



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE  
SAN NICOLÁS DE HIDALGO**



**FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA  
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO**

**DOCTORADO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA**

**Síntesis y caracterización de nanoestructuras de MoS<sub>2</sub> soportados  
sobre NTC y su evaluación catalítica en hidrodesulfuración de 3-  
metil tiofeno.**

Para obtener el grado de:

**DOCTOR EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA**

Presenta:

Cesar Adrian Huerta Mata

DIRECTOR: Dr. Rafael Huirache Acuña

CO-DIRECTOR: Dr. Eric Mauricio Rivera Muñoz

Morelia, Michoacán, Mayo 2024

## **DEDICATORIAS**

Dedico este trabajo con todo mi aprecio y cariño a mi madre Gabriela Mata por brindarme su apoyo en cada momento de mi vida, por creer y confiar en mí, ante las adversidades.

A mi hermana Adriana por ser mi motivación e inspiración para seguir superándome cada día de mi vida y luchar por un gran futuro.

A mis abuelos Gustavo Mata y Aurelia Rosas que siempre me han acompañado a lo largo de mi vida, por brindarme su gran amor, compañía y motivación para seguir creciendo día con día y ser la gran persona que soy ahora.

A mis amigos presentes y pasados, quienes sin esperar nada a cambio compartieron su conocimiento, alegrías y tristezas, entendiendo que hay que vivir cada momento, disfrutar la vida con veracidad, armonía y plenitud.

## **AGRADECIMIENTOS**

A mis asesores Dr. Rafael Huirache Acuña y Dr. Eric Mauricio Rivera Muñoz quienes me brindaron su apoyo y conocimiento en el desarrollo de este proyecto, para crecer más en el gran mundo de la investigación.

A mis sinodales el Dr. Jaime Espino Valencia, Jesús Carlos Cornelio y Javier Lara Romero quienes compartieron ideas, sugerencias, su tiempo y apoyo para fortalecer y mejorar este proyecto.

Al Dr. Gabriel Alonso que me recibió en el CNyN, en Ensenada, Baja California, me permitió trabajar en su equipo de trabajo, me brindó su tiempo, conocimiento y el uso de diferentes equipos en el centro de investigación para complementar y fortalecer mi proyecto de investigación.

A mi familia que en cada momento estuvieron presentes para que todo fuera posible.

A CONAHCYT por el apoyo otorgado para la realización de este proyecto.

A la UMSNH por el tiempo y el apoyo brindado del uso de sus instalaciones.

Al Centro de Nanociencias y Nanotecnología de la Universidad Autónoma de México CNyN-UNAM (Ensenada), por la disposición del cuerpo técnico y personal asociado para realizar la caracterización y reacciones de los materiales elaborados en este proyecto.

GRACIAS a todos!

## ÍNDICE

I	RESUMEN .....	11
II	INTRODUCCIÓN .....	13
III	JUSTIFICACIÓN .....	15
IV	PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA .....	16
V	ANTECEDENTES .....	17
VI	HIPÓTESIS.....	20
VII	OBJETIVOS .....	21
	7.1 Objetivo general .....	21
	7.2 Objetivos particulares.....	21
VIII	MARCO TEÓRICO.....	22
	8.1 El Petróleo.....	22
	8.2 Hidrotratamiento .....	23
	8.3 Hidrodesulfuración.....	23
	8.4 Rutas de reacción del 3-metil tiofeno.....	25
	8.5 Mecanismo de reacción en HDS para el 3MT .....	26
	8.6 Catalizadores .....	27
	8.7 Catalizadores empleados en HDS .....	28
	8.8 Sulfuros de metales de transición.....	28
	8.9 Nanotubos de carbono (NTC) .....	29
	8.10 Nanotubos de carbono en catálisis .....	30
	8.11 Síntesis de NTC por el método de rocío pirolítico.....	30
	8.12 Síntesis hidrotermal.....	31
	8.13 Agentes reductores .....	33
	8.14 Agentes dispersantes .....	33
	8.15 Dispersión de los NTC en el surfactante .....	36
	8.16 Diseño de experimentos $2^K$ .....	37
	8.17 Técnicas de caracterización.....	38
	8.17.1 Punto isoeléctrico (Potencial Zeta).....	40
	8.17.2 Fisorción de $N_2$ .....	40

8.17.3	Difracción de rayos X (DRX) .....	43
8.17.4	Espectroscopía infrarroja .....	45
8.17.5	Espectroscopía Raman .....	47
8.17.6	Análisis termogravimétrico.....	49
8.17.7	Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).....	50
8.17.8	Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) .....	51
8.17.9	Espectroscopía de Fotoelectrones de rayos X (XPS).....	52
8.17.10	Cromatografía de gases .....	52
IX	METODOLOGÍA .....	54
9.1	Método de rocío pirolítico.....	54
9.2	Funcionalización de NTC.....	54
9.3	Diseño de experimentos $2^K$ .....	56
9.4	Síntesis hidrotermal de nanopartículas de $\text{MoS}_2$ soportadas sobre los nanotubos de carbono funcionalizados (NTC-f) .....	58
9.5	Evaluación catalítica .....	61
X	RESULTADOS.....	65
10.1	Caracterización de nanotubos de carbono de pared múltiple funcionalizados (NTC-f) 65	
10.1.1	Punto isoelectrico de nanotubos de carbono funcionalizados.....	65
10.1.2	Propiedades texturales de nanotubos de carbono funcionalizados .....	66
10.2	Caracterización de las nanoestructuras de $\text{MoS}_2$ /NTC-f.....	68
10.2.1	Difracción de rayos X (XRD).....	68
10.2.2	Diseño de experimentos de acuerdo al tamaño de cristal del $\text{MoS}_2$ .....	74
10.2.3	Difracción de rayos X de los materiales de síntesis modificada.....	79
10.2.4	Espectroscopía Raman .....	81
10.2.5	Espectroscopía Infrarroja (IR) .....	85
10.2.6	Análisis termogravimétrico (TGA).....	87
10.2.7	Microscopía electrónica de barrido de los materiales $\text{MoS}_2$ /NTC-f.....	88
10.2.8	Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) de los catalizadores sulfurados .	92
10.2.9	Espectroscopía de Fotoelectrones de rayos X (XPS).....	95
10.2.10	Evaluación catalítica .....	98
10.3	Discusión.....	102

XI	CONCLUSIONES .....	104
XII	BIBLIOGRAFÍA .....	107

### LISTA DE FIGURAS

Figura 1.	Reactividad de varios compuestos orgánicos de azufre en HDS frente a sus tamaños de anillo y posiciones de sustituciones alquilo en el anillo .....	24
Figura 2.	Esquema de la reacción de HDS de 3MT .....	25
Figura 3.	Esquema de la ruta de desulfuración directa .....	26
Figura 4.	Mecanismo de reacción de HDS para 3MT con el catalizador. Elaboración propia.....	26
Figura 5.	Esquema del método de rocío pirolítico .....	31
Figura 6.	Partes que componen el equipo para la síntesis hidro o solvotermal .....	33
Figura 7.	(a) Estructura molecular del monómero N-vinilpirrolidona y (b) la unidad repetitiva de PVP.....	35
Figura 8.	Representación esquemática del mecanismo de dispersión de los NTC mediante surfactantes .....	37
Figura 9.	Adsorción física del nitrógeno.....	41
Figura 10.	Tipos de isotermas de adsorción.....	43
Figura 11.	Tipos de ciclos de histéresis .....	43
Figura 12.	Interferencia (a) constructiva y (b) destructiva .....	44
Figura 13.	Difracción de rayos X de un cristal .....	45
Figura 14.	Tipos de vibraciones moleculares .....	46
Figura 15.	Diagrama de niveles de energía mostrando las tres formas de dispersión de la radiación electromagnética .....	48
Figura 16.	Espectro esquemático de Raman .....	49
Figura 17.	Diagrama esquemático de los componentes fundamentales de un microscopio electrónico de barrido .....	50
Figura 18.	Diagrama esquemático de los componentes fundamentales de un microscopio electrónico de transmisión.....	51
Figura 19.	Cromatógrafo de gases Agilent 7820A .....	53
Figura 20.	Horno y equipo para síntesis de nanotubos. ....	54

Figura 21. Etapa de purificación de los NTC. ....	55
Figura 22. Etapa de funcionalización de los NTC .....	55
Figura 23. Síntesis de tetratiomolibdato de amonio.....	58
Figura 24. Agitación de nanotubos de carbono. ....	59
Figura 25. Mezcla de componentes y autoclaves para síntesis.....	59
Figura 26. Diagrama del sistema de reacción para HDS del 3MT. ....	63
Figura 27. Parte interna del reactor y del lecho fijo.....	64
Figura 28. a) Puntos isoeléctricos de NTC funcionalizados y no funcionalizados b) Punto isoeléctrico de NTC-f.....	66
Figura 29. Isoterma de adsorción/desorción de N <sub>2</sub> a 77 K de NTC-f.....	67
Figura 30. Distribución de tamaño de poro de NTC-f.....	68
Figura 31. Patrón de difracción de nanotubos de carbono (NTC) y MoS <sub>2</sub> /NTC.....	70
Figura 32. Patrón de difracción de la muestra MoS-HA-12 de especies de molibdeno obtenido por síntesis hidrotermal. ....	71
Figura 33. Patrón de difracción de rayos X de.....	72
Figura 34. Patrón de difracción de rayos X de MoS <sub>2</sub> /NTC obtenidos por síntesis hidrotermal a 24 horas.....	73
Figura 35. Diagrama de Pareto. ....	77
Figura 36. Gráficas de interacción para tamaño de cristal a) Efectos individuales y b) Efectos ABC.....	78
Figura 38. Patrones de difracción de rayos X de MoS <sub>2</sub> /NTC-f obtenidos por síntesis modificada 24 horas.....	80
Figura 39. Espectro Raman de NTC-f y de MoS <sub>2</sub> /NTC. ....	82
Figura 40. Espectro Raman de MoS <sub>2</sub> /NTC-f.....	83
Figura 41. Espectros FTIR de las muestras: a) MoN, b) MoN-P, c) MoN-PH <sub>13</sub> .....	85
Figura 42. Espectros FTIR de las muestras: d) NTC, e) NTC-f, f) MoS <sub>2</sub> .....	86
Figura 43. Análisis termogravimétrico de las muestras: a) NTC-f, b) MoN, c) MoN-PH <sub>13</sub> , d) MoN-P, e) MoN-H <sub>13</sub> .....	87
Figura 44. Micrografías de los materiales: a) NTC-f, b) y c) MoS-N, d) y e) MoS-NHT, f) y g) MoS-NH, h) e i) MoS-NT.....	89
Figura 45. Micrografías de los materiales: a) y b) MoN, c) y d) MoN-P, e) y f) MoN-H13, g) y h) MoN-PH <sub>13</sub> .....	90
Figura 46. Micrografías de MEB del material MoN-P.....	91

Figura 47. (a) EDS y (b) micrografía del material MoN-P.....	91
Figura 48. Micrografías del catalizador activado MoN.....	93
Figura 49. Micrografías del catalizador activado MoN-P.....	94
Figura 50. Micrografías del catalizador activado MoN-PH <sub>13</sub> .....	95
Figura 51. Espectro XPS obtenido de las nanoestructuras MoS <sub>2</sub> /NTC-f mediante un conteo general de 0 a 1300 eV y alta resolución de las bandas Mo y S.....	97
Figura 52. % Conversión de 3MT obtenido con los materiales a distintas temperaturas de reacción: 280°C, 300°C y 320°C.....	98
Figura 53. Gráfica de las velocidades de reacción obtenidas con los catalizadores a una temperatura de reacción de 280°C.....	99
Figura 54. Gráfica de los materiales MoS <sub>2</sub> /NTC-f de Ln (-ra) vs 1000/T.....	100
Figura 55. Selectividad obtenida con los catalizadores en HDS de 3MT a 280°C.....	101
Figura 56. Porcentaje de productos obtenidos mediante DDS en HDS con los catalizadores a 280°C.....	101

### LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Clasificación del petróleo crudo en México.....	22
Tabla 2. Clasificación de los surfactantes.....	34
Tabla 3. Técnicas de caracterización de materiales.....	38
Tabla 4. Valores mínimo y máximo de los factores del diseño.....	56
Tabla 5. Orden aleatorio de las corridas del diseño.....	56
Tabla 6. Síntesis hidrotermal modificada.....	60
Tabla 7. Productos obtenidos en HDS de 3MT y sus tiempos de retención correspondientes.....	61
Tabla 8. Etiquetado de las muestras analizadas de acuerdo a su máximo y mínimo.....	69
Tabla 9. Tamaño de cristal de los materiales obtenidos a través del diseño de experimentos.....	75
Tabla 10. Efectos estimados para Tamaño de cristal.....	75
Tabla 11. Análisis de Varianza para tamaño de cristal.....	76
Tabla 12. Relación de intensidades de las bandas D, G y G' obtenidas por espectroscopía Raman.....	84
Tabla 13. EDS de los elementos del material MoN-P.....	92
Tabla 14. Contenido de los componentes en % atómico de los catalizadores MoS <sub>2</sub> /NTC-f.....	97

Tabla 15. Energía de activación ( $E_a$ ) obtenida con cada uno de los catalizadores..... 99

## LISTA DE ACRÓNIMOS

NTC	Nanotubos de carbono
$N_2H_4$	Hidracina
$(C_6H_9NO)_n$	Polivinilpirrolidona
$H_2O$	Agua
DRX	Difracción de rayos X
MEB	Microscopía electrónica de transmisión
EDS	Espectroscopía de energía dispersiva
MET	Microscopía electrónica de transmisión
XPS	Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X
HDS	Hidrodesulfuración
$H_2$	Hidrógeno
$SO_x$	Óxidos de azufre
$NO_x$	Óxidos de nitrógeno
CO	Monóxido de carbono
3MT	3-metil tiofeno
DBT	Dibenzotiofeno
4,6 DMDBT	4,6-dimetildibenzotiofeno
HDT	Hidrotratamiento
HDN	Hdrodesnitrogenación
HDO	Hidrodesoxigenación
HDM	Hidrodesmetalización
$MoS_2$	Disulfuro de molibdeno
HID	Hidrogenación
DSD	Desulfuración directa
$(NH_4)_2MoO_4$	Tetratiomolibdato de amonio

## I RESUMEN

En el presente proyecto de investigación, se sintetizaron nanoestructuras de MoS<sub>2</sub> soportadas en Nanotubos de carbono (NTC) con un agente reductor (N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), agente dispersante (C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>NO)<sub>n</sub> y H<sub>2</sub>O como disolvente.

Los materiales fueron sintetizados a partir de la sal precursora tiomolibdato de amonio para la formación de enlaces de MoS<sub>2</sub> con los grupos funcionales generados previamente en las superficies de los nanotubos de carbono. Los experimentos se realizaron a una temperatura de 180°C en una autoclave que contiene un vaso de teflón, dentro de una mufla en los que se analizaron la concentración de agente reductor y cantidad de precursor durante las diferentes síntesis. Los productos obtenidos fueron calentados a 50°C en una parrilla de calentamiento para la formación de sólidos en el fondo y la evaporación de líquido en la disolución.

Los materiales fueron caracterizados por Difracción de Rayos X (DRX), espectroscopía Raman y serán analizados posteriormente por Espectroscopía Infrarroja, Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), Microscopía Análisis Químico por espectroscopía de energía dispersiva (EDS), Microscopía Electrónica de Transmisión (MET), y espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS).

Para evaluar su aplicación como catalizador de hidrodesulfuración (HDS), los materiales serán evaluados en una reacción a escala laboratorio utilizando un reactor continuo, que simula las condiciones que se utilizan en las unidades de hidrotratamiento. Las condiciones de reacción serán de 280°C a 320°C con un tiempo de 5 h en cada etapa utilizando un flujo de H<sub>2</sub> a 30 cm<sup>3</sup>/min presión atmosférica y molécula modelo 3-metil tiofeno.

Palabras clave: MoS<sub>2</sub>/NTC, Síntesis hidrotermal, Hidrodesulfuración, catalizador, 3-metil tiofeno

## ABSTRACT

In the present research project, MoS<sub>2</sub> nanostructures supported on carbon nanotubes (CNTs) were synthesized with a reducing agent (N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), dispersing agent (C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>NO)<sub>n</sub> and H<sub>2</sub>O as solvent.

The materials were synthesized from the precursor salt ammonium thiomolybdate for the formation of MoS<sub>2</sub> bonds with the previously generated functional groups on the carbon nanotube surfaces. The experiments were carried out at a temperature of 180°C in an autoclave containing a Teflon vessel, inside a muffle in which the concentration of reducing agent and amount of precursor were analyzed during the different syntheses. The products obtained were heated at 50°C in a heating grid for the formation of solids at the bottom and evaporation of liquid in solution.

The materials were characterized by X-Ray Diffraction (XRD), Raman spectroscopy and will be further analyzed by Infrared Spectroscopy, Scanning Electron Microscopy (SEM), Chemical Analysis Microscopy by Energy Dispersive Spectroscopy (EDS), Transmission Electron Microscopy (TEM), and X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS).

To evaluate its application as a hydrodesulfurization catalyst (HDS), the materials will be evaluated in a laboratory scale reaction using a continuous reactor, which simulates the conditions used in hydrotreating units. The reaction conditions will be from 280°C to 320°C with a time of 5 h in each stage using H<sub>2</sub> flow at 30 cm<sup>3</sup>/min atmospheric pressure and model molecule 3-methyl thiophene.

## II INTRODUCCIÓN

En la actualidad, los altos niveles de contaminación han provocado consecuencias al ambiente, esto debido a la generación de diferentes fuentes de emisiones tales como fábricas y vehículos automotores empleados para algún trabajo en específico, los cuales utilizan como medio energético combustibles fósiles que contienen hidrocarburos y compuestos heterocíclicos. Estos al llevar a cabo el proceso de combustión generan partículas contaminantes que son expuestas al medio atmosférico en forma de óxidos (material particulado respirable como PM10 y PM2.5, SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>, CO), provocando daños a la salud.

El azufre es uno de los principales componentes contribuyentes en emisiones contaminantes [1, 2]. Algunos de los compuestos de azufre que se encuentran presentes en los combustibles son tioles, sulfuros y tiofenos como el 3-Metil tiofeno (3MT), Dibenzotiofeno (DBT) o 4,6 DMDBT.

Debido a esto, a lo largo del tiempo se han implementado normas que ayuden a controlar la emisión de gases contaminantes provocados por los combustibles fósiles empleados y al desarrollo de catalizadores más activos que faciliten la remoción de estas partículas contaminantes para disminuir los factores negativos en la calidad del aire. Además, esto conlleva a que la industria petroquímica presente mayor interés en investigación para mejorar la eficiencia de sus procesos de hidrotratamiento (HDT) como: Hidrodesulfuración (HDS), Hidrodesnitrogenación (HDN), Hidrodesoxigenación (HDO), Hidrodesmetalización (HDM) y en reacciones de ruptura catalítica o hidrocrqueo. Esto con el objetivo de obtener combustibles de mayor valor, reducir el contenido de azufre, nitrógeno y aromáticos y cumplir con las normas establecidas.

Actualmente de acuerdo a la norma NOM-016-CRE-2016 [3], el diésel y las gasolinas deben contener 15 ppm y 80 ppm de azufre como máximo respectivamente. En nuestro país existe una mayor cantidad de crudo pesado que contiene 3.3 % en peso de azufre a diferencia del crudo ligero con 1.3 % en peso y el extra ligero que contiene 0.8 % en peso [4] por lo que es más complicado remover las partículas contaminantes debido a la existencia de moléculas más complejas y cumplir con los estándares establecidos.

Los catalizadores de óxidos metálicos desarrollados a través de la historia han sido de diferentes clases siendo monometálicos, bimetálicos y trimetálicos, soportados y autosoportados, utilizados para diferentes procesos en reacciones catalíticas que ayuden a obtener combustibles con menor

cantidad de partículas contaminantes. Estos materiales están formados por metales de transición como Ni, Mo, W, Co, entre otros y son importantes ya que estos al activarlos mediante un proceso de sulfuración, presentan sitios activos que en presencia de hidrógeno permiten la remoción de azufre de moléculas orgánicas heterocíclicas tales como tiofeno, benzotiofeno, dibenzotiofeno y sus variedades.

En la búsqueda de nuevas alternativas de catalizadores activos para el proceso de hidrodesulfuración se explora la posibilidad de sintetizar nanomateriales que puedan utilizarse en dicho proceso. Se han sintetizado óxidos metálicos en forma de láminas soportados en barras de alúmina ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) para reacciones de 4,6 DMDBT [5], nanocatalizadores trimetálicos CoMoW empleados para reacciones con DBT [6], nanoestructuras de  $\text{WO}_3$  en fase hexagonal, activadas para obtener  $\text{WS}_2$  y emplearlas en reacción de DBT [7], y nanobarras de  $\text{MoO}_3$  que en su forma activa están como  $\text{MoS}_2$  empleados en reacciones de DBT [8]. Estos son algunos ejemplos de muchos otros en los cuales como se mencionó, buscan a través de la investigación la obtención de nuevos materiales que puedan ser aplicados en este tipo de reacciones de HDS para la generación de productos libres de azufre.

En el presente trabajo de investigación se reporta la síntesis y caracterización de nanoestructuras de sulfuro de molibdeno soportadas sobre Nanotubos de carbono (NTC). Los NTC son materiales interesantes en su estudio porque presentan características importantes como su diámetro de pared simple y múltiple, propiedades electrónicas, aplicación como nanodispositivos, elevada conductividad térmica y eléctrica, así como su rigidez y resistencia [9, 10]. Además por su diámetro exterior que se encuentra entre 60 – 70 nm [11], presentan un área superficial específica de aproximadamente  $78 \text{ m}^2/\text{g}$  [12].

Los nanotubos de carbono se sintetizaron utilizando el método de spray pirólisis y posteriormente funcionalizados para la formación de grupos funcionales que permiten enlaces entre las partículas de  $\text{MoS}_2$  y NTC.

Para el desarrollo del material de  $\text{MoS}_2/\text{NTC}$  se utilizó el método hidrotermal en donde se estudia el efecto de diferentes variables: tiempo, concentración de agente reductor y concentración del precursor.

Finalmente las nanoestructuras obtenidas fueron evaluadas en la reacción de HDS de 3-metil tiofeno con el objetivo de verificar si el material propuesto tiene la habilidad de remover azufre y convertir la molécula de 3-metil tiofeno, en productos como isopreno o 2-metil butano, que son compuestos que no contienen azufre.

### III JUSTIFICACIÓN

Una de las importantes tareas como Ingenieros Químicos es desarrollar nuevos procesos, productos, equipos o alternativas que favorezcan al medio en el que nos encontramos. En la actualidad se han visto afectadas diferentes zonas del país y del mundo por la producción excesiva de gases contaminantes ( $\text{CO}$ ,  $\text{SO}_x$ ,  $\text{NO}_x$ , entre otros) a causa de la combustión y diferentes procesos ya sea industriales o de la vida diaria. Entre los contaminantes más dañinos para los seres vivos y el medio ambiente se encuentran los gases de óxidos de azufre, los cuales provienen por lo general, del uso de combustibles al generar combustión.

Estos problemas existentes se han tratado de controlar a través de normas de emisión y procesos de control de emisiones. Una de las formas de reducir la emisión de  $\text{SO}_x$  en la fuente son los métodos y catalizadores empleados para el proceso de HDS. Sin embargo, han dado resultados que se necesitan mejorar para su aplicación y emplearlos en reacciones que puedan ser eficientes ante moléculas complejas como 3-metil tiofeno, Dibenzotiofeno y 4,6 Dimetildibenzotiofeno por mencionar algunos ejemplos. Además, se busca que los catalizadores sintetizados sean utilizados en diferentes procesos catalíticos y así obtener materiales con alto rendimiento en las reacciones en las que se implementen. Estos catalizadores requieren ser más activos, lo que al implementar un material con fase activa (metal) y un soporte puede aumentar su actividad catalítica y no ser un obstáculo la complejidad de las moléculas y para que las reacciones permitan obtener productos libres de azufre, rompiendo los enlaces presentes entre carbono y azufre.

Es por esto que existe la necesidad de encontrar estrategias y métodos que generen nuevos materiales para disminuir o mantener la cantidad de azufre establecida como mínima en los

combustibles por las normas gubernamentales y aportar nuevos conocimientos a la ciencia para la creación de materiales que sean benéficos para diferentes aplicaciones.

#### **IV PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA**

Los nanomateriales se han empleado en diferentes áreas de investigación: conductores, sensores, catalizadores, fotocatalizadores, entre otros, ya que permiten modificar las estructuras de los materiales a un nivel muy pequeño (nanométrico). En la síntesis de materiales, se llevan a cabo diferentes metodologías que de acuerdo a las condiciones empleadas de temperatura, tiempo y concentración de precursores se obtienen materiales con características que los distinguen de los demás. El  $\text{MoS}_2$  es un compuesto muy utilizado en diferentes aplicaciones, una de ellas es la hidrosulfuración (HDS) para remover azufre de compuestos que existen en los combustibles, es un metal de transición que al incorporarlo a un soporte puede mejorar su actividad catalítica. Por otro lado, se encuentran los nanotubos de carbono que presentan alta resistencia mecánica, alta conductividad y resistencia térmica, que al funcionalizarlos se les puede incorporar un metal o compuesto para alguna aplicación en específico. Por esto se sintetizará un material de  $\text{MoS}_2/\text{NTC}$  mediante el método hidrotermal a condiciones específicas que permitan homogeneidad y dispersión en la formación de las nanopartículas de sulfuro de molibdeno ( $\text{MoS}_2$ ) sobre los nanotubos de carbono (NTC) y que sea activo como catalizador para procesos de hidrosulfuración (HDS).

## V ANTECEDENTES

Se han reportado a lo largo del tiempo diversas síntesis para la obtención de nanopartículas de MoS<sub>2</sub>/NTC por medio de la aplicación de tratamiento hidrotérmico con una autoclave a determinadas condiciones de temperatura y tiempo de reacción.

Pavel Afanasiev y *col.* [13], en 1999 realizaron la síntesis de sulfuros de molibdeno utilizando como precursor el tiomolibdato y un agente reductor (hidracina), junto con agua como disolvente y teniendo un sistema de reflujo por 6 h a 100°C y calcinado con N<sub>2</sub> a 300°C. Realizando la caracterización de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución se observan la formación de sulfuros en los materiales sintetizados.

Bezverkhy y *col.* [14], en el 2000 sintetizaron de manera similar que Afanasiev sulfuros de molibdeno implementando una agitación constante a la misma temperatura y diferentes concentraciones de hidracina. Ellos se dieron cuenta que a un pH de aproximadamente entre 8 y 10 permite la formación de MoS<sub>2</sub>, no formando productos intermedios durante la reacción.

Koroteev y *col.* [15], en el 2011 prepararon el material compuesto MoS<sub>2</sub>/NTC usando un método hidrotérmico con 57.5 mg de (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> y 57.5 mg (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CS disolviéndolo en 10 ml de agua destilada, añadiendo 18.4 mg NTC en la solución y dispersándolos ultrasónicamente en ella. La mezcla se sometió a tratamiento térmico en una autoclave a 235°C durante 72 horas. Después de enfriar a temperatura ambiente, el precipitado resultante se obtuvo por filtración a través de una membrana de 10 nm de poro y se lavó con agua destilada. Como resultado de la microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) se estimó que solo el 40% de los NTC fueron recubiertos con MoS<sub>2</sub>. El número de capas de MoS<sub>2</sub> en estos nanotubos varía de 1 a 3 paredes paralelas a los planos basales de los nanotubos de carbono.

Yanguang Li y *col.* [16], en el 2011 sintetizaron nanopartículas de MoS<sub>2</sub> soportadas en grafeno reducido (RGO) a través de síntesis solvotermal, utilizando como disolvente la dimetilformamida (DMF), precursor tiomolibdato y como agente reductor hidracina, con condiciones de 200°C por 10 h.

Jaciel Robles Núñez y *col.* [17], en el 2012 sintetizaron MoS<sub>2</sub>/NTC utilizando síntesis hidrotermal, a determinadas condiciones, se utilizó 45 mg de NTC dispersados en 27 ml de agua desionizada y

adicionando posteriormente 135 mg de  $\text{MoO}_3$  y 360 mg de KSCN vaciándolo a un autoclave de 45 ml llevando a cabo la reacción a  $180^\circ\text{C}$  por 24 h, observando por microscopía la presencia de nanoestructuras de  $\text{MoS}_2$  y  $\text{MoS}_3$  amorfo sobre los NTC.

Alma Ileri Gochi en el 2016 [18], sintetizó  $\text{MoS}_2/\text{NTC}$  por medio del método asistido por microondas con 0.135 g de trióxido de molibdeno ( $\text{MoO}_3$ ) y 0.36 g KSCN (tiocianato de potasio) como precursores de Mo y S, respectivamente, el uso de dioctil sulfosuccinato de sodio (AOT) como surfactante, agua desionizada y 50 mg de NTC que fueron depositados en un vial para llevar a cabo la síntesis a diferentes temperaturas (170, 190,  $210^\circ\text{C}$ ) y distintos tiempos (3, 7, 11 min) para su aplicación en HDS en donde al llevarse a cabo la reacción se formaron fases activas de  $\text{MoS}_2$ , pero a las condiciones empleadas no se logró la conversión total de  $\text{MoO}_3$  a  $\text{MoS}_2$ .

Komeil Nasouri y *col.* [19], en el 2016 sintetizaron materiales a partir de NTC decorados con Polivinil pirrolidona (PVP) a bajas temperaturas utilizando como disolvente dimetilformamida (DMF), los cuales fueron observados y estudiados por diferentes técnicas de caracterización como TEM.

Jiulong Zhao y *col.* [20] en 2017, por medio de síntesis hidrotermal, formaron nanoestructuras de  $\text{MoS}_2$  a través de cantidades similares de tiomolibdato y PVP con 150 mg de cada uno con agua destilada como disolvente, agitación constante y temperatura de  $220^\circ\text{C}$  por 12 h. Se observó alta dispersión de los materiales sintetizados y formación de sulfuros por medio de las técnicas de caracterización.

Shaoxia Wang. y *col.* [21] en 2019, sintetizaron  $\text{MoS}_2$  soportado sobre nanotubos de carbono multicapa, primeramente, prepararon las suspensiones y las vertieron en el vaso de teflón para llevar a cabo la reacción en una autoclave a  $140^\circ\text{C}$  durante toda la noche. Obtuvieron nanotubos constituidos en diferentes direcciones y estructuras amorfas debido a los  $\text{MoS}_2$  que se encuentran en la superficie del material sintetizado.

Lei Chen y *col.* [22] en 2021, por medio de una síntesis hidrotermal, formaron micro esferas constituidas por  $\text{MoS}_2$  y NTC, a partir de NTC multicapa diluidos en agua destilada adicionando molibdato de sodio y tiourea en la suspensión. Esto fue llevado a una autoclave de 100 ml manteniéndolo a  $190^\circ\text{C}$  durante 30 h. Se observó la formación de sulfuros y el cambio en la estructura superficial de los NTC.

Sukhwinder Singh and Sandeep Sharma [23] en 2021 a partir de tetratiomolibdato, hidracina y nanotubos de carbono multicapa dispersos en agua desionizada fueron incorporados en una autoclave a 180°C por 12 h para obtener una mezcla de estructura amorfa de MoS<sub>2</sub> que cubre a los nanotubos de carbono.

## **VI HIPÓTESIS**

Mediante el estudio de las variables de síntesis: tiempo, agente reductor y concentración del precursor, se obtendrá un material a base de  $\text{MoS}_2$  soportado en NTC a través de un método hidrotermal, que será activo para remover azufre de moléculas como el 3-metil tiofeno.

## VII OBJETIVOS

### 7.1 Objetivo general

Estudiar el efecto que tienen las variables (tiempo, concentración de agente reductor y precursor) en la síntesis, propiedades fisicoquímicas de materiales de MoS<sub>2</sub> soportados en NTC y evaluar su aplicación como catalizador en la reacción de HDS de 3-metil tiofeno.

### 7.2 Objetivos particulares

- a) Funcionalizar los nanotubos de carbono (NTC) con la finalidad de favorecer la formación de enlaces con el MoS<sub>2</sub> y lograr una completa dispersión en solución acuosa.
- b) Sintetizar las nanopartículas de MoS<sub>2</sub>/NTC mediante el método hidrotermal, para estudiar el efecto de diferentes variables de síntesis (tiempo, concentración de agente reductor y precursor).
- c) Caracterizar los materiales sintetizados mediante diferentes técnicas analíticas como DRX, espectroscopía Raman, MEB, MET, XPS, para obtener información de sus propiedades fisicoquímicas, electrónicas, grado de dispersión de las partículas metálicas.
- d) Evaluar las propiedades catalíticas en la reacción de HDS de 3-metil tiofeno para relacionarlas con sus propiedades fisicoquímicas.

## VIII MARCO TEÓRICO

### 8.1 El Petróleo

El petróleo crudo es una mezcla de hidrocarburos de hidrógeno que existe en fase líquida en los yacimientos y permanece así en condiciones originales de presión y temperatura. El petróleo crudo producido se considera pesado o ligero según los siguientes criterios (Tabla 1):

Tabla 1. Clasificación del petróleo crudo en México [24].

<b>Pesado</b>	<b>Ligero</b>	<b>Superligero</b>
Petróleo crudo con densidad API igual o inferior a 27°.	Petróleo crudo con densidad API superior a 27° y hasta 38°.	Petróleo crudo con densidad API superior a 38°.

Para el mercado de exportación se preparan tres variedades de petróleo crudo con las siguientes cualidades típicas:

- Maya. Petróleo crudo pesado con densidad de 21-22° API y 3.4-3.8% de azufre en peso.
- Istmo. Petróleo crudo ligero con densidad 32-33° API y 1.8% de azufre en peso.
- Olmeca. Petróleo crudo muy ligero con densidad de 38-39° API y 0.73-0-95% de azufre en peso.
- Altamira. Petróleo crudo pesado con densidad de 15.5-16-5° API y 5.5-6.0% de azufre en peso.
- Talam. Petróleo crudo pesado con densidad de 15.8° API y 4.76% de azufre en peso.

El azufre es generalmente el heteroátomo más abundante en el crudo de petróleo [1], por lo que existen diferentes compuestos orgánicos desde mercaptanos hasta benzotiofenos que aumentan su complejidad siendo más refractarias y menos reactivas.

## 8.2 Hidrotratamiento

El hidrotratamiento (HDT) es un proceso importante en la industria petroquímica, cuyo objetivo es remover los componentes contaminantes, incorporando un catalizador que reacciona con hidrógeno a alta temperatura y presión [25]. Además este proceso consiste principalmente de las reacciones de Hidrodesulfuración (HDS), Hidrodesnitrogenación (HDN), Hidrodesoxigenación (HDO) e Hidrogenación (HID).

La dificultad que existe en este tipo de proceso es que las reacciones están relacionadas con el carácter refractario de las moléculas presentes. La reactividad decrece con el incremento del tamaño molecular y varía dependiendo de si R es un grupo alifático o aromático.

## 8.3 Hidrodesulfuración

El proceso de hidrodesulfuración ha sido durante mucho tiempo uno de los procesos más importantes en las refinerías de petróleo [26]. Esta reacción se ha estudiado extensamente debido a los requerimientos normados en las nuevas leyes ambientales, lo que conlleva a desarrollar catalizadores más activos para este tipo de procesos. Particularmente para este proceso, su actividad es evaluada en términos de azufre (impureza contaminante) eliminado de fracciones de petróleo, para ello es necesario el contacto entre hidrógeno y catalizador, a presión y temperatura elevadas ocasionando la ruptura del enlace carbono azufre (C-S), obteniendo un combustible con niveles bajos de azufre.

En el proceso de hidrodesulfuración, se estudian diferentes compuestos modelo que son representativos de las fracciones del petróleo, por ejemplo, dibenzotiofeno (DBT) [27, 28], 3-metil tiofeno (3MT) [5], 4-metildibenzotiofeno [29] y el 4,6-dimetildibenzotiofeno [30]. Para obtener una idea más certera sobre el proceso de hidrodesulfuración, se han llevado a cabo algunos estudios sobre compuestos de azufre presentes en el crudo de petróleo [31], estos suelen ser divididos en cuatro grupos de acuerdo a la reactividad que presentan en HDS: i) compuestos azufrados dominados por alquil dibenzotiofeno, ii) dibenzotiofeno y alquil dibenzotiofeno sin sustituyente alquilo en las posiciones 4 y 6, iii) DBT con solo un sustituyente alquilo en la posición 4 o 6, iv)

sustituyentes alquilo en las posiciones 4 y 6. Es importante mencionar que la reactividad de los compuestos puede cambiar dependiendo de las condiciones de reacción, la complejidad de la molécula y el tipo de catalizador utilizado [32]. En la Figura 1, se observa el esquema de las moléculas presentes en gasolinas y diésel, su clasificación de acuerdo a su reactividad y complejidad de la molécula.

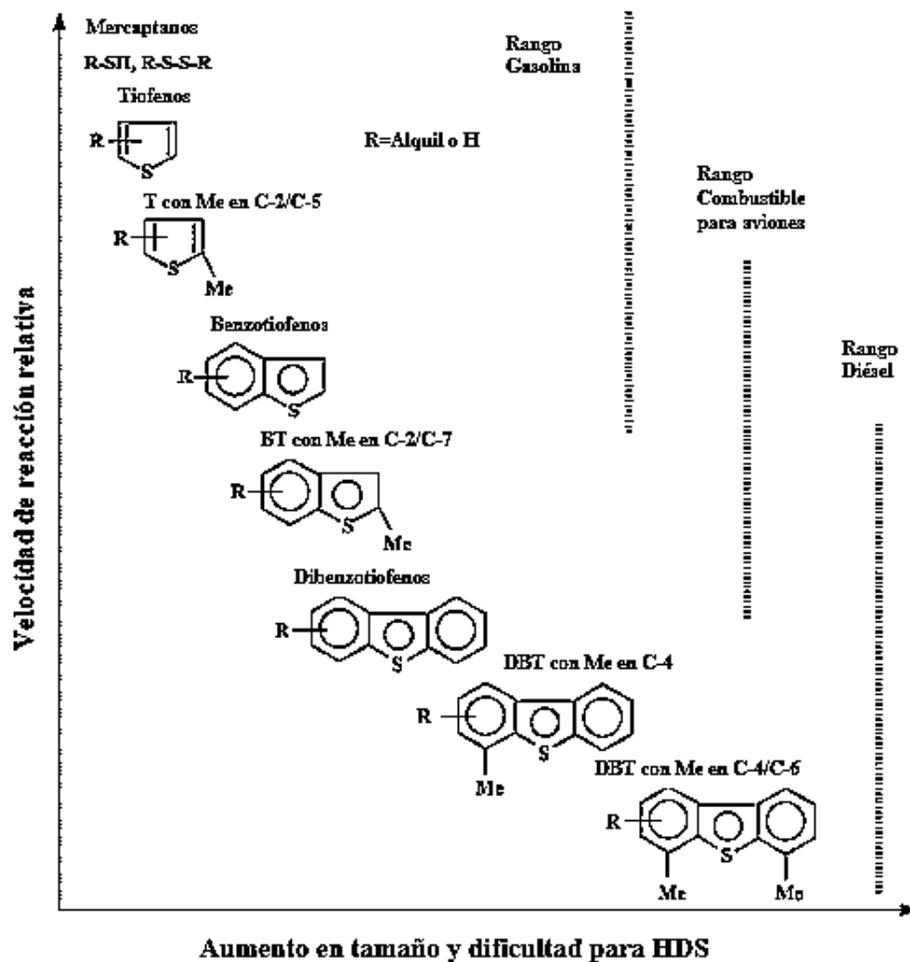


Figura 1. Reactividad de varios compuestos orgánicos de azufre en HDS frente a sus tamaños de anillo y posiciones de sustituciones alquilo en el anillo [31].

#### 8.4 Rutas de reacción del 3-metil tiofeno

El 3-metil tiofeno (3MT), es una de las moléculas modelo para las reacciones catalíticas de hidrodesulfuración, con la cual se realizan avances para el desarrollo de catalizadores que sean activos para reacción de HDS obteniendo así, combustibles de bajo azufre. La reacción de hidrodesulfuración de 3-metil tiofeno se lleva a cabo generalmente a través de dos rutas paralelas de reacción que son la hidrogenación (HID) o desulfuración directa (DSD) (Figura 2). Cuando la molécula de 3MT sigue la ruta de hidrogenación se convierte en 3 metil-2,3 dihidrotiofeno. En la ruta de desulfuración directa la molécula se transforma a 2 metil-1,3 butadieno o isopreno [33].

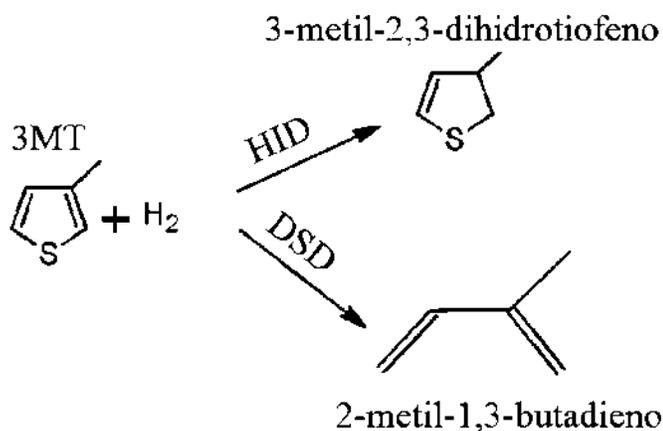


Figura 2. Esquema de la reacción de HDS de 3MT [33].

En la ruta de DSD, la molécula de 3MT convertida en isopreno puede ser hidrogenada (1° HID) para obtener olefinas o nuevamente hidrogenarse (2° HID) para transformarse en una parafina, 2 metil-butano como se observa en la Figura 3.

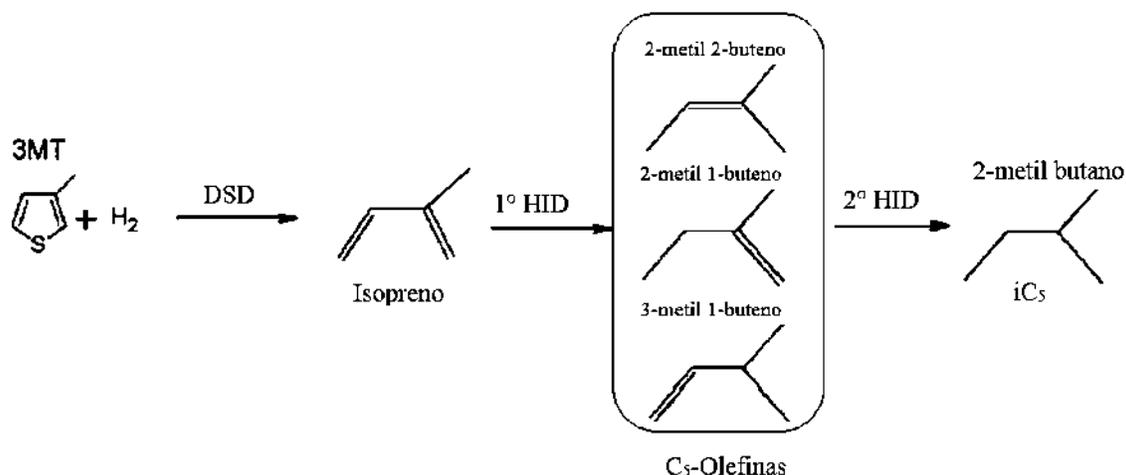


Figura 3. Esquema de la ruta de desulfuración directa [33].

### 8.5 Mecanismo de reacción en HDS para el 3MT

De acuerdo al esquema de reacción de la figura 3, fue propuesto un mecanismo de reacción partiendo del mecanismo discutido por Toshiaki Kabe [34], en el cual se utilizó un catalizador de Mo en una reacción de DBT, generando sitios activos por la interacción de H<sub>2</sub> y el elemento azufre del catalizador, obteniendo H<sub>2</sub>S y los sitios activos que interaccionan con la molécula modelo durante la reacción, removiendo así el azufre presente en el reactivo y obteniendo productos libres de azufre.

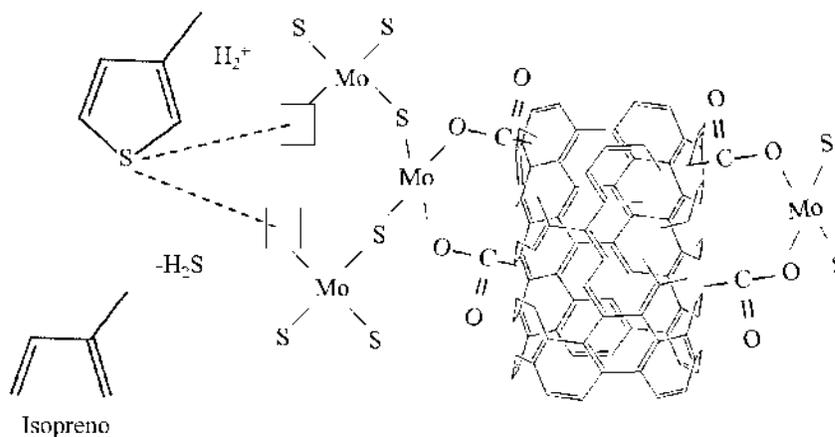


Figura 4. Mecanismo de reacción de HDS para 3MT con el catalizador. Elaboración propia.

En la figura 4, se observa la reacción de HDS de la molécula 3MT que interacciona con el catalizador en el cual como se mencionó anteriormente los sitios activos o huecos generados fueron debido al flujo de  $H_2$  que interacciona con los azufres presentes del catalizador y se obtiene  $H_2S$ , lo que permite que el azufre que se encuentra en la molécula modelo (3MT) forme un enlace entre los molibdenos y se rompa el enlace entre el azufre y carbono del 3MT obteniendo Isopreno, un producto de la reacción de HDS. Además, el azufre queda entrelazado con los molibdenos en donde posteriormente se hidrogena, rompiendo el enlace S-Mo para formar nuevamente  $H_2S$  y los sitios activos del catalizador.

## 8.6 Catalizadores

Un catalizador es un compuesto que afecta la velocidad de una reacción, sin sufrir alguna modificación. Lo hace formando enlaces con las moléculas reactivas, permitiendo que éstas reaccionen y formen un producto, que se separa del catalizador, sin ser alterado o modificado, de manera que esté disponible para la siguiente reacción [35]. Con esto, se puede describir la reacción catalítica como un evento cíclico en el cual el catalizador participa, se recupera en su forma original al final del ciclo y ayuda a que se lleve a cabo la reacción de manera más eficiente disminuyendo su energía de activación. Los componentes de un catalizador son:

- Agente activo. Es la sustancia catalítica que produce la aceleración en la reacción química. Estas pueden ser semiconductores o conductores metálicos y pueden estar o no soportados.
- Soporte. Los materiales frecuentemente son sólidos porosos con área superficial específica alta. Mejora la estabilidad del catalizador.
- Promotor. Son sustancias adicionadas para mejorar las funciones físicas y químicas del catalizador. Estos pueden ser incorporados en alguna etapa del proceso químico de los agentes activos del catalizador.

## 8.7 Catalizadores empleados en HDS

A lo largo de la historia, diferentes catalizadores han sido empleados para el proceso de HDS removiendo partículas contaminantes, principalmente azufre y compuestos que contienen dichas partículas. Existen catalizadores monometálicos, como W o Mo [7, 8], bimetálico NiW, CoMo o NiMo [36], y trimetálicos NiMoW [37], los cuales por lo general son soportados, pero en algunos casos los hay autoportados siendo evaluados en reacción de HDS y que de acuerdo a las rutas de reacción que presentan, se obtienen productos y subproductos libres de azufre.

Los catalizadores sintetizados para los procesos de HDS, están compuestos por un elemento del grupo VI y un elemento del grupo VIII de la tabla periódica [38]. Generalmente, cobalto y molibdeno son utilizados como los componentes en forma metálica y alúmina como soporte debido a su gran área superficial, buena dispersión y estabilidad de la fase activa. En ocasiones, los elementos Ni y W son utilizados en lugar de Co y Mo, respectivamente, obteniendo catalizadores con diferentes propiedades fisicoquímicas junto a los soportes utilizados. Gran variedad de materiales como  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> se han utilizado como soporte. Recientemente, materiales mesoporosos con estructura de poros ordenados como MCM-41 y SBA-15 también se han propuesto [39].

## 8.8 Sulfuros de metales de transición

Los sulfuros de metales de transición (SMT) forman un grupo muy importante de materiales que exhiben propiedades interesantes, ya que estos son ampliamente usados en la formulación para la fase activa de catalizadores comerciales soportados para reacciones de HDT. Estos poseen propiedades electrónicas y estructurales que favorecen la actividad catalítica y selectividad en HDS debido a la habilidad que presentan para actuar en numerosas reacciones de hidrógeno e hidrogenólisis en presencia de azufre [40, 41]. Los más usados son los sulfuros de molibdeno y de tungsteno a pesar de que en el estudio realizado por Pecoraro y Chianelli [42], sobre la tendencia periódica de los sulfuros de metales de transición para HDS de DBT resultaron más activos lo

metales del grupo VIII B, tales como Ru, Os e Ir. Entre los motivos por los que los sulfuros de Mo y W son atractivos por la industria, es por la actividad catalítica aceptable y que son más económicos que los anteriormente mencionados. Los  $\text{MoS}_2$  y  $\text{WS}_2$  pertenecen a un grupo de materiales que cristalizan en forma de apilamiento de láminas, siendo una hoja de átomos de molibdeno y dos hojas de átomos de azufre (tipo sándwich) presentando un enlace covalente entre ellos y un enlace tipo Van der Waals entre las capas [43]. Estos tipos de metales poseen una característica importante en su estructura para su aplicación en HDS y esta es que si son pobremente cristalinos serán más activos en la reacción debido a las vacancias de azufre en su estructura.

### **8.9 Nanotubos de carbono (NTC)**

Los nanotubos de carbono (NTC) son alótropos de carbono que se asemejan a un cable cuántico unidimensional (1D), son una forma elemental de carbono, como el diamante, el grafito o los fullerenos, tienen una estructura tubular hecha de capas de átomos de carbono enrolladas entre sí [44], con radio de 3 a 30 nm y longitud del orden de los micrómetros [45, 46], sus paredes se componen de una red hexagonal, análoga a la de los planos atómicos del grafito [47].

En cuanto a sus propiedades mecánicas los nanotubos de carbono son mucho más resistentes que el acero y con mayor conductividad térmica que el diamante, son muy rígidos y tenaces presentando módulos de Young altos y valores de resistencia a la tracción muy elevados; estas propiedades se consideran muy deseables en los refuerzos de materiales compuestos [48]. Además los nanotubos de carbono son muy estables a altas temperaturas, exhiben una elevada conductividad térmica en la dirección del eje del nanotubo [49].

Iijima en el año de 1991, fue el primero en reconocer los nanotubos encontrando la disposición concéntrica de las hojas de grafeno, su disposición helicoidal y quiralidad [44]; a partir de entonces el estudio de los nanotubos de carbono se ha extendido ampliamente a lo largo del tiempo.

Algunas aplicaciones en las que se han utilizado nanotubos de carbono son: sensores, actuadores [50], películas conductoras [51], bionanomateriales [52], dispositivos nanoelectrónicos [53], y como soportes de catalizadores [54] debido a su superficie química inerte que los hacen soportar altos grados de oxidación [55].

## **8.10 Nanotubos de carbono en catálisis**

Recientemente, los NTC y los materiales nanoestructurados han sido ampliamente desarrollados. Desde hace algunos años atrás hasta la actualidad, información publicada ha permitido conocer más a fondo características de este material como la evaluación de su diámetro y espesor de pared, mecanismos de crecimiento, nanodispositivos, entre otras aplicaciones. Por esto debido a su enorme potencial de aplicación, se conocen varios métodos para su producción a bajo costo.

Se sabe que los NTC se han aplicado en áreas como catálisis en HDS, estos han sido utilizados como soporte en catalizadores trimetálicos de NiMoW siendo los nanotubos de paredes múltiples e implementados en reacciones de Tiofeno, presentando área superficial mayor a  $110 \text{ m}^2/\text{g}$  y obteniendo conversiones mayores del 60% [56]. También han sido empleados como soporte en catalizadores bimetálicos (CoMo/NTC) [57] realizando comparaciones entre el soporte Y-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en una reacción de HDS de DBT, donde se observa que el catalizador CoMo/NTC es más activo y que la selectividad hidrogenólisis/hidrogenación es menor en el catalizador CoMo/Y-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, por lo que se concluye que los NTC son buenos materiales para su aplicación en catálisis. Por otro lado, se han evaluado también como catalizadores en reacción de 3-metil tiofeno que de acuerdo al tiempo de síntesis empleado para la obtención de los materiales se observó que obtienen diferente porcentaje de conversión en la evaluación catalítica a diferentes temperaturas de reacción [18].

De acuerdo a lo mencionado se llevará a cabo este proyecto para reacciones de HDS sintetizando nanotubos de carbono por spray pirólisis [17 ,58], aplicándolos como soporte y realizar a través de la síntesis hidrotermal la incorporación del material metálico (Mo) sobre los nanotubos a determinadas condiciones [16].

## **8.11 Síntesis de NTC por el método de rocío pirolítico**

El método de rocío pirolítico es una modificación del método de depósito de fase vapor y es ampliamente usado en la producción de NTC a gran escala y a menor costo [59]. La síntesis de NTC por el método de rocío pirolítico comienza dentro de un tubo de cuarzo al llevarse a cabo dos

reacciones (figura 5), pirolisis de una mezcla catalizador/solución a través de vaporizados en un horno de reacción (homogénea) y formación/crecimiento de los NTC en el horno (reacción heterogénea).

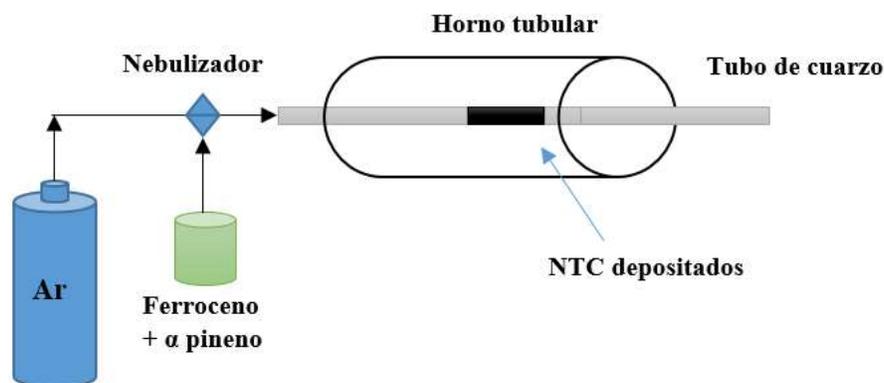


Figura 5. Esquema del método de rocío pirolítico [60].

La función del catalizador (Ferroceno) es la de formar una capa fina de nanopartículas metálicas que actúan formando núcleos para el crecimiento de nanoestructuras de carbono, en una atmósfera inerte de baja presión y elevadas temperaturas. Debido a las altas temperaturas, el catalizador se aglutina en nanopartículas separadas que sirven como centros de crecimiento que formarán la base de los NTC. Este método permite obtener NTC multicapa con pocos defectos cristalinos [59].

## 8.12 Síntesis hidrotermal

Las primeras publicaciones sobre esta síntesis aparecieron a mitad del siglo 19 y en el siglo 20 fue el periodo en donde fue claramente identificada como una importante tecnología para la síntesis de materiales. La síntesis hidrotermal o solvotermal es un proceso que utiliza reacciones de una única fase o heterogénea en un medio acuoso a elevada temperatura ( $T > 25^{\circ}\text{C}$ ). Los reactivos usados en esta síntesis son llamados generalmente precursores los cuales son administrados en forma de soluciones, geles o suspensiones.

La síntesis hidrotermal se refiere a reacciones heterogéneas en un medio acuoso por encima de 100 °C y 1 bar. Una característica distintiva de la síntesis hidrotermal es que los reactivos que difícilmente se disuelven en agua pasan a la disolución por acción del propio disolvente o de mineralizadores. El objetivo de esta técnica es lograr una mejor disolución de los componentes de un sistema y así se logran disolver o hacer reaccionar especies muy poco solubles en condiciones habituales (p. ej., la sílice, aluminosilicatos, titanatos, sulfuros) [61]. En este sentido cabe señalar que el agua, calentada a 600 °C (lo que obviamente requiere presión que evite su paso al estado de vapor) experimenta una disociación ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{OH}^-$ ) mucho mayor que lo habitual a presión ordinaria: llega a ser de  $10^{-6}$  en lugar de  $10^{-14}$ , lo que quiere decir que en estas condiciones, el agua, como anfótero que es, se comportará a la vez como un ácido y una base bastante fuertes, capaz por tanto de ataques ácido-base mucho más agresivos. Por otra parte, pueden añadirse distintas especies conocidas como “mineralizadores”, tanto básicos (carbonatos, hidróxidos) como ácidos (nitrógeno, clorhídrico, sales amónicas) oxidantes o reductores, complejantes, etc., que potenciarán la capacidad de disolución del agua en una u otra dirección, es decir para el control del pH. Además, el agua en estas condiciones suele actuar como agente reductor (liberando oxígeno), por lo que cabe esperar también variaciones en el estado de oxidación de los elementos implicados en la síntesis.

Las partes que componen el equipo para la síntesis hidrotermal son los que se muestran en la figura 6, este contiene una autoclave y un vaso de teflón que es donde se encuentran los precursores en la disolución elegida para la obtención de nanomateriales.

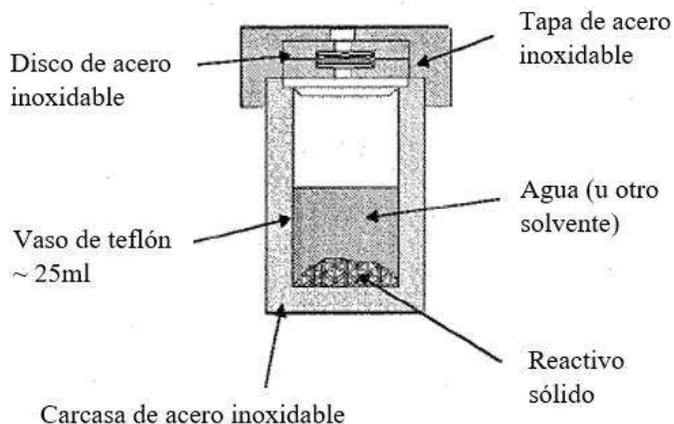


Figura 6. Partes que componen el equipo para la síntesis hidro o solvotermal [62].

### 8.13 Agentes reductores

El agente reductor es aquel elemento químico que suministra electrones de su estructura química al medio, aumentando su estado de oxidación, es decir, siendo oxidado. Los agentes reductores se emplean en diferentes síntesis para la obtención de nanopartículas de diferentes tipos, como nanopartículas de oro (Au Nps), de hierro (Fe Nps) y plata (Ag Nps) en las que se utilizan precursores metálicos para la obtención de este tipo de nanopartículas durante su reducción en soluciones acuosas. El borohidruro de sodio ( $\text{NaBH}_4$ ) es por lo general utilizado para la obtención de Au Nps de diferentes morfologías a través de la reducción de ácido cloroáurico ( $\text{HAuCl}_4$ ) [63]. La hidracina ( $\text{N}_2\text{H}_4$ ) por otro lado se ha empleado en algunos casos para la reducción de grafito o grafeno y que de igual manera ha permitido la reducción de  $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_2$  para formar partículas de  $\text{MoS}_2$  a través de síntesis solvotermal e hidrotérmal [16, 64]. La Moringa oleifera ha resultado ser muy interesante ya que por medio de la solución de las hojas de esta planta se obtienen nanopartículas de diferentes tipos como nanopartículas de ZnO (ZnO Nps) en la que únicamente se pone en contacto el nitrato de Zinc con el extracto de la moringa oleifera seguido de un calentamiento por unas horas y que debido a los componentes que contiene el extracto (ácido ascórbico, ácido clorogénico y quercetina) permitieron la formación de las nanopartículas [65], nanopartículas de Fe sintetizadas para la remoción de nitratos ( $\text{NO}_3$ ) y actividad antibacterial [66], nanopartículas de NiO fueron también sintetizadas utilizando como precursor nitrato de níquel ( $\text{NiNO}_3$ ) realizando pruebas como antibacterial [67], y el nitrato de plata ( $\text{AgNO}_3$ ) no es la excepción ya que se ha utilizado para la síntesis de nanopartículas de plata [68], por lo que su estudio y aplicación de las nanopartículas sintetizadas por medio de la moringa se han aplicado para células cancerígenas y estudios antibacteriales.

### 8.14 Agentes dispersantes

La palabra surfactante (agente activo de superficie) es denotada como una sustancia que posee una actividad superficial o interfacial. Los surfactantes o tensoactivos están constituidos por dos partes

las cuales vienen de la palabra anfífilo, anfi significa doble o que presenta dos lados y filo que menciona amistad o afinidad por algo como afinidad por el agua [69]. Esta molécula tiene un grupo polar (hidrófila) con heteroátomos como O, S, P o N que se encuentran en grupos alcohol, sulfato, amida, amina y un grupo apolar (hidrofóbico) que puede contener átomos de halógeno u oxígeno. Estos se clasifican de acuerdo a la carga que presentan y su especie química (Tabla 2).

Tabla 2. Clasificación de los surfactantes [70].

<p>Iónicos:</p> <p>a) Catiónicos</p> <p>b) Aniónicos</p>	<p><b>Los surfactantes catiónicos</b> se disocian en solución acuosa en un catión orgánico anfífilo y un anión generalmente del tipo halogenuro. La gran mayoría de estos surfactantes son compuestos nitrogenados del tipo sal de amina grasa o de amonio cuaternario.</p> <p><b>Los surfactantes aniónicos</b> se disocian en un anión anfífilo y un catión, el cual es en general un metal alcalino o un amonio cuaternario. A este tipo pertenecen los detergentes sintéticos como los alquil benceno sulfonatos, los jabones (sales de sodio de ácidos grasos), los agentes espumantes como el lauril sulfato, los humectantes del tipo sulfosuccinato, los dispersantes del tipo lignosulfonatos, etc.</p>
<p>No iónicos</p>	<p><b>Los surfactantes noiónicos</b> están en el segundo rango por orden de importancia con un poco menos del 40% del total. En solución acuosa no se ionizan, puesto que ellos poseen grupos hidrófilos del tipo alcohol, fenol, éter o amida.</p>
<p>Anfóteros</p>	<p>La combinación dentro de una misma molécula de dos caracteres: aniónico y catiónico producen un surfactante llamado <b>anfótero</b>, como por ejemplo los aminoácidos, las betaínas o los fosfolípidos; ciertos anfóteros son insensibles al pH, otros son de tipo catiónico a pH ácido y de tipo aniónico a pH alto.</p>

Una propiedad de un surfactante o tensioactivo de acumulación en superficies o interfaces ha sido ampliamente implementada para promover dispersiones estables en sólidos en diferentes medios [71].

La polivinilpirrolidona (PVP) un surfactante no iónico [72] se utiliza comúnmente como tensioactivo o reactivo director de estructura en el proceso químico para regular la nucleación y el crecimiento de cristales, la tensión superficial reducida y las nanopartículas metálicas estabilizadas [73]. Es un polímero sintético de la vinilpirrolidona, higroscópico y amorfo que permite la dispersión de partículas como MoS<sub>2</sub> [20] y NTC [19] en el medio, en diferentes síntesis desarrolladas.

Es un polímero voluminoso, no tóxico [74], con grupos funcionales C=O, C-N y CH<sub>2</sub>, que es ampliamente usado en síntesis de nanopartículas. La molécula de PVP contiene un componente hidrofílico fuerte (el resto de pirrolidona) y un considerable grupo hidrofóbico (el grupo alquil) el cual se observa en la figura 7 [75]. El agua y muchos líquidos no acuosos son excelentes solventes para el PVP, como resultado del grupo amida altamente polar dentro del anillo pirrolidona y los grupos metileno y metino anulares y apolares en el anillo y a lo largo de su columna vertebral [76].

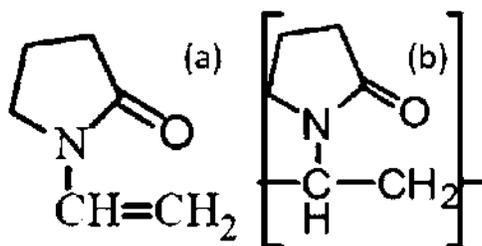


Figura 7. (a) Estructura molecular del monómero N-vinilpirrolidona y (b) la unidad repetitiva de PVP [75].

PVP es un estupendo estabilizador, previniendo la agregación de nanopartículas a través de las fuerzas de repulsión, que aumenta desde sus cadenas de carbono hidrofóbicas que se extienden dentro de solventes e interactúa con cada uno de ellos (efecto de impedimento estérico) [77]. En algunos casos, las distancias entre partículas obtenidas son tan alargadas que la PVP puede considerarse un "dispersante". Además, la duración de la PVP juega un papel importante en la

estabilización de las NP. La PVP también se describe como como reductor suave ya que los extremos de esta molécula terminan en grupos hidroxilo. Una característica importante de la PVP es la existencia de carbonil oxígenos que pueden formar puentes de hidrógeno con moléculas de disolvente. PVP es un polímero notablemente estable, con propiedades fisicoquímicas inertes en un amplio intervalo de valores de pH [78].

### **8.15 Dispersión de los NTC en el surfactante**

Los NTC pueden ser dispersados en agua cuando se recubren por surfactantes adsorbidos. Al conocer la carga superficial de los NTC es esencial para conocer el mecanismo de adsorción de los surfactantes. Se ha encontrado que los NTC se cargan negativamente en el agua [79].

El mecanismo de adsorción de surfactantes iónicos es promovido por las interacciones electrostáticas con los NTC y está influenciado por los procesos de purificación y funcionalización de los NTC, lo cual determina la carga de los mismos.

En la figura 8 se representa el mecanismo mediante el cual los surfactantes ayudan a dispersar los NTC, el mecanismo es el siguiente:

- a) Los NTC se encapsulan en una micela cilíndrica.
- b) Adsorción hemimicelar de las moléculas del surfactante sobre los NTC.
- c) Adsorción aleatoria del surfactante sobre los NTC.

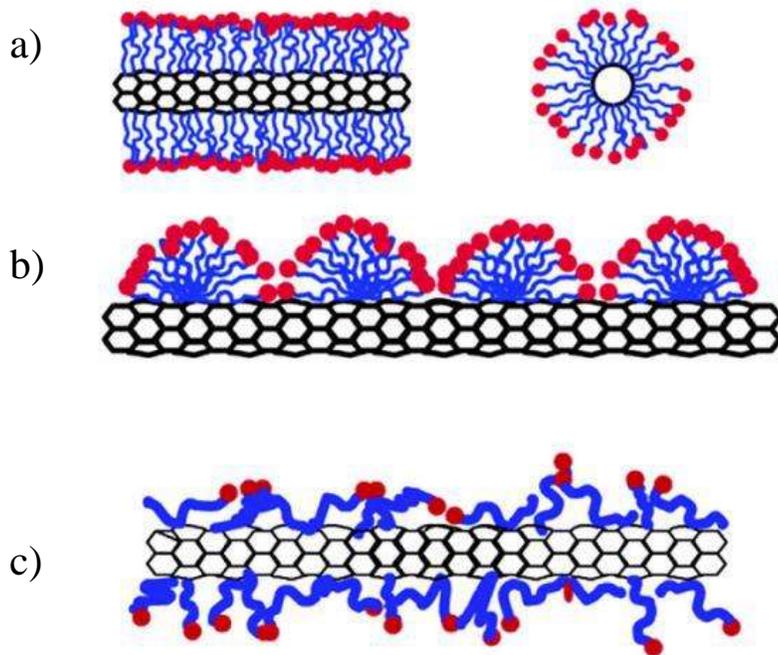


Figura 8. Representación esquemática del mecanismo de dispersión de los NTC mediante surfactantes [79].

### 8.16 Diseño de experimentos $2^K$

Los diseños de experimentos se usan ampliamente en experimentos que incluyen varios factores cuando es necesario estudiar el efecto conjunto de los factores sobre una respuesta. La ventaja de los diseños factoriales es que se puede obtener información y estimar los efectos de los factores haciéndolos variar uno a la vez con los valores asignados en cada factor, siendo un máximo y un mínimo para cada uno. En el diseño factorial uno de los casos especiales más importantes es el de  $k$  factores, cada uno con sólo dos niveles. Estos niveles pueden ser cuantitativos, como dos valores de temperatura, presión o tiempo, o bien cualitativos, como dos máquinas, dos operadores, los niveles “alto” y “bajo” de un factor, o quizá la presencia o ausencia de un factor. Una réplica completa de este diseño requiere  $2 \times 2 \times \dots \times 2 = 2^K$  observaciones y se le llama diseño factorial  $2^K$ .

El diseño factorial  $2^k$  es de particular utilidad en las etapas iniciales del trabajo experimental, cuando probablemente se estén investigando muchos factores. Este diseño proporciona el menor número de corridas con las que pueden estudiarse  $k$  factores en un diseño factorial completo.

### 8.17 Técnicas de caracterización

El desarrollo actual de la Nanociencia y la Nanotecnología no sería posible sin la caracterización a través de técnicas de identificación de materiales, tales como la microscopia electrónica de barrido, de transmisión o de fuerza atómica. Además, es necesario conocer las propiedades de los materiales: estructura, composición, morfología, propiedades térmicas, etc., para posteriormente darle aplicación específica a los mismos. En la síntesis de nuevos materiales, las propiedades de éstos dependen no sólo de las propiedades de los materiales de partida, sino también de su morfología y las características interfaciales, por lo que es muy importante su determinación. Asimismo, la caracterización de un catalizador es el aspecto más importante en la investigación y desarrollo de catalizadores. El área superficial, la elucidación de la estructura, composición y propiedades químicas, tanto de los sólidos utilizados en la catálisis heterogénea como de los compuestos absorbidos y los intermediarios presentes en la superficie del catalizador durante la reacción, son de vital importancia para entender la relación entre las propiedades del catalizador y la actividad catalítica [80].

Tabla 3. Técnicas de caracterización de materiales [80].

Técnica	Acrónimos en inglés	Información
Potencial Z	Z potential	Determinación de punto isoléctrico, en el cual existe el cambio de carga eléctrica en función del pH.
Fisisorción de gases (Área superficial específica). Análisis BJH.	BET, BJH.	Área superficial específica, tipo de poro, volumen y distribución de tamaño de poro.

Difracción de rayos X, en polvo (DRX).	XRD	Identificación de fases presentes, estructura cristalina y tamaño de partícula.
Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (IRTF).	FTIR	Identificación de enlaces átomo-átomo, grupos funcionales y estructuras moleculares.
Espectroscopía Raman	RAMAN	Determinación de estructuras moleculares y composición de materiales.
Análisis termogravimétrico (ATG)	TGA	Descomposición de la muestra al observar la pérdida de peso al aumentar la temperatura a través del tiempo.
Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)	SEM	Morfología de la superficie, simulación 3D, cristalografía superficial y composición de elementos.
Microscopía Electrónica de Trasmisión (MET)	TEM	Morfología, tamaño y distribución de nanopartículas. Cristalinidad por difracción de electrones. Nanoanálisis de composición. Resolución atómica. Tomografía.

### **8.17.1 Punto isoeléctrico (Potencial Zeta)**

El potencial zeta es una medida de la magnitud de la repulsión o atracción electrostática (o de carga) entre partículas, y es uno de los parámetros fundamentales que se sabe que afectan la estabilidad. Su medición aporta información detallada de las causas de la dispersión, agregación o floculación, y se puede aplicar para mejorar la formulación de dispersiones, emulsiones y suspensiones [81]

El factor más importante que afecta al potencial zeta es el pH del medio. Otros factores incluyen la fuerza iónica, la concentración de cualquier aditivo y la temperatura.

Las emulsiones con un alto potencial zeta, tanto negativo como positivo, se estabilizan eléctricamente. Mientras que las emulsiones con un bajo potencial zeta tienden a coagularse o a flocularse, lo que puede dar lugar a una estabilidad física deficiente. En general, cuando el potencial Z de una emulsión es alto, las fuerzas de repulsión superan a las fuerzas de atracción, lo que da lugar a un sistema relativamente estable.

La medición del potencial zeta tiene importantes aplicaciones en una amplia gama de industrias; por ejemplo: cerámica, productos farmacéuticos, medicina, procesamiento de minerales, electrónica y tratamiento de agua.

### **8.17.2 Fisisorción de N<sub>2</sub>**

La técnica de fisisorción de nitrógeno es la técnica empleada para la determinación de áreas superficiales y distribución de tamaños de poro de una variedad de materiales sólidos, tales como adsorbentes industriales, catalizadores, pigmentos, cerámicos entre otros. La medición en la interfaz gas/sólido es parte importante en investigaciones de superficies sólidas.

La adsorción física o fisisorción (a diferencia de la quimisorción) es un fenómeno que consiste en la adsorción de moléculas de un gas sobre la superficie de un sólido, el cual genera enlaces débiles o de Van der Waals entre las moléculas de ambas especies. Este depende de la presión del gas y de la temperatura del sistema. El término adsorción se usa para denotar el proceso en el que las moléculas del adsorbente se transfieren y se acumulan en la capa interfacial (figura 9). La relación

entre las moléculas adsorbidas y la presión de equilibrio del gas, a temperatura constante se conoce como isoterma de adsorción. El estudio de la forma de estas isotermas, así como de la cantidad de moléculas adsorbidas a una determinada presión dará información sobre el área superficial del sólido, el tamaño de poro y su distribución [82].

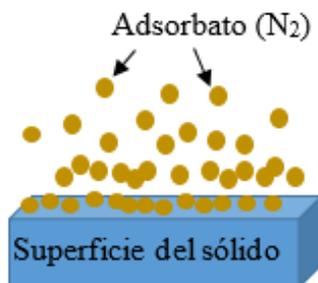


Figura 9. Adsorción física del nitrógeno [83].

La IUPAC ha proporcionado una clasificación de los tipos de poros según su diámetro:

- Microporos, los que no excedan de 2 nm de diámetro.
- Mesoporos, poros entre 2 nm y 50 nm de diámetro.
- Macroporos, poros con un diámetro mayor de 50 nm.

La cantidad de gas adsorbido a una temperatura dada para distintas presiones relativas de gas se conoce como isoterma de adsorción.

A continuación, se explica brevemente los tipos de isoterma existentes [84]:

- La isoterma tipo I, es reversible y cóncava respecto al eje de presiones relativas; la adsorción se produce a presiones relativas bajas, es resultado de la adsorción en poros muy estrechos (sólidos microporosos), presentan superficies externas relativamente pequeñas (carbón activado, zeolitas y ciertos óxidos porosos).
- La isoterma tipo II, es característica de sólidos macroporosos o no porosos, la isoterma reversible refleja la formación de monocapa y multicapas. En el punto B (figura 10, en el comienzo de la sección media, casi lineal de la isoterma, se indica la etapa en que la monocapa ha sido cubierta y comienza la adsorción de varias capas.

- La isoterma tipo III presenta forma convexa respecto al eje de presiones relativas en todo su intervalo, por lo tanto, no muestra un punto B, ocurre cuando la interacción adsorbato-adsorbente es débil.
- La isoterma tipo IV es característica de sólidos mesoporosos. Presenta un incremento de la cantidad adsorbida importante a presiones relativas intermedias, y ocurre mediante un mecanismo de llenado en multicapas. La parte inicial de la isoterma de tipo IV se atribuye a la adsorción monocapa-multicapa ya que sigue la misma trayectoria que la parte correspondiente de una isoterma de tipo II obtenida con el adsorbente en una forma no porosa. Las isotermas tipo IV son dadas por muchos adsorbentes industriales mesoporosos, los cuales presentan fenómeno de histéresis.
- La isoterma tipo V, al igual que la isoterma tipo III, es característica de interacciones adsorbato-adsorbente débiles, pero se diferencia de la anterior en que el tramo final no es asintótico.
- La isoterma tipo VI es poco frecuente. Este tipo de adsorción en escalones ocurre sólo para sólidos con una superficie no porosa muy uniforme.

En el caso de una isoterma de tipo IV, puede presentar diferentes tipos de histéresis en el área de multicapa, generalmente asociado con la condensación capilar en las estructuras mesoporosas. Dichos bucles de histéresis pueden exhibir una amplia variedad de formas. Dos tipos se muestran como H1 y H4 (figura 11), en el primero, las curvas son casi verticales y paralelas en un intervalo apreciable de adsorción del gas, mientras que en el segundo permanecen casi horizontales y paralelos en un amplio intervalo de la presión relativa. Los tipos H2 y H3 pueden considerarse intermedios entre estos dos extremos.

Muchos adsorbentes porosos (por ejemplo, geles de óxido inorgánico y vidrios porosos) tienden a dar formas de tipo H2, pero en tales sistemas la distribución del tamaño y la forma de los poros no está bien definida. El tipo de curva H3, que no presenta ninguna adsorción limitante a alta presión relativa, se observa con agregados de partículas similares a placas que dan lugar a poros en forma de hendidura. De manera similar, la histéresis de tipo H4 a menudo se asocia con poros estrechos

con forma de hendidura, pero en este caso presenta similitud a la isoterma de tipo I que es indicativo de microporosidad.

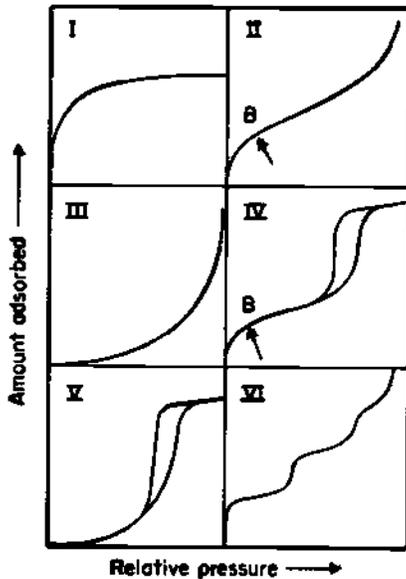


Figura 10. Tipos de isothermas de adsorción [84].

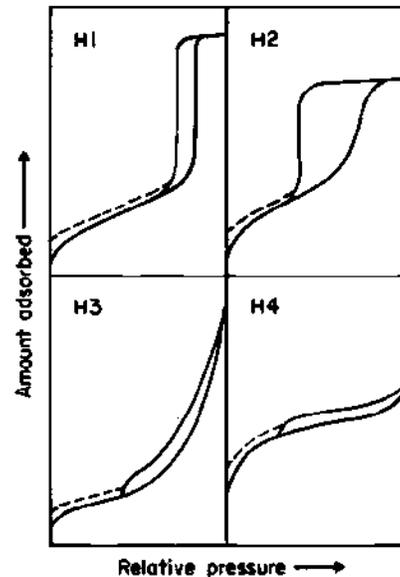


Figura 11. Tipos de ciclos de histéresis [84].

### 8.17.3 Difracción de rayos X (DRX)

La técnica de difracción de rayos X (XRD, por sus siglas en inglés) ha sido utilizada durante muchas décadas con gran éxito para proporcionar información precisa sobre la estructura de los materiales. Esta técnica consiste en hacer incidir un haz de rayos X sobre el sólido sujeto a estudio, esta interacción entre el vector eléctrico de la radiación X y los electrones de la materia que atraviesan dan lugar a una dispersión, en la que se presentan interferencias tanto constructivas como destructivas entre los rayos dispersados. Si estas ondas difractadas se encuentran en fase, ocurre una interferencia constructiva y si las ondas se encuentran desfasadas entonces ocurre una interferencia destructiva (figura 12). Los rayos X son una radiación electromagnética de longitud de onda corta, producida por el frenado de electrones de elevada energía o por transiciones de electrones que se encuentran en los orbitales internos de los átomos. El intervalo de longitudes de

onda de los rayos X comprende desde aproximadamente  $10^{-5}$  Å hasta 100 Å, sin embargo, la espectroscopía de rayos X convencional se limita, en su mayor parte, a la región de aproximadamente 0.1 Å a 25 Å [85].

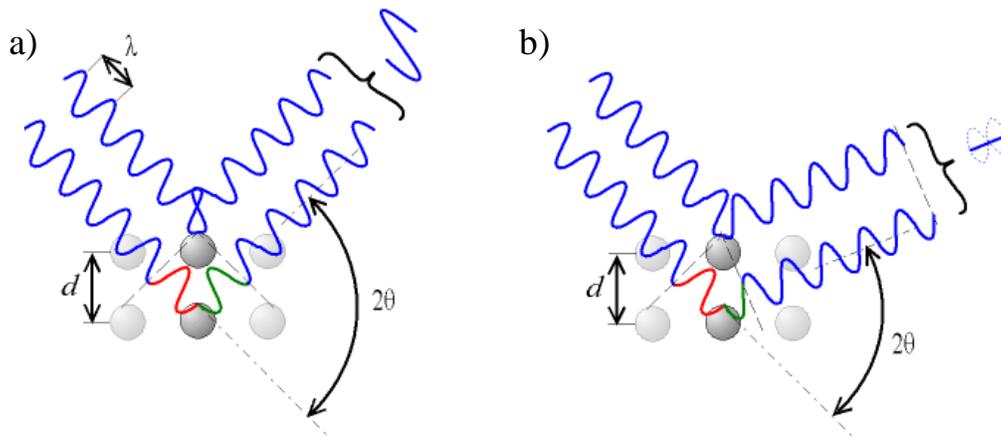


Figura 12. Interferencia (a) constructiva y (b) destructiva [85].

El resultado es la difracción, que da lugar a un patrón de intensidades que puede interpretarse según la ubicación de los átomos en el cristal, dicho fenómeno es interpretado por la ley de Bragg (Ecuación 1).

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen} \theta$$

Ecuación 1

En donde:

n: tiene el valor de 0,1,2,3,4,...

d: es el espacio interplanar

$\theta$ : es el ángulo de incidencia del haz de rayos X

$\lambda$ : es la longitud de onda de la radiación utilizada

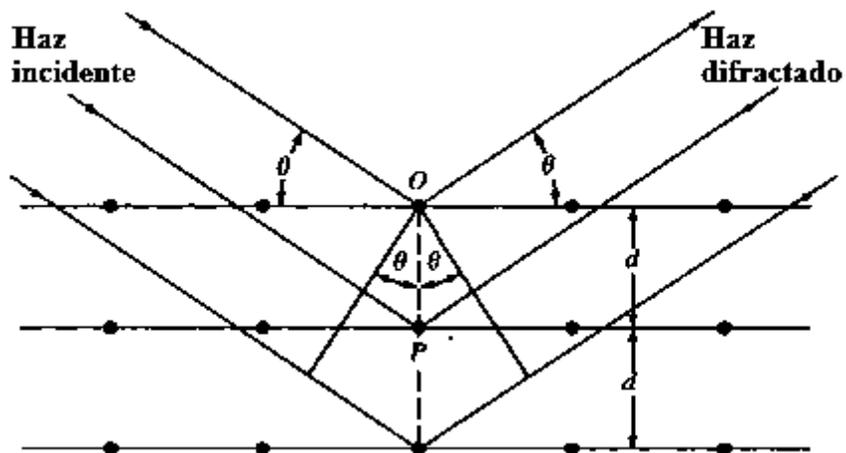


Figura 13. Difracción de rayos X de un cristal [85].

La ley de Bragg [85] dice que cuando un haz de rayos X incide sobre la superficie de un cristal este forma un ángulo  $\theta$ , y que la dispersión se presenta a través de la interacción del haz incidente y los átomos de la muestra, causando un efecto acumulativo de esta dispersión producida por los centros regularmente espaciados del cristal, llamado difracción del haz (figura 13).

#### 8.17.4 Espectroscopía infrarroja

La espectroscopía de infrarrojo es una de las mejores herramientas para resolver problemas de estructura molecular y de identificación química. A pesar de que normalmente se hayan estudiado compuestos orgánicos, también los compuestos inorgánicos que contienen cationes o aniones poliatómicos dan lugar a espectros de infrarrojo útiles [86].

La región infrarroja del espectro se extiende entre la del visible y la de las microondas y abarca aproximadamente desde 750 nm hasta unos 1000  $\mu\text{m}$ . Pueden distinguirse dos categorías básicas de vibraciones: de tensión y de flexión. Las vibraciones de tensión son cambios en la distancia interatómica a lo largo del eje del enlace entre dos átomos. Las vibraciones de flexión están

originadas por cambios en el ángulo que forman dos enlaces. En la figura 14 se representan los diferentes tipos de vibraciones moleculares.

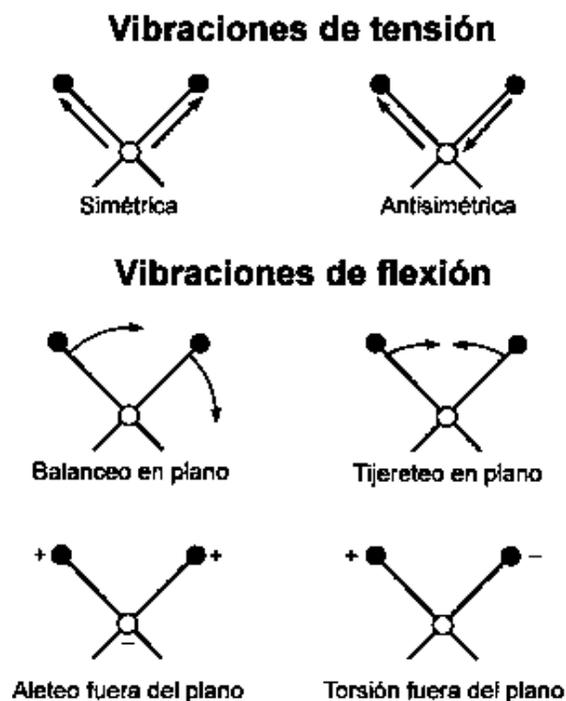


Figura 14. Tipos de vibraciones moleculares [86].

En principio, cada molécula presenta un espectro IR característico (huella dactilar), debido a que todas las moléculas (excepto las especies diatómicas homonucleares como  $O_2$  y  $Br_2$ ) tienen algunas vibraciones que, al activarse, provocan la absorción de una determinada longitud de onda en la zona del espectro electromagnético correspondiente al infrarrojo. De esta forma, analizando cuales son las longitudes de onda que absorbe una sustancia en la zona del infrarrojo, podemos obtener información acerca de las moléculas que componen dicha sustancia.

En la zona del espectro electromagnético IR con longitudes de onda del infrarrojo medio (entre  $4000$  y  $1300\text{ cm}^{-1}$ ) se suelen observar una serie de bandas de absorción provocadas por las

vibraciones entre únicamente dos átomos de la molécula. Estas vibraciones derivan de grupos que contienen hidrógeno o de grupos con dobles o triples enlaces aislados.

En la zona del espectro electromagnético IR con longitudes de onda comprendidas entre 1300 y 400  $\text{cm}^{-1}$  (infrarrojo lejano), la asignación de las bandas de absorción a vibraciones moleculares es más difícil de realizar, debido a que cada una de ellas está generada por absorciones individuales sumadas (multiplicidad de las bandas). Es la denominada zona de la huella dactilar (flexión de enlaces CH, CO, CN, CC, entre otros). En esta zona de longitudes de onda, pequeñas diferencias en la estructura y constitución de las moléculas dan lugar a variaciones importantes en los máximos de absorción [87].

#### **8.17.5 Espectroscopía Raman**

El efecto Raman es un fenómeno de dispersión de la luz. Para explicar este efecto, consideramos a la radiación electromagnética como partícula. Cuando un fotón interactúa con una molécula, este puede ser dispersado de diferentes maneras:

Dispersión elástica: el fotón emitido tiene la misma longitud de onda (misma frecuencia y energía) que el fotón incidente.

Dispersión inelástica: hay un cambio en la frecuencia (energía y longitud de onda) entre el fotón incidente y el emitido. Este cambio o desplazamiento puede ocurrir de dos maneras: cuando el fotón le cede energía a la molécula, la energía de la radiación dispersada es menor que la de la radiación incidente (dispersión Stokes); en cambio, si el fotón obtiene energía de la molécula se observa lo contrario (dispersión antiStokes). El desplazamiento en la frecuencia corresponde a energías vibracionales, rotacionales o de transiciones electrónicas de la molécula (vint).

La dispersión de Raman comprende a una fracción muy pequeña de los fotones incididos (aproximadamente una millonésima parte). Podemos esquematizar las tres formas de dispersión en un diagrama de energía. La energía de la radiación incidente ( $h\nu_0$ ) es igual a la de la radiación emitida en la dispersión de Rayleigh, menor ( $h(\nu_0 - \text{vint})$ ) en la de Stokes y mayor ( $h(\nu_0 + \text{vint})$ ) en la antiStokes (figura 15).

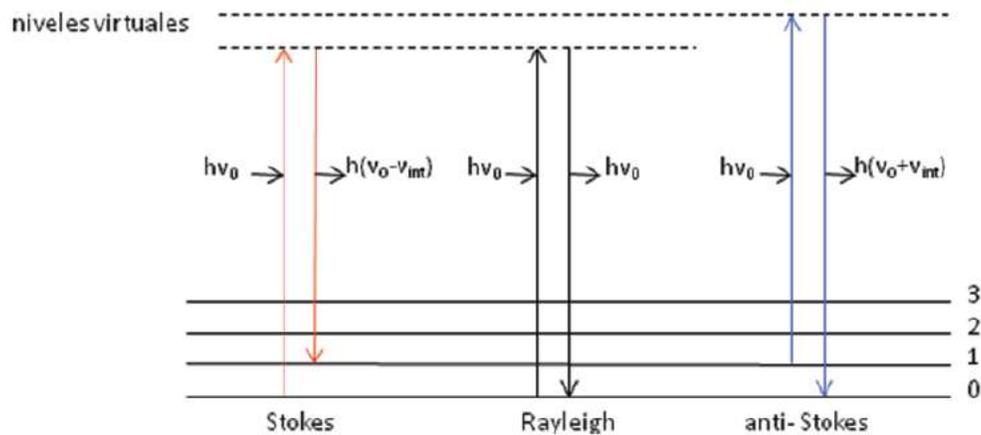


Figura 15. Diagrama de niveles de energía mostrando las tres formas de dispersión de la radiación electromagnética [85].

La región espectroscópica en la que se observa el efecto Raman depende de dos factores: la energía de la radiación incidente y la energía de los niveles moleculares involucrados en el desplazamiento.

El efecto Raman de mayor importancia es el que se refiere a la energía vibracional, aunque también se estudian los efectos rotacionales y electrónicos. En todas las espectroscopias hay un mecanismo que explica la interacción de la radiación incidente con los niveles moleculares de energía. Como ya se mencionó anteriormente, el efecto Raman se explica con la dispersión de la luz. Este fenómeno tiene su origen en la interacción de la radiación electromagnética con una nube electrónica deformable (polarizable). Para que una vibración sea activa en Raman, la polarizabilidad de la molécula debe cambiar con el movimiento vibracional. Tanto la espectroscopia de IR como la de Raman miden energías vibracionales, pero estas se basan en diferentes reglas de selección siendo así complementarias.

Los espectros Raman se obtienen irradiando una muestra con una potente fuente láser de radiación monocromática visible o infrarroja. Durante la irradiación, se registra con un espectrómetro adecuado el espectro de la radiación dispersada a un cierto ángulo. Como mucho, las intensidades de las líneas Raman son el 0.001% de la intensidad de la fuente y, en consecuencia, su detección

y medición resulta difícil. Una excepción a lo afirmado se produce con las líneas de resonancia Raman, las cuales son considerablemente más intensas.

En la figura 16 se observa que la línea antiStokes es mucho menos intensa que la línea Stokes porque a temperaturas normales la población en el estado basal es mayor que en uno de mayor energía (distribución de Boltzmann), entonces las transiciones antiStokes tienen menor probabilidad de ocurrir. En la espectroscopía de Raman normalmente sólo se mide la línea Stokes.

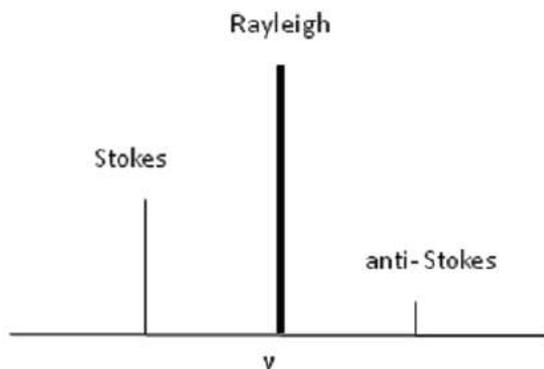


Figura 16. Espectro esquemático de Raman [85].

#### 8.17.6 Análisis termogravimétrico

El análisis térmico es un conjunto de técnicas analíticas que estudian el comportamiento térmico de los materiales. Cuando un material se calienta o se enfría, su estructura y su composición química pueden sufrir cambios tales como fusión, sublimación, solidificación, cristalización, descomposición, oxidación térmica o sinterización. En general estos cambios se pueden estudiar midiendo la variación de distintas propiedades de la materia en función de la temperatura, el tiempo y una atmósfera determinada [88].

En un análisis termogravimétrico se registra continuamente la masa de una muestra colocada en una atmósfera controlada en función de la temperatura o del tiempo al ir aumentando la temperatura de la muestra (normalmente de forma lineal con el tiempo). La representación de la masa o del porcentaje de masa en función del tiempo se denomina termograma o curva de descomposición térmica [89].

### 8.17.7 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

Con la microscopía electrónica de barrido o SEM (Scanning Electron Microscopy) es posible obtener información acerca del tamaño, la forma y el arreglo de las partículas que conforman la muestra y su relación entre ellas a escala micrométrica y nanométrica. En este equipo se realiza un análisis mediante un rastreo programado en la superficie del sólido, con un haz de electrones, para producir diversos tipos de señales que incluyen electrones retrodispersados y secundarios, para formar una imagen ampliada de la superficie del material (micrografía). [85]. En la figura 17 se observan los componentes fundamentales del microscopio electrónico de barrido.

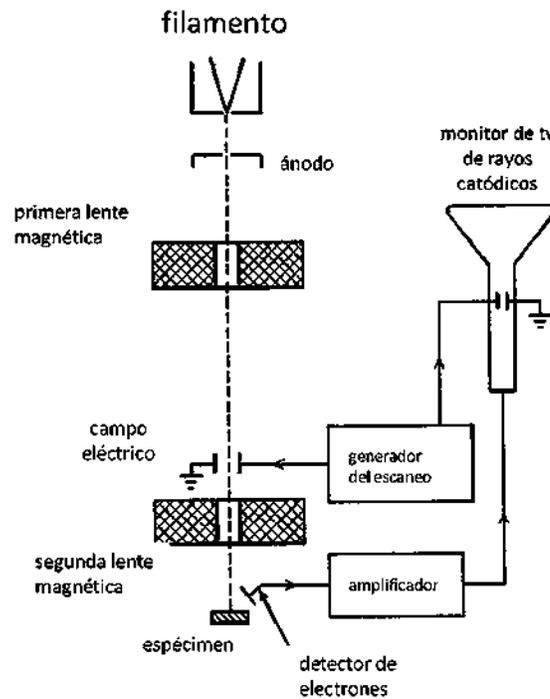


Figura 17. Diagrama esquemático de los componentes fundamentales de un microscopio electrónico de barrido [90].

El microscopio electrónico de barrido está equipado con diversos detectores: el detector de electrones secundarios para obtener imágenes de alta resolución SEI (Secondary Electron Image), un detector de electrones retrodispersados que permite la obtención de imágenes de composición y topografía de la superficie BEI (Backscattered Electron Image) y un detector de energía

dispersiva EDS (Energy Dispersive Spectrometer) el cual permite tomar los rayos X generados por la muestra y realizar diversos análisis semicuantitativos y de distribución de elementos en superficies.

### 8.17.8 Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)

La microscopía electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés) es una técnica útil para la investigación de la morfología de materiales y localización de componentes específicos. Esta técnica permite analizar la forma y tamaño de las fases activas de los sistemas catalíticos a la escala nanométrica, como el caso de los sulfuros de molibdeno o tungsteno, ya que el equipo puede aumentar un objeto hasta un millón de veces, debido a que los electrones tienen una longitud de onda mucho menor que la luz visible mostrando estructuras mucho más pequeñas. En la figura 18 se representan los principales componentes del microscopio electrónico de transmisión.

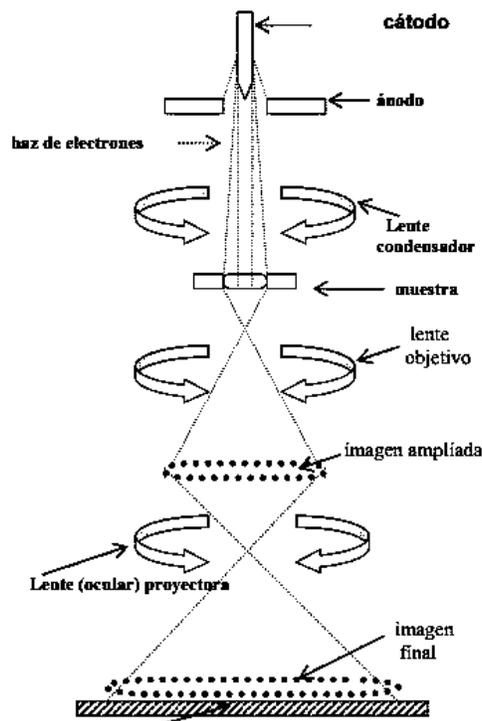


Figura 18. Diagrama esquemático de los componentes fundamentales de un microscopio electrónico de transmisión [91].

La técnica TEM utiliza un haz de electrones acelerados que, al impactar con la muestra, genera una serie de señales directamente relacionadas con la estructura atómica del objeto investigado. Estas señales se seleccionan por separado para generar distintos tipos de imágenes llamadas micrografías y obtener datos analíticos. En esta técnica los electrones transmitidos y de dispersión se utilizan para crear imágenes de transmisión convencionales, de campo claro y oscuro y alta resolución, revelando la estructura interna de las muestras, tamaño y distribución de partículas, su red cristalina, defectos que pueda presentar la red, interfaces, arreglo y grado de ordenamientos de los átomos.

#### **8.17.9 Espectroscopía de Fotoelectrones de rayos X (XPS)**

El XPS es una técnica de caracterización química superficial, utilizada para cuantificar elementos y estados de oxidación con una sensibilidad de 1 átomo en 1000. XPS es totalmente superficial ya que se obtiene información de los primeros 10 nanómetros, a diferencia de otros análisis que realizan un estudio en el material en bulto que llega a ser del orden de micras.

Para hacer este análisis el material debe estar completamente seco y se lleva a cabo en ultra alto vacío con un orden de  $1 \times 10^{-9}$  torr que es un vacío comparable con el que se encuentra en el espacio cercano a las capas más externas de la tierra. Para realizar el análisis, un haz de fotones de rayos-X con energía conocida incide sobre el material excitando los electrones de los niveles más profundos. La energía incidente excede a la energía de enlace y los electrones salen liberados con una energía cinética que es detectada y convertida en una señal digital (espectro). La energía cinética se traduce en energía de enlace a través de una sencilla relación. La energía de enlace nos dirá qué elementos o estados químicos se encuentran en la muestra.

#### **8.17.10 Cromatografía de gases**

La cromatografía es la separación de una mezcla de compuestos en sus componentes individuales. Para esto se requieren tres pasos principales en la separación y la identificación de los componentes de una mezcla mediante un cromatógrafo de gases (GC por sus siglas en inglés). Estos son:

- 1) Inyectar una muestra en el GC (se realiza en el inyector).
- 2) Separar la muestra en componentes individuales (se realiza dentro de la columna del horno).
- 3) Detectar qué compuestos había en la muestra (se realiza en el detector).

Durante el proceso se muestra los mensajes de estado del GC y el usuario puede hacer cambios en la configuración de los parámetros. De manera general a continuación se muestran las partes de las que está constituido un GC (figura 19).

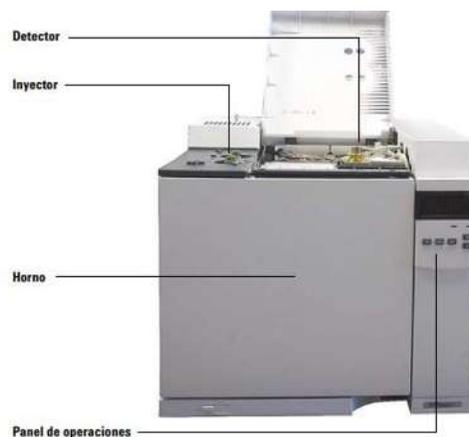


Figura 19. Cromatógrafo de gases Agilent 7820A [92].

Los inyectores son los dispositivos por donde la muestra es inyectada, por lo general se utiliza un dispositivo de muestreo automático. Las columnas del GC se encuentran dentro de un horno de temperatura controlada. Por lo general, un extremo de la columna está unido al inyector y el otro extremo está unido al detector. El propósito de la columna y del horno es separar la muestra inyectada en sus componentes individuales a medida que pasa por la columna. Los detectores identifican la presencia de compuestos cuando éstos salen de la columna. A medida que cada uno de los compuestos entra en el detector, se genera una señal eléctrica proporcional a la cantidad de compuesto detectada. Esta señal se envía normalmente a un sistema de análisis de datos, donde aparece como pico de un cromatograma.

## IX METODOLOGÍA

### 9.1 Método de rocío pirolítico

La obtención de los NTC de pared múltiple se realizó por el método de rocío pirolítico, llevada a cabo por el Dr. G. Alonso y el Dr. J. Lara [9]. En una síntesis típica se inyecta una mezcla de ferroceno/ $\alpha$ -pineno a través de un nebulizador hacia un horno tubular de reacción. Los NTC de pared múltiple se formaron dentro de un tubo de cuarzo donde se llevó a cabo dos reacciones, una homogénea que es la pirólisis de la mezcla de ferroceno/ $\alpha$ -pineno inyectada por el nebulizador hacia el horno y la otra reacción heterogénea que se realiza entre los fragmentos de la pirólisis en la fase vapor y los núcleos de hierro formados por la descomposición del ferroceno. Se utilizó un flujo de Argón como gas de arrastre a 5 L/min y una temperatura en el horno de 800°C (figura 20).



Figura 20. Horno y equipo para síntesis de nanotubos.

### 9.2 Funcionalización de NTC

Para la purificación y funcionalización de los NTC de pared múltiple se realizó por medio de lixiviación de ácidos, este método fue realizado por el Dr. J. López [93], con el fin de generar sitios activos de grupos carboxílicos (-COOH), carbonilos (-C=O) e hidroxilos (-COH) para lograr su dispersión en agua y se puedan depositar las nanopartículas deseadas. El proceso de purificación y funcionalización se describe a continuación:

**Etapa 1:** Se pesó 1 gr de NTC y se depositó en un matraz con 100 ml de ácido clorhídrico concentrado y se puso en un ultrasonido por un periodo de 4 horas. Después del tiempo mencionado se filtró y lavaron los NTC para quitar el exceso de ácido.



Figura 21. Etapa de purificación de los NTC.

**Etapa 2:** Realizada la etapa 1, los NTC se depositaron en un matraz bola y se adicionaron 100 ml de ácido nítrico y se llevó a reflujo constante por 8 horas, 80°C y agitación constante (aprox. 350 rpm)

**Etapa 3:** Concluida la etapa 2, los NTC se filtraron y se lavaron, para después ponerlos de nuevo a reflujo constante con una mezcla de 60 ml de ácido sulfúrico y 40 ml de ácido nítrico por 4 horas, 80°C y agitación constante (350 rpm). Finalizando esta etapa los NTC se filtraron y lavaron para finalmente secarlos en un horno a 200°C.



Figura 22. Etapa de funcionalización de los NTC.

### 9.3 Diseño de experimentos $2^k$

Este tipo de diseño se utiliza al inicio de cualquier tipo de experimento donde existe una influencia de varios factores sobre una respuesta, con la finalidad de proporcionar el menor número de corridas. Los factores utilizados durante la síntesis de los catalizadores son los mostrados en la Tabla 4, que fueron estudiados por medio de la síntesis hidrotermal, de acuerdo a su máximo y mínimo y cuya variable de respuesta fue el tamaño de cristal de los materiales sintetizados. La cantidad mínima de miligramos del factor C fue la misma que utilizó Yanguang Li y col., en su síntesis [16] y para la cantidad máxima se hizo el cálculo estequiométrico de la reacción (Tabla 6) entre el  $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$  y la hidracina ( $\text{N}_2\text{H}_4$ ) para no saturar el producto y que la cantidad del disolvente no excediera el volumen máximo.

Tabla 4. Valores mínimo y máximo de los factores del diseño.

<b>Factor</b>	<b>Mínimo</b>	<b>Máximo</b>
A.- Tiempo (h)	12	24
B.- Volumen de hidracina al 55% (ml)	0.1	0.2
C.- Cantidad de TTMA, $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ (mg)	22	33

Tabla 5. Orden aleatorio de las corridas del diseño.

<b>Corrida</b>	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>
1	+	-	-
2	-	-	+
3	-	-	-
4	-	+	+
5	+	-	+
6	+	+	-

7	-	+	-
8	+	+	+



Tabla 6. Cálculos estequiométricos para cantidades de reactivos y productos en la síntesis hidrotermal, (gramos).

$(NH_4)_2MoS_4$	$N_2H_4$	$MoS_2$	$N_2$	$(NH_4)_2S$	$H_2S$
260.28 g	16.0226 g	160.07 g	14.007 g	68.154 g	34.1 g
0.2603	0.01602	0.1601	0.0140	0.0682	0.0341
0.065	0.004	0.0399	0.0035	0.0170	0.0085
0.0325	0.002	0.0199	0.0018	0.0085	0.0043
0.022	0.0014	0.01353	0.0012	0.0058	0.0029

#### 9.4 Síntesis hidrotermal de nanopartículas de MoS<sub>2</sub> soportadas sobre los nanotubos de carbono funcionalizados (NTC-f)

La deposición de las nanopartículas de MoS<sub>2</sub> sobre los NTC-f se realizó mediante método hidrotermal. El tetratiomolibdato de amonio, es una molécula soluble en agua, cuya descomposición produce MoS<sub>2</sub>. El tetratiomolibdato de amonio (TTMA) se preparó por medio de la síntesis empleada por G. Berhault y col., [94] a partir del heptamolibdato de amonio (7.825 gr), el cual fue disuelto en una solución de 37.5 ml de agua y 62.5 ml de sulfuro de amonio, la solución se mezcla y se calentó a 60°C por 30 min, después se refrigeró por 24 h, para obtener los cristales de la sal (figura 23).

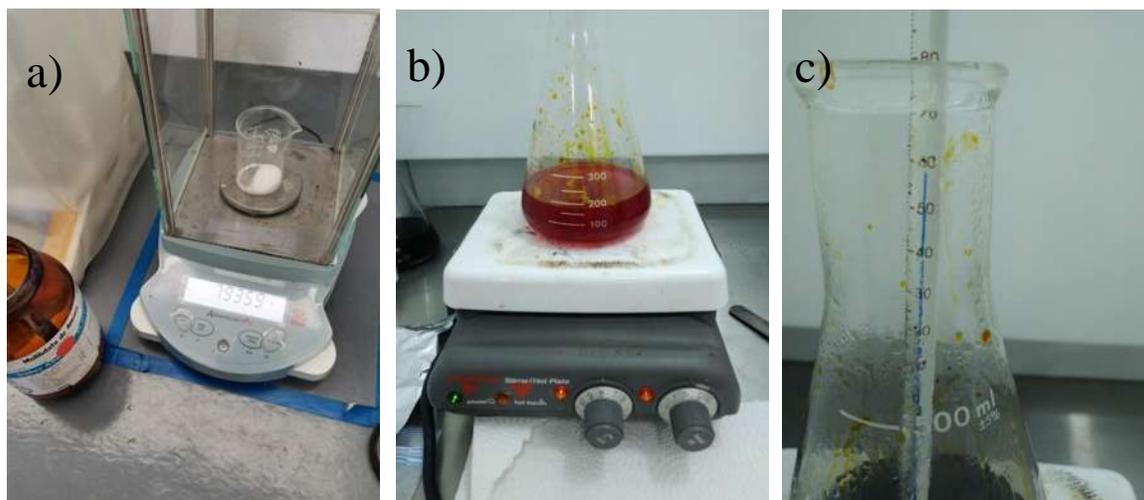


Figura 23. Síntesis de tetratiomolibdato de amonio.

A partir de la síntesis empleada por Komeil Nasouri y col., [19], para la síntesis de MoS<sub>2</sub>/NTC-f, primeramente se requirieron 10 ml de agua desionizada que se vaciaron en 10 mg de NTC y 22 mg de PVP que permanecieron en agitación constante por 30 min a temperatura ambiente para obtener dispersión de los NTC-f en el medio (figura 24).

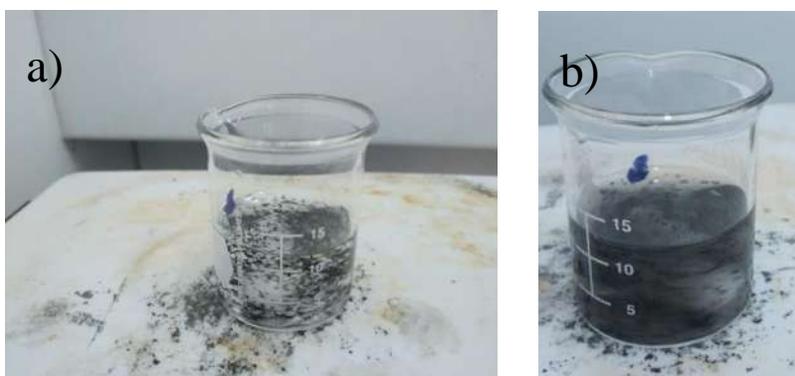


Figura 24. Agitación de nanotubos de carbono.

Posteriormente 22 mg de tetratiomolibdato de amonio  $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ , son incorporados a la disolución junto con 0.1 ml de hidracina para llevar a cabo la formación de  $\text{MoS}_2$ . Finalmente la mezcla obtenida es vaciada en un vaso de teflón de 45 ml y transferida a un autoclave (figura 25). Se llevó a  $180^\circ\text{C}$  durante el tiempo establecido (12 y 24 h).



Figura 25. Mezcla de componentes y autoclaves para síntesis.

Finalmente se realizó un calentamiento de  $60^\circ\text{C}$  para evaporar el agua y residuos existentes en los sólidos durante 50 min aproximadamente.

Posteriormente esta síntesis se modificó como se indica a continuación, para observar cambios en los componentes presentes de los materiales obtenidos (presencia de elementos no deseados y tamaño de cristal del molibdeno).

Esto debido a que en las muestras obtenidas por el diseño de experimentos, se observaron picos de componentes no deseados como residuos de la síntesis de hidracina y óxidos de molibdeno, y lo que se busca es que en la síntesis solo exista la presencia de sulfuro de molibdeno y carbono, para esto la variable de respuesta para el diseño de experimentos presentado en las tablas 4 y 5 fue el tamaño de cristal del molibdeno, el cual se discute en el apartado de resultados.

Primeramente se pesó por separado 10 mg de NTC-f y 66 mg de TTMA, se vaciaron cada componente por separado en un vaso de precipitado con 10 ml de agua desionizada. Los NTC-f se sonicaron durante 1 min y luego se agitaron 1 min repitiendo esto 5 veces. EL TTMA se agitó 3 min, se sonicó 1 min y finalmente se agitó 1 min. Posteriormente se vació la solución del TTMA en los NTC-f y se agitó durante 1 min para finalmente adicionar 5 ml de hidracina al 55% a la solución que contiene ambos componentes y agitar 1 min. Todo esto es vaciado al vaso de teflón para ponerlo en la autoclave y mantenerlo a las condiciones anteriormente mencionadas.

Además para observar cambios en las muestras se modificaron las cantidades de hidracina y el agente director (PVP) las cuales se observan en la tabla 6.

Tabla 6. Síntesis hidrotermal modificada.

Muestra	TTMA (66 mg)	NTC-f (10 mg)	Hidracina (5 ml)	PVP (22 mg)
MoN	✓	✓	Concentrada	X
MoN-P	✓	✓	Concentrada	✓
MoN-H <sub>13</sub>	✓	✓	0.13 M	X
MoN-PH <sub>13</sub>	✓	✓	0.13 M	✓

X No hay presencia del compuesto en la síntesis

✓ Si hay presencia del componente en la síntesis

## 9.5 Evaluación catalítica

La hidrodesulfuración (HDS) se llevó a cabo en un reactor bifásico de flujo continuo operando a presión atmosférica. El saturador que contiene el 3-metil tiofeno (3MT) se estableció a 20°C y con un flujo de H<sub>2</sub> de 20 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>. La reacción fue evaluada a diferentes temperaturas: 280°C, 300°C y 320°C usando 20 mg de catalizador. Cabe mencionar que debido a la respuesta obtenida de los materiales sintetizados por el diseño de experimentos que fue muy similar y por los resultados obtenidos de DRX solo evaluó un material en la reacción. Para la evaluación catalítica se tomaron muestras del efluente de la reacción, las cuales fueron enviadas al cromatógrafo Agilent 7820A cada 28 min durante 5 h para garantizar el estado estacionario en cada temperatura. Para el estudio de la conversión y selectividad de la reacción de HDS de 3MT, se requiere la identificación de los picos característicos de los productos tanto como desulfuración directa (DSD) como por hidrogenación (HID) a distintos tiempos de retención obtenidos en el cromatógrafo de gases que se encuentran en la tabla 7.

Tabla 7. Productos obtenidos en HDS de 3MT y sus tiempos de retención correspondientes.

<b>Producto/Reactivo</b>	<b>Mecanismo</b>	<b>Tiempo de retención (min)</b>
2-Metil butano (2MB)	DSD	5.67
3-Metil-1-buteno (3M1B)	DSD	7.73
2-Metil-1-buteno (2M1B)	DSD	8.55
Isopreno	DSD	9.71
2-Metil-2-buteno (2M2B)	DSD	11.16
3-Metil-1-butanotiol (3M1BT)	HID	15.89
3-Metil-tetrahidrotiofeno (3MTHT)	HID	18.67
3-Metil tiofeno (3MT)	N/A	18.86

De cada pico se determina el área bajo la curva y con esto se calcula la conversión en ese tiempo en que se realizó el muestreo. La ecuación 2 representa el cálculo del porcentaje de conversión:

$$\%X = \frac{\sum A_P}{\sum A_P + A_R^t} \times 100 \quad \text{Ecuación 2}$$

En donde:

$\sum A_P$  es la suma de las áreas bajo la curva de los productos.

$A_R^t$  es el área del reactivo (3MT) en el tiempo en que se realizó el muestreo.

Para el cálculo de la selectividad se necesita identificar los productos de cada ruta de reacción (DSD y HID), de igual manera sumar las áreas de las curvas de cada componente para cada ruta de reacción y así obtener el porcentaje.

$$\% DSD = \frac{\sum A_{P DSD}}{\sum A_{P DSD} + \sum A_{P HID}} \times 100 \quad \text{Ecuación 3}$$

$$\% HID = \frac{\sum A_{P HID}}{\sum A_{P DSD} + \sum A_{P HID}} \times 100 \quad \text{Ecuación 4}$$

Para determinar el rendimiento en la ruta de DSD se requiere identificar los productos, ya que de acuerdo al esquema de la reacción del 3MT presentado anteriormente, primeramente obtenemos Isopreno, posteriormente olefinas al llevarse a cabo la 1°HID y por último 2-metil butano al realizarse la 2° HID.

$$\% \text{Isopreno} = \frac{A_{\text{Isopreno}}}{\sum A_{P DSD}} \times 100 \quad \text{Ecuación 5}$$

$$1^\circ \text{HID}\% = \frac{\sum A_{P 1^\circ \text{HID}}}{\sum A_{P DSD}} \times 100 \quad \text{Ecuación 6}$$

$$2^{\circ}HID\% = \frac{\sum A_{2-Metil\ butano}}{\sum A_{P\ DSD}} \times 100 \quad \text{Ecuación 7}$$

Para determinar la velocidad de reacción en estado estable, se realiza a través de la siguiente ecuación basada en el peso de las partículas del catalizador:

$$r_a = \frac{\left(\frac{mol_{3MT}}{s}\right) (Conversion^t)}{masa_{catalizador}} \quad \text{Ecuación 8}$$

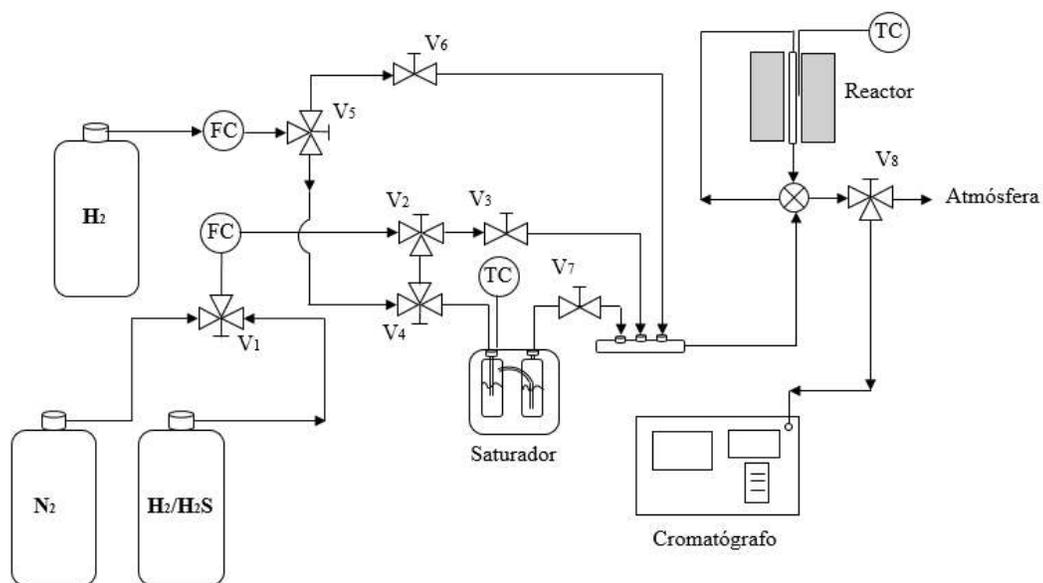


Figura 26. Diagrama del sistema de reacción para HDS del 3MT.

El diagrama del sistema de reacción desarrollado en el laboratorio de catálisis e hidrocarburos de CNyN-UNAM se muestra en la figura 26 y en la figura 27 se observa la parte interna del reactor y el lecho fijo.

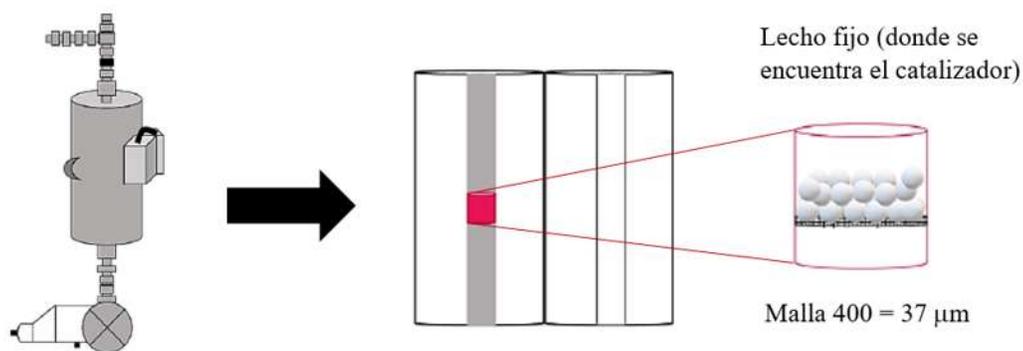


Figura 27. Parte interna del reactor y del lecho fijo.

En el sistema de reacción se hizo pasar primeramente una corriente de gas de  $\text{N}_2$  para limpiar la línea y verificar que no hay fugas, posteriormente el flujo de  $\text{N}_2$  pasó a través del catalizador hasta que la temperatura aumentó hasta  $150\text{ }^\circ\text{C}$ . Luego la corriente fue cambiada por una mezcla de  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$  de 15% en volumen de  $\text{H}_2\text{S}$  con flujo de  $30\text{ mL min}^{-1}$  y la temperatura fue incrementando hasta los  $400\text{ }^\circ\text{C}$  permaneciendo así durante 1.5 h con una rampa de calentamiento de  $5^\circ\text{C/min}$ . Después de activar el catalizador se cambió la mezcla de gas por  $\text{H}_2$  con un flujo de  $20\text{ mL min}^{-1}$ . La corriente de gas pasó por el saturador donde se encontraba el 3MT observando la presencia del burbujeo a temperatura ambiente ( $20\text{ }^\circ\text{C}$ ) para ser arrastrado el 3MT por el gas y entrar en contacto con el catalizador para iniciar la reacción.

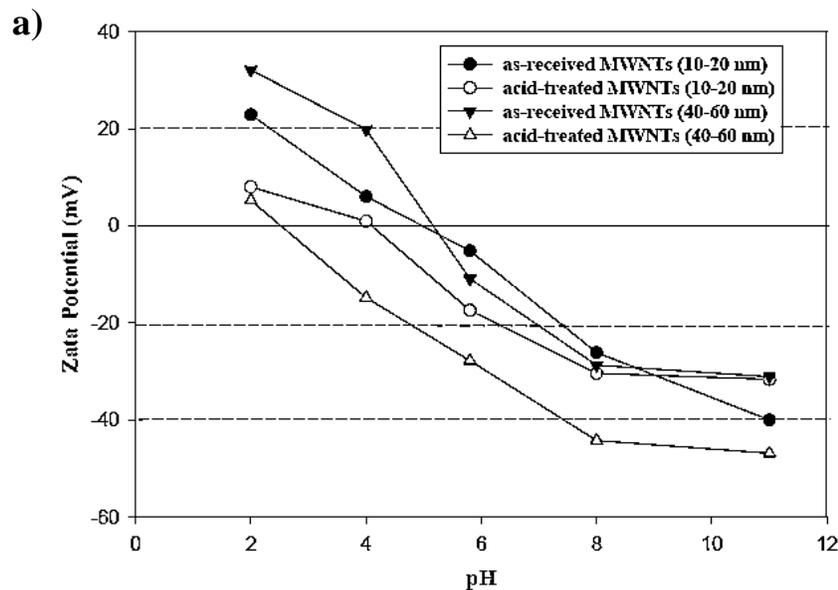
## X RESULTADOS

### 10.1 Caracterización de nanotubos de carbono de pared múltiple funcionalizados (NTC-f)

#### 10.1.1 Punto isoelectrico de nanotubos de carbono funcionalizados

Para el estudio del punto isoelectrico de los nanotubos de carbono se utilizó un equipo Brookhaven instruments, NanoBrook 90Plus con láser de estado sólido de 40 mW, con un fotodiodo detector de alta sensibilidad.

En la figura 28 se muestra el potencial zeta de los nanotubos de carbono funcionalizados como una función del pH. Para determinar el punto isoelectrico de los NTC-f se realizaron 4 mediciones ( 3.0, 3.1, 3.1, 3.2) de dos síntesis, obteniendo una desviación estándar de 0.082 y el valor promedio fue ubicado a un pH cercano a 3.1 en donde la carga negativa pasa a una carga neutra. Los nanotubos que son tratados con ácidos (funcionalizados) suelen presentar un más bajo valor que los nanotubos que no son tratados y cuyo diámetro aproximado suele ser de 60 nm de diámetro externo [12]. Esto corrobora la presencia de grupos  $\text{OH}^-$  y  $\text{C}=\text{O}$  que se formaron después de ser tratados los nanotubos presentando una carga negativa que permite la formación de enlaces con las partículas de molibdeno (Mo) en su superficie durante la síntesis hidrotérmica, formando defectos en la superficie de su estructura.



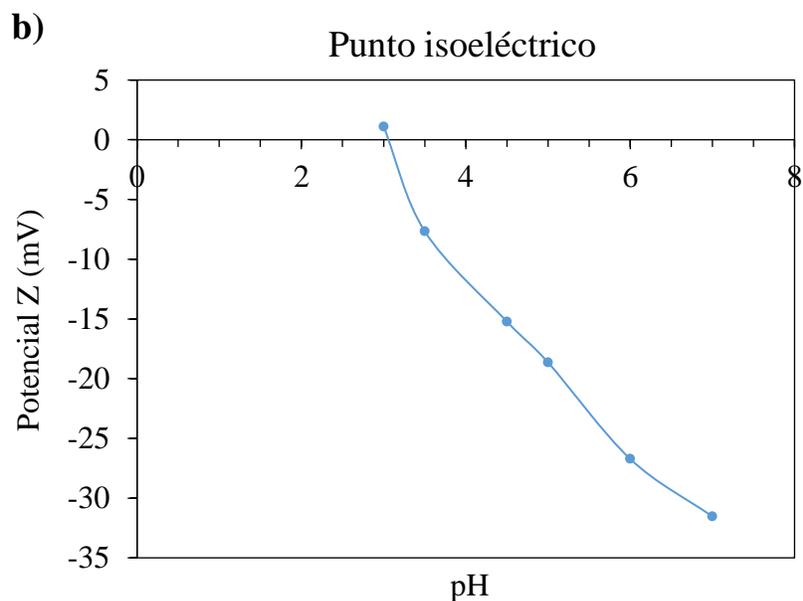


Figura 28. a) Puntos isoelectricos de NTC funcionalizados y no funcionalizados b) Punto isoelectrico de NTC-f.

### 10.1.2 Propiedades texturales de nanotubos de carbono funcionalizados

Para el estudio de las propiedades texturales del NTC funcionalizado, se utilizó un equipo micromeritics TriStar II con rango de presión de 0 a 950 mmHg,  $P/P_0$  de 0 a 1.0 y resolución  $< 10^{-4}$  con gas  $N_2$ , temperatura de precisión de  $\pm 0.25^\circ C$ , voltaje de 100-240 V y 150VA de alimentación.

El isoterma de adsorción de  $N_2$  a 77 K sobre los NTC-f es mostrado en la figura 29. El isoterma de adsorción estuvo cercano al tipo II hasta una  $P/P_0$  a 0.8. A  $P/P_0 > 0.8$ , se observó un claro aumento del proceso de adsorción debido a la estructura heterogénea de los poros de la superficie de los nanotubos. La isoterma del tipo II fue característica de una adsorción en microporos uniformemente distribuidos en la superficie externa de los nanotubos. El aumento en la adsorción de  $N_2$  se atribuye al fenómeno de condensación capilar en mesoporos en los espacios intertubulares e intratubulares de los nanotubos [12]. Esta isoterma muestra que las moléculas del adsorbente forman cúmulos en sitios preferentes sobre la superficie del catalizador observando que de acuerdo a la clasificación de la IUPAC se encuentra cercano a microporos.

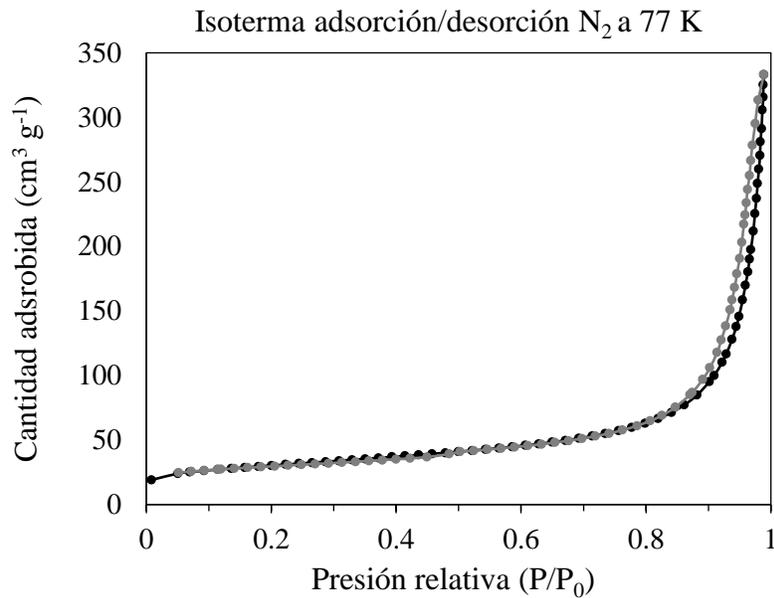


Figura 29. Isoterma de adsorción/desorción de N<sub>2</sub> a 77 K de NTC-f.

El resultado de fisisorción mostró que el área superficial de los NTC-f fue de  $103 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  y un tamaño de poro promedio de 4 nm que se observa claramente en la figura 30. Walter Den y col. [12], mostraron resultados de nanotubos de carbono multicapa no modificados por acidificación y funcionalizados. Observaron un cambio significativo en el área superficial de los nanotubos de carbono (área superficial de NTC no funcionalizados  $69 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  y NTC-f de  $78 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) por lo que la funcionalización de NTC aumentó el área superficial de acuerdo a lo mencionado por Walter Den debido a los cambios estructurales por los grupos funcionales presentes.

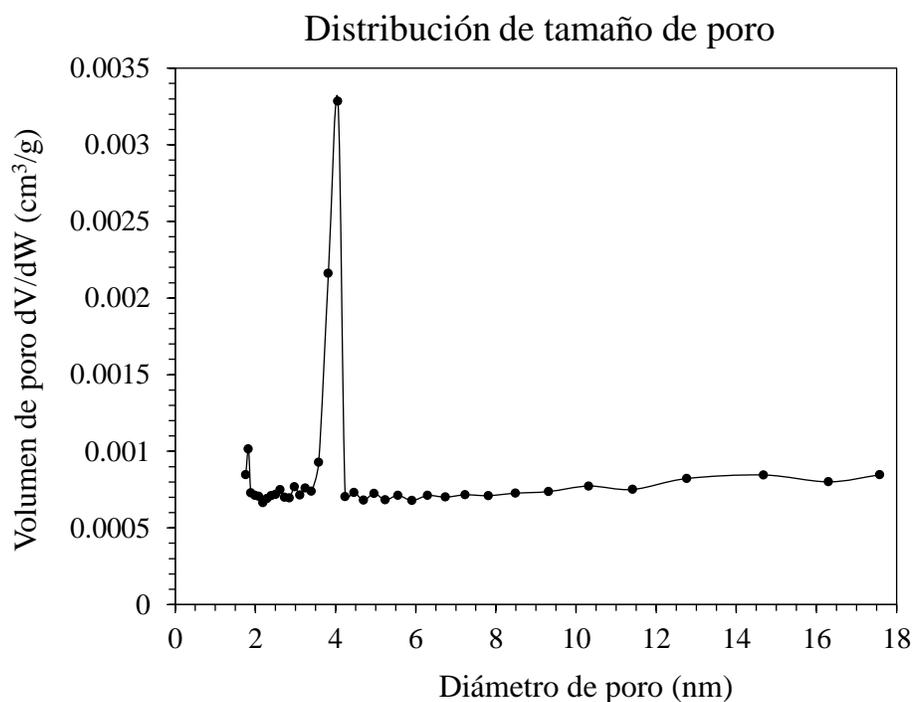


Figura 30. Distribución de tamaño de poro de NTC-f.

## 10.2 Caracterización de las nanoestructuras de MoS<sub>2</sub>/NTC-f

### 10.2.1 Difracción de rayos X (XRD)

Para la síntesis de los materiales se realizaron los siguientes experimentos por medio de la síntesis hidrotermal y fueron caracterizados por DRX, los cuales se muestran a continuación:

Factor	Mínimo	Máximo
A.- Tiempo (h)	12	24
B.- Volumen de hidracina al 55% (ml)	0.1	0.2
C.- Cantidad de TTMA, (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> MoS <sub>4</sub> (mg)	22	33

Tabla 8. Etiquetado de las muestras analizadas de acuerdo a su máximo y mínimo.

Corrida	A	B	C	Etiqueta	
1	+	-	-	MoS-N-24	a
2	-	-	+	MoS-NT-12	c
3	-	-	-	MoS-N-12	(1)
4	-	+	+	MoS-NHT-12	bc
5	+	-	+	MoS-NT-24	ac
6	+	+	-	MoS-NH-24	ab
7	-	+	-	MoS-NH-12	b
8	+	+	+	MoS-NHT-24	abc

Cada patrón de difracción obtenido esta etiquetado conforme a la síntesis que se realizó en el diseño de experimentos.

Para la caracterización de estos materiales se realizó por medio del equipo Rigaku Ultima IV que tiene un difractor de rayos X multipropósito y fuente de radiación de cobre con 60 kV.

La síntesis de las muestras MoS-N-24 y MoS-N-12 se realizaron con las cantidades mínimas de los reactivos (0.1 ml de hidracina concentrada y 22 mg de TTMA) por lo que la diferencia es el tiempo de síntesis. Los tres primeros materiales observados en los patrones de difracción de la figura 31, presentaron tres picos característicos del grafito, el primero a  $26.5^\circ$  que es el más representativo, el segundo se encuentra a  $44.6^\circ$  y el tercero a  $54.74^\circ$  (Downs et al. 1993, American Mineralogist 78, 1104-1107) (ICDD 00-001-0646). Además existe la presencia de otro pico a  $9.7^\circ$  que se le atribuyó a la formación de los grupos funcionales de los NTC (ICDD 00-040-0610). En las muestras de MoS-N-12 y MoS-N-24 no presentaron diferencia significativa, ya que los espectros son muy similares con respecto al de los NTC-f. Lo que sí se puede diferenciar es la presencia de un pico con baja intensidad en la muestra MoS-N-24 que se encuentra en la posición

20.4°, el cual se le atribuye a la formación de sulfuro de hidrógeno y amonio ( $\text{NH}_4\text{SH}$ ) (ICDD 00-003-0603) y la desaparición del pico a 9.7° del patrón de NTC-f.

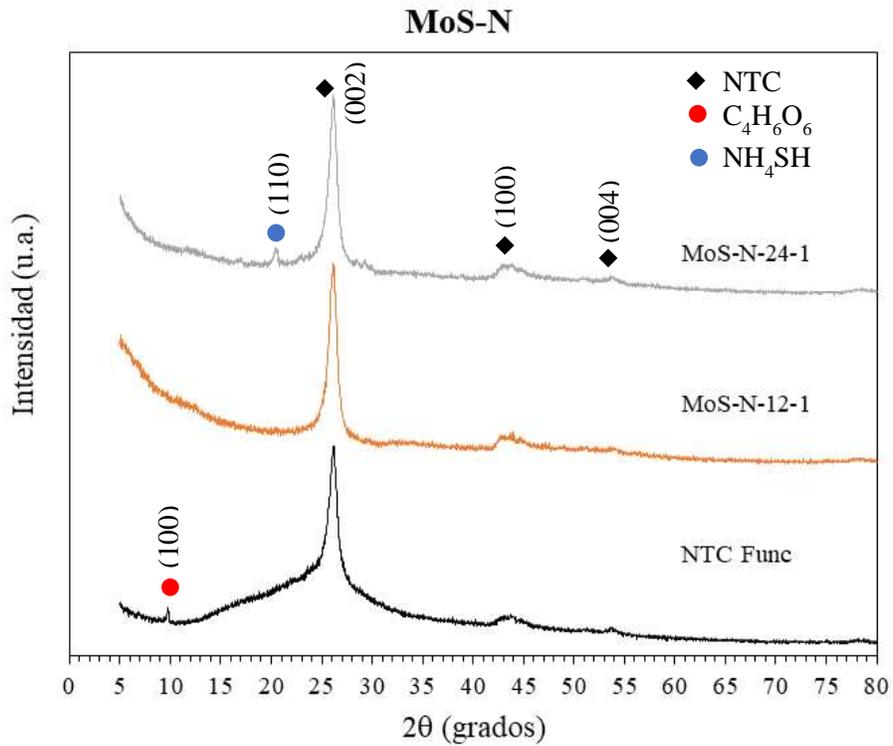


Figura 31. Patrón de difracción de nanotubos de carbono (NTC) y MoS<sub>2</sub>/NTC.

Se realizó la síntesis de MoS-HA-12 a partir de 22 mg de tiomolibdato de amonio, 10 ml de agua desionizada y 0.2 ml de hidracina concentrada, esta síntesis no se encuentra en el diseño de experimentos y el objetivo fue observar qué componentes se pueden obtener únicamente del molibdeno sin NTC, a partir de esta síntesis. La síntesis hidrotermal se realizó a 180°C por 12 horas y posteriormente se realizó un calentamiento a 50 °C para remover el líquido y obtener los sólidos del material.

### MoS-HA-12

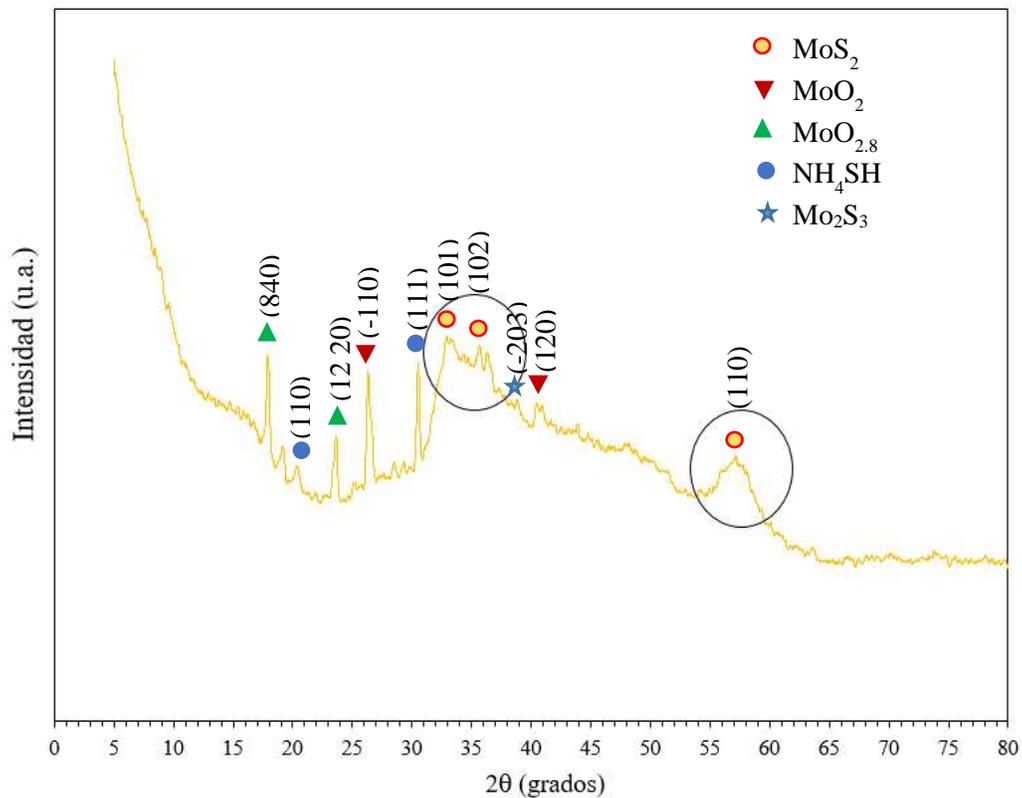


Figura 32. Patrón de difracción de la muestra MoS-HA-12 de especies de molibdeno obtenido por síntesis hidrotérmal.

En los picos que aparecen en este patrón de difracción (figura 32) se observó la formación de diferentes especies correspondientes a óxido de molibdeno ( $\text{MoO}_{2.8}$ ,  $\text{MoO}_2$ ) (ICDD 00-012-0517 y 00-005-0452) y sulfuro de molibdeno ( $\text{MoS}_2$ ) (Downs et al. (1993) American Mineralogist 78, 1104-1107) además de sulfuro de hidrógeno y amonio ( $\text{NH}_4\text{SH}$ ) (ICDD 00-003-0603). El pico que corresponde a  $14.45^\circ$  del  $\text{MoS}_2$  es característico del plano (002) y representa de acuerdo a su intensidad la presencia de los apilamientos que existen de las láminas de  $\text{MoS}_2$  [95] por lo que es favorable que sea un pico pequeño ya que eso indica que el material no es cristalino y puede aumentar la actividad catalítica porque existirá una mayor interacción entre el  $\text{MoS}_2$  y el 3MT. Por lo tanto la síntesis con hidracina no fomenta el crecimiento del cristal en esa dirección y cuya preferencia son los picos presentes en las posiciones  $30-35^\circ$  y  $57^\circ$ . También puede ser que existan nanopartículas que debido a su tamaño no se pueden detectar.

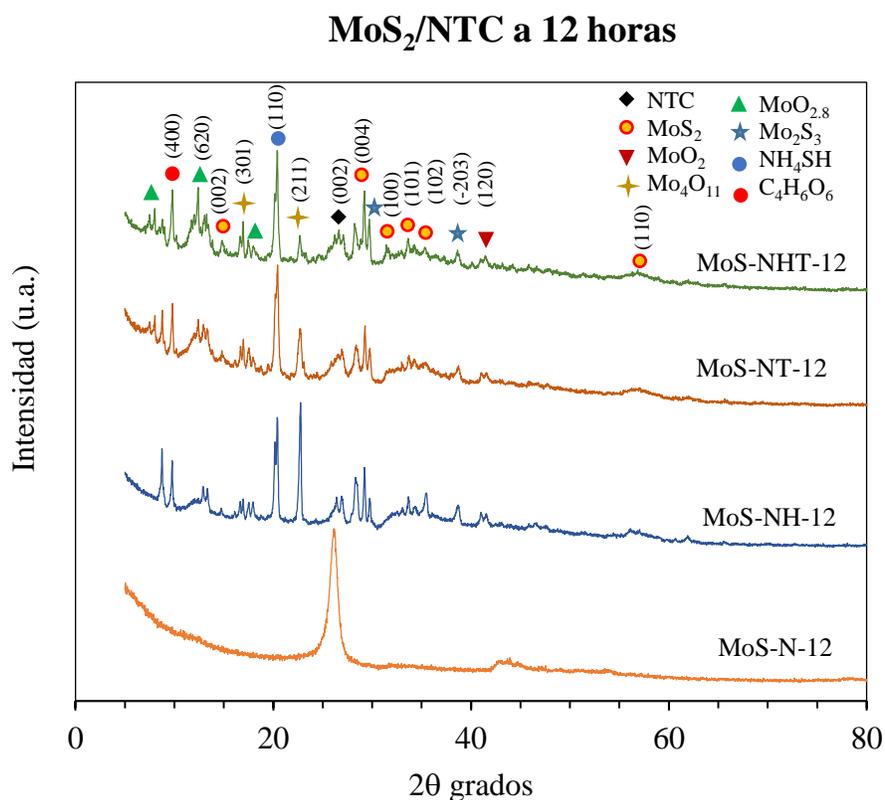


Figura 33. Patrón de difracción de rayos X de MoS-N-12, MoS-NH-12, MoS-NT-12 y MoS-NHT-12 obtenidos por síntesis hidrotérmal a 12 horas.

Los patrones de difracción de rayos X de la figura 33 presentaron la formación de diferentes especies correspondientes a óxido de molibdeno ( $\text{MoO}_{2.8}$ ,  $\text{MoO}_2$ ,  $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$ ) (ICDD 00-012-0517, 00-005-0452 y 01-072-0447) y sulfuro de molibdeno ( $\text{MoS}_2$ , ICDD 01-075-1539 y  $\text{Mo}_2\text{S}_3$ , ICDD 01-081-2031), respectivamente, además de sulfuro de hidrógeno y amonio ( $\text{NH}_4\text{SH}$ ) (ICDD 00-003-0603). En las posiciones  $29.05^\circ$ ,  $32.7^\circ$ ,  $33.5^\circ$ ,  $35.9^\circ$  y  $58.3^\circ$  se observaron los picos de  $\text{MoS}_2$ . Además se observó la presencia de  $\text{MoO}_{2.8}$  en posiciones  $7.6^\circ$ ,  $12.18^\circ$  y  $17.2^\circ$ , lo que puede decirse que el material sintetizado a 12 h, formó óxidos o existe la descomposición de sulfuros a óxidos más fácilmente que en materiales de 24 h ya que hay más picos de esta especie. En el pico con posición  $26.5^\circ$  correspondiente al grafito, que es característico de los NTC disminuyó significativamente su intensidad por lo que puede deberse a las partículas formadas sobre los nanotubos de carbono, las cuales lo cubren superficialmente disminuyendo la señal que detecta el

pico correspondiente a este. El pico más representativo y mayor cristalinidad se le atribuye a sulfuro de hidrógeno y amonio que es el producto formado durante la reducción del tiomolibdato de amonio con hidracina para la formación de  $\text{MoS}_2$ , que durante la síntesis formó enlaces con los grupos funcionales del NTC.

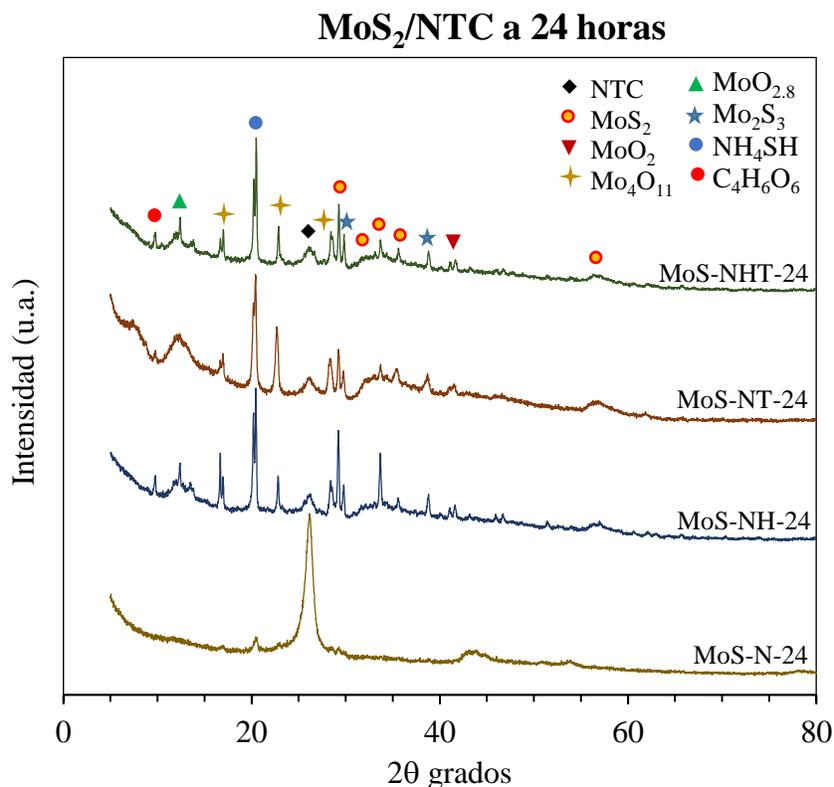


Figura 34. Patrón de difracción de rayos X de  $\text{MoS}_2/\text{NTC}$  obtenidos por síntesis hidrotérmica a 24 horas.

En la figura 34 se presentaron patrones de difracción muy similares a los de la figura 33, los picos que aparecieron se encuentran en posiciones similares, se observó también la formación de especies correspondientes a óxido de molibdeno ( $\text{MoO}_{2.8}$ ,  $\text{MoO}_2$ ,  $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$ ) (ICDD 00-012-0517, 00-005-0452 y 01-072-0447), sulfuro de molibdeno ( $\text{MoS}_2$ , ICDD 01-075-1539 y  $\text{Mo}_2\text{S}_3$ , ICDD 01-081-2031), además de sulfuro de hidrógeno y amonio ( $\text{NH}_4\text{SH}$ ) (ICDD 00-003-0603). Los picos de  $\text{MoS}_2$  se observaron en las posiciones  $29.05^\circ$ ,  $32.7^\circ$ ,  $33.5^\circ$ ,  $35.9^\circ$  y  $58.3^\circ$ . Los picos en la posición  $29.05^\circ$  y  $33.5^\circ$  en la muestra de MoS-NT-24 son más representativos a diferencia de las

otras muestras. En los materiales sintetizados a 24 horas no se observó el pico correspondiente a  $14.45^\circ$  con plano cristalino (002), por lo que al realizar la síntesis con hidracina este plano no es preferencial para el crecimiento del  $\text{MoS}_2$ . También al igual que los materiales sintetizados a 12 horas existe la presencia del plano (620) que corresponde a  $\text{MoO}_{2.8}$  en la posición  $12.18^\circ$  y el pico característico de los NTC ha disminuido su intensidad de la misma manera. El pico con mayor intensidad por la posición se le atribuye a sulfuro de hidrógeno y amonio que es el producto formado durante la reducción del tetratiomolibdato de amonio con hidracina para la formación de  $\text{MoS}_2$ . Además el pico en la posición  $22.6^\circ$  que corresponde al  $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$  con distancia interplanar (211) muestra disminución en la muestra MoS-NH-24 en comparación a las demás. Por lo tanto la diferencia entre el tiempo de síntesis es la aparición de los picos de la especie  $\text{MoO}_{2.8}$  en posiciones  $7.6^\circ$ ,  $12.18^\circ$  y  $17.2^\circ$  en los materiales sintetizados a 12 horas y crecimiento del pico en la posición  $9.7^\circ$ .

### 10.2.2 Diseño de experimentos de acuerdo al tamaño de cristal del $\text{MoS}_2$

Para obtener respuesta al diseño de experimentos, se calculó el tamaño de cristal de los materiales mostrados con anterioridad del pico  $33.5^\circ$  correspondiente a  $\text{MoS}_2$  a partir de la ecuación de Scherrer (ecuación 9), el valor de  $\beta$  se obtuvo por medio del cálculo de FWHM obtenido del programa Origin Pro 8.5.

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad \text{Ecuación 9}$$

Donde:

L: Tamaño medio de los dominios ordenados (cristales) que puede ser menor o mayor al tamaño de grano o partícula.

K: Factor de forma adimensional, con un valor cercano a la unidad. Tiene un valor típico aproximado a 0.9.

$\lambda$ : Es la longitud de onda de los rayos X en nm.

$\beta$ : Línea que se ensancha a la mitad de la intensidad máxima (FWHM).

$\theta$ : Ángulo de Bragg en radianes.

Tabla 9. Tamaño de cristal de los materiales obtenidos a través del diseño de experimentos.

<b>Muestra</b>	<b>FWHM (en 33.6°)</b>	<b>Tamaño de cristal (nm)</b>
MoS-N-12	Pico no presente	0
MoS-N-24	Pico no presente	0
MoS-NHT-12	0.177898319	30.09
MoS-NHT-24	0.156570778	32.62
MoS-NH-12	0.146102839	34.01
MoS-NH-24	0.094136809	8.02
MoS-NT-12	0.177861807	30.1
MoS-NT-24	0.202810919	27.6

Los resultados que a continuación se presentan fueron obtenidos del software Minitab 18.

Tabla 10. Efectos estimados para Tamaño de cristal.

<b>Término</b>	<b>Efecto</b>
Constante	
A Tiempo (h)	-6.490
B Hidracina (mL)	11.760
C TTMA (mg)	19.595
A Tiempo (h)*B Hidracina (mL)	-5.240
A Tiempo (h)*C TTMA (mg)	6.505
B Hidracina (mL)*C TTMA (mg)	-9.255
A Tiempo (h)*B Hidracina (mL)*C TTMA (mg)	7.755

### Ecuación de regresión

$$\begin{aligned}
 \text{Tamaño de cristal (nm)} = & 20.31 - 3.245 \text{ A Tiempo (h)} + 5.880 \text{ B Hidracina (mL)} \\
 & + 9.797 \text{ C TTMA (mg)} - 2.620 \text{ A Tiempo (h)*B Hidracina (mL)} \\
 & + 3.252 \text{ A Tiempo (h)*C TTMA (mg)} \\
 & - 4.627 \text{ B Hidracina (mL)*C TTMA (mg)} \\
 & + 3.877 \text{ A Tiempo (h)*B Hidracina (mL)*C TTMA (mg)}
 \end{aligned}$$

Los resultados obtenidos muestran las estimaciones para cada uno de los efectos estimados (tabla 10). Los efectos observados muestran que el factor importante es la cantidad de Tiomolibdato (TTMA), seguido de la Hidracina y finalmente el tiempo aplicado en la síntesis. En la tabla ANOVA (tabla 11), el Valor F y el Valor P no presentan valores ya que el error es cero, esto se debe a que el diseño de experimentos no tiene réplicas.

Tabla 11. Análisis de Varianza para tamaño de cristal.

### Análisis de Varianza

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Modelo	7	1559.90	222.84	*	*
Lineal	3	1128.76	376.25	*	*
A Tiempo (h)	1	84.24	84.24	*	*
B Hidracina (mL)	1	276.60	276.60	*	*
C TTMA (mg)	1	767.93	767.93	*	*
Interacciones de 2 términos	3	310.86	103.62	*	*
A Tiempo (h)*B Hidracina (mL)	1	54.92	54.92	*	*
A Tiempo (h)*C TTMA (mg)	1	84.63	84.63	*	*
B Hidracina (mL)*C TTMA (mg)	1	171.31	171.31	*	*
Interacciones de 3 términos	1	120.28	120.28	*	*
A Tiempo (h)*B Hidracina (mL)*C TTMA (mg)	1	120.28	120.28	*	*
Error	0	*	*		
Total	7	1559.90			

Si los efectos tienen un valor-P menor que 0.05, indican que son significativamente diferentes de cero con un nivel de confianza del 95.0%. El valor P nos indica la importancia que tiene cada factor en la respuesta del diseño experimental, por lo que el valor que es cercano a cero corresponde al valor con mayor importancia para el tamaño de cristal. En este sentido las 3 variables tienen importancia en el tamaño de cristal del molibdeno y se pretende que el tamaño de cristal sea pequeño para que exista una mayor interacción entre el MoS<sub>2</sub> y el 3MT en la superficie de los NTC-f.

En el diagrama de Pareto de la figura 35 se observó que, aunque los factores no pasan a un valor mayor del punto crítico (línea roja), el factor con mayor significancia en el tamaño de cristal es la cantidad de tetratimolibdato incorporada la síntesis, seguido del volumen de hidracina y los otros factores influyen de una manera menos significativa en comparación a estos.

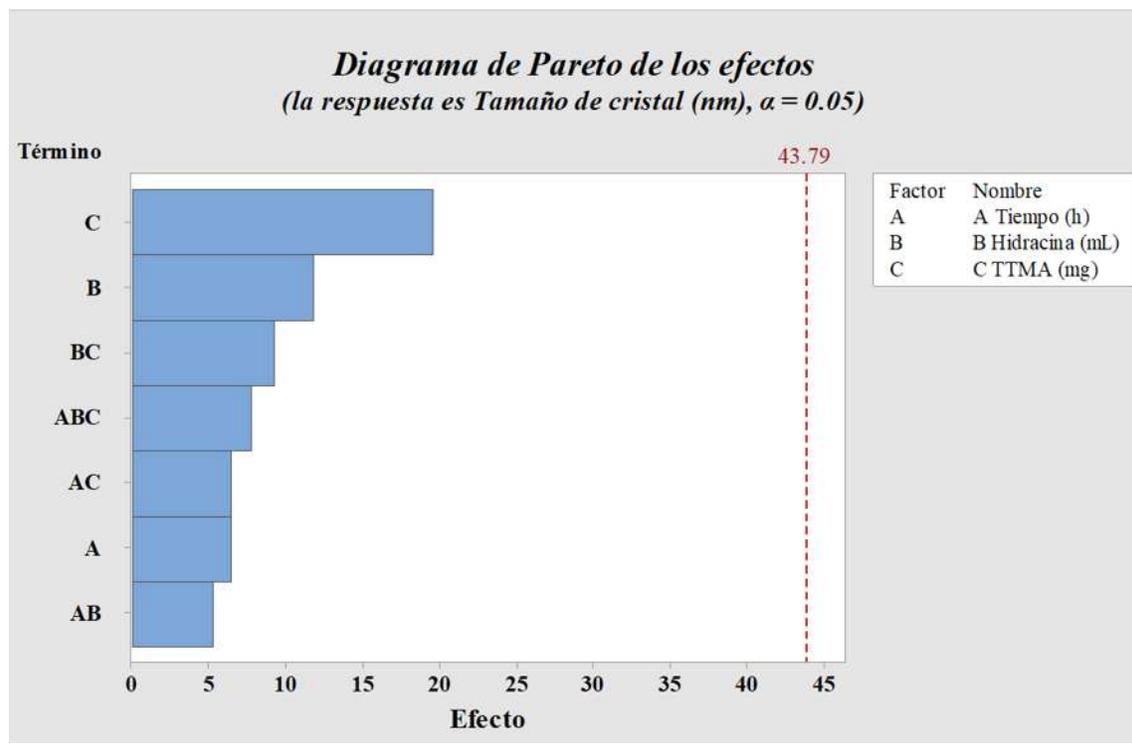


Figura 35. Diagrama de Pareto.

En la figura 36 de efectos principales individuales se tiene la presencia de 3 factores y sus pendientes con base en el tamaño de cristal del MoS<sub>2</sub>. Se observó que las pendientes de los factores presentan una inclinación significativa, mostrando el efecto entre su máximo y mínimo para la variable de respuesta (tamaño de cristal). El factor tiempo debe ser a un mayor tiempo (24 h), la hidracina en un volumen menor (0.1 mL) y para la cantidad de TTMA (22 mg).

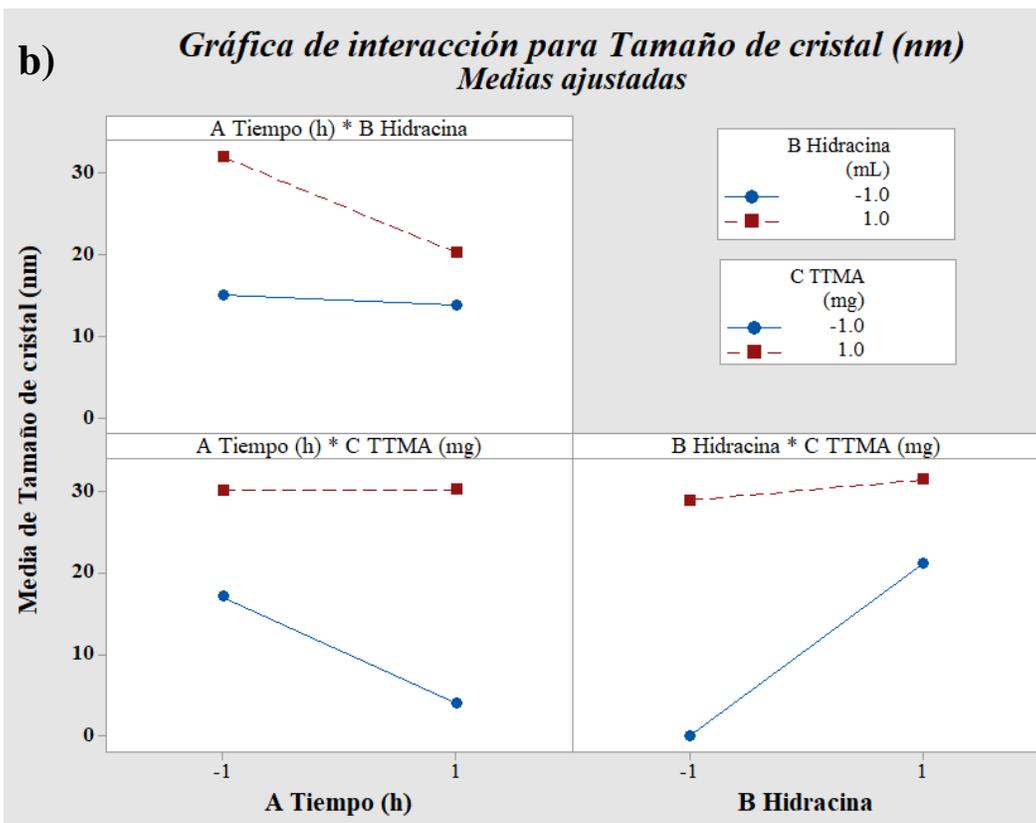
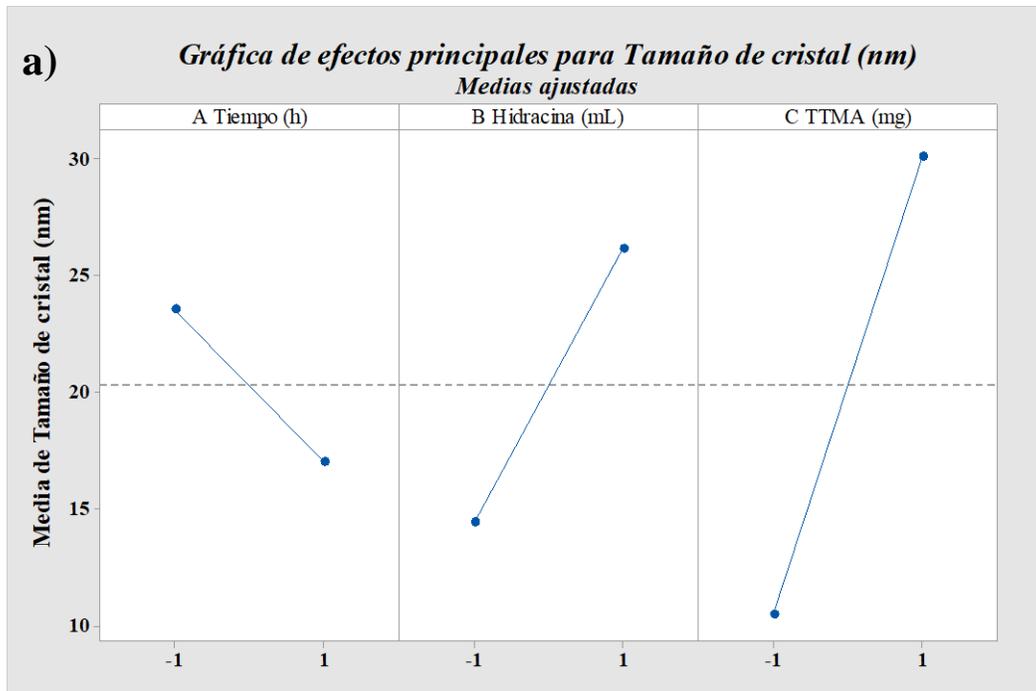


Figura 36. Gráficas de interacción para tamaño de cristal a) Efectos individuales y b) Efectos ABC.

En el caso de las interacciones entre los 3 factores (Tiempo, Hidracina y TTMA) se observó que entre los factores de tiempo y el volumen de hidracina debe ser aun tiempo de 24 horas y volumen de hidracina de 0.1 mL, para la interacción tiempo y cantidad de TTMA debe ser el mayor tiempo también y cantidad menor de tetratiomolibdato y finalmente en la interacción Hidracina y TTMA ambos deben ser utilizados en sus cantidades menores.

### **10.2.3 Difracción de rayos X de los materiales de síntesis modificada**

Las muestras fueron analizadas por medio del equipo marca Bruker, modelo D2 phaser con radiación de cobre Cu-K $\alpha$  (K $\alpha$ 1 = 1.5406 Å, K $\alpha$ 2 = 1.54439 Å, K $\alpha$ 1/ K $\alpha$ 2 ratio = 0.5) y 30 kV.

Debido a los resultados obtenidos del diseño de experimentos se llevaron a cabo 4 síntesis más en las cuales se modificó la cantidad de TTMA, el volumen de hidracina y la metodología de síntesis para obtener una mayor interacción entre el Mo y NTC-f. De acuerdo a esto se obtuvieron los siguientes patrones de difracción mostrados en la figura 38.

La síntesis hidrotermal llevada a cabo se realizó de la misma manera agregando por separado en cada reactivo una cantidad de agua desionizada para permitir una mayor disolución entre los componentes y mayor interacción entre ellos, por lo que el volumen utilizado en el autoclave fue aumentado a 30 ml con la finalidad de obtener dispersión entre las partículas entre el precursor y los NTC-f, la cantidad del precursor (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoS<sub>4</sub> fue aumentada (66 mg) al igual que la cantidad de agente reductor (5 ml) para las cuatro síntesis, y dos de las muestras se modificó la concentración de hidracina a 0.13 M (MoN-H<sub>13</sub> y MoN-PH<sub>13</sub>) ya que en la síntesis realizada por Bezverkhy para la obtención de MoS<sub>2</sub> [14] muestra que a esa concentración la formación de especies de MoS<sub>2</sub> se da de mejor manera manteniendo un pH básico (7-9), por lo que con esto podemos comparar la síntesis con hidracina concentrada y a 0.13 M, observando además la disminución del crecimiento de las especies de óxidos de molibdeno y de sulfuro de amonio e hidrógeno presentes en los anteriores materiales sintetizados. Los patrones de difracción mostrados en la figura 38 presentaron diferencias entre los patrones mostrados con anterioridad, ya que los picos que representan al MoS<sub>2</sub> se apreciaron con más claridad en los planos (004), (100), (102) y (110) los picos correspondientes a las especies MoO<sub>2.8</sub> ya no están presentes en los materiales sintetizados, únicamente se encuentra el crecimiento de esta especie en el material MoN-PH<sub>13</sub> con crecimiento preferencial de cristal en (620) únicamente.

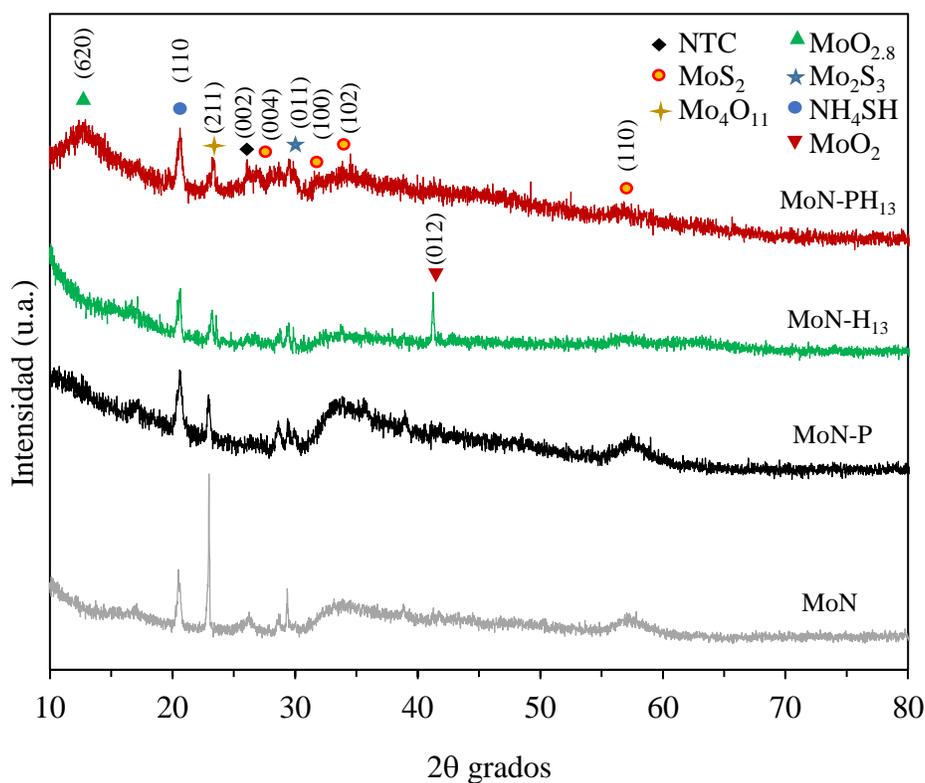


Figura 38. Patrones de difracción de rayos X de MoS<sub>2</sub>/NTC-f obtenidos por síntesis modificada 24 horas.

También el cambio de la concentración de hidracina fomenta la disminución de crecimiento de las especies por lo que puede existir especies amorfas de menor tamaño de cristal, aunque con hidracina concentrada se observan los picos del MoS<sub>2</sub> con mayor claridad. La incorporación de PVP y el cambio en la concentración de hidracina disminuyó la cristalinidad de las especies presentes.

Las síntesis se llevaron a cabo con y sin el agente dispersante con una cantidad mínima de 22 mg (MoN-P y MoN-PH<sub>13</sub>) para observar los cambios que pudieran existir al adicionar el PVP a la síntesis y lo que se observó es la disminución del crecimiento de Mo<sub>4</sub>O<sub>11</sub> en el plano (211) y para el NH<sub>4</sub>SH en el plano (110). Los tamaños de cristal obtenidos de estas síntesis se observan en la Tabla 12.

Tabla 12. Tamaño de cristal de los materiales sintetizados.

<b>Material</b>	<b>Tamaño de cristal (nm)</b>
MoN	1.52572
MoN-P	2.19692
MoN-H13	0.9357
MoN-PH13	1.23902

De acuerdo a los resultados obtenidos la modificación de la síntesis permitió la obtención de un tamaño de cristal menor a los valores obtenidos con anterioridad.

#### **10.2.4 Espectroscopía Raman**

Para el estudio de las muestras se utilizó un equipo marca HORIBA Scientific con multi-laser de 532, 638 y 785 nm.

A continuación se muestran los resultados de espectroscopía Raman de las muestras sintetizadas a 12 y 24 horas (MoS-N-12 y MoS-N-24), de los nanotubos de carbono funcionalizados (NTC-f) y de las muestras MoN, MoN-P, MoN-H<sub>13</sub> y MoN-PH<sub>13</sub>.

Los espectros Raman obtenidos en la figura 39 indicaron la presencia de tres bandas características de carbono, en este caso de los NTC-f, las cuales son las bandas D, G y G'. Cada una representa características importantes. La banda D indica la cantidad de defectos presentes en los NTC-f, la banda G se atribuye a la estructura del material de grafito y G' representa la presencia de nanopartículas en la superficie del material de carbón. Los defectos obtenidos durante la funcionalización son notablemente observados por la banda D ya que esa fue la finalidad de

remover partículas de hierro existentes en la superficie y descomponer algunas capas de los nanotubos de carbono para formar estos defectos y obtener los grupos funcionales.

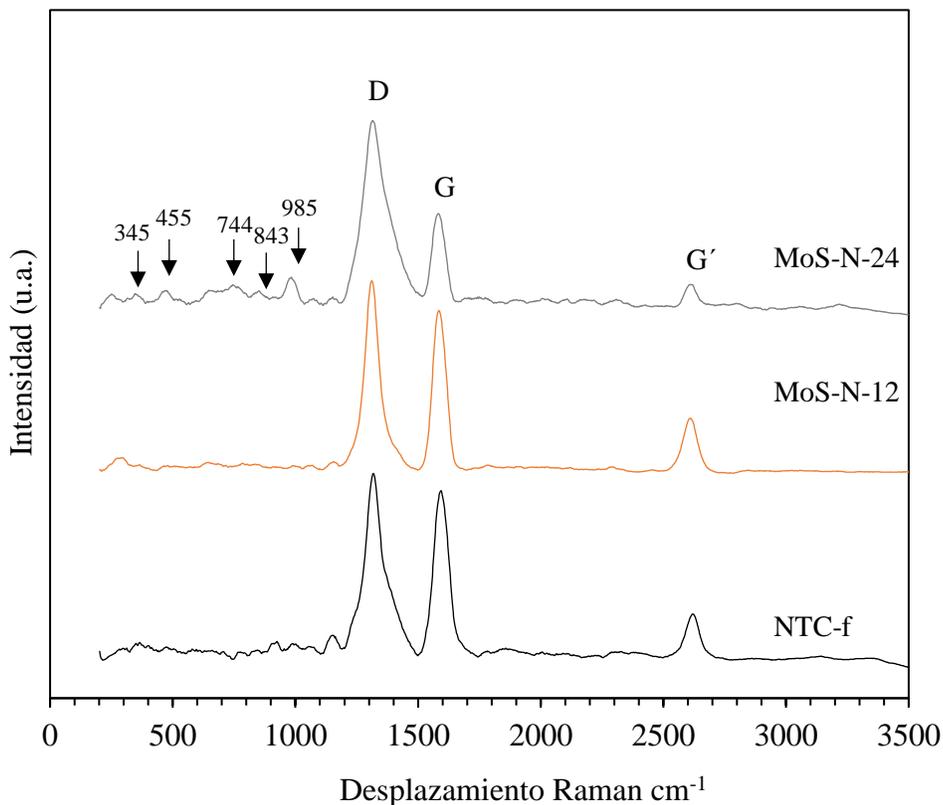


Figura 39. Espectro Raman de NTC-f y de MoS<sub>2</sub>/NTC.

La relación de las bandas D y G ( $I_D/I_G$ ) en los NTC-f es 1.098 y al aumentar el tiempo de síntesis hidrotérmal de 12 y 24 horas aumenta a 1.92. Esto se puede interpretar que, a medida que se aumenta el tiempo de síntesis hay también depositación de nanopartículas sobre los NTC, esto genera defectos en la estructura de los NTC aumentando el valor de esta relación. En la tabla 7 se observan los valores de las intensidades relativas de las bandas D, G y G'. La relación de las bandas G y G' ( $I_G/I_{G'}$ ) es un indicativo de la rugosidad en la superficie de los NTC, es decir del ordenamiento alineado de las paredes de los NTC-f desde la superficie al interior. Para los NTC-f el valor es de 0.30 mientras que en los materiales sintetizados MoS-N-12 y MoS-N-24 los valores

son 0.34 y 0.29 respectivamente este cambio puede ser asociado a un reacomodo del nivel de alineamiento que lograron tener las paredes de los NTC-f por el efecto térmico del calentamiento y el tiempo de síntesis, promoviendo una reestructuración de los NTC-f.

El espectro del material Mo-N-24 presenta bandas Raman que son pertenecientes a  $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$  las cuales son  $744$ ,  $843$  y  $985 \text{ cm}^{-1}$ . La banda Raman a  $985 \text{ cm}^{-1}$  del  $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$  se le atribuye a las vibraciones terminales Mo-O, mientras que la banda Raman observada a  $843 \text{ cm}^{-1}$  se atribuye a vibraciones puente O-Mo-O [96]. La señal alrededor de  $455 \text{ cm}^{-1}$  puede ser asignado a las vibraciones de estiramiento de los fragmentos de Mo=S en la estructura de  $\text{Mo}_2\text{S}_3$  y el pico observado a  $345 \text{ cm}^{-1}$  es debido a la vibración de estiramiento de Mo-S causado por la presencia de los ligandos  $\text{S}_2^{2-}$  [17].

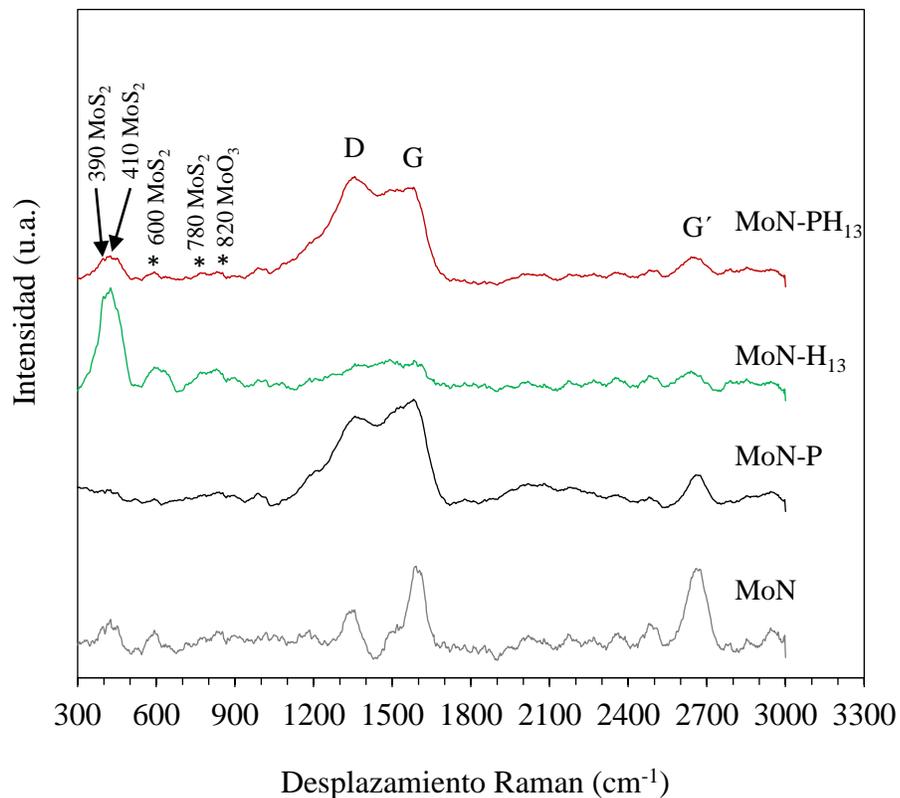


Figura 40. Espectro Raman de  $\text{MoS}_2/\text{NTC-f}$ .

En la figura 40 se observan los espectros Raman de los materiales obtenidos de la síntesis hidrotermal modificada, en donde se observó primeramente las bandas del grafito correspondientes D  $\sim 1340\text{ cm}^{-1}$  el cual corresponde a los modos de vibración ( $A_{1g}$ ) característico de los defectos en el carbón, G  $\sim 1580\text{ cm}^{-1}$  asociada al modo de vibración ( $E_{2g}$ ) y G'  $\sim 2660\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a un sobretono del modo D. Los cambios en la relación ( $I_D/I_G$ ) incrementan con el desorden estructural pero los valores correspondientes a los materiales mostrados (MoN, MoN-P y MoN-H<sub>13</sub>) presentan una disminución en esta relación por lo que pueda deberse a la depositación del MoS<sub>2</sub> en los NTC-f, teniendo un cambio en su estructura electrónica de NTC-f con MoS<sub>2</sub> [97]. Los picos Raman a 390 ( $E'_{2g}$ ) y 410 ( $A_{1g}$ )  $\text{cm}^{-1}$  son atribuidos a MoS<sub>2</sub> hexagonal. La baja intensidad de los picos de MoS<sub>2</sub> que cubren los NTC-f está relacionados con el grosor de las láminas formadas en los NTC-f [98]. La relación de las bandas G' y G aumenta a medida que aumenta la alineación de las capas de grafito en los NTC-f, por lo que la alineación aumentó considerablemente en los materiales MoN y MoN-H<sub>13</sub> el cual pueda deberse al reacomodo y la interacción del MoS<sub>2</sub>. Los materiales MoN-P y MoN-PH<sub>13</sub> no hubo un cambio significativo por lo que pueda atribuirse a la incorporación del PVP en la síntesis.

Tabla 13. Relación de intensidades de las bandas D, G y G' obtenidas por espectroscopía Raman.

	$I_D/I_G$	$I_{G'}/I_G$
<b>NTC-f</b>	1.098	0.30
<b>MoN-12</b>	1.181	0.34
<b>MoN-24</b>	1.922	0.29
<b>MoN</b>	0.612	0.98
<b>MoN-P</b>	0.846	0.32
<b>MoN-H<sub>13</sub></b>	0.910	0.73
<b>MoN-PH<sub>13</sub></b>	1.106	0.31

### 10.2.5 Espectroscopía Infrarroja (IR)

Para este tipo de caracterización se utilizó un equipo Agilent Technologies, Cary 600 Series FTIR Spectrometer con láser de poder <1 mW y longitud de onda de 632.8 nm.

Se caracterizaron los NTC-f, NTC sin funcionalizar y los materiales sintetizados MoN, MoN-H<sub>13</sub>, MoN-P y MoN-PH<sub>13</sub> mediante espectroscopía infrarroja (IR) para determinar los grupos funcionales que se lograron formar y las especies formadas en la síntesis hidrotérmal.

La primera sección comprende el intervalo de longitudes de onda de 2200 a 3400 cm<sup>-1</sup> y la segunda sección se localiza entre 450 y 1650 cm<sup>-1</sup> (figura 41 y 42).

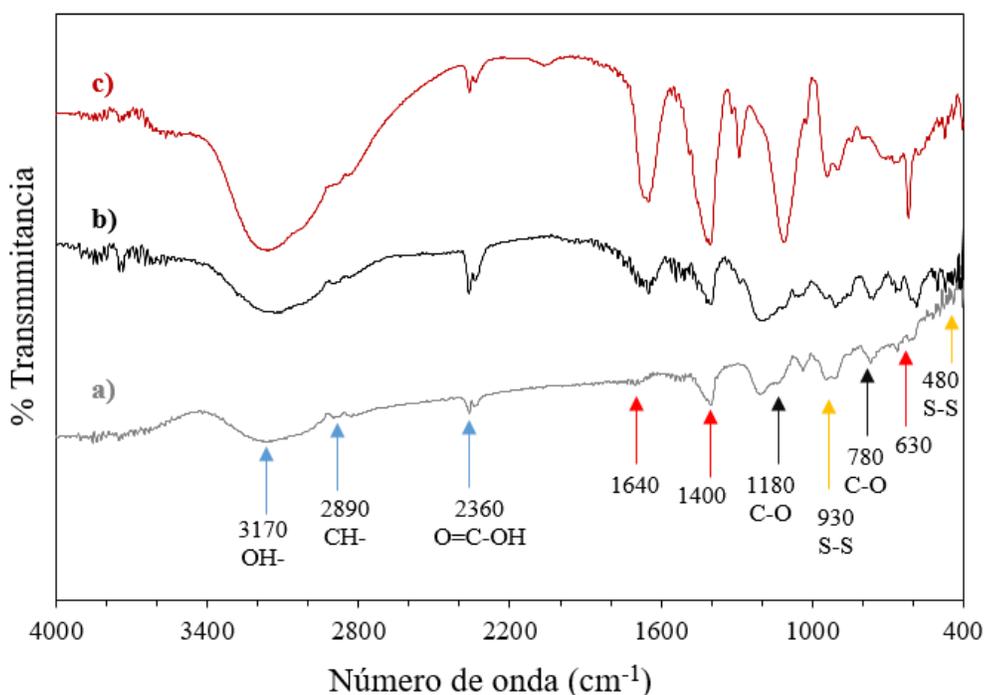


Figura 41. Espectros FTIR de las muestras: a) MoN, b) MoN-P, c) MoN-PH<sub>13</sub>.

En la sección 1 se detectan señales a los siguientes números de onda: 2360, 2890 y 3170 cm<sup>-1</sup> los cuales corresponden al estiramiento de grupos hidroxilo asociados a los grupos carboxílicos que interactúan por puentes de hidrógeno [99]. En la sección 2 las señales de longitudes de onda 1625, 1400 y 630 cm<sup>-1</sup> corresponden a los enlaces formados de Mo-S en la superficie de los NTC-f; las señales observadas 1180 y 780 cm<sup>-1</sup> corresponden a los enlaces de estiramiento de C-O

correspondiente a los grupos hidroxilo de la funcionalización y posiblemente de la formación de óxidos de molibdeno y los enlaces S-S asociados a la formación de enlaces Mo-S y C-S de la síntesis hidrotérmal correspondientes a las señales 930 y 480  $\text{cm}^{-1}$ .

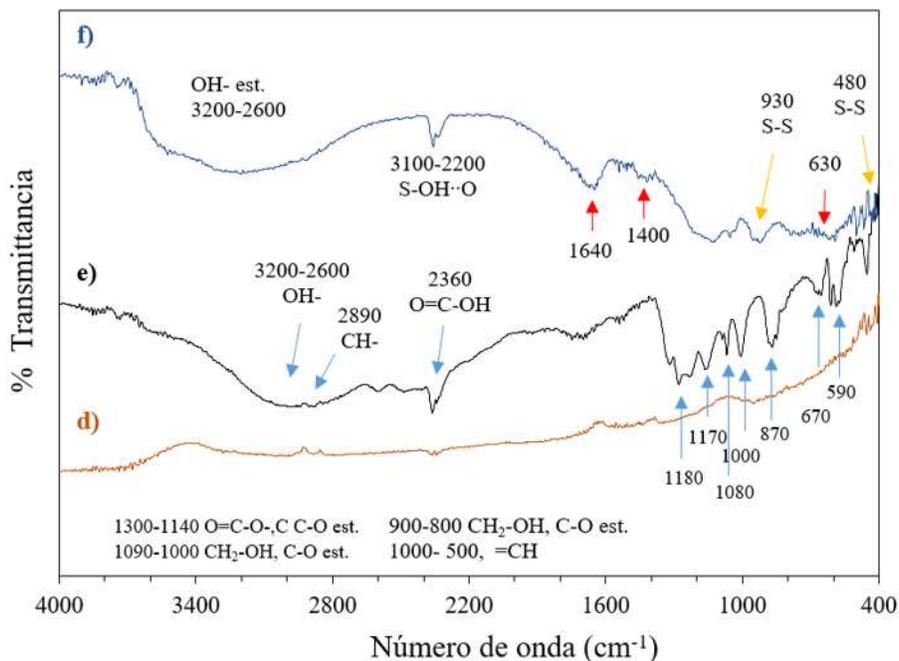


Figura 42. Espectros FTIR de las muestras: d) NTC, e) NTC-f, f)  $\text{MoS}_2$ .

En la figura 42 se presentan las señales de los nanotubos de carbono y sulfuro de molibdeno con diferencias claramente mostradas por los diferentes grupos presentes en cada muestra.

Los NTC en el inciso d) no presentan señales mostradas en el intervalo de 500 a 1200  $\text{cm}^{-1}$  a diferencia de los NTC-f en el inciso e), que indican la presencia de los grupos funcionales y de las interacciones de carbono, oxígeno y grupos hidroxilo con estiramientos que actúan entre sí. Las señales correspondientes al  $\text{MoS}_2$  en el inciso f), muestran relación con los espectros mostrados en la figura 41, que tienen relación con los enlaces S-S y S-Mo-S en los materiales obtenidos [100].

### 10.2.6 Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico de los NTC-f y de los materiales sintetizados se realizó por medio de un equipo SDT Q600 TA Instruments con intervalo de temperatura desde ambiente hasta 800°C, con enfriamiento de horno y termopares de platino, con sensibilidad de balanza de 0.1 µg y una precisión calorimétrica de ± 2%.

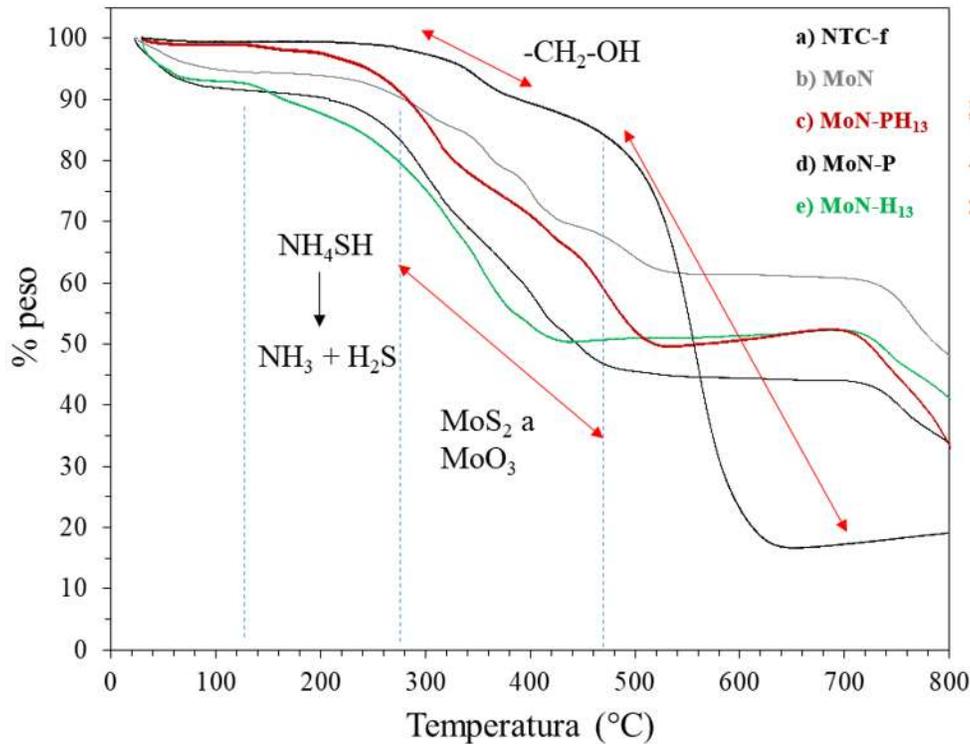


Figura 43. Análisis termogravimétrico de las muestras: a) NTC-f, b) MoN, c) MoN-PH<sub>13</sub>, d) MoN-P, e) MoN-H<sub>13</sub>.

Los resultados se muestran en la figura 43, en la que la temperatura de inicio de descomposición de los NTC-f fue de 280° C, en donde puede atribuirse a la pérdida de los grupos funcionales de la funcionalización [101] y en 470° C otra pérdida de peso significativa debido a la descomposición del carbón [102 ,103], por lo que al llevar a cabo la síntesis hidrotermal a la temperatura de 180° C la pérdida de peso de los NTC-f o descomposición es mínima y estos pueden presentar una modificación en su estructura como lo que se observó por Raman y que la disminución de los picos que representan a los NTC-f en DRX no se debe a una descomposición de estos sino al

recubrimiento de los componentes formados durante la síntesis. Sin embargo, se observó que los materiales presentaron una pérdida de peso  $\sim 100^\circ \text{C}$  debido al contenido de agua presente, posteriormente una pérdida de  $\sim 20\%$  a  $120^\circ \text{C}$  que pueda atribuirse a la descomposición del  $\text{NH}_4\text{SH}$  [104]. En el intervalo de  $300^\circ \text{C}$  y  $400^\circ \text{C}$  existe la pérdida de un  $\sim 20\%$  atribuido a la descomposición del  $\text{MoS}_2$  y cambio de fase de sulfuro a óxido formando  $\text{MoO}_3$  debido a la atmósfera oxidativa a la que fueron sometidos los materiales y la última etapa en pérdida de peso a  $700^\circ \text{C}$ , sea debido a la combustión de los nanotubos de carbono por su estabilidad térmica y al óxido de molibdeno formado.

### **10.2.7 Microscopía electrónica de barrido de los materiales $\text{MoS}_2/\text{NTC-f}$**

Para microscopía electrónica de barrido se utilizó un equipo de emisión de campo Dual Beam FIB-FESEM marca Thermo Fisher Scientific modelo Socios 2 LoVac con un detector de EDX UltraDry EDS modelo SDBX-30PM-B.

Los materiales fueron analizados por microscopía electrónica de barrido para observar sus propiedades morfológicas y la presencia de sulfuro de molibdeno sobre los NTC-f.

En la figura 44 se muestran micrografías de los primeros materiales sintetizados, en donde se observó la presencia de los NTC-f y la mezcla de  $\text{MoS}_2$  con los NTC. La síntesis hidrotermal permitió la formación de especies de  $\text{MoS}_2$  sobre los NTC-f teniendo enlaces entre los grupos funcionales de los NTC-f. Sobre los nanotubos se observó un recubrimiento rugoso y en otras zonas aglomerados de molibdeno.

En la figura 45 se muestran las imágenes de MoN, MoN-P, MoN- $\text{H}_{13}$  y MoN-PH cuya morfología se observa similar entre cada uno de los materiales, y cuyas especies se encuentran dispersadas sobre los NTC-f como en la micrografía del inciso a), donde se observan nanotubos en diferentes direcciones y con estructuras amorfas sobre estos. En la micrografía del inciso b) se observa similar morfología que en la figura 44, pero con mayor interacción entre los componentes y más homogeneidad. El material MoN- $\text{PH}_{13}$ , presenta la formación de estructuras más definidas y homogéneas a diferencia de las demás ya que se observa una mezcla entre  $\text{MoS}_2$  y los NTC-f formando bloques entre sí. El material MoN-P muestra aglomerados de diferentes tamaños amorfos que cubren a los nanotubos y en otras zonas también hay la presencia de la mezcla del

MoS<sub>2</sub> sobre la superficie de los NTC-f. El material MoN-H<sub>13</sub> también forma estructuras similares al MoN-P siendo amorfas pero que interaccionan ambas especies para la formación de estas. En general la metodología empleada en la dispersión de los nanotubos de carbono funcionalizados y el disulfuro de molibdeno permitió mayor interacción y homogeneidad.

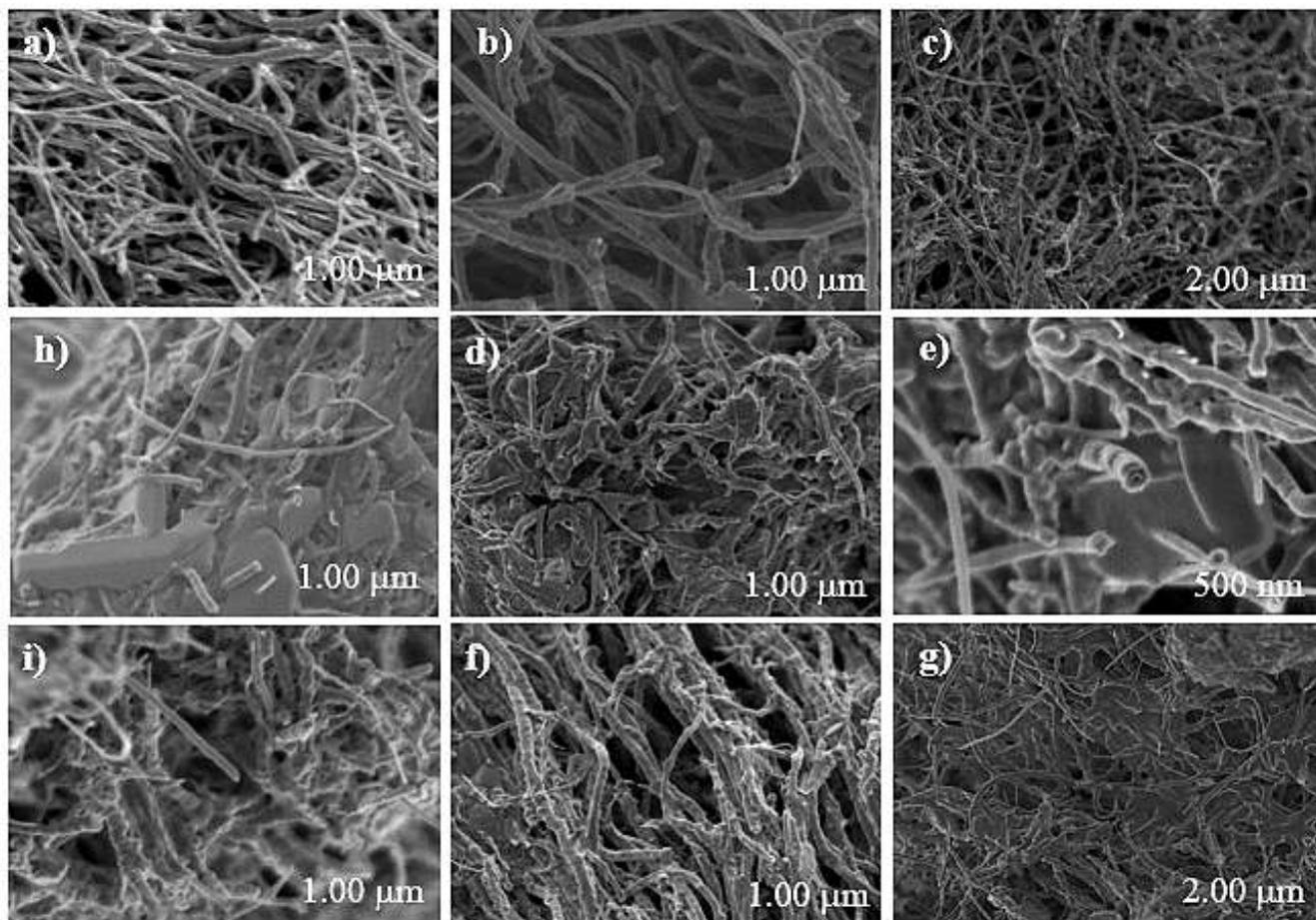


Figura 44. Micrografías de los materiales: a) NTC-f, b) y c) MoS-N, d) y e) MoS-NHT, f) y g) MoS-NH, h) e i) MoS-NT.

En la figura 46 se muestran imágenes en donde se observan diferentes morfologías las cuales se atribuye a (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SH, MoS<sub>2</sub> y NTC, estas forman estructuras planas en forma de bloque y otras que no son definidas claramente en diferentes direcciones con rugosidades debido a las especies de Mo [105] que cubren en ciertas partes a los nanotubos de carbono cuyas dimensiones son más pequeñas observadas en figura 45c.

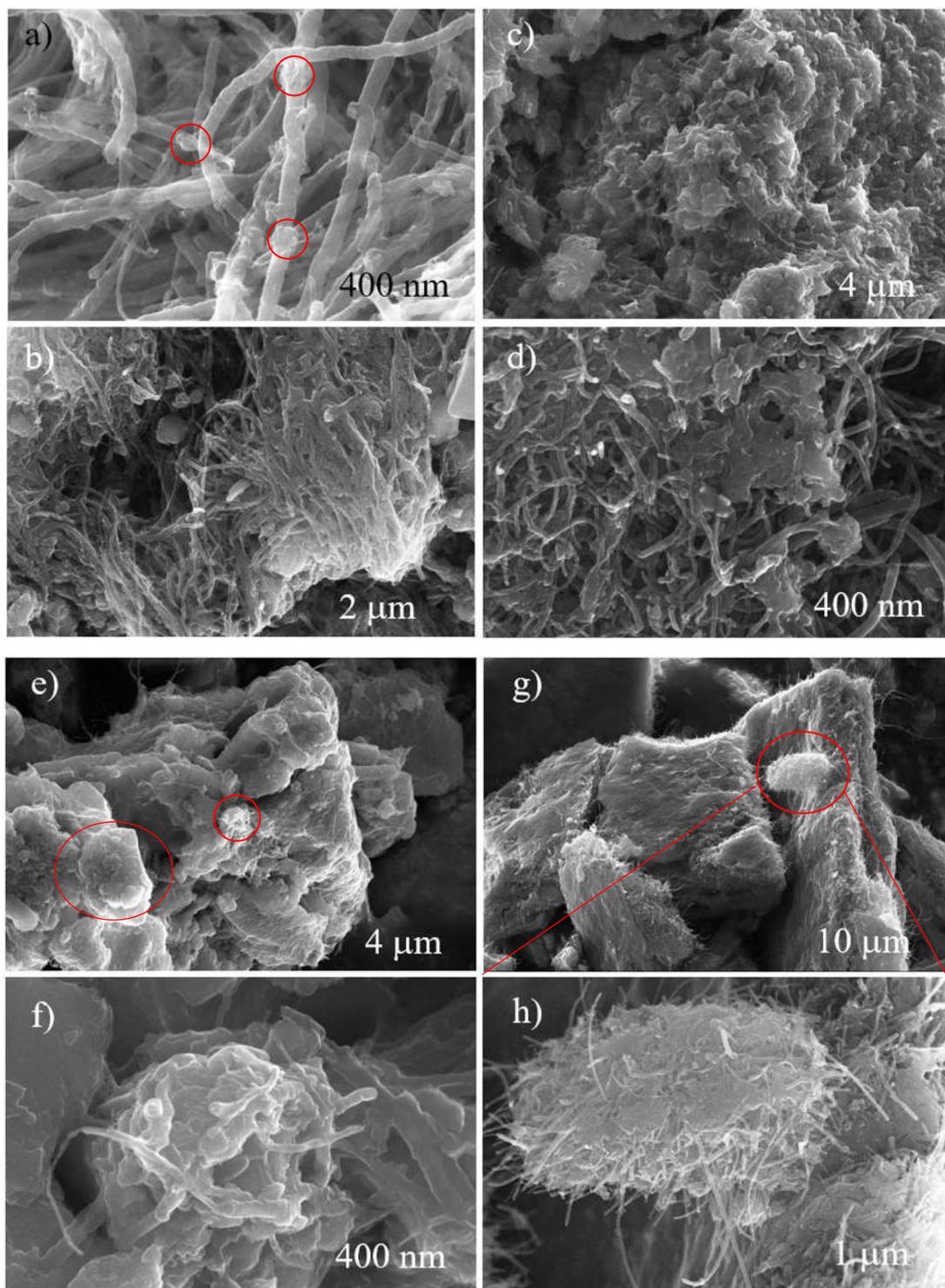


Figura 45. Micrografías de los materiales: a) y b) MoN, c) y d) MoN-P, e) y f) MoN-H13, g) y h) MoN-PH<sub>13</sub>.

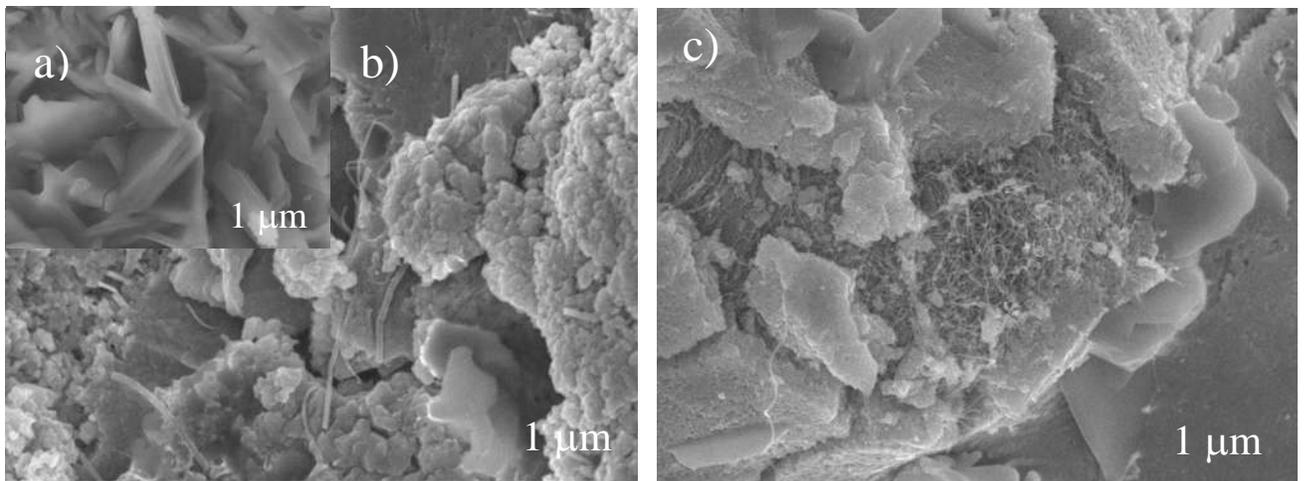


Figura 46. Micrografías de MEB del material MoN-P.

Al llevar cabo un mapeo de la zona (figura 47) donde se observaron los NTC-f en la figura 46, se encontró la presencia de componentes como Mo, S, N y O, que como se observó por DRX corresponden a los compuestos formados en la síntesis hidrotérmal y cuyo porcentaje obtenido por EDS predominan los elementos C, Mo y S, seguido de O y N en menor porcentaje (tabla 13).

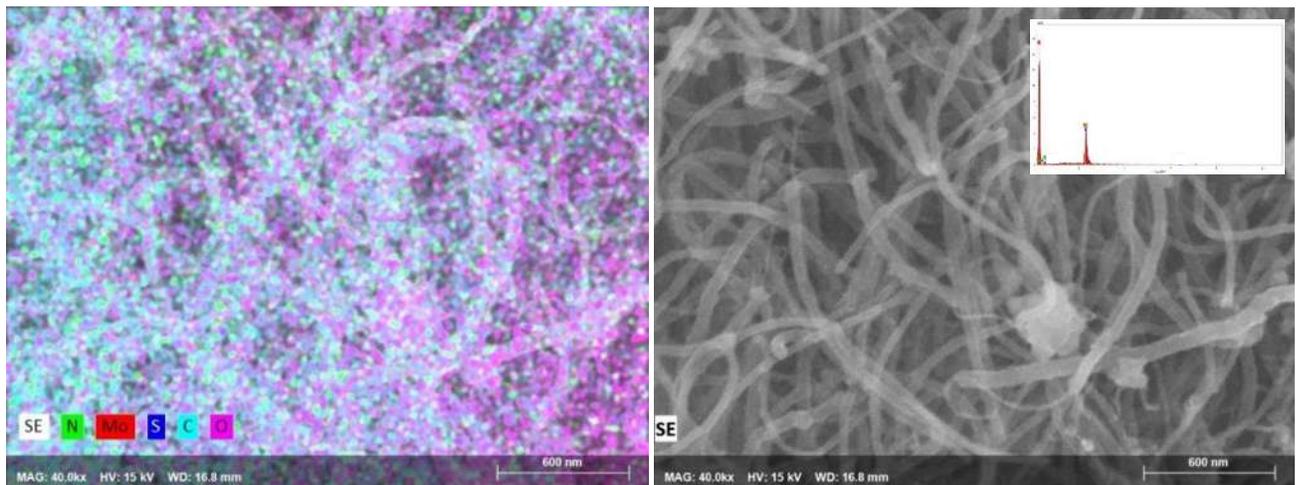


Figura 47. (a) EDS y (b) micrografía del material MoN-P.

Tabla 14. EDS de los elementos del material MoN-P.

Elemento	% masa	% atómico
Carbón	75.84	89.66
Oxígeno	3.17	2.81
Azufre	10.37	4.59
Molibdeno	9.05	1.34
Nitrógeno	1.58	1.60

### 10.2.8 Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) de los catalizadores sulfurados

Para MET se utilizó un equipo JEOL JEM-2010 con un cañón de electrones termoiónico con filamento de LaB6 y voltaje de aceleración de 200 kV.

Previamente a la caracterización, la serie de catalizadores MoN, MoN-P, MoN-H<sub>13</sub> y MoN-PH<sub>13</sub>, fueron activados por medio de un reactor tubular en el cual se hizo pasar un flujo de 30 cm<sup>3</sup> mezcla de H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub> durante 1.5 h con una rampa de 10° C/min a 400° C.

En la figura 48a y 48b, se muestran micrografías del catalizador MoN, en el cual se observan apilamientos de MoS<sub>2</sub>, en dos diferentes planos cristalinos de acuerdo a las distancias interplanares mostradas en el inciso a de 0.62 nm y 0.24 nm [106] que corresponden al plano (002) y (102) respectivamente, de igual manera se aprecia los planos (002) del grafito con distancia interplanar ~0.329 nm de NTC-f. La longitud de las capas es muy variada (figura 48d) y este efecto podría causar que por difracción de rayos X proporcione estructuras poco cristalinas.

En la figura 48c se muestra la micrografía de la estructura del NTC-f del catalizador MoN. Los diferentes diámetros del nanotubo se observan claramente y presentan modificaciones debido a la funcionalización.

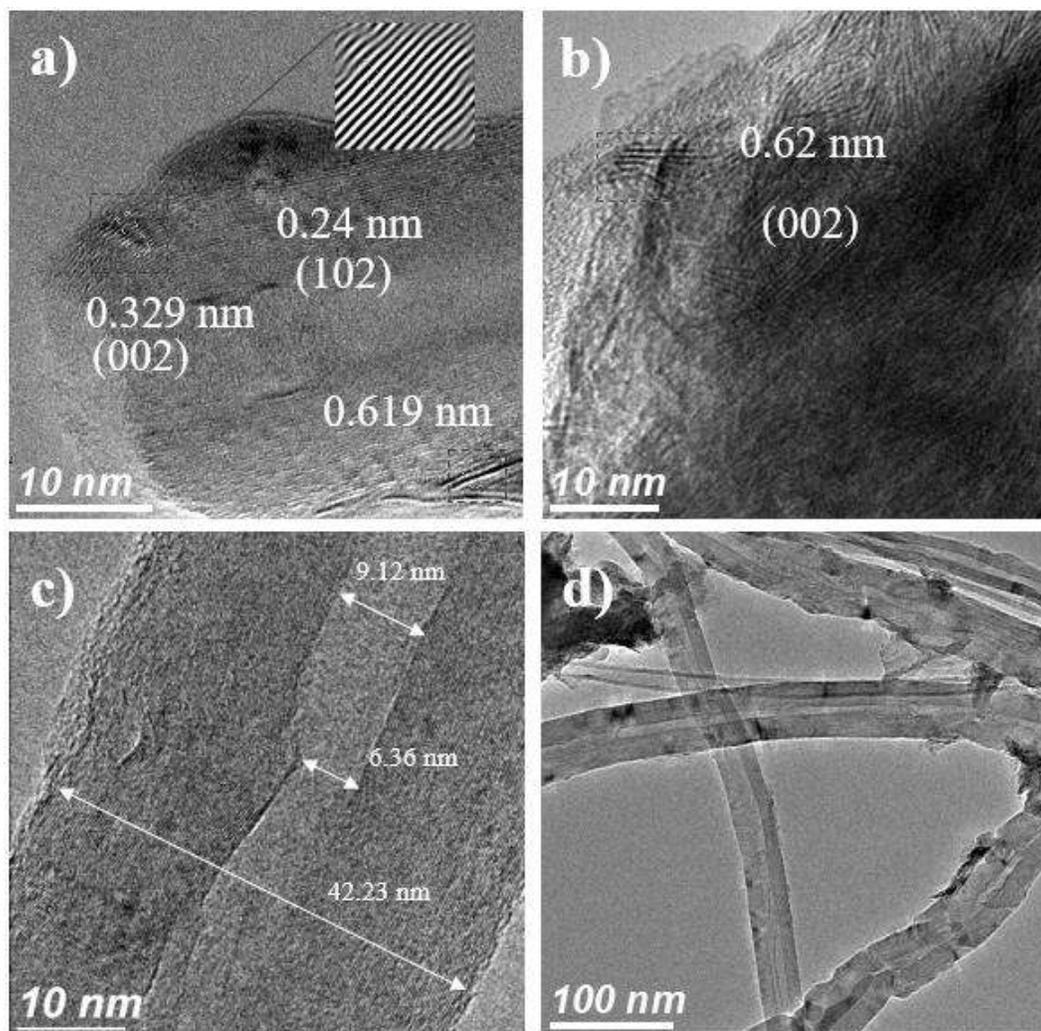


Figura 48. Micrografías del catalizador activado MoN.

En la figura 49 se muestran las micrografías del catalizador MoN-P. En la figura 49a se observa la estructura del catalizador donde existe la presencia de los NTC-f y sobre estas, estructuras de diferentes morfología y tamaño sobre su superficie en diferentes zonas. En las figuras 49b y 49c existe la presencia de franjas típicas de fases de MoS<sub>2</sub> (0.615 nm) en la superficie de los NTC con una altura de apilamiento en el intervalo de 1 a 2 nm, y la longitud de 5 a 12 nm (aproximadamente). Además por otro lado se observa la estructura del NTC no uniforme y lineal debido a los tratamientos realizados al material. En la figura 49d se observa franjas que no presentan un apilamiento y que se encuentran desorganizadas, por lo que en difracción de rayos X

no es posible observar claramente el pico (002) correspondiente al eje “c” en este tipo de materiales.

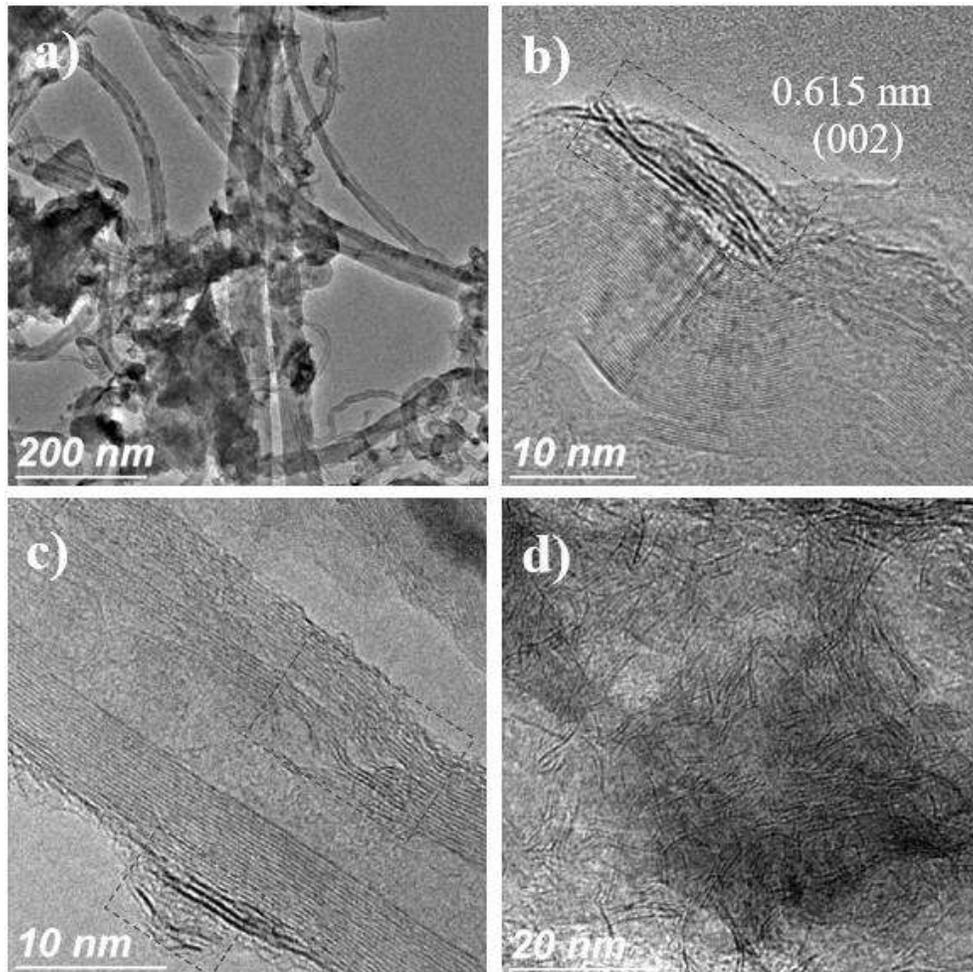


Figura 49. Micrografías del catalizador activado MoN-P.

De la misma manera en la figura 50, se observan diferentes estructuras sobre los NTC-f y que forman ciertas aglomeraciones sobre la superficie del catalizador MoN-PH<sub>13</sub>, formando franjas en desorden en diferentes zonas de los nanotubos con distancias interplanares detectadas con anterioridad.

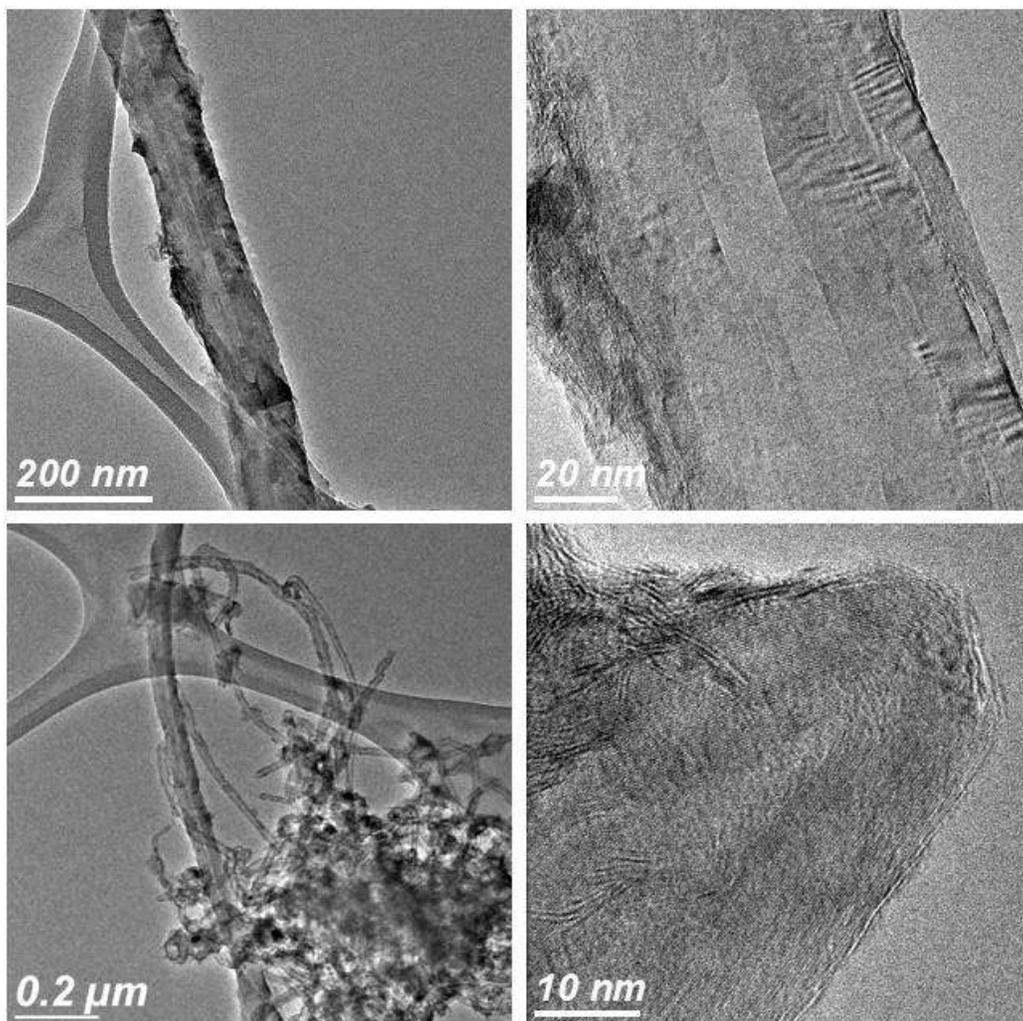


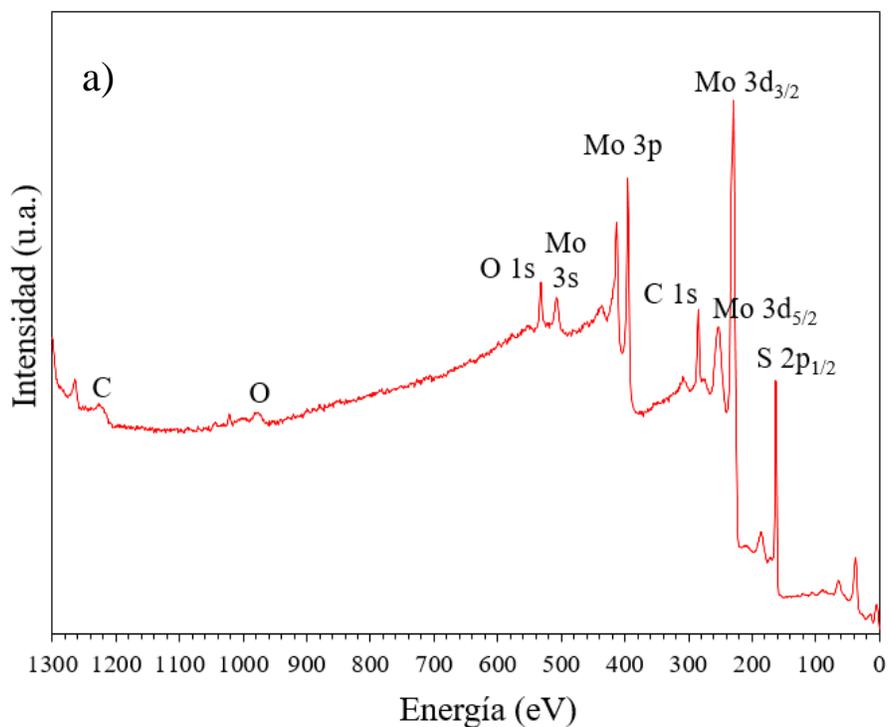
Figura 50. Micrografías del catalizador activado MoN-PH<sub>13</sub>.

### 10.2.9 Espectroscopía de Fotoelectrones de rayos X (XPS)

Para el estudio de la superficie de los materiales se utilizó un equipo de marca SPECS, espectroscopía de fotoelectrones selectivo por rayos X, compuesto por cuatro etapas que son la cámara de introducción de muestras, la cámara de transferencia, la cámara de tratamiento de materiales a alta presión y la cámara de análisis de materiales, presenta dos fuentes de rayos X,

una de ánodo de aluminio y magnesio y otra de aluminio, funcionando con alto vacío ( $p < 10^{-7}$  Pa), y alto voltaje de 15 kV, teniendo una atmósfera inerte y controlada.

La figura 51 muestra el espectro XPS obtenido de las nanoestructuras de MoS<sub>2</sub>/NTC-f mediante un conteo general de 0 a 1300 eV mostrando alta resolución de los picos correspondientes de C, O, Mo, y S. La banda en 162 eV, se puede asociar a la región S 2p asignada a sulfuros, por lo que se podría atribuir a la formación de MoS<sub>2</sub>. Un par de picos representativos a 229 eV (Mo 3d<sub>5/2</sub>) 232 eV (Mo 3d<sub>3/2</sub>) pertenece a Mo<sup>4+</sup> en fase 2H de MoS<sub>2</sub> presente en los catalizadores [107]. El pico a 232 eV es debido a Mo<sup>5+</sup> (Mo 3d<sub>5/2</sub>) que se identifica como uno de los principales componentes en MoO<sub>x</sub> [108]. El pico C 1s fue detectado a una energía de 284.6 eV [102], el cual corresponde a átomos del C de los NTC-f con hibridación sp<sup>2</sup> y que puede existir la presencia de picos débiles correspondientes a C-O (285.6 eV) y C-S (286.9 eV) [109]. La presencia del pico O 1s es correspondiente a moléculas de agua o grupos -OH de los catalizadores [106].



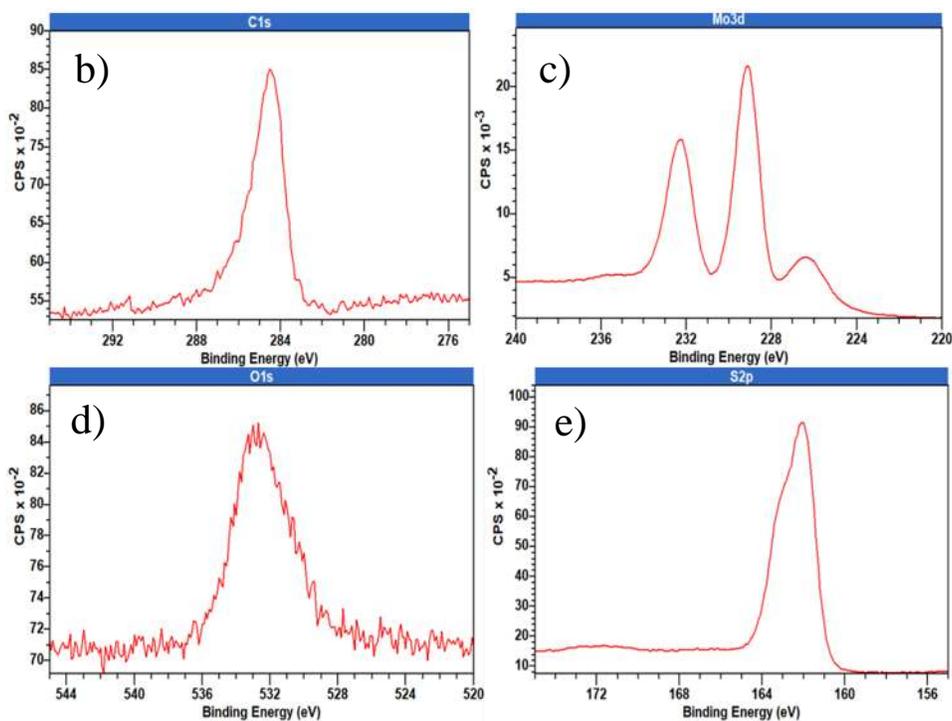


Figura 51. Espectro XPS obtenido de las nanoestructuras MoS<sub>2</sub>/NTC-f mediante un conteo general de 0 a 1300 eV y alta resolución de las bandas Mo y S.

Tabla 15. Contenido de los componentes en % atómico de los catalizadores MoS<sub>2</sub>/NTC-f.

MoN		
Nombre	Posición eV	% atómico
O 1s	533	5.47
S 2p	162	39.78
Mo 3d	229	23.31
C 1s	285	31.44

MoN-H <sub>13</sub>		
Nombre	Posición eV	% atómico
O 1s	532	7.80
S 2p	162	41.52
Mo 3d	229	25.89
C 1s	285	24.78

MoN-P		
Nombre	Posición eV	% atómico
O 1s	533	4.30
S 2p	163	32.28
Mo 3d	230	18.16
C 1s	285	45.26

MoN-PH <sub>13</sub>		
Nombre	Posición eV	% atómico
O 1s	533	4.73
S 2p	162	29.12
Mo 3d	229	17.19
C 1s	285	48.96

### 10.2.10 Evaluación catalítica

La evaluación catalítica se llevó a cabo en un reactor de flujo continuo, a presión atmosférica con el objetivo de desulfurar el 3-metil tiofeno (3MT) a diferentes temperaturas: 280° C, 300° C y 320° C.

En la figura 52 se muestra la gráfica de conversión de 3MT obtenida con cada uno de los catalizadores. Realizando el estudio de los datos obtenidos el catalizador MoN obtuvo mayor conversión excepto a una temperatura de 280°C donde el catalizador MoN-H<sub>13</sub> presentó una mínima diferencia mayor. De manera consistente se puede observar que conforme aumenta la temperatura de reacción, aumenta la conversión del 3MT de manera lineal.

En la figura 53 se presentan las velocidades de reacción obtenidas. De los catalizadores, se observa que el material MoN-H<sub>13</sub> obtuvo una velocidad de reacción mayor ( $91 \times 10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1}$ ). Respecto a la energía de activación y la velocidad de reacción obtenidas con cada uno de los catalizadores en la tabla 15, el material que tuvo una energía de activación más baja fue MoN-H<sub>13</sub> pero también con una velocidad de reacción mucho menor en comparación a los otros materiales, por lo que el que presenta una energía menor de activación en segundo lugar es el catalizador MoN-H<sub>13</sub> y con una mayor velocidad de reacción ( $6 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}$  y  $91 \times 10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1}$ ).

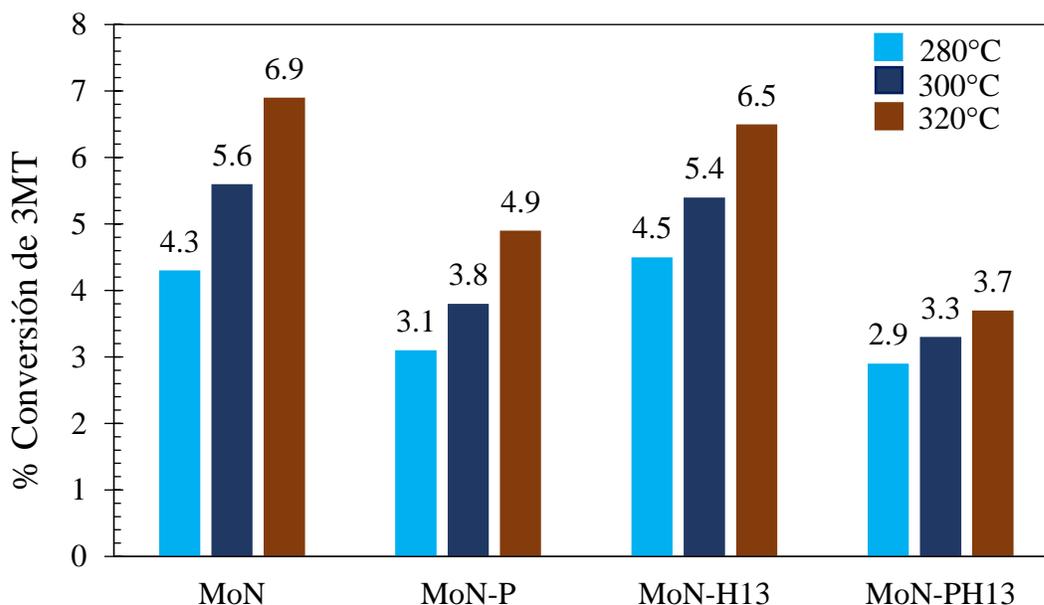


Figura 52. % Conversión de 3MT obtenido con los materiales a distintas temperaturas de reacción: 280°C, 300°C y 320°C.

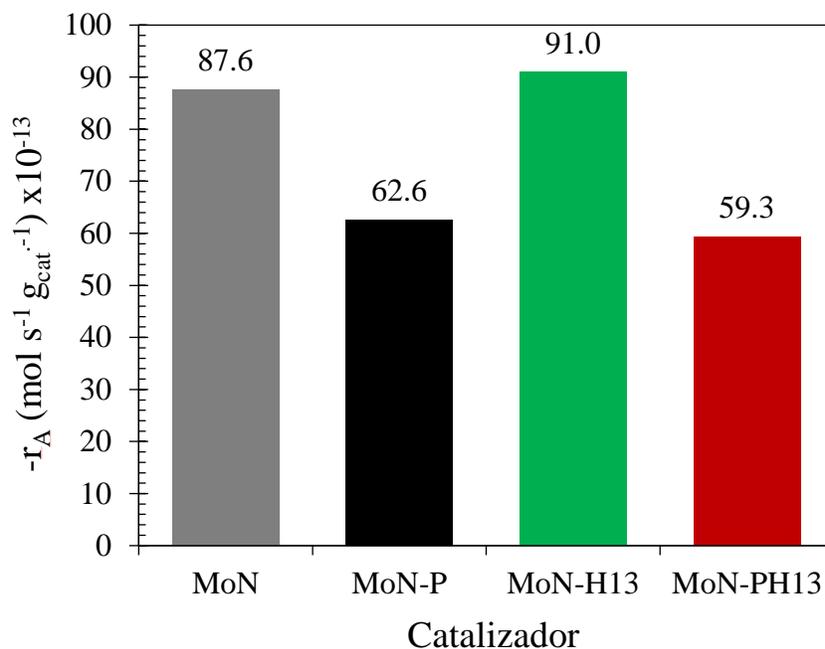


Figura 53. Gráfica de las velocidades de reacción obtenidas con los catalizadores a una temperatura de reacción de 280°C.

Debido a que la energía de activación es la energía mínima requerida para llevar a cabo una reacción química es necesario que el catalizador presente una energía de activación baja y una velocidad de reacción alta para que la reacción sea rápida.

Tabla 16. Energía de activación (Ea) obtenida con cada uno de los catalizadores.

Catalizador	<sup>1</sup> Ea (Cal/mol)
MoN-P	7.7
MoN	7.6
MoN-H <sub>13</sub>	6.0
MoN-PH <sub>13</sub>	3.7

<sup>1</sup>Calculada a partir de la pendiente obtenida con las figuras 53 y 54.

En la figura 54 se presenta la gráfica de cada uno de los materiales, donde se obtuvieron las pendientes para el cálculo de las energías de activación.

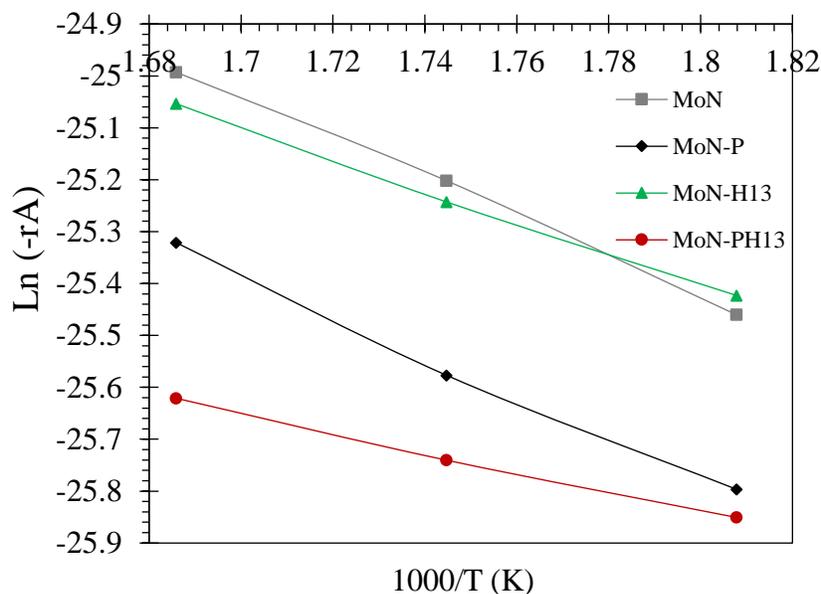


Figura 54. Gráfica de los materiales  $\text{MoS}_2/\text{NTC-f}$  de  $\text{Ln}(-r_A)$  vs  $1000/T$ .

En las figuras 2 y 3 se presentan los mecanismos de reacción presentes durante la hidrodesulfuración de 3MT que son desulfuración directa (DSD) y la hidrogenación (HID). Debido a que en la hidrogenación se requiere mayor cantidad de  $\text{H}_2$  para remover el azufre, el mecanismo deseado es la desulfuración directa para llevar a cabo la hidrodesulfuración.

De acuerdo a la selectividad obtenida los catalizadores MoN, MoN-P, MoN- $\text{H}_{13}$  y MoN- $\text{PH}_{13}$ , presentan una gran tendencia a la desulfuración directa (DSD) con un porcentaje entre 79-90 %, mientras que para hidrogenación (HID) es solo entre 10 y 21 %. Los catalizadores sintetizados con PVP (MoN-P y MoN- $\text{PH}_{13}$ ) pueden tener influencia en la obtención de productos hacia HID debido a que obtienen un porcentaje mayor a diferencia de los otros dos catalizadores (MoN-P y MoN- $\text{H}_{13}$ ). En la figura 55 el material que tiene una mayor tendencia hacia DSD que los demás catalizadores es MoN- $\text{H}_{13}$  con un 90 %.

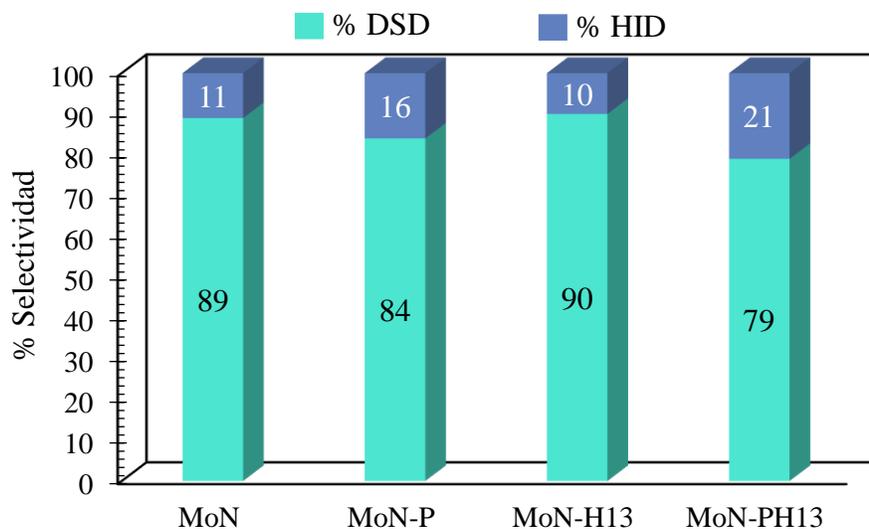


Figura 55. Selectividad obtenida con los catalizadores en HDS de 3MT a 280°C.

En la figura 56, se presentan los porcentajes de los productos que se obtienen por el mecanismo de DSD. En los catalizadores se obtuvo entre 15.5 y 17.5 % de isopreno, que es producto deseado, mientras que en la primera HID se obtuvieron olefinas entre 82-84 % y en la segunda HID se obtuvieron porcentajes prácticamente iguales de 0.4 %.

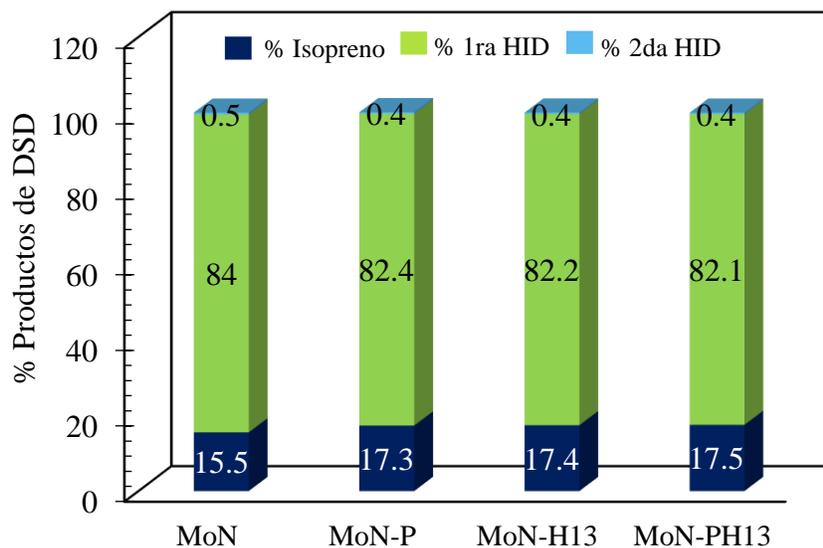


Figura 56. Porcentaje de productos obtenidos mediante DDS en HDS con los catalizadores a 280°C.

Como se analizó en las figuras anteriores, los catalizadores presentaron actividad pero siendo menor en comparación a otros catalizadores [5, 110]. Esto puede deberse a diversos factores como la incorporación de un promotor como Níquel que aumente su actividad catalítica y/o utilizar mayor cantidad de catalizador dentro del reactor.

### 10.3 Discusión

Se realizaron las caracterizaciones para el estudio de los materiales los cuales permitieron observar diferentes características. En el caso de DRX los primeros materiales presentaron diferentes especies que no son deseadas como los óxidos de molibdeno y sulfuro de amonio e hidrógeno, lo que puede afectar en la interacción del  $\text{MoS}_2$  con el azufre de la molécula modelo y no presente actividad catalítica. Por otro lado, se observó la ausencia del plano cristalino a  $14.1^\circ$  del  $\text{MoS}_2$  que quiere decir que no hay apilamientos en esa dirección cristalográfica y esto permite que no existan laminillas acumuladas de azufre y que su interacción entre el 3MT sea mayor en la reacción catalítica. En el análisis del diseño de experimentos se observó que los factores importantes son la cantidad de tiomolibdato y el volumen de hidracina incorporado en la síntesis para determinar el tamaño de cristal, por lo que se concluye en realizar nuevas síntesis con un tiempo constante de 24 h, hidracina a un menor volumen teniendo una concentración diferente a la utilizada en la síntesis y una cantidad de tiomolibdato de 66 mg. Al calcular el tamaño de cristal de los cuatro materiales obtenidos se obtuvieron tamaños de cristal menores a los obtenidos en las primeras síntesis por lo que al ser un tamaño de cristal menor hay mayor interacción con el azufre del 3MT. En Raman se observó la presencia de los picos característicos de los nanotubos de carbono, las relaciones de las bandas G y G' permitieron observar la estructura superficial de los NTC, estos valores indican que en la síntesis hidrotermal hay una modificación en la superficie de los NTC y un reacomodo de las partículas al interaccionar el Mo en la superficie de los NTC, la incorporación del agente director (PVP) permite que los defectos de los NTC sea menor a comparación en las síntesis en las que no se les incorpora el agente director, por lo que el PVP influye en la reestructuración de su superficie. En FTIR se observó la presencia de diferentes bandas características de diferentes grupos y componentes presentes en los NTC. Los NTC sintetizados sin funcionalizar, no producen ninguna señal relacionada con la presencia de algún grupo funcional orgánico y se detectaron señales a las siguientes longitudes de onda:  $1180$  y  $780 \text{ cm}^{-1}$  los cuales corresponden a la formación de dímeros carboxílicos que interactúan entre sí por puentes de hidrógeno. Por el contrario, los NTC

funcionalizados obtenidos al realizar el tratamiento con ácidos generan señales que pueden ser asociadas a la formación de grupos orgánicos sobre los NTC, detectando señales localizadas a 2360, 2890 y 3170  $\text{cm}^{-1}$  que corresponden al estiramiento de grupos hidroxilo asociados a los grupos carboxílicos que interactúan por puentes de hidrógeno, lo que permite comprobar que el tratamiento realizado a los NTC permitió la obtención de los grupos hidroxilo en la superficie y eso permite la formación de enlaces con el Mo en la síntesis hidrotermal. De igual manera se observaron otras ondas correspondientes a las interacciones S-S y Mo-S que es importante en la reacción catalítica para que pueda llevarse a cabo la reacción. En el análisis termogravimétrico de cada uno de los materiales existe la descomposición de especies como  $\text{NH}_4\text{SH}$ , grupos OH y el cambio de  $\text{MoS}_2$  a  $\text{MoO}_3$ , a diferentes temperaturas, esto permite verificar a que temperatura es resistente cada material así como la presencia de los componentes analizados por las técnicas de caracterización mencionadas. Las estructuras de los materiales son irregulares y no presentan una forma en particular, pero si el cubrimiento de los componentes de molibdeno sobre los NTC siendo estructuras amorfas y rugosas lo cual fue observado por MEB y por MET se observó la presencia de  $\text{MoS}_2$  en la superficie de los NTC, lo que para la reacción es bueno ya que se encuentran expuestos y permite una interacción directa con el 3MT, si existiera el  $\text{MoS}_2$  dentro de los NTC probablemente existiría mayor conversión en la reacción pero probablemente debido a que el NTC es pequeño la partícula de azufre no entraría en su interior. En cuanto a la velocidad de reacción puede afectar el acomodo del  $\text{MoS}_2$  ya que si hay un apilamiento o formación de aglomeraciones esto hará que la interacción disminuya y por lo tanto la velocidad y la conversión sean menores. Al analizar los resultados de la actividad catalítica se observó que la ruta es DSD aunque a una baja conversión, por lo que será conveniente en proyectos posteriores realizar síntesis incorporando un promotor como Níquel o Cobalto que permita la obtención de una mayor actividad catalítica, ya que esto permite que los enlaces entre el molibdeno y azufre tengan una menor energía de enlace favoreciendo el rompimiento de estos para que entren en contacto con el azufre del 3MT. Por XPS se observó que los materiales sintetizados sin PVP presentan un mayor % atómico, por lo que el agente director generó una barrera para que el  $\text{MoS}_2$  formara enlaces con los NTC y también que al utilizar mayor cantidad de hidracina (concentrada) también influye en la obtención de especies de S y Mo por lo que es mejor una síntesis con un menor volumen de hidracina para así aumentar la cantidad de especies de  $\text{MoS}_2$  y por lo tanto su actividad catalítica en la reacción.

## XI CONCLUSIONES

1. En el proceso de purificación y funcionalización de NTC utilizando el tratamiento con ácidos logró eliminar impurezas (hierro y carbón amorfo) y formó grupos carboxilo e hidroxilo sobre la superficie de los NTC, esto se comprobó por el área superficial obtenida en los NTC que fue de  $\sim 100 \text{ m}^2/\text{g}$  corroborándolo con la bibliografía, por Raman al mostrar los picos correspondientes a defectos (banda D), por IR los picos correspondientes a grupos hidroxilo y enlaces de estiramiento de C-O y al observar la superficie y capas de los NTC-f de los materiales por MET. El punto isoelectrico de los nanotubos de carbono permitió determinar la carga existente en los NTC presentando una carga negativa, lo que indica la presencia de los grupos  $\text{OH}^-$  y  $\text{C}=\text{O}$  en la superficie de los NTC y formando así los enlaces con el Mo.
2. La síntesis hidrotermal permitió la formación de materiales de  $\text{MoS}_2$  soportados sobre los NTC-f. La metodología implementada antes de la síntesis hidrotermal requirió una modificación ya que en los patrones de difracción se observó la formación de óxidos de molibdeno y productos no deseados a causa de la reacción entre la hidracina y el tetratiomolibdato de amonio.
3. El diseño de experimentos permitió identificar la importancia de cada uno de los factores involucrados en la síntesis, ya que se observó que la hidracina es el factor que influye más en comparación a los otros factores (tiempo y cantidad de TTMA). Por lo que se decidió sintetizar otra serie de materiales ( $\text{MoN}$ ,  $\text{MoN-P}$ ,  $\text{MoN-H}_{13}$  y  $\text{MoN-PH}_{13}$ ) modificando la concentración de hidracina, aumentando la cantidad de TTMA y adicionando PVP en dos de estos para observar los cambios que pudieran presentarse.
4. Respecto a la deposición y formación de  $\text{MoS}_2$  sobre los NTC-f, se observó por DRX picos característicos de  $\text{MoS}_2$ . Sin embargo el pico a  $\sim 14^\circ$  no se observó debido a que no se formaron apilamientos en ese plano, que fue corroborado por MET en donde se observaron en diversas micrografías las franjas de  $\text{MoS}_2$  en diferentes direcciones las cuales no se encontraban ordenadas. Por IR se observaron picos correspondientes a enlaces de azufre y

de MoS<sub>2</sub> en cada uno de los materiales analizados. Los espectros Raman mostraron picos que se atribuyen a MoS<sub>2</sub> y también respecto a las bandas D, G y G' que cuyas intensidades muestran cambios en la estructura de los NTC-f. Por MEB se identificaron diferentes morfologías y mezclas entre los NTC-f y MoS<sub>2</sub> cuya rugosidad en la superficie de los NTC fue claramente observada.

5. Al realizar la activación de los catalizadores (sulfuración) y llevar a cabo la caracterización por XPS, reveló la remoción de componentes no deseados en la síntesis hidrotermal y la existencia de los componentes C, Mo, S y O en los materiales considerando la formación de diferentes especies correspondientes a los picos observados.
6. En la actividad catalítica los catalizadores presentaron baja conversión entre 3 y 7 % a las diferentes temperaturas a las que fueron analizados, esto puede atribuirse a que no se incorporó un promotor a cada uno de los materiales durante su síntesis. El catalizador con baja E<sub>a</sub> fue el MoN-PH<sub>13</sub> con respecto a los otros tres, pero su velocidad de reacción no fue la más alta por lo que el catalizador MoN-H<sub>13</sub> se considera el mejor al ser el segundo en menor E<sub>a</sub> y una mayor velocidad de reacción con respecto a los demás. Todos los catalizadores se dirigen a desulfuración directa (DSD) y el mayor porcentaje de producto obtenido son olefinas, de la primera hidrogenación de DSD.

# ARTÍCULOS DE INVESTIGACIÓN

Publicado

Chemical Engineering Journal Advances 11 (2022) 100312



Contents lists available at ScienceDirect  
Chemical Engineering Journal Advances

journal homepage: [www.sciencedirect.com/journal/chemical-engineering-journal-advances](http://www.sciencedirect.com/journal/chemical-engineering-journal-advances)



## Hydrothermal synthesis of bulk Ni impregnated WO<sub>3</sub> 2D layered structures as catalysts for the desulfurization of 3-methyl thiophene

C.A. Huerta-Mata<sup>a,b</sup>, R.K. Chowdari<sup>a</sup>, C.E. Soto-Arteaga<sup>a</sup>, A. Infantes-Molina<sup>c</sup>, G. Alonso-Núñez<sup>a</sup>, Sergio Fuentes-Moyado<sup>a</sup>, R. Huirache-Acuña<sup>a</sup>, J.N. Díaz de León<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Universidad Nacional Autónoma de México, Centro de Nanociencias y Nanotecnología, Km. 107 Carretera Tijuana-Ensenada Col. Pedregal Playitas, C.P. 22860, Ensenada, B. C., Mexico

<sup>b</sup> Facultad de Ingeniería Química, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, 58060, Morelia, Michoacán, Mexico

<sup>c</sup> Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía (Unidad Asociada al ICP-CSIC), Facultad de Ciencias, Universidad de Málaga, Campus de Teatinos, 29071 Málaga, Spain

### ARTICLE INFO

**Keywords:**  
Hydrothermal  
Ni/W catalysts  
Desulfurization  
3-methyl thiophene

### ABSTRACT

Unsupported Ni/W catalysts were synthesized using a hydrothermal method to form WO<sub>3</sub>. The WH-x and WN-x (x is the hydrothermal time) samples were impregnated with Ni and calcined at 450 °C. The X-Ray diffraction, Raman spectroscopy, and UV-vis results showed that the monoclinic tungsten oxide phase forms the WO<sub>3</sub> phase in tetrahedral and octahedral coordination. Only in the Ni/WN-x series was detected the octahedral Ni species responsible for promoting the active phase. The XPS analysis revealed that 70% of the Ni promotes the WS<sub>2</sub> active phase, forming the NiWS phase and 50% of W formed the WS<sub>2</sub> phase. The catalysts tested in the 3-methylthiophene hydrodesulfurization reaction showed good activity under low pressure conditions. The largest activity of the Ni/WN-24 catalyst correlates well with the shorter WS<sub>2</sub> slab lengths and the Ni-promoting the active phase. Interestingly, isoprene was obtained as the main product, indicating that the reaction mechanism followed the direct desulfurization (DDS) pathway.

## En revisión

### Hydrothermal synthesis of multiwalled carbon nanotubes (CNT's) functionalized with molybdenum disulfide (MoS<sub>2</sub>)

C.A. Huerta-Mata<sup>1</sup>, Jesús Antonio Carlos Cornelio<sup>3</sup>, G. Alonso-Núñez<sup>4</sup>, R. Huirache-Acuña<sup>1</sup>, E. M. Rivera-Muñoz<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup> Facultad de Ingeniería Química, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, 58060, Morelia, Michoacán, México.

<sup>2</sup> Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada (CFATA), UNAM, 76230, Boulevard Juriquilla 3001, Santiago de Querétaro, Querétaro.

<sup>3</sup> Tribology and surfaces Group, Universidad Nacional de Colombia, Medellín, Colombia.

<sup>4</sup> Universidad Autónoma de México, Centro de Nanociencias y Nanotecnología, km 107 carretera Tijuana-Ensenada Col. Pedregal Playitas, C.P. 22860.

Corresponding Author Email:

### Abstract

In this work, supported MoS<sub>2</sub>/CNT's catalysts were synthesized using a hydrothermal method from ammonium tetrathiomolybdate (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoS<sub>4</sub> (ATTM) with hydrazine (N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O) as reducing agent, polyvinylpyrrolidone (PVP) as a dispersing agent and water as the solvent. The experiments were carried out at 180°C inside an autoclave that contains a teflon vessel in a closed system where quantities of the reducing agent and ATTM were placed. The reagents were heated at 50°C in an oven to form the solids and evaporation of the liquids. Nanomaterials were characterized by XRD, Raman spectroscopy, TEM and XPS. The X-Ray diffraction and Raman spectroscopy results showed that the MoS<sub>2</sub> nanoparticles were formed on the surface of multiwalled carbon nanotubes (CNT's).

**Keywords:** Hydrothermal, Carbon nanotubes, MoS<sub>2</sub>, Nanomaterials.

## XII BIBLIOGRAFÍA

---

- 1** H. Schulz, W. Bohringer, F. Ousmanov, P. Waller. Refractory sulfur compounds in gas oils. *Fuel Processing Technology* 61 (1999) 5-41.
- 2** M.I. Brusseau, A.D. Matthias, A.C. Comrie, S.A. Musil. *Environmental and Pollution Science* (Third edition). Chapter 17. Atmospheric pollution. Page 293-309, 2019.
- 3** NOM-016-CRE-2016
- 4** Gobierno de México (16 febrero 2021). <https://www.puertodosbocas.com.mx/ultimas-noticias/288-tipos-de-petroleo-crudo-en-mexico-2019>
- 5** J.N. Diaz de León, T.A. Zepeda, G. Alonso-Nunez, D.H. Galvan, B. Pawelec, S. Fuentes. Insight of 1D  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanorods decoration by NiWS nanoslabs in ultra-deep hydrodesulfurization catalyst. *Journal of Catalysis* 321 (2015) 51-61.
- 6** R. Huirache Acuña, G. Alonso Núñez, F. Paraguay Delgado, J. Lara Romero, G. Berhault, E. M. Rivera Muñoz. Unsupported trimetallic CoMoW sulfide HDS catalysts prepared by in situ decomposition of sulfur-containing precursors. *Catalysis Today* 250 (2015) 28-37.
- 7** R. Huirache Acuña, F. Paraguay Delgado, M.A. Albiter, L. Alvarez Contreras, E. M. Rivera Muñoz, G. Alonso. Synthesis and characterization of WO<sub>3</sub> and WS<sub>2</sub> hexagonal phase nanostructures and catalytic test in sulfur removal. *Journal Material Science* (2009) 44:4360-4369.
- 8** F. Paraguay Delgado, M. A. Albiter, R. Huirache Acuña, Y. Verde, G. Alonso Núñez. Optimization of the synthesis of  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> nanoribbons and hydrodesulfurization (HDS) catalyst test. *Journal of nanoscience and nanotechnology* vol. 7, 3677-3688, 2007.
- 9** G. Alonso Núñez, J. Lara Romero, F. Paraguay Delgado, M. Sanchez Castañeda, S. Jiménez Sandoval. Temperature optimization of CNT synthesis by spray pyrolysis of alpha pinene as the carbon source. *Journal of Experimental Nanoscience* Vol. 5, No. 1, 52-60, 2010.
- 10** M. Zhang, S. Fang, A. A. Zakhidov, S. B. Lee, A. E. Aliev, C. D. Williams, K. R. Atkinson, R. H. Baughman. Strong, Transparent, Multifunctional, Carbon Nanotube sheets. *Sciencemag* Vol 309, 1215-1219, 2005.

- 
- 11** Xianjia Peng, Zhaokun Luan, Jun Ding, Zechao Di, Yanhui Li, Binghui Tian. Ceria nanoparticles supported on carbon nanotubes for the removal of arsenate from water. *Materials Letters*, 59 (2005), 399-403.
- 12** Walter Den, Hsu-Chuen Liu, Shu-Fei Chan, Kuan Tzu Kin, Chihpin Huang. Adsorption of phthalate esters with multiwalled carbon nanotubes and its applications. *Journal of Environmental Engineering and Management*, 2006, Vol. 16, No. 4, pp. 275-282.
- 13** Pavel Afanasiev, Guo-Fu Xia, Gilles Berhault, Bernadette Jouguet and Michel Lacroix. Surfactant-Assisted Synthesis of Highly Dispersed Molybdenum Sulfide. *Chem. Mater.* 1999, 11, 3216-3219.
- 14** I. Bezverkhy, P. Afanasiev and M. Lacroix. Aqueous Preparation of Highly Dispersed Molybdenum Sulfide. *Inorg. Chem.* 2000, 39, 5416-5417.
- 15** V. O. Koroteev, L. G. Bulusheva, I. P. Asanov, E. V. Shlyakhova, D. V. Vyalikh, and A. V. Okotrub. Charge Transfer in the MoS<sub>2</sub>/Carbon Nanotube Composite. *The Journal of physical chemistry C* 2011, 115, 21199-21204.
- 16** Yanguang Li, Hailiang Wang, Liming Xie, Yongye Liang, Guosong Hong, Hongjie Dai. MoS<sub>2</sub> Nanoparticles Grown on Graphene: An advanced catalyst for the Hydrogen evolution reaction. *Journal of the American chemical society* 2011, 133, 7296-7299.
- 17** Jaciel Robles-Nuñez, Fernando Chiñas-Castillo, Manuel Sanchez-Rubio, Javier Lara-Romero, Rafael Huirache-Acuña, Sergio Jimenez-Sandoval, Gabriel Alonso-Nuñez. Improved hydrothermal synthesis of MoS<sub>2</sub> sheathed carbon nanotubes. *Chemical Papers* 66 (12) 1130–1136 (2012).
- 18** Alma Ileri Gochi Bautista. Tesis maestría, Síntesis asistida por microondas de nanopartículas de MoS<sub>2</sub> soportadas en NTC y su evaluación catalítica en remoción de azufre en la reacción de HDS del 3-metil tiofeno. 2016.
- 19** Komeil Nasouri, Ahmad Mousavi Shoushtari, Mohammad Reza Mohaddes Mojtahedi. Synthesis and Characterization of Highly Dispersed Multi-Walled Carbon Nanotubes/Polyvinylpyrrolidone Composite Nanofibers for EMI Shielding Application. *Polymer Composites*. Vol. 38 Issue 9, pp. 2026-2034.

- 
- 20** Jiulong Zhao, Chunhua Zhou, Mao Li, Jialing Li, Guixiang Li, Dan Ma, Zhaoshen Li and Duowu Zou. Bottom-up synthesis of ultra-small molybdenum disulfide-polyvinylpyrrolidone nanosheets for imaging-guided tumor regression. *Oncotarget*, 2017, Vol. 8, N° 63, pp. 106707-106720.
- 21** Shaoxia Wang, Jing Li, Yang Qiu, Xuming Zhuang, Xuran Wu, Jing Jiang. Facile synthesis of oxidized multi-walled carbon nanotubes functionalized with 5-sulfosalicylic acid/MoS<sub>2</sub> nanosheets nanocomposites for electrochemical detection of copper ions. *Applied Surface Science* 487 (2019) 766-772.
- 22** Lei Chen, Mao Shen, Shi-Bin Ren, Yu-Xiang Chen, Wei Li and De-Man Han. Three-dimensional microspheres constructed with MoS<sub>2</sub> nanosheets supported on multiwalled carbon nanotubes for optimized sodium storage. *Royal Society of chemistry* (2021).
- 23** Sukhwinder Singh, Sandeep Sharma. MoS<sub>2</sub>/multiwalled carbon nanotubes based composite for roomtemperature ammonia sensing. *Materials Today: Proceedings* Vol 45 (2021) 4910-4913.
- 24** Anuario estadístico PEMEX, 2017.
- 25** James G. Speight. *Heavy and Extra-heavy Oil Upgrading Technologies* 1<sup>st</sup> Edition, 2013. Chapter 4. Hydrotreating and Desulfurization.
- 26** Henrik Topsøe, Bjerne S. Clausen and Franklin E. Massoth. *Hydrotreating Catalysis*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1996.
- 27** G. Alonso, R.R. Chianelli. WS<sub>2</sub> catalysts from tetraalkyl thiotungstate precursors and their concurrent in situ activation during HDS of DBT. *Journal of catalysis* 221 (2004) 657-661.
- 28** R. Huirache-Acuña, G. Alonso-Núñez, F. Paraguay-Delgado, J. Lara-Romero, G. Berhault, E.M. Rivera-Muñoz. Unsupported trimetallic CoMoW sulfide HDS catalysts prepared by in situ decomposition of sulfur-containing precursors. *Catalysis Today* 250 (2015) 28-37.
- 29** V. Mielle, E. Schulz, M. Lemaire, M. Vrinat. Hydrodesulfurization of 4-methyl-dibenzothiophene: a detailed mechanistic study. *Applied Catalysis A: General* 187 (1999) 179-186.

- 
- 30** Yiyang Wang, Changlong Yin, Xuepin Zhao, Chenguang Liu. Synthesis of bifunctional highly-loaded NiMoW catalysts and their catalytic performance of 4,6-DMDBT HDS. *Catalysis communications* 88 (2017) 13-17.
- 31** Bárbara Pawelec, Rufino M. Navarro, José Miguel Campos-Martin, José L. G. Fierro. Towards near zero-sulfur liquid fuels: a perspective review. *Catalysis science and technology*, 2011, 1, 23-42.
- 32** Chunshan Song. An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel. *Catalysis Today* 86 (2003) 211-263.
- 33** J.N. Díaz de León, L.A. Zavala Sánchez, V.A. Suárez Toriello, G. Alonso-Núñez, T.A. Zepeda, R.I. Yocupicio, J.A. de los Reyes, S. Fuentes. Support effects of NiW catalysts for highly selective sulfur removal from light hydrocarbons. *Applied Catalysis B: Environmental* 213 (2017) 167-176.
- 34** Toshiaki Kabe, Atsushi Ishihara, Weihua Qian. Elucidation of hydrodesulfurization mechanism on molybdenum-based catalysts using <sup>35</sup>S radioisotope pulse tracer methods. *Catalysis Surveys from Japan* 3 (1999) 17-25.
- 35** I. Chorkendorff J.W. Niemantsverdriet. *Concepts of Modern Catalysis and kinetics*. WILEY-VCH GmbH & Co. KGaA, 2003.
- 36** Huan Liu, Chenguang Liu, Changlong Yin, Bin Liu, Xuehui Li, Yanpeng Li, Yongming Chai, Yunqi Liu. Low temperature catalytic hydrogenation naphthalene to decalin over highly-loaded NiMo, NiW and NiMoW catalysts. *Catalysis Today* 276 (2016) 46-54.
- 37** F. L. Plantenga, R. Cerfontain, S. Eijsbouts, F. van Houtert, G. H. Anderson, S. Miseo, S. Soled, K. Riley, K. Fujita, Y. Inoue. NEBULA: A hydroprocessing catalyst with breakthrough activity. *Science and technology in catalysis* 2002.
- 38** R.R. Chianelli, G. Berhault, P. Raybaud, S. Kasztelan, J. Hafner, H. Toulhoat. Periodic trends in hydrodesulfurization: in support of the Sabatier principle. *Applied Catalysis A: General* 227 (2002) 83-96.
- 39** J. Arturo Mendoza-Nieto, Ivan Puente-Lee, Cecilia Salcedo-Luna, Tatiana Klimova. Effect of titania grafting on behavior of NiMo hydrodesulfurization catalysts supported on different types of silica. *Fuel* 100 (2012) 100-109.

- 
- 40** R.R. Chianelli, M. Daage. Fundamental studies of transition-metal sulfide. *Catalytic Materials Adv. Catal.* 40, 77, 1994.
- 41** Otto Weisser and Stanislav Landa. Sulphide catalysts, their properties and applications. Institute of Chemical Technology, Prague. 1973.
- 42** T.A. Pecoraro and R. R. Chianelli. Hydrodesulfurization Catalysis by Transition Metal Sulfides. *Journal of catalysis* 67, 430-445 (1981).
- 43** T. Kabe, A. Ishihara, Weihua Qian. Hydrodesulfurization and Hydrodenitrogenation. Chemistry and Engineering, Kodansha, 1999.
- 44** S. Lijima. Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature*, Vol. 354, p. 56, 1991.
- 45** N. Saifuddin, A. Z. Raziah, A. R. Junizah. Carbon Nanotubes: A Review on Structure and Their Interaction with Proteins. *Journal of Chemistry*, pp. 1-18, 2013.
- 46** M. Kumar, Y. Ando. Chemical Vapor Deposition of Carbon Nanotubes: A Review on Growth Mechanism and Mass Production. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, Vol. 10, pp. 3739-3758, 2010.
- 47** P. J. F. Harris, Eduardo Hernández and Boris I. Yakobson. Carbon Nanotubes and Related Structures: New Materials for the Twenty-First Century, Cambridge University Press, *Am. J. Phys.*, Vol. 72, No. 3, March 2004.
- 48** P. Calvert. Nanotube composites-A recipe for strength. *Nature*, Vol. 399, N° 6733, pp. 210-211, 1999.
- 49** Terrones, M. and H. Terrones, Nanotubos de carbono. *Investigación y ciencia*, 2004 (333): p. 76-83.
- 50** R. H. Baughman, C. X. Cui, A. A. Zakhidov, Z. Iqbal, J. N. Barisci, G. M. Spinks. Carbon nanotube actuators. *Science*, Vol. 284, N° 5418, p. 1340–1344, 1999.
- 51** M. Zhang, S. Fang, A. A. Zakhidov, S. B. Lee, A. E. Aliev, C. D. Williams, K. R. Atkinson, R. H. Baughman. Strong, transparent, multifunctional, carbon nanotube sheets. *Science*, Vol. 309, N° 5738, pp. 1215-1219, 2005.

- 
- 52** C. R. Martin, P. Kohli. The emerging field of nanotube biotechnology. *Nat. Rev. Drug Discov.*, Vol. 2, N° 1, pp. 29-37, 2003.
- 53** A. Bachtold, P. Hadley, T. Nakanishi, C. Dekker. Logic circuits with carbon nanotube transistors. *Science*, Vol. 294, N° 5545, pp. 1317-1320, 2001.
- 54** J. M. Planeix, N. Coustel, B. Coq, V. Brotons, P. S. Kumbhar, R. Dutartre. Application of carbon nanotubes as supports in heterogeneous catalysis. *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 116, N° 117, p. 7935, 1994.
- 55** M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. Avouris. *Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties, and Applications*, Springer, 2001.
- 56** Samira Ashenaiean, Mohammad Haghighi, Nader Rahemi. Hybrid plasma-sonocoprecipitation dispersión of NiMo nanocatalyst over functionalized multiwall carbón nanotube used in hydrodesulfurization of thiophene. Vol 30, Issue 3, March 2019, Pages 502-512.
- 57** Hongyan Shang, Chenguang Liu, Yongqiang Xu, Jieshan Qiu, Fei Wei. States of carbon nanotube supported Mo-based HDS catalysts. *Fuel Processing Technology* 88 (2007) 117-123.
- 58** J. Lara-Romero, J. C. Calva-Yañez, J. López-Tinoco, G. Alonso-Núñez, S. Jiménez-Sandoval & F. Paraguay-Delgado. Temperature Effect on the Synthesis of Multi-Walled Carbon Nanotubes by Spray Pyrolysis of Botanical Carbon Feedstocks: Turpentine,  $\alpha$ -pinene and  $\beta$ - pinene. *Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures*, 19: 483–496, 2011
- 59** J. Lara Romero, G. Alonso-Núñez, S. Jiménez-Sandoval, and M. Avalos-Borja. Growth of Multi-Walled Carbon Nanotubes by Nebulized Spray Pyrolysis of a Natural Precursor: Alpha Pinene. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. Vol. 8, 6509-6512, 2008.
- 60** Julián López Tinoco. Tesis doctoral. Síntesis de nanopartículas metálicas de Ce y Zr soportadas sobre nanotubos de carbono y su aplicación en la adsorción de colorantes sintéticos, 2014.
- 61** Rong Cai Xie, Jian Ku Shang. Morphological control in solvothermal synthesis of titanium oxide. *Journal Material Science* (2007) 42:6583-6589.
- 62** Wei-Tang Yao, Shu-Hong Yu. Recent advances in hydrothermal syntheses of low dimensional nanoarchitectures. *International Journal Nanotechnology*, Vol. 4, No 1-2, 2007, 129-140.

- 
- 63** Alberto Corzo Lucioni. Síntesis de nanopartículas de oro obtenidas por reducción de H[AuCl<sub>4</sub>]. Revista de la Sociedad Química del Perú, vol. 78, N° 2, 2012, pp. 79-90.
- 64** Sungjin Park, Jinho An, Jeffrey R. Potts, Aruna Velamakanni, Shanthi Murali, Rodney S. Ruoff. Ydrazine-reduction of graphite- and grapheme oxide. Carbon, Vol. 49, N° 9, (2011) 3019-3023.
- 65** N. Matinise, X. G. Fuku, K. Kaviyarasu, N. Mayedwa, M. Maaza. ZnO nanoparticles via moringa oleifera green synthesis: physical properties and mechanism of formation. Applied Surface Science. Vol. 406, pp. 339-347, 2017.
- 66** Lebongang Katata-Seru, Tshepiso Moremedi, Oluwole Samuel Aremu, Indra Bahadur. Green synthesis of iron nanoparticles using Moringa oleifera extracts and their applications: Removal of nitrate from water and antibacterial activity against Escherichia coli. Journal of Molecular Liquids. Vol. 256, pp. 296-304.
- 67** A. Angel Ezhilarasi, J. Judith Vijaya, K. Kaviyarasu, M. Maaza, A. Ayeshamariam, L. John Kennedy. Green synthesis of NiO nanoparticles using Moringa oleifera extract and their biomedical applications: Cytotoxicity effect of nanoparticles against HT-29 cancer cells. Journal Photochemistry and Photobiology B: Biology. Vol. 164, pp. 352-360.
- 68** Mohanaparameswari.S, Balachandramohan.M and Murugeswari.P. Bio Synthesis and Characterization of Silver Nanoparticles by leaf Extracts of Moringa Oleifera Leaf, Azardica Indica (Neem) Leaf, Bamboo Leaf, and their Antibacterial Activity. Materials Today: Proceedings 18 (2019) 1783-1791.
- 69** Tharwat F. Tadros. Applied Surfactants, principles and applications. Wiley-VCH 2006. Cap. 1, pp. 1,2.
- 70** André O. Barel, Marc Paye, Howard I. Maibach. Handbook of Cosmetic Science and Technology. Marcel Dekker, Inc. New York Basel 2001 Primera Edición. Cap. 37, pp. 431-449.
- 71** Lee BI, Rives JP. Colloids Surf 1991; 56:25.
- 72** G. Lu, S. Li, Z. Guo, O. K. Farha, B. G. Hauser, X. Qi, Y. Wang, X. Wang, S. Han, X. Liu, J. S. DuChene, H. Zhang, Q. Zhang, X. Chen, J. Ma, S. C. J. Loo, W. D. Wei, Y. Yang, J. T. Hupp and F. Huo, Nat. Chem., 2012, 4, 310.

- 
- 73** Sze-Mun Lam, Ming-Wei Kee, Jin-Chung Sin. Influence of PVP surfactant on the morphology and properties of ZnO micro/nanoflowers for dye mixtures and textile wastewater degradation. *Materials Chemistry and Physics* 2018. Vol 212, pages 35-43.
- 74** S. V. Jadhav, D. S. Nikam, V. M. Khot, N. D. Thorat, M. R. Phadataré, R. S. Ningthoujam, A. B. Salunkhe and S. H. Pawar, *New J. Chem.*, 2013, 37, 3121.
- 75** Synthesis of Noble Metal Nanoparticles Ph.D. Thesis, ed. M. Bahadory, Drexler University, USA, 2008.
- 76** C. Graf, S. Dembski, A. Hofmann and E. Ruhl, *Langmuir*, 2006, 22, 5604.
- 77** R. Si, Y.-W. Zhang, L.-P. You and C.-H. Yan, *J. Phys. Chem. B*, 2006, 110, 5994.
- 78** A. Kedia and P. S. Kumar, *J. Phys. Chem. C*, 2012, 116, 23721.
- 79** Vaisman, L. H.D. Wagner, G. Marom. The role of surfactants in dispersion of carbon nanotubes. *Advances in colloid and Interface Science*, 2006, 128, p. 37-46.
- 80** Yolanda Vargas, Adolfo Eduardo Obaya Valdivia, Guadalupe Iveth Vargas Rodríguez, Virginia Gómez-Vidales, José Alvaro Chávez Carvayar, Arturo García Bórquez. Introducción a la caracterización de materiales, nanomateriales y catalizadores. *Revista Digital Universitaria*. Vol. 14, No. 5 ISSN:1067-6079, UNAM 2013.
- 81** Zeta Potential: A complete course in 5 minutes. Zeta-Meter Inc.
- 82** Yoko Nishi, Michio Inagaki. Gas Adsorption/Desorption Isotherm for Pore Structure Characterization. Chapter 11. *Materials Science and Engineering of Carbon: Characterization*. Elsevier 2016.
- 83** Cesar Adrian Huerta Mata. Tesis maestría. Síntesis y caracterización de nanoestructuras de NiW y su evaluación catalítica en la hidrodeshulfuración de 3-metil tiofeno, 2018.
- 84** K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquérol, T. Siemieniewska. Reporting physisorption data for gas/solid systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. *International Union of Pure and Applied Chemistry*, 1985.
- 85** Skoog, Douglas A., Holler, F. James y Crouch, Stanley R. *Principios de análisis instrumental*. México, Ed. Mc Graw Hill, 2000.

- 
- 86** Olsen, E.D., Métodos ópticos de análisis. 1990: Reverté
- 87** Nakamoto, K., Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds. 1978: Wiley Online Library.
- 88** Olsen, E.D., Métodos ópticos de análisis. 1990: Reverté.
- 89** Rollet, A. and R. Bouaziz, L'Analyse Thermique (2 tomes). Gauthier-Villars, Paris, 1972.
- 90** W. C. Nixon. The General Principles of Scanning Electron Microscopy. Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series B, Biological Sciences, Vol. 261, No. 837, A Discussion on New Developments in Electron Microscopy with Special Emphasis on their Application in Biology. (May 27, 1971), pp. 45-50.
- 91** Miguel José Yacamán, José Reyes Gasca. Microscopía electrónica, una visión del microcosmos. Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, Fondo de Cultura Económica, México, 1995. ISBN-968-16-4621-5.
- 92** Agilent 7820A Cromatógrafo de gases. Guía de funcionamiento. Agilent Technologies, Inc. 2011.
- 93** Julián López Tinoco. Tesis doctorado. Síntesis de nanopartículas metálicas de Ce y Zr soportadas sobre nanotubos de carbono y su aplicación en la adsorción de colorantes sintéticos, 2014.
- 94** Gilles Berhault, Apurva Mehta, Alexandru C. Pavel, Jianzhong Yang, Luis Rendon, Miguel José Yácaman, Leonel Cota Araiza, Alberto Duarte Moller and Russell R. Chianelli. The role of structural carbón in transition metal sulfides hydrotreating catalysts. Journal Catalysis, 2001, Vol. 198, 9-19.
- 95** Carola Contreras, Fernanda Isquierdo, Pedro Pereira-Almao, and Carlos E. Scott. Effect of Particle Size on the HDS Activity of Molybdenum Sulfide. Hindawi Publishing Corporation. Journl of Nanotechnology, 2016, 1-9.
- 96** M. Dieterle and G. Mestl. Raman spectroscopy of molybdenum oxides. Part II. Resonance Raman spectroscopic characterization of the molybdenum oxides  $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$  and  $\text{MoO}_2$ . Physical Chemistry Chemical Physics, 2002, Vol. 4, 822-826.

- 
- 97** V.O. Koroteev, L.G. Bulusheva, I.P. Asanov, E.V. Shlyakhova, D.V. Vyalikh, A.V. Okotrub. Charge transfer in the MoS<sub>2</sub>/carbon nanotube composite. *Journal physics Chemical C*. Vol. 115 (43) (2011), 21199-21204.
- 98** Hong Li, Qing Zhang, Chin Chong Ray Yap, Beng Kang Tay, Teo Hang Tong Edwin, Aurelien Olivier, Dominique Baillargeat. From Bulk to Monolayer MoS<sub>2</sub>: Evolution of Raman Scattering. *ADVANCED FUNCTIONAL MATERIAL*. Vol 22, 2012, 1385-1390.
- 99** Lambert, J.B., et al., *Introduction to organic spectroscopy*. 1987: Macmillan New York.
- 100** K. C. Lalithambika, K. Shanmugapriya, S. Sriram. Photocatalytic activity of MoS<sub>2</sub> nanoparticles: an experimental and DFT analysis. *Applied Physics A* (2019) 125:817.
- 101** Rubén Rodríguez-Jiménez, Gabriel Alonso-Núñez, Francisco Paraguay-Delgado, Heriberto Espinoza-Gómez, Ernesto Vélez-López, Eduardo Rogel-Hernández. Multi-Walled Carbon Nanotube Functionalized by Radical Addition Using Hydroxymethylene Groups. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. Vol. 16, 2016, 1022-1027.
- 102** Jesús Antonio Carlos Cornelio, Edwin Espinel Blanco, Javier Lara Romero, Juan Sebastián Rudas, Gustavo Suárez Guerrero, Alejandro Toro, Lina Marcela Hoyos-Palacio. Development of multiwalled carbon nanotubes (MWCNT's) functionalized with molybdenum disulfide (MoS<sub>2</sub>) by separate methodology. *Diamond and Related Materials*. Vol 122, 2022, 108814.
- 103** Julián López-Tinoco, Javier Lara-Romero, Ricardo Rangel, José Apolinar-Cortés, Francisco Paraguay-Delgado, Sergio Jiménez-Sandoval, Lourdes Bazán-Díaz, Rubén Mendoza-Cruz. Microwave-assited synthesis of ceria nanoparticles on carbon nanotubes and their dye-removal assesstment. *Journal of Materials Research and Technology*. Vol 13, 2021, 70-82.
- 104** Mari Vinoba, R. Navvamani, Hanadi Al-Sheesha. Controllable termal conversión of thiomolybdate to activate few-layer MoS<sub>2</sub> on alumina for efficient hydrodesulfurization. *SN Applied Sciences* (2019) 1:340.
- 105** Xiaoyan Zhang, Guoqing Ma, Jun Wang. Hydrothermal synthesis of two-dimensional MoS<sub>2</sub> and its applications. *Tungsten*, 2019, 1:59-79.

---

**106** Honggui Wang, Huihui Zhou, Lang Hu, Ya Zhang. Photo enhanced electrocatalytic hydrogen evolution based on multiwalled carbon nanotubes modified MoS<sub>2</sub>-MoO<sub>3</sub> heterostructure. *Journal of Alloys and Compounds*. Vol. 891, 2021, 161875.

**107** Tsung-Wu Lin, Chia-Jui Liu, Jeng-Yu Lin. Facile synthesis of MoS<sub>3</sub>/carbon nanotube nanocomposite with high catalytic activity toward hydrogen evolution reaction. *Applied Catalysis B: Environmental*. Vol. 134-135, 2013, pp. 75-82.

**108** Wenzhong Fang, Pan Wang, Zitao Ni, Tao Sun, Chaoyu Xiang, Kun Yue, Rongfei Wang, Jie Yang, Yao Zhou, Chong Wang, Yu Yang. Planar Organic-Si Hybrid Solar Cell with MoO<sub>x</sub> Mixed PEDOT:PSS as Hole Injection Layer Profits from Mo<sup>5+</sup> and Mo<sup>6+</sup> Synergetic Effects. *Advanced Materials Interfaces*. Vol. 7, 2020, 2000754, pp. 1-9.

**109** Subramaniam Jayabal, Govindarajan Saranya, Yongqiang Liu, Dongsheng Geng, Xiangbo Meng. Unravelling the synergy effects of defect-rich 1T-MoS<sub>2</sub>/carbon nanotubes for the hydrogen evolution reaction by experimental and calculational studies. *The Royal Society of Chemistry. Sustainable Energy and Fuels*. Vol. 3, 2019, pp. 2100-2110.

**110** C. A. Huerta-Mata, R.K. Chowdari, C.E. Soto-Arteaga, A. Infantes-Molina, G. Alonso-Núñez, Sergio Fuentes-Moyado, R. Huirache-Acuña, J.N. Díaz de León. Hydrothermal synthesis of bulk Ni impregnated WO<sub>3</sub> 2D layered structures as catalysts for the desulfurization of 3-methyl thiophene. *Chemical Engineering Journal Advances*. Vol 11, 2022, 100312.