



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN
NICOLÁS DE HIDALGO**



FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

**SÍNTESIS DE NANOESTRUCTURAS (M/NTC/SiO₂) CATALÍTICAS PARA LA
OXIDACIÓN DE CO**

**TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE LICENCIATURA EN INGENIERÍA
QUÍMICA**

PRESENTA:

SERGIO RAMÍREZ SOLÍS

ASESOR DE TESIS:

JAVIER LARA ROMERO

CO-ASESORES DE TESIS:

GABRIEL ALONSO NUÑEZ

VITALII PETRANOVSKII

Morelia Mich. Octubre del 2009.

AGRADECIMIENTOS

A mi asesor el Dr. Javier Lara Romero y al comité evaluador: Dra. María Ilya Espítia Cabrera y M.C. Gabriel Martínez Herrera.

Al Dr. Gabriel Alonso Núñez, por permitirme con él, realizar el proyecto de Tesis, transmitirme sus conocimientos para el desarrollo de la misma y por brindarme su amistad.

A los proyectos Impulsa 01, PAPIME PE104005 y PE100409, así como al proyecto PAPIIT-UNAM IN102509-3.

Al personal técnico de CNyN que día con día nos proporcionan su ayuda para el desarrollo de nuestros proyectos de investigación: Francisco Ruiz Medina, G. Vilchis, Eloísa Aparicio, Eric Flores Aquino y Israel Gradilla.

A mis padres, por su enorme esfuerzo realizado para que pudiera concluir mis estudios, así como, por el gran apoyo moral dedicado a todos aquellos momentos arduos de mi vida.

A mis hermanos, por la paciencia que me tuvieron y por los tragos amargos que les hice pasar.

A mi padrino Francisco y mi abuelita Consuelo, por la orientación que me brindaron, la ayuda incondicional y sobre todo por las épocas maravillosas que pasamos juntos, “En donde quiera que se encuentren, siempre estará en mi mente”.

Al Dr. Vitalii Petranovskii por sus grandes aportes y comentarios que fueron sumamente valiosos para el desarrollo de esta tesis.

A mis amigos de Ensenada: Alfredo, Luis, Carlos, Rosario y Roberto. A Zaira por haberme permitido compartir a su lado los momentos más felices de mi vida.

Al CNyN-UNAM por haberme permitido desarrollar en su totalidad el proyecto en sus instalaciones, así como, por proporcionarme el recurso financiero para la misma causa.

Por último, a todos los que contribuyeron económicamente y que no menciono, a todos ellos, gracias por todo!.

**Todos los caminos a recorrer en la vida
son satisfactorios, a pesar de las complicaciones que
presenta cada uno para permitirnos caminar sobre ellos.**

INDICE	Página
Lista de figuras	i
Lista de tablas	iv
Resumen	v
Abstract	vi
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Justificación.	4
1.2 Objetivo.	5
1.2.1 Objetivos específicos.	5
1.3 Hipótesis.	6
2. MARCO TEÓRICO	7
2.1 Nanotecnología.	7
2.2 Catálisis.	8
2.2.1 Generalidades sobre catálisis.	8
2.2.2 Catálisis ambiental.	12
2.3 Nanoestructuras.	13
2.4 Nanotubos de carbono (NTC's).	14
2.4.1 Aplicaciones de los nanotubos de carbono	15
2.5 Surfactantes.	15
2.6 Zeolita MCM-41.	16

3. METODOLOGÍA	19
3.1 Síntesis del soporte catalítico.	20
3.1.1 Preparación de materiales a partir del método sol-gel.	20
3.1.2 Método sol-gel.	20
3.2 Metodología para la síntesis del soporte catalítico.	22
3.2.1 Liofobicidad del TEOS en NH_4OH.	23
3.2.2 Tratamiento térmico (T.T.).	25
3.3 Método de impregnación.	27
3.3.1 Impregnación de las nanopartículas (NP's) metálicas de Pt.	27
3.3.2 Calcinación de compuestos inorgánicos mediante tratamiento térmico.	29
3.4 Técnicas de caracterización.	31
3.4.1 Medida del área superficial BET.	33
3.4.2 Microscopía electrónica de barrido (MEB).	35
3.4.2.1 Preparación de muestras para MEB.	37
3.4.2.2 Carga electroestática en las Muestras Sintetizadas.	38
3.4.3 Análisis químico por espectroscopia de dispersión de energía (EDS).	39
3.4.4 Microscopía electrónica de transmisión (MET).	39
3.4.5 Difracción de rayos-X (DRX).	43

4. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADO	45
4.1 Resultados.	45
4.1.1 Síntesis.	45
4.1.2 Área Superficial por Método BET”.	46
4.1.3 MEB.	50
4.1.4 Medición del tamaño de partícula.	53
4.1.5 Difracción de rayos-X (DRX).	54
4.1.5.1 Análisis de los soportes catalíticos por DRX.	54
4.1.5.2 Análisis de los catalizadores por DRX.	56
4.1.6 Microscopía electrónica de transmisión (MET).	58
4.1.7 Pruebas de actividad catalítica.	60
4.2 Discusión.	63
5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	66
5.1 Conclusiones.	66
5.2 Recomendaciones.	68
5.3 Referencias.	69
5.4 Anexo.	73

LISTA DE FIGURAS

Fig.	Descripción	Página
1	Crecimiento axial del SiO ₂ sobre el NTC.	6
2	Alcances de la nanotecnología.	7
3	Etapas del proceso catalítico.	11
4	Efecto de un catalizador en una reacción química.	11
5	Forma en la que puede enrollarse un NTC.	14
6	Rompimiento de tensión superficial de los surfactantes.	16
7	Posible mecanismo de formación de la MCM-41	18
8	Esquema metodológico para el desarrollo del trabajo	19
9	Método sol-gel utilizando un surfactante como agente promotor de homogeneidad interfacial.	21
10	Estructura de los surfactantes.	22
11	Liofobicidad generada entre el TEOS e NH ₄ OH.	23
12	Proceso de síntesis.	24
13	Coloración de la solución final y formación del gel.	24
14	Proceso de obtención de un sólido a partir del método sol-gel.	25
15	Tratamiento térmico para los materiales nanoestructurados.	26
16	Método sol-gel para la síntesis de las nanoestructuras.	26
17	Esquema del proceso de impregnación de las NP's al material sintetizado.	28
18	Muestras impregnadas con nanopartículas de Pt.	29
19	Proceso de calcinación de la materia inorgánica de la muestra.	30
20	Interacción de los electrones con la materia.	32

21	Escala de visión de objetos.	32
22	Degasificador para pretratamiento térmico FlowPrep 060.	33
23	Esquema del funcionamiento del equipo de medición de área superficial por método BET.	34
24	Equipo analizador de área superficial Gemini 2360.	35
25	Imagen de las partes que componen al MEB.	36
26	MEB utilizado para análisis de los catalizadores.	37
27	Muestras introducidas a la cámara de vacío del MEB.	37
28	Cámara de evaporación por efecto Joule. Recubrimiento con oro sobre el material que se encuentra en el porta-muestras.	38
29	Esquema del EDS acoplado al MEB.	39
30	Microscopio electrónico de transmisión.	40
31	Distribución de los lentes del MET.	41
32	MET “Centro de Nanociencias y Nanotecnología”.	42
33	Fenómeno de difracción.	43
34	Difractometro Philips Xpert. Analizador de morfología del material.	44
35	Aspecto y coloración de los materiales sintetizados utilizando surfactantes.	45
36	Textura de los materiales sintetizados una vez calcinado.	45
37	Muestra tendencia creciente del área superficial la calcinación de los NTC's para las muestras SiO ₂ /NTC y SiO ₂ sintetizados con los diversos surfactantes.	48
38	Efecto de la impregnación de las NP's.	49
39	Micrografías MEB del SiO ₂ /NTC antes de calcinación del NTC.	50
40	Micrografías MEB del SiO ₂ ya calcinados los NTC's.	51

41	Micrografías MEB del SiO ₂ /Pt con NTC's y sin NTC's, sintetizados a partir de CETAB y tetrapentilamonio bromuro.	52
42	Distribución del tamaño de partícula en el soporte catalítico.	53
43	Patrones de difracción característicos para los materiales sintetizados.	55
44	Patrones de difracción que muestra los picos característicos del platino, en ángulos 2θ definidos.	56
45	Patrón de difracción del platino obtenido de datos experimentales reportados en tablas cristalográficas.	57
46	Estructura cúbica centrada en las caras, característica del Platino.	58
47	Las micrografías presentan NTC's recubiertos axialmente por sílice ordenada tipo MCM-41.	59
48	Forma semiesférica del SiO ₂ provista por el surfactante "Tetrapentil" y Micrografía de HRMET que determina la conducta de crecimiento de la sílice sobre la pared superficial del NTC.	60
49	Reactor de flujo continuo para pruebas de actividad catalítica.	61
50	Gráficas de % de conversión Vs. temperatura para muestras MCM-41 en la reacción CO → CO ₂ .	62

LISTA DE TABLAS

Tabla	Descripción	Página
1	Comparación de propiedades referentes a cat. homogénea y heterogénea.	9
2	Proporciones de los surfactantes obtenidos a partir de la estequiometría de la reacción para formar SiO_2 .	22
3	Materiales sintetizados y productos obtenidos.	30
4	Clasificación de las muestras sintetizadas después de la impregnación de NP's de Pt.	31
5	Área superficial obtenida por método BET para los soportes de SiO_2/NTC y SiO_2 sintetizados por los surfactantes empleados.	46
6	Áreas obtenidas después de la impregnación de NP's de Pt.	49
7	Relación de flujos de alimentación al reactor.	61

SÍNTESIS DE NANOESTRUCTURAS CATALÍTICAS (M/NTC/SiO₂) PARA LA OXIDACIÓN DE CO

Resumen

En este trabajo de investigación se presenta la síntesis de nanoestructuras ordenadas Metal/Nanotubos de carbono/SiO₂ (M/NTC/SiO₂, donde, M=Pt) con propiedades catalíticas utilizando surfactantes de tetraalquilamonio-bromuro y cetil trimetilamonio bromuro (CETAB), como agentes directores de las estructuras porosas híbridas a partir del método sol-gel.

El método sol-gel consiste en la incorporación de nanotubos de carbono (NTC's) al 0.33% en peso con respecto al soporte de SiO₂ preparado utilizando tetraetil ortosilicato (TEOS) como agente promotor. El material obtenido se somete a un proceso de calcinación para eliminar los NTC's y generar así la estructura porosa de SiO₂.

Posteriormente, por el método de impregnación, se adiciona (NH₄)₂PtCl₆ a las estructuras de SiO₂ sintetizadas a un 30% en peso de Pt con respecto al SiO₂. Estos materiales son sometidos a un tratamiento térmico para eliminar la parte inorgánica, cloro y amonio.

Los catalizadores obtenidos son caracterizados por difracción de rayos-X (DRX), microscopía electrónica de barrido y de transmisión (MEB, MET) y por el método BET para determinar su área superficial.

Finalmente, los catalizadores son evaluados en la reacción de oxidación de $CO \rightarrow CO_2$ para determinar su actividad catalítica.

SYNTHESIS OF CATALYTIC NANOSTRUCTURES (M/NTC/SiO₂) FOR CO'S OXIDATION

Abstract

In this research work, the synthesis of M/NTC/SiO₂ ordered nanostructures (where, M=Pt) with catalytic properties, using surfactants of tetraalkylammonium bromide and Cetyl trimethylammonium bromide (CETAB) as the porous directing agents of the porous hybrid structure by the sol-gel method is presented.

The sol-gel method consists in the incorporation of carbon nanotubes (CNT's) at 0.33% by weight with respect to the SiO₂ support synthesized using tetraethyl orthosilicate (TEOS) as the promoting agent. The obtained materials are treated with a calcinations process in order to eliminate the CNTs, thus generating the porous structure of SiO₂.

This is followed by the incorporation of Pt nanoparticles by an impregnation method adding (NH₄)₂PtCl₆ to the porous SiO₂ at 30% by weight with respect to the SiO₂ and treated thermally in order to eliminate the inorganic part, chlorine and ammonium.

The synthesized catalysts are characterized by means of X-ray diffraction (XRD), scanning and transmission electron microscopy (SEM, TEM) and BET method for determining their surface area.

Finally, the catalysts are tested in the oxidation reaction of $CO \rightarrow CO_2$ in order to determine their catalytic activity.

1. INTRODUCCIÓN

Los problemas ambientales que en la actualidad existen son consecuencia de los actos humanos, entre los que podemos destacar la tala inmoderada, el uso de sustancias químicas nocivas para la flora y fauna, el uso de combustibles fósiles, etc. Este último punto, como es sabido, es uno de los principales promotores de la contaminación ambiental y causante de enormes conflictos atmosféricos, como el calentamiento global y que tiene como consecuencia el aumento de la temperatura de la Tierra y la acumulación de gases invernadero (dióxido de carbono, metano, óxido nitroso y clorofluorocarbonos). Entre las consecuencias más relevantes que podemos mencionar acerca del calentamiento global tenemos la fusión de los casquetes polares, lo cual genera el incremento del nivel de los mares, cambio en el clima regional y global, alteración en la vegetación natural, etc.

Existe una amplia variedad de formas de remediar estos problemas ambientales. Una de ellas es la generación de nuevos catalizadores que permitan una conversión más eficiente y selectiva de los combustibles fósiles y reducir así la emisión de los agentes contaminantes. Es importante mencionar que uno de los gases de mayor interés para su estudio es el CO, debido a los efectos que causa, tales como, cambios funcionales cardíacos y pulmonares, etc.

Lo anterior nos lleva a enfocar esfuerzos en el desarrollo de nuevos materiales que permitan convertir, mediante una reacción química, al monóxido de carbono en un gas menos agresivo para la atmosfera como lo es el dióxido de carbono.

La nanotecnología es un tema de actualidad que encontrando ámbitos de desarrollo involucra varias ramas de la ciencia, como en la catálisis ambiental y que es el tema de este estudio. Aun cuando es difícil definirla, puede decirse que consiste en el diseño, fabricación y aplicación de nanoestructuras o nanomateriales que son del rango de 1 a 100 nanómetros de tamaño ($1\text{nm} = 10^{-9}\text{m}$). El conocimiento de las propiedades y fenómenos físicos con

respecto a las dimensiones de los materiales nanométricos ha generado una gran cantidad de estudios para explorar su uso en una gran variedad de aplicaciones. En el ámbito de la catálisis, cada vez es más común encontrar estudios que involucren el uso de nanopartículas y sistemas nanoestructurados.

Durante los últimos años se han propuesto nuevos materiales con propiedades únicas debido a sus dimensiones nanométricas como lo son las nanoestructuras. El estudio de estos sistemas ha ocupado una atención especial tanto en la ciencia básica como en la aplicada. Se ha comprobado que las propiedades físico-químicas de estos sistemas suelen ser diferentes a las de su estado macroscópico volumétrico. Una de las razones de ello es que poseen un número reducido de átomos por lo que un alto porcentaje de los mismos forman parte de la superficie, generando de esta manera una mayor probabilidad de contacto y mayor conversión para una reacción de interés.

Otro de los materiales con propiedades especiales y con gran auge científico son los nanotubos de carbono (NTC's), los cuales forman parte de este trabajo de investigación. Sin duda alguna, han tenido enormes aplicaciones, como es en el área de catálisis debido a sus propiedades como, alta conductividad térmica, flexibilidad, dureza, etc.

Para el desarrollo de nuevos catalizadores ambientales con propiedades ideales, esta tesis propone la síntesis de materiales nanoestructurados que posean NTC's en su estructura y que pueden ser usados como promotores de materiales con porosidades altas. Sin embargo, es sabido que debido a las propiedades liofóbicas de los NTC's es difícil incorporarlos a sistemas liofílicos. Por tal razón es necesario utilizar compuestos que en su estructura posean estas dos características como es el caso de los surfactantes y que se definen como agentes tensoactivos que cuentan con las características antes mencionadas permitiendo así una afinidad entre sistemas inmiscibles.

Existe una gran variedad de estos compuestos tensoactivos de acuerdo a los grupos iónicos o no iónicos con que cuenten. La selección de los surfactantes para este trabajo fue hecha de acuerdo a sus propiedades físico-químicas para generar áreas superficiales alta. Para tal efecto se eligieron el cetiltrimetilamonio bromuro (CETAB), y los tetraalquilamonio bromuros (Tetra[pentil⁻, hexil⁻, heptil⁻, octil⁻]amonio bromuro).

Para la síntesis de los soportes catalíticos se utilizó el método sol-gel, el cual es ampliamente usado para la obtención de nanoestructuras a base de SiO_2 y consiste en la preparación de un sol, la gelación del mismo y la remoción del solvente para formar el sólido de interés.

Una vez sintetizados los soportes catalíticos se procedió a eliminar los NTC's, generando de esta manera nanoestructuras altamente porosas y que poseen una área superficial alta disponible para alojar nanopartículas metálicas y que permitan mejorar la actividad catalítica de los materiales sintetizados.

Finalmente, se realizó la impregnación de las nanopartículas metálicas de Pt utilizando el método de impregnación a partir de $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ como precursor. Una vez incorporado el Pt al soporte de SiO_2 se realizó un tratamiento térmico con la finalidad de reducir los componentes inorgánicos del precursor, dejando impregnadas solo las nanopartículas de Pt.

1.1 Justificación

El área de la catálisis, a través de los años, ha generado que la comunidad científica ponga empeño en su estudio, motivado principalmente a resolver problemas ambientales. Aun cuando se han logrado importantes avances científicos y tecnológicos, los problemas ambientales persisten. Esta tesis es una contribución a la búsqueda de soluciones a tales problemas ambientales que hoy en día vivimos.

El trabajo de investigación que se presenta en esta tesis tiene la finalidad de aportar nuevos conocimientos en la síntesis y caracterización de nuevos materiales que pueden ser aplicados como catalizadores para disminuir las emisiones de CO a la atmosfera. Es sabido que si oxidamos el CO, formaremos un compuesto menos nocivo para el ser humano como el CO₂ y esta reacción que se lleva a cabo para la transformación del mismo, depende fuertemente de los catalizadores seleccionados.

1.2 Objetivo

Sintetizar y caracterizar nuevos catalizadores ambientales y probarlos en la reacción catalítica de oxidación de $CO \rightarrow CO_2$, a partir de las nanoestructuras Pt/NTC/SiO₂ obtenidas por el método sol-gel e incorporando el Pt por método de impregnación.

1.2.1 Objetivos específicos

-  Sintetizar estructuras ordenadas utilizando cetiltrimetilamonio bromuro (CETAB) y tetraalquilamonio bromuros (Tetra[pentil⁻, hexil⁻, heptil⁻, octil⁻] amonio bromuro) como surfactantes por el método sol-gel.
-  Evaluar la influencia que tiene el tratamiento térmico en el valor de área superficial durante la síntesis de los soportes catalíticos. El tratamiento térmico se realiza en flujo de oxígeno y a 650 °C.
-  Sintetizar y caracterizar los catalizadores incorporando nanopartículas metálicas de Pt los soportes catalíticos preparados.
-  Evaluar la actividad catalítica de los catalizadores sintetizados en la reacción de oxidación de $CO \rightarrow CO_2$.

1.3 Hipótesis

El uso de métodos convencionales para la síntesis de materiales nanoestructurados Pt/NTC/SiO₂, tales como sol-gel e impregnación, permiten acoplar a los sistemas catalíticos ya mencionados, características atractivas como alta área superficial, ordenamiento estructural tipo bimodal, alta dispersión de nanopartículas de Pt y selectividad haciendo de ellos buenos catalizadores para la reacción de oxidación de CO a CO₂.

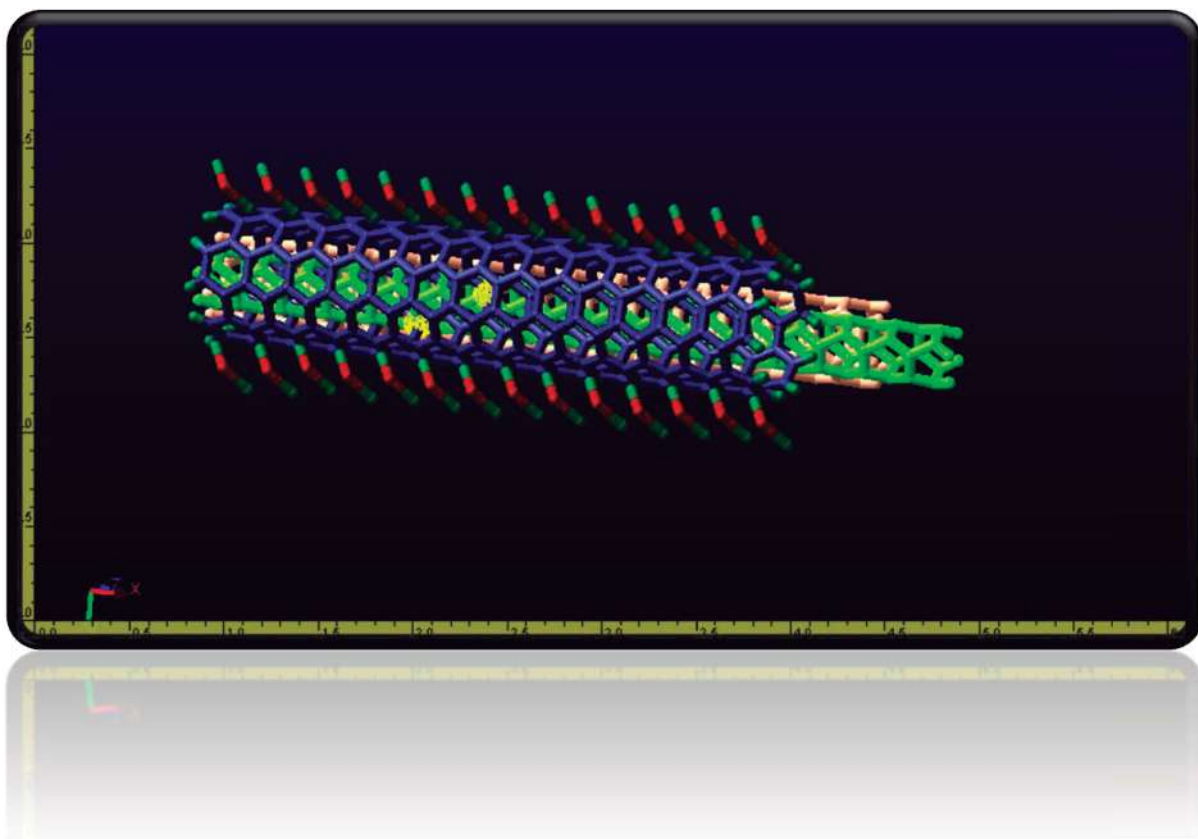


Fig. 1. Crecimiento axial del SiO₂ sobre el NTC.

2. MARCO TEÓRICO

2.1 Nanotecnología

La nanotecnología tiene sus orígenes en los años 50's. Richard Feynman fue el primero en proponer un nuevo campo de estudio para la tecnología a escala atómica y molecular, la cual años después, fue considerada como ciencia y denominándola "Nanotecnología" [1].

Es un campo de las ciencias aplicadas dedicada al control y manipulación de la materia a una escala menor que un micrómetro, es decir, a nivel de átomos y moléculas (nanomateriales). Lo más habitual es que tal manipulación se produzca en un intervalo de situado entre uno y cien nanómetros.

La nanotecnología promete soluciones vanguardistas y más eficientes para los problemas ambientales, así como, para muchos otros enfrentados día con día por la sociedad, tales como la economía, la medicina, procesos productivos basados en energía barata, no contaminante y con una alta productividad agrícola e industrial, medios informáticos y de comunicación más rápidos y accesibles, eficaces sistemas para administrar y mejorar medicamentos, revolucionarios métodos para almacenar energía o para potabilizar el agua, etc. [2].

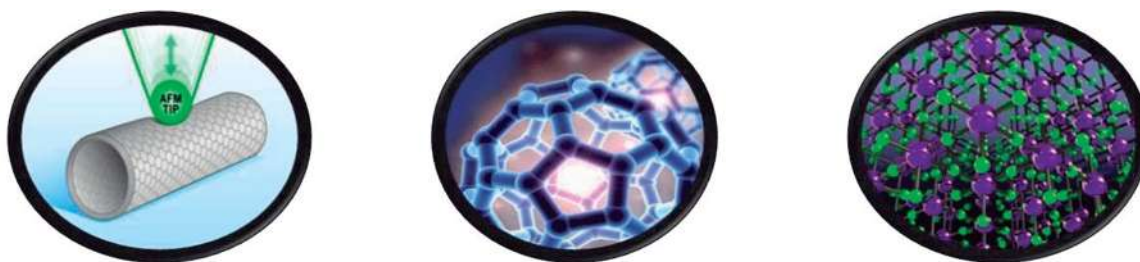


Fig. 2. Alcances de la nanotecnología.

2.2 Catálisis

2.2.1 Generalidades sobre catálisis

Un catalizador juega un papel muy importante en las reacciones químicas, como es el garantizar que estas sucedan, partiendo de que en condiciones normales no se llevarían a cabo, permitiendo así su aplicación en diversos campos industriales y aportando una factibilidad económica para los diferentes procesos químicos, dado que existe una mayor conversión de los reactivos debido a la selectividad que los catalizadores generan al ser aplicados [3].

La catálisis, puede definirse como un fenómeno en el cual una cantidad determinada de catalizador, acelera la velocidad de una reacción química *in-situ* tomando parte de la misma, evitando un consumo y sin formar parte de los productos.

Los procesos catalíticos se clasifican en homogéneos y heterogéneos, basándose en la fase en la que se encuentren los reactantes y el catalizador [4].

En la catálisis homogénea, todos los reactantes y catalizadores se encuentran en una misma fase. Este tipo de reacciones generalmente se presenta en fase líquida o gaseosa [5].

En la catálisis heterogénea, el catalizador se encuentra en fase diversa, usualmente es un sólido ya sea cristalino o amorfo, no obstante, los reactantes y productos se encuentran en estado sólido, gas o líquido. El catalizador es inmisible en los sistemas químicos en donde se lleva a cabo la transformación [7].

Los sistemas catalíticos más comunes y usados industrialmente, son los de tipo heterogéneo, este efecto de heterogeneidad sobre la superficie de los

catalizadores es concebida por varias razones tales como: adsorción, envenenamiento, etc. La heterogeneidad produce que la reacción se lleve a cabo en lugares específicos los cuales son llamados *sitios activos* [8].

	Cat. homogénea	Cat. heterogénea
Condiciones de reacción	Suaves	Severas
Separación de productos y cat.	Difícil	Fácil
Recuperación del catalizador	Caro	No requiere
Estabilidad térmica del catalizador	Baja	Alta
Tiempo de vida del catalizador	Variable	Alta
Actividad	Alta	Variable
Selectividad	Alta	Media-Baja
Sensibilidad al envenenamiento	Baja	Alta
Determinación del mecanismo	Frecuente	Muy Difícil
Problemas de difusión	Bajo	Importante

Tabla1. Comparación de propiedades referentes a cat. homogénea y heterogénea.

Comúnmente los catalizadores presentan una peculiaridad al ser empleados en un determinado sistema, consistiendo en que el material a utilizar esta en proporción baja con respecto al volumen de reactivos a emplear, esta propiedad tiene que ver directamente con la conversión de reactivos a productos existente. Teóricamente el catalizador empleado no es consumido, sin embargo, puede ser recuperado una vez terminado el proceso de reacción, esto no ocurre realmente, ya que existe un nivel de pérdida. Otro problema cotidiano que los catalizadores presentan es el fenómeno de envenenamiento; los materiales utilizados en la industria presentan un cierto grado de impurezas, de las cuales emanan reacciones secundarias, estas afectan a los materiales irreversiblemente causando su inutilidad.

Los catalizadores sólidos están clasificados de acuerdo a los tipos de sólidos existentes, tal es el caso de los conductores, semiconductores, óxidos y sulfuros, aislantes y ácidos. A partir de esta clasificación, se determinan las reacciones

afines a sus propiedades de cada sólido, estableciendo de esta manera su aplicación.

El SiO_2 forma parte del grupo de óxidos, se caracterizan por qué interaccionan fácilmente con el agua y son buenos catalizadores para deshidratación, además de ser aplicados ampliamente como soportes de otros catalizadores.

La mayoría de los procesos químicos utilizan catalizadores de tipo sólido, por lo que cuentan con propiedades en común, definiéndose como: fase activa, un soporte y un promotor de actividad.

La *actividad catalítica* de un material es propiciada por una *fase activa o fase química*, la cual, generalmente requiere ser soportada en un sistema, esto le propiciara una estabilidad, mejoramiento de sus propiedades mecánicas y una dispersión [8]. Los *soportes* permiten acoplar la fase química y aumentar el área activa, permitiendo una optimización de las propiedades catalíticas. Los soportes son generalmente carbón, zeolitas, alúmina y óxidos, presentando a su vez amorfismo o cristalinidad.

El *promotor* es un compuesto que incorporándolo a la fase activa promueve un mejoramiento en las funciones del catalizador, tales como, actividad, selectividad, costo y regenerabilidad (para catalizadores heterogéneos).

El proceso catalítico consta de una serie de etapas, las cuales son presentadas en la Fig. 3. comenzando por la adsorción de un gas sobre la superficie de material, posteriormente se da la difusión del mismo, reaccionando y convirtiéndose en productos deseados para que finalmente se desorban de la superficie, todo ello, con ayuda de un precursor o promotor catalítico.

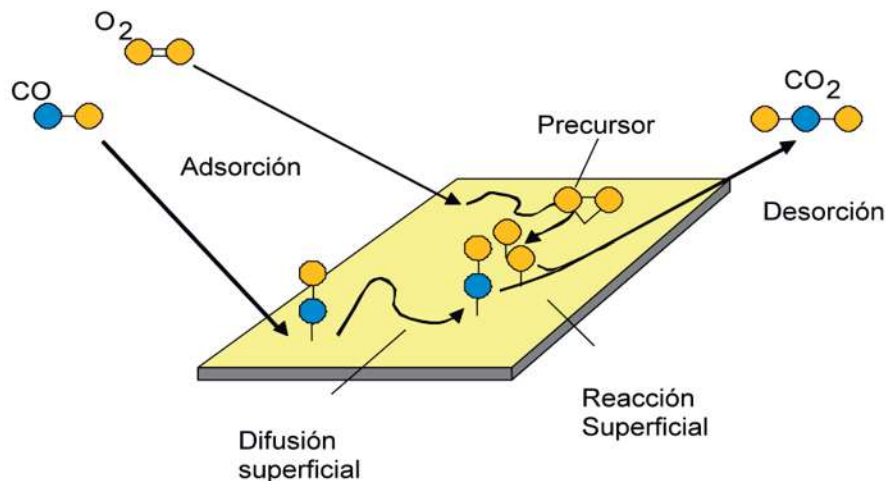


Fig. 3. Etapas del proceso catalítico.

El proceso catalítico también está influenciado por factores adicionales, como son la velocidad de reacción, la cual a su vez, se ve modificada por efectos de la concentración de los reactivos, productos y otras especies presentes en el sistema, así como, por la temperatura, la presencia de solvente y el catalizador utilizado. Todo ello hace relevante estudiar el comportamiento y propiedades de los catalizadores [9].

Para sustentar la importancia que tiene un catalizador en una reacción química, nos basaremos en un diagrama termodinámico de energía vs. transcurso o progreso de la reacción.

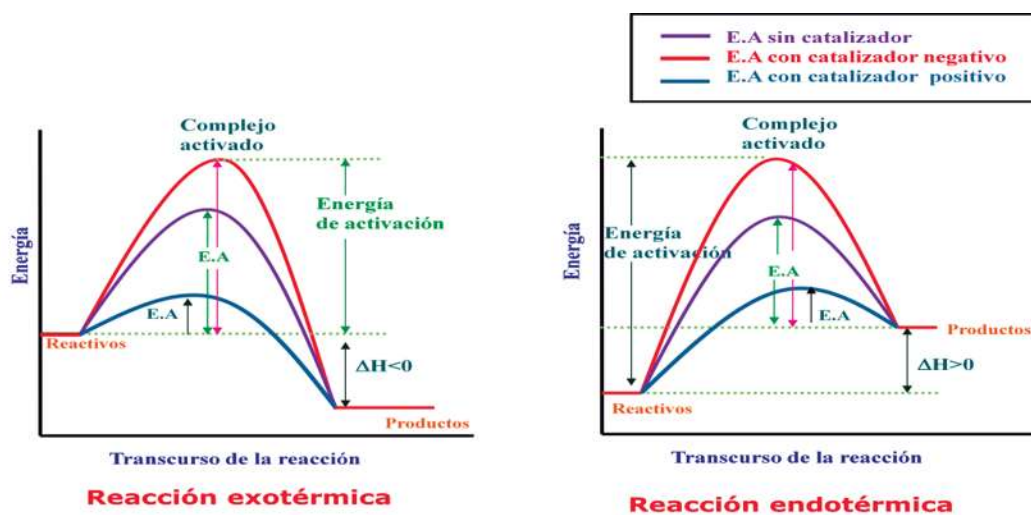


Fig. 4. Efecto de un catalizador en una reacción química.

En la *Fig. 4*, se observa el efecto que propicia el utilizar un catalizador en una reacción química. Muestra de ello es la disminución de la energía de activación (E.A.) requerida para comenzar una reacción, de tal forma, que se alcanza con menor energía el punto cúspide de la curva denominado *complejo activado* [10]. Definamos al complejo activado como el momento en el que existe el mayor número de colisiones posibles entre moléculas de reactivos, propiciados por una determinada cantidad de energía [11].

2.2.2 Catálisis ambiental

Una de las ramas de la catálisis es la que lleva por nombre catálisis ambiental, en ella es en donde se estudian formas de remediar los problemas ambientales. Que en el resultado de nuestra sociedad industrial son múltiples [12].

La reducción catalítica de NO_x y CO , son aplicaciones que bastamente se desarrollan en el campo antes mencionado, para fines de preservación del medio ambiente [13]. Ello involucra la creación de nuevos materiales (catalizadores), los cuales tienen la finalidad de reducir las emisiones de gases y productos contaminantes a la atmósfera. Esta rama científica busca también que al aplicar los materiales sintetizados a determinados sistemas puedan llevarse a cabo las reacciones de combustión a condiciones favorables termodinámicamente hablando, como es el caso de lograr llevar a cabo una reacción a temperaturas moderadas, lo cual sería óptimo [14].

Dentro de los sistemas en donde la catálisis ambiental ha tenido un gran desarrollo científico, son los convertidores catalíticos de los automóviles, en ellos se aplican los catalizadores con propiedades nanoestructurales (nanoestructuras) para la reducción de los compuestos alimentados a estos sistemas de conversión, así como, para el incremento en la eficiencia de la reacción de combustión. Los materiales a emplear para este fin son muy variados, entre ellos podemos encontrar: óxido de silicio, óxido de zirconio, etc., todos ellos han dado resultados

interesantes en cuanto a su aplicación se refiere, no obstante, se ha comprobado que estos materiales como tal, no poseen buenas propiedades catalíticas, por lo que se ha implementado acoplarles o impregnarles nanopartículas metálicas que incrementen esta actividad catalítica ya que de ello dependerá la eficiencia del convertidor.

2.3 Nanoestructuras

Las nanoestructuras pueden definirse como una estructura con un tamaño intermedio entre las estructuras moleculares y microscópicas las cuales se encuentran situadas entre un intervalo de 1 a 100 nm y suelen caracterizarse en función de su dimensionalidad. Las nanopartículas son consideradas cero-dimensionales, a nanohilos y fibras se las considera uní-dimensionales y en algunos casos también se designan así a los nanotubos y nanobarras. Aunque esta definición es arbitraria da una idea de la simetría de estas estructuras, en ellas el diámetro es de unos pocos cientos de nanómetros y su largo es de varios micrones.

Muchas técnicas han sido desarrolladas para la síntesis y formación de nanoestructuras uní-dimensionales; tales como: crecimiento espontáneo, síntesis basadas en el uso de moldes, electrospinning, litografía, sol-gel, etc. Este último fue el de importancia para el desarrollo de este proyecto [15].

Aguilar y colaboradores han reportado sintetizar soportes catalíticos a partir de nanoestructuras de tipo MCM-41 usando como precursor de las mismas CETAB (surfactante), y ensamblando en la mismas NTC's, todo ello empleando el método sol-gel para su síntesis, de tal manera que este tipo de nanoestructuras sintetizadas, alcanzara alta área superficial, permitiendo así obtener un mayor espacio disponible para la impregnación de las nanopartículas metálicas [16].

2.4 Nanotubos de carbono (NTC's)

En 1991, un par de años después del descubrimiento de los fullerenos por Harold Kroto, de la Universidad de Sussex (Reino Unido), James Heath, Sean O'Brien, Robert Curl e Richard Smalley de la Universidad de Rice (E.U), Sumio Iijima pudo demostrar acerca de la existencia de otra familia de formas elementales del carbón, los nanotubos de carbono, que se caracterizan por tener forma cilíndrica y rematado en sus extremos por semifullerenos. El tipo de nanotubos originalmente observados por Iijima estaba formado por múltiples capas de hojas de grafito enrolladas en forma cilíndrica, denominándolos MWNT (nanotubos de multi-pared o multi-capa), sin embargo, en 1992, los físicos Noriaki Hamada, Shin-ichi Sawada y Atsushi Oshiyama predijeron propiedades interesantes para los nanotubos de pared única, denominados SWNT, los cuales aun no se lograban sintetizar en el laboratorio. Inicialmente, ellos observaron que había muchas maneras de enrollar una hoja de grafito para formar un SWNT, logrando sintetizarlos un año después [17].

Los NTC's pueden clasificarse genéricamente como quirales y no quirales (armchair y zigzag)

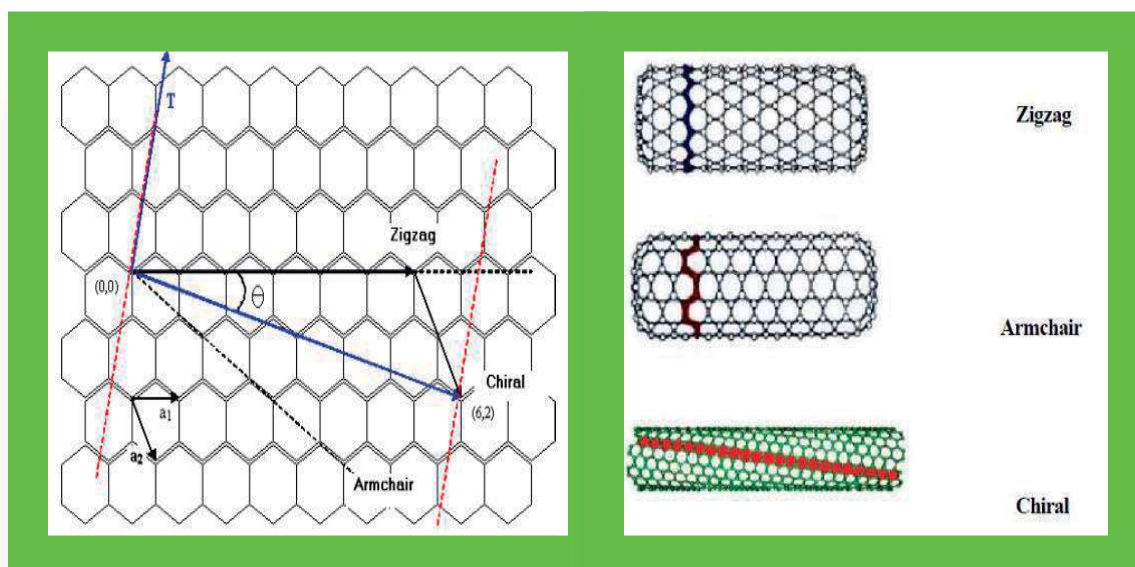


Fig. 5 Forma en la que se puede enrollar un NTC

En el desarrollo científico que han tenido estos materiales, se han reportado que poseen propiedades mecánicas muy similares a las del diamante, en lo que respecta a propiedades elásticas son altamente flexibles en dirección perpendicular, en cuanto a sus propiedades térmicas, estos poseen altísima conductividad, etc.

2.4.1 Aplicaciones de los nanotubos de carbono

Los NTC's tienen diversas aplicaciones tecnológicas entre las que destacan la generación de materiales con alta resistencia mecánica, dispositivos semiconductores, para almacenamiento y conversión de energía, aplicaciones biomédicas, sensores biológicos, entre otras, sin embargo, la síntesis de estos materiales es altamente costoso lo que genera una limitante para el uso de los mismos. Para aplicaciones futuras se piensa en la manera de optimizar y perfeccionar las técnicas de síntesis [18].

2.5 Surfactantes

En lo que respecta a los surfactantes, estos son compuestos que poseen una actividad interfacial (tensoactivos), se caracterizan por que en una parte de su estructura molecular contienen un grupo con poca atracción hacia el solvente, al cual se le conoce como liofóbico, y en la otra parte o extremo, poseen un grupo denominado liofílicos teniendo alta afinidad al solvente. La finalidad primordial de estos compuestos es unir dos fases inmiscibles, es decir, con propiedades contrarias entre sí que generan una repulsión entre ellas. Estos materiales se clasifican básicamente en dos tipos; iónicos y no iónicos, este acomodo se basa primordialmente en la carga electrónica que posean en la cabeza del mismo [19].

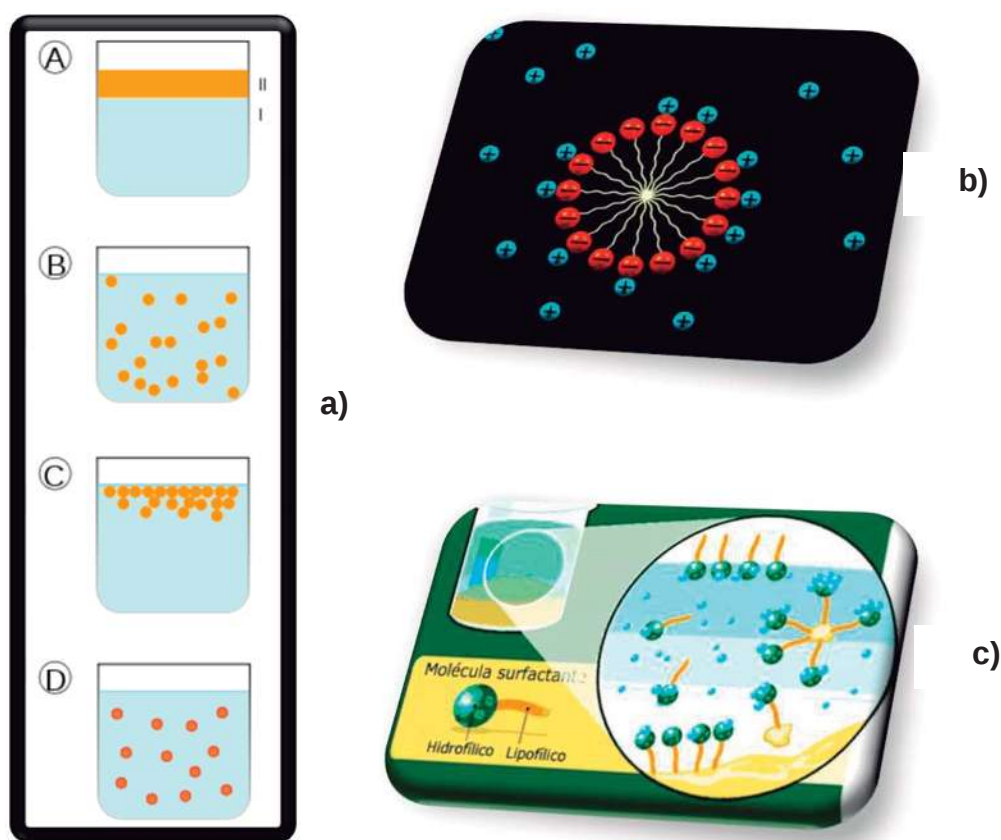


Fig. 6. A) Muestra el proceso de rompimiento de tensión superficial permitiendo la homogeneidad de las fases, mientras que la **b)** y **c)** muestran las estructuras de los surfactantes y la incorporación iónica de compuestos.

2.6 Zeolita MCM-41

En 1992 una nueva familia de materiales de porosidad ordenada, pertenecientes a la familia de los compuestos M41S (materiales mesoporosos) y clasificados como compuestos inorgánicos, ha sido descubiertos por científicos. Tres estructuras diferentes, las cuales fueron abreviadas MCM lo cual significa Mobil Crystalline Material, tal es el caso de: MCM-41 de tipo hexagonal, MCM-48 cúbica y MCM-50 laminar, se identificaron por primera vez. Pero debido a la inestabilidad térmica que presenta una de ellas (MCM-50), atrajo menos la atención para su

investigación. Por otra parte las estructuras MCM-41 y MCM-48, se consideraron excelentes candidatos para ser empleados en el área de catálisis. Debido al arreglo estructural que presentan ambas, la MCM-48 se considero mejor candidato para aplicaciones industriales, esto desde el punto de vista de selectividad, sin embargo, por razones de su red tridimensional y debido a la dificultad de síntesis, son raramente investigados [20].

La MCM-41 se forma a partir de materiales tensoactivos (surfactantes) en forma de micela con estructura hexagonal o envases cubico cuya particularidad es servir como moldes para la síntesis de materiales mesoporosos por medio del método sol-gel.

Particularmente la MCM-41, posee canales unidimensionales en forma de panal de abeja y una composición química modificable, mediante la adición de cationes metálicos o variaciones en las condiciones de síntesis. Una de las características más importante del MCM-41 es el tamaño de sus poros que oscila entre 2 y 50 nm, este tamaño pueden variarse, modificando el surfactante que se utilice en su síntesis, de tal manera que el control de la porosidad expande las posibilidades para la innovación de catalizadores [21].

La zeolita MCM-41, puede ser aplicada en procesos de adsorción de moléculas orgánicas de gran tamaño, así como inorgánicas tales como: NO, CO, etc.[22], en separaciones cromatográficas, como anfitrión para confinar moléculas huésped y arreglos atómicos, así como también en catálisis selectiva debido a su alta área superficial ($\sim 1000 \text{ m}^2/\text{g}$) [23].

Las propiedades antes mencionadas de la MCM-41, propician que esta pueda utilizarse como soporte catalítico.

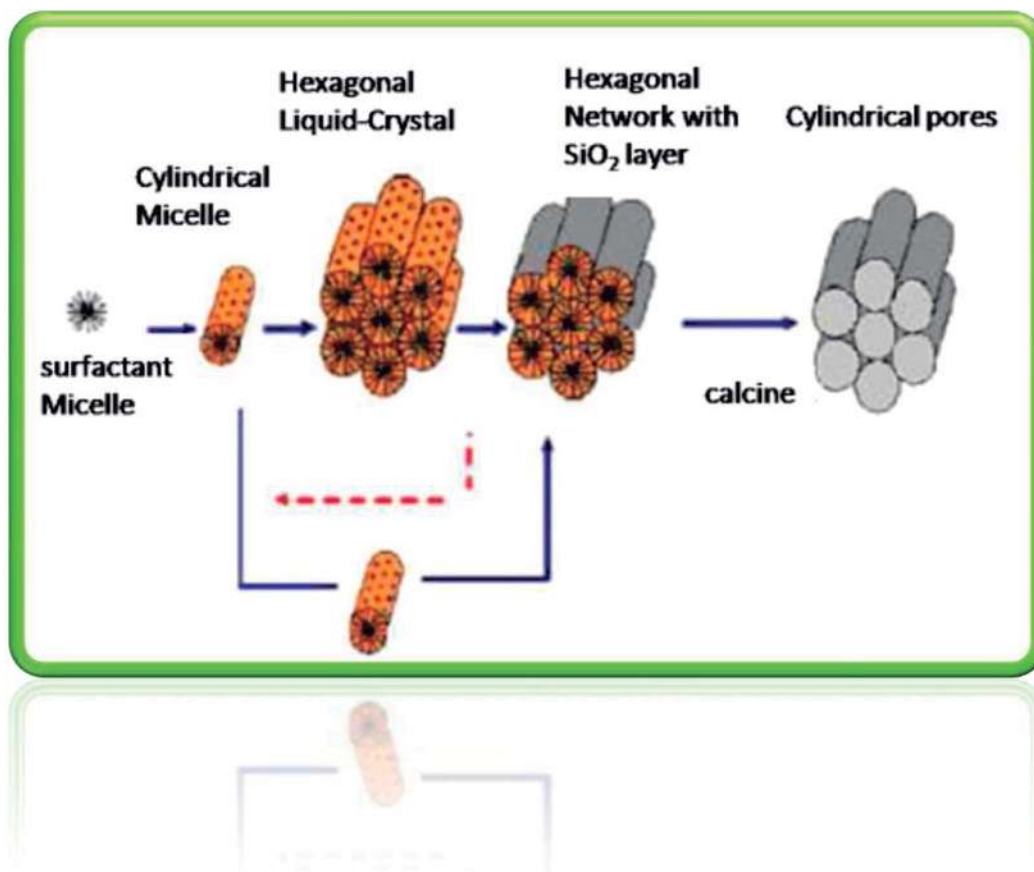


Fig. 7. Posible mecanismo de formación de la MCM-41: 1) Fase inicial, cristal líquido, 2) Silicatos aniónicos formados.

3. METODOLOGÍA

En este capítulo se hace la descripción de los materiales y metodología empleada para el desarrollo experimental del proyecto realizado.

En la *Fig. 8.* se muestra esquemáticamente la metodología empleada para alcanzar los objetivos planteados.

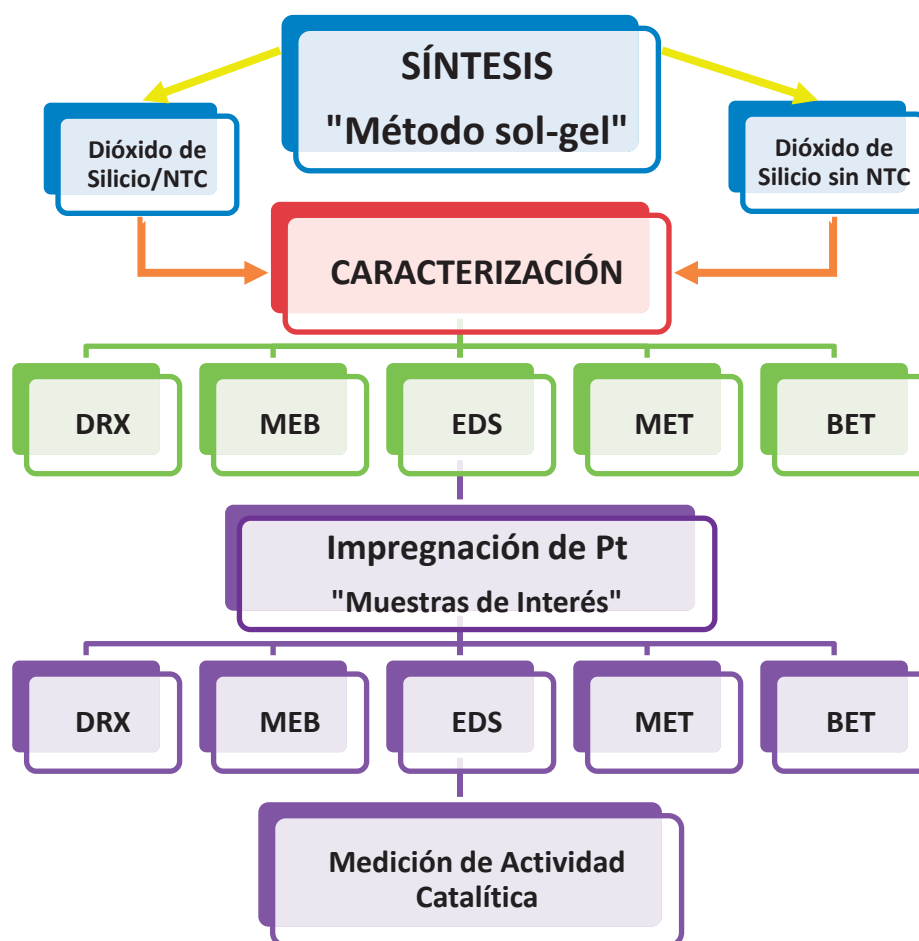


Fig. 8. Esquema metodológico para el desarrollo del trabajo.

3.1 Síntesis del soporte catalítico

3.1.1 Preparación de materiales a partir del método sol-gel

Se prepararon materiales nanoestructurados de tipo Pt/NTC/SiO₂ por métodos convencionales para generar estructuras novedosas con porosidad bimodal, utilizando el proceso sol-gel para la síntesis del soporte catalítico (SiO₂) y para la incorporación de los NTC's, mientras que el proceso de impregnación para incorporar las nanopartículas metálicas de Pt. Se utilizó el método sol-gel dado que provee una distribución molecular homogénea lo cual es indispensable para la obtención de un área superficial ordenada y una porosidad híbrida, siendo uno de los requerimientos esenciales para este trabajo, debido a que se cuenta con mayor área disponible para la incorporación de las NP's.

3.1.2 Método sol-gel

El método sol-gel es una técnica basada en la formación de soles coloidales los de los cuales resultaran o se convertirán en un gel [24]. Los precursores para la formación de soportes catalíticos de sílice implementando el método ya mencionado son usualmente organosilicatos como es el caso del tetraetil ortosilicato (TEOS). Este método no se limita a compuestos de silicio únicamente, por ejemplo, compuestos de zirconio, vanadio, etc. los cuales pueden ser usados como soportes para catalizadores que requieren contar con propiedades específicas tales como, permitir aplicarse en una reacción modelo.

Dicho de otra manera, el proceso sol-gel es una transformación química de ruta húmeda para la síntesis de dispersiones coloidales de compuestos inorgánicos y materiales híbridos de tipo orgánico-inorgánico, en particular óxidos e híbridos. A partir de esas dispersiones coloidales es fácil preparar polvos, fibras, películas delgadas y monolitos. Aunque con sus respectivas consideraciones, pero el principio de síntesis sigue siendo el mismo. El proceso típico de preparación, consiste en la hidrólisis y condensación de los precursores. [25].

Las reacciones que se presentan para este proceso son las siguientes:

Hidrólisis:



Condensación:



Las reacciones de hidrólisis y condensación son etapas múltiples del proceso y ocurren de manera secuencial y en paralelo. El proceso de condensación ocurre debido a la formación de clúster a escala nanométrica provenientes de óxidos metálicos o hidróxidos. El tamaño de los clúster influye en la morfología del producto.

El método sol-gel ofrece muchas ventajas, una de ellas es que el proceso se lleva a cabo a bajas temperaturas, por otra parte, se promueve una homogeneidad a nivel molecular, generando de esta manera un acomodo ideal y un control coloidal para la formación de la silica.

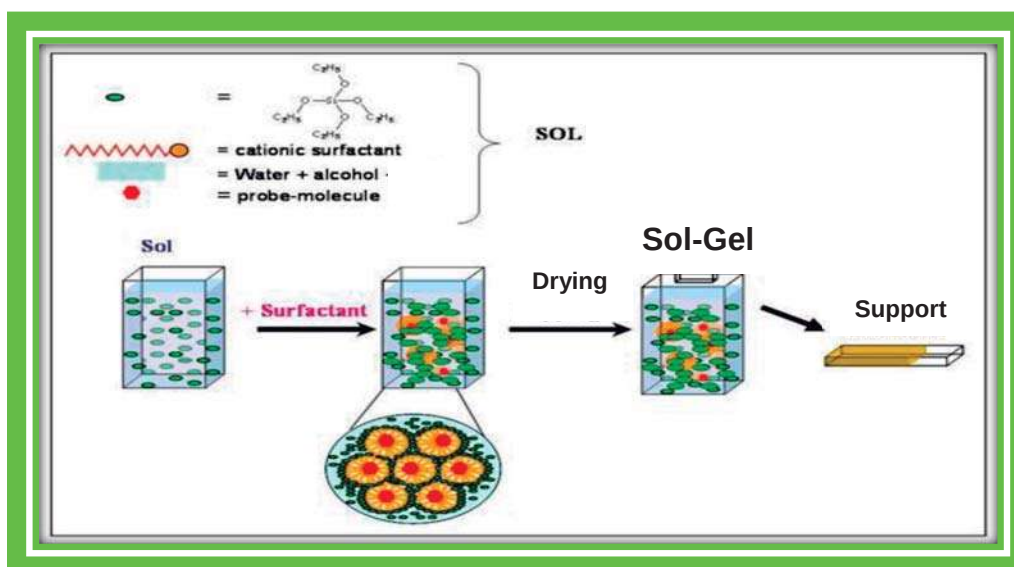


Fig. 9. Método sol-gel utilizando un surfactante como agente promotor de homogeneidad interfacial.

3.2 Metodología para la síntesis de los soportes catalíticos

Para la síntesis del soporte catalítico se dispuso de una solución de tetraetil ortosilicato (TEOS) e NH_4OH , estos compuestos debido a sus propiedades son inmiscibles entre sí, por lo que son sometidos a agitación vigorosa por un lapso de 20 min, permitiendo de esta manera una dispersión más homogénea de TEOS (3.7 ml) en el hidróxido (176 ml, 28%), posteriormente se incorpora a la solución el surfactante, proporcionando miscibilidad de tipo líquido-líquido.

SURFACTANTE	CANTIDAD DE MUESTRA
CETAB	0.74g
Tetrapentilamonio bromuro	0.77g
Tetrahexilamonio bromuro	0.88g
Tetraheptilamonio bromuro	1.25g
Tetraoctilamonio bromuro	1.39g

Tabla 2. Proporciones de los surfactantes obtenidos a partir de la estequiometría de la reacción para formar SiO_2 .

En la **Fig. 10.** se muestra la estructura alusiva a cada uno de los surfactantes los cuales son ordenados de acuerdo a su cadena carbonada.

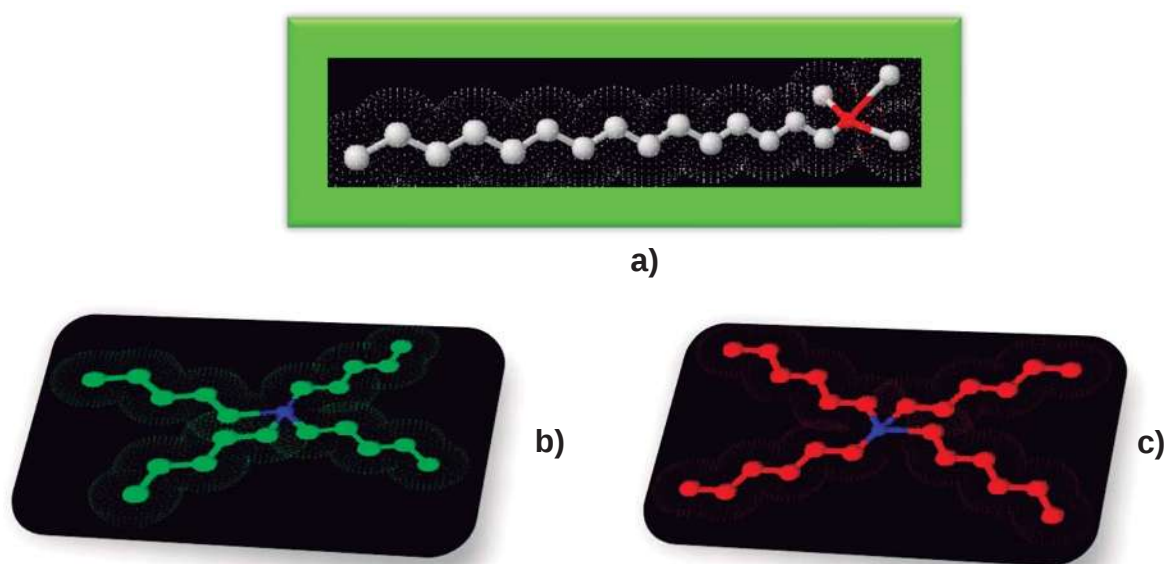
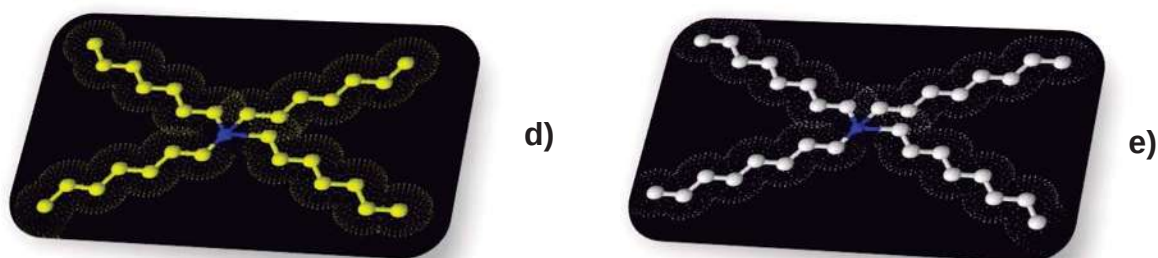


Fig. 10. A) CETAB, b) Tetrapentilamonio bromuro, c) Tetrahexilamonio bromuro,



d) Tetraheptilamonio bromuro y e) Tetraoctilamonio bromuro.

3.2.1 Liofobicidad del TEOS en NH_4OH

La Fig. 11 muestra la inmiscibilidad del TEOS en el hidróxido de amonio, esto es atribuido a que el precursor del SiO_2 es afín a compuestos como alcoholes, debido a sus propiedades esteáricas.



Fig. 11. Liofobicidad generada entre el TEOS e NH_4OH

A continuación se muestra el proceso de mezclado de la solución precursora y promotora del soporte. Es importante mencionar que el tiempo de agitación del TEOS con el NH_4OH es de 20 min, esto para generar una mayor homogeneidad de las partículas del precursor en el hidróxido.



Fig. 12-a. Preparación de la solución precursora del SiO_2 .

Por otra parte se prepara una solución de NTC's (1.5mg) dispersos en alcohol isopropílico (25 ml), el tiempo de dispersión es aproximadamente de 2 h.



Fig. 12-b. Preparación de la solución NTC/Alcohol Isopropílico.

Para la mezcla final, se incorpora la muestra dispersa de NTC's en alcohol isopropílico gota a gota en la solución precursora del SiO₂. Para la formación del gel, se deja en agitación la muestra por un lapso de tiempo de 4-24 h, dependiendo del surfactante empleado [26].



Fig. 12-c. Preparación de la solución Final.

La solución final para todos los catalizadores presenta coloraciones con tonalidades en diferentes escalas de grises según el surfactante empleado.



Fig. 13. Coloración de la solución final y formación del gel.

Es importante mencionar que para la muestra en donde utilizamos CETAB como surfactante obtenemos nanoestructuras ordenadas de tipo MCM-41.

El proceso de gelación es acelerado utilizando ácido fluorhídrico en 0.5 ml siendo este incorporado en la solución final (*Fig. 12. C*). Una vez obtenido el gel, la muestra que lo contenía se somete a un proceso de secado en una mufla a 100 °C por un periodo de un día (*Fig.14, a*), obteniendo así un sólido (*Fig. 14. b*).



Fig. 14. Proceso de obtención de un sólido a partir del método sol-gel.

3.2.2 Tratamiento térmico (T.T.)

Los sólidos obtenidos a partir del proceso sol-gel, se trituran para ser sometidos a tratamiento térmico (T.T.), el cual es efectuado a 650 °C, temperatura necesaria para calcinar los NTC's por medio de una reacción de oxidación en flujo de oxígeno. Para el T.T. se utilizó un horno para altas temperaturas. El proceso es realizado en un lapso de dos horas. A partir de este tratamiento son obtenidos los soportes con estructuras ordenadas.

En el siguiente esquema mostramos los pormenores para la realización del tratamiento térmico en condiciones de flujo y temperatura señaladas en un horno Lindbergh/Blue.



Fig. 15. Tratamiento térmico para los materiales nanoestructurados.

A continuación se muestra un resumen del método sol-gel (Fig. 16.) para la síntesis de los materiales, mostrando las condiciones de obtención de los mismos.

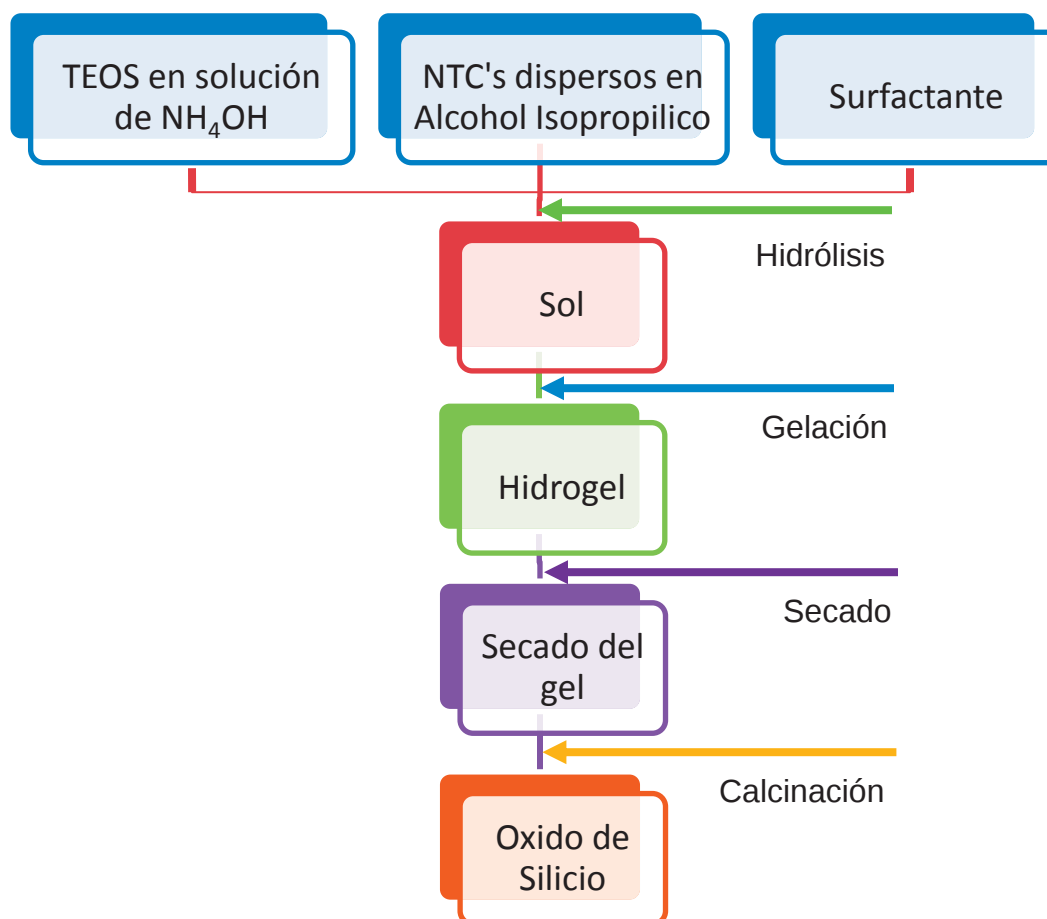


Fig. 16. Método sol-gel para la síntesis de las nanoestructuras.

3.3 Método de impregnación

En lo que respecta a la incorporación de las NP's, se eligió el método de impregnación, éste a diferencia de los demás métodos, es sumamente simple su implementación. El método utilizado proporciona una distribución homogénea del metal en el soporte catalítico de SiO_2 , así como, un control del tamaño de partícula, permitiendo que un alto porcentaje del mismo sea acoplado en el área disponible del material. La preparación del catalizador por este método se realiza poniendo en contacto el soporte catalítico y una solución precursora de la fase activa de tal manera que los poros del material se llenan de solución la cual se seca para eliminar el disolvente, dejando a los precursores de la fase activa depositados en el materia (en las paredes del poro) [27].

3.3.1 Impregnación de las nanopartículas metálicas de Pt

Existen muchos métodos para la impregnación de nanopartículas metálicas a soportes nanoestructurados tales como: impregnación, co-precipitación, anclaje, deposición, etc. Entre todos los métodos existentes, el de impregnación arroja buenos resultados en su implementación.

J. Yacamán, G. Alonso y colaboradores han reportado la técnica de impregnación de nanopartículas (NP's) metálicas (Pt) partiendo del precursor $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$, siendo este usado debido a su descomposición a bajas temperaturas y su alta solubilidad en sistemas acuosos. [28].

Cabe señalar que el método es muy simple de implementar debido a que solamente se requiere de la preparación de la solución que va a contener al hexacloroplatinato de amonio y posteriormente, gota a gota se incorpora la solución al material generado a partir del tratamiento térmico previo. Cabe destacar que el proceso de impregnación de las nanopartículas dura 5 min, tiempo requerido para que las NP's puedan dispersarse y por tanto depositarse sobre el soporte catalítico.

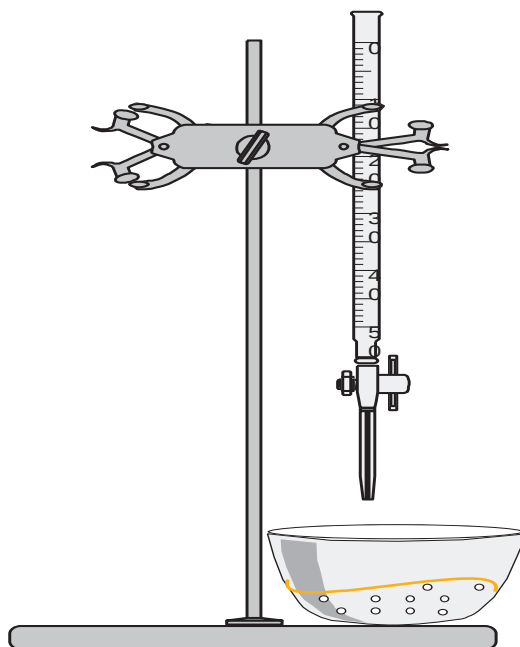


Fig. 17. Esquema del proceso de impregnación de las NP's al material sintetizado.

En la Fig. 18. se presentan las imágenes obtenidas a partir de un proceso de secado en la mufla una vez que las NP's de Pt han sido impregnadas a los soportes catalíticos utilizados. Visualmente percibimos que una gran porción de hexacloroplatinato de amonio es depositado en los extremos del polvo, sin embargo, al aplicar el tratamiento térmico para eliminar el material inorgánico, existe un nuevo acoplamiento y distribución del platino sobre el soporte catalítico.



a)



b)

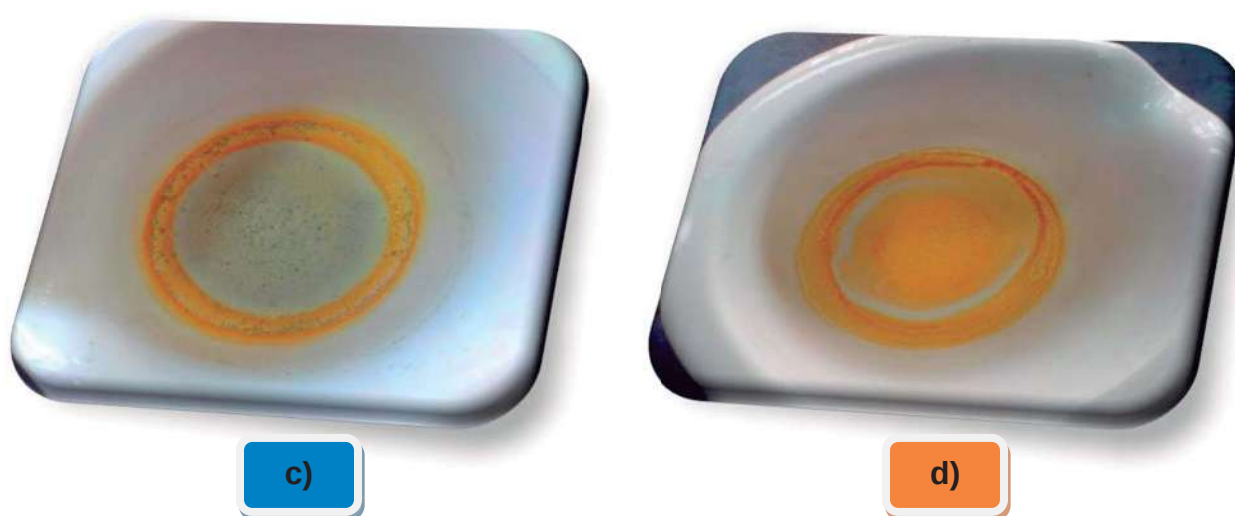


Fig.18. a) Pt/NTC/SiO₂ "MCM-41", b) Pt/SiO₂ "MCM-41" y c) Pt/NTC /SiO₂"Tetrapentilamonio bromuro", d) Pt/SiO₂ "Tetrapentilamonio bromuro".

3.3.2 Calcinación de compuestos inorgánicos mediante tratamiento térmico.

En este apartado se procede a la calcinación de los compuestos inorgánicos presentes en los materiales nanoestructurados obtenidos por métodos ya mencionados. La calcinación ocurre, sometiendo el material a T.T a una temperatura de 450°C en flujo de N₂. El proceso de reducción se basa en una descomposición de reactivos, la cual ocurre en dos etapas. La primera se da en un intervalo de 175-320°C, ocurriendo de la siguiente manera:



La segunda etapa se hace notar al incrementar la temperatura de 320 - 450°C, obteniéndose la siguiente reacción:



Este proceso se caracteriza por promover una dispersión homogénea de las NP's, así como, permitir un control del tamaño de partícula (del orden de nm.).

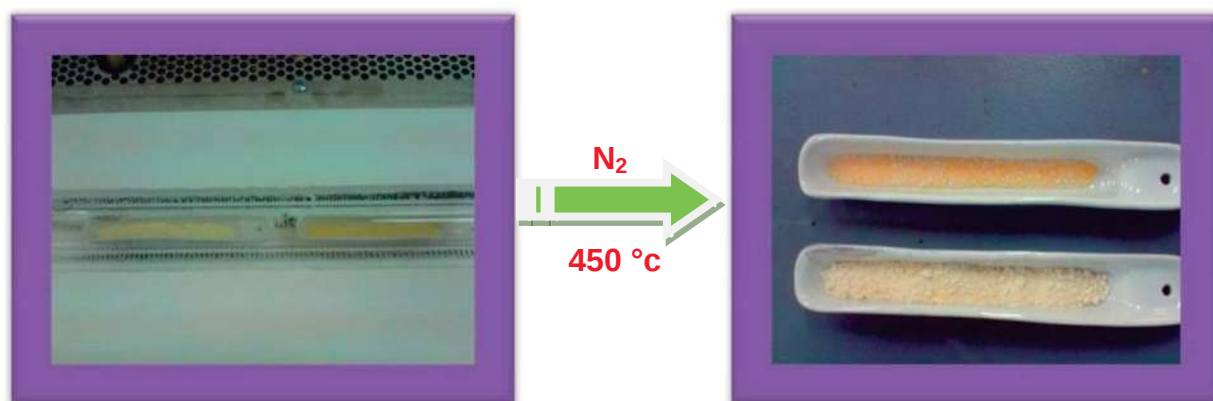


Fig. 19. Proceso de calcinación de la materia inorgánica de la muestra.

La *Tabla 2.* permite distinguir con mayor claridad los materiales nanoestructurados sintetizados a partir de la aplicación de los surfactantes antes mencionados, haciendo uso del método sol gel.

SURFACTANTE EMPLEADO PARA SÍNTESIS	TIPO DE MATERIAL	TIPO DE MATERIAL OBTENIDO CON TRATAMIENTO TÉRMICO EN FLUJO DE O ₂ A 650°C
Tetrapentilamonio bromuro	SiO ₂ /NTC	SiO ₂
Tetrahexilamonio bromuro	SiO ₂ /NTC	SiO ₂
Tetraheptilamonio bromuro	SiO ₂ /NTC	SiO ₂
Tetraoctilamonio bromuro	SiO ₂ /NTC	SiO ₂
CETAB	SiO ₂ /NTC	SiO ₂

Tabla 3. Materiales sintetizados y productos obtenidos.

SURFACTANTE EMPLEADO PARA SÍNTESIS	TIPO DE MATERIAL	TIPO DE MATERIAL CATALÍTICO OBTENIDO POR IMPREGNACIÓN DE Pt EN FLUJO DE N ₂ A 450°C
Tetrapentilamonio bromuro	Pt/SiO ₂ /NTC	Pt/SiO ₂
CETAB	Pt/SiO ₂ /NTC	Pt/SiO ₂

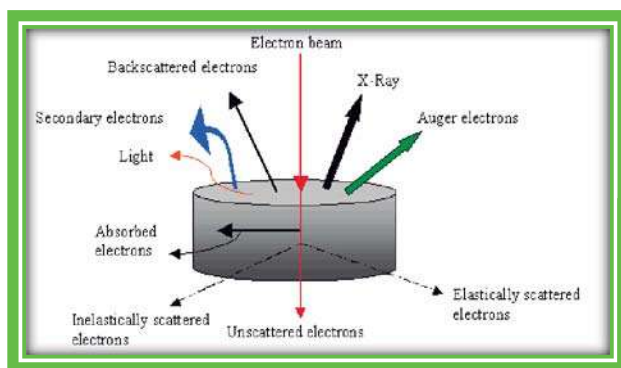
Tabla 4. Clasificación de las muestras sintetizadas después de la impregnación de NP's de Pt.

3.4 Técnicas de caracterización

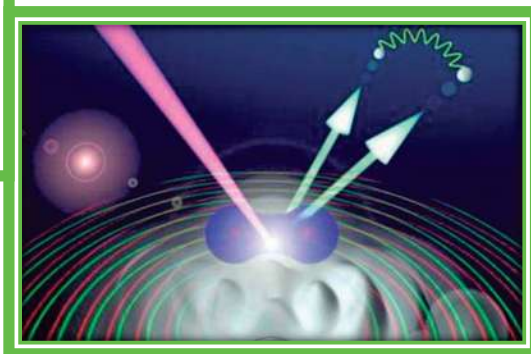
Para estudiar las propiedades de los materiales, es relevante saber las características químicas, ello involucra la realización de un análisis, en donde los factores principales implícitos son: la distribución y proporción de los elementos que se encuentran presentes en el material.

Podemos encontrar una gran diversidad de técnicas para estudiar las propiedades superficiales y/o volumen, todas ellas se basan en el uso de electrones, neutrones, iones o radiación electromagnética. Sin embargo, la elección del tipo de técnica depende de la muestra a caracterizar y que aspectos quieren ser observados de la misma.

El fenómeno de interacción materia-electrones para cada una de las técnicas de caracterización existentes se muestra a continuación. En cada uno de ellos se incide un haz de electrones con energía suficiente sobre una superficie sólida.



Interacción de los electrones con la muestra a analizar.



Fenómeno de la interacción de e^- y su dispersión.

Fig.20. Interacción de los electrones con la materia.

Los requerimientos de análisis a escalas nanométricas, generó una implementación de técnicas como MET, MEB, etc. Para explicar este aspecto mostramos en la Fig. 21. la visión de los objetos a diversas escalas.

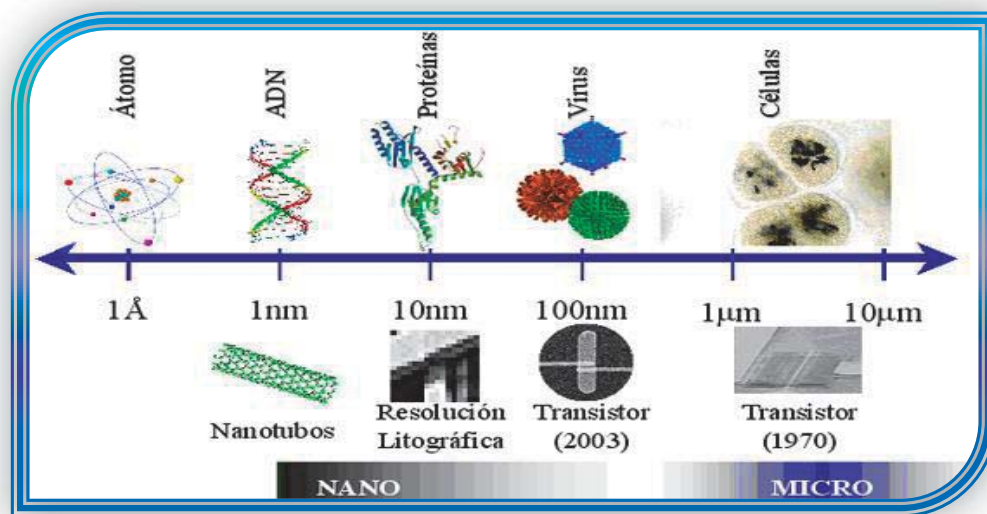


Fig. 21. Escala de visión de objetos.

Esto conlleva al uso de estas técnicas de caracterización las cuales nos permitan determinar las propiedades de cada uno de las nanoestructuras obtenidas.

3.4.1 Medida del área superficial BET

La determinación del área superficie de los catalizadores generalmente se realiza por la adsorción de N_2 , con el cotidiano método BET. Esta prueba llamada BET en honor a Brunauer-Emmett-Teller. Debido a que la superficie es una propiedad intrínseca que depende de la técnica utilizada para medirla, se ha estandarizado mundialmente el método BET para medirla, ya que como es sabido es una correlación generalizada de la isoterma de adsorción física de Langmuir [30].

Es basado en la determinación de N_2 adsorbido físicamente sobre la superficie sólida del material. Contemplando un intervalo de presiones inferior a 1 atm y un punto de ebullición normal ($-195.8\text{ }^{\circ}\text{C}$). Esté fenómeno contempla la adsorción consecutiva de monocapas de moléculas sobre la superficie, requiriendo para su medición un equipo que mida volumétricamente y gravimétricamente. Las limitaciones más notorias de este equipo son la exactitud de medición cuando el área está por debajo de $10\text{ m}^2/\text{g}$, esta problemática es muy usual y generalmente es ocasionado por el tratamiento térmico al que fue sometido el material.

Para poder someter las muestras a medición de área, se tienen que aplicar un pretratamiento térmico en el **FlowPrep 060 degasser** de micromeritics. La finalidad de este equipo es desorber todas las impurezas que contiene el material aplicando un flujo de gas inerte (argón) a una temperatura de 150°C para acelerar la desorción y llevar estos contaminantes fuera del tubo que contiene la muestras. (Fig. 22).



Fig. 22. Degasificador para pretratamiento térmico FlowPrep 060.

En lo que respecta a la medición del área superficial, se utilizó un analizador **Micromeritics Gemini 2360** (Fig. 24). El funcionamiento de este equipo es basado en una relación progresiva de presiones P/P_0 , siendo P_0 la presión inicial de medición, y P es cada uno de los valores tomados en cada una de las mediciones, también se cuenta de conteo volumétrico del gas adsorbido a P definida, el sistema es calibrado a 5 mediciones, haciendo un ajuste gradual por mínimos cuadrados para el resultado final del área superficial. Las unidades de medición son m^2/g [30].

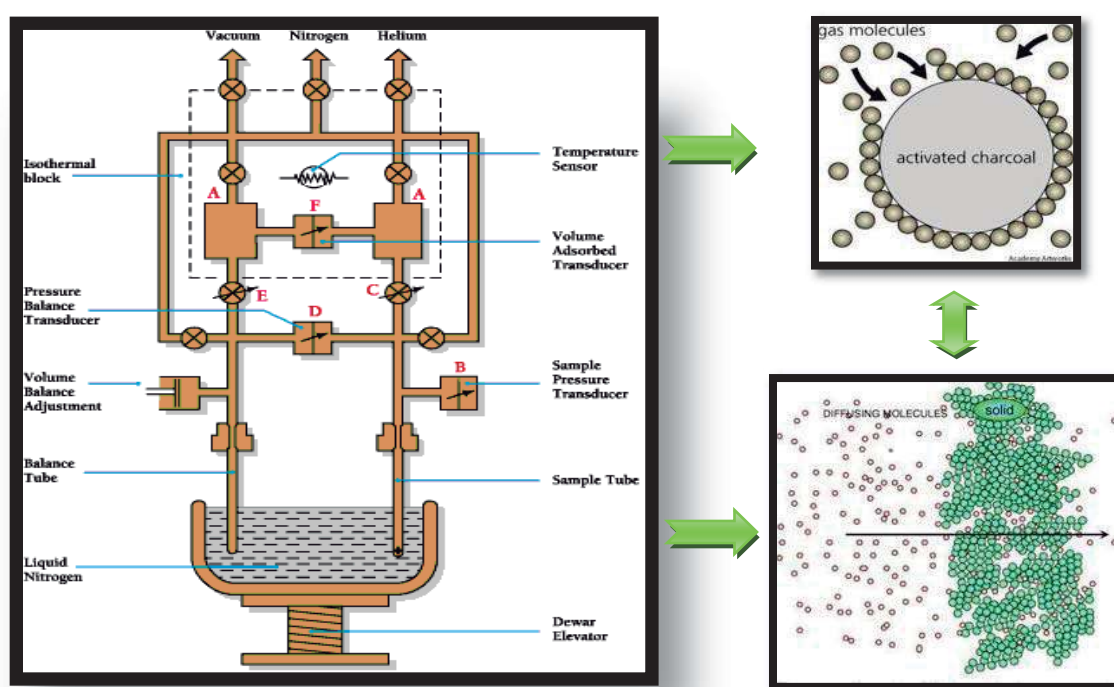


Fig. 23. Esquema del funcionamiento del equipo de medición de área superficial por método BET.

Para obtener las mediciones en el equipo, se toma como referencia un tubo vacío, el cual posteriormente será alimentado por un flujo de N_2 al igual que el tubo que contiene la muestra, una vez iniciada la adsorción se realizan las mediciones a diferentes presiones generadas por una bomba de vacío que se encuentra conectada al equipo. Finalmente, el gas es condensado a la temperatura del nitrógeno líquido contenido en un vaso térmico (deware) tal como se muestra en la Fig. 24.

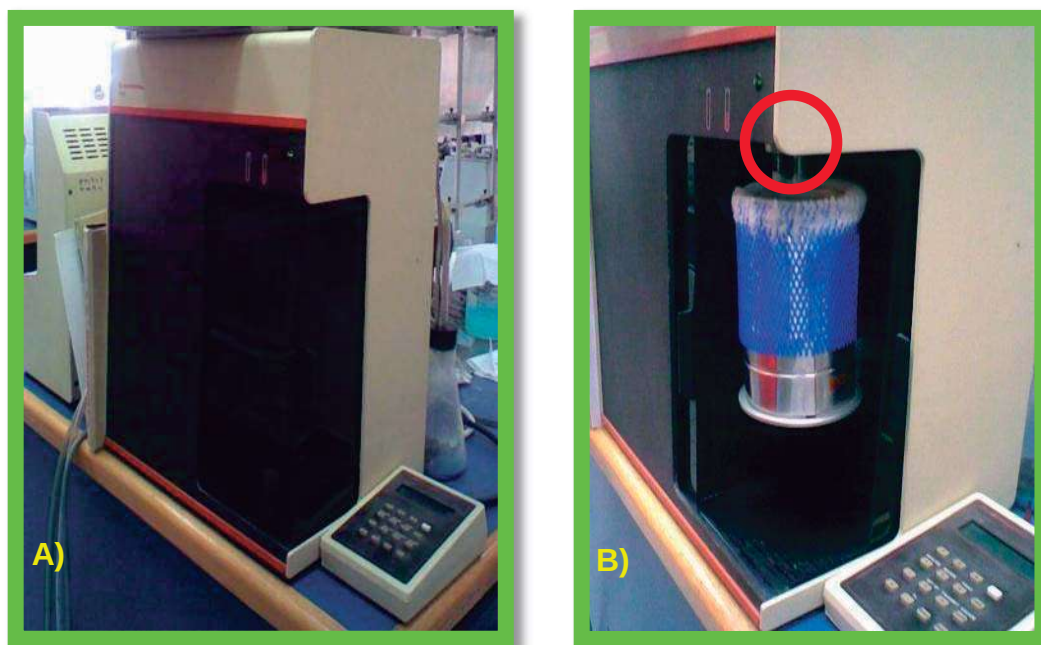


Fig. 24. A) Equipo analizador de área superficial Gemini 2360. B) Tubos de referencia alimentado por N₂

3.4.2 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

Este tipo de técnica de superficie nos proporciona una imagen de la topografía de la muestra, por lo tanto podemos ver una imagen en 3D con una gran profundidad de campo. Esto quiere decir que podemos tener muchos planos.

También es posible utilizar electrones retrodispersos los cuales nos dan información del contraste de la muestra debido a su número atómico, esto significa, que el elemento de menor número atómico será menos contrastado en comparación con el elemento de número atómico mayor.

El Microscopio electrónico de barrido es mostrado en el siguiente esquema con las partes que lo componen para determinar su funcionamiento.

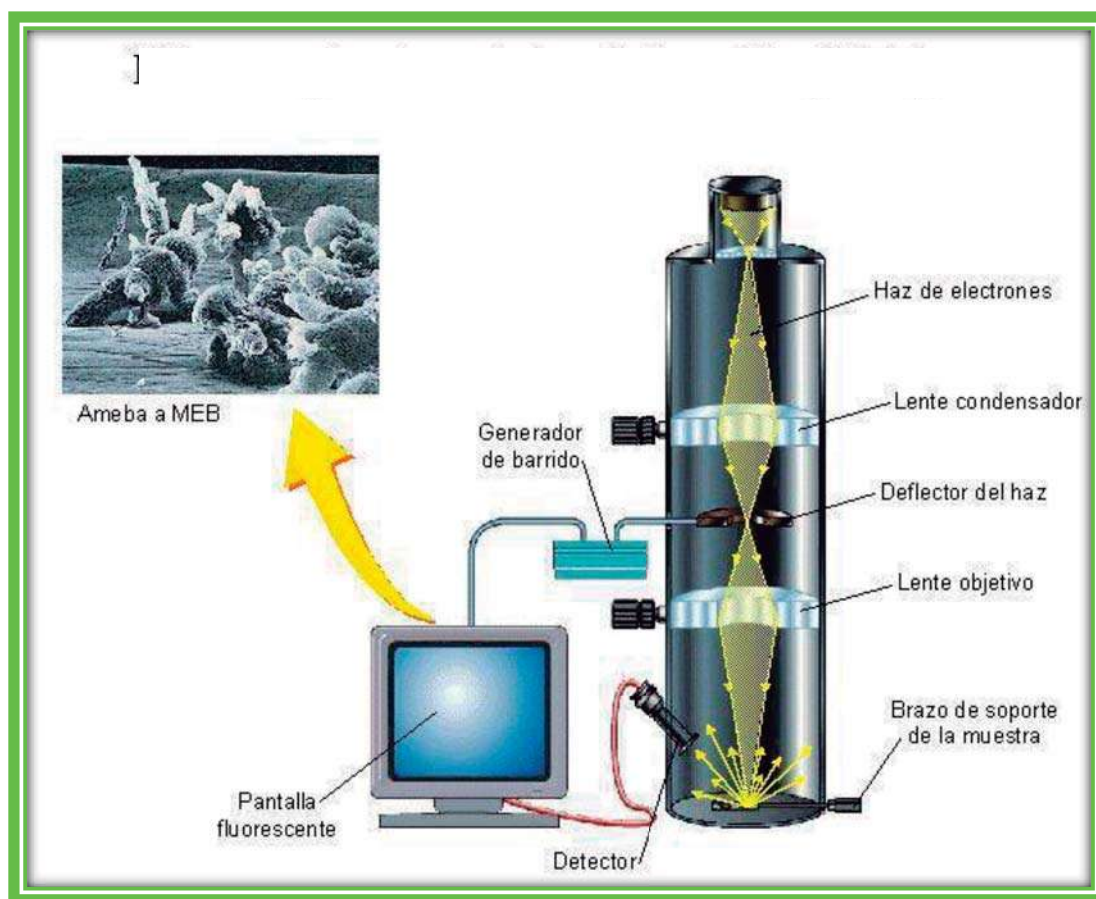


Fig. 25. Imagen de las partes que componen al MEB.

Del cañón sale un haz de electrones, pasando inicialmente por un lente condensador, posteriormente, un deflector se barre y el haz de electrones es enfocado a la muestra. Ahora bien, mediante un detector se colecta la cantidad de electrones emitidos sobre la superficie del material provocado por el impacto de los electrones sobre la muestra. La diferencia en la intensidad de la señal debida a la interacción del haz con la superficie de la muestra provoca una variación de la intensidad de la señal en un tubo de rayos catódicos que se desplaza en sincronía con el haz. La relación directa entre la posición del haz de electrones y la fluorescencia producida en el tubo de rayos catódicos, genera una imagen topográfica de la muestra magnificada a conveniencia.

El microscopio electrónico de barrido utilizado para el análisis de las muestras es un “JEOL” modelo **JSM-5300**, el cual está equipado con un detector “EDS”.



Fig.26. MEB utilizado para análisis de los catalizadores.

3.4.2.1 Preparación de muestras para MEB.

A grosso modo, las muestras que se requieren preparar para MEB deben poseer características como las que a continuación se mencionaran: ser muestra conductora generalmente y suficientemente delgada, esto dependerá de la densidad del material ya que se requiere que el haz de electrones atraviese la muestra.



Fig. 27. Muestras introducidas a la cámara de vacío del MEB.

3.4.2.2 Carga electrostática en las muestras sintetizadas.

Cotidianamente se presenta el caso, en que las muestras, debido a sus propiedades poseen carga electrostática, la cual impide que las imágenes sean tomadas en el microscopio electrónico de barrido. El haz de electrones que es incidido a la muestra ocasiona que algunas partículas de la misma se desplacen por efecto electrostático. Este efecto es atenuado, realizando un recubrimiento de oro sobre la superficie del material a través de un calentamiento por efecto Joule siendo generado por un equipo de evaporación a condiciones de vacío.

Las nanoestructuras sintetizadas, al momento de ser sometidas a esta técnica de caracterización (MEB) presentaron el efecto mencionado anteriormente, es por ello, que fueron sometidas a un calentamiento por efecto Joule para aplicar el recubrimiento de oro sobre la superficie necesario para que nuestras muestras sean conductoras. La *Fig. 28.* muestra el efecto causado por el recubrimiento realizado sobre el material.



Fig. 28. Cámara de evaporación por efecto Joule. Recubrimiento con oro sobre el material que se encuentra en el porta-muestras.

3.4.3 Análisis Químico por espectroscopia de dispersión de energía (EDS)

Esta técnica de análisis químico sirve para determinar la composición de los elementos presentes en el material o muestra a analizar, este sistema está incorporado al microscopio electrónico de barrido antes mencionado.

Este equipo cuenta con un detector de rayos-X dentro de la cámara de análisis, estos rayos surgen al hacer incidir un haz de electrones con energía de 10 KeV sobre el material. De tal manera que es posible identificar a los elementos debido a sus niveles energéticos de los átomos que constituyen la muestra a partir de los rayos-X. Además el sistema de detección cuenta con patrones de concentración haciendo posible la determinación de la estequiometría del material analizado. El sistema posee una precisión cercana al 95% haciendo esta técnica cualitativa y cuantitativa [31].

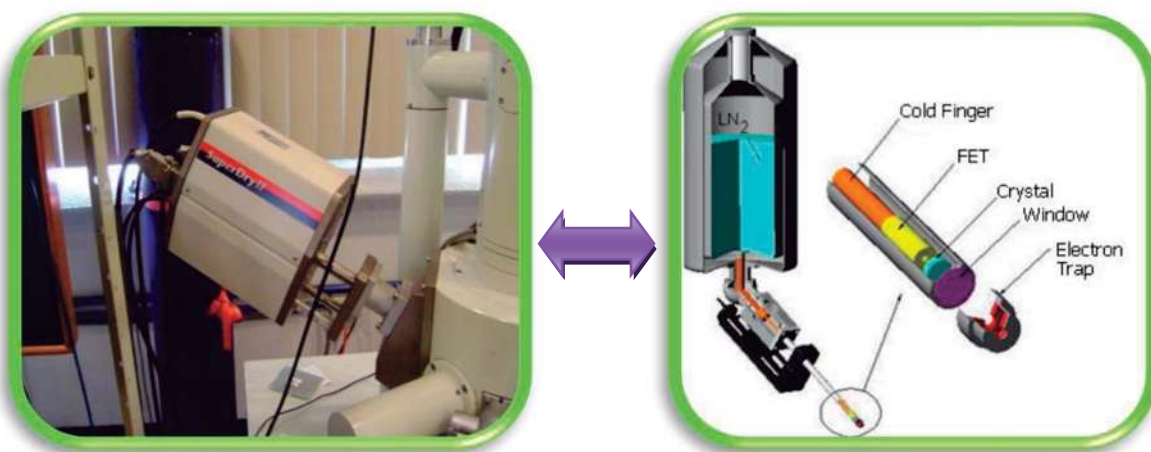


Fig. 29. Esquema del EDS acoplado al MEB.

3.4.4 Microscopía electrónica de transmisión (MET).

La microscopía electrónica de transmisión es una técnica indispensable en la caracterización de materiales, los alcances de esta técnica implican escalas atómicas, y es aplicada para determinación de morfología, estructura cristalográfica, e incluso la composición de un material.

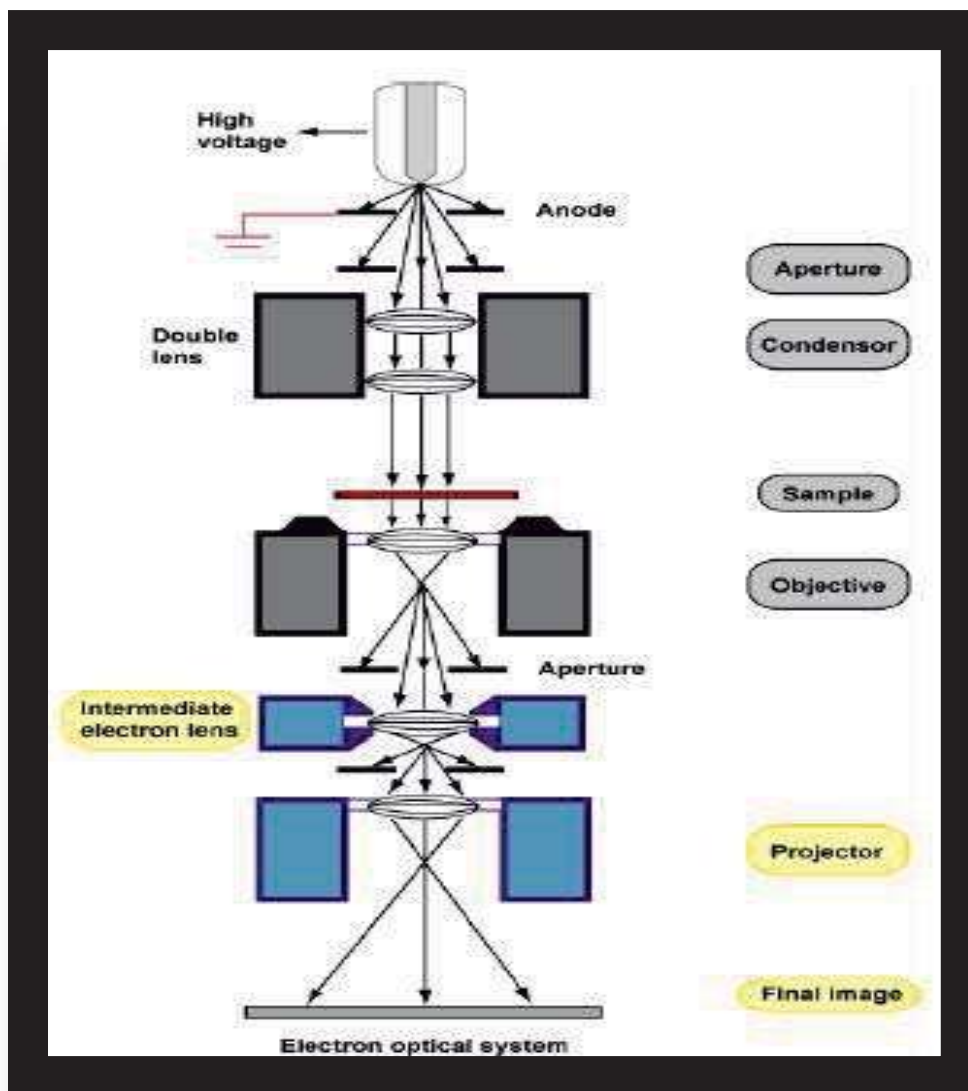


Fig. 30. Microscopio electrónico de transmisión.

Esta técnica consiste en la irradiación a una muestra fina con haz de electrones de corriente constante. El voltaje emitido se encuentra en un intervalo de 200 a 500 KV esto con la finalidad de mejorar la resolución de la imagen. Los electrones son emitidos por un cañón de electrones por termoiónica, Schottky, o de campo de emisión. Posteriormente, un lente condensador permite la variación de la iluminación de la muestra al controlar el área de abertura del lente. La distribución de intensidad electrónica se percibe por detrás de la imagen con un sistema de lentes, situados en una pantalla fluorescente, La imagen puede ser registrada ya

que la pantalla esta unida por una fibra óptica a través de la cual se transporta la información.

El microscopio para su operación puede manipularse de dos formas, modo de difracción y modo de imagen. El lente objetivo da lugar a la formación de dos planos de convergencia a través de un plano focal, en el es donde coinciden en un conjunto de puntos todos los haz provenientes en paralelo entre sí y el plano imagen, donde convergen todos los provenientes de una misma región. El lente objetivo toma los electrones emergentes de la muestra y los dispersa para visualizar el patrón de difracción de electrones en el plano focal, o bien los recombina para visualizar una imagen de alta resolución en el plano de imagen, es importante mencionar que del voltaje emitido dependerá la resolución de la misma. [32].

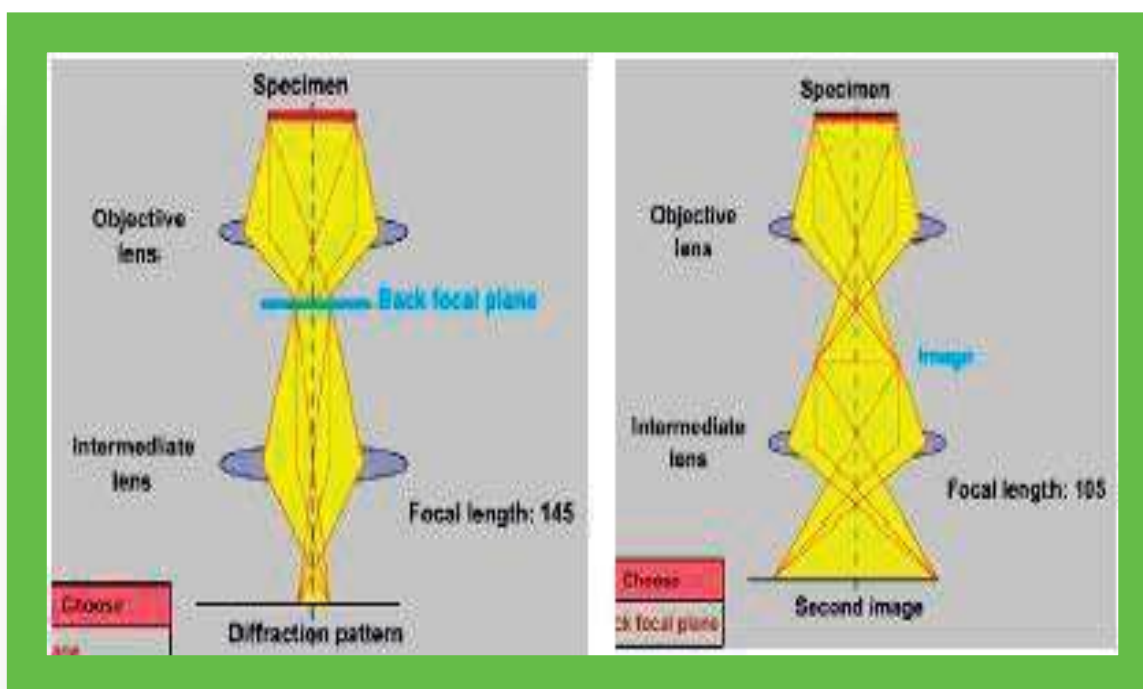


Fig. 31. Distribución de los lentes del MET.

Para el caso de los lentes intermedia y de proyección, estos se encargan de tomar la imagen ó el patrón de difracción, ampliarlo y proyectarlo en la pantalla fluorescente. La variación de la intensidad de corriente que circula por la lente intermedia permite seleccionar que su objeto sea el plano focal o el plano imagen dependiendo de la situación de interés [33].

La muestra a analizar debe poseer un espesor de 5-100 nm aproximadamente para 100 keV de electrones emitidos, esto dependiendo de la densidad y la composición elemental del objeto y la resolución deseada. La técnica para la preparación de las muestras consiste en disolver el material a analizar en un electrolito, posteriormente es tomada una porción de la muestra, la cual será depositada en un placa de cobre, finalmente es introducida a un brazo que sirve de soporte de la misma.

Para el análisis de las muestras, se utilizó un microscopio electrónico de transmisión **JEOL 2010** el cual es mostrado en la siguiente figura.



Fig. 32. MET “Centro de Nanociencias y Nanotecnología”.

3.4.5 Difracción de rayos-X

Los rayos-X son una forma de radiación electromagnética de elevada energía y pequeña longitud de onda del orden de los espacios interatómicos existentes de los sólidos. Cuando un haz de rayos-X incide en un material sólido, parte de este haz es dispersado en todas direcciones a causa de los electrones asociados a los átomos o iones que se encuentran en el trayecto, pero el resto del haz puede dar lugar al fenómeno de dirección de rayos-X, que tiene lugar si existe una disposición ordenada de átomos y si se cumplen las condiciones dadas por la Ley de Bragg que relaciona la longitud de onda de los rayos-X y la distancia interatómica con el ángulo de incidencia del haz difractado. Si no se cumple la ley de Bragg, la interferencia es de naturaleza constructiva y el campo del haz difractado es de muy baja intensidad.

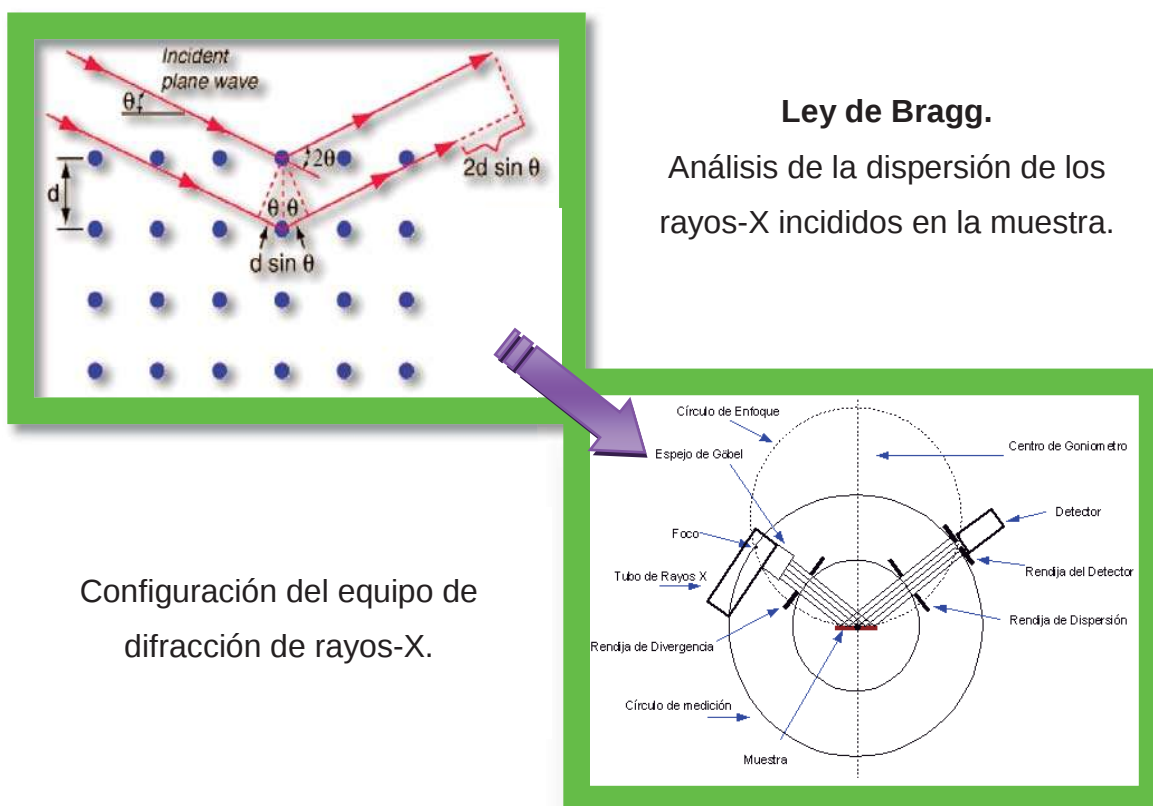


Fig. 33. Fenómeno de difracción.

La difracción de rayos en muestra policristalina permite abordar la identificación de fases cristalinas (puesto que todos los sólidos cristalinos poseen su difractograma característico) tanto en su aspecto cualitativo como cuantitativo. Los estudios de polimorfismo, transiciones de fase, y soluciones sólidas, medida del tamaño de partícula, determinación de diagramas de fase, etc., se realizan habitualmente por difracción de rayos X.

Esta técnica es utilizada para determinar la morfología o naturaleza de un material, es decir, el estado cristalino de un sólido, también es aplicado este análisis para análisis cuantitativo a partir del método de polvo cristalino

Existen diversas aplicaciones de esta técnica, como son, en química orgánica, física de estado sólido, química analítica, ciencia de materiales, etc. Para nuestro caso de estudio, se aplico para identificación de compuestos existentes en las nanoestructuras sintetizadas.

Para el análisis estructural de las muestras se utilizo un difractómetro Philips Xpert Pro, del cual aparece la imagen a continuación:



Fig. 34. Difractometro Philips Xpert. Analizador de morfología del material.

4. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4.1 Resultados

4.1.1 Síntesis

Para las muestras que poseen NTC's y que no serán sometidas a calcinación, una vez evaporado el líquido retenido en el gel, partiendo del método sol-gel, se observan sólidos de coloraciones en diversos tonos de grises los cuales son causados por los NTC's y la proporción de SiO_2 generado mediante el proceso sol-gel (Fig. 35).



Fig. 35. Aspecto y coloración de los materiales sintetizados utilizando surfactantes, **1.** CETAB, **2.** Tetrapentilamonio bromuro, **3.** Tetrahexilamonio bromuro, **4.** Tetraheptilamonio bromuro, **5.** Tetraoctilamonio bromuro.

En el proceso de calcinación se obtiene un polvo de aspecto fino y con una coloración blanca, esto es fácilmente explicable ya que la coloración gris como mencionamos anteriormente es propiciada por los NTC's, y al someter las muestras a flujo de oxígeno se calcinan los nanotubos quedando con la textura ya señalada (Fig. 36).



Fig. 36. Textura de los materiales sintetizados una vez calcinado.

4.1.2 Área superficial por método BET

Los valores de área superficial obtenidos por el método de adsorción de N_2 (BET, Brunauer-Emmer-Teller), de los materiales a base de SiO_2 con NTC's sin tratamiento térmico y con tratamiento térmico son presentados en la *tabla 5*.

COMPUESTO	AREA BET (m^2/g), con NTC's, y sin T.T	AREA BET (m^2/g) con T.T. Y sin NTC's
Cetiltrimetil amonio (CETAB)	14	1000.4
Tetrapentilamonio bromuro (TPAB)	185.7	235.8
Tetrahexilamonio bromuro (THexAB)	155.7	192.3
Tetraheptilamonio bromuro (THepAB)	5	35.1
Tetraoctilamonio bromuro (TOAB)	5	23.9

Tabla 5. Área superficial obtenida por método BET para los soportes de SiO_2 /NTC y SiO_2 sintetizados por los surfactantes empleados.

Los materiales sin T.T que contienen aun NTC's presentan áreas sin alguna tendencia, esto debido a la influencia del tipo de surfactante y de la posible aglomeración de los NTC's en algunas zonas del material ya que son hidrofóbicos y presentan mayor compatibilidad dependiendo del tipo de surfactante, es decir, aunque el área superficial es baja en el caso de usar CETAB, no necesariamente permanece con la misma tendencia al eliminar los NTC's con el T.T., sin embargo en el caso de usar los surfactantes de tetrapentil (THepAB) y tetraoctil amonio (TOAB), con áreas de $5 m^2/g$, el área superficial si permanece relativamente baja al someterlos a T.T (20 a $30 m^2/g$).

Las muestras que presentaron mayores áreas son las sintetizadas con CETAB y tetrapentilamonio bromuro, esto se puede explicar porque los surfactantes de cadena lineal (CETAB) y los surfactante de tetraalquilamonio con cadena relativamente más pequeña se incorporan mejor a la red de los NTC's y a la silica, de tal marea que al eliminarlos de la estructura con el T.T. incrementa drásticamente el área superficial dejando una estructura más ordenada y porosa, además esta estructura puede ser de dos tipos, por una parte, los mesoporos debido a la estructura del SiO_2 y otra porosidad de mayor tamaño debido a la eliminación de los NTC's, por lo que estas estructuras son interesantes y nuevas como soportes catalíticos.

Sin embargo, se pueden observar varias tendencias promovidas por la relación que tiene el área superficial con respecto al tipo de surfactante, por ejemplo, en la todos los materiales aumentan su área superficial después del T.T. por otra parte al disminuir la cadena tetraalquílica de los surfactante (TPAB, THexAB, THepAB, TOAB), el área superficial incrementa. El caso de CETAB es un poco diferente ya que su estructura es asimétrica, sin embargo se conserva el mismo comportamiento en el área superficial, esto surge de la construcción de la zeolita MCM-41, una estructura de tipo ordenada.

A través de la **Fig. 37. a)** mostramos la tendencia del decremento gradual del área superficial con respecto al aumento en la cadena del surfactante empleado (referido al número de carbonos de su estructura), por tanto, podemos predecir el comportamiento de otros surfactantes de tetraalquilamonio, tal es el caso de surfactantes con cadenas carbonadas más cortas.

Por otra parte, el inciso **b)** de la misma figura, muestra un aumento muy significativo del área superficial al momento de calcinar los NTC's, para el caso de la muestra sintetizada con CETAB.

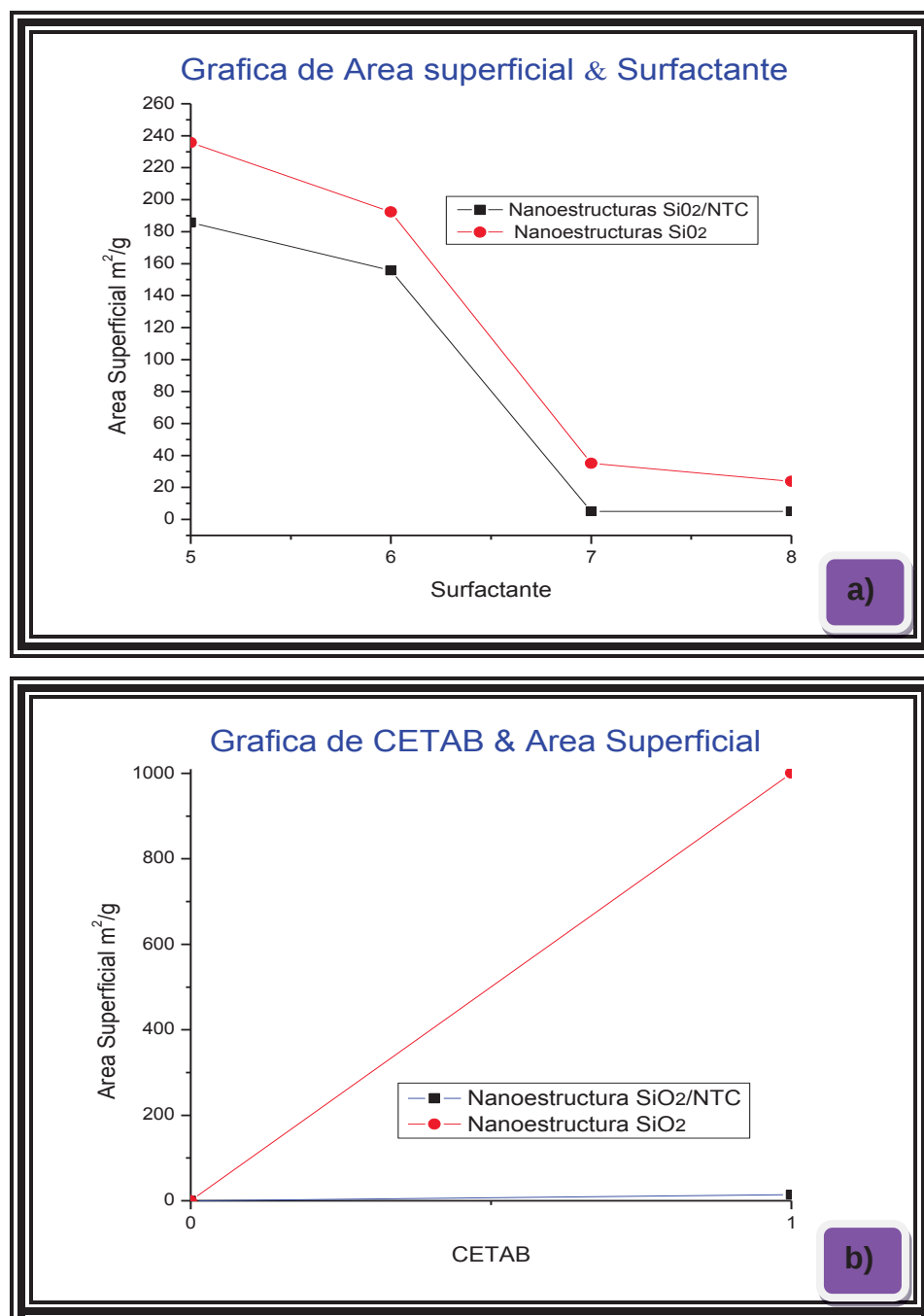


Fig. 37. Muestra tendencia creciente del área superficial la calcinación de los NTC's para las muestras SiO₂/NTC y SiO₂ sintetizados con los diversos surfactantes.

Cabe señalar que para la impregnación de las NP's metálicas al soporte se partió de los materiales con mayor área superficial, esto debido a que es uno de las propiedades con las que debe contar un soporte para promover una mejor

dispersión del metal y por tanto generar mayor número de sitios activos. De lo mencionado, se impregnaron NP's de Pt a los materiales sintetizados por los surfactantes CETAB y tetrapentilamonio bromuro (*Tabla 6*).

COMPUESTO	AREA BET (m^2/g) con T.T. a 450 $^{\circ}\text{C}$ y con NTC, con Pt	AREA' BET (m^2/g) con T.T. a 450 $^{\circ}\text{C}$, sin NTC, con Pt
CETAB	706.1	408.0
(TPAB)	190.3	224.8

Tabla 6. Áreas obtenidas después de la impregnación de NP's de Pt.

La *Fig.38*. nos da una visión clara del papel que juegan las nanopartículas en los sistemas de SiO_2 , para el caso de las muestras MCM-41, sintetizadas con CETAB (**a**) se percibe que las nanopartículas promueven el crecimiento del área superficial de la muestra Pt/NTC/ SiO_2 hasta en un 500%, mientras que para el material Pt/ SiO_2 decrece el área en un 120% aproximadamente, esto se explica simplemente, considerando que las NP's tapan los poros lo cual genera una caída en el área superficial. Por otra parte, para las muestras de Pt/NTC/ SiO_2 y Pt/ SiO_2 sintetizadas con tetrapentil conservan sus áreas superficiales lo cual implica que se trata de sistemas más estables ya que no se obstruyen los poros por efecto del metal, obteniéndose de esta manera una homogeneidad en el soporte de SiO_2 .

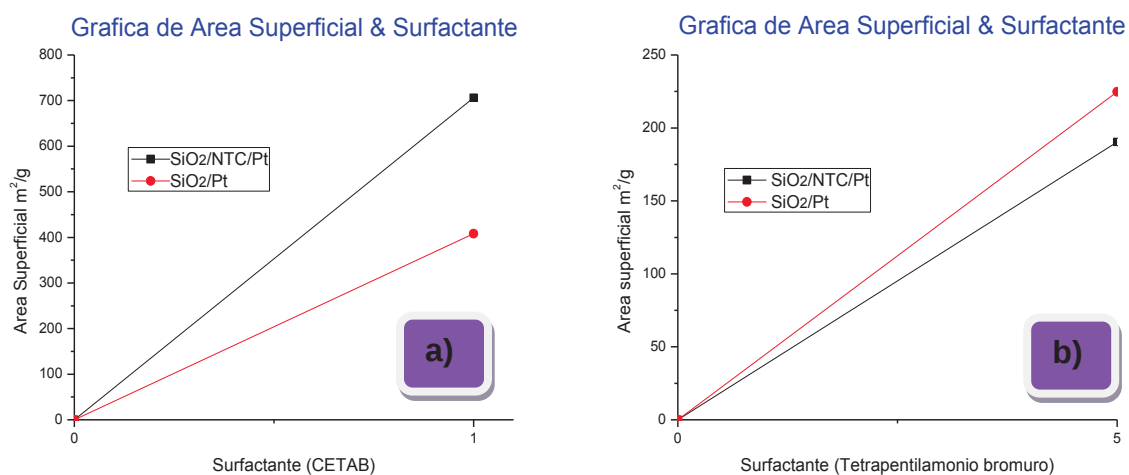


Fig. 38. Las gráficas a) y b) muestran el efecto de la impregnación de las NP's.

4.1.3 MEB

En las *Figs. 39 y 40* se muestran las imágenes obtenidas por medio de electrones retrodispersados donde podemos percibir la topografía de las muestras NTC/SiO₂ y SiO₂. Se observa que para el caso de la muestra que fue sintetizada usando CETAB como surfactante posee un ordenamiento estructural característico a la MCM-41 a diferencia de las que se sintetizaron usando el resto de los surfactantes, mencionando también que el SiO₂, efectivamente recubre los NTC's.

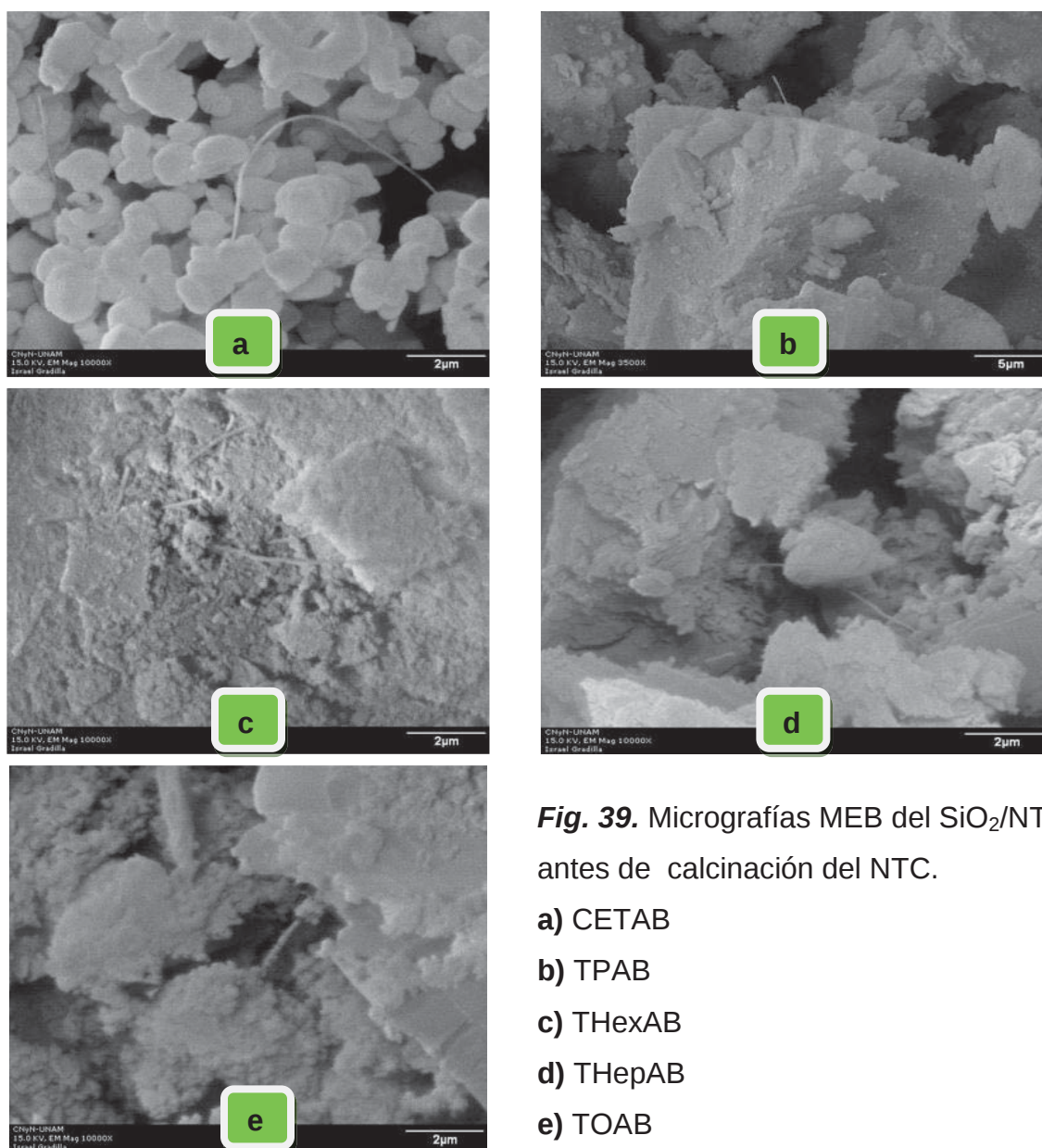


Fig. 39. Micrografías MEB del SiO₂/NTC antes de calcinación del NTC.

- a) CETAB
- b) TPAB
- c) THexAB
- d) THepAB
- e) TOAB

A diferencia de las micrografías para los soportes catalíticos NTC/SiO₂, se presentan materiales de tipo SiO₂ con mejor dispersión, y tamaño de grano mas fino para el caso de los que se sintetizaron usando tetraalquilamonios como surfactantes, esto se debe al T.T y a la eliminación de los NTC's, dejando de esta manera una mayor porosidad del material. No obstante, la micrografía de la MCM-41 (**a**) referente al uso del surfactante CETAB) muestra el mismo acomodo morfológico y textura del presentado en la *Fig. 39*. Inciso a).

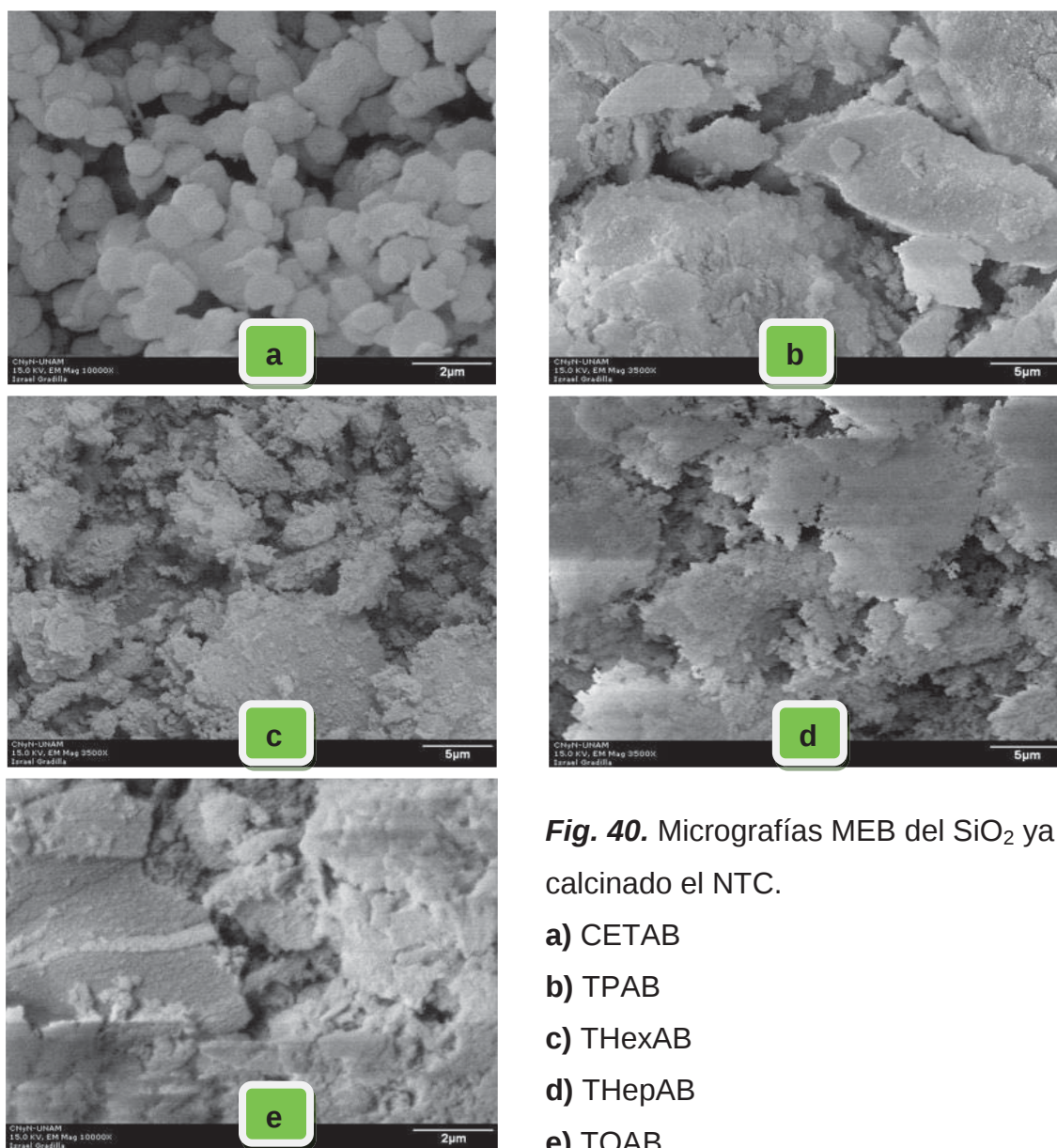


Fig. 40. Micrografías MEB del SiO₂ ya calcinado el NTC.

- a) CETAB
- b) TPAB
- c) THexAB
- d) THepAB
- e) TOAB

En la Fig. 41. se observan que las NP's (puntos brillantes) poseen una dispersión uniforme para el material $\text{SiO}_2/\text{NTC}/\text{Pt}$ (a), obtenido a partir del CETAB, sin embargo al quitar los NTC (c), se genera mayor porosidad lo cual influye para que las NP's puedan introducirse a los poros, propiciado que topográficamente no sean visibles. Para el caso de las nanoestructuras de tipo SiO_2/NTC y SiO_2 , sintetizadas a partir de tetrapentilamonio bromuro, las NP's de Pt no se observan, esto es atribuido a que el tamaño de grano del material es muy fino lo cual genera que se pierdan en toda el área del material (b y d).

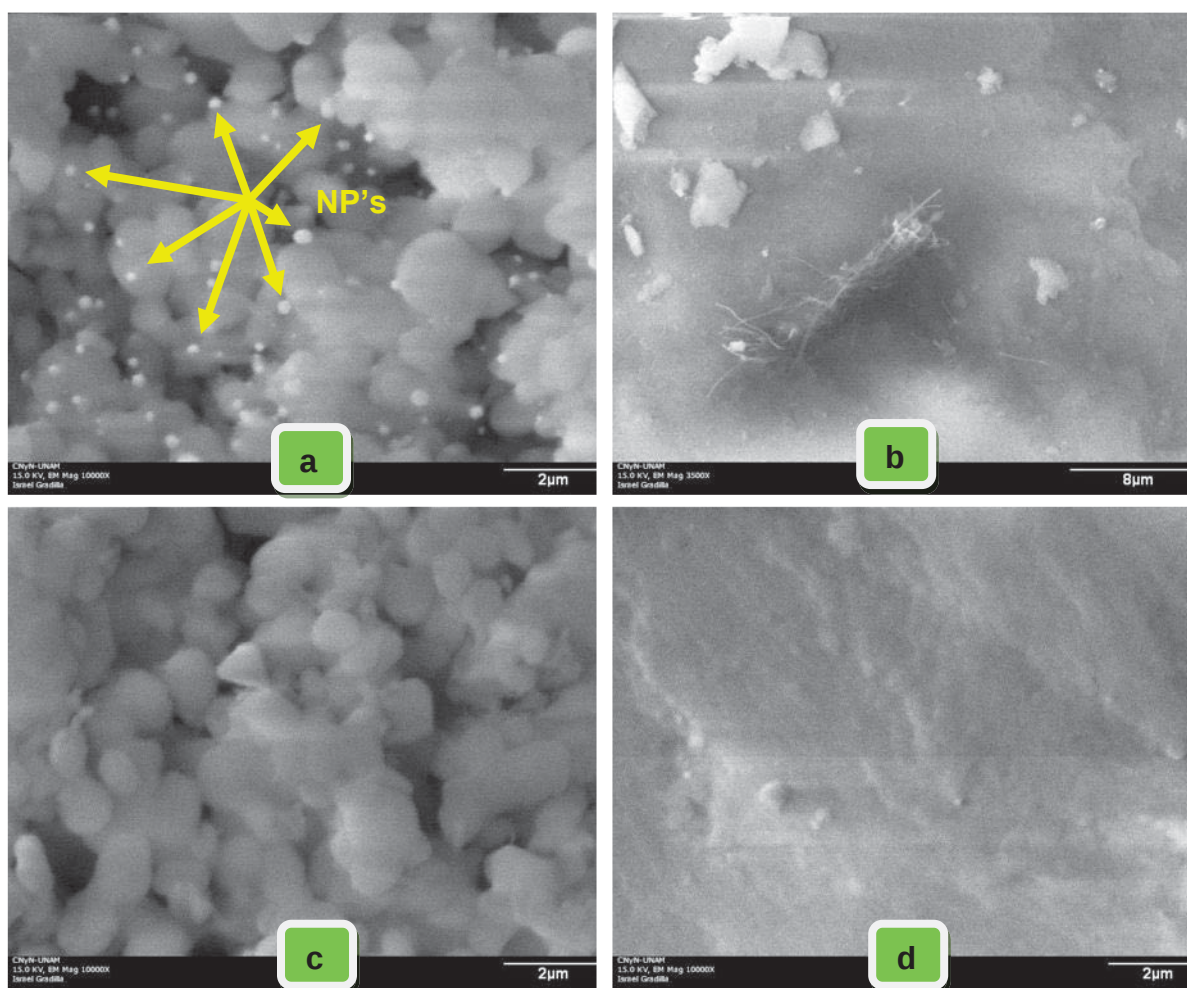


Fig. 41. Micrografías MEB del SiO_2/Pt con NTC's (a y b) y sin NTC's (c y d) sintetizados a partir de CETAB y tetrapentilamonio bromuro.

4.1.4 Medición del tamaño de partícula.

El diametro de partícula depende fuertemente del método de síntesis. El tamaño de partícula es un factor afecta en las propiedades catalíticas de un material, por lo que se hace indispensable determinarlo por metodos y ecuaciones convencionales.

Para predecir el tamaño de partículas y definir si estan en el intervalo nanométrico (tamaño de interes) partimos de las micrografías MEB ya que con la medición de las partículas podemos obtener un promedio de las mismas, esto es muy importante ya que con ello podemos corroborar que las NP's entran en los poros que dejan los NTC's al ser calcinados. En el histograma (*Fig. 42*) mostramos que a partir de las mediciones obtenemos un tamaño de partícula promedio de 25.5 nm.

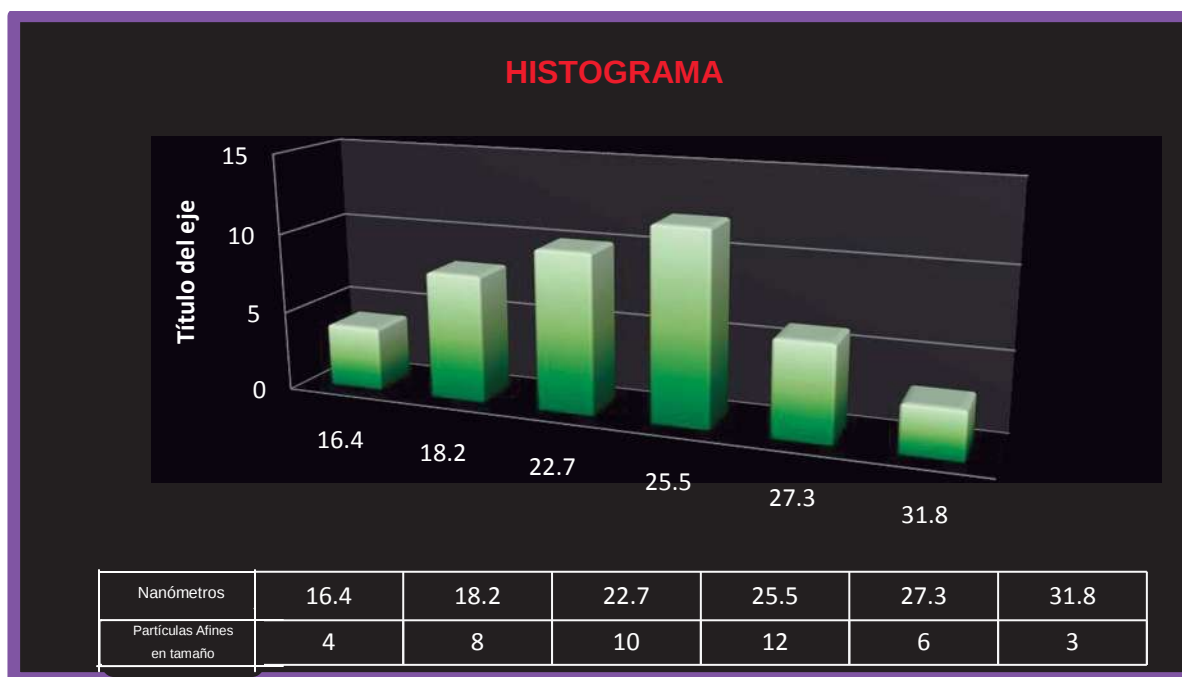


Fig. 42. Distribución del tamaño de partícula en el soporte catalítico.

Existen otras técnicas para determinar el diámetro de partícula, tal es el caso de la ecuación de **Scherrer**, la cual, predice el tamaño de la misma utilizando el patrón

de difracción obtenido a partir de la difracción de rayos-X y se expresa de la siguiente manera:

$$dp = \frac{K \cdot \lambda}{(B \cdot \cos \theta)} \quad (3)$$

Donde **dp** es el diámetro de partícula, **λ** es la longitud de onda de la radiación, **θ** es el ángulo de difracción, **K** es la constante de Scherrer, la cual toma un valor medio de 0.9 y por último **B** es la anchura del pico a altura media expresada en radianes.

Haciendo uso de esta ecuación, se estableció un criterio comparativo entre el valor obtenido haciendo mediciones a partir de las micrografías de MEB y utilizando la ecuación de Scherrer, obteniendo los siguientes resultados:

Medición por micrografía MEB	Ecuación de Scherrer
25.5	26.9

Por lo tanto, es aceptable el valor obtenido por mediciones a partir de las micrografías, habiendo únicamente un 5% en errores de medición.

4.1.5 Difracción de rayos-X.

4.1.5.1 Análisis de los soportes catalíticos por DRX.

Por difracción de rayos X, se analizó la morfología de los materiales, mostrando la cristalinidad de las nanoestructuras de SiO₂, para el caso de las muestras sintetizadas con CETAB como surfactante se obtiene la estructura ordenada MCM-41, mientras que los materiales sintetizados con surfactantes de tetraalquilamonio presentan sistemas de tipo amorfo (SiO₂).

Los patrones de difracción de la Fig. 43. muestran los dos tipos de estructuras mencionadas. La MCM-41 antes y después del tratamiento térmico (a) y b))

presenta los picos característicos en un ángulo de incidencia 2θ definido, mientras que para el soporte de SiO_2 obtenido a partir del tetrapentil (c)) se presenta el patrón característico de la silica tipo amorfo.

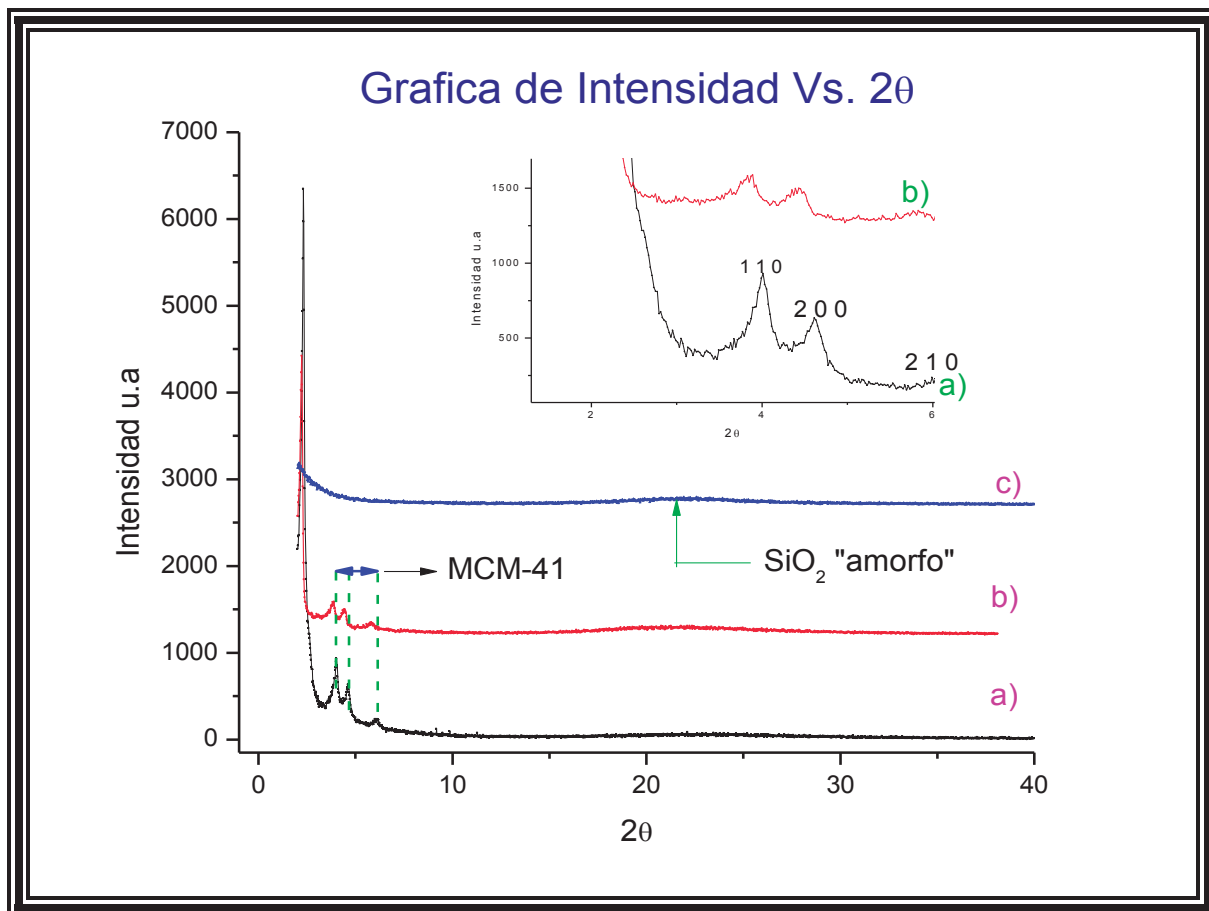


Fig. 43. Patrones de difracción característicos para los materiales sintetizados.

Como podemos apreciar en el patrón de difracción mostrado para los soportes catalíticos sintetizados, no aparece el pico característico de los NTC's, esto es atribuido a que la cantidad de nanotubos usados en estos experimentos se encuentran en baja concentración, es por ello, que la sensibilidad del equipo no permite la detección de los mismos.

4.1.5.2 Análisis de los catalizadores por DRX

Los materiales impregnados con NP's de Pt, se sometieron a caracterización por difracción de rayos-X, identificando la presencia de platino en los catalizadores sintetizados a partir de CETAB (**a**) muestras antes y después de la calcinación de los NTC's) y tetrapentil (**b**) muestras antes y después de la calcinación de los NTC's), en los ángulos $2\theta = 39, 47$ y 67 respectivamente.

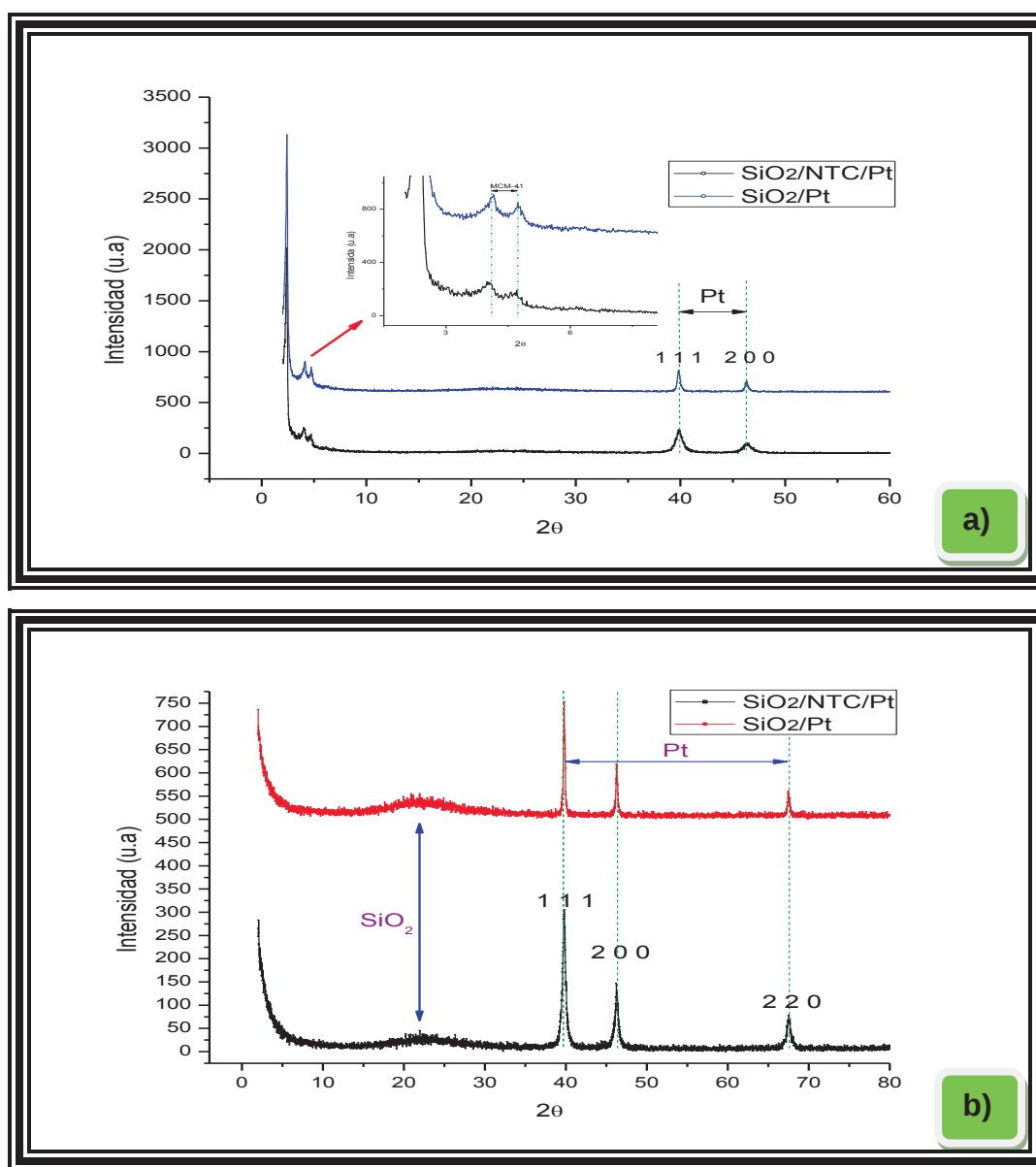


Fig. 44. Patrones de difracción (a) y b)) que muestra los picos característicos del platino, en ángulos 2θ definidos.

Para corroborar que el platino aparece en los ángulos $2\theta = 39, 47$ y 67 , se procede a un parámetro de comparación con las cartas cristalográficas reportadas para este metal obtenidas de datos teóricos ó experimentales, por tanto, para la comparación realizada se uso del software PCDFWIN V.2.2 (anexo A), dando como resultado el siguiente patrón de difracción:

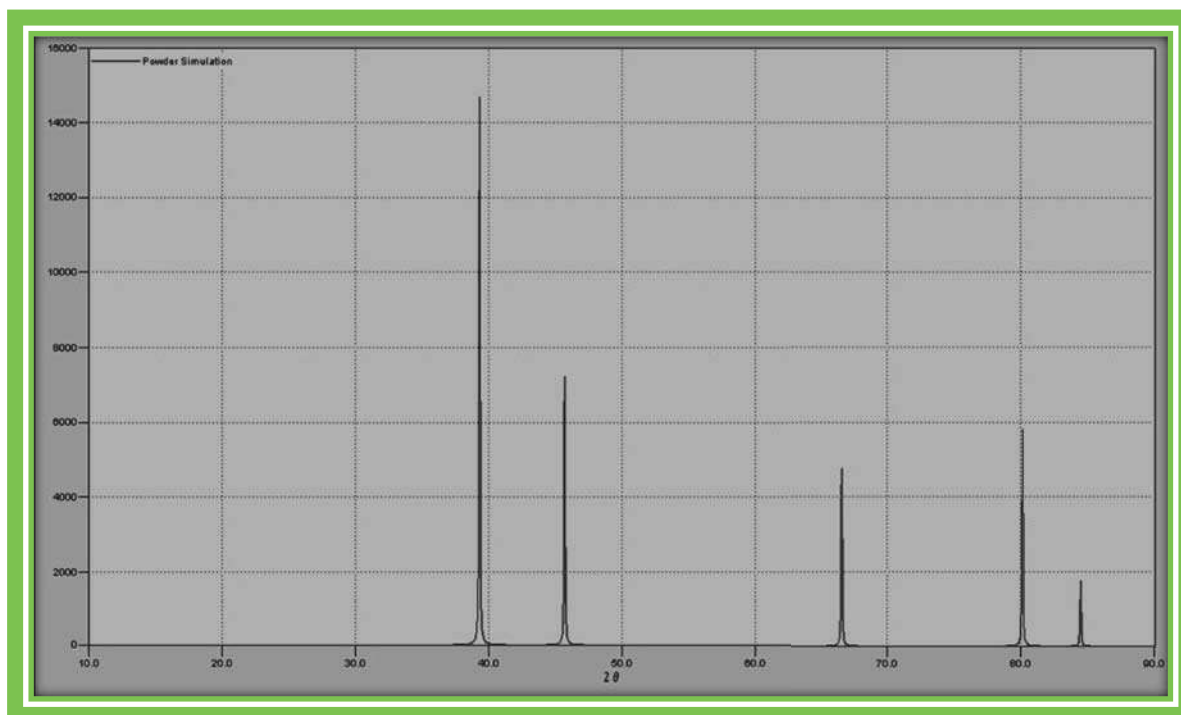


Fig. 45. Patrón de difracción del platino obtenido de datos experimentales reportados en tablas cristalográficas.

Por otra parte, el platino posee una estructura cristalina cubica centrada en las caras, por lo que se tendrá que comprobar su cristalinidad con el software mencionado anteriormente y los datos (planos cristalográficos) arrojados por la carta cristalográfica. Cabe señalar que para la construcción del sistema cristalino se introducen valores adicionales como peso atómico, posición en la tabla periódica, etc.

La Fig. 46. muestra la estructura cristalina generada por el software Visualice, a partir de datos experimentales proporcionados por el análisis realizado en el

difractómetro Philips Xpert. Por lo que nuevamente se comprueba la existencia de platino el cual, cuenta con las características reportadas para el método de impregnación a partir del precursor de platino.

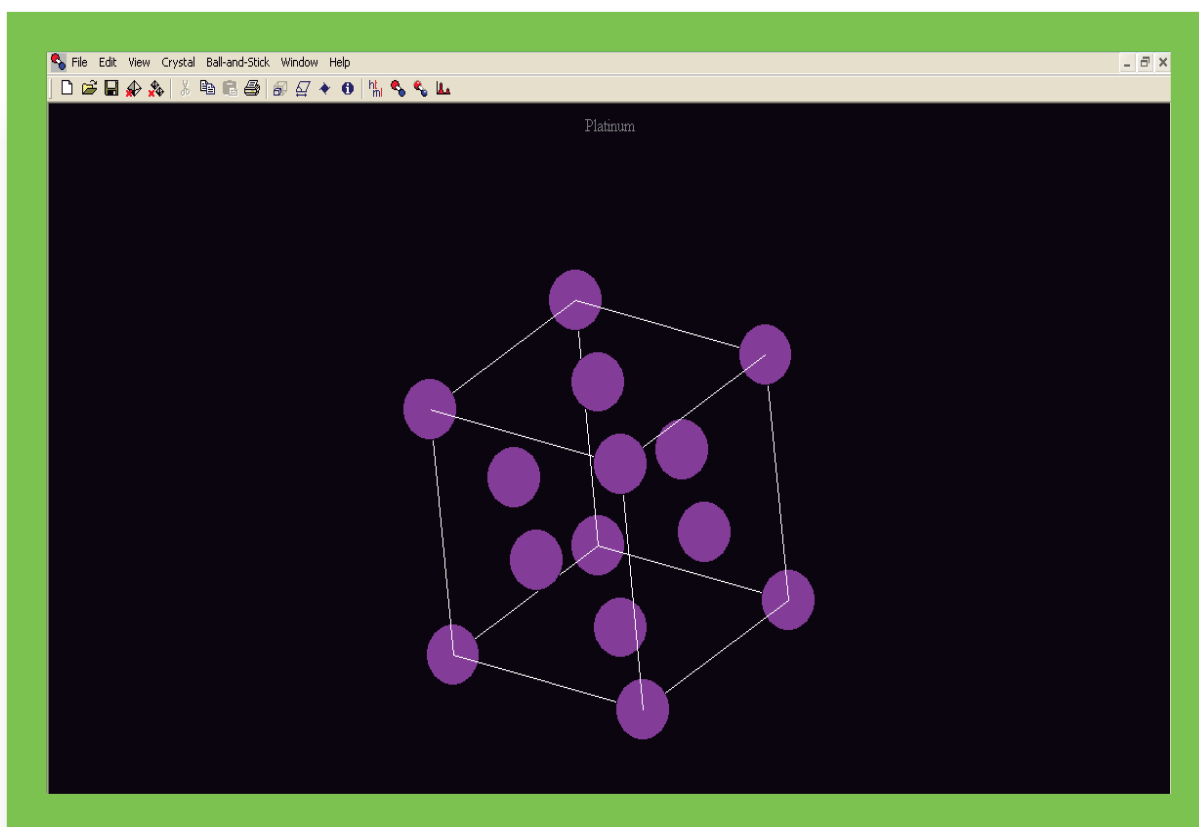


Fig. 46. Estructura cubica centrada en las caras, característica del platino.

4.1.6 Microscopía electrónica de transmisión (MET)

En lo que respecta al análisis por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRMET), se observaron los soportes catalíticos correspondientes a los materiales de tipo NTC/SiO₂ y SiO₂, sintetizados a partir de los surfactantes CETAB y tetrapentil.

La Fig. 47. muestra las imágenes para las muestras de tipo MCM-41 (NTC/SiO_2 y SiO_2), sintetizada a partir de CETAB, en las cuales se aprecia como la sílice con ordenamiento definido, recubre de forma axial la pared externa del NTC, una vez calcinado el NTC se generara un aumento en la porosidad del material.

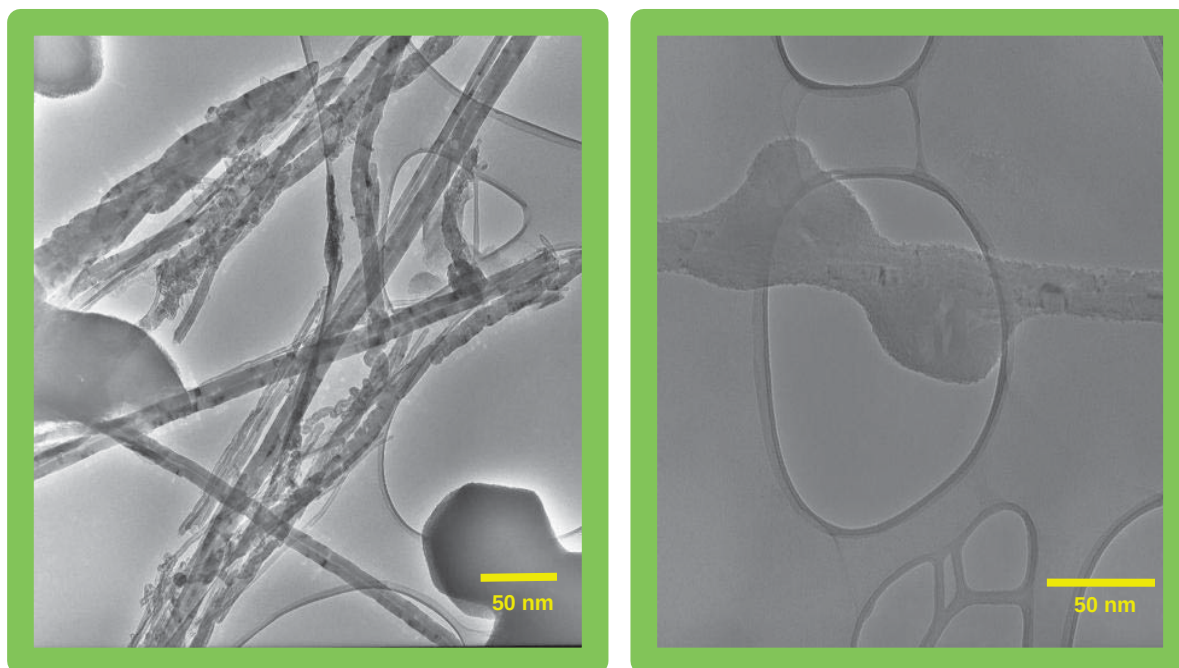


Fig.47. Las micrografías presentan NTC's recubiertos axialmente por sílice ordenada tipo MCM-41.

En la Fig. 48. se presentan las micrografías de HRMET, en las cuales se observa que ocurre el mismo efecto que en la MCM-41, el SiO_2 amorfo, crece sobre la pared superficial del nanotubo generando aumento de porosidad y por tanto de área superficial, este efecto ocurre de la misma manera que para el caso de la MCM-41, todo ello favoreciendo las propiedades de los soportes catalíticos.

Cabe señalar que los granos poseen peculiaridades entre si, tal como una forma semiesférica, con lo que se corrobora la función que tiene el surfactante ya que este posee una estructura esférica de tipo micelar, sirviendo como templat para el crecimiento de la sílice en la forma antes mencionada.

Por otra parte, existe una parte del NTC que no queda recubierta por sílice, esto se debe a que el nanotubo de carbono presenta liofobicidad, lo cual se ve reflejado en un aumento pobre del área superficial al calcinar el nanotubo, por lo que solo incrementa en un 26% la misma, todo ello comparado con los valores obtenidos para la MCM-41 sin contenido de NTC's.

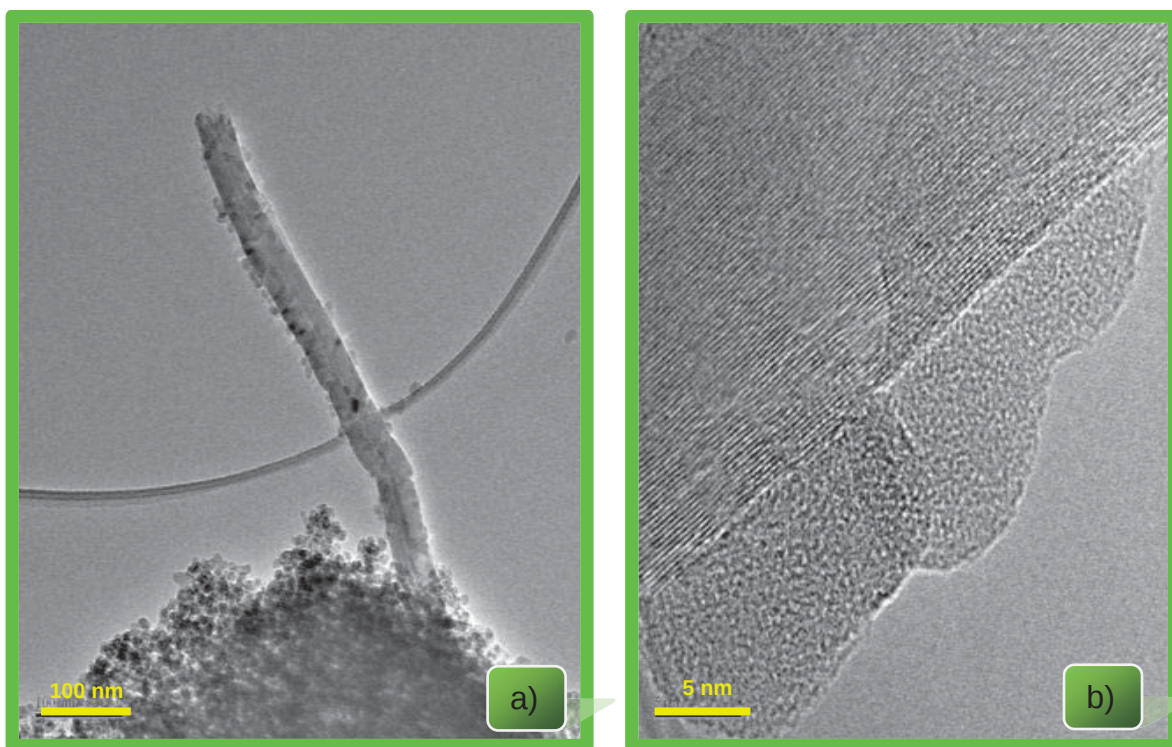


Fig.48. a) Forma semiesférica del SiO_2 provista por el surfactante “tetrapentil”.

b) Micrografía de HRTMET que determina la conducta de crecimiento de la sílice sobre la pared superficial del NTC.

4.1.7 Pruebas de actividad catalítica.

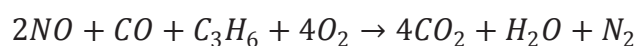
En cuanto a las pruebas de actividad catalítica, estas se realizaron en un reactor químico de flujo continuo el cual se alimento con flujos de NO , C_3H_6 , O_2 y CO , siendo este último el de interés debido a la función que realizará en el convertidor catalítico, cabe señalar que el reactor tiene acoplado un cromatógrafo de gases

con detector de conductividad térmica (TCD) y analizador de C_3H_6 , NO_x , CO , CO_2 , para el estudio de mecanismos de reacción.

Previo a las pruebas de actividad, se prepara la muestra que se introducirá en el reactor aplicando un pretratamiento con gases inertes a temperatura programada ($500^\circ C$) para eliminar las impurezas, activar las nanopartículas metálicas y subsecuentemente realizar las prueba antes mencionada.

A continuación se presentan las condiciones de operación (relaciones de flujo) del reactor para la realización del análisis de la actividad catalítica de los materiales.

Reacción estequiométrica:



RELACIÓN DE FLUJOS

O_2/N_2	NO/N_2	$CO-C_3H_6/N_2$
5.7 ml/min	11.4 ml/min	37.5 ml/min

Tabla 7. Relación de flujos de alimentación al reactor.

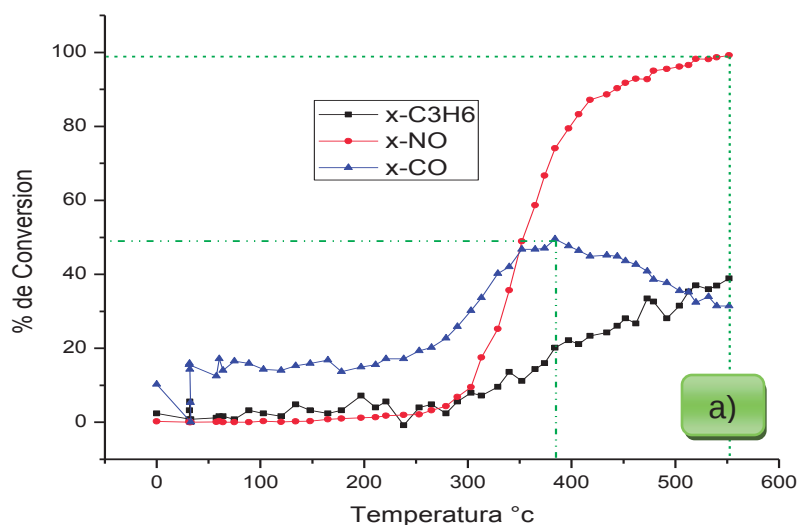


Fig. 49. Reactor de flujo continuo para pruebas de actividad catalítica.

En la Fig. 50. se muestran las gráficas obtenidas mediante las pruebas de actividad catalítica realizadas en el reactor de flujo continuo a las muestras de tipo MCM-41, sin T.T. y una vez aplicado, e impregnadas con NP's de Pt.

GRAFICA DE Pt/NTC/SiO₂ TIPO MCM-41

GRAFICA TEMPERATURA Vs. % DE CONVERSION



GRAFICA DE Pt/SiO₂ TIPO MCM-41

GRAFICA % DE CONVERSION Vs. TEMPERATURA

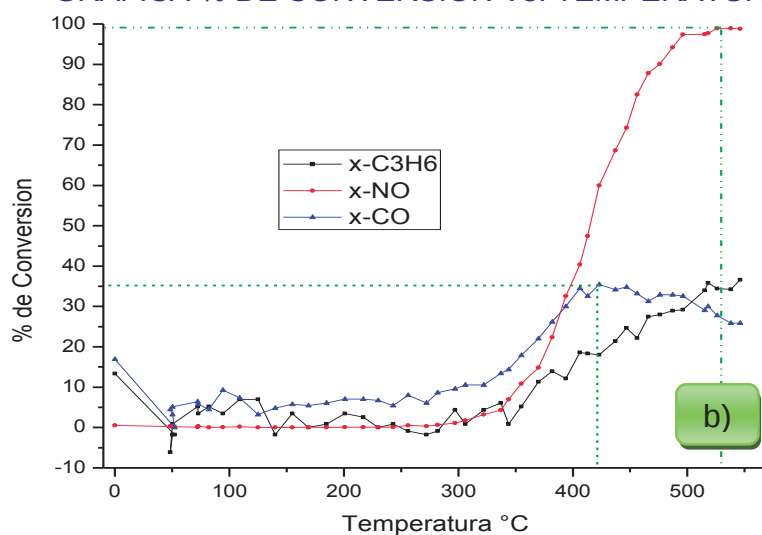


Fig. 50. Graficas de % de conversión vs. temperatura para muestras MCM-41 en la reacción $\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2$.

4.2 Discusión

En la obtención de los soportes catalíticos específicamente los obtenidos a partir de surfactantes de tetraalquilamonio, se observó que conforme disminuye la cadena del surfactante la síntesis del material es más compleja ya que una vez formado el gel, este se encuentra en solución, por lo que se tiene que someter a un proceso de filtración. Este efecto de formación de gel en solución es atribuido a que el surfactante tiene cadenas carbonadas tan pequeñas que su función como molde va desapareciendo. Si generalizamos este efecto, para sintetizar materiales con cadenas carbonadas menores a cinco carbonos (tetrapentil) la síntesis sería sumamente complicada debido al proceso de separación de la silica y las porciones de material obtenido serían muy bajas con respecto al resto de las demás.

Se observó que la coloración de los materiales al ser sometidos a tratamiento térmico (650°C) desaparece, esto es, debido que se calcinan por completo los NTC's, quedando en su lugar cavidades que aumentarán el área superficial.

La *Tabla 4.* muestra claramente la tendencia de aumento o decremento que tiene el área superficial en función del surfactante, es decir, el número de carbonos con que cuenta la cadena del surfactante es inversamente proporcional al valor del área superficial de los materiales.

$$N^{\circ} \text{ Carbonos} \propto \frac{1}{\text{Área Superficial}} \quad (4)$$

En donde, N° Carbonos, es el tamaño de la cadena carbonada del surfactante.

Por otra parte, todos los materiales muestran una peculiaridad en cuanto a los datos reportados, tal es el caso de la disminución del área superficial en presencia de los NTC's, esto es atribuido a la liofobicidad que estos poseen. Si

comparamos las áreas de las columnas presentes en la tabla nos daremos cuenta que al calcinar los nanotubos, crece significativamente el área, con lo que queda sustentada la hipótesis planteada. Las muestras generadas a partir de CETAB son ejemplos muy claros del incremento al someterlas a T.T.

A partir de los valores de área superficial obtenidos para los soportes catalíticos, se tomaron los materiales con mayores valores, esto es debido a que presentan mayor área disponible para la incorporación del metal.

El efecto que implica el adicionar las NP's a los materiales SiO_2/NTC (material con baja área superficial) y SiO_2 (material con alta área superficial) con cristalinidad característica de la MCM-41, es interesante debido a que se genera un efecto de dependencia, de nuevo de tipo inversa, para la muestra con baja área superficial, se propicia un incremento sustancial de la misma al adicionar NP's, esto se debe a que al someter las muestras a tratamiento térmico para reducir los materiales inorgánicos provenientes del precursor del metal, contenidos en los soportes, se genera una porosidad adicional proveniente de reducir el material orgánico presente, como es el caso del CETAB, sin embargo, se presenta el caso contrario para la muestra con alta área superficial, ya que al impregnar el material con el meta, la porosidad se ve afectada con la obstrucción de las cavidades que dejan los NTC al ser calcinados de tal forma que el área disminuye en un 50%.

Las micrografías por MEB, muestran que no hay presencia de nanotubos, una vez aplicado el T.T. así como un tamaño fino de grano para las especies de tetraalquilamonio. También se puede apreciar que la estructura cristalina de la MCM-41 no se ve modificada, esto representa una estabilidad de la misma para las condiciones a las cuales se lleva a cabo la calcinación de los NTC's.

En cuanto a las micrografías tomadas a partir de la impregnación del platino, se observa que el metal está disperso homogéneamente en los materiales, esto promueve un incremento en puntos de reacción (sitios activos).

Los espectros por EDS evidenciaron la presencia de platino en las muestras impregnadas, mostrando picos más intensos para en aquellas de tipo cristalino, es decir, el porcentaje de adherencia del platino es mayor en las nanoestructuras de tipo MCM-41, que en los materiales con estructuras amorfas.

En lo que respecta al análisis por DRX se determinó sin lugar a duda que los materiales con estructura MCM-41 son cristalinos, mientras que los sintetizados a partir de surfactantes de Tetraalquilamonio presentan amorfismo. También se identificó el platino en cada una de las muestras que lo contienen, dando picos característicos con gran intensidad en todas las muestras, para ángulos 2θ definidos en cartas cristalográficas.

Con la técnica de MET se corroboró como el SiO_2 tanto ordenado como amorfo crece axialmente sobre la pared externa del NTC, permitiendo que cuando sea este calcinado, queden en su lugar poros del diámetro y longitud del mismo. Por otra parte, también se determinó que la forma de la sílice crecida en base a Tetrapentil es semiesférica estructuralmente.

Finalmente, con las pruebas de actividad catalítica se determinó la conversión alcanzada por la MCM-41, para la reacción de CO a CO_2 , que en el caso de Pt/NTC/ SiO_2 (*Fig. 50. a*)) es del 50% a temperatura de 390°C , mientras que para Pt/ SiO_2 es 35% (*Fig. 50. b*)) a 420°C . El incremento en la actividad catalítica por parte del catalizador con NTC's, puede atribuirse a un factor primordial, este consiste en la disminución de la temperatura de conversión de reactivos a productos (CO_2), el cual se genera por el efecto electrónico entre los NTC's y el Pt. Los electrones emigran hacia la superficie, por tanto, la adsorción de los reactivos se lleva a cabo con mayor facilidad en los sitios logrando así una desorción de los productos.

De la *Fig. 50* también podemos observar que los catalizadores muestran ser muy selectivos para la reacción de NO por lo que también podría ser una aplicación para estos nanomateriales.

5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1 Conclusiones

Se logro la obtención de los soportes catalíticos nanoestructurados de tipo Pt/NTC/SiO₂ y Pt/SiO₂ por el método sol-gel, considerando que las condiciones favorables para su síntesis dependen de la cadena carbonada con que cuente el surfactante.

Los NTC's juegan un papel muy importante para el aumento o decremento del área superficial, en lo que respecta al decremento, todos los materiales mostraron este efecto en presencia de los NTC's, mientras que al calcinarlos se invierte esta peculiaridad, propiciando un aumento considerable en el área superficial.

Las NP's al ser impregnadas en el soporte catalítico afectan directamente en el área superficial de la MCM-41, sin embargo, para los catalizadores obtenidos a partir de Tetrapentil permanece constante la misma.

El método de impregnación genera una buena dispersión y acoplamiento del metal en el soporte, así como un tamaño de partícula promedio de 25.5 nm permitiendo un mejoramiento de las propiedades catalíticas del mismo, todo ello fue concluido a partir de microscopía electrónica de barrido y espectroscopia de dispersión de energía.

Por difracción de rayos-X se confirmar un ordenamiento estructural para las muestras MCM-41 sintetizadas a partir de CETAB como surfactante, sin embargo, para materiales sintetizados a partir de tetraalquilamonio presentan efecto contrario, amorfismo. También con ayuda de esta técnica, se corrobora la presencia de Platino impregnado en los catalizadores.

La sílice tiene un crecimiento axial sobre los nanotubos de carbono, lo cual propicia que al ser quemados los NTC's se generen poros de las mismas dimensiones, permitiendo que el área superficial crezca dejando mayor espacio disponible para el alojamiento de NP's de platino (efecto visualizado por micrografías HRMET).

En lo que respecta a las pruebas de actividad catalítica, la estructura MCM-41 con NTC's y Pt presentó la mejor conversión (50%), ello se debe a las propiedades electrónicas entre los NTC's y el Pt, así como, al número de sitios activos generados por el efecto ya mencionado.

5.2 RECOMENDACIONES

Para proyectos posteriores referentes a la síntesis de nanoestructuras con aplicaciones a convertidores catalíticos se pretende realizar catalizadores con propiedades similares utilizando óxidos metálicos, tales como TiO_2 , CeO_2 , etc. conservando el mismo proceso de síntesis.

Se contempla, funcionalizar los NTC's para que exista una mayor afinidad por parte de los mismos a compuestos inorgánicos como los óxidos metálicos ya mencionados y de esta manera puedan crecer uniformemente y de manera axial, así como, contribuir con un incremento en la porosidad y con ello la posibilidad de aumentar el número de sitios activos para generar un aumento en la conversión de reactantes.

Por otra parte, también se procurara realizar las mismas pruebas de actividad catalítica para los materiales sintetizados en este trabajo de tesis, para así, poder establecer un parámetro comparativo entre catalizadores de tetraalquilamonio y la MCM-41.

Finalmente se pretende impregnar al soporte catalítico nanopartículas de especies bimetalicas o trimetalicas de metales como Pd, Ru, etc., las cuales sean afines a la reacción de combustión del CO.

5.3 Referencias

1. Ban Kinter, 2006. Nanotecnología. La Revolución Industrial del Siglo XXI. cap 1.
2. Guzmán, A., Toledo A., 2003. Las nanotecnologías: un paradigma tecnológico emergente. Dinámica y especialización de la innovación en las nanotecnologías, 2-5 pp.
3. Campos C. A. M., 2006, Síntesis y caracterización del fosfuro de molibdeno MoP. Tesis de Maestría. 9-11 pp.
4. Konstantinovich G. and Boreskov, 2003. Heterogeneous Catalysis. Institute of Catalysis, Russi Catalysis Cap.2.
5. Piet W.N.M. van Leeuwen, 2004, Homogeneous Catalysis Understanding the Art, Kluwer Academic Publishers. 6 pp.
6. Bond G. C., Louis C., Thompson D. T., 2006. Catalysis by Gold. Imperial College Press, Cap 1.
7. Fuentes S. y Díaz G. ,1988. Catalizadores. La piedra filosofal del siglo XX?, Cap 2.
8. Hagen J., 2006. Industrial Catalysis, A Practical Approach, Wiley- VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 4 pp.
9. Masel I. R., 2001, Chemical Kinetics and Catalysis, Wiley-Interscience, Cap 1.

10. Spencer J. N., Bodner G. M. and Rickard L. H., 2000. Química Estructura y Dinámica, CECSA, 688-690 pp.
11. Upadhyay S. K., 2006. Chemical Kinetics and Reaction Dynamics, Springer, 149 pp.
12. F. J. J G. Jansen, R. A. Van Santen. 1999. Environmental Catalysis. Imperial College. Cap 1.
13. Lockwood D. J., 2005. Nanostructured Catalysts, Springer Science, 9 Cap.
14. Bahamonde Santos A. M. 1992. Desarrollo de Catalizadores Monolíticos para la Eliminación de Óxidos de Nitrógeno, Tesis Doctoral, Madrid, 1 cap.
15. Leyva A. G., 2007. Síntesis y caracterización de nanoestructuras de óxidos de metales de transición. Tesis Doctoral. 99-110 pp.
16. Aguilar A., Lardizabal W., Flores Antúnez, Paraguay F. 2007. A novel necklace like structure assembled with MCM-41 and carbon nanotubes. 1-3 pp.
17. Alcca Q. F, 2005. Estructura y síntesis de nanotubos de carbón, Tesis Doctoral, Cap. 2 y 3.
18. Meyyappan M., 2004. Nanomaterials, Carbon Nanotubes. NASA Ames Research Center, Cap.5.
19. Rivas H., Gutiérrez X, 2009. Los surfactantes: comportamiento y algunas de sus aplicaciones en la industria petrolera. Cap. 1 y 2.

20. J.L. Blin, G. Herrier, C. Otjacques and Bao-Lian Su, 2000, New way to synthesize MCM-41 and MCM-48 materials with tailored pore sizes, *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol 129, pp 57.
21. Klabunde K. J. 2001. *Nanoscale Materials in Chemistry*. Wiley-Interscience, 241 pp.
22. Jentys A. and Vinek H., 2003. Catalytic Activity of Pt and Tungstophosphoric Acid Supported on MCM-41 for the Reduction of NO, *Nanostructured Catalysts*, 1 pp.
23. Beltrán D. A., Maubert Franco, A. M., Lomas L., Lara Corona V. H., Cárdenas G. Negrón G., 2003, Preparación de materiales mesoporosos tipo TI-MCM41 y su uso en apertura nucleofílica de epiclorhidrina con L-prolinol. *Journal of the Mexican Chemical Society*, 1 pp.
24. Ishizaki. K, Komarneni S., Nanko M., 1998, *Porous Materials, Process Technology and Applications*, Kluwer Academic Publishers, London. 67pp.
25. Cao G. 2004. *Nanostructures & Nanomaterials, Synthesis, Properties & Applications*. Imperial College. 82-85 pp.
26. Rivera Muñoz E., Alonso G., Siadati M.H. and Chianelli R.R., 2004. Silica gel-supported, metal-promoted MoS₂ catalysts for HDS reactions. *Catalysis Letters*, 200 pp.
27. Serp P., and Figueiredo J. L., 2009. *Carbon Materials for Catalysis*, John Wiley & Sons, 137-139 pp.

28. Verde Y. Alonso G., Yoshida-Miki, Yacamán J., 2005. Active area and particle size of Pt particles synthesized from $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ on a carbon support. 1-3 pp.
29. B. Lombardi, M. A. Dapino, P. R. Montardit y R. M. Torres Sánchez, 2001, Aproximación al valor de superficie específica por un método manual y simple, Jornadas SAM – CONAMET.
30. Micromeritics, The Science and Technology of small particle, Analysis Technique, Micromeritics Gemini 2360, Sec. 2.
31. García Gutierrez, 2001. Nuevas rutas de preparación de óxidos y nitruros de Galio-Indio, Tesis de Doctorado. CICESE. Cap. 2.
32. Williams D., Barry Carter C., Transmission Electron Microscopy, 1996, Plenum Press, New York, Cap 9.
33. Riemer L. Kohl K., Transmission Electron Microscopy, Fifth Edition, 2008, Springer, 103-108 pp.

5.4 Anexo A: Datos cristalográficos de los compuestos identificados.

Datos cristalográficos del platino en los soportes catalíticos.

