub>2</sub>. Además, la generación de sitios ácidos de naturaleza fuerte y muy fuerte en los óxidos modificados con boro favorece la conversión de etanol vía deshidratación obteniéndose alta selectividad hacia dietil éter y etileno en función de la temperatura de reacción.

### V. Bibliografía

- [1] Bevy L. P., New developments in catalysis research, Nova publishers, 2005, 57.
- [2] Martins R.L. y Schmal M., Appl. Catal. A, 2006, 308, 143.
- [3] Yadav G.D. y Nair J.J., Micropor. Mesopor. Mater., 1999, 33, 1.
- [4] Arata K., Matsuhashi H., Hino M., Nakamura H. Catal. Today, 2003, 81, 17.
- [5] Kim S.Y., Goodwin Jr. J.G., Galloway D., Catal. Today, 2000, 63, 21.



## "CONGRESO INTERNACIONAL DE INVESTIGACIÓN E INNOVACIÓN 2014"

Multidisciplinario

10 y 11 de abril de 2014, Cortazar, Guanajuato, México

ISBN: 978-607-95635

- [6] Cortez Lajas L.A., Hernández Enríquez J.M., Castillo Mares A., Rivera Armenta J.L., Sandoval Robles G., García Serrano L.A., García Alamilla R., Rev. Mex. Ing. Quim., 2006, 5, 321.
- [7] Madje B., Patil P., Shindalkar S., Benjamin S., Shingare M., Dongare M., Catal. Commun., 2004, 3, 353.
- [8] Patil P., Malshe K., Kumar P., Dongare M., Kemnitz E., Catal. Commun., 2002, 3, 411.
- [9] Malshe K., Patil P., Umbarkar S., Dongare M., J. Mol. Catal. A: Chem., 2004, 212, 337.
- [10] Xu B., Cheng S., Jiang S., Zhu Q., Appl. Catal. A: Gen., 1999, 188, 361.
- [11] Doğu T. y Varişli D., Turk J Chem, 2007, 31, 551.
- [12] Arregoitia Quezada M.I., García Alamilla R., Hernández Enríquez J.M., Sandoval Robles J.G., Paraguay Delgado F., Superficies y Vacío, 2013, 26, 13.
- [13] Inoue M., Sato K., Nakamura T., Inui T., Catal. Lett., 2000, 65, 79.
- [14] Hernández Enríquez J. M., García Serrano L. A., García Alamilla R., Cortez Lajas L. A., Cueto Hernández A., Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales, Superficies y Vacío, 2009, 22, 1.
- [15] Cao Y., Hu J., Hong Z., Deng J., Fan K., Catal. Lett., 2002, 81, 107.
- [16] Osiglio L., Romanelli G., Blanco M., J. Mol. Catal. A: Chem., 2010, 316, 52.
- [17] Pizzio L., Vázquez P., Cáceres C., Blanco M., Catal Lett., 2001, 77, 233.
- [18] Reta J.L., García R., Sandoval G., Rivera J.L., Hernández J.M., Montes de Oca A.J., Rev. Mex. Fís., 2009, 55, 98.
- [19] Bedia J., Rosas J.M., Márquez J., Rodríguez-Mirasol J., Cordero T., Carbon, 47, 286 (2009).